

A.1. NOMENCLATURA

SÍMBOLOS

Símbolo	Nombre
a	Actividad iónica (Eqs. 5.1.2-4, Eq. 5.3.15-16)
A	Superficie de cristalización (Eq. 5.1.18, Eqs. 5.6.1-5.6.6)
$a_{\pm}$	Actividad iónica media (Eq. 5.1.4)
A_F	Superficie de filtración (Eq. 4.2)
A_m	Área transversal (Eq. 4.8)
A_R	Sección del reactor (Eq. 5.4.5)
B_1	Velocidad de nucleación primaria (Eq. 5.1.13, Eq. 5.1.17, Eq. 5.3.18) Constante correlación transporte de materia y fluidodinámica (Eq. 5.6.13)
B_2	Velocidad de nucleación secundaria (Eq. 5.1.18) Constante correlación transporte de materia y fluidodinámica (Eq. 5.6.14)
C	Concentración
C_1	Constante de nucleación primaria (Eqs. 5.3.18)
D	Coefficiente de difusión (Eqs. 5.6.1-2)
d	Distancia entre planos (Eq. 4.5)
d_p	Diámetro de partícula
e	Parámetro definido en la ecuación (Eq. 4.4)
E	Potencial (Eq. 4.1) Expansión en el lecho (Eq. 5.4.4)
E_1	Energía de adsorción (Eq. 4.7)
F	Flujo volumétrico
f	Factor de empaquetamiento (Eq. 4.9)
G	Energía libre de Gibbs (Eq. 5.1.1) Velocidad de crecimiento lineal (Eq. 5.6.7, Eq. 5.6.10)
G_1	Velocidad de crecimiento lineal por agregación (Eq. 5.6.16, Eq. 5.6.17)
G_2	Velocidad de crecimiento lineal por crecimiento molecular (Eq. 5.6.16, Eq. 5.6.18)
h	Altura estática del lecho (Eq. 5.4.5)
H	Entalpía (Eq. 5.1.1) Altura del lecho fluidizado expandido (Eqs. 5.4.4-5)
i	Concentración de especie (Eq. 5.3.16)
k	Coefficiente de transferencia de materia
K	Constante de Boltzman (Eqs. 5.1.14-16, Eq. 5.3.18)
K_1	Constante de crecimiento por agregación (Eq. 5.6.17, Eq. 5.6.19)
K_2	Constante de crecimiento lineal por crecimiento molecular (Eq. 5.6.17, Eq. 5.6.18)
k_d	Coefficiente de transferencia de materia por difusión (Eq. 5.6.3)
K_F, K_S	Constantes de formación de finos por nucleación primaria (Eqs. 5.3.20-22)
K_g	Coefficiente global de crecimiento lineal (Eq. 5.6.7 y Eq. 5.6.10)
K_G	Coefficiente global de crecimiento másico (Eq. 5.6.5 y Eq. 5.6.8)

SÍMBOLOS (Continuación)

Símbolo	Nombre
k_r	Constante crecimiento para reacción en la superficie (Eq. 5.6.4)
K_s	Producto de solubilidad (Eq. 5.3.14-15)
L	Calor de condensación (Eq. 4.7)
	Diámetro de partícula
M	Peso molecular del gas (Eq. 4.8)
m	Masa de cristal (Eq. 5.1.18)
m_F	Velocidad másica de filtración (Eq. 4.3)
$\dot{m}_F$	Flujo másico de fluoruro (Eq. 5.3.19-20)
M_T	Densidad del magma en nucleación secundaria (Eq. 5.1.18)
N	Velocidad de agitación o bombeo en nucleación secundaria (Eq. 5.1.18)
	Número de Avogadro (Eq. 4.8)
n	Número entero de la ecuación de Bragg (Eq. 4.5)
Q	Caudal (Eq. 4.2)
q_F	Velocidad o Tasa de filtración (Eq. 4.2)
R	Constante de los gases (Eq. 5.1.2)
r	Tamaño de cristal (Eq. 5.1.10, Eq. 5.1.14-15)
r_F	Velocidad de formación de finos por unidad de volumen de reactor (Eq. 5.3.19-22)
R_G	Velocidad de crecimiento másica (Eq. 5.1.18, Eq. 5.6.8)
r_k	Radio de curvatura (Eq. 4.10)
S	Sobresaturación relativa
	Entropía (Eq. 5.1.1)
S_F	Término de calibración de electrodo selectivo (Eq. 4.1)
SS	Sólidos en suspensión (Eq. 4.3)
SV	Velocidad superficial
t	tiempo
	Espesor de capa adsorbida (Eq. 4.11)
V	Potencial acelerador (Eq. 4.4)
V_L	Volumen molar de adsorbato (Eq. 4.10)
V_R	Volumen de reactor (Eqs. 5.3.19-20)
w_F	Flujo molar de fluoruros (Eqs. 5.3.4-6, Eqs. 5.3.8-13)
X	Conversión
x	Dimensión x (Eq. 5.6.1)
X_F	Fracción de finos
x_m	Adsorción de nitrógeno en la monocapa (Eq. 4.6)
X_R	Rendimiento

SÍMBOLOS GRIEGOS

Símbolo	Nombre
α	Factor de volumen (Eq. 5.1.18)
β	Factor de forma (Eq. 5.1.18)
δ	Espesor de capa límite (Eq. 5.6.2)
ε	Porosidad (Eqs. 5.6.13-14)
γ	Tensión superficial (Eq. 5.1.11, Eq. 5.1.12, Eqs. 5.1.14-17)
γ	Volumen molecular (Eqs. 5.1.14-17)
η	Viscosidad cinemática
λ	Longitud de onda (Eq. 4.4 y Eq. 4.5)
μ	Viscosidad
μ	Potencial químico (Eq. 5.1.2)
μ_0	Potencial químico estándar (Eq. 5.1.2)
ν	Moles de iones en mol de soluto
θ	Ángulo de incidencia y reflexión sobre el plano del cristal (Eq. 4.5)
ρ	Densidad
σ	Tensión superficial de adsorbato líquido (Eq. 4.10)
ζ	Coefficiente de actividad (Eq. 5.3.16)

SUB/SUPERÍNDICES

Símbolo	Nombre
*	Relativo a sobresaturación (Eq. 5.1.3) y equilibrio (Eq. 5.6.2)
b	Orden de la sobresaturación en nucleación secundaria (Eq. 5.1.18)
Ca	Relativo al calcio
crit	Crítico
F	Relativo al fluoruro
g	Orden de crecimiento medio de cristal (Eq. 5.6.5 y Eq. 5.6.7-8)
h	Orden de la velocidad de agitación en nucleación secundaria (Eq. 5.1.18)
i	Relativo a la interfase
in	Entrada
j	Orden de la densidad de magma en nucleación secundaria (Eq. 5.1.18)
j	Orden de la sobresaturación en la velocidad de crecimiento (Eq. 5.6.11)
m	Orden del diámetro de partícula en la velocidad de crecimiento (Eq. 5.6.11)
n	Orden de la velocidad superficial en la velocidad de crecimiento (Eq. 5.6.11)
out	Salida
proceso	Relativo a proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado
reactor	Relativo al cristizador de lecho fluidizado
recir	Recirculación

ACRÓNIMOS

Acrónimo	Significado
B.J.H.	Método Barreto, Joyner y Halenda para distribución de tamaño de poros
BREF CWW	BREF Sistemas de Gestión y Tratamiento de Aguas-Gas Residual en la Industria Química
BREF LVIC-AFF	BREF Grandes Volúmenes de Productos Químicos Inorgánicos
DePRO	Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau
EMAS	Sistema Comunitario de Gestión y Auditoría Ambiental
FBC	Fluidized Bed Crystallizer
IEF	Forum de Intercambio de Información (relativo a documentos BREF)
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
IPTS	Instituto para la Prospectiva Tecnológica
LER	Lista Europea de Residuos
MTD, BAT	Mejor Tecnología Disponibles, Best Available Technology
NTU	Nephelometric Turbidity Units
SEM	Microscopía de Barrido Electrónico
SGA	Sistema de Gestión Ambiental
TEM	Microscopía de Transmisión Electrónica
TG	Termogravimetría
TGA	Análisis Termogravimétrico
TWG	Grupo Técnico de Trabajo (relativo a Documentos BREF)
VLE	Valor Límite de Emisión
XRD	Difracción de Rayos X

NÚMEROS ADIMENSIONALES

Número	Definición
Sh	Sherwood de partícula, $k \cdot L/D$ (Eqs. 5.6.13-15)
Re	Reynolds de partícula, $L \cdot SV \cdot \rho / \mu$ (Eqs. 5.6.13-15)
Sc	Schmidt, $\mu / \rho \cdot D$ (Eqs. 5.6.13-15)

ANEXO A.2. LISTADO DE TABLAS

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Aplicaciones del ácido fluorhídrico y derivados fluorados.

Tabla 2.2. Parámetros característicos de efluentes líquidos en la industria del flúor.

Tabla 2.3. Consumo de servicios en la fabricación de HF.

Tabla 2.4. Contaminantes en efluentes líquidos en fabricación de HF.

Tabla 2.5. Códigos LER de residuos generados en la fabricación de HF.

Tabla 2.6. Reserva mundial de fluorita (millones de toneladas).

Tabla 2.7. Estado de elaboración de Documentos BREF (20 abril 2005).

Tabla 2.8. Criterios para el diseño de procesos sostenibles.

Tabla 2.9. Comparación de proceso convencional y adsorción.

Tabla 2.10. Límites y restricciones de la tecnología de cristalización.

Tabla 2.11. Estimación de los costes y beneficios económicos del tratamiento de aguas con fluoruros mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado.

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Programa de temperaturas para el análisis termogravimétrico.

Tabla 4.2. Pérdidas de masa durante termogravimetría.

Tabla 4.3. Clasificación de poros por su tamaño.

Tabla 4.4. Parámetros característicos de tamaño de partícula del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabla 4.5. Composición sobre muestra seca de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 110 °C.

Tabla 4.6. Composición sobre muestra seca de CaO a 110°C.

Tabla 4.7. Parámetros característicos de tamaño de partícula de la cal micronizada comercial.

Tabla 4.8. Composición sobre muestra seca de CaCO_3 a 110 °C.

Tabla 4.9. Parámetros característicos de tamaño (en micras) de la caliza micronizada comercial.

Tabla 4.10. Composición sobre muestra seca de CaCl_2 a 110°C.

Tabla 4.11. Características de la arena caliza.

CAPÍTULO 5

Tabla 5.2.1. Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como reactivo cálcico.

Tabla 5.2.2. Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con CaO como reactivo cálcico.

Tabla 5.2.3. Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con CaCO_3 como reactivo cálcico.

Tabla 5.2.4. Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con CaCl_2 como reactivo cálcico.

Tabla 5.2.5. Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con Ca(OH)_2 como reactivo cálcico en el rango acotado de dosificaciones.

Tabla 5.2.6. Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con CaO como reactivo cálcico en el rango acotado de dosificaciones.

Tabla 5.2.7. Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con CaCO_3 como reactivo cálcico en el rango acotado de dosificaciones.

Tabla 5.2.8. Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con CaCl_2 como reactivo cálcico en el rango acotado de dosificaciones.

Tabla 5.2.9. Parámetros característicos del efluente tratado para distintos reactivos cálcicos utilizados.

Tabla 5.2.10. Filtrabilidad del CaF_2 precipitado con Ca(OH)_2 como reactivo cálcico.

Tabla 5.2.11. Filtrabilidad del CaF_2 precipitado con CaO como reactivo cálcico.

Tabla 5.2.12. Filtrabilidad del CaF_2 precipitado con CaCO_3 como reactivo cálcico.

Tabla 5.13. Filtrabilidad del CaF_2 precipitado con CaCl_2 como reactivo cálcico.

Tabla 5.2.14. Solubilidad de reactivos cálcicos utilizados en la neutralización/precipitación de fluoruros.

Tabla 5.3.1. Influencia de la sobresaturación en el proceso de cristalización de CaF_2 en reactor de lecho fluidizado: condiciones de operación.

Tabla 5.3.2. Influencia de una recirculación en el proceso de cristalización de CaF_2 en reactor de lecho fluidizado: condiciones de operación.

Tabla 5.3.3. Influencia de dos recirculaciones en el proceso de cristalización de CaF_2 en reactor de lecho fluidizado: condiciones de operación.

Tabla 5.3.4. Influencia de la sobresaturación en el proceso de cristalización de CaF_2 en reactor de lecho fluidizado para un sistema con dos recirculaciones: condiciones de operación.

Tabla 5.3.5. Influencia de la introducción de un filtro de arena en el proceso de cristalización de CaF_2 en reactor de lecho fluidizado en la salida del reactor previa recirculación: condiciones de operación.

Tabla 5.3.6. Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor de lecho y parámetros del efluente: influencia de la concentración de fluoruros a la entrada del reactor.

Tabla 5.3.7. Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado en sistema con una recirculación. Parámetros característicos del efluente tratado.

Tabla 5.3.8. Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado en sistema con dos recirculaciones. Parámetros característicos del efluente tratado.

Tabla 5.3.9. Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado en sistema con dos recirculaciones con bajas sobresaturaciones. Parámetros característicos del efluente tratado.

Tabla 5.3.10. Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado con filtro de arena. Parámetros característicos del efluente tratado.

Tabla 5.4.1. Factores utilizados en el análisis factorial, variables e intervalos estudiados.

Tabla 5.4.2. Condiciones experimentales del diseño factorial para la determinación de la influencia de las variables en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5.4.3. Condiciones experimentales del diseño factorial para la determinación de la influencia de las variables en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5.4.4. Efectos estimados sobre la conversión (X).

Tabla 5.4.5. Efectos estimados sobre la fracción de finos (X_F).

Tabla 5.4.6. Efectos estimados sobre el rendimiento del proceso (X_R).

Tabla 5.4.7. Porosidad y relación de expansión del lecho a diferentes velocidades superficiales y masa de arena.

Tabla 5.5.1. Composición química del espato flúor. Grados comerciales.

Tabla 5.5.2. Condiciones experimentales del estudio de producción de pellets de CaF_2 en un proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5.5.3. Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor de lecho y parámetros del efluente: influencia de la concentración de fluoruros a la entrada del reactor.

Tabla 5.5.4. Parámetros característicos de tamaño de partícula de los pellets obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5.5.5. Composición de los pellets obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5.5.6. Superficie específica y tamaño medio de poros de los pellets de fluoruro cálcico obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5.6.1. Condiciones experimentales para la determinación de la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5.6.2. Velocidades de crecimiento lineal (G) de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado como función de la sobresaturación (S), tamaño de partícula del material de siembra (L_0) y velocidad superficial (SV).

Tabla 5.6.3. Tabla estadística para la determinación de los parámetros del modelo semiempírico de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.

Tabla 5.6.4. Correlaciones de transferencia de materia líquido-sólido en lecho fluidizado.

Tabla 5.6.5. Tabla estadística para la determinación de los parámetros del modelo de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.

ANEXO A.3. LISTADO DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Flujo principal de materiales en la industria del flúor.

Figura 2.2. Diagrama del proceso Lurgi de fabricación de Trifluoruro de Aluminio.

Figura 2.3. Producción mundial de fluorita, 1950-2002.

Figura 2.4. Producción de fluorita en la Unión Europea.

Figura 2.5. Importación-Exportación de Fluorita en la Unión Europea, 2002.

Figura 2.6. Fabricación de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico.

Figura 2.7. Obtención de fluorita sintética mediante la recuperación de fluoruros de efluentes industriales.

Figura 2.8. Estrategia global de gestión de residuos.

Figura 2.9. Proceso para la aprobación de los documentos BREF.

Figura 2.10. Integración de áreas para el desarrollo de la ingeniería química sostenible.

Figura 2.11. Criterios considerados para el diseño de procesos sostenibles.

Figura 2.12. Industria y desarrollo sostenible.

Figura 2.13. Etapas para el diseño de procesos sostenibles.

Figura 2.14. Tratamiento convencional de efluentes industriales fluorados.

Figura 2.15. Diagrama de flujo del proceso de tratamiento efluentes fluorados con $\text{Al}(\text{OH})_3$ como adsorbente.

Figura 2.16. Diagrama de proceso de flotación de fluoruros.

Figura 2.17. Esquema del proceso de reacción de fluoruros con carbonato cálcico.

Figura 2.18. Configuración básica para la recuperación de fluoruros en lechos de carbonato cálcico.

Figura 2.19. Cristalizador de lecho fluidizado.

Figura 2.20. Beneficios ambientales derivados de la utilización de la cristalización en reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros.

Figura 2.21. Beneficios económicos derivados de la utilización de la cristalización en reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros.

Figura 2.22. Beneficios socio-culturales derivados de la utilización de la cristalización en reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros.

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Reactores para cristalización en lecho fluidizado.

Figura 4.2. Reactor FBC-DePRO-I.

Figura 4.3. Reactor FBC-DePRO-II.

Figura 4.4. Electrodo Selectivo de Fluoruros.

Figura 4.5. Recta de calibrado para la medida de la concentración de fluoruros.

Figura 4.6. Turbidímetro, Turbiquant® 3000.

Figura 4.7. Equipo para el análisis termogravimétrico.

Figura 4.8. Determinación del contenido de CaF_2 en muestras de fluoruro cálcico sintético.

Figura 4.9. Curva de paridad para la determinación del contenido de flúor en sólidos mediante termogravimetría y potenciometría tras destilación.

Figura 4.10. Equipo de difracción láser.

Figura 4.11. Equipo B.E.T. para la determinación de la superficie específica.

Figura 4.12. Distribución de tamaños acumulada de la arena de sílice de Fontainebleau.

Figura 4.13. Microfotografía S.E.M. de la arena de sílice de Fontainebleau.

Figura 4.14. Metodología experimental para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros.

Figura 4.15. Instalación experimental básica para la precipitación de CaF_2 en reactor de lecho fluidizado.

Figura 4.16. Metodología experimental para la precipitación de fluoruros en reactor de lecho fluidizado.

CAPÍTULO 5

Figura 5.1.1. Diagrama de saturación-sobresaturación.

Figura 5.1.2. Clasificación de los mecanismos de nucleación.

Figura 5.1.3. Influencia de la sobresaturación en la velocidad de nucleación.

Figura 5.2.1. Influencia de la dosificación de Ca(OH)_2 en la neutralización/precipitación de fluoruros.

Figura 5.2.2. Influencia de la dosificación de CaO en la neutralización/precipitación de fluoruros.

Figura 5.2.3. Influencia de la dosificación de CaCO_3 en la neutralización/precipitación de fluoruros.

Figura 5.2.4. Influencia de la dosificación de CaCl_2 en la neutralización/precipitación de fluoruros.

Figura 5.2.5. Influencia de la dosificación de Ca(OH)_2 en la neutralización/precipitación de fluoruros en el rango acotado de dosificaciones.

Figura 5.2.6. Influencia de la dosificación de CaO en la neutralización/precipitación de fluoruros en el rango acotado de dosificaciones.

Figura 5.2.7. Influencia de la dosificación de CaCO_3 en la neutralización/precipitación de fluoruros en el rango acotado de dosificaciones.

Figura 5.2.8. Influencia de la dosificación de CaCl_2 en la neutralización/precipitación de fluoruros en el rango acotado de dosificaciones.

Figura 5.2.9. Composición química del producto precipitado con Ca(OH)_2 como reactivo.

Figura 5.2.10. Composición química del producto precipitado con CaO como reactivo.

Figura 5.2.11. Composición química del producto precipitado con CaCO_3 como reactivo.

Figura 5.2.12. Composición química del producto precipitado con CaCl_2 como reactivo.

Figura 5.2.13. Equilibrio gas/líquido del carbonato en agua.

Figura 5.2.14. Distribución de tamaño de partícula acumulada del producto precipitado con Ca(OH)_2 como reactivo.

Figura 5.2.15. Distribución de tamaño de partícula acumulada del producto precipitado con CaO como reactivo.

Figura 5.2.16. Distribución de tamaño de partícula acumulada del producto precipitado con CaCO_3 como reactivo.

Figura 5.2.17. Distribución de tamaño de partícula acumulada del producto precipitado con CaCl_2 como reactivo.

Figura 5.3.1. Elemento para los que existen aplicaciones de la cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Figura 5.3.2. Mecanismo de formación de pellets de fluoruro cálcico en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Figura 5.3.3. Identificación de corrientes de flúor en el reactor de lecho fluidizado.

Figura 5.3.4. Esquema del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado con dos recirculaciones

Figura 5.3.5. Esquema del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado con dos recirculaciones y filtro de arena.

Figura 5.3.6. Influencia de la concentración de fluoruro a la entrada del reactor.

Figura 5.3.7. Influencia de la sobresaturación en la velocidad de formación de finos.

Figura 5.3.8. Ajuste de parámetros cinéticos de nucleación primaria.

Figura 5.3.9. Grafico de paridad de los resultados de B_F experimentales frente a B_F estimados.

Figura 5.3.10. Influencia de la dilución de la corriente de entrada a través de la recirculación del efluente.

Figura 5.3.11. Influencia de la dilución de la corriente de entrada y alimentación a través de la recirculación del efluente.

Figura 5.3.12. Influencia de la sobresaturación en el sistema con dos recirculaciones.

Figura 5.3.13. Influencia de la filtración de finos: (a) 1 recirculación, (b) 2 recirculaciones.

Figura 5.3.14. Comparación de parámetros del proceso de cristalización en reactor de lecho de fluidizado: sin recirculación, doble recirculación y recirculación con filtro de arena.

Figura 5.4.1. Estimación de los efectos del análisis factorial en la conversión de fluoruros (X).

Figura 5.4.2. Estimación de los efectos del análisis factorial en la formación de finos (X_F).

Figura 5.4.3. Estimación de los efectos del análisis factorial en el rendimiento del proceso (X_R).

Figura 5.5.1. Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor del lecho fluidizado para tiempo largos utilizando arena de sílice como material de siembra.

Figura 5.5.2. Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor del lecho fluidizado para tiempo largos utilizando arena caliza como material de siembra.

Figura 5.5.3. Fotografías de material de siembra y pellets de CaF_2 obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho

fluidizado.

Figura 5.5.4. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos con arena de sílice como material de siembra (Exp. N° C-1).

Figura 5.5.5. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos con arena caliza como material de siembra (Exp. N° C-2).

Figura 5.5.6. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos con arena caliza como material de siembra (Exp. N° C-3(a)).

Figura 5.5.7. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos con pellets de Exp. N° C-3(a) como material de siembra (Exp. N° C-3(b)).

Figura 5.5.8. Microfotografías SEM. (a) arena de sílice, $d_p = 0,15-0,30$ mm; (b) pellets de CaF_2 obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice como material de siembra, $d_p = 0,80-1,0$ mm (Exp. N° C-1).

Figura 5.5.9. Microfotografías SEM. Pellets de CaF_2 obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena caliza como material de siembra, $d_p = 0,70-0,90$ mm (Exp. N° C-3 (a) y (b)).

Figura 5.5.10. Microfotografías SEM. Superficie de pellets de CaF_2 obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado. (a) arena de sílice como material de siembra (Exp. N° C-1), (b) arena caliza como material de siembra (Exp. N° C-2).

Figura 5.5.11. Diagrama XRD de fluoruro cálcico reactivo (Merck) ($\text{CaF}_2 > 99\%$).

Figura 5.5.12. Diagrama XRD de los pellets obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice como material de siembra. Tiempo de operación 90 horas (Exp. N° C-1).

Figura 5.5.13. Diagrama XRD de los pellets obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena caliza como material de siembra. Tiempo de operación 110 horas (Exp. N° C-2).

Figura 5.5.14. Diagrama XRD de los pellets obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena caliza como material de siembra. Tiempo de operación 230 horas (Exp. N° C-3 (a) y (b)).

Figura 5.5.15. Evolución con el tiempo de la composición y el tamaño de los pellets producidos.

Figura 5.5.16. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno para los pellets de fluoruro cálcico obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Figura 5.6.1. Representación esquemática del perfil de concentraciones en las proximidades del cristal en crecimiento.

Figura 5.6.2. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-1.

Figura 5.6.3. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-2.

Figura 5.6.4. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-3.

Figura 5.6.5. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-4.

Figura 5.6.6. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-5.

Figura 5.6.7. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-6.

Figura 5.6.8. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-7.

Figura 5.6.9. Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-8.

Figura 5.6.10. Evolución del tamaño de partícula medio adimensional (L/L_0) con el tiempo. Influencia de la sobresaturación.

Figura 5.6.11. Evolución del tamaño de partícula medio adimensional (L/L_0) con el tiempo. Influencia del tamaño de partícula.

Figura 5.6.12. Evolución del tamaño de partícula medio adimensional (L/L_0) con el tiempo. Influencia de la velocidad superficial.

Figura 5.6.13. Grafico de paridad de los resultados de velocidad de crecimiento experimental frente a la velocidad de crecimiento estimada a través del modelo semiempírico de crecimiento.

Figura 5.6.14. Influencia de la sobresaturación (s) en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.

Figura 5.6.15. Influencia de la velocidad superficial en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.

Figura 5.6.16. Influencia del número de Reynolds (Re) en la velocidad de crecimiento (G).

Figura 5.6.17. Influencia del tamaño de partícula en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.

Figura 5.6.18. Grafico de paridad de los resultados de velocidad de crecimiento experimental frente a la velocidad de crecimiento estimada a través del modelo de crecimiento propuesto.

A.4. TABLAS DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS QUÍMICOS

CALCIUM FLUORIDE		1323 March 1999	
CAS No: 7789-75-5 RTECS No: EW1760000		Calcium difluoride CaF ₂ Molecular mass: 78.1	
TYPES OF HAZARD/ EXPOSURE	ACUTE HAZARDS/SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID/FIRE FIGHTING
FIRE	Not combustible.		In case of fire in the surroundings: all extinguishing agents allowed.
EXPLOSION			
EXPOSURE		PREVENT DISPERSION OF DUST!	
Inhalation		Ventilation (not if powder), local exhaust, or breathing protection.	Fresh air, rest.
Skin		Protective gloves.	Rinse and then wash skin with water and soap.
Eyes		Safety spectacles.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
Ingestion	Nausea. Vomiting.	Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth.
SPILLAGE DISPOSAL		PACKAGING & LABELLING	
Sweep spilled substance into containers; if appropriate, moisten first to prevent dusting. Carefully collect remainder, then remove to safe place. (Extra personal protection: P2 filter respirator for harmful particles).			
EMERGENCY RESPONSE		STORAGE	
		Separated from mineral acids.	
     Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety and the European Commission © IPCS 2000 SEE IMPORTANT INFORMATION ON THE BACK.			

1323		CALCIUM FLUORIDE	
IMPORTANT DATA			
Physical State; Appearance COLOURLESS CRYSTALS OR WHITE HYGROSCOPIC POWDER		Routes of exposure The substance can be absorbed into the body by inhalation of its aerosol and by ingestion.	
Chemical dangers On combustion, forms toxic fumes of fluoride. Reacts with mineral acids to produce corrosive fumes.		Inhalation risk Evaporation at 20°C is negligible; a harmful concentration of airborne particles can, however, be reached quickly on spraying.	
Occupational exposure limits TLV (fluorides as F): 2.5 mg/m ³ A4 (as TWA) (ACGIH 1998). MAK as F: 2.5 mg/m ³ ; (1998)			
PHYSICAL PROPERTIES			
Boiling point: 2500°C Melting point: 1403°C Density: 3.2 g/cm ³		Solubility in water: none at 20 °C	
ENVIRONMENTAL DATA			
NOTES			
Calcium fluoride minerals are mined as fluorite and fluospar.			
ADDITIONAL INFORMATION			
LEGAL NOTICE		Neither the EC nor the IPCS nor any person acting on behalf of the EC or the IPCS is responsible for the use which might be made of this information	
©IPCS 2000			

CALCIUM HYDROXIDE		0408 April 1997	
CAS No: 1305-62-0 RTECS No: EW2800000 UN No: EC No:		Calcium dihydroxide Calcium hydrate Hydrated lime Slaked lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Molecular mass: 74.1	
TYPES OF HAZARD/ EXPOSURE	ACUTE HAZARDS/SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID/FIRE FIGHTING
FIRE	Not combustible.		In case of fire in the surroundings: all extinguishing agents allowed.
EXPLOSION			
EXPOSURE		PREVENT DISPERSION OF DUST!	
Inhalation	Sore throat. Cough. Burning sensation.	Local exhaust or breathing protection.	Fresh air, rest. Refer for medical attention.
Skin	Redness. Roughness. Pain. Dry skin. Skin burns. Blisters.	Protective gloves. Protective clothing.	Remove contaminated clothes. Rinse skin with plenty of water or shower. Refer for medical attention.
Eyes	Redness. Pain. Severe deep burns.	Safety goggles, or face shield, or eye protection in combination with breathing protection.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
Ingestion	Burning sensation. Abdominal pain. Abdominal cramps. Vomiting.	Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth. Do NOT induce vomiting. Give nothing to drink. Refer for medical attention.
SPILLAGE DISPOSAL		PACKAGING & LABELLING	
Sweep spilled substance into containers, then remove to safe place (extra personal protection: P2 filter respirator for harmful particles).		Symbol R: S: UN Hazard Class:	
EMERGENCY RESPONSE		STORAGE	
		Separated from strong acids.	
 IPCS International Programme on Chemical Safety     Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety and the European Commission © IPCS 1999 SEE IMPORTANT INFORMATION ON THE BACK.			

0408		CALCIUM HYDROXIDE	
IMPORTANT DATA			
Physical State; Appearance COLOURLESS CRYSTALS OR WHITE POWDER.		Routes of Exposure The substance can be absorbed into the body by inhalation of its aerosol and by ingestion.	
Chemical Dangers The substance decomposes on heating producing calcium oxide. The solution in water is a medium strong base. Reacts violently with acids. Attacks many metals in presence of water forming flammable/explosive gas (hydrogen - see ICSC # 0001.		Inhalation Risk Evaporation at 20°C is negligible; a harmful concentration of airborne particles can, however, be reached quickly when dispersed.	
Occupational Exposure Limits TLV: ppm; 5 mg/m³ (ACGIH 1996).		Effects of Short-term Exposure The substance irritates the respiratory tract and is corrosive to the eyes and the skin. Medical observation is indicated.	
		Effects of Long-term or Repeated Exposure Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. Lungs may be affected by repeated or prolonged exposure to dust particles.	
PHYSICAL PROPERTIES			
Melting point (decomposes): 580°C Relative density (water = 1): 2.2		Solubility in water: none	
ENVIRONMENTAL DATA			
NOTES			
ADDITIONAL INFORMATION			
LEGAL NOTICE		Neither the EC nor the IPCS nor any person acting on behalf of the EC or the IPCS is responsible for the use which might be made of this information	
© IPCS 1999			

0409		CALCIUM OXIDE	
IMPORTANT DATA			
Physical State; Appearance HYGROSCOPIC, WHITE CRYSTALLINE POWDER.		Routes of Exposure The substance can be absorbed into the body by inhalation of its aerosol and by ingestion.	
Chemical Dangers The solution in water is a medium strong base. Reacts with water generating sufficient heat to ignite combustible materials. Reacts violently with acids, halogens, metals.		Inhalation Risk Evaporation at 20°C is negligible; a harmful concentration of airborne particles can, however, be reached quickly when dispersed.	
Occupational Exposure Limits TLV: ppm; 2 mg/m³ (ACGIH 1996). MAK: ppm; 5 mg/m³; (1996).		Effects of Short-term Exposure The substance is corrosive to the eyes, the skin and the respiratory tract. The effects may be delayed. Medical observation is indicated.	
		Effects of Long-term or Repeated Exposure Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. Lungs may be affected by repeated or prolonged exposure to dust particles. The substance may cause ulceration and perforation of the nasal septum.	
PHYSICAL PROPERTIES			
Boiling point: 2850°C Melting point: 2570°C		Relative density (water = 1): 3.3-3.4 Solubility in water: reaction	
ENVIRONMENTAL DATA			
NOTES			
Reacts violently with fire extinguishing agents such as water. Clumps of calcium oxide formed by reaction with moisture and proteins in the eye are difficult to remove by irrigation. Manual removal by a physician is necessary. NEVER pour water into this substance; when dissolving or diluting always add it slowly to the water.			
ADDITIONAL INFORMATION			
LEGAL NOTICE		Neither the EC nor the IPCS nor any person acting on behalf of the EC or the IPCS is responsible for the use which might be made of this information	
© IPCS 1999			

CALCIUM CHLORIDE (ANHYDROUS)		1184	
		October 1995	
CAS No: 10043-52-4 RTECS No: EV9800000 UN No: EC No: 017-013-00-2		CaCl ₂ Molecular mass: 111.0	
TYPES OF HAZARD/ EXPOSURE	ACUTE HAZARDS/SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID/FIRE FIGHTING
FIRE	Not combustible. Gives off irritating or toxic fumes (or gases) in a fire.		In case of fire in the surroundings: all extinguishing agents allowed.
EXPLOSION			
EXPOSURE		PREVENT DISPERSION OF DUST!	
Inhalation	Cough. Sore throat.	Local exhaust or breathing protection.	Fresh air, rest.
Skin	Dry skin. Redness.	Protective gloves.	Remove contaminated clothes. Rinse and then wash skin with water and soap.
Eyes		Safety spectacles.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
Ingestion	Burning sensation. Nausea. Vomiting.	Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth. Give plenty of water to drink. Rest.
SPILLAGE DISPOSAL		PACKAGING & LABELLING	
Sweep spilled substance into containers; if appropriate, moisten first to prevent dusting. Wash away remainder with plenty of water (extra personal protection: P2 filter respirator for harmful particles).		Xi Symbol R: 36 S: (2-)22-24 Airtight.	
EMERGENCY RESPONSE		STORAGE	
		Separated from zinc. Dry. Well closed.	
 IPCS International Programme on Chemical Safety     Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety and the European Commission © IPCS 1999 SEE IMPORTANT INFORMATION ON THE BACK.			

1184		CALCIUM CHLORIDE (ANHYDROUS)	
IMPORTANT DATA			
Physical State; Appearance ODOURLESS, VERY HYGROSCOPIC COLOURLESS CRYSTALS.		Routes of Exposure The substance can be absorbed into the body by inhalation of its aerosol.	
Chemical Dangers The substance decomposes on heating at high temperature and on burning producing toxic and corrosive fumes. The solution in water is a weak base. Attacks zinc in presence of water forming highly flammable hydrogen gas. Dissolves violently in water with liberation of much heat.		Inhalation Risk Evaporation at 20°C is negligible; a harmful concentration of airborne particles can, however, be reached quickly when dispersed.	
Occupational Exposure Limits TLV not established.		Effects of Short-term Exposure The substance irritates the skin and the respiratory tract.	
		Effects of Long-term or Repeated Exposure Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. The substance may have effects on the nasal mucous membrane, resulting in ulcerations.	
PHYSICAL PROPERTIES			
Boiling point: 1935°C Melting point: 772°C		Relative density (water = 1): 2.16 Solubility in water, g/100 ml at 20°C: 74.5	
ENVIRONMENTAL DATA			
NOTES			
ADDITIONAL INFORMATION			
LEGAL NOTICE		Neither the EC nor the IPCS nor any person acting on behalf of the EC or the IPCS is responsible for the use which might be made of this information	
© IPCS 1999			

HYDROGEN FLUORIDE		0283 April 2000	
CAS No: 7664-39-3 RTECS No: MW7875000 UN No: 1052 EC No: 009-002-00-6		Hydrofluoric acid, anhydrous (cylinder) HF Molecular mass: 20.0	
TYPES OF HAZARD/ EXPOSURE	ACUTE HAZARDS/SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID/FIRE FIGHTING
FIRE	Not combustible. Many reactions may cause fire or explosion.		In case of fire in the surroundings: all extinguishing agents allowed.
EXPLOSION			In case of fire: keep cylinder cool by spraying with water but NO direct contact with water. Combat fire from a sheltered position.
EXPOSURE		AVOID ALL CONTACT!	IN ALL CASES CONSULT A DOCTOR!
Inhalation	Burning sensation. Cough. Dizziness. Headache. Laboured breathing. Nausea. Shortness of breath. Sore throat. Vomiting. Symptoms may be delayed (see Notes).	Ventilation, local exhaust, or breathing protection.	Fresh air, rest. Half-upright position. Refer for medical attention.
Skin	MAY BE ABSORBED! Redness. Pain. Serious skin burns. Blisters. (See Inhalation).	Protective gloves. Protective clothing.	Remove contaminated clothes. Rinse skin with plenty of water or shower. Refer for medical attention.
Eyes	Redness. Pain. Severe deep burns.	Face shield or eye protection in combination with breathing protection.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
Ingestion	Abdominal pain. Burning sensation. Diarrhoea. Nausea. Vomiting. Weakness. Collapse.	Do not eat, drink, or smoke during work. Wash hands before eating.	Rinse mouth. Do NOT induce vomiting. Refer for medical attention.
SPILLAGE DISPOSAL		PACKAGING & LABELLING	
Evacuate danger area! Consult an expert! Ventilation. Remove vapour with fine water spray. Gas-tight chemical protection suit including self-contained breathing apparatus.		T+ Symbol C Symbol R: 26/27/28-35 S: (1/2-)7/9-26-36/37/39-45 UN Hazard Class: 8 UN Subsidiary Risks: 6.1 Do not transport with food and feedstuffs.	
EMERGENCY RESPONSE		STORAGE	
Transport Emergency Card: TEC (R)-78 NFPA Code: H 3; F 0; R 2		Fireproof. Separated from food and feedstuffs. See Chemical Dangers. Cool. Keep in a well-ventilated room.	

0283		HYDROGEN FLUORIDE	
IMPORTANT DATA			
Physical State; Appearance COLOURLESS GAS OR COLOURLESS FUMING LIQUID, WITH PUNGENT ODOUR.		Routes of exposure The substance can be absorbed into the body by inhalation, through the skin and by ingestion.	
Chemical dangers The substance is a strong acid, it reacts violently with bases and is corrosive. Reacts violently with many compounds causing fire and explosion hazard. Attacks metals, glass, some forms of plastic, rubber, and coatings.		Inhalation risk A harmful concentration of this gas in the air will be reached very quickly on loss of containment.	
Occupational exposure limits TLV (as F): 3 ppm; (ceiling values) (ACGIH 1999). MAK: 3 ppm; 2.5 mg/m ³ ; BAT 7 mg/g creatinine (1999) MAK as STEL: 6 ppm; 5 mg/m ³ ; (1999)		Effects of short-term exposure The substance is corrosive to the eyes, the skin and the respiratory tract. Inhalation of this gas or vapour may cause lung oedema (see Notes). The substance may cause hypocalcemia. Exposure above the OEL may result in death. The effects may be delayed. Medical observation is indicated.	
		Effects of long-term or repeated exposure The substance may cause fluorosis.	
PHYSICAL PROPERTIES			
Boiling point: 20°C Melting point: -83°C Relative density (water = 1): 1.0 as liquid at 4°C		Solubility in water: very good Vapour pressure, kPa at 25°C: 122 Relative vapour density (air = 1): 0.7	
ENVIRONMENTAL DATA			
NOTES			
The symptoms of lung oedema often do not become manifest until a few hours have passed and they are aggravated by physical effort. Rest and medical observation are therefore essential. Immediate administration of an appropriate spray, by a doctor or a person authorized by him/her, should be considered. Turn leaking cylinder with the leak up to prevent escape of gas in liquid state. Depending on the degree of exposure, periodic medical examination is indicated. UN number for hydrogen fluoride in aqueous solution: 1790, hazard class 8, subsidiary hazard 6.1, pack group I (>60%).			
ADDITIONAL INFORMATION			
LEGAL NOTICE		Neither the EC nor the IPCS nor any person acting on behalf of the EC or the IPCS is responsible for the use which might be made of this information	
©IPCS 2000			

CALCIUM CARBONATE		1193	
		October 1999	
CAS No: 471-34-1 RTECS No: FF9335000		Carbonic acid, calcium salt CaCO_3 Molecular mass: 100.1	
TYPES OF HAZARD/ EXPOSURE	ACUTE HAZARDS/SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID/FIRE FIGHTING
FIRE	Not combustible.		In case of fire in the surroundings: all extinguishing agents allowed.
EXPLOSION			
EXPOSURE			
Inhalation		Local exhaust.	Fresh air, rest.
Skin		Protective gloves.	Rinse skin with plenty of water or shower.
Eyes		Safety spectacles.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
Ingestion		Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth.
SPILLAGE DISPOSAL		PACKAGING & LABELLING	
Sweep spilled substance into containers. (Extra personal protection: P1 filter respirator for inert particles).			
EMERGENCY RESPONSE		STORAGE	
		Separated from acids, aluminium and ammonium salts.	
IPCS International Programme on Chemical Safety		   	
		Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety and the European Commission © IPCS 2000 SEE IMPORTANT INFORMATION ON THE BACK.	

1193		CALCIUM CARBONATE	
IMPORTANT DATA			
Physical State; Appearance ODOURLESS, TASTELESS POWDER OR CRYSTALS		Routes of exposure The substance can be absorbed into the body by inhalation.	
Chemical dangers The substance decomposes on heating 825 °C producing corrosive fumes of calcium oxide. Reacts with acids, aluminium and ammonium salts.			
Occupational exposure limits TLV: 10 mg/m ³ (as TWA) (total dust, containing no asbestos and 1% crystalline silica) (ACGIH 1998).			
PHYSICAL PROPERTIES			
Melting point (decomposes): 825°C Density: 2.8 g/cm ³		Solubility in water: none	
ENVIRONMENTAL DATA			
NOTES			
Health effects of exposure to the substance have been investigated, but none has been found. Calcium carbonate exists in nature as mineral aragonite and calcite (as in limestone, chalk and marble).			
ADDITIONAL INFORMATION			
LEGAL NOTICE		Neither the EC nor the IPCS nor any person acting on behalf of the EC or the IPCS is responsible for the use which might be made of this information	
©IPCS 2000			

A.5. PUBLICACIONES



Chemical Engineering Journal 107 (2005) 113–117

Chemical
Engineering
Journal

www.elsevier.com/locate/cej

Fluidized bed reactor for fluoride removal

R. Aldaco*, A. Irabien, P. Luis

*Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, ETSII y T., Universidad de Cantabria. Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, Spain***Abstract**

The common methods for fluoride removal from industrial wastewater involve chemical precipitation. This process generates large amounts of a water rich sludge requiring disposal with increasing costs. Due to the high water content and the low quality of the sludge, reuse of fluoride is not an economical option. The crystallization in a fluidized bed reactor offers an alternative to the conventional precipitation.

The influence of the supersaturation and recycling conditions in order to control the efficiency of the process was studied. A high supersaturation level decreases the fluoride removal efficiency due to the formation of small particles (fines). The main mechanism concerning the precipitation of calcium fluoride in a fluidized bed was established. Fines were produced by nucleation in liquid phase (homogeneous and secondary nucleation) in the reactor and the dilute fluoride tank, in order to decrease the amount of fines it is very important the control of the supersaturation.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Fluidized bed reactor; Crystallization; Precipitation; Fluoride removal

1. Introduction

The objective and principles of the environmental policy in the European Union (EU) consists 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 principle of pollution prevention. The goal is an integrated pollution control so that it is possible to reduce the emissions in order to promote the sustainable development. This concept aims to harmonize the economical, social and environmental dimensions of development strategies and it is now a key feature of policy making in the EU.

The Council Directive 96/61/EC set up EU legislation on Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) [1]. This was enacted in Spain in July 2002 under the Pollution Prevention and Control Law 16/2002 [2]. Installations detailed in the directive will be phased into the new regime on a sectoral basis up to the year 2007.

Furthermore, an important new feature to be remarked is the supplementing of permitting with voluntary environmen-

tal management systems, particularly ISO 14001 and EMAS, and with energy conservation agreements.

In accordance with IPPC Directive, the installations are operated in such a way that waste production is avoided. However, in case it is technically and economically impossible it should be disposed off avoiding or reducing any impact on the environment.

In this sense, fluoride wastewater is a typical effluent which neutralization is very important due to the hazardous effects. Fluoride is considered as a pollutant under regulation, therefore, it is necessary some treatment to reduce its concentration.

The method for fluoride removal from industrial wastewater generally involves a chemical precipitation process [3–5]. Several treatment methods to remove fluoride have been employed. Precipitation is the most common treatment technology. Fluoride is removed by adding an alkali compound such as lime or hydrated lime to adjust the wastewater pH to the point where the fluoride exhibits minimum solubility. Then the precipitated fluoride is removed by a proper solid–liquid separation technique such as sedimentation and filtration. The conventional fluoride removal process generates huge amounts of a water rich sludge, which has to be disposed off with increasing costs. Due to the high water

* Corresponding author. Tel.: +34 942 201597; fax: +34 942 201591.
E-mail address: aldaco@unican.es (R. Aldaco).

Nomenclature

A	crystal surface area
b	nucleation order
B	primary nucleation rate
C_1, C_2	constants
(Ca^{2+})	activity of calcium
D	secondary nucleation rate
(F^-)	activity of fluoride
h	nucleation order w.r.t. N
j	nucleation order w.r.t. A
K_{sp}	solubility product for calcium fluoride at the temperature under study
SV	linear velocity
T	temperature
$w_{F,disin}$	flow of the component fluoride at the reactor inlet
$w_{F,disout}$	flow of fluoride at the reactor out
$w_{F,fines}$	flow of fluoride as fines
X	conversion
X_F	fines fraction
X_R	efficiency
Greek symbols	
β	supersaturation ratio
γ_s	surface energy

content and the low quality of the sludge, reuse of fluoride is not an economical option.

Recently, several processes for fluoride removal from wastewaters have been developed. The fixed bed packed with granular calcite allows high efficiencies of fluoride removal without sludge generation [6,7]. However low effective conversion rates of calcite and formation of lumps in the fixed bed are obtained. Precipitate flotation [8] and other processes that involve recycle to reduce sludge and costs [9] are also used, but they are not able to recover the product.

An alternative option is to apply controlled crystallization in a fluidized bed reactor instead of conventional precipitation. The operating cost in the crystallization process are similar to the conventional precipitation. Nevertheless the derived benefits are important (reuse, reduction of chemical waste and reduction of discharge fee). Table 1 shows an estimate costs evaluation [14].

Continuous experiments in a fluidized bed reactor were carried out in order to study the influence of the supersaturation conditions and the recycle conditions.

2. Experimental section

2.1. Process and system description

The process is based on the crystallization of calcium fluoride upon seed grains in a fluidized bed using seed grains of silica sand.

The chemistry of the process is similar to the conventional precipitation. By dosing a calcium salt to the wastewater (e.g. lime, calcium chloride), the solubility of CaF_2 is exceeded and fluoride is converted from the aqueous solution into solid crystal. Process includes the following reactions:



The reactor consists of a vessel partially filled with suitable seed material in which the fluoride water is pumped upwards direction through the reactor at a velocity that ensures the fluidization of the pellets.

The fluoride-covered grains are removed from the bottom of the bed and replaced by fresh seed grains.

Simultaneously to the precipitation upon the grains (heterogeneous nucleation or "nucleated precipitation") nucleation in the liquid phase (homogeneous and secondary nucleation or "discrete precipitation") and mineral layer abrasion take places. Fig. 1 shows the nucleated and discrete precipitation.

Table 1
Estimate costs and benefits evaluation

Type of costs	Costs ^a (USD/kg)	Remarks
Capital costs		Depending on capacity
Operating costs		
Depreciation	3–25	Depending on capacity
Chemicals	0.50–2.50	Depending on concentration
Energy	0.25	
Staff		1 h per day
Maintenance		3–5% of investment
Benefits		
Reuse	0–14.50	
Reduction of chemical waste	2–8	Depending on concentration in sludge
Saving on investment for precipitation plant	3–12	In the case of final treatment
Reduction of discharge fee	30–40	In the case of final treatment

^a Per kilogram of recovered anion.

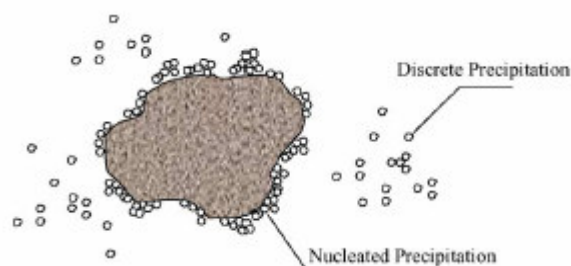


Fig. 1. Nucleated and discrete precipitation.

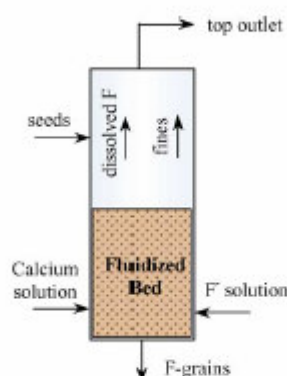


Fig. 2. Schematic representation of the fluidized bed reactor.

The nucleation in the liquid phase and abrasion of the grains in the fluidized bed lead to small particles (referred to as “fines”), which leave the reactor at the top and form, together with the remaining fluoride in solution, the fraction of the fluoride that is not recovered in the reactor [10]. The scheme of the reactor and streams is indicated in Fig. 2.

The efficiency of fluoride removal is calculated by measuring the concentration of both fines and dissolved fluoride in the outlet stream. The dimensionless conversion (X), fines fraction (nucleation and abrasion processes) (X_F) and efficiency (precipitated fluoride upon sand) (X_R) are defined as [10]:

$$X = \frac{w_{F,dis in} - w_{F,dis out}}{w_{F,dis in}} \quad (3)$$

$$X_F = \frac{w_{F,fines}}{w_{F,dis in}} \quad (4)$$

$$X_R + X_F = X \quad (5)$$

Fig. 3 shows the fluidized bed reactor circulation system.

Recycle ratio is required to obtain a fluoride concentration to prevent primary nucleation. In addition, another recycle is necessary in order to obtain the appropriate calcium dosage.

3. Materials and methods

The reactor was filled with sand with a diameter of 0.15–0.30 mm and density of 2.56 g cm^{-3} . The static

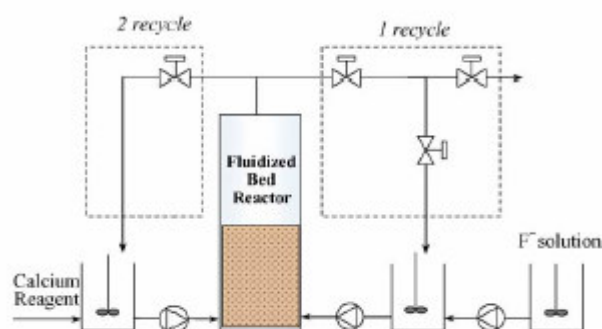


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental setup.

height of the packed sand in the reactor was $0.20 \pm 0.01 \text{ m}$.

The synthetic fluoride wastewater used in the feed was obtained by diluting a more concentrated fluoride solution. Fluoride wastewaters of $300\text{--}2000 \text{ mg l}^{-1}$ were treated.

Chemical grade reactants and demineralized water were used. The temperature in the fluidized bed was $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

The calcium reagent and fluoride solutions were injected into reactor using two peristaltic pumps. The samples were taken from the effluent of the reactor at regular time intervals. pH measurements were conducted by a pH meter.

The concentrations and flow rates of the feed and outlet streams were measured. Dissolved fluoride was analyzed by specific fluoride ion electrode and fluoride contained in the fines was calculated from the filtered solids with a filter of $0.45 \mu\text{m}$.

The experimental planning is listed in Table 2 that details the concentration and flow rates of the inlet streams to the reactor (calcium reactor and fluoride solutions), and the linear velocity (SV).

4. Results and discussion

The supersaturation has an important effect on the process related to the nucleation mechanism, to the fines formation and the efficiency of the process. The degree of saturation can be defined as a ratio of the ion activity product to the solubility product as

$$\beta = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{F}^-)^2}{K_{sp}(\text{CaF}_2)} \quad (6)$$

At a given pH and overdose of calcium, the supersaturation depends only on the fluoride concentration of the wastewater. Fig. 4 reveals the effect of the inlet fluoride concentration referred to the supersaturation on the fines generation according to the experiments showed in Table 2. From this figure, it is checked that high supersaturation improves the homogeneous nucleation and therefore the generation of fines [11–13]. Fluoride concentration at the bottom of the reactor has to be kept below a critical value in order to prevent discrete precipitation. Fluoride concentration of 100 mg l^{-1} implies 10% of

Table 2
Experimental conditions

Exp. no.	$C_{F,in}$ (mg l ⁻¹)	(Ca/F) _{in} (-)	$C_{F,in reactor}$ (mg l ⁻¹)	$F_{F,in}$ (ml min ⁻¹)	$F_{Ca,in}$ (ml min ⁻¹)	$F_{recirc,F}$ (ml min ⁻¹)	$F_{recirc,Ca}$ (ml min ⁻¹)	SV (m h ⁻¹)
SM.1	200	1.0	100	250	250	—	—	30
SM.2	300	1.0	150	250	250	—	—	30
SM.3	600	1.0	300	250	250	—	—	30
SR1.1	300	1.1	150	250	250	—	—	30
IR1.1	2000	1.1	136	34	200	266	—	30
2R1.1	2000	1.1	136	34	200	266	200	30

fines while with a concentration of 300 mg l⁻¹ the fines become 50%. This is in good agreement with the primary nucleation kinetic equation [12]:

$$B = C_1 \exp \left[-\frac{C_2 \gamma_s^3}{T^3 (\ln B)^2} \right] \quad (7)$$

The primary nucleation rate is therefore highly non-linear related to the solution supersaturation, being negligible for low values of β but increasing rapidly once some critical supersaturation is achieved. Besides, heterogeneous nucleation, i.e. induced by other surfaces, may require significantly lower supersaturations than homogeneous nucleation. In practice, fluoride concentrations smaller than 150 mg l⁻¹ in the reactor should be employed.

In the case of a concentrated wastewater (2000 ppm in this case) a recycle ratio is applied to dilute the fluoride concentration in the feed stream of the reactor. Consequently, the effluent concentration is low and it is possible to control the supersaturation in the reactor according to the considerations previously made. A second recirculation is required in order to feeding the calcium reagent with water of process itself. The objective in both cases is the saving of water.

The study of two recirculations has been carried out. In both cases, the dimensionless streams parameters defined by Eqs. (3)–(5) as a function of time in the fluidized bed has been studied.

The results of the parameters defined in Eqs. (3)–(5) (conversion, fines fraction and efficiency) as a function of time are shown in Fig. 5, working under conditions: no recycle, 1 and 2 recycles.

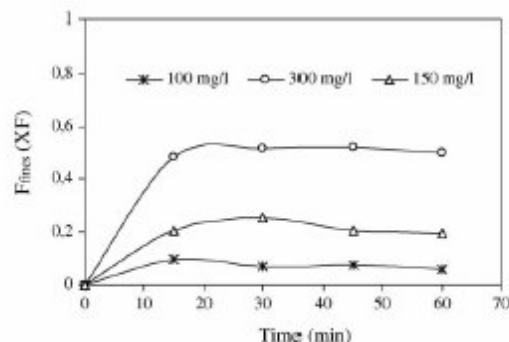


Fig. 4. Dimensionless fines generation in the fluidized bed as a function of supersaturation.

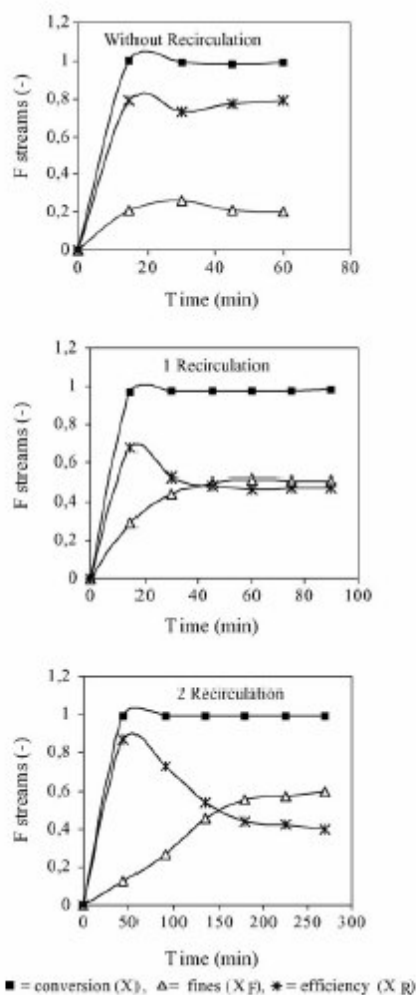


Fig. 5. Dimensionless fluoride streams in the fluidized bed as a function of time.

The process conversion (X) is the same in all the studied case for Ca/F molar ratio equal to 1.1. However, the fines fraction (X_F) and therefore, the efficiency (X_R) of the process are different. In steady state, with 1 and 2 recirculations, the fluoride removal efficiencies are 48 and 39%, respectively, while without recirculation the efficiency is about 80%.

The local supersaturation ratio is significantly higher in fluoride dilution tank due the recycled calcium excess nec-

essary to obtain an appropriate fluoride concentration in the effluent. This seems to be the cause of the homogeneous nucleation and greater degree of fines formation.

In addition, the recycled fines could be the reason of additional fines formation by secondary nucleation, and therefore, the heterogeneous nucleation in the reactor is lower than without recirculation. The occurrence of secondary nucleation depends on the presence of solute crystals in the solution. Three operation variables have importance on secondary nucleation: the supersaturation, the magma density referred to the material being crystallized and the fluid mechanics interactions. These effects can be expressed through the relation [12]:

$$D \propto \beta^b A^j N^h \quad (8)$$

The supersaturation control and the minimization of the recycled fines are necessary in order to avoid the discrete precipitation and consequently to achieve a high fluoride recovery in further investigations.

5. Conclusions

A high supersaturation level decreases the fluoride removal efficiency due to the formation of fines.

The main processes that involve the precipitation of calcium fluoride in a fluidized bed in viable technical conditions were established. Fines were produced by nucleation in liquid phase (homogeneous and secondary nucleation) in the reactor and dilute fluoride tank.

It is not possible to obtain efficiencies higher than 40% in viable technical conditions when it is necessary to dilute the influent through recycle stream. So it is very important to control the supersaturation degree in the fluidized bed reactor.

Acknowledgements

This research has been financially supported by Ministry of Science and Technology of Spain (Project No. PPQ2000-

0251). We would like to thank Head Office of Research of Spain (Grant No. FPI2000-4858).

References

- [1] OJ (1996) Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control, Official Journal of the European Communities OJ No L257.10.10.1996, 1996, p. 26.
- [2] LEY 16/2002, de 1 de Julio, de prevención y control integrados de la contaminación, BOE No 157.2.7.2002, 2002, p. 23910.
- [3] S. Saha, Treatment of aqueous effluent for fluoride removal, *Water Res.* 8 (1993) 7–1350.
- [4] D.F. Lawler, D.H. Williams, Equalization/neutralization modelling: an application to fluoride removal, *Water Res.* 18 (1984) 1411–1419.
- [5] Z. Yang, R.W. Smith, Reaction of CaO , Ca(OH)_2 and CaCO_3 with dilute fluoride streams, *Light Met.* (1990) 305–309.
- [6] M. Yang, H. Takayuki, H. Nobuyuki, M. Haruki, Fluoride removal in a fixed bed with granular calcite, *Water Res.* 18 (1984) 1411–1419.
- [7] S. Sato, N. Hitotsuyanagi, K. Yabe, Practical application of fluoride recovery and processing technology to existing wastewater treatment system, *Water and Chemical Sessions, 14th Semiconductor Pure Water and Chemical Conference 1995*, pp. 131–152.
- [8] C. Jane Huang, J.C. Lio, Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacture, *Water Res.* 33 (1999) 3403–3412.
- [9] A. Toyoda, T. Taira, A new method for treating fluorine wastewater to reduce sludge and running costs, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 13 (3) (2000) 305–309.
- [10] M.M. Seckler, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 1994.
- [11] A. Giesen, Fluoride removal at low cost, *Eur. Semicond.* 20 (4) (1998) 103–105.
- [12] J. Garside, Industrial crystallization from solution, *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985) 3–26.
- [13] A. Lewis, K. Petersen, S. Lacour, Copper removal from acid mine drainage using a pellet reactor, in: *Proceedings of the 15th International Symposium on Industrial Crystallization*, 2002.
- [14] BREF (02.03) Integrated Pollution Prevention and Control, Reference document on best available technology in common waste water and waste gas treatment and management systems in the chemical sector, European Commission, February 2003, pp. 87–90.

GESTION AMBIENTAL DE EFLUENTES INDUSTRIALES FLUORADOS CON RECUPERACIÓN DE PRODUCTO

R. Aldaco, A. Irabien

Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria

Rubén Aldaco García. Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria. Avda. Los Castros s/n. 39005 Santander. Telf.: +34 942 20 15 79 Fax: +34 942 20 15 91 e-mail: aldacor@unican.es web: <http://departamentos.unican.es/quimica/>

Angel Irabien Gullías. Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria. Avda. Los Castros s/n. 39005 Santander. Telf.: +34 942 20 15 97 Fax: +34 942 20 15 91 e-mail: irabienj@unican.es web: <http://departamentos.unican.es/quimica/>

RESUMEN

Los fluoruros son sustancias contaminantes presentes en las aguas residuales de muchos procesos industriales cuya neutralización y eliminación es importante dada su potencial peligrosidad.

Los objetivos y principios de la política comunitaria en materia de medioambiente se encaminan a la prevención, reducción y cuando sea posible a la eliminación de la contaminación, dando prioridad a la intervención en origen y asegurando la correcta gestión de los recursos naturales en conformidad con el principio de prevención de la contaminación.

El objetivo es un control integrado de la contaminación que permita reducir las emisiones y vertidos y con ello promover el desarrollo sostenible. Este concepto permite armonizar económica, social y ambientalmente la estrategia de desarrollo, y constituye actualmente la base de la política ambiental en la Unión Europea.

En este sentido, la recuperación de fluoruros de las aguas residuales industriales se

presenta como un objetivo técnico prioritario de la industria del flúor dado los requerimientos de la Directiva IPPC (Prevención y Control Integrado de la Contaminación) y la necesidad de integración de la calidad ambiental en la gestión industrial.

El desarrollo de tecnologías para la eliminación de fluoruros debería centrar sus esfuerzos en aquellas capaces de integrar la garantía de un proceso de alta eficacia, la economía del proceso y la protección del medioambiente.

1. GESTIÓN AMBIENTAL DE EFLUENTES INDUSTRIALES

La gestión ambiental de los efluentes industriales se puede abordar desde dos estrategias básicas: el tratamiento de los residuos producidos, previo vertido o almacenamiento, y la adopción de medidas que eviten o reduzcan la eliminación de los mismos [1]. La primera se encuentra dentro del marco genérico de las soluciones correctivas, presentándose en la mayor parte de los casos como poco eficiente, parcial y a corto plazo, y generando costes y distorsiones en la vida empresarial. La segunda configura un enfoque más avanzado en las políticas de gestión ambiental y se inscribe dentro del ámbito de la prevención.

En la actualidad, las políticas ambientales se orientan, cada vez más, hacia el desarrollo de proyectos que concilien la estrategia del crecimiento económico de la empresa con la debida protección del medio, lo que se traduce en la práctica en incorporar la dimensión ambiental en el desarrollo de procesos para disminuir al máximo su impacto ambiental.

En este sentido surge el concepto de Calidad Ambiental en la empresa, entendido como la incorporación a la gestión de la empresa de criterios que permitan prevenir y minimizar los efectos ambientales negativos de procesos, productos y servicios que son propios de su actividad.

Uno de los principales mecanismos para conseguir la Calidad Ambiental en la empresa es la implantación de prácticas de minimización y recuperación de las corrientes residuales.

La minimización de residuos y la recuperación de productos integran principios de gestión y la adopción de prácticas alternativas que permiten disminuir hasta niveles económica y técnicamente factibles la cantidad y peligrosidad de los subproductos y contaminantes generados que precisan un tratamiento final y cuando sea posible el aprovechamiento de los mismos. Integran la política de las 3R (Reducir, reutilizar y Reciclar) incorporando la noción de rentabilidad (Figura 1), ya que reduciendo los residuos se reducen también los costes asociados a éstos, y mediante su recuperación se obtienen beneficios económicos.

El desarrollo de la Directiva 96/61/CE [2] transpuesta en la legislación española en la Ley 16/2002 relativa a la Prevención y al Control Integrado de la Contaminación (IPPC) [3], supone una herramienta cuyo objetivo básico es materializar el concepto de desarrollo sostenible, que contempla la mejora de las condiciones económicas y el nivel de bienestar a través del aprovechamiento ordenado de los recursos, previendo la disponibilidad futura de los mismos y salvaguardando la protección del medio ambiente.

2. GESTION AMBIENTAL DE EFLUENTES INDUSTRIALES FLUORADOS

El flúor y sus derivados son utilizados en varios procesos industriales, como la industria metálica, manufactura del vidrio, cerámica, fertilizantes, herbicidas y otros. Es en la industria de fabricación de semiconductores y en la industria química de base de fabricación de ácido fluorhídrico y derivados fluorados donde se generan caudales mayores y de más alta concentración.

La fabricación industrial de ácido fluorhídrico consiste en la reacción de fluorita (espatofluor grado ácido) con ácido sulfúrico concentrado. El ácido fluorhídrico obtenido es utilizado en la fabricación de distintos derivados fluorados. Todos estos procesos suponen la generación y el vertido de fluoruros a las aguas continentales o en su caso a las aguas marinas cuyo control es importante tanto para el medioambiente como para la salud, lo que hace que se plantee la necesidad de imponer fuertes restricciones legales a su descarga.

El tratamiento de estos efluentes industriales implica, normalmente, el paso del contaminante de un medio a otro, por lo que la deposición final de un residuo sólido en el vertedero será inevitable en la mayoría de los casos. Así, las vías de reducción del contaminante en la fuente y valorización del residuo toman cada vez más importancia en el contexto actual (Figura 2).

El desarrollo de tecnologías para la eliminación de fluoruros con recuperación de producto permite introducir el concepto de Calidad Ambiental en la gestión industrial y con ello contribuye a avanzar hacia el desarrollo sostenible.

3. TECNOLOGIAS PARA LA ELIMINACIÓN DE FLUORUROS

3.1. Precipitación química

Para la eliminación de fluoruros del agua residual, la tecnología más comúnmente utilizada es la precipitación con distintos reactivos cálcicos en forma de fluoruro cálcico (Figura 3).

Esta tecnología convencional presenta múltiples e importantes desventajas. La primera de ellas es la generación de una gran cantidad de lodos de CaF_2 con un alto contenido en agua y dado que el coste de deposición de lodos es función del volumen, esto eleva el coste de gestión del residuo. Paralelamente, puesto que la Política Comunitaria en

materia de Medioambiente impone tasas de deposición cada vez mayores, a menudo se realiza una última etapa de secado mecánico. Sin embargo, emplear esta etapa adicional no sólo aumenta los requerimientos de inversión, sino que, además introduce algunos problemas de operación en los equipos.

Debido al alto contenido en agua (60-80%) y la baja calidad del lodo obtenido (30-40% de CaF_2), la reutilización de los fluoruros en este caso se presenta como una alternativa técnica y económicamente no viable.

El exceso de reactivo cálcico necesario para llevar a cabo la neutralización/precipitación tiene una influencia importante en la composición y propiedades del producto final. Adiciones de reactivo superiores a la estequiométrica conducen a altas concentraciones de carbonato cálcico en el producto, disminuyendo la disponibilidad de Ca^{2+} y con ello la eliminación de F^- en competencia con el CO_3^{2-} . Esto reduce la pureza del producto y se presenta como principal inconveniente en el comportamiento de la precipitación [4,5].

El tamaño de partícula producido en la precipitación es otra variable cuyo estudio resulta de interés. En la formación de los precipitados se superponen dos efectos distintos: la nucleación y el desarrollo de cristales. En la precipitación de fluoruros, la velocidad de nucleación es mucho mayor que la de crecimiento como consecuencia de una elevada sobresaturación relativa, produciéndose muchos cristales de tamaño muy pequeño y siendo el precipitado formado coloidal o en el mejor de los casos pulverulento, lo que dificulta su filtrabilidad.

Se han planteado distintas alternativas con el objetivo de evitar los problemas enunciados que están basados generalmente en la optimización de las técnicas tradicionales, bien mediante la utilización de nuevos agentes de precipitación, combinando diferentes métodos de precipitación o simplemente mediante

modificaciones en la configuración de los procesos.

3.2. Procesos de Precipitación-Flotación

Se han investigado procesos que combinan precipitación y flotación, utilizándose con éxito en la industria de fabricación de semiconductores. El proceso consiste en la adición de CaCl_2 como reactivo cálcico para la formación de precipitados de fluoruro cálcico y su recuperación del agua neutralizada mediante flotación.

Los resultados obtenidos muestran que la tecnología es muy adecuada para la eliminación de fluoruros de las aguas residuales con concentraciones en el efluente inferiores a 10 mg/l, así como para la posterior separación del fluoruro precipitado mediante flotación con aire y la adición de surfactantes [6].

Sin embargo, su recuperación y posterior valorización presentan desventajas similares a las demostradas en los procesos de precipitación convencional.

3.3. Hidróxido de aluminio como adsorbente de flúor

El objetivo de este proceso es reducir el volumen de lodos y los costes de operación con respecto al tratamiento convencional mediante la adición de una cantidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que actúa simultáneamente como floculante para las partículas de CaF_2 generadas y como adsorbente de flúor.

Su ventaja radica en la posibilidad de modificación de parte del sistema convencional ya existente y en la reducción tanto del volumen total de lodos como de los costes de operación.

La reacción del reactivo cálcico y el efluente fluorado se produce en el tanque de reacción (A), dando lugar a la formación de CaF_2 de acuerdo al proceso de precipitación convencional. En el tanque (B) se produce la floculación de las partículas del fluoruro

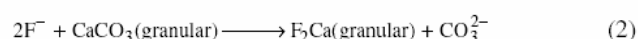
cálcico mediante $\text{Al}(\text{OH})_3$ en estado de gel, formado por neutralización de iones Al^{+3} al añadir una sal de aluminio. Posteriormente, en el decantador C sedimentan el CaF_2 y $\text{Al}(\text{OH})_3$, separándose del agua clarificada. Este procedimiento es similar al proceso convencional, sin embargo, en el nuevo procedimiento descrito, una parte del lodo decantado es recirculado al tanque de reacción D para la recuperación de una parte del aluminio. Además, el reactivo cálcico necesario para la precipitación se adiciona en la línea de recirculación [7]. La Figura 6 muestra el diagrama de flujo del proceso.

Si bien el proceso permite reducir el lodo residual generado, su recuperación no es posible debido a la dificultad de obtener un producto con una composición adecuada para su reutilización.

3.4. Reactores de lecho fijo con Carbonato Cálcico.

La utilización de reactores de lecho fijo con CaCO_3 permite la eliminación de los fluoruros con rendimientos superiores al 95%, obteniendo como producto fluoruro cálcico de una riqueza del 98% y una humedad que varía entre el 15 y el 30%.

El proceso se basa en la sustitución de los fluoruros del agua residual por el carbonato cálcico granular según la reacción:



En este caso, la sustitución de los iones carbonato por los iones fluoruro del agua residual comienza en la superficie de las partículas y avanza hacia el interior de los gránulos de carbonato cálcico que componen el lecho. En consecuencia, el tamaño y la forma de las partículas de carbonato cálcico inicial se mantiene prácticamente constante durante la reacción, mientras el carbonato cálcico se sustituye por fluoruro cálcico (Figura 4) [8].

Las aguas residuales fluoradas se recogen en un tanque donde se homogeneizan. Dicho

tanque alimenta a varios reactores en serie cada uno de los cuales contiene un lecho de carbonato cálcico granular. Inmediatamente después de la eliminación de los fluoruros del agua residual, las partículas que contienen el fluoruro cálcico purificado se extraen del reactor (Figura 5).

Algunas cuestiones aún pendientes en este proceso son la formación de grumos en el lecho [9] y la necesidad de incrementar la velocidad de conversión de la calcita [10], lo cual supone una importante desventaja cuando los caudales y concentraciones de fluoruro son muy elevados.

4. CRISTALIZACIÓN DE FLUORURO CÁLCICO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

El uso de procesos de cristalización en la industria química como técnica de purificación y como proceso de separación ha tenido una extraordinaria importancia desde un punto de vista técnico y económico.

Su principal ventaja es que en lugar del gran volumen de lodos generados en los procesos convencionales, se generan cristales de producto fluorado de pureza y tamaño adecuado que facilitan su filtrabilidad y manejo, además de aumentar su calidad y con ello su incorporación en el mercado para diversas aplicaciones.

Algunas opciones de reutilización son como materia prima para la fabricación de ácido fluorhídrico (grado de pureza requerido 90-60%), como material de relleno en hormigón (grado de pureza requerido del 60%) o como pellets de fluoroespato para fabricación de aceros (grado metalúrgico 60-80%) (Tabla 1).

La cristalización en un reactor de lecho fluidizado se presenta como una alternativa viable para el tratamiento de aguas industriales fluoradas con recuperación de producto. El proceso está basado en la cristalización de fluoruro cálcico sobre granos de arena en

un reactor de lecho fluidizado.

La química del proceso es similar a la precipitación convencional. Por adición de una sal de calcio (hidróxido cálcico o cloruro cálcico) a la corriente de aguas fluoradas, se sobrepasa la solubilidad del fluoruro cálcico y éste precipita sobre los granos de arena.

La mayor diferencia con la precipitación convencional es que en el reactor de lecho fluidizado la cristalización se produce sobre la superficie de los granos de arena en vez de en la fase líquida [11]. De este modo, el reactor de lecho fluidizado presenta una elevada área superficial ($3000-10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$).

El reactor consiste en una columna parcialmente llena con arena de tamaño comprendido entre 0,2 y 0,3 mm. Las aguas fluoradas son alimentadas en dirección ascendente a través de la columna a una velocidad tal que permita la fluidización del lecho de arena y se evite de esta forma la cementación de los granos (Figura 7).

Simultáneamente a la precipitación nucleada (precipitación sobre la superficie de la arena) tiene lugar la precipitación discreta (precipitación en la fase líquida) (Figura 8). El resultado de dicha precipitación discreta es la formación de partículas CaF_2 de tamaño muy pequeño (finos) que constituyen junto con los fluoruros no reaccionados la fracción que no es posible recuperar y que disminuye el rendimiento del proceso.

Durante la operación, los granos de arena aumentan su tamaño disminuyendo la superficie disponible para la precipitación y siendo necesaria la sustitución del material de siembra, a la vez que los de mayor tamaño son extraídos por el fondo del reactor. Los pellets de fluoruro cálcico obtenido presentan unas características de humedad y composición (Tabla 2) adecuadas para su recuperación y posterior utilización en distintas aplicaciones industriales.

Las variables más importantes del proceso son:

Control de pH: El control del pH normalmente no es necesario, puesto que la

cristalización del fluoruro cálcico puede llevarse a cabo en el intervalo de pH entre 2 y 14. Sin embargo, en ocasiones, este pH permite el control de la cocristalización de otros componentes.

Exceso de reactivo cálcico: En la práctica un exceso del 10% de reactivo calcico con respecto al estequiométrico es requerido en el proceso para obtener bajas concentraciones de fluoruro [12].

Sobresaturación: Fijada la concentración de reactivo cálcico, el grado de sobresaturación depende sólo de la concentración de fluoruro en el agua residual. La concentración de fluoruro en el fondo del reactor debe ser mantenida por debajo de un valor crítico con el fin de prevenir la precipitación discreta. En la práctica, es necesario trabajar con concentración de fluoruro a la entrada del reactor por debajo de 150 mg/l [12]. Esta concentración es obtenida en el reactor por la correcta selección de la relación de circulación, independientemente de la concentración de fluoruro en el agua residual.

Carga hidráulica en el reactor: La carga hidráulica es la velocidad del líquido sobrenadante en el reactor. Esta carga hidráulica debe ser seleccionada de modo que el lecho esté fluidizado. Un incremento de carga hidráulica dará lugar a un incremento de la precipitación discreta. En la práctica, se han obtenido buenos resultados para una carga hidráulica con valores en el intervalo de 40-75 m/h [11].

Desde el punto de vista de operación, se requiere en esta un mayor control que en el proceso de precipitación tradicional que puede ser aproximado a un reactor químico en el que se debe controlar la cinética de reacción y la forma de contacto. Por el contrario, en la cristalización aumenta el número de variables a controlar: la distribución del tamaño del cristal, la sobresaturación, las interacciones entre las cinéticas de nucleación y crecimiento y la fluidodinámica del proceso.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se realiza una revisión de las distintas tecnologías disponibles para la eliminación de fluoruros de aguas residuales industriales que incluyen la precipitación química, adsorción, flotación, tecnologías basadas en la optimización del tratamiento convencional mediante configuraciones de proceso que permiten ahorro de costes y mejores rendimientos, utilización de reactores de lecho fijo con carbonato cálcico y tecnologías basadas en procesos de cristalización.

Considerando los beneficios económicos y ambientales derivados de la recuperación y reutilización de los fluoruros presentes en las aguas residuales industriales, los procesos de cristalización se presentan como una de las mejores tecnologías disponibles.

Concretamente la cristalización en lecho fluidizado permite reducir la concentración de fluoruros por debajo de los valores límite de emisión, a la vez que la obtención de un producto reutilizable como materia prima en la producción de ácido fluorhídrico y derivados fluorados.

La cristalización en lecho fluidizado integra un proceso de alta eficacia con la economía y la protección del medioambiente, contribuyendo de esta forma al desarrollo sostenible.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rodríguez, J. J., Irabien, J. A., Los residuos peligrosos: caracterización, tratamiento y gestión, Manuales científico-técnicos, Ed. Síntesis, 1999.
- [2] OJ (1996) Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control. Official Journal of the European Communities OJ No L257.10.10.1996, p. 26.
- [3] LEY 16/2002, de 1 de Julio, de prevención y control integrados de la contaminación.

BOE No 157. 2.7. 2002, p. 23910.

[4] Aldaco, R.; Irabien A. Neutralization of fluoride wastewater with product recovery: calcium reagents behaviour. 4th European Congress of Chemical Engineering (ECCE-4), Granada 2003.

[5] Aldaco, R.; Irabien A. Removal fluoride from industrial wastewater. 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha 2002, Vol 5, pp. 167-168.

[6] Jane Huang, C.; Liu, J. C. Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. Water Research, 1999. Vol. 33, No. 16, pp. 3403-3412.

[7] Toyoda, A.; Taira, T. New method for treating fluorine wastewater to reduce sludge and running costs. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2002. vol 13 n°3, pp. 305-309.

[8] Sato, S.; Hitotsuyanagi, N.; Yabe, K. Practical application of fluoride recovery and processing technology to existing waste water treatment systems. Water and Chemical Sessions: 14th Semiconductor Publication, 1995. pp. 131-152.

[9] Yang, M.; Hashimoto, T.; Hoshi, N.; Myoga, H. Fluoride Removal in a fixed bed Packed with granular calcite. Water Research, 1999. Vol. 33, No. 16, pp. 3395-3402.

[10] Yang, Z.; Smith, R. W. Reaction of CaO, Ca(OH)₂ and CaCO₃ with dilute fluoride streams. Light metals 1990. pp. 305-308.

[11] Giesen, A.; Zhang, E. H. C.; Chang, S. Fluoride Removal at low cost. European Semiconductor, 1998. Vol. 20, No. 4, pp. 103-105.

[12] Aldaco, R.; Irabien, A. y Luis, P. Fluidized bed reactor for fluoride removal. Chemical Engineering Journal. Elsevier, Science Direct. Disponible on-line <http://www.sciencedirect.com/science>.

Tabla 1. Grados de CaF_2 comercial.

Composición	Grados CaF_2		
	Grado Ácido	Grado Cerámico	Grado Metálico
CaF_2 (%)	97 min	85-97 min	60-85 min
SiO_2 (%)	1 max	2,5-3,0 max	
		CaCO_3 1-1,5 max	
Otros (%)	S (sulfuros) 0,05	F_2O_3 0,12 max	
		Pb, Zn Trazas	

Tabla 2. Comparación de productos de cristalización y precipitación [11].

	Cristalización	Precipitación
Morfología	Pellets 0.8-1 mm	Lodo
Humedad (%)	1-5 %	70-80 %
Siembra (%)	< 5 %	
F_2Ca (%)	90-98 %	20-30%



Figura 1. Estrategia de gestión ambiental 3R.

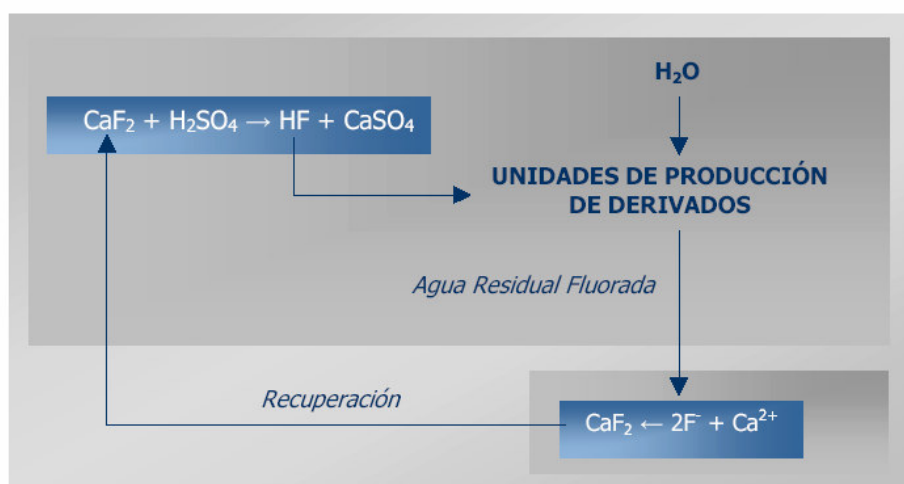


Figura 2. Gestión ambiental de efluentes industriales fluorados en la industria de fabricación de HF y derivados fluorados



Figura 3. Proceso de precipitación convencional

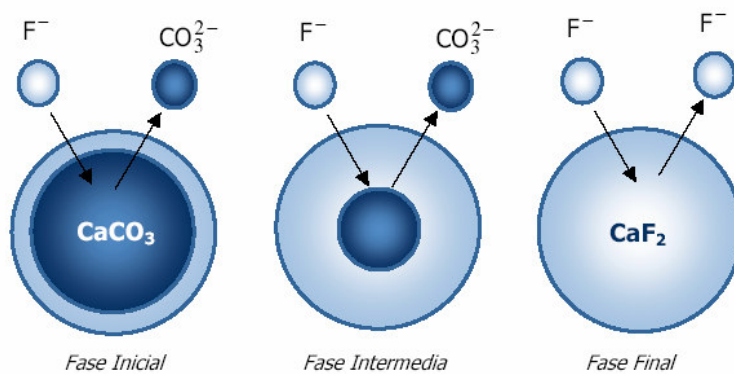


Figura 4. Esquema del progreso de reacción con Carbonato Cálcico

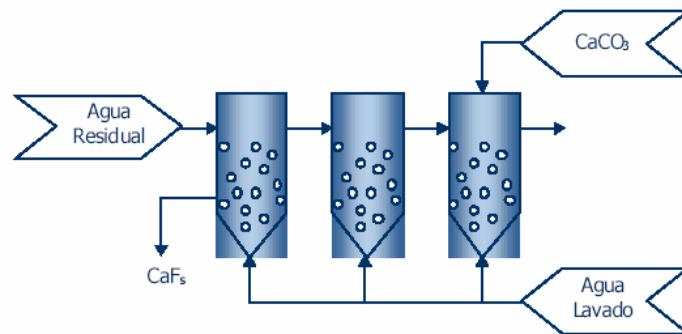


Figura 5. Configuración básica de recuperación de Fluoruro en lecho de carbonato cálcico

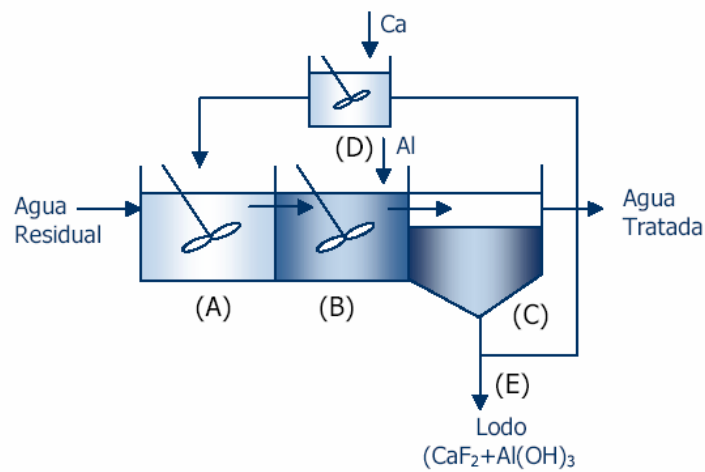


Figura 6. Configuración básica de recuperación de Fluoruro Con Al(OH)_3 como adsorbente

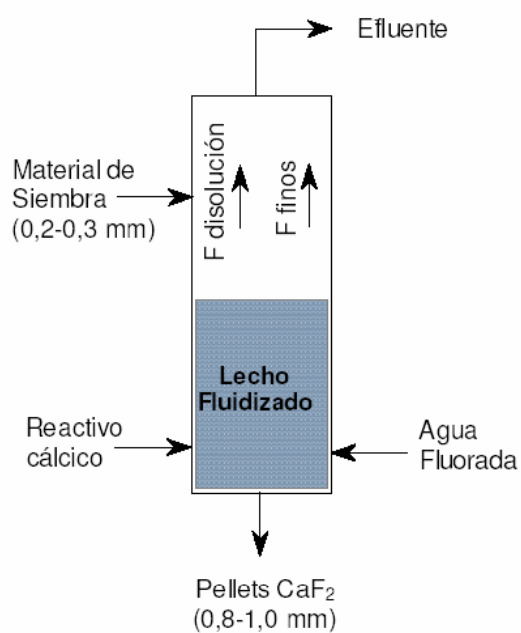


Figura 7. Reactor de Lecho fluidizado.

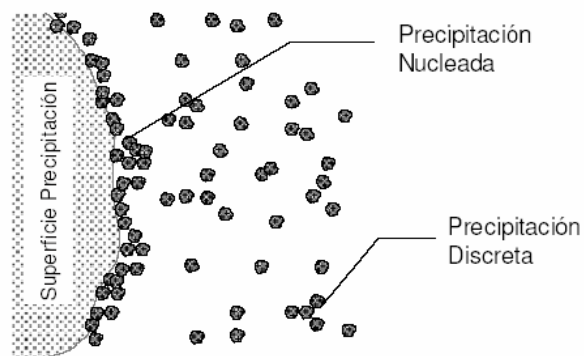


Figura 8. Precipitación nucleada y discreta

A.6. PLANTA PILOTO PARA LA RECUPERACIÓN DE FLUORUROS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE CRISTALIZACIÓN EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

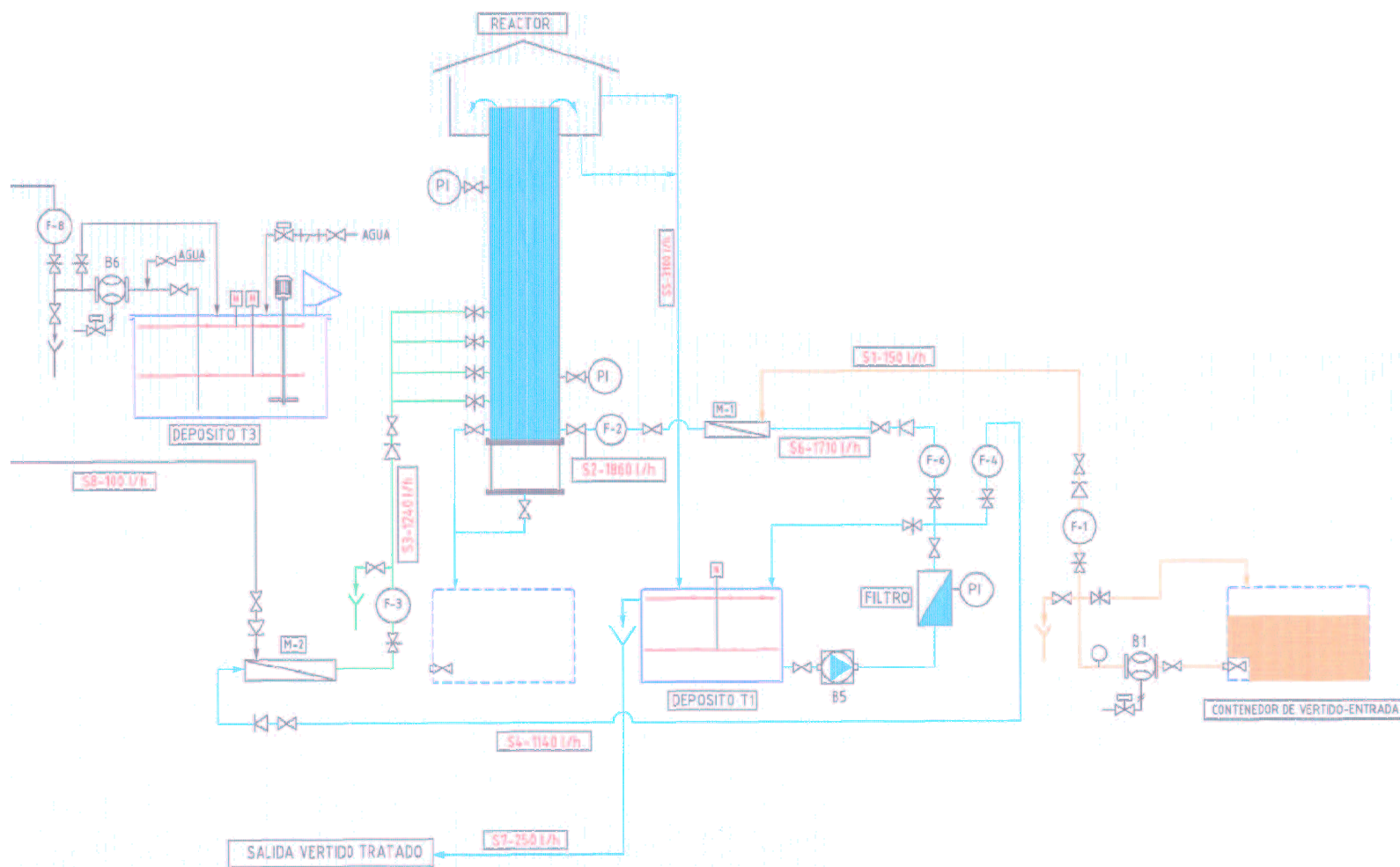


Figura A.6.1. Diseño conceptual de la planta piloto industrial para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros con recuperación de producto mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado.



Figura A.6.2. Diseño de ingeniería de la planta piloto industrial para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros con recuperación de producto mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado.