

Universidad de Huelva

Departamento de Física Aplicada



Caracterización y valorización de residuos generados en la industria de producción de dióxido de titanio

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Manuel Jesús Gázquez González

Fecha de lectura: 9 de julio de 2010

Bajo la dirección de los doctores:

Juan Pedro Bolívar Raya y Federico Vaca Galán

Huelva, 2011

ISBN: 978-84-15147-56-5

D.L.: H 84 - 2011



DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA
GRUPO FRYMA
UNIVERSIDAD DE HUELVA



CARACTERIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE RESIDUOS GENERADOS EN LA INDUSTRIA DE PRODUCCIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO

Memoria presentada para optar al **Grado de Doctor** por la Universidad de Huelva por el
Licenciado en Ciencias Físicas:

Manuel Jesús Gázquez González

DIRECTORES:

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya

Catedrático de Universidad, I.P. del grupo FRYMA
Departamento de Física aplicada, Universidad de Huelva

Dr. Federico Vaca Galán

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Física Aplicada, Universidad de Huelva

**A mi mujer Loli
y a mi sobrino Pepe.**

AGRADECIMIENTOS

Una vez se ha completado el trabajo y como dice el refrán, “es de bien nacidos el ser agradecido”, es momento de recordar y reconocer la labor de las personas que han colaborado, de una forma u otra, en la elaboración de esta tesis doctoral.

En primer lugar agradecer sinceramente a mis directores, el Dr Juan Pedro Bolívar Raya y el Dr Federico Vaca Galán la oportunidad dada, su infinita paciencia y, sobre todo, la confianza mostrada en mi persona desde el primer momento para llevar a cabo esta tesis doctoral dentro de una temática apasionante, el tratamiento de residuos. Su valía como investigadores está fuera de toda duda y suficientemente demostrada. Pero además, quisiera destacar en su faceta personal la dedicación y trabajo que comparten con todos sus doctorandos, entre los que he tenido la suerte y el enorme privilegio de estar estos tres años. También mi gratitud más sincera al Dr Mariano Crespo por ponerme en contacto con el grupo de Física de las Radiaciones y el Medio Ambiente siendo posible la realización de esta tesis doctoral.

A Tioxide Group y más concretamente a su filial en España Tioxide-Europe S.L., situada en Huelva. A personas como Steve Jones, Alberto Ramos, Carlos Mojarro y, en especial Antonio Diago y Blanca Rubio quienes en todo momento han estado ahí, resolviendo pacientemente todas mis consultas, contestándome siempre con la máxima diligencia y amabilidad y sin cuyo apoyo e implicación, este trabajo nunca hubiera sido posible. Animarles también a que sigan con su política ejemplar de respeto al Medio Ambiente, porque son referencia en este campo para otras empresas de Huelva.

Al departamento de Física Aplicada II de la Universidad de Sevilla y más concretamente a su investigador principal el Dr Rafael García-Tenorio García-Balmaseda y a los compañeros que allí trabajan, en especial a Juan Mantero.

A mis compañeros de sala que ya se fueron como Paqui, Jacobo y Ramona, los cuales contribuyeron a hacer mi trabajo más fácil en mis primeros pasos en el departamento de física. Y como no, a los que aún comparten conmigo esa sala día a día. Mi amiga Almudena, trabajadora y buena persona donde las haya, agradecerle los ánimos dados cuando las cosas no iban bien y decirle que no pierda nunca la ilusión por la investigación. A mi amiga Amparo, persona tranquila y reflexiva, siempre dispuesta a ayudar a sus compañeros por muy difícil que sea la cuestión planteada. Agradecer también al Dr. Fernando Mosqueda, amigo y socio en la aventura empresarial que hemos iniciado, sus palabras de ánimo y el apoyo brindado en estos 3 años. A Ana García

Trapote que nos dejó por motivos laborales, pero que sigue en el corazón de todos los de la sala. Al Dr. Daniel Domínguez, que como buen ciclista, es un ejemplo de persona perseverante y sacrificada, por las facilidades prestadas al detallarme todos los “trámites administrativos” a seguir, para la lectura de esta tesis. A Fany, amiga y compañera que lleva poco con nosotros en el departamento, pero que ha sabido encajar perfectamente dentro del grupo, quedándole por delante un camino muy bonito en el apasionante mundo de la investigación. Al Dr. Luis Acosta con el que comparto ciertos gustos musicales. A las nuevas incorporaciones del grupo, Sara y Estela, que tengan paciencia y mucho ánimo. A Israel con el que quizás no haya coincidido mucho por estar en salas distintas, pero también me ha sabido responder a cuestiones técnicas. Y como no, a todos los miembros del grupo FRYMA como, Juan Luis Aguado, Enrique Gutierrez, Jesús González y Antonio Gómez. Y como no, a nuestra administrativa Yolanda, por tener tanta paciencia con nuestros interminables “papeleos”.

Además a mi amigo Antonio Padilla, agradecerle profundamente la ayuda prestada en el trabajo de laboratorio llevado a cabo en esta tesis, solucionando con diligencia todos los problemas de logística que se han ido presentando a la hora de llevar a cabo los ensayos. Ten en cuenta “Padi”, que para nosotros los doctorandos eres una pieza fundamental y que gracias a tu inestimable ayuda, muchas tesis han salido y seguirán saliendo adelante. A nuestra amiga Águeda Frigolet que compartió con nosotros algún tiempo de laboratorio, prestando una inestimable ayuda.

Por último, pero no por ello menos importante a Rafa Lozano, al que personalmente considero no solo mi amigo, sino uno más de mi familia. Gracias Rafa por todo lo vivido en este último año y medio siendo compañeros de piso, porque ha sido muy cómodo y agradable compartir contigo esta experiencia. Además, yo sé que tú terminarás el estudio de los “famosos filtros”.

Llegados a este punto hay que recordar a la familia. Todos sabemos que la familia juega un papel muy importante en cualquier proyecto de envergadura que se pretenda llevar a cabo. En mi caso, esto es rigurosamente cierto y por ello quiero dedicar esta tesis, en gran parte a ellos.

En primer lugar quiero dar las gracias de manera especial a mi tía Manoli, a mi tío Mariano y a mi prima Vanesa por las atenciones prestadas durante el año y medio que he permanecido en su casa, dándome todas las facilidades y comodidades posibles. Agradecer también a mi familia en general, a mis suegros Eustaquio y Milagros, a mis tíos, tías, primos, primas y amigos por su continuo apoyo para no caer en el desánimo.

A mi hermana Miriam, mi cuñado Jose Angel y de manera especial a la alegría de la casa en estos momentos, mi sobrino Pepe, que con apenas un año, ya da muestras de

su inteligencia y sobre todo de su afán investigador. A mi abuela Dolores y a mis padres Manolo y Dolores, quienes me han animado siempre y han tenido en mí una confianza ilimitada, incluso cuando yo mismo he dudado de mis posibilidades para poder sacar adelante este trabajo, esperando que se sientan orgullosos de su hijo.

Y por supuesto, a mi mujer Loli, la persona más importante de mi vida, por saber comprender que la investigación necesita dedicación. Por ello, quiero que se sienta parte fundamental de este trabajo, porque gracias a su apoyo, ayuda, comprensión y el amor que me entrega cada día, he podido terminar esta tesis.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
Introducción	1
 CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE.....	6
2.1. Valorización de residuos	6
2.2. Objetivos	10
2.3. Descripción del proceso industrial de producción de dióxido de titanio.....	12
2.3.1. Introducción	12
2.3.2. Proceso industrial.....	15
 CAPÍTULO 3. MATERIALES Y METODOS	29
3.1. Técnicas de medida	30
3.1.1. Granulometría	30
3.1.2. Técnicas basadas en rayos-X	32
3.1.2.1. Difracción de rayos-X	33
3.1.2.2. Fluorescencia de rayos-X.....	36
3.1.3. ICP-MS	38
3.1.4. ICP-OES	41
3.1.5. Microscopía electrónica de barrido	42
3.1.6. Métodos radiométricos	45
3.1.6.1. Espectrometría gamma	45
3.1.6.2. Espectrometría alfa	47
3.2. Diseño y realización de muestreo	49
3.3. Pretratamiento de muestras	56
3.3.1. Granulometría	59
3.3.2. ICP-MS; ICP-OES	60
3.3.3. Fluorescencia de rayos-X.....	60
3.3.4. Difracción de rayos-X.....	61

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido.....	61
3.3.6. Espectrometría gamma	61
3.3.7. Espectrometría alfa	61
3.3.7.1. Autodeposición del polonio	62
3.3.7.2. Método de extracción del torio y del uranio	62
3.3.8. Método de lixiviación. Test TCLP.....	64
 CAPÍTULO 4. BALANCE DE METALES.....	67
4.1. Niveles de concentración	68
4.2. Flujo de materia	71
4.3. Balance de metales	77
4.3.1. Balance de Fe, Co, Ni y Cr	82
4.3.1.1. Aporte de metales en el proceso de digestión.....	82
4.3.1.2. Metales en la línea de producción	86
4.3.1.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.....	86
4.3.2. Balance de Mg, Ca, Sr y Mn	87
4.3.2.1. Aporte de metales en el proceso de digestión.....	89
4.3.2.2. Metales en la línea de producción	92
4.3.2.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.....	92
4.3.3. Balance de V, Zr, Zn y Cd	96
4.3.3.1. Aporte de metales en el proceso de digestión.....	96
4.3.3.2. Metales en la línea de producción	98
4.3.3.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.....	98
4.3.4. Balance de Si, Al, Pb y As	100
4.3.4.1. Aporte de metales en el proceso de digestión.....	100
4.3.4.2. Metales en la línea de producción	101
4.3.4.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.....	103
4.3.5. Balance de dióxido de titanio	105
4.3.5.1. Aporte de dióxido de titanio en la digestión.....	105
4.3.5.2. TiO ₂ en la línea de producción.....	107
4.3.5.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.....	107
4.4. Factor de concentración.....	109

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y RADIATIVA DE MATERIAS PRIMAS Y SUBPRODUCTOS	113
5.1 Caracterización físico-química.....	114
5.1.1. Composición mineralógica	114
5.1.2. Fluorescencia de rayos –X	119
5.1.3. Elementos traza.....	124
5.1.4. Granulometría	129
5.1.5. Microscopía electrónica de barrido	133
5.1.5.1. Ilmenita	133
5.1.5.2. Slag	134
5.1.5.3. Caparrosa	136
5.1.5.4. Monohidrato	137
5.1.5.5. Yeso rojo.....	138
5.1.5.6. Lodo.....	139
5.1.6 Niveles de radiactividad natural.....	141
5.2. Evaluación radiológica.....	142
5.2.1. Análisis de resultados.....	144
5.2.2. Evaluación radiológica de materiales.....	148
5.2.3. Balance de radionucleidos	151
 CAPÍTULO 6. VALORIZACIÓN DE RESIDUOS	 155
6.1. Aditivo en la fabricación del cemento Portland.....	156
6.1.1. Introducción	157
6.1.2. Justificación de la aplicación	162
6.1.3. Pruebas realizadas.....	163
6.1.3.1. Análisis de materiales.....	163
6.1.3.2. Elaboración de mezclas	168
6.1.3.3. Ensayos de consistencia normal.....	168
6.1.3.4. Cálculo del tiempo de fraguado	169
6.1.3.5. Ensayo de estabilidad en volumen.....	171
6.1.3.6. Ensayo de calorimetría.....	173
6.1.3.7. Ensayos de resistencia mecánica	176
6.1.3.8. Retracción al secado en morteros.....	179

6.1.3.9. Difracción por rayos-X de las mezclas realizadas	180
6.1.3.10. Caracterización microestructural	181
6.1.4. Implicaciones medioambientales	184
6.1.5 Estudio radiológico de materiales	185
6.2 Material aislante.....	189
6.2.1. Legislación	190
6.2.1.1. Reacción al fuego	191
6.2.1.2. Resistencia al fuego	193
6.2.2. Ensayos realizados.....	196
6.2.3. Montaje experimental y resultados	198
6.2.4. Estudio Radiológico de materiales	207
 CAPÍTULO 7. RESUMEN Y CONCLUSIONES	 211
Conclusiones.....	211
 CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA	 217

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas la sociedad ha ido tomando cada vez mayor conciencia en materia medioambiental, tratando de conseguir el equilibrio entre el desarrollo económico, social y ambiental, pilares fundamentales del desarrollo sostenible. Los programas de sostenibilidad implican una serie de acciones encaminadas, entre otras, a la reducción, reciclaje y reutilización de los residuos. Las mejoras tecnológicas, el uso racional de los recursos naturales, la optimización en el gasto de materia prima y el ahorro en el consumo de energía traen como consecuencia la disminución en la generación de residuos. Por ello, es fundamental que las empresas y las administraciones sigan tomando conciencia de los aspectos ligados a la minimización y tratamiento de residuos, vertidos y emisiones, consiguiendo, además de cumplir con las correspondientes normativas, originar una importante reducción de costes.

Se trata, por tanto, de aplicar prácticas en materia de residuos compatibles con la conservación del medio ambiente, seleccionando en cada caso los tratamientos y tecnologías más adecuadas desde el punto de vista ambiental y económico. La política de gestión de residuos adoptada por la industria, debe ir encaminada a respetar el principio

de jerarquía establecido por la normativa: reducción, reutilización y reciclado, denominada ley de las tres “R”.

Estos principios deberían conducir a las empresas e instituciones a tomar medidas para reducir en origen la carga contaminante de los residuos, disminuir la cantidad generada, seleccionar los tratamientos adecuados, fomentar el reciclado de materiales y, por último, anteponer la valorización de éstos frente a su eliminación. Además, los beneficios ambientales que ofrece una correcta valorización de los residuos en ciertos sectores industriales, constituyen una excelente alternativa ante la gestión de los mismos. Por ello, la valorización debe abordarse desde una perspectiva dinámica y totalmente compatible con el desarrollo sostenible.

En esta memoria de tesis, realizada en el seno del grupo de investigación FRYMA (Física de Radiaciones y Medio Ambiente), se recoge la elaboración de un trabajo nacido con espíritu ambicioso e innovador. La idea fundamental de este estudio es la valorización de dos residuos industriales, actualmente destinados a vertedero y que pueden tener un uso comercial. La consecución de este objetivo permite evitar o disminuir, en la medida de lo posible, el consumo de materias primas en otros procesos industriales, contribuyendo al cada vez más importante desarrollo sostenible.

Cabe destacar el carácter novedoso de este trabajo debido fundamentalmente a dos características, por un lado involucra a la única industria de producción de dióxido de titanio existente en España, y por otro, porque se trata de una industria NORM (Naturally Occurring Radioactive Material), donde los co-productos y residuos obtenidos en el proceso industrial quedan enriquecidos en radionucleidos naturales de la serie del torio y del uranio.

Otro de los retos planteados con este trabajo ha sido tratar de desterrar la connotación negativa asociada a la palabra residuo, viendo en ellos la posibilidad de ser reutilizados como materia prima en determinadas industrias. Este hecho llevaría asociado tanto un ahorro de materiales y evitaría la disposición final en vertederos, con la consecuente disminución de costes económicos y medioambientales asociados.

La realización de esta tesis ha precisado de la puesta a punto y desarrollo de un protocolo de actuación adecuado con el objetivo de llevar a cabo una correcta caracterización y posterior valorización de los residuos objeto de estudio. Para ello, en primer lugar, en el capítulo 2 se ha realizado una revisión del estado actual del concepto de valorización así como el estudio de la legislación vigente en materia de residuos. Además, se han propuesto los objetivos a cumplir dentro de esta tesis y por último se ha realizado una completa y exhaustiva descripción del proceso industrial de obtención de dióxido de titanio.

En el capítulo 3, se han resumido las técnicas de medidas empleadas para la caracterización de los materiales. También, se detallan los dos muestreos realizados en la industria, así como el pre-tratamiento realizado a las diferentes muestras. La mayoría de las muestras recogidas presentan una gran complejidad, son compuestos químicos procedentes de un proceso industrial. Así, la realización correcta del pre-tratamiento es esencial. En función de las diferentes técnicas de medida utilizadas, se trataría de realizar una buena adecuación de las mismas para garantizar la máxima fiabilidad en nuestros resultados.

En el capítulo 4 se llevará a cabo el estudio del flujo y balance de diversos elementos metálicos a lo largo de las diferentes etapas del proceso industrial. Con ello, se tratará de identificar posibles puntos de acumulación de metales así como las salidas de los mismos asociadas a co-productos y residuos en el proceso, además de las emisiones directas al medio ambiente. Por otro lado, se prestará especial atención al balance de titanio a lo largo del proceso industrial, producto final de la industria estudiada.

En el capítulo 5, se realizará una caracterización desde el punto de vista físico-químico y radiológico de las materias primas empleadas (ilmenita y slag) y los sub-productos obtenidos (co-productos y residuos), recogidos en el segundo muestreo efectuado. Para ello se analizarán los elementos mayoritarios (FRX), elementos traza (ICP-MS e ICP-OES), mineralogía (DRX), morfología (MEB) y granulometría. Por último, como estamos estudiando una industria NORM, es fundamental la caracterización radiológica de las muestras, por ello se han realizado análisis por espectrometría alfa y gamma.

Una vez se han caracterizado los residuos, en el capítulo 6 se identificarán y desarrollarán tecnologías con objeto de encontrar aplicaciones de estos residuos con interés comercial y para ello se realizaron diferentes ensayos ajustados a norma, analizando la viabilidad técnica y comercial para los nuevos materiales obtenidos. Los dos campos de aplicación desarrollados han sido, por una parte como aditivo (lodo) y como sustituto del yeso natural (yeso roto), en la industria del cemento. Por otro lado como material aislante contra el fuego. Éste último proceso de valorización, necesita desarrollarse en profundidad con nuevos ensayos.

En el capítulo 7 se presentarán las conclusiones más importantes obtenidas en esta memoria de tesis.

Finalmente en el capítulo 8 se presentará la bibliografía utilizada para llevar a cabo esta investigación.

Capítulo 2

Estado del arte

En este segundo capítulo se va a proceder en primer lugar, a la revisión de la legislación que actualmente está en vigor relacionada con la clasificación de los residuos y con el concepto de valorización, para tener una visión general de las normas existentes en la actualidad, tanto a nivel europeo como a nivel español y regional.

En segundo lugar, se plantearán de forma clara y concisa los objetivos propuestos en esta tesis doctoral, desarrollando para ello una metodología para la caracterización y posterior valorización de los residuos inorgánicos, con objeto que pueda ser usada en otros casos similares.

Por último, en el tercer apartado, se realizará una pormenorizada descripción del proceso industrial de obtención de dióxido de titanio en la fábrica Huntsman-Tioxide S.L., situada en el término municipal de Palos de la Frontera, Huelva. Además, se explicará de forma genérica y resumida, las diferentes utilidades que presenta actualmente el dióxido

de titanio, con presencia en mercados tan dispares como pinturas, plásticos, alimentación etc.

2.1 VALORIZACIÓN DE RESIDUOS.

La generación de residuos ha sido un hecho consustancial a la existencia del hombre sobre la tierra. La diferencia entre la situación actual y los tiempos pasados radica primordialmente en que antes de la revolución industrial del siglo XIX, tanto el volumen como las características físico-químicas de los residuos eran fácilmente asimilados por la naturaleza. Por el contrario, en la actualidad el proceso se ha acelerado y los residuos se han convertido en un serio problema para el mantenimiento sostenible de la biosfera.

Cualquier proceso que requiera el uso de materias primas y aplique transformaciones físicas y/o químicas para obtener un nuevo producto, genera residuos en relación a la cantidad de materia prima entrante en el proceso. Por ello, los residuos son la consecuencia de las actividades humanas en su más amplio sentido (productivas, domésticas, etc.). Estas actividades generan cambios sustanciales en el medio ambiente y provocan alteraciones del mismo cuyos efectos en algunos casos son difíciles de pronosticar.

Por tanto, la pregunta central en relación a esta problemática sería, ¿qué hacemos con los residuos? Tanto en el caso de que haya, que sean tratados para después ser almacenados o reutilizados, como en el caso de anticiparse y no producirlos, alternativa no siempre posible, es necesario buscar una respuesta a la pregunta anterior que permita el desarrollo sostenible de nuestra sociedad. A modo de ejemplo, en la tabla 2.1 se muestra, con datos recogidos del Instituto Nacional de Estadística, la evolución de los residuos industriales en España y Andalucía desde el año 2002 al 2007.

Año	ESPAÑA			ANDALUCÍA		
	No peligrosos	Peligrosos	TOTAL	No peligrosos	Peligrosos	TOTAL
2002	57464734	1575538	59040272	3911094	252346	4163440
2003	57404557	2145411	59549968	5767648	251957	6019605
2004	54261461	1970360	56231821	6552449	254489	6806938
2005	58157360	2227894	60385254	5133963	242826	5376789
2006	57122133	2131629	59253762	4166783	170835	4337618
2007	58530051	2162614	60692665	4415223	225168	4640391

Tabla 2.1. Residuos generados en el sector industrial (t). Fuente INE

En dicha tabla se puede ver como Andalucía, a partir del año 2004, ha ido reduciendo la cantidad total de residuos generados en torno al 20 %. En España, por el contrario, la cantidad de residuos industriales totales no ha variado excesivamente desde el año 2004. En la tabla 2.1 podemos ver como en el año 2007 ha aumentado de nuevo la cantidad total de residuos industriales, tanto a nivel nacional como regional. Por último, podemos ver como en Andalucía la cantidad de residuos peligrosos ha aumentado un 30 % respecto a 2006.

Actualmente, no existe ninguna autoridad política con capacidad para imponer sus criterios por encima de los intereses nacionales en cuestiones relacionadas con el medio ambiente. La proliferación de instrumentos al servicio de políticas de desarrollo sostenible ha evolucionado y madurado en los últimos años en el plano internacional. Por ejemplo, desde la Conferencia de Estocolmo en 1972, donde se destacaba que “los Estados deben velar para que las organizaciones internacionales jueguen un papel coordinado, eficaz y dinámico para la preservación y mejora del medio ambiente”, hasta las más recientes en Río de Janeiro en 1992 o Johannesburgo en 2002.

La directiva 75/442/CE, en su Artículo 1º, define residuo como *“Cualquier sustancia u objeto del cual se desprenda su poseedor o tenga obligación de desprenderse en virtud de las disposiciones nacionales en vigor”*. Mientras, en España no fue hasta las modificaciones introducidas por el Real Decreto Legislativo 1163/1986 en la Ley 42/1975, de 19 de Noviembre, *“sobre desechos y residuos sólidos urbanos”*, cuando se contempla el concepto legal de residuo. Aunque la Ley española era competente sobre los residuos industriales, no regulaba su gestión, ni establecía base alguna para su desarrollo reglamentario. Por ello, hasta mediados de la década de los 80 no se contó con una legislación específica sobre esta materia.

Por lo tanto, en España la gestión de residuos tóxicos y peligrosos (RTPs) no ha existido prácticamente hasta el momento de promulgar la Ley 20/1986 de 14 de Mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos (BOE, 1986), pudiendo afirmarse que antes de esta ley más del 85 % de este tipo de residuos eran eliminados incontroladamente. Esta ley venía a establecer el régimen jurídico básico necesario para garantizar, en la producción y gestión de residuos tóxicos y peligrosos, la protección de la salud humana, la defensa del medio ambiente y la preservación de los recursos naturales. Así se recoge en su artículo primero, dando una lista de sustancias o materias tóxicas o peligrosas.

En lo que respecta a la industria objeto de estudio, producción de dióxido de titanio, a raíz de la aprobación de la Orden de 28 de julio de 1989 *“para la prevención de la contaminación producida por los residuos procedentes de la industria de dióxido de titanio”*, se prohibieron los vertidos de los efluentes ácidos. Además, se aprueba la Orden

de 18 de abril de 1991, *“por la que se establecen normas para reducir la contaminación producida por los residuos de la industria de dióxido de titanio”*.

Más tarde, la Directiva 91/156/CE considera que la eficacia en la gestión de los residuos pasa por disponer de una terminología y definición de residuos común. Esta directiva define residuo de la siguiente forma: *“cualquier sustancia u objeto perteneciente a una de las categorías del anexo y del cual su poseedor se desprenda o del que tenga la intención o la obligación de desprenderse”*.

El 20 de diciembre de 1993 se aprueba la Decisión de la Comisión 94/3/CE, por la cual se establece una lista de residuos de conformidad con la letra a) del artículo 1º de la Directiva 75/442/CE del Consejo, relativa a los residuos, naciendo así el Catálogo Europeo de Residuos, CER. Esta primera lista de residuos tiene la intención de ser completa, pero no exhaustiva, adaptándose a la variabilidad y amplitud de aspectos caracterizadores de los residuos, dejando que su actualización vaya ligada al progreso científico y técnico.

El 22 de diciembre de 1994 se aprueba la Decisión de la Comisión 94/904/CE, estableciéndose una lista de residuos peligrosos en virtud del apartado 4 del artículo 1 de la Directiva 91/689/CE del Consejo relativa a los residuos peligrosos, naciendo los códigos CER, compuestos por 6 dígitos para clasificar dichos residuos. Sin embargo, la publicación de la Decisión de la Comisión 2000/532/CE, de 3 de mayo, modificada por las Decisiones de la Comisión, 2001/118/CE, de 16 de enero, y 2001/119, de 22 de enero, por la Decisión del Consejo 2001/573, de 23 de julio, establece una nueva Lista Europea de Residuos (LER) única, donde se han integrado la lista de residuos peligrosos, señalados con asterisco (*), prevista en la Decisión 94/904/CE y el catálogo europeo de residuos de la Decisión 94/3/CE.

En lo referente a España, la Ley 10/1998, de 21 de abril de Residuos tiene por objeto prevenir la producción de residuos, establecer el régimen jurídico de su producción, gestión y fomentando por este orden su reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización. Además, adopta la definición de residuo dada por la Directiva 91/156/CE y realiza una clasificación global de los mismos agrupándolos, por una parte residuos urbanos (incluye los no peligrosos y los inertes) y por otra parte los peligrosos. Esta Ley deroga la Ley 42/1975 19 de noviembre, sobre *“Desechos y Residuos Sólidos Urbanos”*. A su vez también deroga la Ley 20/1986, 14 de mayo, *“Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos”*, en sus artículos 50, 51 y 56 del Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, aprobado mediante Real Decreto 833/1988. Los restantes artículos del citado Reglamento y el Real Decreto 952/1997, continúan vigentes en la medida en que no se opongan a lo establecido en la Ley 10/1998.

Dicha ley establece la definición de residuos peligrosos como; *“aquellos que figuren en la lista de residuos peligrosos, aprobada en el Real Decreto 952/1997, así como los recipientes y envases que los hayan contenido. Los que hayan sido calificados como peligrosos por la normativa comunitaria y los que pueda aprobar el Gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en convenios internacionales de los que España sea parte”*. Cabe mencionar que las características de peligrosidad recogidas en el código H, del anteriormente mencionado R.D. 952/1997, se determinan a partir de los métodos de caracterización que se proporcionan en la Orden Ministerial de 13 de Octubre (BOE, 1989). En concreto se refieren a la determinación de la inflamabilidad, corrosividad, reactividad, cualidad de cancerígeno, mutagénico o teratogénico y toxicidad.

Hasta la entrada en vigor de la Orden MAM/304/2002, donde se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. Los residuos peligrosos se identificaban a través de un código de seis cifras llamado CER, proveniente de las iniciales Catálogo Europeo de Residuos. A la entrada en vigor de la Orden MAM (20 de febrero del 2002), se sustituye la denominación de CER por LER correspondiente a la nueva Lista Europea de Residuos. La lista LER se refiere a todos los residuos, independientemente que se destinen a operaciones de eliminación o de valorización, y será utilizada como nomenclatura de referencia común en toda la Comunidad con el fin de aumentar la eficacia de las actividades de gestión de residuos.

Por último, en el Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, *“por el que se regula la eliminación de residuos mediante su depósito en vertedero”*, excluye de su ámbito de aplicación la utilización de residuos inertes adecuados en obras de restauración, acondicionamiento y relleno, o con fines de construcción.

En la comunidad autónoma andaluza la Ley 7/2007, de 9 de julio, de *“Gestión Integrada de la Calidad Ambiental”*, en relación con los residuos, su régimen se actualiza de acuerdo con lo dispuesto en la Ley 10/1998 de Residuos, así como la normativa que desarrolla dicha Ley.

Una vez conseguido el consenso en cuanto a la clasificación de los residuos, el principio general que se debe seguir es fomentar el aprovechamiento; es decir, la valorización frente a la eliminación en vertedero. La Ley de Residuos tiene por objeto prevenir la producción de los mismos, establecer el régimen jurídico de su producción y gestión y fomentar, por este orden, su reducción, su reutilización, reciclado y otras formas de valorización, regulando los suelos contaminados, con la finalidad de proteger el medio ambiente y la salud de las personas.

No en vano, mediante la Ley de Residuos se pretende contribuir a la protección del medio ambiente coordinando la política de residuos con las políticas económicas industrial y territorial, al objeto de incentivar su reducción en origen y dar prioridad a la reutilización, reciclado y valorización de los residuos sobre otras técnicas de gestión, además de incentivar el mercado de la valorización. Esta Ley es aplicable a todo tipo de residuos, con excepción de las emisiones a la atmósfera, los residuos radiactivos y los vertidos a las aguas.

El concepto de valorización se utiliza ampliamente en diferentes ámbitos, aunque, a menudo, en ninguno de ellos se entra en profundidad en los principios y conceptos que engloba. Así, la Ley de Residuos da una definición del concepto de valorización como, *“todo procedimiento que permita el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan causar perjuicios al medio ambiente”*.

La industria de producción de dióxido de titanio está considerada como una industria NORM (Naturally Occurring Radioactive Material) por la UE (Mcnulty, 2007), debido a que la materia prima empleada en el proceso se encuentra enriquecida en radionucleidos naturales de la serie del torio y del uranio. Por este motivo, esperamos un contenido radiactivo, en alguno de los sub-productos (co-productos o residuos) generados en el proceso, relativamente elevado con concentraciones significativas de radionucleidos, sin llegar a la categoría de residuos radiactivo. Esto supone una dificultad añadida, que debemos resolver a lo largo de este estudio. Los nuevos materiales obtenidos deben cumplir con los estándares medioambientales tanto Europeos como Nacionales. Para ello se ha recogido las recomendaciones realizadas por la Comisión Europea, en su publicación Radiation Protection 112, para materiales de construcción.

En el apartado siguiente se abordarán los objetivos fundamentales de este trabajo de investigación, así como una visión general de la importancia que supone la valorización desde el punto de vista medioambiental y económico para las diferentes industrias presentes en el polo químico de Huelva.

2.2 OBJETIVOS.

La presente tesis doctoral nace con una doble finalidad dentro del grupo de investigación FRYMA (acrónimo de “Física de Radiaciones Y Medio Ambiente”), perteneciente al departamento de Física Aplicada de la Universidad de Huelva. Este trabajo de investigación se enmarca dentro del proyecto PROFIT: “Valorización de tionite y yesos rojos: Aplicación como material de relleno y de construcción” código CIT-310200-2007-47, que se ha desarrollado durante los años 2007-2008.

En una primera etapa, con objeto de abordar el problema de la valorización de residuos en esta actividad industrial, se procedió a llevar a cabo un análisis en profundidad del comportamiento de las sustancias más relevantes y elementos metálicos a lo largo de las diferentes etapas del proceso industrial de obtención de dióxido de titanio. Este estudio se ha realizado en colaboración directa con Tioxide Europe S.L., fábrica situada en el término municipal de Palos de la Frontera, Huelva.

Como objetivo central de esta tesis doctoral, en una segunda etapa, se ha desarrollado una metodología general para llevar a cabo la valorización de los residuos industriales inorgánicos generados en esta fábrica. En concreto, los denominados yesos rojos y los inatacados de ilmenita o tionite (residuo NORM), para utilizarlos en la obtención de otros materiales con alto consumo como, por ejemplo, cementos y aislantes térmicos.

Los pasos que se han seguido son los siguientes:

1. Puesta al día del investigador en la problemática y estado actual del problema a resolver a nivel mundial, consultando la bibliografía disponible, informes técnicos etc.
2. Caracterización física y química del residuo: composición mineralógica, granulometría, composición mayoritaria, elementos traza, micromorfología, etc.
3. Caracterización radiactiva, imprescindible para residuos procedentes de industrias NORM.
4. Una vez identificadas y evaluadas las posibles aplicaciones, se desarrollan técnicas para obtener nuevos materiales.
5. Verificar los nuevos materiales y asegurar el cumplimiento de la legislación vigente en función de la aplicación adecuada.
6. Analizar la viabilidad técnica y comercial de los nuevos materiales obtenidos.

Con esta tesis doctoral, dentro del grupo FRYMA, se ha abierto una nueva línea de investigación de valorización de residuos NORM, novedosa también a nivel español. Además, es muy importante hacer notar y poner de manifiesto, tanto el carácter innovador de esta tesis, así como el reto de este estudio porque Tioxide Europe S.L. es única empresa de estas características ubicada en la actualidad en España. Por este motivo, existen pocas referencias de estudios similares a los realizados en esta tesis doctoral. Previamente, para cumplir con el objetivo central de este trabajo, se ha realizado un minucioso estudio del proceso industrial y a continuación un análisis del

comportamiento de los metales, así como sus flujos, a lo largo de las diferentes etapas del proceso de producción de dióxido de titanio, etapas descritas en detalle en el apartado 2.3 de este capítulo.

Por tanto y con el objetivo de realizar una correcta valorización se caracterizarán los residuos tanto desde el punto de vista físico-químico, se han realizado análisis mediante fluorescencia de rayos-X, ICP-MS, granulometría, DRX, MEB-EDX, como desde el punto de vista radiológico, análisis por espectrometría alfa y gamma. Esta caracterización se detalla en los capítulos 4 y 5 de esta memoria de tesis.

2.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO INDUSTRIAL DE PRODUCCIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO EN HUELVA.

2.3.1. INTRODUCCIÓN.

La industria objeto de estudio de Huelva es la fábrica perteneciente al grupo Huntsman-Tioxide denominada Tioxide Europe S.L., empresa multinacional dedicada a la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio. Actualmente, posee alrededor de 2000 empleados en fábricas de siete países a lo largo de todo el mundo, con una capacidad total combinada cercana a las 500000 toneladas anuales, convirtiéndola en líder del sector. Los pigmentos de dióxido de titanio se utilizan principalmente en la producción de pinturas y plásticos, así como en papel, tintas de impresión, cosméticos, productos textiles y alimentarios.

El dióxido de titanio es un material con una gran importancia como pigmento blanco tanto por sus propiedades ópticas, por ejemplo su brillo y su alto índice de refracción (> 2.4), como por su estabilidad química y nula toxicidad. Por definición el TiO_2 es una molécula inorgánica, del grupo de los óxidos básicos, combinación de metal y oxígeno. En la naturaleza lo podemos encontrar en forma de rutilo, anatasa y brookita, presentando estructura tetragonal, octaédrica y ortorrómbica respectivamente, aunque industrialmente solo se produce en forma rutilo y anatasa.

Existen 8 fábricas del grupo Huntsman-Tioxide dedicadas a la fabricación de este pigmento, las cuales se distribuyen por cuatro continentes; 2 en Inglaterra y 1 en Francia, en Italia, en USA, en Sudáfrica, en Malasia y en España (Huelva), figura 2.1. Todas ellas trabajan por la vía sulfato (se disuelve el mineral, denominado ilmenita, con ácido sulfúrico), salvo la de USA y una de las plantas en Inglaterra, donde la disolución del mineral se realiza vía cloruro. La planta de Huelva se encuentra situada en el término municipal de Palos de la Frontera, comenzando su producción en 1976.



Figura 2.1. Emplazamiento de Tioxide Europe S.L.

Los pigmentos de TiO_2 se utilizan en todas aquellas aplicaciones donde se requieren cualidades como opacidad y blancura. A continuación se relacionan una serie de sectores industriales en los que son necesarios dichos pigmentos.

- **Pinturas:** Pinturas decorativas (emulsiones, esmaltes, selladores), lacas, pintura industrial (automóviles, electrodomésticos), pinturas marinas, pinturas en polvo, señalización de tráfico. En este tipo de industrias, el dióxido de titanio se utiliza en forma de rutilo.
- **Plásticos:** Materiales de construcción como tuberías y persianas, mobiliario, objetos de uso doméstico, bolsas y paquetería, juguetes, cubiertas para suelos y paredes.
- **Papel:** Papel para laminados, material de envoltorio, papel fotográfico, sellos de correos, publicaciones (libros, diarios, revistas), papel de escritura.

- **Tintas de impresión de todo tipo:** Por ejemplo, todas las tintas blancas utilizadas en los sistemas de impresión directa sobre las prendas se encuentran basadas en el dióxido de Titanio.
- **Productos alimenticios:** El dióxido de titanio está autorizado como colorante alimentario (E-171), en su forma anatasa, por el Real decreto 2001/1995, de 7 de diciembre, por el que se aprueba la lista de aditivos colorantes autorizados para su uso en la elaboración de productos alimenticios, así como sus condiciones de utilización.
- **Otros usos:** Caucho, esmaltes vítreos, cosméticos, cerámica, fibras sintéticas, productos médicos y farmacéuticos, cueros, jabones, hormigones y emplastes.

La distribución del consumo de estos sectores demandantes es muy semejante en España a la de otros países de la Comunidad Económica Europea, y quedan distribuidos como se indican en la figura 2.2.

El crecimiento histórico mundial de estos productos ha tenido una tendencia muy sostenida. Su introducción en el mercado por sus inigualables propiedades físico-químicas y especialmente ópticas supuso la práctica desaparición de otros pigmentos muy inferiores en sus propiedades, por sus riesgos medioambientales y por su toxicidad, a diferencia del dióxido de titanio, que se considera a todos los efectos como un producto inocuo.

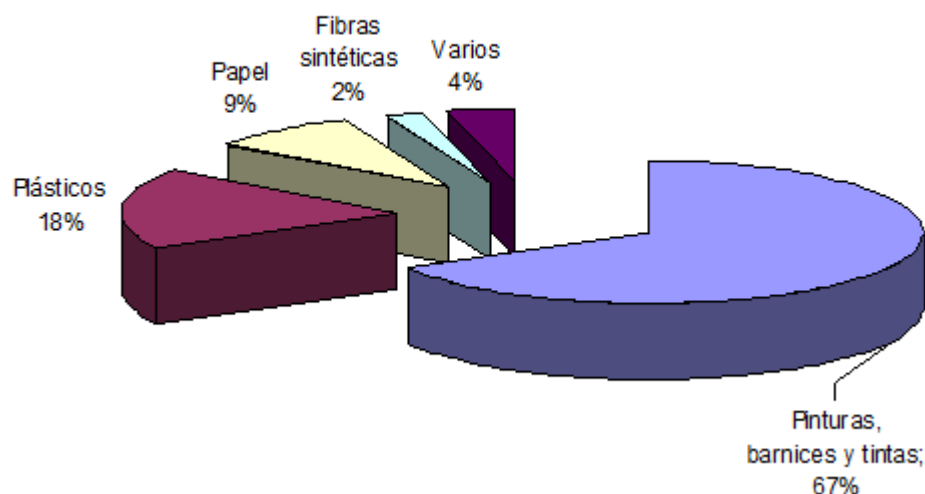


Figura 2.2. Utilización de dióxido de titanio en diferentes sectores a nivel mundial, McNulty 2007.

2.3.2. PROCESO INDUSTRIAL.

En la factoría Tioxide-Europe S.L. se produce dióxido de titanio por “vía sulfato”, utilizando como principales materias primas ilmenita (su principal constituyente es Fe_2TiO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

La ilmenita es una mezcla de óxidos de hierro y titanio, y su riqueza en óxido de titanio varía de unas ilmenitas a otras, pero está en torno al 50–55 %. El 45 % restante de su composición son óxidos de hierro, ferrosos o bien férricos y variando la proporción entre ellos en función de la antigüedad del mineral (Sasikumar et al., 2007). La ilmenita utilizada en Huelva, unas 142000 t, procede mayoritariamente de Australia, pero también se procesa ilmenita procedente de Malasia, Sri Lanka y a veces incluso se ha utilizado ilmenita de Portugal. El transporte de la ilmenita se realiza en barco desde el país de origen hasta el puerto de Huelva y en camión desde el puerto a la factoría, excepto para la ilmenita portuguesa, para la que todo el transporte se realiza en camión.

Otra de las materias primas fundamentales utilizadas en la fabricación de TiO_2 es el ácido sulfúrico, alrededor de 160000 t, con una concentración del 98 % p/p. El origen de este ácido son las fábricas de la zona. Antes el ácido se obtenía por tostación de las piritas, recuperación del SO_2 formado, transformación de este SO_2 en SO_3 y recogida de este gas con agua, pero actualmente procede fundamentalmente de la fundición de cobre (eliminación del SO_2).

El proceso de producción de TiO_2 consta esencialmente de 8 etapas fundamentales, como se detalla en la figura 2.3 en diferentes colores. Comienza con la etapa de molienda y digestión del mineral, procediéndose a continuación a la separación de los denominados lodos inatacados. Una vez se han separado los inatacados de ilmenita se pasa a la etapa de precipitación (formación del TiO_2) y posterior lavado del dióxido de titanio.

Seguidamente se procede a la lixiviación y filtrado del TiO_2 con objeto de eliminar impurezas contenidas en la pasta de dióxido de titanio. Por último, se lleva a cabo el acondicionamiento del producto mediante las etapas de calcinación, revestimiento y micronizado.

De forma resumida, en la tabla 2.2 se muestran las cantidades de materia prima utilizadas en el año 2006, además de los co-productos y residuos obtenidos, y la cantidad de pigmento total producido.

Tabla 2.2. Cantidades totales de materia prima, co-productos, residuos y producto final del año 2006 facilitado por Hutsman-Tioxide.

MATERIAS PRIMAS	CANTIDAD (t)
Ilmenita	142600
Ácido sulfúrico 98%	160100
Chatarra para reducción	13674
Floculante para decantación de lodos	281
Perlita	1343
Tetracloruro de titanio	3097
Bauxita	1100
Hidróxido de calcio	14906
Magnesita	2543
CO-PRODUCTOS Y RESIDUOS	CANTIDAD (t)
Caparrosa	140300
Monohidrato	124900
Yesos Rojos	79700
Lodos inatacados	25800
Chatarra inatacada	398
PRODUCTO FINAL	CANTIDAD (t)
Dióxido de titanio	68400

A continuación se describen en detalle las diferentes etapas del proceso de producción de TiO_2 en la factoría onubense, una vez la materia prima llega a sus instalaciones.

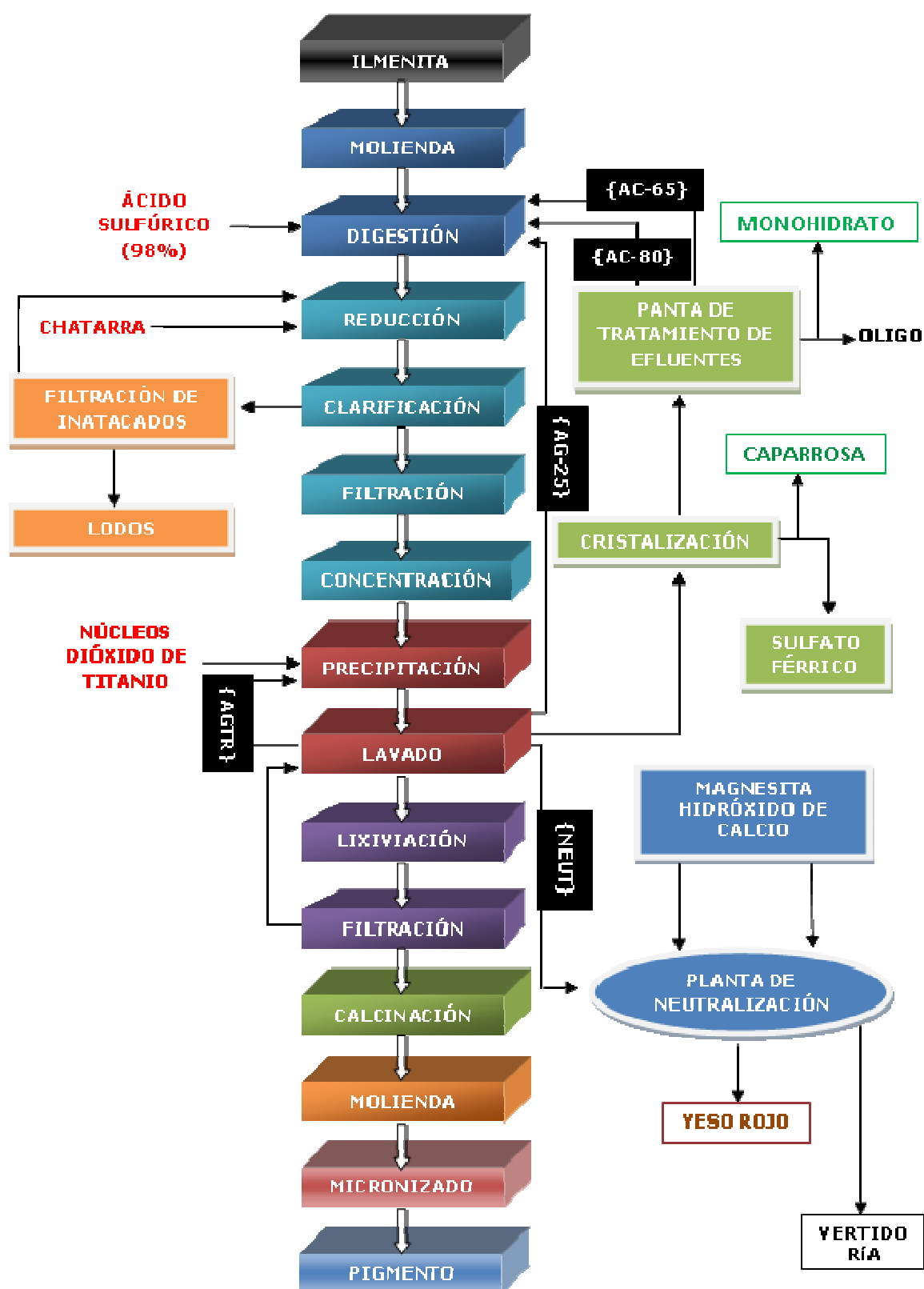


Figura 2.3. Esquema general del proceso industrial de obtención de dióxido de titanio.

1. Molienda y digestión (disolución) del mineral con ácido sulfúrico concentrado.

La ilmenita, titanato de hierro, una vez llega a la fábrica, se almacena en silos, figura 2.4.a. Desde aquí, se transporta a molinos de bolas, donde el mineral se muele hasta 50 micras, tamaño óptimo para que la posterior reacción con ácido sulfúrico sea lo más eficiente posible. Mediante aire caliente, como se aprecia en el esquema de la figura 2.4.b, se efectúa el transporte y secado del mineral molido. El aire húmedo producto del secado pasa, antes de salir a la atmósfera, por filtros de mangas.

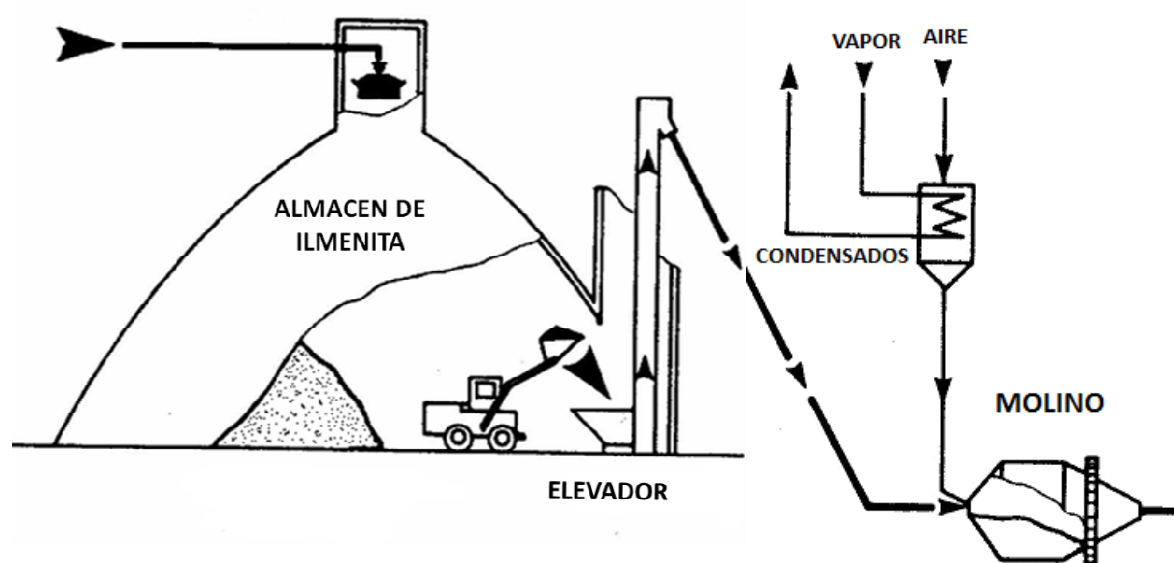


Figura 2.4. a) Almacén de ilmenita.

b) Molino de bolas

El mineral molido, junto con el recogido en los filtros, se envía a tolvas pesadoras descargándose la cantidad necesaria en cada proceso de digestión. El proceso industrial funciona por cargas discontinuas del digestor en cada una de las dos líneas de producción. El ácido sulfúrico empleado para atacar el mineral en esta etapa, se almacena en tanques exteriores, bombeándose a un tanque dosificador desde el cual se descarga por gravedad. Las diferentes etapas descritas las podemos ver en la figura 2.5.

La reacción de la ilmenita con el ácido sulfúrico necesita ser activada. Esta activación se produce, o bien añadiendo H_2SO_4 más diluido, con la consiguiente liberación de calor, o también inyectando vapor. La reacción se produce en discontinuo a razón de 20-21 t de ilmenita por carga.

En los digestores reacciona la ilmenita con una mezcla de ácido sulfúrico fresco (98 % p/p) {AC-98} y ácido reciclado (80 % p/p) {AC-80}, procedente de una etapa posterior del proceso, como se indica en la figura 2.3.

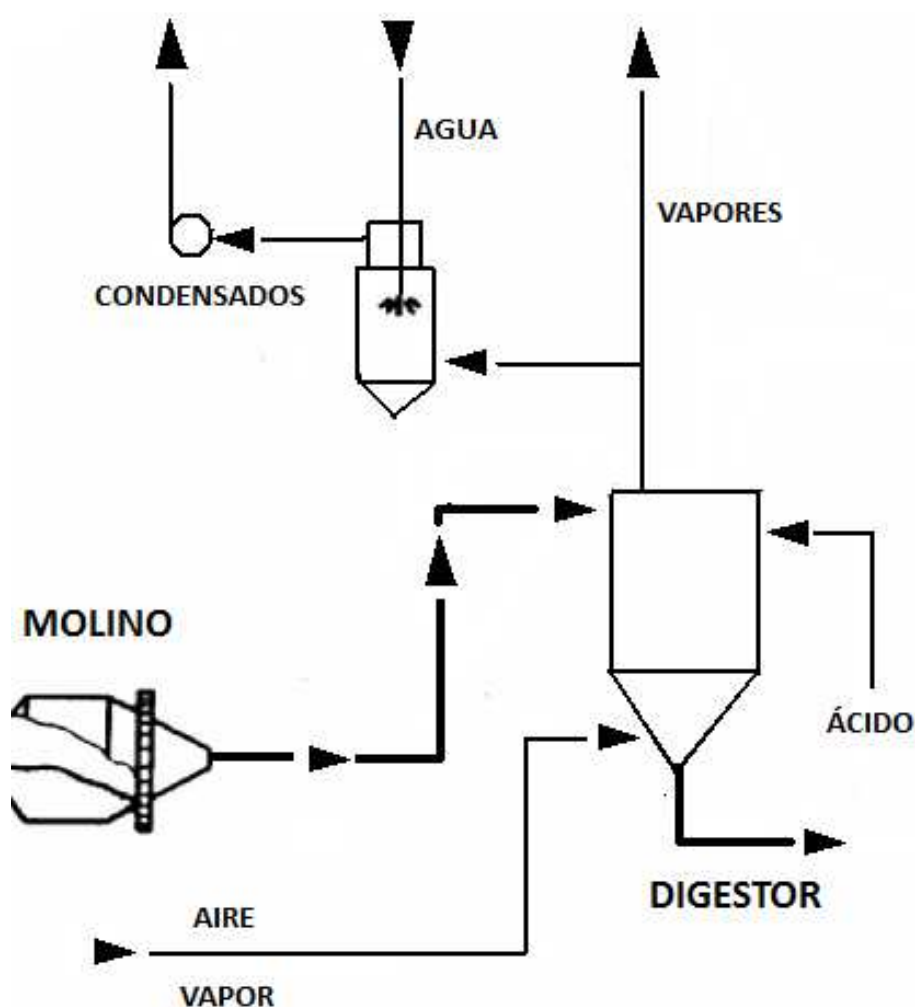
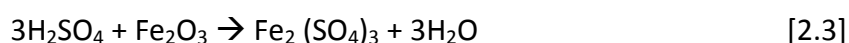
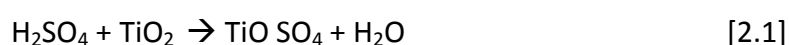


Figura 2.5. Digestores

El proceso de obtención de los ácidos reciclados será explicado más en detalle en secciones posteriores. Para facilitar la agitación y la mezcla de los reactivos, se inyecta aire comprimido en el reactor. A continuación, con el objetivo de purificar los gases producidos en el momento de la reacción, los digestores van conectados a condensadores de chorro de agua, los cuales eliminan vapores y gotas de ácido como vemos en el esquema de la figura 2.5.

Las reacciones químicas más relevantes en la etapa de digestión son:



Después de la reacción:



A la pulpa existente en el digestor se le añade los ácidos recuperados en una etapa posterior del proceso, figura 2.3; concretamente H_2SO_4 al 65 % {AC-65}, añadiéndose, además, agua ácida, para completar la disolución {AG-25}, figura 2.3. Este ácido sulfúrico “extra” se añade hasta llegar a un cociente “masa de H_2SO_4 /masa de TiO_2 ” de 1.85, el óptimo para aprovechar en torno al 90 - 92 % del TiO_2 de la ilmenita.

Con objeto de garantizar que todo el hierro esté en disolución y no precipite; se sabe que el Fe^{+3} es insoluble especialmente como sulfato, se efectúa la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} . Esto se lleva a cabo mediante la adición de chatarra al “cake” obtenido de la digestión, como aparece esquematizado en la figura 2.6.

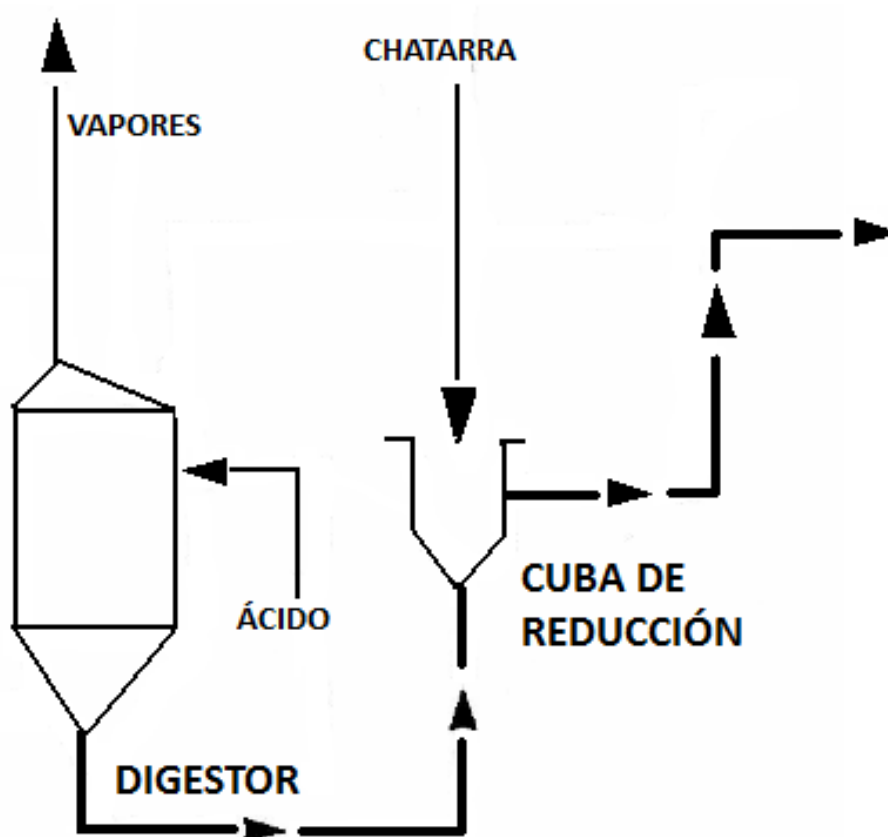


Figura 2.6. Paso del licor del digestor a la cuba de reducción

En esta operación son necesarios 20 g de chatarra por litro de licor formado. El gasto de chatarra de hierro y hojalata durante el año 2006 fue de 13674 t, tabla 2.2. La adición de esta chatarra presenta problemas debido a su composición heterogénea y añade cantidades apreciables de metales y otros contaminantes inicialmente no controlados, los cuales afectarán a los balances de materia en el proceso industrial. Por otra parte, la chatarra inatacada, alrededor de un 3 % del total anual, aproximadamente 400 t, debe ser retirada y gestionada como residuo.

2. Separación de residuos sólidos (lodos inatacados) y concentración.

Como consecuencia del proceso de digestión se generan los denominados lodos o inatacados de ilmenita, los cuales deben ser separados del licor formado. Se producen unos 0.40 g de lodos húmedos inatacados por cada gramo de TiO_2 . Para separar dichos lodos de la solución, ésta se conduce a decantadores y mediante la adición de floculante se favorece la precipitación de sólidos en suspensión, produciéndose la precipitación de la mayor parte de los inatacados de ilmenita. El sobrenadante obtenido presenta una concentración de 0.2 g/L de sólidos en suspensión.

Esta concentración es alta para continuar con el proceso y, por ello, el licor se somete a un proceso de filtración, utilizando filtros de precapa de perlita, resultando un nuevo licor con una concentración en sólidos de 0.02 g/L. Los filtros de precapa de perlita son cilindros en los que se depositan 110 kg perlita/2500 kg de lodo. Una cuchilla va retirando la capa externa de lodo retenido por la perlita, mientras sigue acumulándose por el otro lado del cilindro el nuevo lodo (se hace vacío en esa parte del cilindro). El filtrado se realiza en continuo hasta que se acaba la capa de perlita añadida. Un esquema de lo que ocurre se presenta en la figura 2.7.

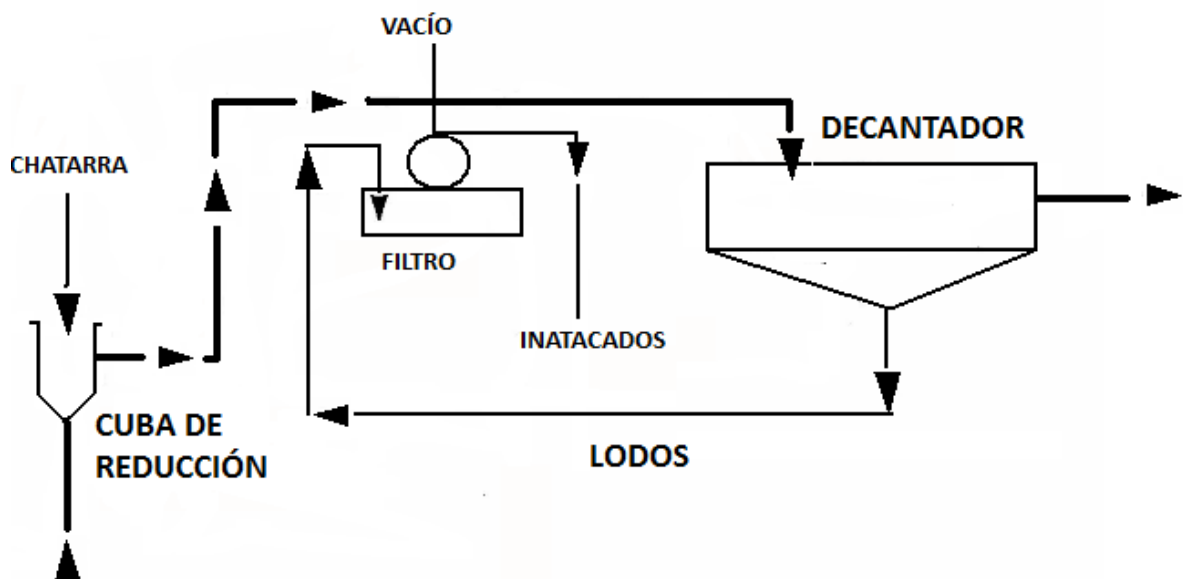


Figura 2.7. Esquema del proceso de decantación

Finalmente, los lodos generados en el proceso de precipitación y filtración pasan al almacén de lodos y, finalmente, son enviados a la planta de inertización de Nerva, donde se gestionan como residuo peligroso. Por otra parte, el licor conteniendo el Ti y el Fe en disolución pasa a la etapa de precipitación, figura 2.3.

3. Precipitación y lavado del TiO_2

El licor resultante de la etapa anterior, posee una densidad de 1.5 g/L, baja para conseguir la precipitación del TiO_2 , por tanto, necesita ser aumentada. Por ese motivo se procede en primer lugar a su concentración mediante la evaporación de agua, en la denominada “etapa de concentración”, como se muestra en la figura 2.8, hasta alcanzar una densidad de 1.67 g/L. Una vez el licor ha alcanzado la densidad requerida, se somete a un proceso de hidrólisis consistente en inducir la rotura del sulfato de titanilo disuelto mediante la reacción:



Esto se consigue aumentando la temperatura hasta 115 °C, con una disminución de presión y añadiendo agua ácida, procedente de una etapa posterior del proceso. Este proceso de “ebullición” se realiza durante 3.5 horas, hasta alcanzar una eficiencia máxima de recuperación de TiO_2 . Después de calentarlo, se siembra con núcleos de rutilo, TiO_2 muy puro, el cual actúa como activador de la precipitación. Estas semillas de rutilo se producen en laboratorio a partir de TiCl_4 suministrado del exterior.

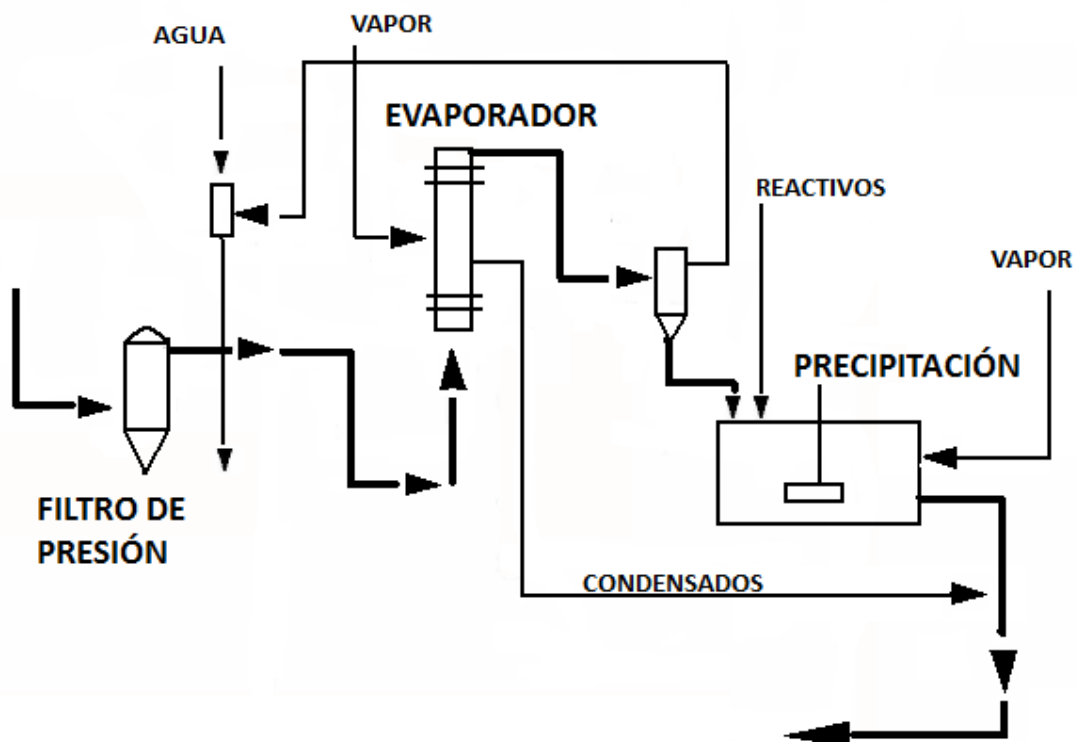


Figura 2.8. Filtro de presión y evaporador

4. Lixiviación y filtrado de la pulpa de TiO_2

La pulpa de pigmento obtenida se enfría, se filtra a vacío en filtros Moore, figura 2.9. Por una cara del filtro nos queda la pulpa conteniendo el TiO_2 , debido al gradiente de presión existente entre la parte interior y exterior de los filtros, el licor (conteniendo el hierro en disolución) pasa al interior, formando un “*efluente fuerte*”, conteniendo aproximadamente 200 g/L de H_2SO_4 y unos 90 g/L de Fe.

Más adelante, en el punto 8 detallaremos el tratamiento a que se somete dicho efluente. Después de la filtración, la pulpa se somete a lixiviación con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y titanio trivalente Ti^{3+} . Se pretende con ello provocar la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} que aún permanezca remanente en la pasta de dióxido de titanio, para evitar así la reducción en la calidad del producto final.

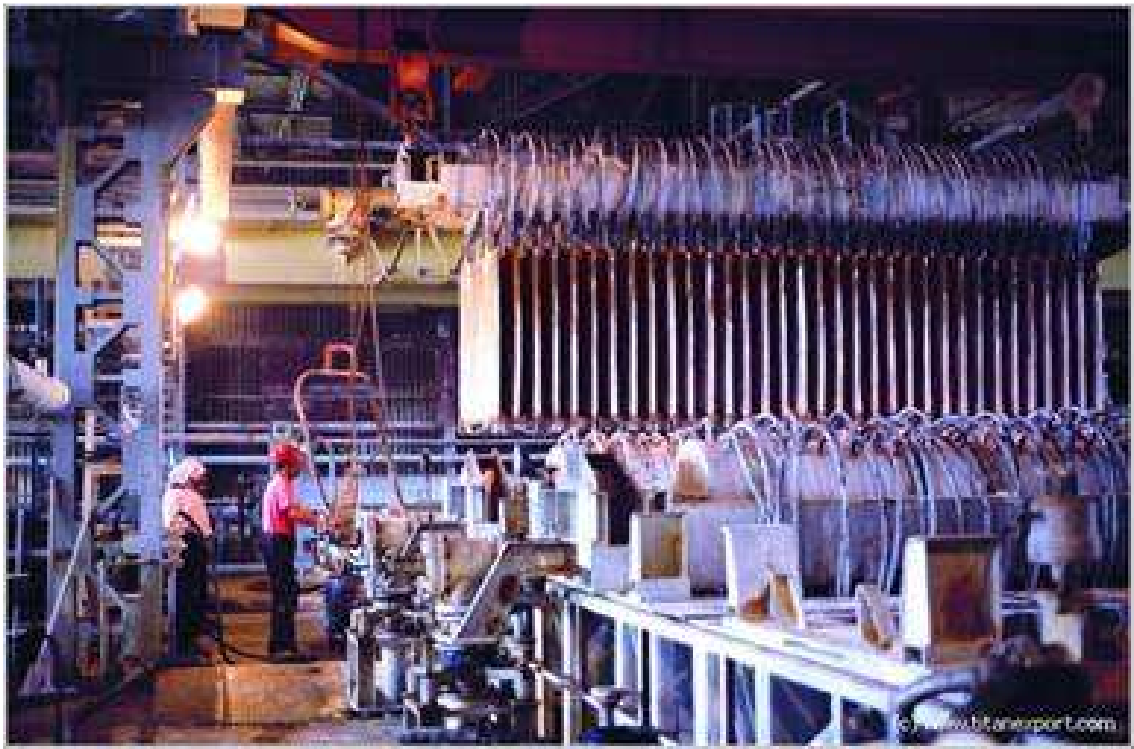
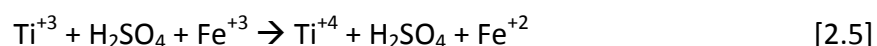


Figura 2.9. Imagen de la batería de filtros Moore.

La reacción química llevada a cabo en del proceso de lixiviación es:



El Fe^{+2} formado en este proceso se mantiene en disolución y se separa del TiO_2 nuevamente mediante filtrado y lavado, obteniéndose una disolución ácida denominada “*efluente intermedio*”, que posee unos 50 g/L de SO_4H_2 y unos 20 g/L de Fe.

En la figura 2.10 se puede ver como después del proceso de lixiviación se efectúa

un segundo lavado, empleando agua caliente y limpia, en otra sección de filtros Moore, eliminándose totalmente las impurezas. A continuación, se procede al secado de la pulpa conteniendo el TiO_2 en filtros rotativos para llevarlo finalmente a los calcinadores. A los filtrados obtenidos en este proceso de lavado se les denominan “*efluentes débiles*”, con 15 g/L de ácido y 3 g/L de Fe, éstos son conducidos a la planta de neutralización como se observa en la figura 2.3, {NEUTR}. El tratamiento al que son sometidos estos efluentes lo detallaremos más adelante en el punto 8 de este apartado.

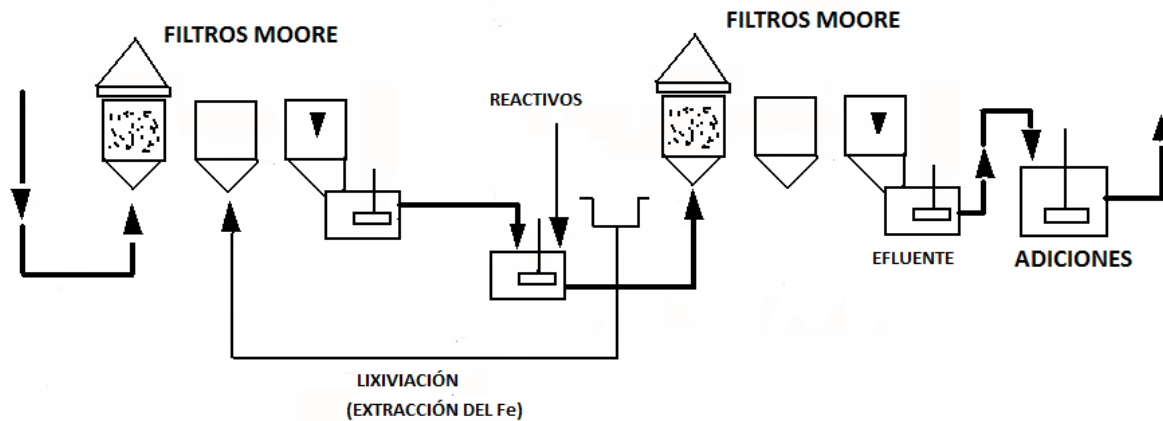


Figura 2.10. Esquema de los filtros Moore y de la lixiviación final.

5. Calcinación

Después del lavado de la pulpa de TiO_2 , ésta contiene menos de 30 ppm de Fe y ya se encuentra en un estado adecuado para entrar en la etapa de calcinación para su cristalización. En los calcinadores, figura 2.11, los gases calientes de la combustión de gasóleo o gas natural, circulan a contracorriente con la pulpa de dióxido de titanio, para secarla y proceder a su calcinación hasta transformarla en pigmento cristalizado.

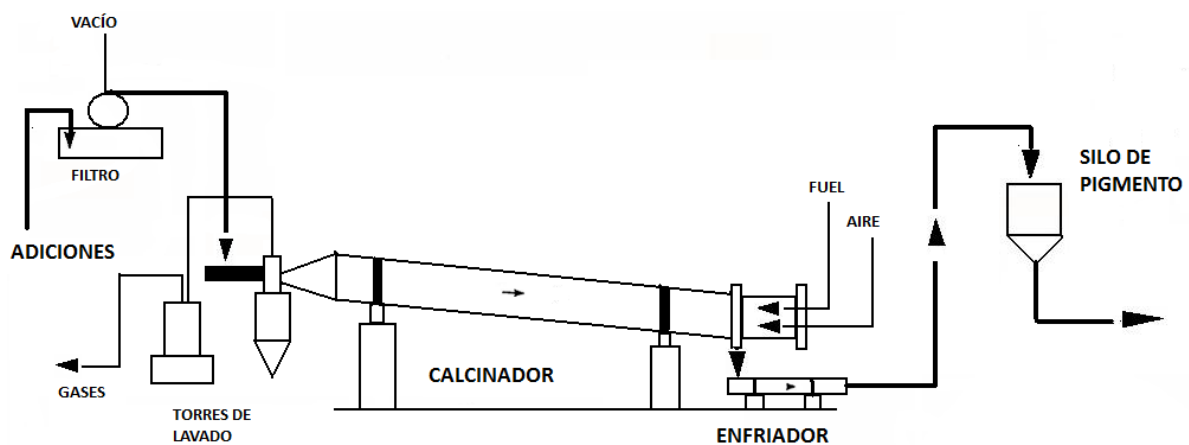


Figura 2.11. Esquema del proceso de alimentación a los calcinadores.

En la figura 2.11 se esquematiza como la descarga del calcinador pasa a enfriadores rotativos y seguidamente, mediante elevadores, se envía a los silos. En la figura 2.12 se muestran los calcinadores utilizados en la fábrica de Tioxide-Europe S.L. Al final del horno se producen emisiones, tanto de partículas como de gases, siempre por debajo de los límites legales (Total Suspended Particles TSP < 50 mg/m³ y SO₂ < 10 mg/m³), pues los gases formados se hacen pasar a través de precipitadores electrostáticos húmedos de alto voltaje, donde queda retenido el polvo de pigmento y las gotas de ácido, antes de su descarga a la atmósfera.



Figura 2.12. Imagen de los calcinadores que se encuentran en Tioxide.

6. Revestimiento

Después de la cristalización del dióxido de titanio, se somete a molienda en molinos de impacto, como se observa en la figura 2.13. Para facilitar esta operación, el TiO₂ se mezcla con agua y se procede a su molienda con clasificación, así se garantiza la separación de las partículas gruesas. A continuación, la fracción más fina se reviste adicionando ciertos productos según el grado y calidad del pigmento a fabricar.

Tanto en esta etapa como en la de micronizado se utiliza sulfato de alúmina y aluminato sódico, obtenidos a partir del ataque de la bauxita con ácido sulfúrico. En este proceso se originan unos “barros” en el fondo del digestor los cuales son almacenados conjuntamente con los yesos rojos, residuo que será descrito posteriormente en este apartado.

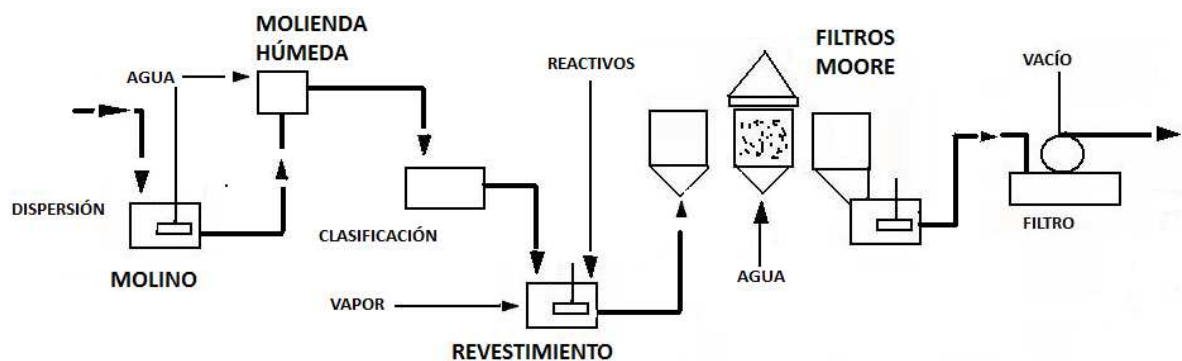


Figura 2.13. Esquema del proceso de molienda, revestimiento y secado.

7. Micronizadores

El pigmento ya revestido, se lleva a micronizadores donde se muele hasta el tamaño de partículas deseado. El vapor procedente de los micronizadores pasa por ciclones, se separa la mayor parte del pigmento arrastrado y, posteriormente, se envía a los filtros de mangas, ver figura 2.14. Antes de salir a la atmósfera, los gases atraviesan lavadores tipo Venturi/separador ciclónico, donde se recuperan los condensados con pigmento.

El pigmento micronizado pasa, en su última etapa, a silos donde se envasa en sacos para su posterior almacenaje o venta. El producto final se clasifica en tres grados diferentes: a) Premiun, máxima calidad b) Standard, y c) "H", calidad aceptable pero no óptima.

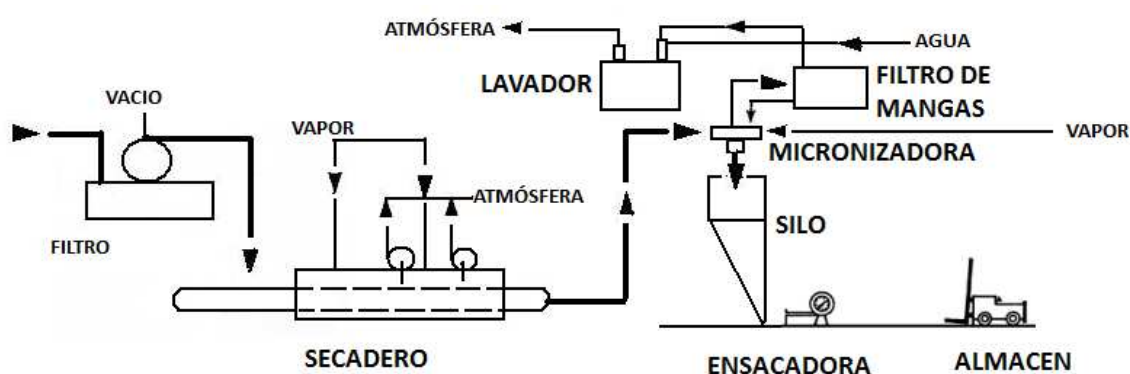


Figura 2.14. Esquema de secado, micronizado y almacén del producto final.

8. Eliminación de sulfatos solubles

Para terminar de describir de forma detallada el proceso de producción de dióxido de titanio, es necesario tener presente los efluentes generados a lo largo del mismo. El primero de ellos lo forma el sobrenadante del licor conteniendo el titanio junto con el hierro. En segundo lugar, los efluentes originados en el lavado del TiO_2 tras su lixiviación para la reducción del hierro. Por último, el efluente débil recogido en la última etapa de lavado del dióxido de titanio, denominada fase 3 del lavado. Estos efluentes podemos separarlos en tres grupos:

Efluente fuerte. Está compuesto por el licor sobrenadante en el proceso de precipitación del TiO_2 , además del licor resultante de la primera etapa del filtrado del dióxido de titanio. Contiene unos 200 g/L de H_2SO_4 y unos 90 g/L de Fe. Este efluente se trata, en primer lugar, concentrándolo por evaporación hasta 210 g/L de H_2SO_4 y 95 g/L de Fe e introduciéndolo, a continuación, en la etapa de cristalización. Esta cristalización se provoca mediante vacío hasta conseguir una temperatura de ebullición de 20 °C, produciéndose la saturación de la solución y la precipitación de la caparrosa, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la cual se separa del líquido por centrifugación.

El líquido sobrenadante resultante de la cristalización, conteniendo un 28 % de H_2SO_4 , pasa a la etapa de concentración mediante eliminación de agua por calentamiento. Este proceso se realiza en dos pasos: a) paso del 28 % pasa al 65 % de H_2SO_4 , y b) del 65 %, parte se concentra hasta alcanzar el 80 % de H_2SO_4 , y otra parte vuelve al proceso de producción como ácido reciclado {AC-65}. En el paso a), al aumentar la concentración se produce la saturación y precipita el sulfato de hierro monohidratado.

El ácido al 65 %, una vez filtrado y limpio, se concentra posteriormente en el paso b) hasta un 80 % {AC-80} suficiente para poder utilizarse en la etapa de digestión inicial del mineral como ácido reciclado en la etapa de digestión, como observamos en el esquema de la figura 2.

Efluente intermedio. Formado por la solución resultante de las etapas intermedias de lavado del TiO_2 una vez precipitado y lixiviado. Posee unos 50 g/L de H_2SO_4 y unos 20 g/L de Fe. Se utiliza como ácido reciclado. Se recicla en el paso de precipitación, ver figura 2.3 {AGQN}, utilizándose como agua ácida que necesita ser añadida para que comience la precipitación del sulfato de titanilo y, por tanto, no necesita de tratamiento.

Efluente débil. Está compuesto por la disolución resultante en la etapa final del lavado del TiO_2 (etapa 3). En el esquema de la figura 2.3 se puede ver con el código {NEUTR}. Posee unos 10-15 g/L de SO_4H_2 y unos 3 g/L de Fe. Este efluente se envía a la planta de neutralización, donde se le adiciona cal (hidróxido cálcico) y magnesita (hidróxido de magnesio) para su neutralización y posterior decantación. En el precipitado resultante, denominado yeso rojo (YR), el hierro está fundamentalmente en forma de hidróxido y el calcio añadido precipita en forma de sulfato cálcico. Por otro lado, el rebose del decantador {RDEC} se vierte directamente al mar mediante un emisario. Los yesos obtenidos de la base del decantador, se filtran y se almacenan, mientras que el líquido resultante de esta filtración {FFUN} se une al líquido neutralizado previo, para su posterior vertido.

Capítulo 3

Materiales y métodos

Este capítulo tiene como objetivo fundamental presentar los materiales, métodos y equipos empleados en los estudios expuestos en esta memoria. Para llevar a cabo los objetivos de la tesis, se hace necesaria una rigurosa caracterización físico-química de las muestras recogidas. Para ello se han tenido que utilizar técnicas muy variadas, entre las que destacan: ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) e ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emissions Spectrometer) para la medida de elementos traza. Para los análisis físicos se ha determinado la granulometría, además de la microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-X, y fluorescencia de rayos-X. Por otro lado, hay que tener en cuenta que la industria objeto de estudio, es una industria NORM (Naturally Occurring Radioactive Material), por tanto, se espera que alguno de los materiales analizados presente una concentración elevada de radionucleidos naturales. Este hecho pone de manifiesto la especial importancia de su caracterización desde el punto de vista radiológico. Para ello se han utilizado también técnicas radiométricas como las espectrometrías alfa y gamma.

Además, se describirán de manera detallada cada uno de los dos muestreos realizados en la fábrica, el primero de ellos dirigido a estudiar el comportamiento de

elementos traza y mayoritarios a lo largo del proceso, mientras que el segundo muestreo se orientó a la valorización de los residuos y co-productos generados en las distintas etapas, dentro de la planta de producción de dióxido de titanio.

Por último, en un tercer apartado se presentarán los pasos seguidos en el pre-tratamiento de las muestras para adecuarlas correctamente a las diferentes técnicas de medidas utilizadas.

3.1. TÉCNICAS DE MEDIDAS UTILIZADAS

En este primer apartado del capítulo 3, se enumeran y describen las diferentes técnicas de medidas utilizadas en esta tesis, además de explicar de manera breve y concisa el fundamento físico de las mismas, así como los diferentes equipos utilizados.

3.1.1. GRANULOMETRÍA

La distribución de tamaño de las partículas de la muestra objeto de estudio se ha medido por difracción láser. Dentro de los métodos de difracción, uno de los procedimientos de análisis consiste en la irradiación de un conjunto de partículas con un haz láser, y el posterior análisis del patrón de difracción obtenido. El estudio de la distribución de tamaños se ha realizado utilizando un Mastersizer 2000 modelo APA 2000 de ©Malvern Instruments Ltd., mostrado en la figura 3.1. Este equipo ha sido diseñado para obtener esta distribución a partir del análisis de la luz dispersada que genera una suspensión de partículas de la muestra a ensayar.

El fundamento físico de esta técnica se basa en la teoría de dispersión de la luz por partículas, conocida como teoría de Mie. La ISO 13320 ("Particle size analysis- Laser Diffraction methods - Part 1: General principles") establece dicha teoría como la idónea para calcular la distribución en volumen del tamaño de las partículas presentes en una disolución.

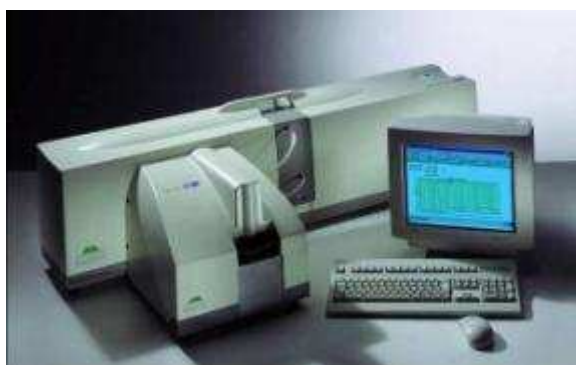


Figura 3.1. Foto del equipo de granulometría utilizado, Mastersizer 2000.

Esta teoría, postulada por Gustav Mie 1944 y desarrollada por H.C. Van de Hulst 1957 debe aplicarse de manera rigurosa a partículas esféricas e isótropas, estableciendo la difracción de la luz como un fenómeno de resonancia. Si un rayo de luz con una longitud de onda determinada incide sobre una partícula en disolución, ésta crea oscilaciones electromagnéticas de la misma frecuencia de la luz incidente, dependientes

de la relación entre la longitud de onda y el diámetro de la partícula. El factor fundamental de la teoría es el parámetro adimensional de tamaño de la partícula " α ":

$$\alpha = \frac{2\pi d}{\lambda} \quad [3.1]$$

siendo " d " el tamaño de la partícula y " λ " la longitud de onda de la radiación incidente. La teoría se aplica con rigor en el caso de que $\alpha \geq 1$, dando por conocidos datos de la muestra que son necesarios, tales como los índices de refracción y de absorción. Por ello, teniendo en cuenta que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de la partícula, cada una tendrá su pauta característica de difracción que será distinta de cualquier otro tamaño.

A modo de resumen podemos decir que la teoría de Mie realiza una serie de aproximaciones para calcular el tamaño de las partículas, como son:

- a) la partícula es una esfera uniforme, cuyos índices de refracción real e imaginario (absorción) son conocidos.
- b) la partícula esférica es iluminada por una onda plana de extensión infinita y de longitud de onda conocida.
- c) los índices de refracción real e imaginario del medio que la rodea también son conocidos.

El Mastersizer 2000, pertenece a los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva, permite medir un rango de tamaños entre 0.02 y 2000 micras. Para proceder a la medida es necesario conocer el índice de refracción de la muestra, para ello el equipo dispone de una extensa base de datos compuesta por índices de refracción de los materiales más comunes.

El equipo consta de una fuente estable de energía radiante, un láser de Helio y Neón de una longitud de onda de 6328 Å y una fuente de luz de estado sólido azul de 4660 Å que proporciona un incremento de la resolución en la región de tamaños menores a 0.1 micras. Presenta además una célula para contener la muestra cuando se trabaja por vía húmeda, una ventana de protección cuya misión es impedir la entrada de polvo en la unidad óptica, una matriz detectora constituida por varios detectores y un sistema de procesamiento y lectura de la señal.

Para llevar a cabo la medida, en primer lugar se debe realizar la dispersión de la muestra en un líquido conocido, por ejemplo agua, con objeto de saber su índice de refracción y absorción. A continuación, se ilumina la muestra con el láser y se lleva a cabo la captación de la pauta de dispersión de las partículas, realizada por la unidad óptica.

Esta unidad está formada por un conjunto de detectores individuales, que son los encargados de recoger el patrón de luz dispersado en una gama de ángulos determinados.

El Mastersizer 2000 dispone de un total de 52 detectores situados en diferentes posiciones. El conjunto de detectores generan una distribución en intensidad de luz, ver figura 3.2. La señal procedente de cada elemento detector se amplifica y digitaliza pasando a un sistema electrónico de medida y se transfiere a un ordenador con el que se procede a su análisis mediante el correspondiente software de Malvern.

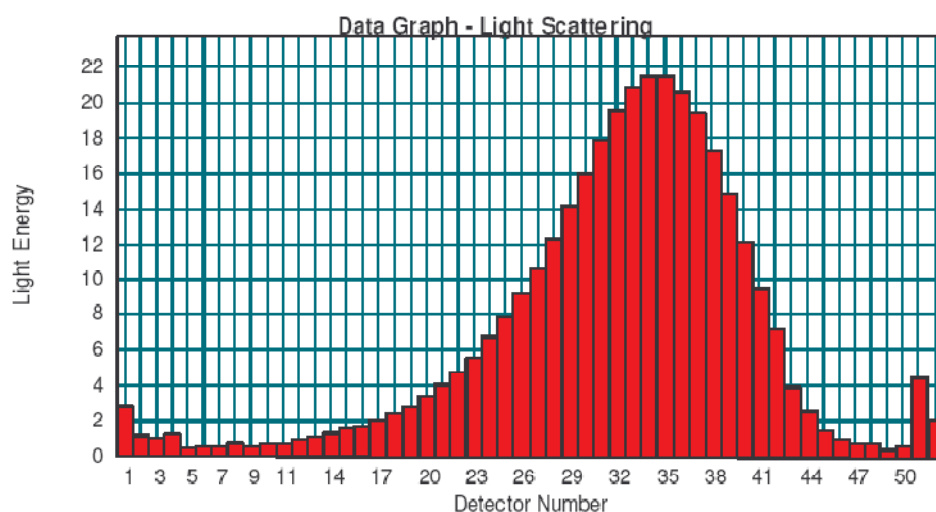


Figura 3.2. Distribución de la luz dispersada que se recoge en los diferentes detectores.

Una vez analizada la muestra se estima, para cada rango de diámetros, el porcentaje en volumen de partículas cuyo tamaño cae dentro de dicho rango. El diámetro de partícula resultante será la media geométrica de los valores extremos del intervalo.

3.1.2. TÉCNICAS BASADAS EN RAYOS-X

Dentro de los métodos físicos utilizados para la caracterización de materiales, las técnicas basadas en la utilización de los rayos-X constituyen un grupo especialmente importante, tanto por la variedad como por la importante información proporcionada.

La radiación X se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos-X. Dichos tubos consisten en una ampolla de vidrio, en cuyo interior se ha generado un vacío en torno a 10^{-7} mmHg. En el interior del tubo hay un cátodo (filamento) y un ánodo (placa metálica). Entre ellos, se establece una diferencia de potencial de varios miles de voltios, alrededor de 30 kV, de esta forma los electrones emitidos por el filamento incandescente, son acelerados en dirección al ánodo. Para obtener la dirección adecuada, el filamento se rodea de una pantalla metálica llamado focalizador, el cual

está abierto en la dirección deseada, manteniéndose a potencial negativo con objeto de repeler los electrones no dirigidos hacia la placa. Al llegar a ésta se producen los rayos-X y se emiten en todas direcciones. Para dirigirlos en la dirección adecuada existen unas ventanas ubicadas en diferentes posiciones.

Generalmente, las ventanas de salida son cuatro y se disponen en posición diametralmente opuesta, situadas según las direcciones longitudinal y transversal de la zona de la placa en la que inciden los electrones. Al conjunto filamento y focalizador se le denomina “cañón de electrones”. El flujo de electrones presenta una intensidad “ i ” dependiendo de la temperatura alcanzada por el filamento mediante la siguiente ecuación (Bermúdez-Polonio, 1981):

$$i = AT^2 e^{-\frac{B}{T}} \quad [3.2]$$

Donde “ T ” es la temperatura del cátodo y “ A ” y “ B ” son constantes dependientes de las características del material del filamento. El rendimiento del tubo de rayos-X, definido como la relación entre la energía emitida y la energía de los electrones utilizados para bombardear la placa, puede obtenerse a partir de la siguiente relación:

$$R = 1.5 \cdot 10^{-9} Z \cdot V \quad [3.3]$$

Siendo “ Z ” el número atómico del material constituyente del ánodo y “ V ” el potencial aplicado.

3.1.2.1. Difracción de rayos-x.

La difracción de rayos-X (DRX) es una técnica analítica ampliamente utilizada, para identificar las diversas fases cristalinas presentes en una muestra pulverizada, a la hora de estudiar la estructura interna de los sólidos. Este procedimiento se basa en que cada fase cristalina, en función de su estructura interna y de los tipos de átomos que la componen, tiene un difractograma propio y característico. Por otra parte, la difracción de rayos-X solo identifica las fases y compuestos cristalinos obtenidos a partir de su espectro de difracción, no es una técnica de análisis químico.

Un rayo difractado puede definirse como aquel compuesto de un gran número de rayos dispersados los cuales se refuerzan mutuamente, de esta manera la difracción no es más que un fenómeno de dispersión producido por una estructura ordenada. Los máximos del patrón de difracción se producen cuando los rayos dispersados están en fase; es decir, cuando la diferencia de fase es igual a un número entero “ n ” de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [3.4]$$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg 1912, donde “ λ ” es la longitud de onda incidente, “ d ” es el espaciado entre los planos cristalinos, “ θ ” es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra y “ n ” el orden de difracción. Además, establece la condición esencial para que ocurra la difracción; donde “ n ” debe ser un número entero consistente con $\sin\theta \leq 1$.

Para el estudio mineralógico, en esta tesis hemos empleado el método de polvo desorientado consistente en irradiar con rayos-X una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello, se ha usado un difractómetro marca Bruker D8 Advance, caracterizado por su gran precisión y versatilidad de uso. Este difractómetro emplea radiación de K_{α} Cu, excitada por una corriente de 30 mA de intensidad, 40 kV de tensión, filtrada por una lámina de níquel (monocromador) para eliminar la k_{β} del cobre, permitiendo solo el paso de la radiación K_{α} de longitud de onda conocida.

Para obtener una óptima resolución y al mismo tiempo una buena intensidad en el difractómetro, se utilizan una serie de dispositivos. En primer lugar, la ventana de divergencia, colocada antes de la muestra. Su principal función es disminuir el background, aunque a costa de disminuir la intensidad de los haces difractados, al limitar el haz incidente y el área “iluminada” en la muestra.

Otro de los dispositivos empleados son las llamadas ventanas Soller, cuyo objetivo es eliminar una proporción de rayos inclinados respecto al plano del círculo del difractómetro. Por otro lado, la ventana del detector permite limitar la entrada del haz, de manera que cuanto menor es su abertura, mayor es la resolución obtenida, pero menor la intensidad obtenida, figura 3.3.

La geometría empleada con más frecuencia es la Bragg-Brentano donde la fuente de rayos-X y el detector se colocan a la misma distancia y ángulo de la superficie de la muestra. En esta configuración geométrica, los rayos X emitidos por el ánodo del tubo inciden sobre la superficie plana de la muestra pulverizada con un ángulo de incidencia “ θ ”, que va variando a medida que la muestra va girando. Por su parte, el detector, montado en un brazo giratorio, gira un ángulo doble (“ 2θ ”), recogiendo un fondo continuo de radiación y una serie de máximos que corresponden a los rayos-X difractados por los planos reticulares de la muestra que se encuentren paralelos a la superficie de la misma.

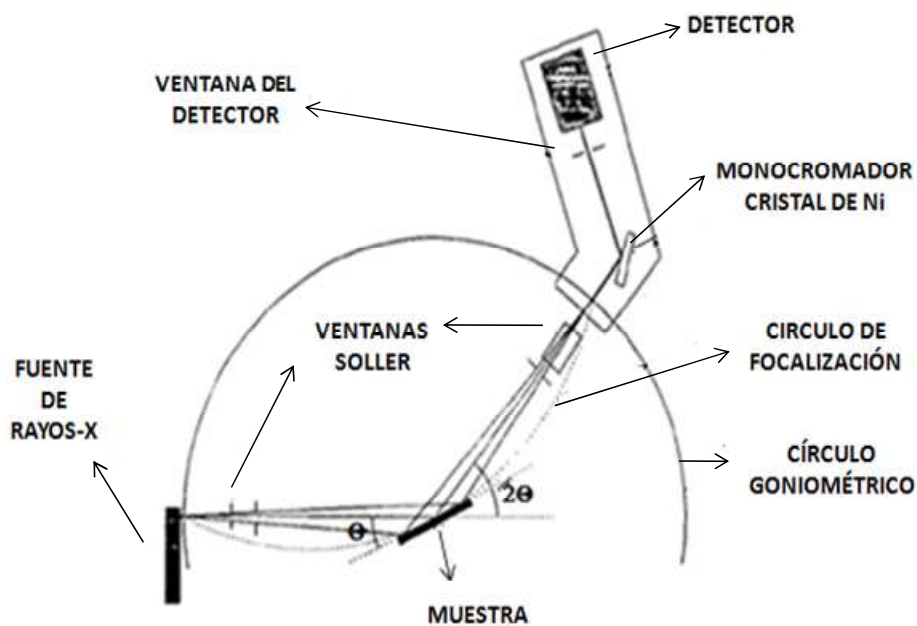
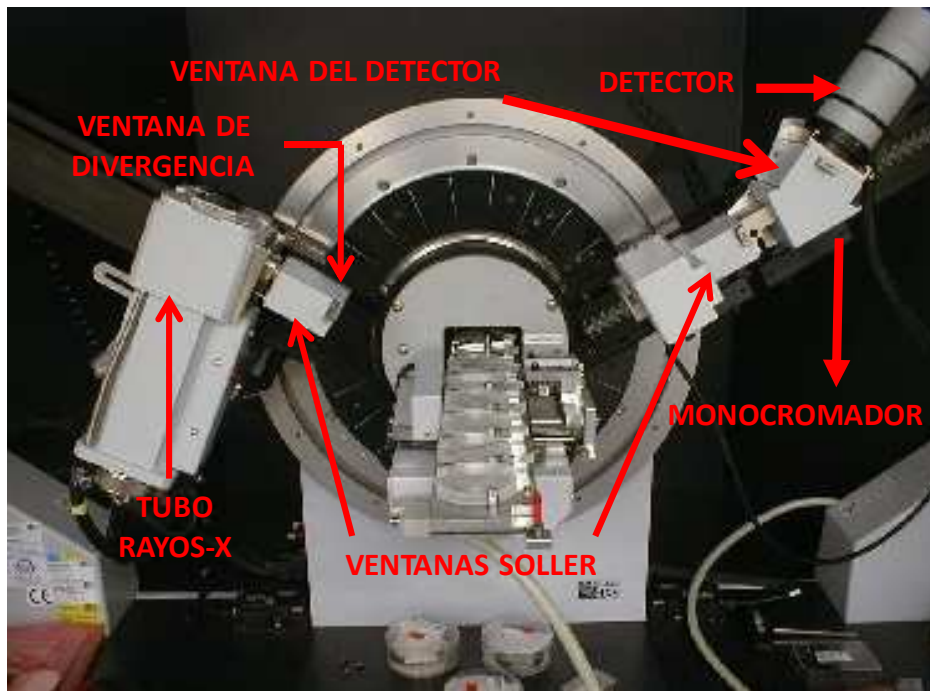


Figura 3.3. Componentes del difractómetro Bruker D8 Advance.

Como se aprecia en la figura 3.3, mientras el radio del círculo del goniómetro es fijo, centrado en la muestra, el círculo de enfoque (tangente a la superficie de la muestra, y conteniendo al foco emisor y a la rendija de recepción) irá disminuyendo su radio a medida que aumenta el ángulo " θ " de incidencia y, por tanto, el " 2θ " recorrido por el detector, irá variando de forma continua.

El equipo está conectado a un ordenador dotado con el paquete de software DIFFRAC-plus de Bruker y utiliza patrones internos para la adquisición, tratamiento y

evaluación de los datos obtenidos. Por último, se debe señalar que las fases cristalinas presentes en un porcentaje menor de 5 % no son detectables por este equipo. Como se ha comentado con anterioridad, mediante esta técnica de estudio solo son detectables compuestos cristalinos y no la parte amorfa de cada muestra.

3.1.2.2 Fluorescencia de rayos-x.

La fluorescencia de rayos-X (FRX) es una técnica espectroscópica (Brouwer, 2006), que utiliza la emisión secundaria o fluorescente generada en una muestra cuando ésta se excita con una fuente de radiación X. Esta radiación incidente, denominada primaria, expulsa electrones de las capas internas del átomo. Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de los niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía en forma de radiación cuya longitud de onda dependerá de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición (K_α , K_β , ...), cuando la expulsión del electrón se produce de la capa K, como se puede ver en la figura 3.4. Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características (L_α , L_β , ...). Lo mismo puede decirse para la capa M.

La medida de la radiación emitida es la base de la técnica de fluorescencia de rayos-X. Además, la intensidad de dicha radiación está directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra problema. Aunque el número de radiaciones características posibles para cada elemento es grande. En la práctica, la intensidad de muchas de ellas es muy pequeña (probabilidad reducida de producirse la transición electrónica que los origina) y, por tanto, no se pueden registrar con los equipos de medida. Por este motivo, solo se usan las más relevantes desde el punto de vista energético, como son las K_α y K_β . Por otra parte, el número de radiaciones registradas se limita, debido a la diferencia de energías tan pequeña entre algunas de ellas, por lo que aparecen juntas.

El esquema general a la hora de efectuar la medida por fluorescencia, viene resumida en la figura 3.4. Se hace incidir radiación generada por una fuente de rayos-X sobre la muestra problema. La radiación policromática emergente, es descompuesta en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un cristal analizador de espaciado conocido. El haz difractado para cada posición angular del cristal se recoge con un detector, generalmente de gas proporcional, el cual convierte los fotones en impulsos eléctricos. A continuación se procesa la señal y se obtienen los espectros de rayos-X para ser analizados con el software informático adecuado, obteniéndose por último los resultados.

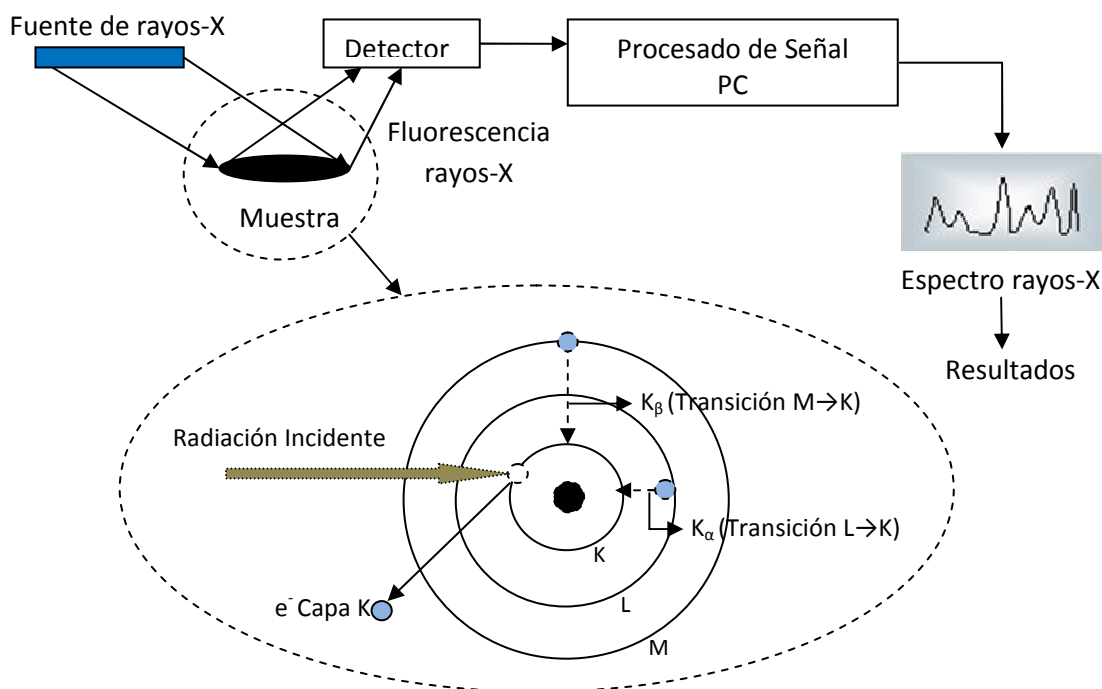


Figura 3.4. Esquema general del análisis por fluorescencia de rayos-X. Transición de los electrones en diferentes niveles.

La fluorescencia de rayos-X es una técnica de medida relativamente sencilla y su espectro de emisión de rayos-X es fácil de obtener y de interpretar. La posición de las líneas no depende del tipo de compuesto ni del estado físico que presente. Las interferencias espectrales son relativamente infrecuentes, aunque se deben considerar los efectos de matriz para prevenir los fenómenos de absorción.

Además de su alta sensibilidad, una de las características interesantes del análisis por fluorescencia de rayos-X para los elementos mayoritarios, es la rapidez para obtener un resultado, junto con la posible determinación simultánea de 25 o 30 elementos, con número atómico superior o igual al carbono.

En cuanto a los límites de detección, es difícil medir un elemento presente en menos de 100 mg/kg. Para contrarrestar la absorción en el aire de los elementos de número atómico inferior a 21, la presión de operación debe ser de 0.1 torr.

El equipo utilizado para el análisis de elementos mayoritarios, el Bruker S4 Pioneer, presenta las siguientes características: Ventana frontal de 4 kW y ánodo de Rh; 5 cristales analizadores; LIF200, Ge, PET, OVO55 y OVOC, y dos detectores de rayos-X, uno de flujo y otro de centelleo. Los detectores de flujo miden elementos desde el carbono hasta cobre y los de centelleo para elementos desde el cobre hasta el uranio.

En la técnica de fluorescencia se requiere unas muestras lo más homogéneas posible. Hay dos formas de preparar las muestras sólidas: como perlas, o como pastillas prensadas. Para ello se dispone de una perladora marca CLAISSE y modelo FLUXY 30, además de una prensa marca NANNETTI y modelo MIGNON SS.

Una vez terminado el análisis, un programa de evaluación informático, denominado SPECTRA-plus, permite la visualización de las líneas características de cada elemento mediante un espectro, a partir del cual puede calcularse la concentración a nivel elemental. Para los análisis llevados a cabo, se ha realizado un análisis semicuantitativo debido a que el espectrómetro contiene un software que permite la corrección de las interferencias espectrales que puedan presentarse, suministrando parámetros de medida optimizados. Por último, se ha usado un estándar certificado SRM 1643-e y la desviación obtenida entre lo medido y lo certificado, no supera en ningún caso el 8 %.

3.1.3. ICP-MS.

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. La técnica se basa en ionizar la muestra, separación de los iones según su relación carga/masa y su posterior recuento. El área de cada pico, correspondiente a un Z/m , es proporcional a la concentración del elemento en la muestra. La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte, obtiene una matriz relativamente libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y, por otra, presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón se usa como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ .

En la figura 3.5, se muestra el esquema general de un equipo ICP-MS, cuyo funcionamiento describiremos a continuación. La muestra ha de ser introducida en estado líquido. Se absorbe a través de un capilar por medio de un sistema de bombas peristálticas, para introducir la muestra en el nebulizador donde es convertida en aerosol de pequeñas gotas, con el fin de homogeneizar el aporte de muestra al plasma. Solo entre el 1 y 5 % de la muestra que atraviesa el nebulizador llega al plasma, donde se produce la ionización de la misma, no superando el diámetro de las gotas los 10 micrómetros de diámetro.

La antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencial, mientras que al

más interno le llega un flujo laminar. El flujo de gas en estos tres tubos es variable. El más interno proviene del nebulizador (carrier gas), arrastrando la muestra con un flujo de 0.9 L/min. El intermedio o gas plasmógeno, en nuestro caso Ar, posee un flujo de 0.5 L/min. Por último, el más externo, posee un flujo alto (15 L/min) y tiene la misión de estabilizar el plasma. La antorcha está rodeada por una bobina de inducción, refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencia, capaz de producir una potencia de 0.5 a 2 kW a unos 27 o 40 MHz.

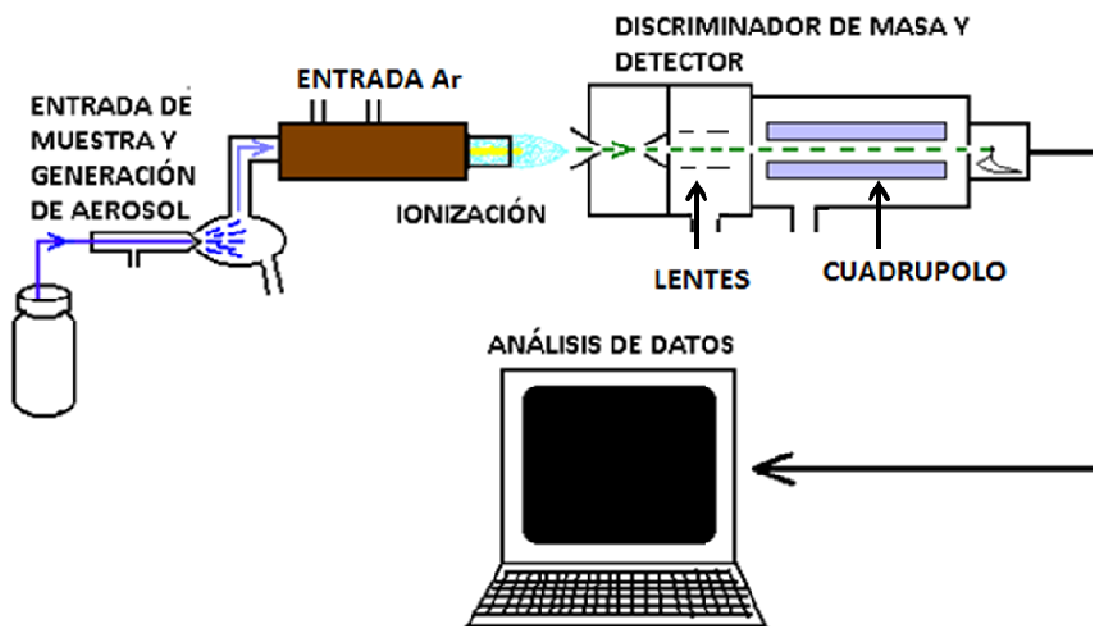


Figura 3.5. Esquema general de funcionamiento de un ICP-MS.

A continuación, para dirigir el flujo de iones a presión atmosférica al sistema de análisis de masas a alto vacío, se separa la antorcha de plasma de una primera zona de baja presión. Ambas cámaras están separadas por una interfase que posee dos conos de níquel, figura 3.6, con un orificio central de 1 mm, donde el plasma y los iones pasan por varios niveles crecientes de vacío.

Al primer cono se le denomina “sampler”, tras el cual se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es el “skimmer” y a través de él se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar. Una vez dentro de la cámara principal, el gas separa los iones positivos y éstos son bombeados hacia fuera. Los iones remanentes son extraídos y enfocados hacia el cuadrupolo, donde la presión es de 10^{-6} mbar, mediante lentes iónicas, ver figura 3.6.

Las lentes iónicas, cuatro en total, tienen como misión enfocar el haz de iones entrantes en el espectrómetro de masas. La función del espectrómetro de masas

cuadrupolar consiste en separar los iones en función de su relación carga masa, para a continuación pasar al detector.

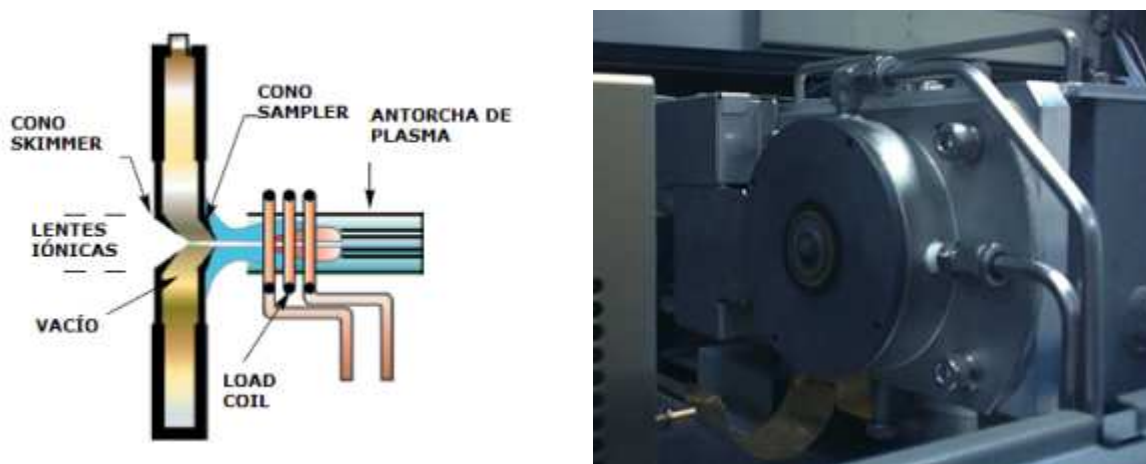


Figura 3.6. Esquema general de la interfase entre la antorcha de plasma y los conos.

Una vez la muestra llega al detector, se procede a la cuantificación de los datos medidos. Esta cuantificación se alcanza comparando las cuentas medidas en una muestra desconocida con aquellas de una sustancia con una cantidad conocida del elemento o isótopo de interés.

Son diversos los métodos de calibración, los cuales van a depender de nuestras necesidades y tipo de análisis requeridos. La sintonía del ICP-MS fue realizada con una solución constituida por 10 ppb de ^7Li , ^{89}Y y ^{205}Tl , obteniéndose una sensibilidad inferior al 5 % de Desviación Residual Standard (R.S.D.). Se empleó una calibración externa, utilizándose para ello un blanco, una solución patrón de 1 ppb, 10 ppb, 50 ppb y 100 ppb. Los estándares de calibración utilizados son las soluciones multielementales Spec[®] 1 (rare earth elements REE) y Spec[®] 2 (Alcalinos, alcalino-térreos y metales). Por otra parte, los límites de detección para el análisis por ICP-MS están en torno a las ppb (partes por billón).

La secuencia de análisis consistió en blanco, st 1ppb, st 10ppb, st 50 ppb, st 100 ppb, a continuación una serie de 5 muestras, solución monitor 10 ppb, de nuevo otras 5 muestras, solución monitor, etc. Se empleó la solución monitor en la secuencia de análisis con objeto de controlar la deriva del equipo durante el mismo. Las medidas han sido realizadas en los servicios centrales de investigación de la Universidad de Huelva en el HP-4500. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en un corto periodo de tiempo.

3.1.4. ICP-OES.

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma, de forma similar a lo visto en el apartado anterior. Mientras que en el ICP-MS se mide la relación carga/masa de los iones, la técnica ICP-OES mide la radiación emitida por los diferentes átomos, mediante un detector óptico.

En la figura 3.7 se muestra el esquema general de un equipo ICP-OES, cuyo funcionamiento, a grandes rasgos describiremos a continuación. Al igual que en el caso del ICP-MS, la muestra ha de ser introducida en estado líquido, por ello es absorbida a través de un capilar por medio de un sistema de bombas peristálticas e introducidas en el nebulizador donde la muestra se convierte en aerosol.

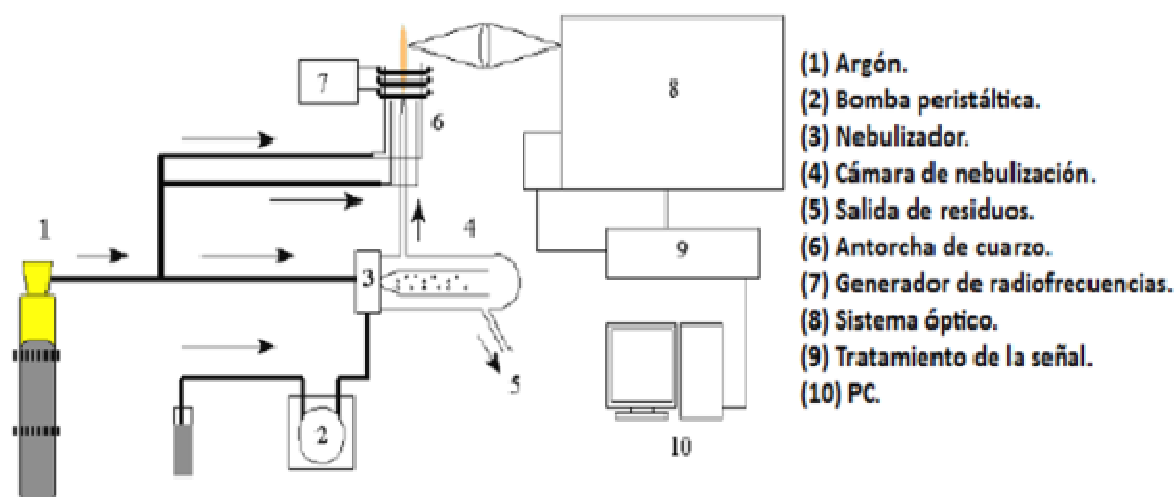


Figura 3.7 Esquema general de ICP-OES.

Por otra parte, el plasma se obtiene dentro de la antorcha por la acción de una corriente de alta frecuencia generada por un campo magnético oscilante, hasta donde llega el argón que va a sustentar el plasma. La muestra llega nebulizada en finas gotas y al ascender por la antorcha se procede al secado, evaporación y finalmente cada átomo pierde uno o más electrones al entrar en la zona de máxima temperatura del plasma. Al salir de esta zona, los electrones vuelven a su estado y durante este proceso de desexcitación se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad.

Por un lado, la selección de la longitud de onda nos permite identificar el metal cualitativamente, por otro, la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo. Para ello se dispone de un sistema óptico, encargado de analizar el espectro emitido por el plasma, además de un sistema de tratamiento de la señal, el cual hace posible un análisis cualitativo y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas.

El sistema de cuantificación consiste en medir las intensidades de diferentes patrones con concentraciones conocidas para cada elemento a analizar, trazándose rectas de calibración. De este modo, para una muestra de concentración desconocida, basta con medir sus intensidades y mediante su recta de calibración, es posible establecer su concentración. Una de las principales ventajas de esta técnica es su linealidad para un amplio rango de concentraciones, siendo posible realizar extrapolaciones para muestras con elevadas concentraciones disponiendo de patrones de concentraciones inferiores.

Los análisis por ICP-OES fueron realizados con un equipo marca Jobin Yvon ULTIMA 2, en la unidad de análisis químico de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Se recurrió a esta técnica para analizar los elementos mayoritarios de las muestras líquidas recogidas en los muestreos llevados a cabo. Las curvas de calibración fueron realizadas a partir de patrones estándares multi-elementales certificados. Además se ha usado un estándar certificado DNC-1 y la desviación obtenida entre lo medido y lo certificado, no supera en ningún caso el 6 %.

3.1.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es la técnica más adecuada para el estudio simultáneo de la morfología y caracterización de superficies. Esta técnica nos da una imagen generada por interacción con la muestra de un haz de electrones que “barre” un área determinada. Por tanto, existe una doble correspondencia entre la muestra y la imagen obtenida mediante la aplicación de la técnica MEB.

En primer lugar, se da una correspondencia puramente geométrica entre cada punto de barrido en la muestra y cada punto de la imagen. En segundo lugar, se produce una correspondencia entre el contraste de cada punto de la imagen y el tipo de señal emitida por cada punto equivalente de la muestra. En particular, el contraste de cada punto de la imagen depende tanto de las características de la muestra analizada (forma, composición, etc.) como del detector (sensibilidades para las distintas señales, tamaño, composición, etc.). Las componentes que influyen en la asignación de un contraste u otro a cada punto de la imagen son las siguientes: por una parte, el número de electrones

recogidos del punto equivalente de la muestra, en segundo lugar, su distribución en energías y por último, su trayectoria una vez que abandonan la muestra.

Conforme los electrones incidentes procedentes del microscopio electrónico recorren la muestra, sufren sucesivas interacciones elásticas e inelásticas las cuales dan lugar a una progresiva desaceleración y dispersión, generándose diversas señales que emergerán al exterior y nos proporcionarán información relevante para el estudio de la muestra, como se puede ver en la figura 3.8.

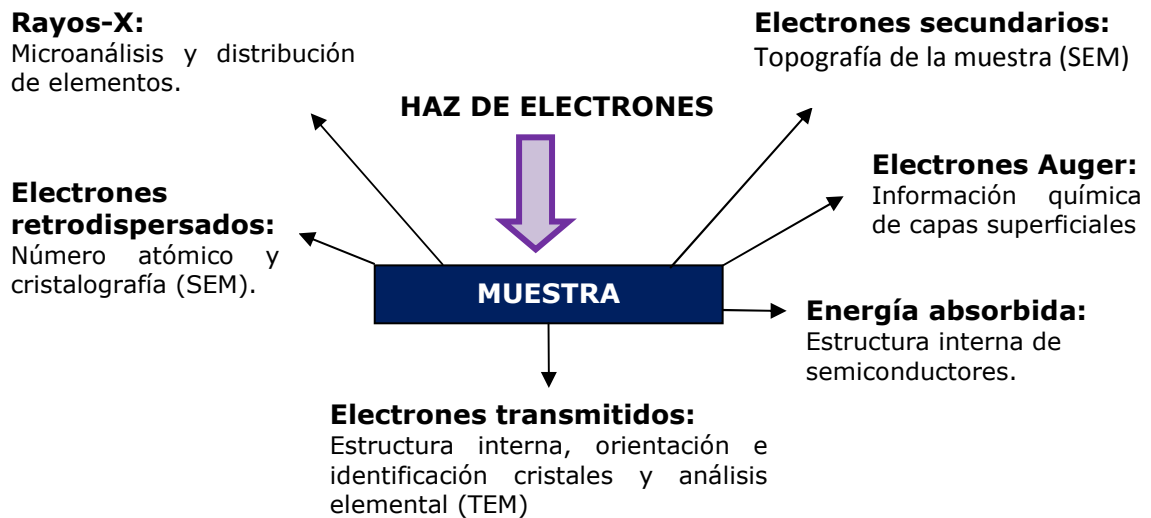


Figura 3.8. Interacción entre el haz de electrones y la muestra objeto de estudio.

De modo intuitivo podemos imaginar, de forma simplificada, el camino de un electrón a través de la muestra como una sucesión de interacciones con los núcleos y electrones de ésta, provocando progresivamente su frenado. Las interacciones con los núcleos le modifican su dirección y las interacciones con los electrones le resta energía. Por tanto, existe una probabilidad, no despreciable, que algunos de los electrones incidentes, mediante diferentes interacciones elásticas, sufran una desviación grande respecto de la dirección incidente y sean “reflejados” hacia atrás. A estos electrones se les llama electrones “retrodispersados”.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la identificación del electrón retrodispersado como perteneciente originalmente al haz incidente resulta imposible. Una vez se ha producido una interacción entre un electrón incidente y otro de la muestra, no resulta posible la identificación posterior del origen de los mismos. En la mayor parte de las interacciones electrón-electrón la transferencia de energía es pequeña y por convenio se suele identificar como electrón del haz aquel que, tras la interacción, queda con mayor energía. Por ello se considera a los electrones

retrodispersados como si fueran electrones del haz incidente los cuales vuelven a salir de la muestra y pueden emerger con una energía entre cero y la energía inicial del haz (Abelle et al., 1996).

La principal utilidad de los electrones retrodispersados radica en la fuerte dependencia entre la intensidad de su señal y el número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de una muestra que tengan distinta composición, generan distinta intensidad de electrones retrodispersados. Por tanto, la imagen obtenida con esta señal mostrará zonas con distintos contrastes si existen diferencias en la composición entre esas zonas, aunque no exista diferencia de topografía entre ellas.

Por otra parte, aparece el electrón secundario definido como aquel electrón de la muestra que, excitado por un electrón del haz incidente, adquiere una energía capaz de alcanzar la superficie de la muestra y salir al exterior. En esta situación, también es imposible discernir entre los electrones emergentes, con independencia de su energía, cuáles son secundarios o retrodispersados.

Aunque la energía de los electrones secundarios es en general claramente menor a la de los electrones retrodispersados, se define por convenio como electrón secundario aquel cuya energía resulta inferior a 50 eV, independientemente de las condiciones de trabajo, de modo que todos los electrones por encima de esa energía son considerados como retrodispersados (Abelle et al., 1996). Al ser electrones de baja energía, éstos pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y se puede obtener información que no esté a la vista del detector. Esta particularidad es la fundamental para otorgar a esta señal la característica de poder aportar información en “relieve”, y ésta quizás sea su característica más conocida.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones y está formado principalmente por los siguientes elementos:

- Cañón de electrones con un filamento actuando como emisor, su misión es la de generar los electrones que conforman el haz.
- Sistemas de lentes electromagnéticas, cuyo objeto es focalizar el haz de electrones.
- El sistema de barrido hace recorrer el haz ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.

- El sistema de vacío permite la correcta transmisión de la columna de electrones.
- Sistemas convertidores de señales eléctricas procedentes de los detectores en imágenes en un monitor, fotografías, en espectros etc.

Los microscopios electrónicos de barrido, además suelen llevar incorporados un detector de rayos-X, como ocurre con el sistema utilizado en nuestro estudio. Esto permite la utilización de los rayos-X, generados en la muestra sometida a bombardeo electrónico, para identificar los elementos presentes en ella y establecer su concentración, en algunos casos de forma cuantitativa y en otros de forma cualitativa, como ocurre en el utilizado en nuestro análisis.

La detección de rayos-X emitidos por átomos ionizados y la representación de su intensidad frente a su energía, da lugar a la obtención de un espectro correspondiente a la parte de la muestra bombardeada. Este espectro está constituido por una serie de picos de intensidad variable (alturas variables) denominados rayos-X característicos y emitidos por los átomos ionizados por el haz electrónico, superpuestos a un fondo continuo de menor intensidad (rayos-X continuos, Bremstrahlung) originado como consecuencia de la desaceleración sufrida por los electrones incidentes al interactuar con los núcleos.

El análisis cualitativo se ha realizado mediante el estudio de los espectros obtenidos con el microscopio electrónico de barrido utilizado, esto incluye una identificación de picos realizadas a partir de una aplicación automática del programa de análisis de rayos-X.

Para este estudio se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope - SEM) modelo JEOL JSM-5410, equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X (Energy Dispersive Spectrometer- EDS) y con un detector de electrones retrodispersados (Back Scattered Electron- BSE). Este instrumento permite obtener imágenes de alta resolución que hicieron posible el estudio morfológico, microestructural y análisis químico de los cristales.

3.1.6. METODOS RADIOMÉTRICOS.

3.1.6.1. Espectrometría gamma.

Uno de los sistemas empleados para la caracterización radiactiva de las muestras, ha sido la espectrometría gamma. La radiación gamma es emitida por ciertos núcleos inestables en su proceso de desintegración. La interacción de la radiación con la materia,

a través de diferentes procesos, hace posible detectar y medir los fotones emitidos por una muestra en un detector.

La calibración y puesta a punto del detector ha sido desarrollada en nuestro grupo de investigación (Bolívar 1995; Bolívar et al. 1996). Las muestras se miden con una geometría cilíndrica definida y la eficiencia de recuento tiene en cuenta la corrección por autoabsorción en función de la densidad y la altura de la muestra.

El sistema de detección utilizado consta de un detector de Germanio Hiperpuro (HPGe) de tipo coaxial, sensible a emisiones fotónicas en un rango de energías comprendido entre 50 keV y 10 MeV. La razón pico/Compton para el fotón de 1.33 MeV del ^{60}Co es 45.4. El detector, de forma cilíndrica, tiene un diámetro de 44 mm y una altura de 45 mm. Su eficiencia relativa respecto de un detector de NaI(Tl) de 3x3'' es del 14 %, la anchura a mitad del máximo del pico (Full Width Half Maximun- FWHM) a 1.33 MeV es 1.88 keV. Posee una ventana de aluminio y trabaja sometido a una tensión de 4000 V.

La reducción del fondo se consigue con un blindaje constituido por una capa cilíndrica externa de plomo, de 10 cm de espesor, recubierta interiormente por una delgada capa de 2 mm de cobre, cuya misión es la atenuación de los rayos-X generados como consecuencia de la interacción de la radiación exterior y la capa de plomo. El detector se conecta a una cadena electrónica convencional, formada por una fuente de alta tensión, preamplificador, amplificador, convertidor analógico digital y por último un multicanal formado por 4096 canales. Todo ello se completa con un PC cuya función es el almacenamiento y análisis de los espectros obtenidos.

Al trabajar en espectrometría gamma nos podemos encontrar un problema importante como es la determinación de la eficiencia del fotopico. Una descripción detallada de la puesta a punto y calibración en eficiencia del detector puede verse en diversos trabajos publicados por miembros pertenecientes a nuestro grupo de investigación (Bolívar et al., 1994; Bolívar, 1995; Bolívar et al., 1996; 1997). Aquí, en este trabajo se va a comentar de forma breve la geometría de recuento utilizada y la eficiencia de recuento en función de la autoabsorción de la muestra.

Para el estudio de las muestras analizadas por espectrometría gamma, la geometría de recuento utilizada ha sido idéntica a la empleada por Bolívar, 1995, y consiste en un cilindro de polietileno de 6.5 cm de diámetro fijo y una altura de muestra variable, variando habitualmente entre 2 y 5 cm.

En relación con la eficiencia, es preciso obtener una dependencia entre ésta y la energía de emisión de los diferentes radionúclidos. Además, es necesario tener en

cuenta el efecto de la autoabsorción en la muestra, que depende de la composición y densidad de la misma y, una vez establecida la geometría de recuento, de la altura alcanzada.

Bolívar, 1995; Bolívar et al., 1996; aplicando el método de transmisión directa de Cutshal et al., 1983, a una serie de muestras de calibración de suelo trazada con ^{152}Eu , utilizando diversas fuentes puntuales de ^{226}Ra , ^{137}Cs y ^{60}Co , con valores diferentes de densidad y altura, obtiene una relación entre la eficiencia de la muestra de calibración, y la eficiencia de fotopico de la muestra problema. La eficiencia para muestras problema depende de la energía de emisión, de la densidad y la altura de la muestra.

Otro aspecto importante a tener en cuenta dentro del análisis de espectrometría gamma es el límite de detección, presumiblemente nos encontremos con medidas de bajo nivel. Este límite depende del tipo de muestra, de la energía de la radiación, de la geometría de recuento, del tipo de detector, del fondo y del tiempo de medida. Aplicando Currie, 1968, el límite de detección, al 95 % de confianza, viene dado por:

$$L_D = 2.71 + 2k \sqrt{B \cdot \left(1 + \frac{N}{2n}\right) + I + \sigma_I^2} \quad [3.5]$$

Donde “B” es el número de cuentas en el pico considerado procedentes del fondo continuo, “I” es el área neta en el fotopico del fondo, “ σ_I ” su desviación estándar, “N” es el número de canales del pico y “n” es el número de canales a cada lado de éste utilizado para determinar el fondo continuo B. $k = 1.65$ para un nivel de confianza del 95%. Este valor de L_D se utiliza para calcular la mínima actividad detectable, M.A.D., “ ϵ ” que viene dada por:

$$MDA = L_D \cdot \frac{e^{\frac{t \ln 2}{T_{1/2}}}}{\tau \cdot P_\gamma \cdot \epsilon \cdot M} \quad [3.6]$$

donde “t” es el tiempo transcurrido desde la recogida de la muestra, “ τ ” el tiempo de medida “ $T_{1/2}$ ” es el periodo de semidesintegración, “ P_γ ” la intensidad de emisión y “ ϵ ” la eficiencia de recuento.

3.1.6.2. Espectrometría alfa.

La desintegración de ciertos radionucleidos, fundamentalmente los de número atómico elevado, en las diferentes cadenas radiactivas se produce mediante la emisión de una partícula alfa. Llamamos espectrometría alfa a la técnica que permite determinar cualitativa y cuantitativamente los radionucleidos emisores de partículas alfa.

Las medidas correspondientes a la espectrometría alfa se ha llevado a cabo con detectores de semiconductor (Si), dentro de una cámara de vacío, de implantación iónica de 450 mm² de superficie EG&G ORTEC. Los detectores presentan una FWHM (Full Width Half Maximun), parámetro informativo sobre la capacidad del detector para resolver emisiones próximas, certificada inferior a 20 keV para una emisión monoenergética de ²⁴¹Am, con una eficiencia de detección cercana al 25 % para distancias inferiores a 10 mm. Su fondo certificado es inferior a 30 cuentas por día correspondientes a energías entre 3 – 8 MeV, rango en que trabajaremos. Los detectores operan normalmente con una tensión de trabajo de 50 V, y se encuentran conectados a una cadena electrónica convencional, compuesta por un preamplificador, un amplificador, un convertidor analógico-digital y un analizador multicanal.

Este tipo de dispositivo presenta una serie de ventajas claras frente a otros detectores. Así por ejemplo, presentan una muy buena resolución energética (García-Tenorio, 1983), entendiendo este concepto como la capacidad de poder discriminar entre emisiones de energías muy cercanas; tienen una buena resolución temporal, con un tiempo muerto del orden de 10⁻⁹ s; poseen un bajo fondo en los espectros, permitiendo estimar un bajo contenido radiactivo.

Teóricamente, en la detección de las partículas alfas de una determinada energía, deberíamos encontrar idealmente un espectro discreto en un único canal que recogiese la única energía emitidas por dichas partículas alfa. Sin embargo, distintos fenómenos contribuyen a que el espectro no sea discreto sino que se obtenga una figura ancha en varios canales y forma asimétrica (Holm, 1987).

Para poder medir las concentraciones de los diferentes radionúclidos se hace necesario, en primer lugar, identificarlos en el espectro. Para ello, se precisó realizar una calibración energía-canal en el rango que habitualmente se trabajará 3-8 MeV. La respuesta de los detectores es proporcional a la energía de la partícula incidente, y se busca en la calibración de éstos una relación lineal entre la energía E y el canal C, de la forma siguiente:

$$E = a + b \cdot C \quad [3.7]$$

El sistema de espectrometría alfa utilizado dispone de un generador de pulsos que puede introducir en la electrónica señales (pulsos) de diferente voltaje, a cada una de las cuales el sistema electrónico les asocia un canal determinado. Mediante un ajuste lineal se encuentra la relación entre el voltaje del generador de pulsos y el canal del espectro

Al igual que en espectrometría gamma debemos tener en cuenta, para el estudio de posibles muestras con baja actividad, la mínima actividad detectable, M.A.D., y el límite de detección. En espectrometría alfa la M.A.D. se calcula de manera análoga a la espectrometría gamma.

$$MAD = \frac{L_D}{\varepsilon \cdot t \cdot R} \quad [3.8]$$

Teniendo en cuenta un rendimiento químico medio $R = 70 \%$, y una eficiencia “ ε ” media del 25 %, el límite de detección L_D viene dado por:

$$L_D = 1.65^2 + 2 \left(1.65 \sqrt{B + \sigma_B^2 + I + \sigma_I^2} \right) \quad [3.9]$$

Con “ $I = 0$ ” por no existir interferencias en las emisiones.

3.2 DISEÑO Y REALIZACIÓN DE MUESTREO.

Como se ha mostrado en la descripción del proceso industrial realizada en el apartado 2.3 del capítulo 2, la fabricación de dióxido de titanio es un proceso químico industrial altamente complejo. Uno de los principales inconvenientes encontrados a la hora de diseñar el muestreo, es la cantidad de efluentes reciclados en el proceso industrial, así como su depuración y recuperación. Uno de nuestros objetivos prioritarios se ha centrado en evaluar el comportamiento de elementos mayoritarios y elementos traza más tóxicos en el proceso de producción. Para controlar todas las etapas y sub-etapas de la producción de dióxido de titanio, y debido a la complejidad de este proceso, ha sido necesario diseñar rigurosamente un muestreo teniendo en cuenta desde las materias primas utilizadas, hasta los diferentes co-productos generados a lo largo de la línea de producción y de los ciclos de recuperación, y por último, los residuos originados tanto líquidos como sólidos.

El muestreo se llevó a cabo durante el mes de diciembre de 2006, y el número de muestras necesarias para garantizar ese control ha sido de 43. De las muestras tomadas, 8 corresponden a la etapa de molienda y digestión del mineral, otras 6 corresponden a la etapa de separación de lodos o inatacados de ilmenita y 12 más a la etapa de precipitación y acondicionamiento final del dióxido de titanio. Además, se tomaron 8 muestras de la etapa de cristalización y otras 8 de la neutralización de efluentes ácidos, los cuales son generados a lo largo del proceso industrial. La descripción y código asignado a estas muestras se pueden ver en las tablas 3.1 y 3.2.

Más tarde, para llevar a cabo el segundo objetivo de la tesis, la valorización de yesos rojos y tionite, fue necesario diseñar un segundo muestreo. El motivo se debió a un

cambio sustancial en el proceso de producción del dióxido de titanio, que afectaba directamente a las materias primas. Este cambio podría incidir de manera importante en la composición de los residuos objeto de valorización. Las muestras recogidas en este muestreo se detallaran al final de este capítulo.

Las muestras tomadas en el primer muestreo son muy heterogéneas, así por ejemplo, tenemos muestras sólidas, líquidas y líquidas con sólido decantado. A continuación, en la tabla 3.1 se detallan y describen las muestras y el código utilizado para su identificación.

Tabla 3.1. Descripción y código de las muestras recogidas en las diferentes etapas del proceso industrial.

MOLIENDA Y DIGESTIÓN	Código	Masa (kg)
Ilmenita tipo Bemax (ilmenita natural)	ILMB	2.35
Ilmenita tipo Standard (ilmenita natural)	ILMS	2.13
Alimentación a los digestores (ilmenita molida)	TOLV	1.47
Ácido sulfúrico 98 %	AC98	> 3
Ácido sulfúrico al 80% - Reciclado	AC80	2.05
Ácido sulfúrico al 65% - Reciclado	AC65	1.87
Agua Reciclada usada en el proceso de digestión.	AG25	2.26
Licor reducido con 20 g/L de residuos	LCRE	1.46
SEPARACIÓN DE LODOS INATACADOS	Código	Masa (kg)
Licor sobrenadante con 0.2 g/L de residuos.	LCCL	1.65
Material decantado antes de ser filtrado.	ALLD	1.68
Ácido obtenido en la filtración de lodos.	ACLD	1.46
Inatacados de Ilmenita (Tionite).	LODO	1.12
Perlita usada en filtros de precapa.	DICA	1.46
Licor tras pasar por los filtros de precapa.	LCFL	1.12
ETAPA DE PRECIPITACIÓN DEL TiO_2 POR HIDRÓLISIS	Código	Masa (kg)
Licor de 0.02 g/L. Densidad 1.67 g/cm ³ .	LCCC	1.58
Núcleos de rutilo para precipitación	NUCL	2.13
Aguas ácidas de los efluentes intermedios.	AGQN	1.14
Pulpa de TiO_2 precipitada	PPRE	> 3
Torta de lavado de prelixiviación	PRLX	1.45
Titanio trivalente	TRIV	1.36
Pulpa de TiO_2 lixiviada	PLIX	2.98
Torta de lavado de postlixiviación	PSLX	1.50
Agua tratada, utilizada en el lavado de la pulpa	AGTR	1.25
Torta de alimentación al calcinador de tipo rotativo	FROT	1.48
Torta de alimentación al calcinador de tipo prensa	FPRE	0.98

Estas muestras se han recogido dentro de las etapas generales de digestión, separación de inatacados y, por último, precipitación del TiO_2 por hidrólisis.

En la figura 3.9 se representa la etapa de digestión del mineral. En la primera parte de molienda se recogieron 3 muestras, 2 de ellas representan a cada tipo de ilmenita utilizada {ILMS; ILMB}. La tercera {TOLV}, se corresponde con la muestra molida que pasa directamente a la etapa de digestión, con el tamaño de grano adecuado. En el proceso de digestión se utiliza ácido sulfúrico al 98 % {AC98}, además de agua {AG25} y ácidos reciclados en diferentes porcentajes {AC80; AC65}, procedentes de etapas posteriores del proceso, como se vio en la figura 2.3 del capítulo 2.

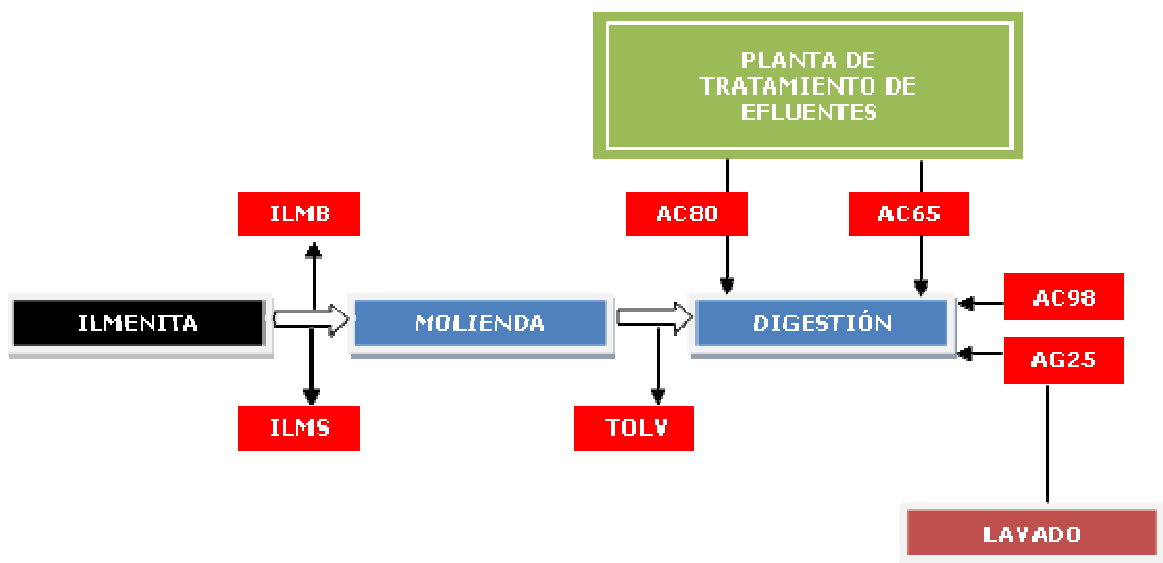


Figura 3.9. Etapa de molienda y digestión.

Dichos ácidos son necesarios para llevar a cabo una correcta digestión del mineral. Al final de la etapa de digestión, se tomó una muestra {LCRE}, licor que continúa hacia adelante en el proceso general presentando una concentración de 20 g/L de lodos inatacados, una vez realizada la digestión, como se comentó con más detalle en el capítulo 2.

El licor que proviene de la etapa anterior {LCRE} debe ser clarificado {LCCL} y filtrado {LCFL}, siguiendo el esquema mostrado en la figura 3.10. Una vez clarificado, el material decantado {ALLD} es sometido a un proceso de filtración con filtros de precapa constituidos por perlita. En este proceso queda una parte de inatacados de ilmenita {LODO}, también conocidos como lodos, los cuales son recogidos, enviados a un almacén y posteriormente enviados a la planta de inertización. Por otra parte, la disolución remanente después de separar los inatacados {ACLD}, vuelve a la zona de digestión antes de pasar por la chatarra.

La muestra conteniendo el dióxido de titanio y el hierro en disolución, una vez filtrado {LCFL} pasa a la fase de concentración.

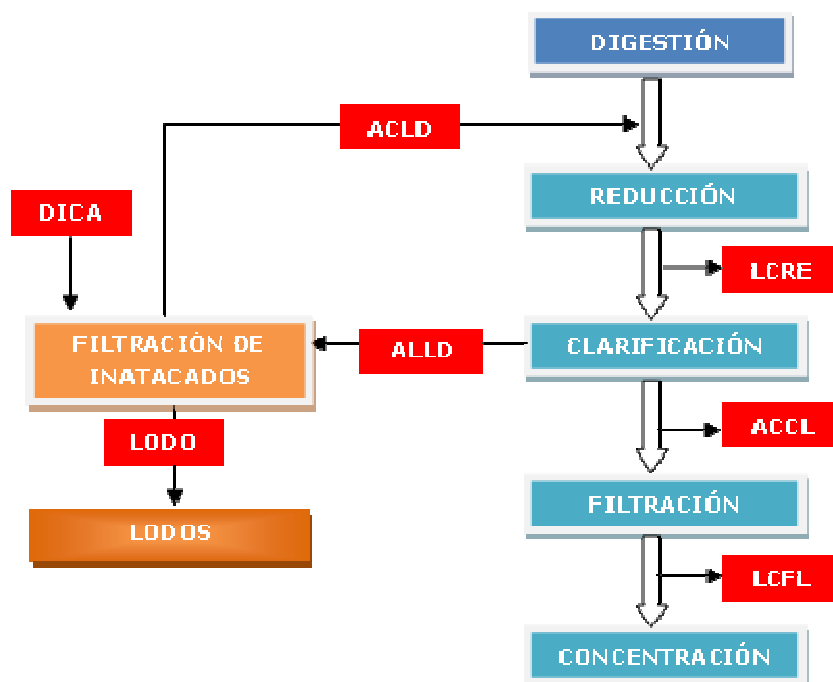


Figura 3.10. Etapa de digestión y filtración de lodos.

Por último, en la figura 3.11 se puede ver como la muestra recogida del proceso de concentración {LCCC}, ya se encuentra en condiciones óptimas para someterla a un proceso de hidrólisis, con objeto de lograr la precipitación del TiO_2 .

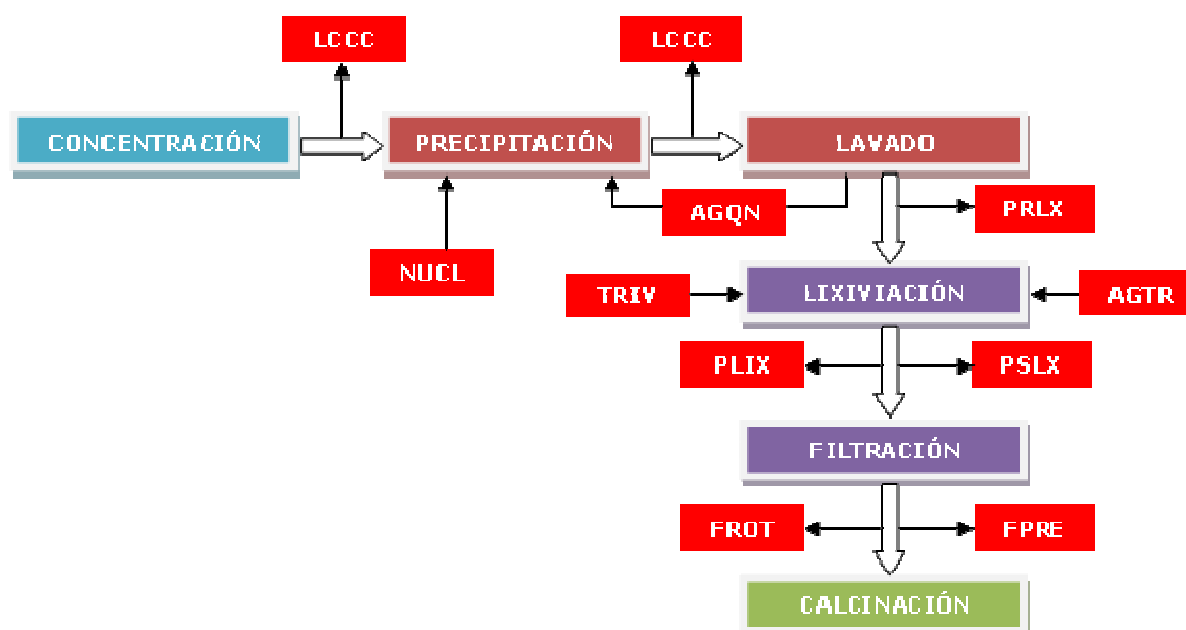


Figura 3.11. Etapas de acondicionamiento del TiO_2 .

Para ello es necesario tanto el aporte de agua ácida {AGQN}, proveniente de procesos de lavado posteriores, como la siembra con núcleos de rutilo {NUCL} los cuales actúan como activadores de la precipitación. Una vez realizada la hidrólisis, la pulpa obtenida {PPRE} se lava obteniéndose la muestra {PRLX}, siendo sometida a lixiviación con ácido sulfúrico para reducir el hierro que pueda quedar en disolución, añadiendo titanio trivalente {TRIV}. Como resultado, obtenemos una pulpa de TiO_2 lixiviada {PLIX} que será lavada con agua {AGTR} formando una torta de postlixiviación {PSLX} en la que el Fe^{2+} formado se habrá disuelto separándose del TiO_2 nuevamente mediante filtrado con filtros Moore y nuevo lavado. En este último paso se utiliza agua caliente y limpia. Después, la pulpa lixiviada se seca en filtros rotativos {FROT} o en filtros de prensa {FPRE}, antes de proceder a su calcinación.

Dentro de la industria, debemos destacar un aspecto importante como son los procesos de tratamiento y neutralización de los distintos efluentes ácidos generados en el proceso de producción del dióxido de titanio. A continuación, en la tabla 3.2 se recogen los códigos de las muestras correspondientes a dichas etapas, así como la materia prima utilizada en el acondicionamiento final del TiO_2 .

Tabla 3.2. Etapas de tratamiento de los efluentes y co-productos.

Etapas de cristalización	Código	Masa (kg)
Efluente de la etapa de precipitación sin cristalizar.	APCC	2.68
Alimentación a cristalizador horizontal sin cristalizar.	CHZT	1.26
Alimentación a cristalizador vertical.	CVER	1.54
Condensados formados en el proceso de cristalización.	CON	1.27
Material precipitado en la cristalización. Caparrosa.	CAPA	1.18
Efluente resultante del proceso de cristalización. H_2SO_4 al 28%.	CRIS	1.45
Papilla una vez concentrado el efluente	PAPI	2.06
Muestra de Sulfato de hierro monohidrato	MONH	1.12
Neutralización de efluentes	Código	Masa (kg)
Fracción débil procedente del prelixiviado.	NEUT	1.25
Hidróxido cálcico usado en la neutralización.	CAL	0.64
Magnesita usada en la neutralización.	MAG	1.31
Muestra obtenida en el tanque de homogeneización.	ALIM	1.06
Muestra de papilla acumulada en el fondo del decantador.	PDEC	1.05
Sobrenadante en el decantador en la neutralización.	RDEC	1.10
Líquidos procedentes del filtrado de la papilla N-PDEC.	FFUN	1.08
Yesos Rojos	YESO	0.86
Muestra para el acondicionamiento final del TiO_2	Código	Masa (kg)
Bauxita	BAUX	1.42

En la figura 3.12 se muestra un diagrama general del tratamiento al que se someten los efluentes ácidos, formados por el licor de hierro sobrenadante en el proceso de precipitación del TiO_2 , como ya se vio en el capítulo 2 de esta tesis, dentro de la descripción del proceso industrial.

En primer lugar, el efluente ácido se concentra por evaporación y posteriormente se somete a un proceso de cristalización realizado en dos etapas. La primera se lleva a cabo en un cristizador horizontal {CHZT} y la segunda en un cristizador vertical {CVER}. Esta última se realiza mediante vacío hasta conseguir la ebullición, esto provoca la cristalización de la caparrosa {CAPA}, co-producto generado en el proceso, así como la formación de gases que son posteriormente condensados {CON}.

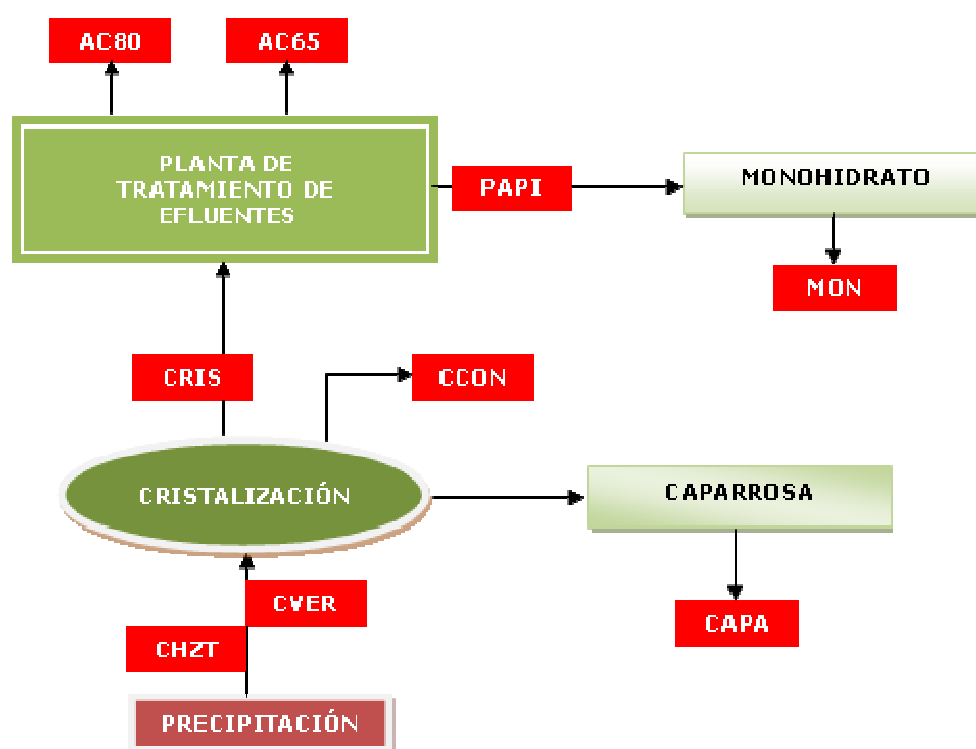


Figura 3.12. Diagrama de la planta de tratamiento de efluentes.

El líquido resultante, ácido sulfúrico al 28 %, de la cristalización {CRIS} pasa a concentración hasta el 80 %, como se explicó en el apartado 2.3 del capítulo 2. En la primera zona, al aumentar la concentración hasta el 65 %, se produce una saturación y posterior precipitación del sulfato de hierro monohidrato {MON} o Sulfafer®, otro de los co-productos obtenidos en el proceso. Ambos co-productos, caparrosa y monohidrato, están siendo comercializados en la actualidad por Oligo, empresa filial de Tioxide S.L. El ácido concentrado se deja reposar durante un cierto tiempo {PAPI}, antes de proceder a su uso como ácido reciclado en el proceso.

Finalmente, en la figura 3.13 se muestra esquematizada la neutralización del efluente ácido débil, correspondiente a la solución resultante de las últimas etapas de lavado del dióxido de titanio {NEUT}. Esta solución se envía a la planta de neutralización, donde se procede a su adecuación con cal {CAL} y magnesita {MAG}.

La mezcla formada se lleva a un decantador de cuya base se recoge el precipitado de la neutralización {PDEC}. El rebose del decantador forma el líquido neutralizado {RDEC}. El precipitado separado en la base del decantador se filtra, obteniéndose los yesos rojos {YESO}, segundo residuo de este proceso. Por otro lado, el líquido resultante de esta filtración {FFUN} se une al neutralizado previo {RDEC}, para su posterior vertido al mar.

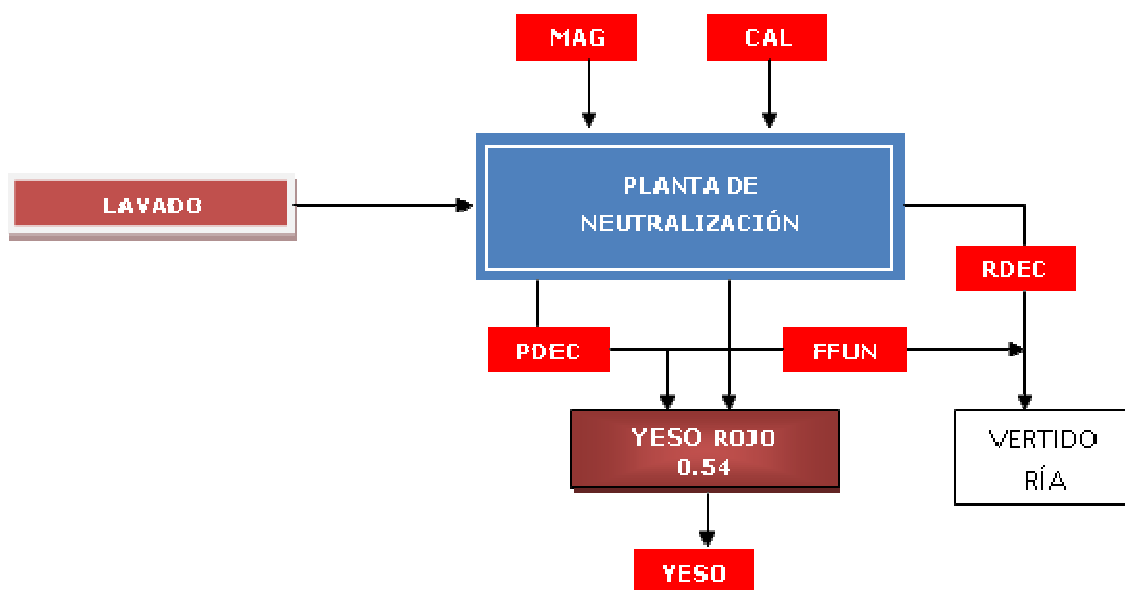


Figura 3.13. Diagrama de la planta de neutralización.

Una vez realizado el primer muestreo, durante los primeros meses del año 2007 hubo un cambio sustancial en el proceso industrial, se llevó a cabo la programación de otro muestreo para realizar una correcta caracterización físico-química y radiológica de los residuos a valorizar. El cambio introducido fue muy importante, se sustituyó una de las materias primas utilizadas. Así, se cambió uno de los tipos de ilmenita que venía siendo utilizada hasta la fecha, por un porcentaje de ilmenita fundida 12 %, denominada slag.

El uso del slag presenta una serie de ventajas, por ejemplo, la concentración de dióxido de titanio es más elevada que en la ilmenita, en torno al 75 %, además la concentración de los óxidos de hierro es sensiblemente menor, en torno a 4 veces. Esto se debe fundamentalmente a su procedencia, viene de un proceso industrial de fundición de la ilmenita, cuyo objetivo es recuperar todo el hierro posible (Brent y Reid 1987; Shaoo et al., 1999). Este proceso se basa en la diferencia de la temperatura de fusión de

los óxidos de hierro, 1536 °C y titanio 1855 °C. En segundo lugar, genera menos residuos y es una materia prima adecuada para el proceso de obtención de dióxido de titanio por vía sulfato, como ocurre en la industria analizada.

En este segundo muestreo únicamente se recogieron seis tipos de muestras, las materias primas (ilmenita y slag), co-productos (monohidrato y caparrosa) y, por último, los residuos generados (yesos rojos y lodos). El objetivo fundamental, como ya se ha indicado, es analizar la regularidad y estabilidad del proceso, con la nueva materia prima introducida, a lo largo del tiempo. Con esto queremos detectar si se ha producido alguna variación significativa, tanto en la composición de los residuos, como en los co-productos comercializados actualmente.

Esta toma de muestras se consensuó con la fábrica, ésta se comprometía al envío de dos muestras semanales de las materias primas (ilmenita y slag), residuos (yesos rojos y lodos) y co-productos (monohidrato y caparrosa) de interés. Dicho muestreo se llevó a cabo durante 2 semanas y media, tomándose un total de 30 muestras, 5 por cada producto muestreado. Por último, conviene reseñar que las muestras recogidas, se presentan todas en estado sólido, tomándose en el intervalo temporal que comprende desde el 21-05-2007 al 04-06-2007.

3.3 PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS.

En este punto, se expone el tratamiento al que han sido sometidas las muestras para llevar a cabo tanto la caracterización físico-química como radiológica. Como ya se ha señalado en el punto anterior, en las muestras recogidas en el primer muestreo aparecen diferentes tipos. Así, por ejemplo, nos encontramos con muestras sólidas, líquidas y líquidas con sólidos decantados.

En las muestras con precipitado se procedió, en primer lugar, a la separación de la parte líquida y la sólida mediante centrifugado y posterior filtrado. En la tabla 3.3, se presenta una descripción detallada de cada una de las muestras recogidas. En la primera columna se observa la densidad de las mismas (D.M.), algunas de ellas calculadas en el laboratorio y otras (*) facilitadas por la fábrica (media anual). A continuación, se especifica el porcentaje de sólido y líquido de cada una de ellas, así como la humedad relativa correspondiente a la parte sólida.

Además, algunas de las muestras líquidas se diluyeron para medirlas por ICP-MS, se tomó una pequeña cantidad (M1) y se disolvió en 100 cm³ de agua al 2 % en ácido nítrico, para su posterior medida. Por último, se calculó la densidad de la parte líquida de las muestras con objeto de medirlas tanto por ICP-MS como por ICP-OES. Estos datos son

Tabla 3.3. Descripción de las muestras del proceso de producción de dióxido de titanio. D.M. densidad media de la muestra, calculada en el laboratorio y (*) facilitada por la fábrica. D.L. densidad de la muestra líquida analizada por ICP-MS e ICP-OES. M1 masa disuelta en 100 cm³ de solución al 2 % en ácido nítrico para su análisis por ICP-MS.

Código	D.M. (kg/ m ³)	Sólido (%)	Líquido (%)	H.R. (%)	M1	D.L.(kg/ m ³)
MOLIENDA Y DIGESTIÓN						
{ILMB}	-	100	-	4.0	-	-
{ILMS}	-	100	-	4.0	-	-
{TOLV}	-	100	-	5.5	-	-
{AC98}	1850	-	100	-	-	-
{AC80}	1800	25.8	74.2	47.3	3.91	1000
{AC65}	1590	-	100	-	-	-
{AG25}	1090	-	100	-	-	-
{LCRE}	1563(*)	30.4	69.6	43.4	-	1360
SEPARACIÓN LODOS INATACADOS						
{ALLD}	1633(*)	38.6	61.4	40.4	0.25	1000
{ACLD}	1321(*)	8.5	91.5	54.3	1.18	1000
{LODO}	1020	100	-	42.3	-	-
{DICA}	-	100	-	15.0	-	-
{LCCL}	1551(*)	29.3	70.7	38.9	-	1480
{LCFL}	1551(*)	40.1	59.9	46.8	-	1400
ETAPA DE PRECIPITACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO POR HIDRÓLISIS						
{LCCC}	1604(*)	42.5	57.5	39.9	1.24	1000
{NUCL}	1050	48.2	51.8	85.0	-	1000
{AGQN}	1030	-	100	-	-	-
{PRLX}	-	82.6	17.4	34.5	-	1200

Código	D.M. (kg/ m ³)	Sólido (%)	Líquido (%)	H.R. (%)	M1	D.L.(kg/ m ³)
{TRIV}	1320	-	100	-	-	-
{PLIX}	-	76.0	24.0	34.7	-	1010
{PSLX}	-	100	-	42.2	-	-
{AGTR}	1030	-	100	-	-	-
{FROT}	-	92.2	7.8	33.5	-	1000
{FPRE}	-	100	-	38.8	-	-
ETAPAS DE CRISTALIZACIÓN Y CONCENTRACIÓN						
{CHZT}	1380	25.5	74.5	45.8	3.35	1000
{CVER}	1450	30.4	69.6	43.9	-	1260
{CRIS}	1313(*)	15.7	84.3	43.4	3.71	1000
{CON}	1100	-	100	-	-	-
{CAP}	-	100	-	35.3	-	-
{PAPI}	1830	71.8	28.2	41.2	0.83	1000
{MON}	-	100	-	9.2	-	-
NEUTRALIZACIÓN DE EFLUENTES						
{NEUT}	1100	-	100	-	-	-
{CAL}	-	100	-	2.6	-	-
{MAG}	-	100	-	8.2	-	-
{PDEC}	1020	6.1	93.9	42.3	-	1030
{YESO}	690	100	-	40.2	-	-
{FFUN}	1000	-	100	-	-	-
{RDEC}	1010	-	100	-	-	-

necesarios para, en primer lugar, unificar unidades a la hora de conocer la concentración de metales en las muestras que presentan parte líquida y sólida y, en segundo lugar, calcular la cantidad anual de metales que circulan en el proceso industrial, los cuales se analizarán en el siguiente capítulo.

Una vez realizada esta separación, se secaron las muestras sólidas, para su posterior adecuación a las diferentes técnicas de medidas. Este proceso se realizó en estufa, manteniendo la muestra a 50 °C hasta peso constante y posterior molienda y tamizado a 65 micras. Por otra parte, las muestras líquidas se adecuaron directamente para las medidas a realizar, mediante análisis por ICP-MS e ICP-OES

En el segundo muestreo, se recogieron muestras de materia prima (ilmenita y slag), co-productos (caparrosa y monohidrato) y residuos (yeso rojo y lodos). Estas muestras solo se encuentran en estado sólido, procediéndose al secado de las mismas, en las condiciones explicadas con anterioridad y a su posterior molienda y tamizado.

3.3.1. GRANULOMETRÍA.

Los análisis de granulometría se van a realizar con las muestras correspondientes al segundo muestreo. Así, se analizaron la ilmenita, slag, yesos rojos y por último el tionite (lodos inatacados). El monohidrato y la caparrosa no se han analizado, al no presentar interés para el segundo objetivo de este trabajo de investigación, como es la valorización del tionite y los yesos rojos. Además, para comprobar que el proceso de molienda en la fábrica es el correcto, se tomó la muestra {TOLV} correspondiente al primer muestreo. Ésta se corresponde con la entrada directa al digestor, se pensó que sería interesante estudiar su distribución de tamaño de grano.

Para su análisis, se cogieron cantidades similares de todas ellas en torno a 15 ó 20 g de cada una y se dispersaron en un vaso de precipitados con 50 cm³ de agua Milli-Q, dejándolas durante 24 horas para facilitar lo máximo posible su disgregación.

Posteriormente, para facilitar la dispersión de la muestra todos los vasos de precipitados fueron sometidos, durante 20 minutos, a un baño de ultrasonidos a temperatura constante de 35 °C. Antes de proceder al análisis, cada muestra se introduce una a una en un separador magnético, para homogeneizar completamente las muestras se mantiene el dispositivo a una velocidad constante de 700 r.p.m. Finalmente, se toman las alícuotas representativas y se procede a la determinación de la medida.

3.3.2. ICP-MS; ICP-OES.

A la hora del análisis por ICP-MS e ICP-OES, si las muestras son sólidas se adecúan mediante digestión ácida. Se trató la muestra con ácido fluorhídrico, nítrico y perclórico. El ácido fluorhídrico se utilizó para eliminar la sílice y liberar los elementos químicos como iones. El ácido nítrico es un oxidante que impide la volatilización de ciertos elementos y el ácido perclórico es el encargado de eliminar los restos del ácido fluorhídrico que pudiera haber precipitado como fluoruro. Se cuidó de poner la cantidad justa de ácido perclórico; si se pone en exceso podría formarse perclorato de potasio muy insoluble, pudiendo así enmascarar elementos metálicos. Las cantidades utilizadas de ácido nítrico fueron 7 mL, de ácido fluorhídrico 8 mL, y de ácido perclórico 7 mL. Todas las muestras fueron evaporadas en una placa calefactora. Una vez realizada la digestión, la alícuota final se adecua a una disolución al 2 % en nítrico con agua Milli-Q, para su análisis por ICP-MS o ICP-OES.

Por último, para las muestras líquidas se adecuaron directamente con diferentes grados de dilución, 1:100; 1:1000 e incluso para el caso del Zr, 1:100000. Es necesario que la concentración de los metales analizados queden dentro del rango de calibración del aparato.

3.3.3. FRX.

Esta técnica se ha usado para analizar los componentes mayoritarios en las muestras sólidas. La técnica requiere un elevado grado de homogeneidad, por ello se deben moler. Existen dos formas de preparar las muestras: como perlas, o como pastillas prensadas. Solo los lodos inatacados han sido preparados de la segunda forma por avería de la perladora.

Para la preparación de las perlas se toma 1 g de muestra seca y 10 g de fundente, tetraborato de litio, y se mezcla con 5 gotas de yoduro de litio al 20 %, que se usa como desmoldante. Todo esto se introduce en un crisol de Pt-Au colocándose en la perladora, procediendo a continuación a la fusión de la misma. El resultado es un vidrio homogéneo. Para la preparación de la pastilla se toman 6 g de muestra seca con 2.4 cm³ de aglutinante Elvacite® disuelto en acetona. Se homogeniza la mezcla en mortero de ágata y se introduce en la prensa. A continuación se mantiene una presión de 150 bares durante 10 segundos y se extrae la pastilla.

Las dos preparaciones nos dan una buena homogeneidad de la muestras, pero la dilución es mayor en la perlas y por eso se prefiere cuando se trata de analizar elementos mayoritarios, mientras que la pastilla es mucho mejor para minoritarios.

3.3.4. DRX.

Para el análisis por difracción de rayos-X se ha utilizado el método del polvo desorientado. La preparación se realizó colocando la muestra una vez molida, sobre un portamuestra plano de vidrio, al que previamente se le aplicó una delgada capa de pasta de silicona con el fin de fijar la muestra.

3.3.5. MEB.

Para las muestras analizadas, una vez secadas y molidas, se han adherido mediante una cinta de carbono de doble cara al disco, colocándose en el soporte de muestras del microscopio. Posteriormente, fueron recubiertas con una capa de carbono para hacerlas conductoras. Esta capa debe ser lo suficientemente gruesa para que circule la corriente que se deposita en la muestra, pero a la vez suficientemente delgada con objeto de no tapar o enmascarar las características superficiales de interés.

3.3.6. ESPECTROMETRÍA GAMMA.

Al ser la técnica de espectrometría gamma una técnica multielemental y no destructiva, la preparación se redujo simplemente al secado hasta peso constante, molienda para uniformizar el tamaño de grano en el caso de que fuera necesario, homogenización y la introducción de una alícuota representativa (150-250 gramos según el caso) en contenedores de polietileno cilíndricos de unos 5 cm de diámetro y 5 cm de altura. Las medidas espectrométricas gamma se llevaron entonces a cabo situando los contenedores cilíndricos coaxialmente con el detector.

Cada una de las medidas espectrométricas gamma tuvo una duración de al menos 100000 segundos, duplicándose incluso este tiempo para las muestras con una menor actividad, por ejemplo para las de caparrosa y slag.

3.3.7. ESPECTROMETRÍA ALFA.

Para la espectrometría alfa existe un tratamiento previo, consistente en el aislamiento de los radionucleidos de interés y a su deposición en finas láminas por electrodeposición para uranio y torio, y autodeposición para el polonio.

En estos procesos químicos, una fracción de la cantidad de radionucleido o radionucleidos presentes originalmente en la muestra pueden no llegar a encontrarse finalmente depositados en la plancheta. Por ello es necesario saber la cantidad de radionucleido original perdida. Para ello, se añade a la misma, antes de aplicar el proceso

químico, una cantidad conocida de un trazador que se comporte químicamente igual que el elemento de interés, asegurándonos que no se encuentre presente en la alícuota. Así, cuando trabajemos en la determinación de los isótopos de uranio naturales, añadiremos una actividad conocida de ^{232}U a la muestra. Cuando queremos determinar los isótopos de Torio naturales usaremos el ^{229}Th como trazador interno. Por último, para el polonio se utiliza el ^{209}Po . Evidentemente, las energías de emisión de estos radionucleidos son tales que no interfieren con los ya existentes en la muestra.

El uso de trazadores internos, permite determinar las actividades de los radionucleidos de interés. Este método es conocido como el método de dilución isotópica y se fundamenta en la determinación de la actividad del radionucleido problema a partir del cociente entre las cuentas determinadas en el espectro en el pico del trazador y en el pico del radionucleido a determinar, suponiendo conocida la actividad añadida de trazador.

3.3.7.1 Autodeposición directa del polonio.

Después de llevar a cabo el método de digestión adecuado, detallado en el apartado 3.3.2, se prepara la muestra para la autodeposición del polonio. Una vez tenemos la muestra en disolución, ésta se lleva a 20 mL de HCl 2M, se deposita sobre la célula de deposición con plancheta de plata, se le añaden unos 100 mg de ácido ascórbico, y se deja durante al menos 12 h en agitación. Por último, retiramos la plancheta y, la lavamos con agua destilada. Realizados todos los pasos anteriores, la plancheta esta lista para ser introducida en el detector.

3.3.7.2 Método de extracción del uranio y el torio.

La extracción de los radionucleidos uranio y torio, esquematizado en la figura 3.14, se realiza con el método de la resina UTEVA (Pilvió y Bickel, 2000), con algunas modificaciones realizadas por miembros del grupo FRYMA (Física de Radiaciones Y Medio Ambiente), detalladas a continuación.

Una vez se ha obtenido la plancheta con el polonio, se pasa la disolución remanente a un vaso de precipitado de 250 mL, lavando el bote de goteo repetidas ocasiones con HNO_3 . A continuación, se evapora la muestra, añadiendo algunas gotas de agua oxigenada para proceder a la eliminación del ácido ascórbico. Una vez evaporada, se disolvió el residuo con 5 mL de HNO_3 3 M y se añadieron 200 mg de ácido ascórbico. Llegado a este punto, antes de obtener la fracción de torio y uranio, es necesario adecuar las columnas UTEVA para la extracción. Estas se equilibran haciendo pasar una disolución con 5 mL de HNO_3 3 M. Seguidamente, se hace pasar la disolución problema a través de la resina, lavando el vaso con 6 mL (3 + 3) de HNO_3 3 M y añadiendo 4 mL de HNO_3 3 M, hasta completar 20 mL.

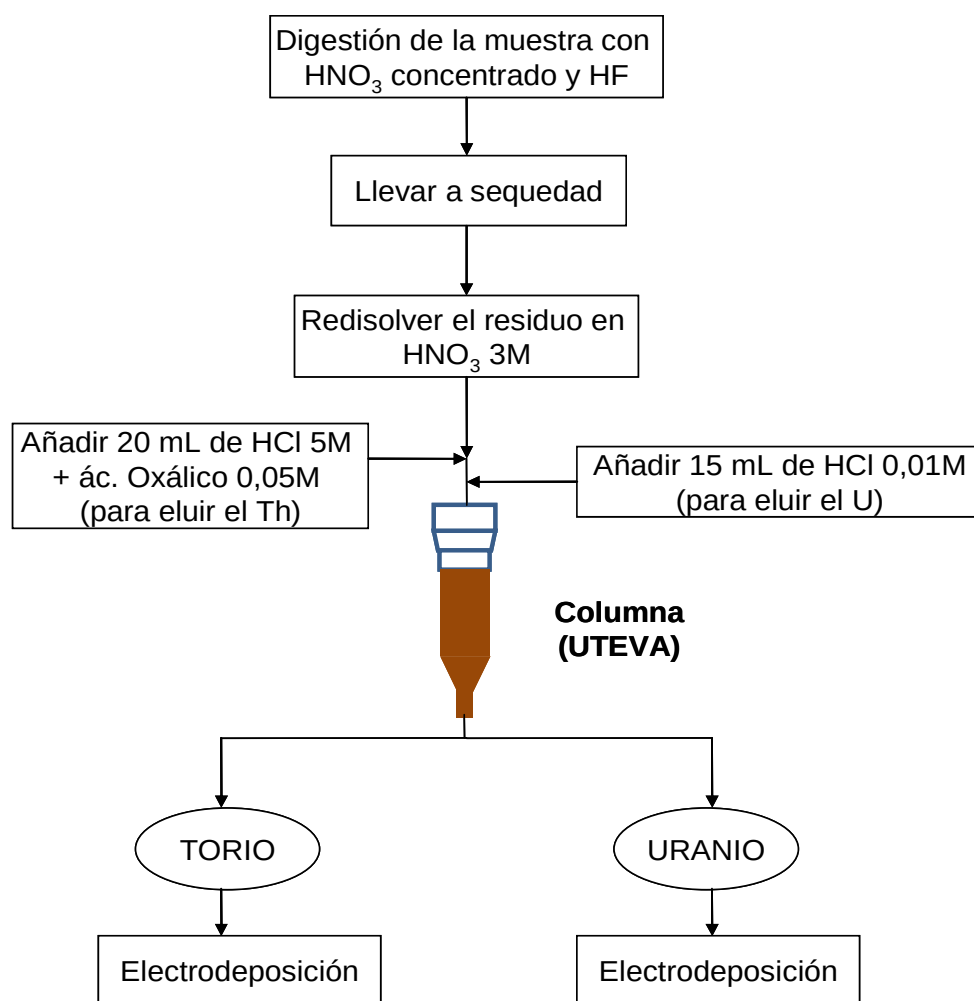


Figura 3.14. Esquema del proceso de electrodeposición del torio y uranio.

Al finalizar estos pasos, el torio y el uranio presente en la disolución problema ha quedado en la resina y seguidamente se procede a realizar la extracción secuencial de los mismos.

En primer lugar se añaden 5 mL de HCl 9 M , a las columnas UTEVA para equilibrarlas y proceder posteriormente a la recogida del Th y U. A continuación, se añaden 20 mL de HCl 5 M + ácido oxálico 0.05 M (para eluir el Th) y se recoge el torio presente en la muestra problema. Por último, se añaden 15 mL de HCl 0.01 M para recoger el uranio presente en la muestra problema.

Una vez se han recogido en dos vasos de precipitado diferentes el uranio y el torio, se procede a la electrodeposición, evaporando la muestra hasta 1 o 2 mL y se le añade 1 mL de NaSO_4 , llevándola a sequedad. Se disuelve la muestra con 0.3 mL de H_2SO_4 calentando pero sin llegar a evaporar. Se añaden 4 mL de agua destilada y 3 gotas de azul de timol (2%), además de NH_3 para lograr un pH entre 2.3 y 2.5 . Por último, se vierte la muestra sobre la célula de electrodeposición y se electrodeposita a 1.2 A. , situando el electrodo a una

distancia de la plancheta entre 2 y 4 mm. El tiempo necesario para la electrodeposición del uranio es de 1 hora, mientras que para el torio es de 3 horas. Por último, al finalizar este proceso lavamos bien la plancheta con agua destilada, secamos y procedemos a la medida con el detector alfa.

3.3.8 MÉTODO DE LIXIVIACIÓN.

El ensayo de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (U.S.EPA), esquematizado en la figura 3.15 es un test adecuado para determinar la movilidad, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos presentes en líquidos, sólidos y residuos multifásicos.

Para residuos con menos de un 0.5 % de sólidos, el residuo, después de ser filtrado a través de un filtro de nitrato de celulosa de 0.6-0.8 mm, se le define como extracto TCLP. Para residuos con más de un 0.5 % de sólidos, la fase líquida, se separa de la fase sólida mediante filtrado, quedando almacenada para posteriores análisis.

El tamaño de partícula se reduce (si es necesario, < 4 mm), se pesa y se mezcla con una cantidad de fluido extractante igual a 20 veces el peso de la fase sólida. Se coloca en un sistema rotatorio y se hace girar a 30 ± 2 r.p.m. durante 18 horas. La temperatura se debe mantener en 22 ± 3 °C. Por otra parte, el fluido extractante es función de la alcalinidad de la fase sólida del residuo.

Para determinar el fluido a utilizar se toma una pequeña muestra de la fase sólida (5 g), se reduce a un tamaño de partícula menor o igual a 1 mm de diámetro colocándose en un erlenmeyer de 500 mL. Se le añade 96.5 mL de agua destilada y se agita vigorosamente durante 5 minutos, utilizando un agitador magnético. Se mide y se anota el pH. Si el $\text{pH} \leq 5$ el fluido extractor a utilizar es el fluido 1. Si el $\text{pH} > 5$ se le añade 3.5 mL de HCl 1N, se calienta a 50 °C y se hierve durante 2 minutos. Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente, y se anota el pH. Si el $\text{pH} \leq 5$ se utiliza el fluido 1, de lo contrario se usa el 2, como se puede ver esquematizado en la figura 3.15.

El fluido 1 se obtiene combinando 64.3 mL de NaOH (1 N) y 5.7 mL de ácido acético glacial y enrasando con agua destilada hasta 1 L. El pH debe ser 4.93 ± 0.02 . El fluido 2 se obtiene diluyendo 5.7 mL de ácido acético glacial con agua destilada hasta 1 L. El pH debe ser de 2.88 ± 0.02 .

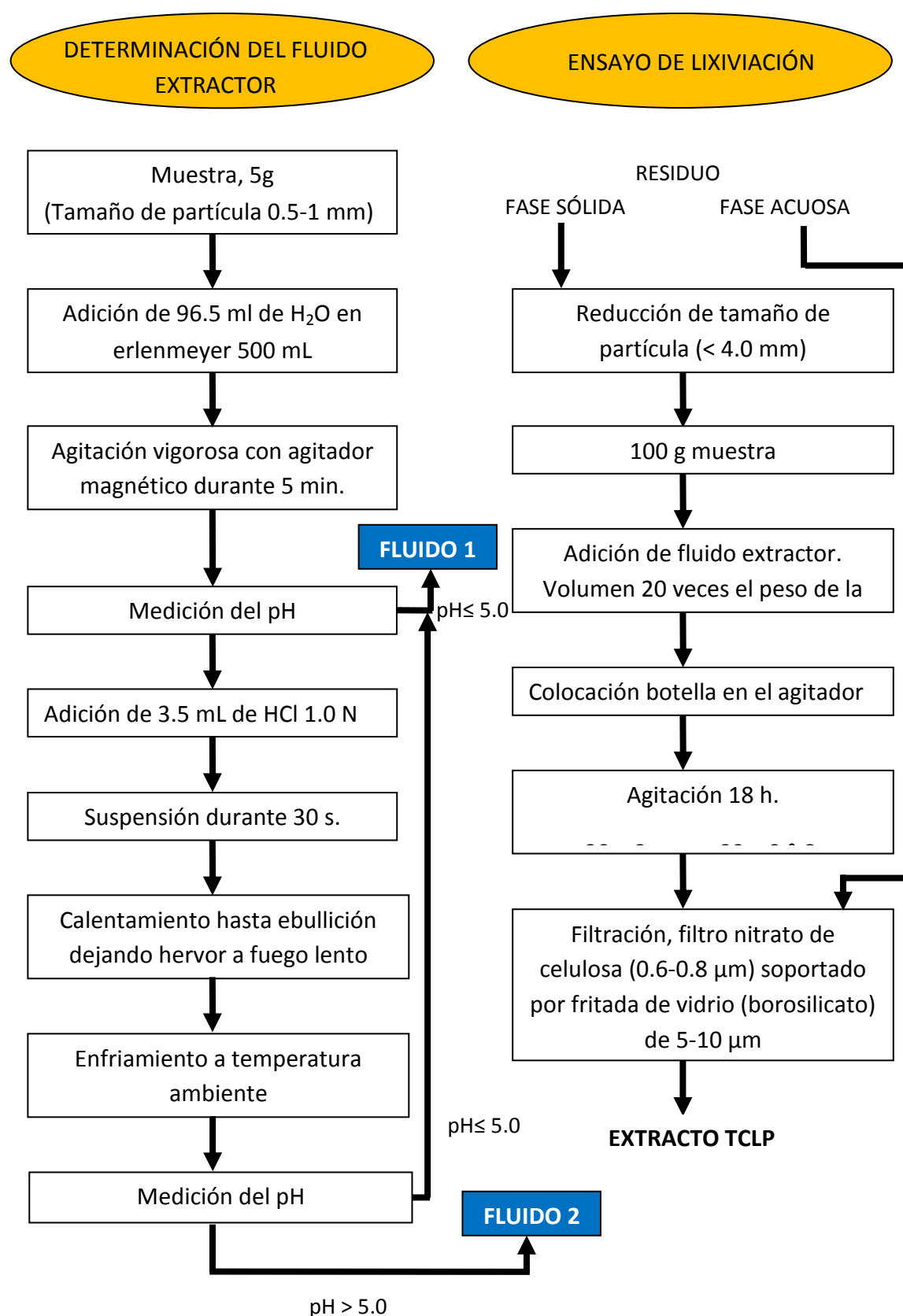


Figura 3.15. Diagrama de bloques correspondiente al test TCLP.

Capítulo 4

Balance de metales

Una de las líneas principales planteadas en esta memoria, desarrollada con detalle en este capítulo, es la determinación del flujo y el balance de diversos elementos a lo largo del proceso industrial con objeto de analizar el destino final de los mismos, principalmente en relación al medio ambiente. De esta manera, se ha pretendido abordar un doble objetivo. En primer lugar, el estudio de las entradas, salidas y posibles puntos de acumulación de metales en las diferentes etapas del proceso industrial analizado. En segundo lugar, se tratará de analizar y cuantificar las emisiones directas de los mismos que se efectúan al medio ambiente, o que salen del proceso asociados a determinados co-productos y residuos.

Los metales mayoritarios objeto de interés analizados (Si, Ca, Ti, Mg, Mn, Fe y Al) son aquellos asociados al mineral de ilmenita (Wongnawa et al., 1997; Chernet, 1999; Klepka et al., 2005). Los elementos traza estudiados (V, As, Cr, Zr, Zn, Pb, Cd, Sr, Ni y Co) son los tradicionalmente considerados potencialmente más tóxicos.

Por último y teniendo en cuenta el estudio planteado en esta tesis centrado en la industria dedicada a la obtención de dióxido de titanio, se ha considerado pertinente

realizar un análisis exhaustivo relativo al balance de este elemento a lo largo de todas las etapas del proceso industrial.

Para llevar a cabo este estudio, el presente capítulo se ha dividido en cuatro partes. En primer lugar, se muestran los resultados correspondientes a los análisis químicos realizados, tanto para los mayoritarios como para los elementos traza. A continuación, se estudiará el flujo de materia a lo largo de las diferentes etapas de la fábrica, para seguidamente discutir el balance de elementos que circulan a lo largo del proceso. Por último, nos ha parecido interesante introducir un parámetro adimensional, denominado factor de concentración, FC, el cual se define como el cociente entre la concentración de un metal en la muestra y la concentración del mismo en el mineral, que en nuestro caso es la ilmenita. Este parámetro nos marcará los posibles puntos de acumulación en las diferentes etapas a lo largo del proceso.

4.1. NIVELES DE CONCENTRACIÓN.

En este apartado se muestran en las tablas 4.1 y 4.2 los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos-X, ICP-MS e ICP-OES para los metales mayoritarios y elementos traza. Las muestras analizadas se corresponden con el muestreo efectuado en diciembre de 2006, detallado en el apartado 3.4 del capítulo 3.

En cuanto a la materia prima empleada, la ilmenita, se han analizado dos tipos distintos {ILM-A} y {ILM-B} utilizados en el proceso industrial durante el mes de diciembre de 2006. La mezcla de ambas {ILM} una vez molida, entra directamente a la etapa de digestión. El dato correspondiente a esta muestra {ILM} se ha utilizado para llevar a cabo los cálculos posteriores que involucran balance de metales. Los resultados presentados en la tabla 4.1 para sólidos, están referidos a materia seca. Por otra parte, en la tabla 4.2 se detallan los correspondientes a muestras líquidas.

De forma general, en la tabla 4.1 se observa como las muestras de ilmenita (materia prima), presentan valores de óxido de hierro (dado como Fe_2O_3) alrededor del 41 %, mientras que de dióxido de titanio presentan valores en torno al 49 %. Estos dos metales son los fundamentales dentro del proceso industrial. Uno de ellos, el dióxido de titanio, nos dará el producto final principal de la fábrica. Por otro lado, el hierro será otro de los componentes fundamentales en los co-productos (sales de hierro) obtenidos, caparrosa con 33.5 % de Fe_2O_3 y monohidrato 32.5 %.

Además, existe el aporte de otros elementos por parte de las materias primas usadas en el proceso. Por ejemplo, la perlita {DICA}, utilizada para filtrar los lodos ácido

Tabla 4.1. Análisis de elementos mayoritarios (%) y elementos traza (mg/kg) de las muestras sólidas.

Código	Elementos mayoritarios (%)							Elementos traza (mg/kg)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	V	As	Cr	Zn	Pb	Ni	Co	Zr	Cd	Sr
MUESTRAS DE LAS ETAPAS DE MOLIENDA Y DIGESTIÓN																	
{ILM-A}	1.11	1.10	40.7	1.40	0.23	0.09	50.4	905	16.2	263	783	106	18	51	1112	3.3	5.0
{ILM-B}	1.42	1.49	42.6	1.66	0.22	0.08	48.7	836	26.5	268	312	78	14	48	2287	1.8	5.9
{ILM}	1.39	1.29	41.6	1.49	0.23	0.07	49.2	857	17.4	244	309	83	19	45	1461	1.9	9.2
{LCRE}	1.32	0.32	34.8	0.49	0.13	0.08	7.57	141	7.5	51	358	56	23	29	N.M.	1.2	10
{AC-80}	0.64	1.06	4.89	0.24	0.16	0.05	0.48	768	0.5	240	393	<5	21	4.9	386	1.0	3.0
MUESTRAS DE LAS ETAPAS SEPARACIÓN DE LODOS INATACADOS																	
{ALLD}	9.62	1.93	15.7	0.48	0.11	0.15	36.0	374	47.7	388	230	153	11	14	6795	0.8	17
{LODO}	18.3	2.89	15.4	0.59	0.29	0.66	47.8	651	70	568	250	307	29	20	12340	0.8	53
{ACLD}	3.57	0.64	9.20	0.25	0.04	0.01	46.2	205	20.4	124	166	43	6.1	8.9	11	<0.5	2.8
{DICA}	74.5	13.0	0.84	0.06	0.22	0.93	0.14	<5	25.5	58	36	33	2.2	<1	47	<0.5	115
MUESTRAS DE LAS ETAPAS DE PRECIPITACIÓN DEL TiO₂																	
{LCFL}	0.17	0.23	38.6	0.48	0.13	0.05	4.13	92	0.5	35	486	36	21	35	N.M.	1.8	3.0
{LCCL}	0.19	0.20	39.8	0.47	0.11	0.06	3.53	72	1.3	27	435	20	21	34	N.M.	1.3	5.9
{LCCC}	0.18	0.33	38.3	0.77	0.13	0.03	2.65	150	0.5	117	488	41	20	35	81	2.0	5.1
{NUCL}	1.40	0.68	0.17	<0.01	0.13	0.27	78.1	149	4.9	<5	<1	<5	<1	<1	N.M.	0.52	17
{PRLX}	0.25	0.60	0.24	<0.01	<0.01	<0.01	73.1	142	19.7	15	<1	31	<1	1.0	N.M.	0.53	<2
{PLIX}	0.37	0.62	0.14	<0.01	<0.01	<0.01	74.4	136	17.7	8	17	<5	1.1	1.2	N.M.	<0.5	<2
{PSLX}	0.38	0.56	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	71.9	141	19.7	14	2.9	33	3.0	2.8	29	<0.5	<2
{FROT}	0.41	0.86	0.10	<0.01	0.02	<0.01	70.4	135	18.5	<5	8.1	11	<1	3	N.M.	<0.5	6.7
{FPRE}	0.19	0.71	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	72.3	140	20.3	37	2.8	34	<1	<1	26	<0.5	<2

Tabla 4.1. *Análisis de elementos mayoritarios (%) y elementos traza (mg/kg) de las muestras sólidas.*

Código	Elementos mayoritarios (%)							Elementos traza (mg/kg)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	V	As	Cr	Zn	Pb	Ni	Co	Zr	Cd	Sr
MUESTRAS DE LA ETAPAS DE CRISTALIZACIÓN																	
{CHZT}	0.24	0.36	36.3	0.58	0.11	0.07	1.35	138	1.8	53	530	14	11	32	18	1.9	3.0
{CRIS}	0.26	0.18	41.5	0.62	0.12	0.02	0.34	59	4.4	20	564	7.0	17	38	2.0	1.7	2.2
{CVER}	0.23	0.29	41.6	0.64	0.13	0.05	0.78	104	3.4	35	599	7.1	20	39	N.M.	1.3	<2
{PAPI}	0.18	0.79	32.0	1.38	0.17	0.05	2.69	759	4.2	298	980	45	23	34	52	0.9	9.0
{CAP}	0.06	0.10	33.5	0.37	0.10	0.01	0.19	20	<0.5	10	447	25	13	32	11	1.9	<2
{MON}	0.13	0.92	32.5	1.39	0.21	0.07	3.81	1079	4.8	355	1040	41	26	31	60	0.7	6.9
MUESTRAS DE LAS ETAPAS DE NEUTRALIZACIÓN																	
{CAL}	0.76	0.01	1.09	0.04	0.44	71.1	0.82	21	1.4	20	121	<5	6.9	3.1	29	0.7	135
{MAG}	6.56	1.27	3.23	0.10	82.5	2.15	0.15	114	7.5	76	5.1	<5	18	2.9	55	<0.5	31
{YESO}	1.11	1.47	9.86	0.41	2.09	21.8	7.09	206	9.7	109	207	19	13	11	245	<0.5	42
{PDEC}	2.21	1.96	23.1	0.44	0.57	33.8	9.20	382	6.9	74	250	19	14	13	N.M.	0.8	62

contiene un 74.5 % de SiO_2 y un 13 % de Al_2O_3 . Dentro de la etapa de neutralización, la cal utilizada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presenta un 71 % de CaO y la magnesita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ un 82.5 % de MgO , como cabía esperar.

En cuanto a los residuos obtenidos en el proceso de producción, en primer lugar nos encontramos con los lodos. Éstos contienen un elevado porcentaje de dióxido de titanio 47.8 %, y cantidades apreciables de Fe_2O_3 , 15.4 % y de dióxido de silicio, 18.3 %, ver tabla 4.1. Los yesos rojos, como se explicó en el capítulo 2 en el apartado de la descripción del proceso industrial, provienen de una neutralización ácida con cal e hidróxido de magnesio. Presentan concentraciones apreciables de CaO , 21.8 %, además de Fe_2O_3 , 9.9 % y cantidades no despreciables de dióxido de titanio, 7 % y en menor medida de MgO con un 2 %.

La concentración de los elementos traza determinada en los lodos inatacados {LODOS}, puede considerarse relativamente elevada. Especialmente llamativo es el caso del Zr, prácticamente la totalidad de dicho metal que entra en el proceso industrial está asociado a este residuo. Para el arsénico, la mayoría permanece en la muestra de lodos, pero también un porcentaje importante va asociado a las muestras últimas de pigmento de dióxido de titanio que entran en las etapas finales de acondicionamiento {FPRE}.

Por otra parte, la mayoría de los elementos traza se incorporan a la corriente ácida que fluye hacia la zona de cristalización para la obtención de los dos co-productos, sales de hierro, quedando la mayor parte de ellos en la muestra de monohidrato. Solo el cadmio presenta una concentración más elevada en la caparrosa. En cuanto al segundo residuo obtenido en el proceso, los yesos rojos {YESO}, presenta un contenido moderado de los elementos trazas analizados.

4.2. FLUJO DE MATERIA A LO LARGO DEL PROCESO INDUSTRIAL.

Antes de empezar con el análisis del balance propiamente dicho, se va a presentar el flujo anual de materia dentro del proceso de producción de dióxido de titanio, correspondiente a cada una de las etapas descritas en el capítulo 3. Las unidades que se usan habitualmente en la fábrica para expresar el flujo de materia son $\text{m}^3/\text{t}_{\text{ilmenita}}$, o bien $\text{t}/\text{t}_{\text{ilmenita}}$. A la hora de presentar los flujos, se ha preferido convertir todas estas cantidades a tonelada de muestra por tonelada de ilmenita.

Con objeto de unificar unidades y para el cálculo de algunos de estos datos, han sido necesarios tener en cuenta los valores de la densidad mostrados en la tabla 3.3 del capítulo 3.

Tabla 4.2. Elementos mayoritarios y trazas de las muestras líquidas (mg/L) por ICP-OES. (*) Elementos traza medidos con ICP-MS (mg/L). N.M. No Medido.

Elementos mayoritarios								Elementos traza									
Código	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Ti	V	As	Cr	Zn	Pb	Ni	Co	Zr	Cd	Sr
MUESTRAS DE LAS ETAPAS DE MOLIENDA Y DIGESTIÓN																	
{AC-98(*)}	0.21	0.02	0.22	<0.01	0.05	0.69	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.07	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
{AC-80 (*)}	1.7	36	16	13	4.6	6.7	0.11	2.0	6.4	58	5.8	7.2	1.6	0.22	0.21	0.00	4.0
{AC-65 (*)}	15	824	524	590	204	6.9	68	13	3.7	52	23	3.2	3.2	0.33	0.05	0.05	2.2
{AG-25}	2.1	31	732	47	11	23	8.1	2.3	0.14	1.3	3.7	0.19	0.11	0.12	N.M.	0.04	0.09
{LCRE}	370	2020	37600	2960	287	15	79600	314	0.06	90	183	4.1	0.31	7.1	N.M.	0.56	0.39
MUESTRAS DE LA SEPARACIÓN DE LODOS INATACADOS																	
{ALLD (*)}	1.6	3.0	129	6.0	3.7	1.9	0.66	96	0.16	46	204	2.2	9.3	9.24	0.01	0.03	7.8
{ACLD (*)}	2.1	10	492	16	4.3	2.2	29	79	0.12	33	123	10	4.1	6.3	2.8	0.01	1.1
MUESTRAS DE LAS ETAPAS DE PRECIPITACIÓN DEL TiO₂																	
{LCCL}	3.2	2350	34800	3500	314	18	97500	389	0.29	94	180	0.01	0.41	2.31	N.M.	0.46	0.28
{LCCC (*)}	1.6	23	180	19	2.1	1.1	1100	203	0.34	44	93	7.5	0.02	2.8	5.0	0.05	0.35
{LCFL}	3.7	2570	36400	3580	315	17	96900	384	0.23	99	193	4.6	0.40	2.1	N.M.	0.69	0.17
{NUCL}	0.11	0.10	0.21	0.01	0.10	0.10	0.04	<0.01	0.03	<0.02	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	N.M.	<0.01	<0.01
{AGQN}	26	185	8690	322	20	19	664	15	1.7	5.7	28	2.2	0.56	1.67	N.M.	0.59	0.26
{TRIV}	1.0	10400	6.2	0.06	0.6	1.6	30200	32	0.21	0.11	0.18	2.8	0.03	73	N.M.	0.27	<0.01
{AGTR}	0.20	0.11	0.24	0.07	11	7.3	10	<0.01	<0.03	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	N.M.	<0.01	5.4
{PRLX}	4.2	115	1.1	0.75	11	46	15	0.74	0.03	0.56	0.44	0.87	0.03	0.06	N.M.	<0.01	0.24
{PLIX}	4.2	339	41	3.2	9.6	47	91	0.70	<0.03	0.69	5.3	2.3	0.06	0.18	N.M.	0.01	0.13
{FROT}	1.7	671	2.6	0.39	9.3	29	9.5	0.07	0.07	0.07	0.35	0.99	0.02	0.04	N.M.	0.01	0.09
MUESTRAS DE LAS ETAPAS DE CRISTALIZACIÓN																	
{CHZT (*)}	2.0	47	1150	84	7.4	7.0	86	165	0.67	57	180	5.3	3.3	5.13	17	0.03	1.3
{CRIS (*)}	2.0	60	906	81	7.5	4.0	95	160	0.73	62	162	3.5	3.2	3.58	16	0.03	1.4
{CON (*)}	0.19	1.50	0.35	1.84	0.20	0.70	0.01	<0.01	<0.01	0.06	0.18	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01
{CVER}	2.5	2110	32400	2830	260	16	3560	225	0.42	81	171	0.82	0.46	1.2	N.M.	0.19	0.18
{PAPI (*)}	1.9	20	17	13	9.1	3.0	4.1	8.2	1.9	33	18	2.1	1.7	0.17	24	0.03	2.3
MUESTRAS DE LAS ATAPAS DE CRISTALIZACIÓN																	
{NEUT}	32	205	13100	464	24	21	1170	19	2.0	7.3	32	1.9	0.68	2.0	N.M.	0.11	0.31
{RDEC}	1.3	0.59	6.3	14	662	430	0.19	<0.01	<0.03	<0.02	0.11	<0.01	<0.01	0.01	N.M.	<0.01	0.36
{PDEC}	0.90	0.11	0.23	12	888	423	0.31	<0.01	<0.03	<0.02	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	N.M.	<0.01	0.60
{FFUN}	0.51	0.10	0.10	0.89	366	470	0.04	<0.01	<0.03	<0.02	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	N.M.	<0.01	0.32

En la tabla 4.3 y en las figuras 4.1 y 4.2, se muestran los flujos correspondientes al balance anual de materia facilitado por Tioxide Europe S.L. Estos datos son los usados posteriormente para calcular el balance de metales asociados al proceso de producción.

Tabla 4.3. Flujo de materia expresado en t/t_{ilmenita} que circula a lo largo del proceso en las diferentes etapas.

{ILM}	{AC-98}	{AC-80}	{AC-65}	{AG-25}	{LCRE}	{Chatarra}	{ALLD}
1.00	1.05	0.53	0.20	2.20	6.33	0.10	0.80
{ACLD}	{Floc+ag}	{LODO}	{DICA}	{LCCL}	{LCFL}	{LCCC}	{NUCL}
1.07	0.08	0.18	0.01	5.52	5.52	4.89	0.16
{AGQN}	{PRLX}	{NEUT}	{FPRE}	{CHZT}	{CVER}	{CRIS}	{CON}
1.09	0.93	4.62	0.93	5.81	5.80	4.21	0.64
{CAP}	{PLIX}	{TRIV}	{PSLX}	{FROT}	{AGTR}	{CAL}	{MAG}
1.15	0.93	0.07	0.93	0.93	8.37	0.10	0.02
{PDEC}	{YESO}	{FFUN}	{RDEC}	{PAPI}	{MON}		
0.85	0.56	0.74	3.39	1.96	0.88		

En la figura 4.1 se observa que por cada tonelada de materia prima, es necesario 1.04 t de ácido sulfúrico del 98 % de pureza en peso {AC-98}, 0.53 t de ácido reciclado al 80 % {AC-80} y 0.20 t de ácido reciclado al 65 % {AC-65}. Por otra parte, como ya se explicó en la descripción del proceso industrial, capítulo 3, se necesitan 2.20 t/t_{ilmenita} de aguas ácidas recicladas {AG-25}, procedentes de las etapas de lavado del dióxido de titanio.

Por cada tonelada de ilmenita se obtienen 6.33 t de licor reducido {LCRE}, con el aporte de 1.07 t de ácido de lodos filtrado {ACLD} y 0.10 t de chatarra. En la zona de filtración de lodos, el aporte de floculante (floc+agua) necesario para que los lodos decanten es de 0.08 t/t_{ilmenita} .

Por otra parte, el licor clarificado conteniendo el hierro y el titanio en disolución {LCCL} 5.52 t/t_{ilmenita} , es bombeado a filtros de presión para eliminar los últimos restos de residuos sólidos, generándose {LCFL} con 5.52 t/t_{ilmenita} . A continuación, se concentra hasta un valor de 4.89 t/t_{ilmenita} , tabla 4.3. Las muestras {LCCL} y {LCFL} no aparecen en las figuras de este capítulo, provienen de etapas intermedias de clarificación y filtración, no considerándose relevantes a la hora del estudio del balance y los flujos de metales llevados a cabo en los siguientes apartados.

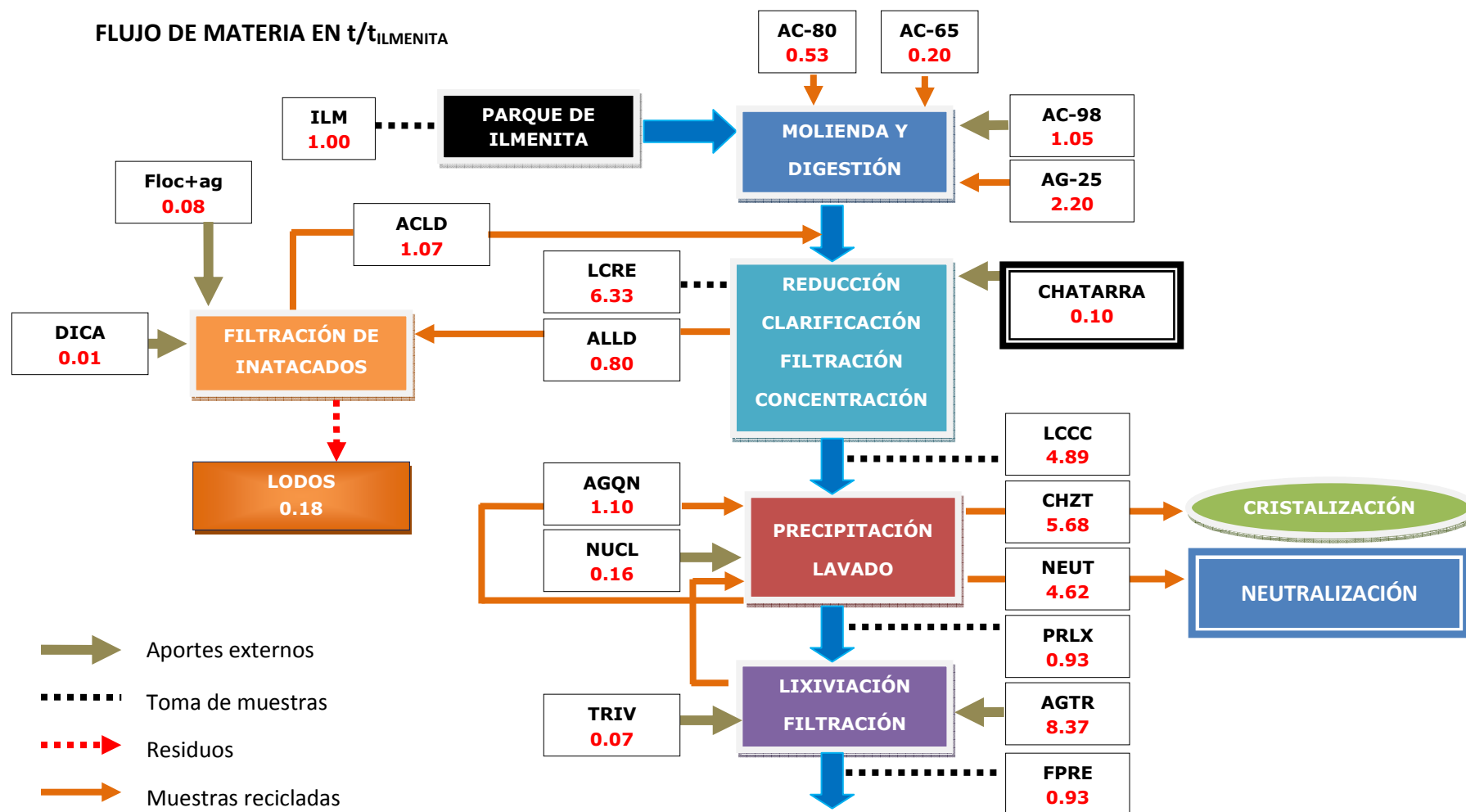


Figura 4.1. Balance de materia en el proceso principal de fabricación de dióxido de titanio expresado por tonelada de ilmenita atacada.

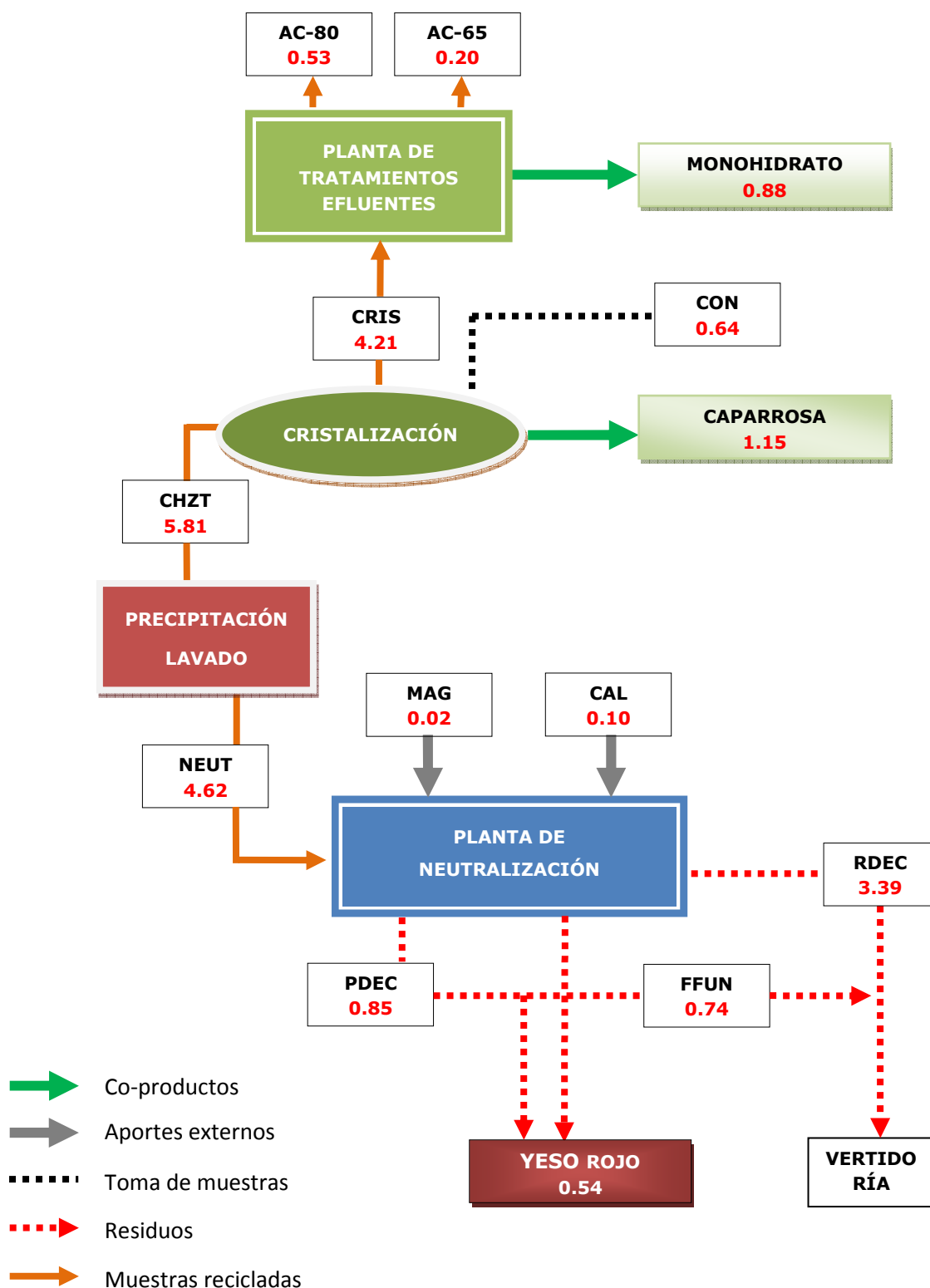
FLUJO DE MATERIA EN t/t_{ILMENITA}

Figura 4.2. Balance de materia en las etapas de reciclado de ácidos fuertes y aguas ácidas, expresado por tonelada de ilmenita atacada.

Una vez se ha concentrado el licor, se somete a un proceso de hidrólisis elevando la temperatura y añadiendo $1.09 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de agua ácida {AGQN}, reciclada desde una etapa posterior. A continuación, se siembra con núcleos de rutilo $0.16 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ {NUCL}, los cuales actúan como activadores de la precipitación. La pulpa de dióxido de titanio, es filtrada y lavada en filtros Moore obteniéndose $0.93 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ {PRLX}.

Después de la filtración, la pulpa se somete a lixiviación con ácido sulfúrico con objeto de provocar la reducción del posible Fe^{3+} a Fe^{2+} . En este proceso de lixiviado se añade $0.07 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de titanio trivalente {TRIV}. Como resultado se obtienen $0.93 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de dióxido de titanio lixiviado {PLIX}, siendo necesario $8.37 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de agua {AGTR} para su lavado formando $0.93 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de pulpa pos lixiviada {PSLX}, que será de nuevo lavada con agua caliente y limpia para eliminar el máximo posible de Fe^{2+} de la muestra final.

A continuación, se seca primero en filtros rotativos {FROT} y después en filtros prensa {FPRE}, generándose $0.93 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de pulpa de TiO_2 . Finalmente, como se vio en la figura 2.2 del capítulo 2, la muestra {FPRE} pasa a las últimas etapas del proceso industrial, calcinación, molienda y micronizado, obteniéndose el pigmento de dióxido de titanio, sin que se produzcan pérdidas apreciables.

De nuevo, las muestras {PLIX}, {PSLX} y {FROT} no aparecen en las figuras de este capítulo por pertenecer a etapas intermedias en el proceso de lixiviación, lavado y secado, dándose solo el dato de salida de los filtros prensa.

Cabe destacar el flujo de ácido fuerte $5.68 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ dirigido hacia la zona de los cristalizadores horizontales {CHZT} y verticales {CVER}. Esto supone la obtención de $0.88 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de monohidrato {MON}, y $1.15 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de caparrosa {CAP}. Ambos co-productos son reutilizados actualmente como sales de hierro en diversas aplicaciones comerciales. Además, se producen $0.53 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ y $0.20 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de ácidos reciclados {AC-80} y {AC-65}, respectivamente.

Por último, tenemos un flujo de $4.62 \text{ t/t}_{\text{ilmenita}}$ de ácido débil {NEUT}, dirigido hacia la planta de neutralización correspondiente, procedente de las últimas etapas de lavado de la pulpa de dióxido de titanio. La neutralización de este efluente requiere, por cada tonelada de ilmenita, el aporte de 0.10 t de cal {CAL} y 0.02 t de magnesita {MAG}. Con todo ello, se generan 0.56 t de yesos rojos {YESO}, uno de los residuos que se pretende valorizar en esta tesis, además de 4.13 t de vertidos líquidos (3.39 t sobrenadante del decantador {RDEC} y 0.74 t procedentes de la filtración de los yesos rojos {FFUN}), enviados directamente mediante emisario a la ría.

4.3. BALANCE DE METALES A LO LARGO DEL PROCESO INDUSTRIAL.

Una vez conocido el balance de materia en el proceso industrial, tabla 4.3, y teniendo en cuenta los datos correspondientes a la humedad y densidad de las muestras recogidas presentados en la tabla 3.3 del capítulo 3, se obtienen las cantidades, en toneladas, de los metales que circulan a lo largo del año en el proceso industrial, tablas 4.4 y 4.5. Para ello, además, se ha tenido en cuenta que el consumo de ilmenita, durante el año 2006, 142576 t. Éste dato constituye la referencia respecto a la cual se han realizado dichos cálculos.

Los datos de la tabla 4.4 corresponden a los metales mayoritarios. Aparecen dos columnas para cada elemento analizado. En la primera, expresamos la masa en toneladas/año (t/a) de cada uno de ellos, que circula anualmente a lo largo del proceso, año 2006. En la segunda columna, se ha introducido un factor de enriquecimiento relativo, expresado en tanto por ciento (%). Este factor se calcula como el cociente entre el flujo de metal correspondiente para cada muestra (t/a) y la cantidad del mismo (t/a) de entrada en el proceso industrial asociado a la ilmenita. Con este factor de enriquecimiento relativo se pretende evaluar el comportamiento de los diferentes metales estudiados a lo largo de las diferentes etapas del proceso de producción, y ver la cantidad de cada uno de ellos asociados a las salidas del proceso.

Por otra parte, si cambiara la procedencia de la ilmenita y, por tanto, su composición, este factor nos daría información valiosa para conocer con antelación el porcentaje, y en consecuencia la cantidad de cada elemento analizado asociado a cada co-producto y residuo generado en el proceso. De hecho, la utilidad de este factor de enriquecimiento relativo se pondrá de manifiesto en el capítulo 5 de esta tesis.

En lo referente a las muestras sólidas, estas cantidades se han referido siempre a muestra húmeda. Para ello, debemos tener en cuenta la humedad de las mismas. Teniendo en cuenta que los resultados se van a referir a unidades de masa, los análisis de las muestras líquidas, dados en mg/L, ha sido necesario hacer uso de la densidad dada en la tabla 3.3 del capítulo 3, para expresarlos en mg/kg.

Mención especial, por su complejidad, merecen las muestras con sólidos decantados. En primer lugar, se procedió a la separación de la parte sólida de la líquida para su posterior análisis.

Para dar el resultado final de la concentración de metales en ellas, ha sido necesario conocer el porcentaje de parte líquida y sólida. Estos datos se muestran en la tabla 3.3 del capítulo 3.

Tabla 4.4. Toneladas año de metales que circulan a lo largo del proceso industrial. Factor de enriquecimiento (%) de las muestras respecto a la entrada.

	Si		Al		Fe		Mn		Mg		Ca		Ti		TiO ₂	
	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)
{ILM}	875	(100)	920	(100)	39244	(100)	1559	(100)	187	(100)	67	(100)	39747	(100)	66317	(100)
{AC-98}	0.03	(<1)	<0.01	(<1)	0.03	(<1)	<0.01	(<1)	0.01	(<1)	0.1	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)
{AC-80}	33	(4)	109	(12)	375	(1)	37	(2)	17	(9)	13	(20)	30	(<1)	50	(<1)
{AC-65}	0.43	(<1)	23	(3)	15	(<1)	17	(1)	5.8	(3)	0.2	(<1)	1.9	(<1)	3.2	(<1)
{AG-25}	0.60	(<1)	8.8	(1)	209	(1)	13	(1)	3.2	(2)	6.4	(10)	2.3	(<1)	3.8	(<1)
{LCRE}	1134	(128)	1196	(130)	55238	(141)	1952	(125)	254	(136)	96	(142)	43810	(110)	73096	(110)
{ALLD}	1225	(140)	352	(38)	6496	(17)	265	(17)	105	(56)	81	(121)	5726	(14)	9554	(14)
{ACLD}	124	(14)	215	(23)	6202	(16)	197	(13)	52	(28)	26	(39)	1984	(5)	3310	(5)
{LODO}	1411	(161)	240	(26)	1682	(4)	71	(5)	27	(15)	70	(104)	4488	(11)	7488	(11)
{LCCL}	126	(14)	1033	(112)	52317	(133)	1833	(118)	212	(113)	67	(99)	39635	(100)	66130	(100)
{DICA}	422	(48)	83	(9)	7.1	(<1)	0.56	(<1)	1.6	(1)	8.1	(12)	1.0	(<1)	1.7	(<1)
{LCFL}	133	(15)	1069	(116)	57479	(146)	1834	(118)	237	(127)	66	(97)	36772	(93)	61353	(93)
{LCCC}	205	(23)	1045	(114)	53538	(136)	1386	(89)	206	(110)	74	(109)	38390	(97)	64053	(97)
{NUCL}	11	(1)	5.9	(1)	2.0	(<1)	<0.03	(<1)	1.3	(1)	3.2	(5)	772	(2)	1288	(2)
{AGQN}	4.0	(<1)	29	(3)	1350	(3)	50	(3)	3.1	(2)	3.0	(4)	103	(<1)	172	(<1)
{PRLX}	90	(10)	247	(27)	130	(<1)	<1.2	(<1)	<4.9	(3)	<6.5	(10)	33773	(85)	56349	(85)
{NEUT}	21	(2)	135	(15)	8629	(22)	306	(20)	16	(8)	14	(20)	771	(2)	1286	(2)
{CHZT}	162	(18)	1053	(114)	50545	(129)	2016	(129)	207	(111)	60	(89)	2458	(6)	4101	(6)

	Si		Al		Fe		Mn		Mg		Ca		Ti		TiO ₂	
	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)
{CVER}	285	(33)	1183	(129)	55954	(143)	1994	(128)	230	(123)	58	(86)	2287	(6)	3816	(6)
{CRIS}	98	(11)	919	(100)	29618	(75)	1450	(93)	149	(80)	63	(94)	1496	(4)	2496	(4)
{CON}	0.03	(<1)	0.19	(<1)	0.04	(<1)	0.23	(<1)	0.03	(<1)	0.1	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)
{CAP}	64	(7)	56	(6)	24854	(63)	302	(19)	64	(34)	7.6	(11)	123	(<1)	205	(<1)
{PLIX}	114	(13)	227	(25)	66	(<1)	<1.1	(<1)	<4.3	(2)	<6.2	(9)	29354	(74)	48976	(74)
{TRIV}	<0.01	(<1)	104	(11)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	0.01	(<1)	0.02	(<1)	180	(<1)	301	(<1)
{PSLX}	136	(16)	227	(25)	54	(<1)	<1.2	(<1)	<4.6	(<2)	<5.5	(8)	32970	(83)	55010	(83)
{FROT}	308	(35)	377	(41)	57	(<1)	<1.3	(<1)	9.9	(5)	<6.1	(9)	34308	(86)	57242	(86)
{FPRE}	72	(8)	305	(33)	57	(<1)	<1.3	(<1)	<4.9	(<3)	<5.8	(9)	35169	(88)	58679	(88)
{CAL}	49	(6)	0.74	(<1)	106	(<1)	4.7	(<1)	37	(20)	7054	(10470)	68	(<1)	113	(<1)
{MAG}	68	(8)	15	(2)	50	(<1)	1.7	(<1)	1107	(593)	34	(51)	2.1	(<1)	3.5	(<1)
{PDEC}	45	(5)	44.97	(<1)	700	(2)	16	(1)	117	(63)	1101	(1634)	238	(1)	397	(1)
{YESO}	248	(28)	372	(40)	3295	(8)	172	(11)	602	(322)	7434	(11095)	2030	(5)	3387	(5)
{FFUN}	0.05	(<1)	0.01	(<1)	0.01	(<1)	0.09	(<1)	39	(21)	50	(74)	<0.01	(<1)	0.01	(<1)
{RDEC}	0.62	(<1)	0.29	(<1)	3.0	(<1)	6.5	(<1)	317	(170)	206	(306)	0.09	(<1)	0.15	(<1)
{PAPI}	104	(12)	681	(74)	26554	(68)	1379	(88)	207	(111)	71	(105)	1940	(5)	3237	(5)
{MON}	125	(14)	555	(60)	25950	(66)	1351	(87)	144	(77)	57	(85)	2604	(7)	4345	(7)
{AGTR}	0.24	(<1)	0.12	(<1)	0.29	(<1)	0.08	(<1)	13	(7)	8.8	(13)	12	(<1)	20	(<1)

Tabla 4.5. Toneladas-año de elementos traza que circulan a lo largo del proceso industrial. Factor de enriquecimiento (%) de las muestras respecto a la entrada. N.M. no medido.

	V		As		Cr		Zn		Pb		Ni		Co		Zr		Cd		Sr	
	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm (10 ⁻³)	(%)	Tm	(%)
{ILM}	115	(100)	2.3	(100)	33	(100)	42	(100)	11	(100)	3.8	(147)	6.1	(100)	197	(100)	256	(100)	1.21	(100)
{AC-98}	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)
{AC-80}	8.0	(7)	0.36	(16)	5.7	(17)	4.4	(10)	<0.45	(<4)	0.30	(12)	0.06	(1)	4.0	(2)	10	(4)	0.26	(21)
{AC-65}	0.23	(<1)	0.07	(3)	0.94	(3)	0.42	(1)	0.06	(1)	0.06	(2)	0.01	(<1)	0.80	(<1)	0.90	(<1)	0.04	(3)
{AG-25}	0.60	(1)	0.04	(2)	0.33	(1)	0.97	(2)	0.05	(<1)	0.03	(1)	0.03	(1)	<0.01	(<1)	10	(4)	0.02	(2)
{LCRE}	161	(140)	2.1	(88)	49	(150)	140	(337)	11	(96)	3.8	(147)	7.8	(128)	N.M.		445	(174)	1.73	(143)
{ALLD}	17	(14)	1.3	(54)	13	(41)	20	(49)	4.2	(37)	0.95	(37)	1.0	(17)	178	(91)	23	(9)	0.99	(82)
{ACLD}	12	(11)	0.14	(6)	5.3	(16)	18	(44)	0.28	(2)	0.62	(24)	0.94	(15)	0.46	(<1)	<5	(<2)	0.18	(15)
{LODO}	9.6	(8)	1.0	(44)	8.4	(26)	3.7	(9)	4.5	(41)	0.27	(17)	0.30	(5)	183	(93)	12	(5)	0.78	(65)
{LCCL}	145	(125)	0.28	(12)	37	(112)	124	(299)	<2.8	(25)	3.1	(121)	4.9	(80)	<0.01	(<1)	438	(171)	1.0	(83)
{DICA}	<0.01	(<1)	0.03	(1)	0.07	(<1)	0.04	(<1)	0.04	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	0.06	(<1)	<0.01	(<1)	0.14	(11)
{LCFL}	145	(125)	0.16	(7)	39	(119)	146	(352)	7.6	(68)	3.7	(143)	6.5	(108)	N.M.		533	(208)	0.58	(48)
{LCCC}	111	(97)	0.23	(10)	40	(121)	124	(298)	7.3	(66)	3.6	(140)	7.9	(121)	16	(8)	374	(146)	1.0	(85)
{NUCL}	<0.02	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	N.M.		<0.01	(<1)	<0.01	(<1)
{AGQN}	2.2	(2)	0.25	(11)	0.86	(3)	4.2	(10)	0.32	(3)	0.08	(3)	0.25	(4)	N.M.		89	(35)	0.04	(3)
{PRLX}	11	(9)	1.5	(65)	1.2	(4)	<0.09	(<1)	2.4	(22)	0.08	(3)	0.08	(1)	N.M.		<39	(<15)	<0.16	(<13)
{NEUT}	11	(10)	1.2	(51)	4.3	(13)	19	(46)	1.1	(10)	0.41	(16)	1.2	(20)	N.M.		66	(26)	0.19	(15)
{CHZT}	115	(100)	0.60	(26)	41	(126)	145	(403)	4.8	(43)	3.2	(127)	6.7	(110)	12	(6)	230	(90)	1.1	(90)

	V		As		Cr		Zn		Pb		Ni		Co		Zr		Cd		Sr	
	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm	(%)	Tm (10 ⁻³)	(%)	Tm	(%)
{CVER}	118	(102)	0.67	(29)	42	(129)	137	(330)	1.4	(12)	3.0	(118)	6.1	(100)	N.M.		292	(114)	0.39	(32)
{CRIS}	89	(77)	0.64	(27)	35	(105)	119	(287)	2.3	(20)	2.7	(104)	4.1	(67)	8.5	(4)	112	(44)	0.88	(72)
{CON}	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	N.M.		<0.01	(<1)	<0.01	(<1)
{CAP}	2.1	(2)	<0.05	(<2)	1.1	(3)	47	(114)	2.7	(24)	1.2	(46)	2.9	(48)	1.2	(1)	202	(79)	<0.21	(<17)
{PLIX}	9.0	(8)	<1.2	(50)	0.55	(2)	1.3	(3)	<0.40	(<4)	0.07	(3)	0.07	(1)	N.M.		<33	(<13)	<0.14	(<11)
{TRIV}	0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	0.01	(<1)	<0.01	(<1)	0.02	(<1)	N.M.		<0.01	(<1)	<0.01	(<1)
{PSLX}	11	(9)	1.5	(64)	1.1	(3)	0.23	(1)	2.5	(23)	0.23	(9)	0.23	(4)	2.2	(1)	<40	(<15)	<0.15	(<13)
{FROT}	11	(10)	1.5	(64)	<0.41	(<1)	0.65	(2)	0.90	(8)	0.08	(3)	0.24	(4)	N.M.		<40	(<16)	0.57	(47)
{FPRE}	11	(10)	1.6	(70)	3.1	(9)	0.24	(1)	2.8	(25)	0.08	(3)	<0.08	(<1)	2.1	(1)	<40	(<16)	<0.16	(<13)
{CAL}	0.29	(<1)	0.02	(1)	0.28	(1)	1.7	(4)	<0.07	(<1)	0.10	(4)	0.04	(1)	0.40	(<1)	10	(4)	1.9	(155)
{MAG}	0.25	(<1)	0.02	(1)	0.17	(1)	0.01	(<1)	<0.01	(<1)	0.04	(2)	0.01	(<1)	0.12	(<1)	0.98	(1)	0.07	(6)
{PDEC}	1.7	(1)	<0.03	(1)	<0.32	(1)	1.1	(3)	<0.08	(<1)	0.06	(2)	0.06	(1)	N.M.		4.0	(1)	0.34	(28)
{YESO}	9.8	(9)	0.46	(20)	5.2	(16)	9.9	(24)	0.91	(8)	0.62	(24)	0.53	(9)	12	(6)	24	(9)	2.0	(165)
{FFUN}	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	N.M.		<0.01	(<1)	0.03	(3)
{RDEC}	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	0.05	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	N.M.		<0.01	(<1)	0.17	(14)
{PAPI}	90	(78)	0.64	(28)	38	(115)	117	(281)	5.5	(49)	2.8	(111)	4.0	(66)	8.0	(4)	109	(43)	1.2	(103)
{MON}	123	(106)	0.43	(18)	40	(123)	118	(285)	4.7	(42)	3.0	(116)	3.5	(58)	6.8	(3)	80	(31)	0.80	(66)
{AGTR}	<0.01	(<1)	<0.03	(1)	<0.02	(<1)	<0.01	(<1)	0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<0.01	(<1)	<2	(<1)	6.2	(512)

Para llevar a cabo los balances se han analizado tres sub-procesos dentro del proceso general de producción de dióxido de titanio. En primer lugar, se ha estudiado la zona de ataque ácido de la materia prima, junto con la etapa de filtración de lodos. En segundo lugar, se analizan las muestras de las etapas principales en la línea de producción. Por último, también se presentan los datos correspondientes a la zona de tratamiento de efluentes junto con la planta de neutralización.

En las figuras mostradas en este capítulo, aparecen por una parte el esquema de la línea principal de fabricación del dióxido de titanio junto con la zona de filtración de inatacados y, por otra, las correspondientes a la planta de tratamiento de efluentes y de neutralización, donde se recogen de forma explícita los puntos de muestreos más representativos que se han tenido en cuenta.

4.3.1. BALANCE DE HIERRO, COBALTO, NÍQUEL Y CROMO.

A continuación, en este apartado, se va a presentar el estudio detallado del balance correspondiente al hierro, cobalto, níquel y cromo, en las muestras más relevantes a lo largo del proceso. De este grupo de metales se espera un comportamiento químico similar a lo largo de las diferentes etapas del proceso industrial, esto justifica el estudio conjunto de los mismos.

4.3.1.1. Aporte de metales en el proceso de digestión.

En la figura 4.3 se indican los porcentajes de enriquecimiento relativo a la ilmenita mostrados en las tablas 4.4 y 4.5 para el hierro, cobalto, níquel y cromo. Para conocer el flujo de cada metal presente en el proceso, tomamos como referencia la muestra de ilmenita {ILM}. La cantidad de hierro aportada a la etapa de digestión es 39244 t/a, 6.1 t/a de cobalto, 2.6 t/a de níquel y finalmente 33 t/a de cromo. Estas cantidades suponen el 100 % de cada elemento a la entrada del proceso.

Una vez finalizada la etapa de digestión y reducción, el licor reducido {LCRE} contiene 55238 t/a (141 %) de hierro, 8 t/a (128 %) de cobalto, 3.8 t/a (147 %) de níquel y 49 t/a (150 %) de cromo.

El hierro es uno de los componentes mayoritarios, junto con el titanio, de la ilmenita y, por tanto constituye un elemento esencial en el proceso industrial analizado. Así, debemos tener una consideración especial respecto a este elemento, la calidad del producto final depende, en gran medida de la cantidad de hierro presente en el mismo.

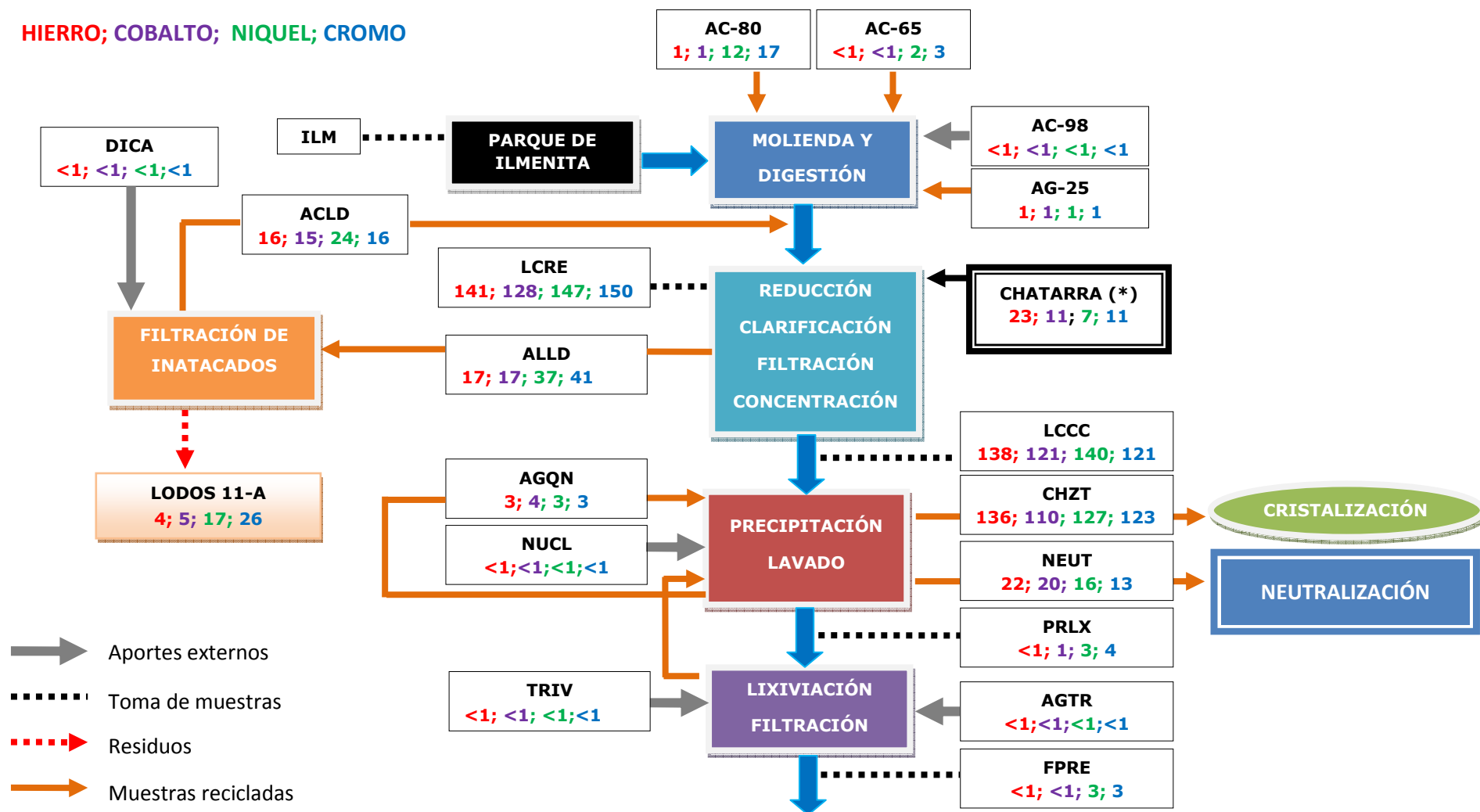


Figura 4.3. Balance normalizado de metales en las etapas principales de fabricación del dióxido de titanio. (*) Estimación teórica del aporte de metales por parte de la chatarra.

Como se observa en la figura 4.3, el aporte de hierro realizado por los ácidos reciclados en la etapa de digestión no es relevante. Por una parte, 375 t/a (1 %) correspondiente al ácido reciclado del 80 % p/p {AC-80} y por otro lado, 15 t/a (<1 %) del ácido al 65 % p/p {AC-65}. Por tanto, el incremento observado en la cantidad de hierro, proviene fundamentalmente de la chatarra, 13674 t/a, utilizada en el proceso de reducción del hierro presente en disolución. Además, es importante la contribución de la corriente procedente del filtrado de lodos {ACLD} con 6303 t/a (16 %), que vuelve a ser introducida en el proceso, ver figura 4.3.

Teniendo en cuenta la cantidad de metales salientes de la etapa de reducción {LCRE} y la cantidad de los mismos que entran en dicha etapa correspondientes a la ilmenita {ILM}, los ácidos reciclados {AC-80}, {AC-65}, aguas ácidas {AG-25} y la muestra correspondiente a los lodos ácidos de la etapa de filtración {ACLD}, se puede estimar el aporte de cada uno de los metales asociados a la chatarra. Así por ejemplo, para el hierro tenemos a la entrada de la etapa de reducción, una cantidad de 48602 t/a un 118 %. Por otro lado, a la salida tenemos 55238 t/a un 141 %, figura 4.3. Esto representa un aumento del 23 %, alrededor de 9200 t/a de hierro aportadas por la chatarra.

Respecto al resto de metales, el licor reducido {LCRE} contiene 8 t/a (128 %) de cobalto, 2.4 t/a (147 %) de níquel y 49 t (150 %) de cromo. Para el cromo, el aporte de los ácidos reciclados, 80 % p/p {AC-80} y 65 % p/p {AC-65} es significativo, con cantidades de 5.7 t/a (17 %) y 0.94 t/a (3 %), respectivamente. No ocurre lo mismo con el cobalto y el níquel, donde las cantidades recicladas en el proceso por parte de dichos ácidos, son despreciables. Las cantidades de cada uno de estos metales aportadas por la chatarra se estiman en 0.65 t/a un 11 % de cobalto, 0.18 t/a un 7 % de níquel y 3.7 t/a un 11 % de cromo.

La muestra procedente de la etapa de clarificación, material decantado {ALLD}, con 6496 t/a (17 %) de hierro, 1 t/a (17 %) de cobalto, 0.95 t/a (37 %) de níquel y 13 t/a (43 %) de cromo, entra en la zona de filtración de inatacados. Estas cantidades, se reparten entre los lodos {LODO}, conteniendo 4 % de hierro, 5 % de cobalto, 17 % y 26 % de níquel y cromo respectivamente, y el filtrado ácido de lodos {ACLD} con 16 % de hierro, 15 % de cobalto, 24 % de níquel y 16 % de cromo. Es importante conocer el contenido total de metales en la muestra de lodos {LODO}, se trata de uno de los dos residuos que se pretenden valorizar.

A modo de ejemplo, en la tabla 4.6 se presenta el balance del Fe, Co, Ni y Cr, correspondiente a la zona de filtración de lodos, con sus correspondientes desviaciones relativas, calculadas como la diferencia entre la cantidad de metal a la salida y a la entrada respecto a la cantidad total de cada elemento a la entrada. El objetivo fundamental de este balance y, en general, de todos los que se realizaran en este

capítulo, es tener un cierto control sobre la cantidad de metales que entran y salen de las diferentes sub-etapas del proceso industrial. Para estos metales, nos hemos fijado en la zona de filtración de inatacados.

Los datos aportados en la tabla 4.6, indican que dentro de las incertidumbres asociadas a todo proceso de medida, el balance se ajusta relativamente bien con el hierro y el cobalto, con desviaciones en torno al 20 %. Por otro lado, para los otros dos elementos, cromo y níquel, podemos considerar que el ajuste es excelente con una desviación en torno a un 6 y 2 % respectivamente.

Tabla 4.6. Balance para el Fe, Co, Ni y Cr en la zona de filtración de inatacados.

ENTRADA			SALIDA			
Muestra	Cantidad	Metal	Muestra	Cantidad	Metal	Desviación (%)
{ALLD}	6496		{ACLD}	6202		
{DICA}	7.1	Fe	{LODO}	1682	Fe	21
TOTAL	6503.1		TOTAL	7884		
{ ALLD }	1.0		{ ACLD }	0.94		
{DICA}	<0.01	Co	{LODO}	0.30	Co	24
TOTAL	1.0		TOTAL	1.24		
{ ALLD }	0.95		{ ACLD }	0.62		
{DICA}	<0.01	Ni	{LODO}	0.27	Ni	6
TOTAL	0.95		TOTAL	0.89		
{ ALLD }	13		{ ACLD }	5.3		
{DICA}	0.07	Cr	{LODO}	8	Cr	2
TOTAL	13.07		TOTAL	13.3		

Las desviaciones del hierro y el cobalto, pueden explicarse atendiendo a la propia naturaleza de las muestras y al hecho de haber realizado un único muestreo, las características del proceso hacen imposible un muestreo en continuo. Así, la muestra recogida en una etapa no se corresponde de manera exacta con la recogida en la etapa anterior. Estas circunstancias, junto a las incertidumbres propias de los procesos de medida, explican las relativas diferencias entre el 20 y 25 %, encontradas en algún balance.

En este sentido, desviaciones en torno a esos porcentajes son totalmente asumibles a la hora de estudiar el balance de metales en cada una de las etapas del proceso estudiado.

4.3.1.2. Metales en la línea de producción.

El licor obtenido, una vez se ha clarificado y filtrado, se somete a concentración, {LCCC} conteniendo 53538 t/a (136 %) de hierro, 7.9 t/a (121 %) de cobalto, 3.6 t/a (140 %) de níquel y 40 t/a (121 %) de cromo.

A continuación, se produce un proceso de hidrólisis con agua ácida de recirculación {AGQN} y la siembra de núcleos de rutilo {NUCL}, los cuales actúan como activadores de la reacción. Los núcleos de rutilo {NUCL} no introducen una cantidad elevada de metales, por debajo del 1 %. Por otro lado, las aguas de recirculación {AGQN}, aportan en torno a 1350 t/a de hierro (3 %), de cobalto 0.25 t/a (4 %), de níquel 0.08 t/a (3 %) y alrededor de 0.86 t/a (3 %) de cromo. Con la adición de los componentes anteriores se logra la precipitación del dióxido de titanio, más una corriente ácida {CHZT} que se lleva a la planta de tratamiento de efluentes.

La pulpa de pigmento obtenida se filtra y lava, quedando, por un lado, la parte lavada antes de entrar en la etapa de lixiviación {PRLX} y, por otro, el ácido débil procedente de las etapas finales de lavado del TiO_2 {NEUT}. Este ácido es enviado a la planta de neutralización.

La pulpa de pigmento prelixiviada {PRLX} aparece con cantidades de cobalto, níquel y cromo, poco significativas. Sin embargo, aunque la presencia de hierro es inferior al 1 %, alrededor de 130 t/a, esta cantidad es apreciable desde el punto de vista de las exigencias del proceso industrial, debido a que la calidad del producto final puede verse perjudicada. Por ello, esta muestra se somete de nuevo a un proceso de lixiviado y posterior lavado para la eliminación de la máxima cantidad posible de metales, sobre todo del hierro presente en disolución. En este paso se añade titanio trivalente {TRIV}, que aparece libre de metales, figura 4.3.

Por último, la muestra resultante es filtrada y lavada de nuevo con agua limpia {AGTR}, obteniéndose la pulpa lixiviada y seca {FPRE}, lista para las fases finales del proceso. De hecho, en la tabla 4.4 se puede ver como la cantidad de hierro en la pulpa de dióxido de titanio procedente de los filtros presa {FPRE} ha disminuido de forma apreciable, de 130 t/a a 57 t/a, de esta manera el producto final cumple con los estándares de calidad exigibles.

4.3.1.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.

En la figura 4.4, observamos como la mayoría de los metales se acumulan en la fracción ácida, que va a la planta de tratamiento de efluentes. Las cantidades de los mismos asociados al efluente fuerte {CHZT} son; 50545 t/a (129 %) de hierro, 40 t/a (123

%) de cromo, 6.7 t/a (110 %) de cobalto y 3.2 t/a (127 %) de níquel, y se reparten entre la caparrosa {CAP}; 24854 t/a (63 %) de hierro, 2.9 t/a (48 %) de cobalto, 1.2 t/a (46 %) de níquel y 1.1 t/a (3 %) de cromo, y el sobrenadante {CRIS} el cual sale del proceso de cristalización; 29618 t/a (75 %) de hierro, 4.1 t/a (67 %) de cobalto, 2.7 t/a (104 %) de níquel y 35 t/a (105 %) de cromo.

Los metales presentes en el líquido sobrenadante del proceso de digestión {CRIS}, se asocian mayoritariamente al monohidrato {MON}, 25950 t/a de hierro (66 %), 3.5 t/a (58 %) de cobalto, 3.3 t/a (129 %) de níquel y 40 t/a (123 %) de cromo. También, aunque en menor medida, estos elementos quedan en los ácidos reciclados {AC-80} y {AC-65}, analizados con anterioridad, los cuales conviene recordar se reutilizan en el proceso de ataque ácido de la ilmenita.

Dentro de este análisis llevado a cabo, merecen una especial atención las sales de hierro obtenidas, monohidrato {MON} y caparrosa {CAP}. El hierro y el cobalto se distribuyen de forma equitativa entre ellas, por otra parte, el níquel y el cromo se acumulan en mayor proporción en el monohidrato que en la caparrosa. Esta concentración no afecta negativamente al uso que actualmente se les da a estas sales en el campo de la agricultura como fertilizantes.

Por último, el ácido débil {NEUT} conteniendo 8629 t/a (22 %) de hierro, 1.2 t/a (20 %) de cobalto, 0.41 t/a (16 %) de níquel y 4.3 t/a (13 %) de cromo, se lleva a la planta de neutralización. En este proceso interesa indicar que la mayoría de los metales se incorporan a la muestra de yesos rojos {YESO}. Este resultado era esperable, pues la precipitación realizada para obtener el yeso rojo se lleva a cabo con el objetivo de “limpiar” al máximo el efluente final vertido a la Ría de Huelva. Así, encontramos 3295 t/a de hierro, 0.53 t/a de cobalto, 0.62 t/a de níquel y 5.2 t/a de cromo. Además, es importante reseñar como los vertidos procedentes de la filtración de los yesos rojos {FFUN} y del sobrenadante del decantador {RDEC}, contienen cantidades inapreciables de cobalto, níquel y cromo, por debajo del 1 % y de hierro alrededor de 3 t/a.

4.3.2. BALANCE DE MAGNESIO, CALCIO, ESTRONCIO Y MANGANESO.

En este segundo apartado, se va a realizar el estudio correspondiente a otros cuatro elementos Mg, Ca, Sr y Mn, de los cuales también esperamos un comportamiento similar a lo largo de las diferentes etapas del proceso. En primer lugar, se verá el aporte al proceso, de cada uno de estos metales, realizado por las materias primas. A continuación, se tendrá en cuenta la cantidad de metales reciclados en la etapa de digestión del mineral asociados a los ácidos procedentes de la planta de tratamiento de efluentes. Por último,

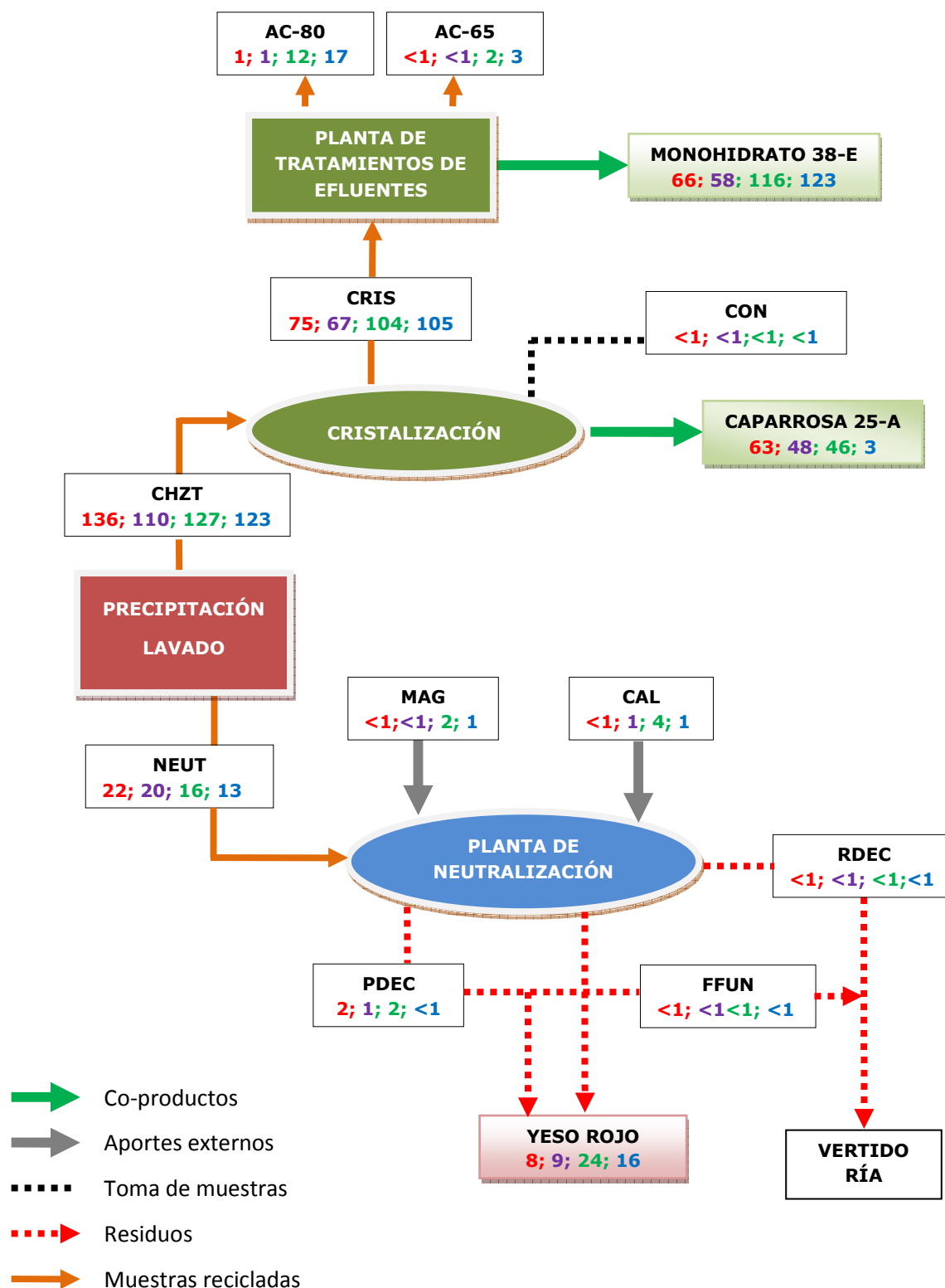
HIERRO; COBALTO; NIQUEL; CROMO

Figura 4.4. Balance normalizado de metales en el proceso de fabricación del dióxido de titanio. Etapas de tratamientos de efluentes y planta de neutralización.

se estudiará su comportamiento, tanto en las etapas principales del proceso, como en las de tratamientos de efluentes y neutralización.

4.3.2.1. Aporte de metales en el proceso de digestión.

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los porcentajes de enriquecimiento relativo, presentados en las tablas 4.4 y 4.5, para el magnesio, calcio, estroncio y manganeso. La cantidad de magnesio que la ilmenita introduce en el proceso es de 187 t/a, 67 t/a de calcio, 1.21 t/a de estroncio y, por último, 1559 t/a de manganeso.

El licor reducido {LCRE}, contiene 254 t/a (136 %) de magnesio, 96 t/a (142 %) de calcio, 1952 t/a (125 %) de manganeso y 1.7 t/a (143 %) de estroncio, lo cual se debe principalmente a la entrada adicional producida a través del ácido sulfúrico concentrado {AC-80} y al líquido obtenido en el filtrado de los lodos {ACLD}. Para el magnesio, los ácidos reciclados al 80 % p/p {AC-80} y 65 % p/p {AC-65} introducen en esta etapa del proceso, 17 t/a y 5.8 t/a respectivamente y alrededor de 3.2 t/a procedente de las aguas ácidas {AG-25}. Por otro lado, hay que tener en cuenta 52 t/a asociados a la muestra procedente del filtrado de lodos {ACLD}.

Lo mismo ocurre con el manganeso, 37 t/a, 17 t/a y 13 t/a pertenecientes a los ácidos reciclados {AC-80}, {AC-65} y agua ácida {AG-25} respectivamente, además de un aporte importante 197 t/a procedente de {ACLD}. También, estimamos que la chatarra aporta alrededor de un 8 % de magnesio en el proceso.

En cuanto al calcio y el estroncio, el ácido reciclado al 80 % {AC-80} incorpora en el proceso 13 t/a y 0.26 t/a respectivamente, de cada uno de ellos. Las aguas recicladas {AG-25}, aportan 6.4 t/a de calcio y una cantidad despreciable de estroncio.

La muestra recogida de la etapa de clarificación {ALLD} conteniendo un 56 % de magnesio, 121 % de calcio, 17 % de manganeso y 82 % de estroncio, entra en la zona de filtración de inatacados. Estas cantidades se reparten entre los lodos {LODO}, donde se acumulan el 15 % de magnesio, 5 % de manganeso, y la mayor parte del calcio 104 % y del estroncio 65 %, y el filtrado de lodos {ACLD}, conteniendo un 28 % de magnesio, 39 % de calcio, 13 % de manganeso y 15 % de estroncio. En esta etapa, se produce un aporte “extra” de calcio 8.1 t/a (12 %) y de estroncio 0.14 t/a (11 %) por parte de la perlita {DICA}, utilizada en el proceso de filtración de los inatacados de ilmenita.

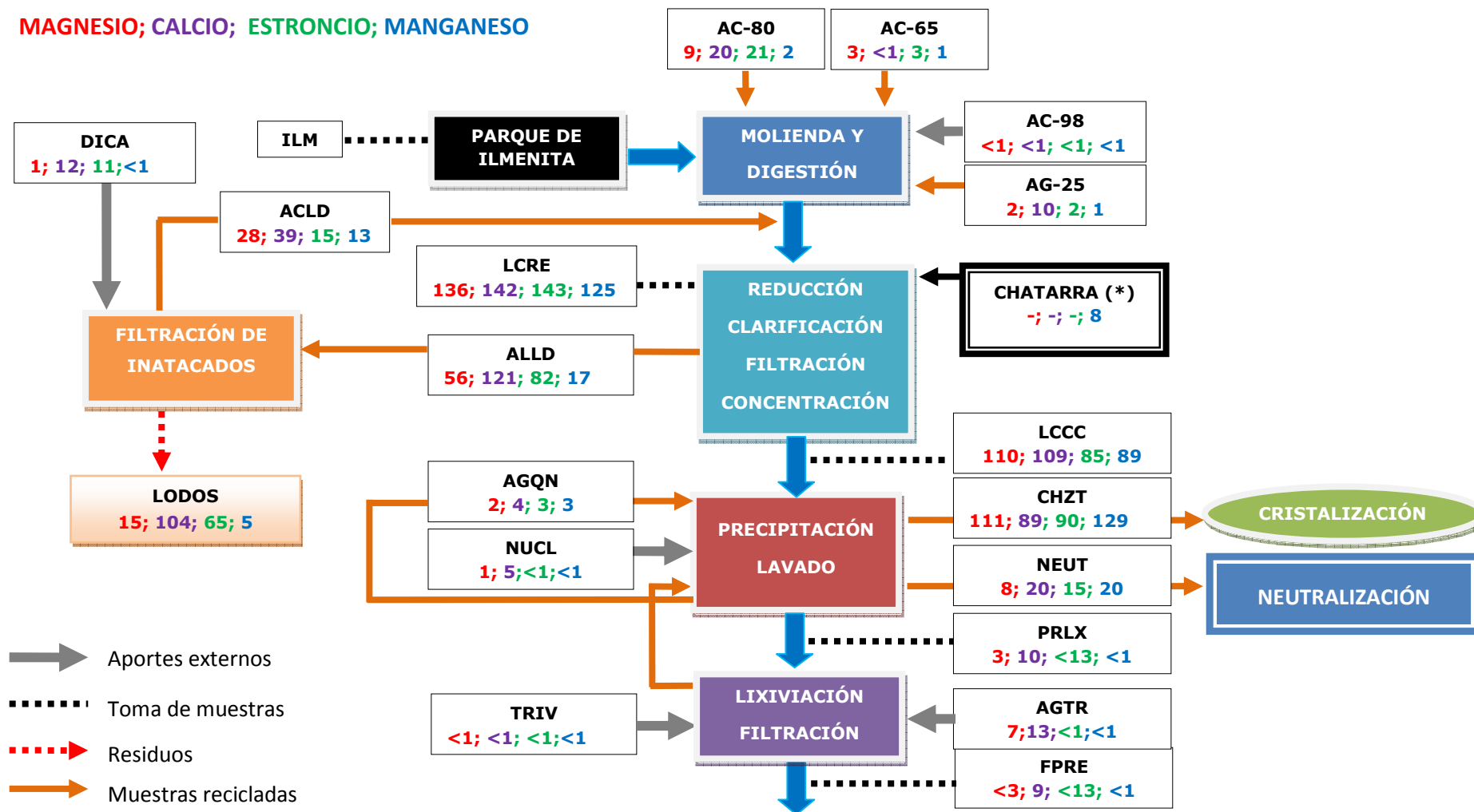


Figura 4.5. Balance normalizado de metales en las etapas principales de fabricación del dióxido de titanio. (*) Estimación teórica del aporte de metales por parte de la chatarra.

A continuación, en la tabla 4.7 se presenta el balance correspondiente a las cantidades calculadas a la entrada de la etapa de reducción (muestras {ILM}, {AC-80}, {AC-65}, {AG-25}, y {ACLD}) con la salida de dicha etapa {LCRE}.

Tabla 4.7. Balance general de Mg, Mn, Ca y Sr en las principales entradas y salidas a lo largo de la etapa de reducción.

ENTRADAS			SALIDAS			Desviación
Muestra	Cantidad (Tm)	Metal	Muestra	Cantidad (Tm)	Metal	(%)
{ILM}	187					
{AC-80}	17					
{AC-65}	5.8	Mg	{LCRE}	254	Mg	4
{AG-25}	3.2					
{ACLD}	52					
TOTAL	265		TOTAL	254		
{ILM}	1559					
{AC-80}	37					
{AC-65}	17	Mn	{LCRE}	1952	Mn	7
{AG-25}	13					
{ACLD}	197					
TOTAL	1823		TOTAL	1952		
{ILM}	1.21					
{AC-80}	0.26					
{AC-65}	0.04	Sr	{LCRE}	1.33	Sr	22
{AG-25}	0.02					
{ACLD}	0.18					
TOTAL	1.71		TOTAL	1.33		
{ILM}	67					
{AC-80}	13					
{AC-65}	0.20	Ca	{LCRE}	96	Ca	15
{AG-25}	6.4					
{ACLD}	26					
TOTAL	113		TOTAL	96		

Los datos asociados a la entrada para el magnesio y el manganeso son 265 t/a y 1823 t/a respectivamente. A la salida nos encontramos con 254 t/a de magnesio y 1952 t/a de manganeso, estos valores indican desviaciones del 4 y 7 % respectivamente, y se puede calificar de excelente, dado la complejidad del proceso industrial.

El estroncio y el calcio aportan 1.71 t/a y 112 t/a, respectivamente a la entrada del proceso de reducción. A la salida de esta etapa {LCRE} presenta 1.33 t/a y 96 t/a de Sr

y Ca. De nuevo aparecen desviaciones del 22 y 15 %, lo cual consideramos se encuentra dentro de las previsiones realizadas en el apartado anterior en cuanto a la incertidumbre asociada a las medidas.

4.3.2.2. Metales en la línea de producción.

El licor obtenido en la etapa de concentración {LCCC}, contiene 206 t/a (110 %) de magnesio, 74 t/a (109 %) de calcio, 1383 t/a (89 %) de manganeso y 1.0 t (85 %) de estroncio. Una vez concentrada la muestra, se somete a un proceso de hidrólisis con agua de recirculación {AGQN}, con la siembra de núcleos de rutilo {NUCL}, los cuales actúan como activadores de la reacción. Como se observa en la figura 4.5, y en las tablas 4.4 y 4.5, los núcleos de rutilo {NUCL} incorporan una cantidad significativa de calcio 3.2 t/a (5 %). Por otro lado, la muestra {AGQN} introduce en torno a 3.1 t/a de magnesio (2 %), 3.0 t/a (4 %) de calcio, 0.04 t/a (3 %) de estroncio y, por último, alrededor de 50 t/a (3 %) de manganeso. Con esto se logra la precipitación del dióxido de titanio y se obtiene una corriente ácida {CHZT} que se envía a la planta de tratamiento de efluentes.

Por último, la pulpa de pigmento se filtra y lava, quedando por una parte la pulpa lavada {PRLX} presentando cantidades por debajo de 4.9 t/a (3 %), 6.5 t/a (10 %) y 0.16 t/a (13 %) de magnesio, calcio y estroncio respectivamente, así como cantidades de manganeso relativamente poco significativas y, por otra parte, un ácido débil {NEUT} procedente de etapas de lavado del TiO_2 .

La pulpa {PRLX} se somete a un nuevo proceso de lixiviado y lavado, obteniéndose la muestra {FPRE} con cantidades inferiores a 4.9 t/a (3 %) de magnesio, 5.8 t/a (9 %) de calcio y 1.3 t/a (<1 %) de manganeso, y 0.16 t/a (16 %) de estroncio. Esta muestra presenta menos cantidad de metales, tablas 4.4 y 4.5, debido a la etapa última de lavado, antes de pasar a las etapas de acondicionamiento final del producto.

4.3.2.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.

Como se ha indicado con anterioridad, los efluentes procedentes de las etapas de lavado son tratados respectivamente en la planta de cristalización y neutralización. La mayoría de los metales van asociados al ácido fuerte {CHZT}, figura 4.6, muestra llevada a la planta de tratamiento de efluentes. Así, la cantidad de cada uno de los metales que entra en la planta de cristalización es 207 t/a (111 %) de magnesio, 60 t/a (89 %) de calcio, 2016 t/a (129 %) manganeso y 1.1 t/a (90 %) de estroncio, repartiéndose entre la caparrosa {CAP}; con un 34 % de magnesio, 11 % de calcio, 19 % de manganeso y una cantidad menor al 17 % de estroncio, y el sobrenadante del proceso de cristalización {CRIS} con el 80 % de magnesio, 94 % de calcio, 93 % de manganeso y 72 % de estroncio.

Las cantidades de estos metales en los condensados del proceso de cristalización {CON} pueden considerarse despreciables, como se aprecia en las tablas 4.4 y 4.5.

Los elementos presentes en la muestra resultante del proceso de cristalización {CRIS}, se asocian de manera mayoritaria al monohidrato {MON}, 77 % de magnesio, 57 85 % de calcio, 87 % de manganeso y un 66 % de estroncio. Además, una cantidad importante de magnesio, calcio y estroncio se recicla en el proceso junto con el ácido sulfúrico al 80 % p/p {AC-80}, empleado posteriormente en la etapa de digestión, véase figura 4.6.

Por otro lado, se aprecia una clara diferencia en el comportamiento de los diferentes elementos químicos estudiados en relación al {CAP} y al {MON}, tendiendo a acumularse la mayoría de ellos en el monohidrato. Sin embargo la caparrosa queda mucho más “limpia” de metales y elementos traza. Este hecho se explica relativamente bien si se tienen en cuenta sus diferentes procesos de formación. La caparrosa se origina a través de un proceso de cristalización, donde todas las impurezas tienden a quedarse disueltas en la fase líquida. Contrariamente el monohidrato se obtiene por co-precipitación a través de un proceso de evaporación y concentración, provocando con ello que una alta fracción de las impurezas iniciales vayan al sólido formado.

El resto de impurezas disueltas en el ácido de entrada, representan una fracción muy inferior quedando en el ácido concentrado {AC-80}, resultante del proceso de precipitación anterior.

A la planta de neutralización se hace llegar el efluente débil {NEUT}, procedente de la etapa de filtración y lavado, el cual contiene unos niveles de estos metales muy inferiores a los presentes en el efluente que va a la etapa de cristalización; 16 t/a (8 %) de magnesio, 14 t/a (20 %) de calcio, 306 t/a (20 %) de manganeso y 0.19 t/a (15 %) de estroncio. Como era de esperar, las materias primas utilizadas para la neutralización del efluente débil {NEUT}, añaden una cantidad significativa de metales de Mg y Ca. Así, por ejemplo, la muestra de cal apagada {CAL} aporta unas 7000 t/a de calcio, el 100% del calcio que fluye en esta etapa, donde la magnesita, {MAG}, aporta el 95 % del magnesio.

Y, en relación a las salidas en la neutralización, en la figura 4.6 la mayoría de los metales del grupo II acompañan a los yesos rojos; sobre el 50 % del magnesio, el 100 % del calcio y 100 % del estroncio entran en la neutralización. Además, los vertidos realizados a la ría, presentan cantidades apreciables de estos elementos, pero por debajo de los límites establecidos por la Consejería de Medio Ambiente para efluentes líquidos

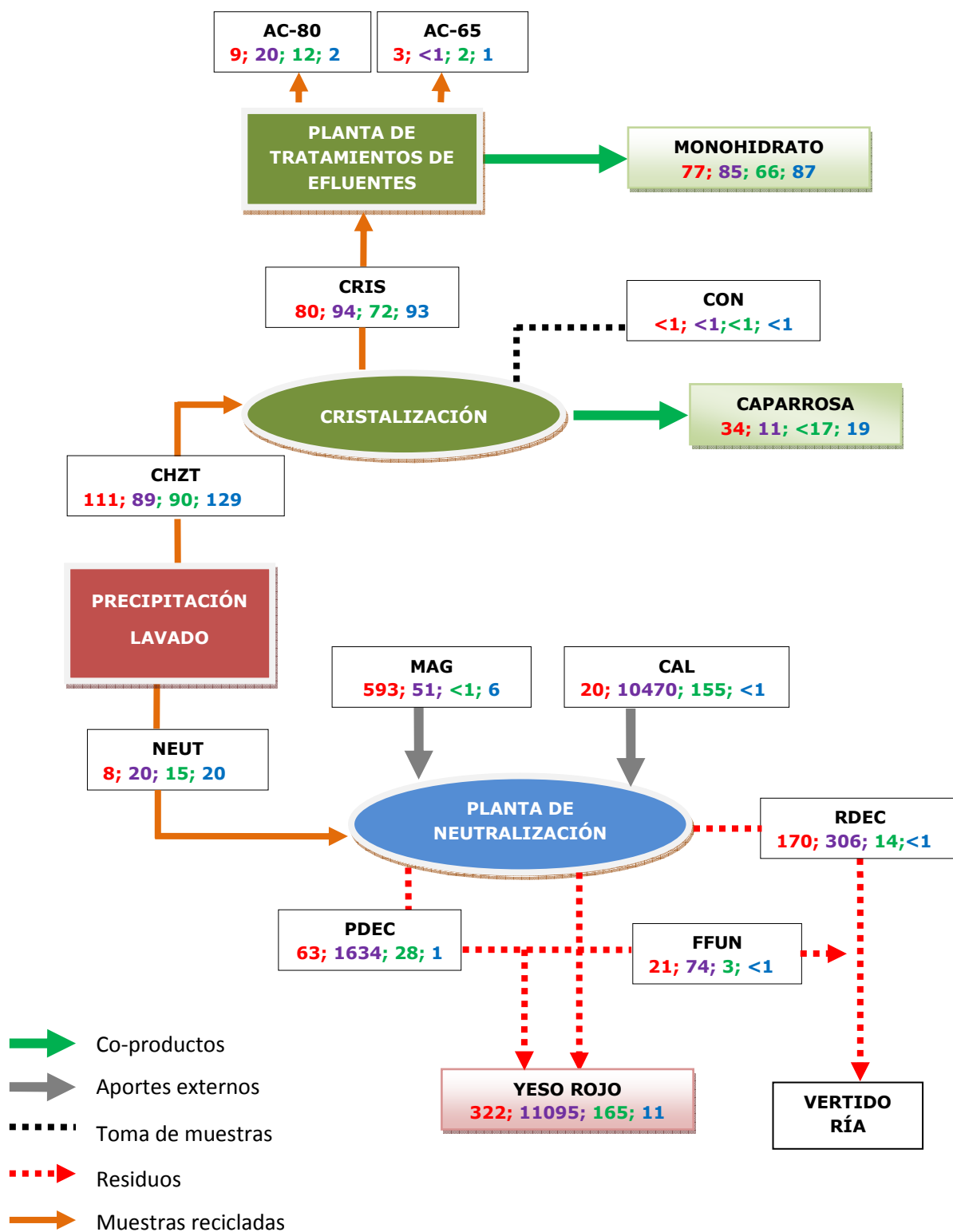
MAGNESIO; CALCIO; ESTRONCIO; MANGANESO

Figura 4.6. Balance normalizado de metales en el proceso de fabricación del dióxido de titanio. Etapas de tratamientos de efluentes y planta de neutralización.

al medio marino. Por ejemplo, la muestra procedente de la filtración de los yesos rojos {FFUN} lleva asociado un 3 % de estroncio, 21 % de magnesio y 74 % de calcio. Por otro lado, el sobrenadante del decantador {RDEC}, presenta cantidades superiores en estos metales, por ejemplo, 170 % de magnesio y 306 % de calcio, que suponen 317 t/a y 206 t/a de cada uno de ellos.

A modo de ejemplo y con objeto de comprobar la calidad del balance en las sub-etapas del proceso, en la tabla 4.8 presentamos los datos correspondientes a las entradas y salidas en la planta de neutralización para el magnesio, calcio, estroncio y manganeso. La desviación para el calcio y el estroncio 8 y 1.4 % respectivamente, se pueden calificar de excelente. En el caso del magnesio 17 % presenta un valor esperable, atendiendo a las dificultades propias del proceso.

Por último, para el manganeso se ha obtenido una desviación del 43 %. Aunque realmente no conocemos con exactitud las causas de esta desviación tan elevada. Una posible explicación se puede deber a trabajar con un proceso industrial complejo y a la posible falta de homogenización de la muestra tomada, o tal vez la muestra no sea suficientemente representativa.

Tabla 4.8. Balance para el Mg, Ca, Sr y Mn en la planta de neutralización.

ENTRADA			SALIDA			Desviación (%)
Muestra	Cantidad	Metal	Muestra	Cantidad	Metal	
{NEUT}	16	Mg	{YESO}	602	Mg	17
{CAL}	37		{FFUN}	39		
{MAG}	1107		{RDEC}	317		
TOTAL	1160		TOTAL	958		
{NEUT}	14	Ca	{YESO}	7434	Ca	8
{CAL}	7054		{FFUN}	50		
{MAG}	34		{RDEC}	206		
TOTAL	7102		TOTAL	7690		
{NEUT}	306	Mn	{YESO}	172	Mn	43
{CAL}	4.7		{FFUN}	0.09		
{MAG}	1.7		{RDEC}	6.5		
TOTAL	312		TOTAL	179		
{NEUT}	0.19	Sr	{YESO}	2.0	Sr	1.4
{CAL}	1.9		{FFUN}	0.03		
{MAG}	0.07		{RDEC}	0.17		
TOTAL	2.16		TOTAL	2.20		

4.3.3. BALANCE DE VANADIO, ZIRCONIO, ZINC Y CADMIO.

En este tercer apartado, se va a realizar el estudio correspondiente a cuatro elementos de transición, como son el vanadio, zirconio, zinc y cadmio. En primer lugar, se verá el aporte que la materia prima realiza al proceso de cada uno de estos elementos, además, tenderemos en cuenta la cantidad de metales introducidos en la etapa de digestión del mineral, asociados a los ácidos reciclados.

A continuación, se analizarán estos metales a lo largo de las etapas más relevantes del proceso. Por último, en las plantas de efluentes y neutralización se estudiarán el comportamiento de los elementos en los distintos efluentes obtenidos.

4.3.3.1. Aporte de metales en el proceso de digestión.

En las figuras 4.7 y 4.8 se presentan los porcentajes de enriquecimiento relativo, mostrados en la tabla 4.5, de vanadio, zirconio, zinc y cadmio. Las cantidades de cada uno de ellos aportadas al proceso por la ilmenita {ILM} son 115 t/a de vanadio, 197 t/a de zirconio, 42 t/a de zinc y 256 kg/a de cadmio.

Al finalizar la etapa de digestión, el licor reducido {LCRE} contiene 161 t/a (140 %) de vanadio, 140 t/a (337 %) de zinc y 445 kg/a (174 %) de cadmio. Respecto al vanadio, el ácido reciclado al 80 % {AC-80} introduce 8 t/a (7 %), el ácido al 65 % {AC-65} y las aguas ácidas de recirculación {AG-25} no realizan un aporte significativo. Para el zirconio, el ácido reciclado {AC-80} aporta un 2 %, además del 10 % de zinc, siendo de nuevo la contribución de las muestras {AC-65} y {AG-25} despreciable.

Por otra parte, el aumento tan elevado observado en el zinc a la salida de la etapa de reducción {LCRE} respecto a la entrada, se debe fundamentalmente a la incorporación realizada por la chatarra, estimada en 74 t/a un 177 %. Contrariamente la contribución del vanadio y el cadmio en la chatarra es de un 27 % y 64 %, respectivamente

A la salida de la etapa de clarificación, la muestra recogida {ALLD} entra en la zona de filtración de inatacados aportando un 14 % de vanadio, un 91 % de zirconio y 49 % de zinc. Estas cantidades, se reparten entre los lodos {LODO} con un 8 % de vanadio, 9 % de zinc, 93 % de zirconio, la muestra de la filtración de lodos {ACLD} contiene un 11 % de vanadio, 44 % de zinc, además de cantidades despreciables de zirconio y cadmio. Como se ve en la figura 4.7, la mayor parte del zirconio presente en el proceso, se asocia de manera mayoritaria a los lodos, esto nos indica que este metal es claramente insoluble en medio sulfúrico.

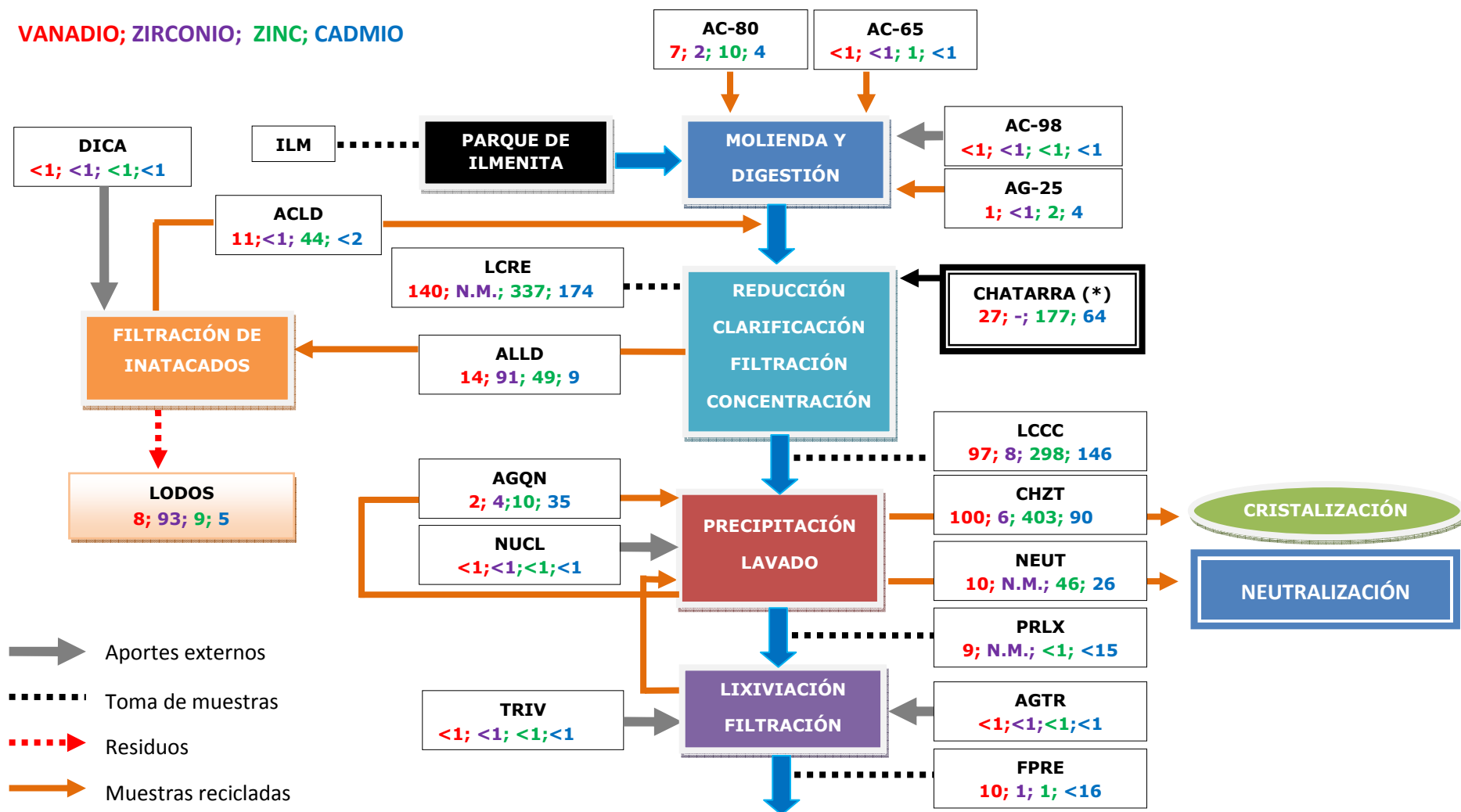


Figura 4.7. Balance normalizado de metales en las etapas principales de fabricación del dióxido de titanio. (*) Estimación teórica del aporte de metales por parte de la chatarra.

4.3.3.2. Metales en la línea de producción.

El licor obtenido una vez clarificado {LCCL} y filtrado {LCFL}, es sometido a concentración {LCCC} conteniendo 111 t/a (97 %) de vanadio, 124 t/a (298 %) de zinc, 374 kg/a (146 %) de cadmio. La cantidad de zirconio, no es relevante, como se ha comentado, prácticamente la mayoría de este metal se queda en los lodos, {LODO}.

Las aguas de recirculación {AGQN} no introducen una cantidad significativa de vanadio y zirconio, contrariamente, el aporte de zinc 4.2 t/a y de cadmio 89 Kg/a se puede considerar relativamente apreciable, ver figura 4.7. La pulpa de pigmento se filtra y lava quedando la parte que contiene el dióxido de titanio {PRLX} con una cantidad de 11 t/a (9 %) de vanadio, una concentración menor que 39 kg/a de cadmio y cantidades no significativas de zinc.

Estos porcentajes se mantienen de forma similar en la muestra de TiO_2 {FPRE}, 11 t/a (10 %) de vanadio, 0.24 t/a (1 %) de zinc, y una cantidad de cadmio inferior a 41 kg/a, tabla 4.5, que entra en las etapas de acondicionamiento final del producto.

4.3.3.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.

Una vez más, señalaremos el interés de controlar las concentraciones asociadas a los co-productos, residuos y vertidos generados en las etapas de cristalización y neutralización. En la figura 4.8, se pone de manifiesto como la mayoría de los elementos se asocian al ácido fuerte {CHZT}, 115 t/a (100 %) de vanadio, 145 t/a (403 %) de zinc y 230 kg/a (90 %) de cadmio. Finalmente, pasan a la etapa de cristalización donde se genera, por un lado caparrosa {CAP} conteniendo 2 % de vanadio, y cantidades importantes de cadmio 79 % y zinc 114 % y, por otro, el sobrenadante del proceso de cristalización {CRIS} con 77 % de vanadio, 287 % de zinc, 44 % de cadmio, y los condensados {CON} a los que no va asociada una cantidad importante de metales, ver figura 4.8.

Mayoritariamente, el cadmio y aproximadamente la tercera parte del zinc quedan en la muestra de sulfato de hierro heptahidratado {CAP}, mientras, el vanadio y el zinc se asocian fundamentalmente al sulfato monohidrato {MON}.

Para estos metales, hemos realizado el balance correspondiente a la entrada en los cristalizadores ({CHZT}) y a la salida de esta etapa de cristalización ({CAP} y {CRIS}), tabla 4.9. Así, por ejemplo, en la muestra de entrada a cristalización {CHZT} para el vanadio, zinc, zirconio y cadmio presentan valores de 115 t/a, 145 t/a, 12t/a y 230 kg/a,

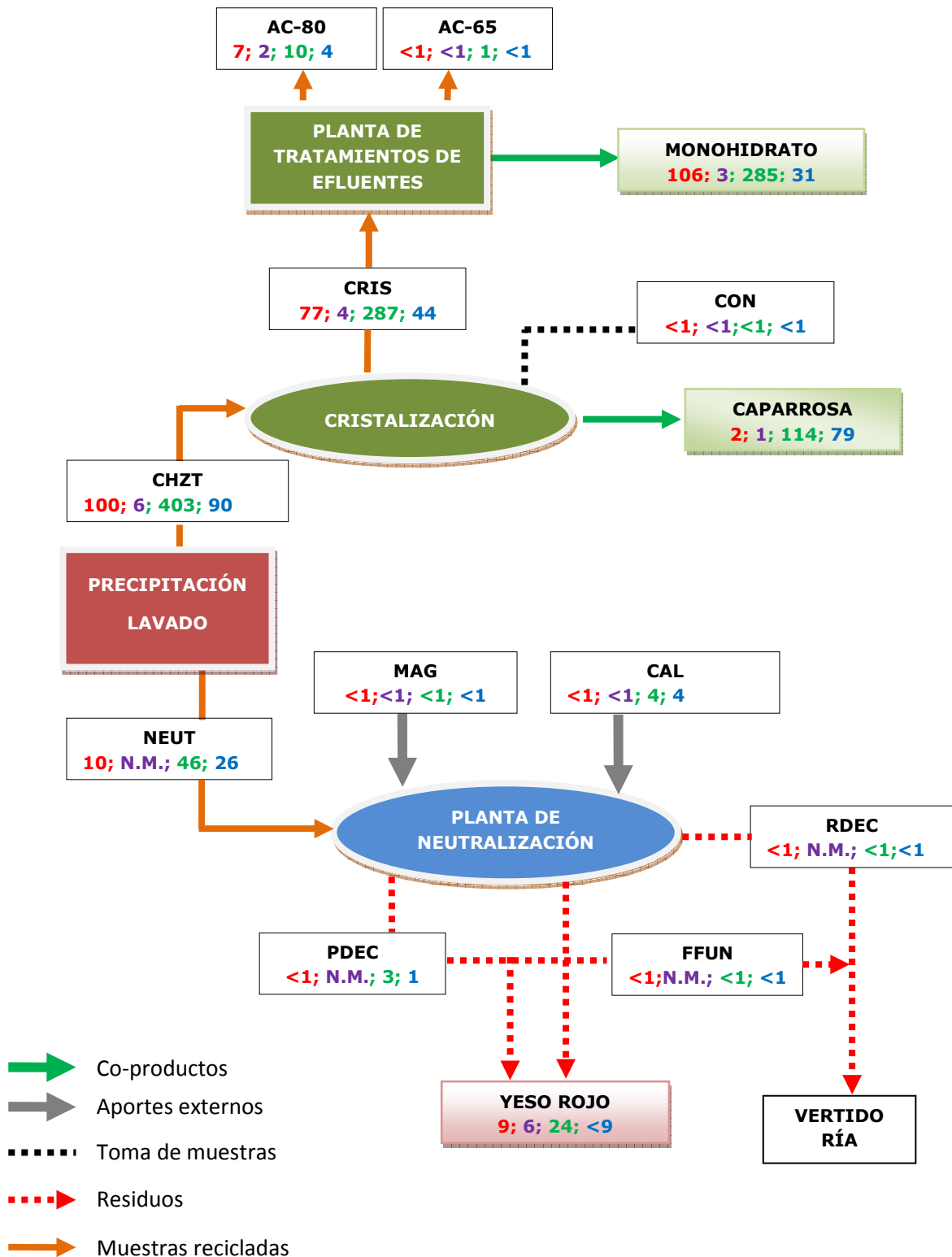
VANADIO; ZIRCONIO; ZINC; CADMIO

Figura 4.8. Balance normalizado de metales en el proceso de fabricación del dióxido de titanio. Etapas de tratamientos de efluentes y planta de neutralización.

respectivamente. A la salida se obtiene 91.1 t/a, 166 t/a, 9.7 t/a y 314 kg/a de cada uno de ellos, presentando unas desviaciones 21, 14, 17 y 36 % respectivamente quedando dentro de los valores esperados y asumibles dentro de las incertidumbres correspondientes al proceso de medida.

Tabla 4.9. Balance para el V, Zn, Zr y Cd en la planta de cristalización.

ENTRADA			SALIDA			
Muestra	Cantidad	Metal	Muestra	Cantidad	Metal	Desviación (%)
{CHZT}	115	V	{CRIS}	89	V	21
			{CAP}	2.1		
TOTAL	115		TOTAL	91		
{CHZT}	145	Zn	{CRIS}	119	Zn	14
			{CAP}	47		
TOTAL	145		TOTAL	166		
{CHZT}	12	Zr	{CRIS}	8.5	Zr	17
			{CAP}	1.2		
TOTAL	12		TOTAL	10		
{CHZT}	0.23	Cd	{CRIS}	0.11	Cd	36
			{CAP}	0.20		
TOTAL	0.23		TOTAL	0.31		

La muestra de ácido débil {NEUT} conteniendo 11 t/a (10 %) de vanadio, 19 t/a (46 %) de zinc y 66 kg/a (26 %) de cadmio, va a la planta de neutralización, recogándose la mayoría de estos metales en la muestra de yesos rojo {YESO} 9.8 t/a (9 %) de vanadio, 9.9 t/a de zinc, 12 t/a (6 %) de zirconio y cantidades de cadmio menores a 24 kg/a (<9 %), quedando la muestras de vertidos {FFUN} y {RDEC} con un contenido insignificante en estos metales, como se puede ver en la tabla 4.5.

4.3.4. BALANCE DE SILICIO, ALUMINIO, PLOMO Y ARSENICO.

Antes de proceder al estudio del balance correspondiente al dióxido de titanio, en este apartado, se realizará un análisis del comportamiento de los cuatro últimos metales que han sido objeto de estudio en este trabajo, silicio, aluminio, plomo y arsénico, a lo largo de las etapas más representativas del proceso.

4.3.4.1. Aporte de metales en el proceso de digestión.

En las figuras 4.9 y 4.10 y en las tablas 4.4 y 4.5 se indican los porcentajes de enriquecimiento relativo de silicio, aluminio, plomo y arsénico. La cantidad de silicio que

la ilmenita {ILM} aporta al proceso es de 875 t/a, de aluminio 920 t/a, de plomo 11 t/a y por último, 2.34 t/a de arsénico.

La muestra de licor reducido {LCRE} contiene 2.10 t/a (88 %) de arsénico, 11 t/a (96 %) de plomo, 1134 t/a (128 %) de silicio, y 1196 t/a (130 %) de aluminio. La muestra de ácido al 80 % {AC-80} realiza un aporte del 4 % de silicio. La contribución del ácido 65 % {AC-65} y de las aguas ácidas {AG-25} son despreciables. El comportamiento para el aluminio es similar, el ácido sulfúrico reciclado al 80 % {AC-80} introduce de nuevo en el proceso un 12 % y un 16 % de arsénico.

La muestra recogida {ALLD} a la salida de la etapa de clarificación, se lleva a la zona de filtración de inatacados conteniendo, 1.3 t/a de arsénico, 4.2 t/a de plomo, 1225 t/a de silicio y 352 t/a de aluminio. Estas cantidades se reparten entre los lodos {LODO} con 1411 t/a de silicio, 240 t/a de aluminio, 1 t/a de arsénico y 4.5 t/a de plomo, y la muestra de recirculación del ácido procedente de la filtración de lodos {ACLD} con 124 t/a de silicio, 215 t/a de aluminio y cantidades relativamente pequeñas de arsénico, 0.14 t/a y plomo, 0.28 t/a.

Finalmente, de acuerdo con los datos de la tabla 4.4 y de la figura 4.9, observamos como la perlita {DICA}, realiza un aporte importante de silicio 48 % y de aluminio 9 % a la zona de filtración de lodos. Una parte de estos metales entran de nuevo al proceso a través de la muestra de ácido filtrado {ACLD}.

4.3.4.2. Metales en la línea de producción.

El licor obtenido una vez clarificado y filtrado, se somete a concentración {LCCC}, conteniendo 23 % de silicio, 114 % de aluminio, 10 % de arsénico y 66 % de plomo. Por otra parte, las aguas de recirculación {AGQN}, no tienen una cantidad significativa de silicio. Por otra parte, el aporte de aluminio 3 %, de arsénico 11 % y de plomo 3 % puede considerarse significativo, figura 4.9. La pulpa de pigmento una vez filtrada y lavada {PRLX}, contiene 90 t/a (10 %) de silicio, 247 t/a (27 %) de aluminio y cantidades apreciables de arsénico 1.5 t/a (65 %) y de plomo 2.4 t/a (22 %). Estos porcentajes se mantienen de forma similar en la muestra final de TiO_2 {FPRE}, tablas 4.4 y 4.5.

Hay que destacar el elevado porcentaje de arsénico 1.6 t/a (70 %) presente en la muestra que entra en las etapas finales de acondicionamiento del dióxido de titanio. Además, contiene 305 t/a (33 %) de aluminio, 2.8 t/a (25 %) de plomo y 72 t/a (8 %) de silicio, cantidades nada despreciables.

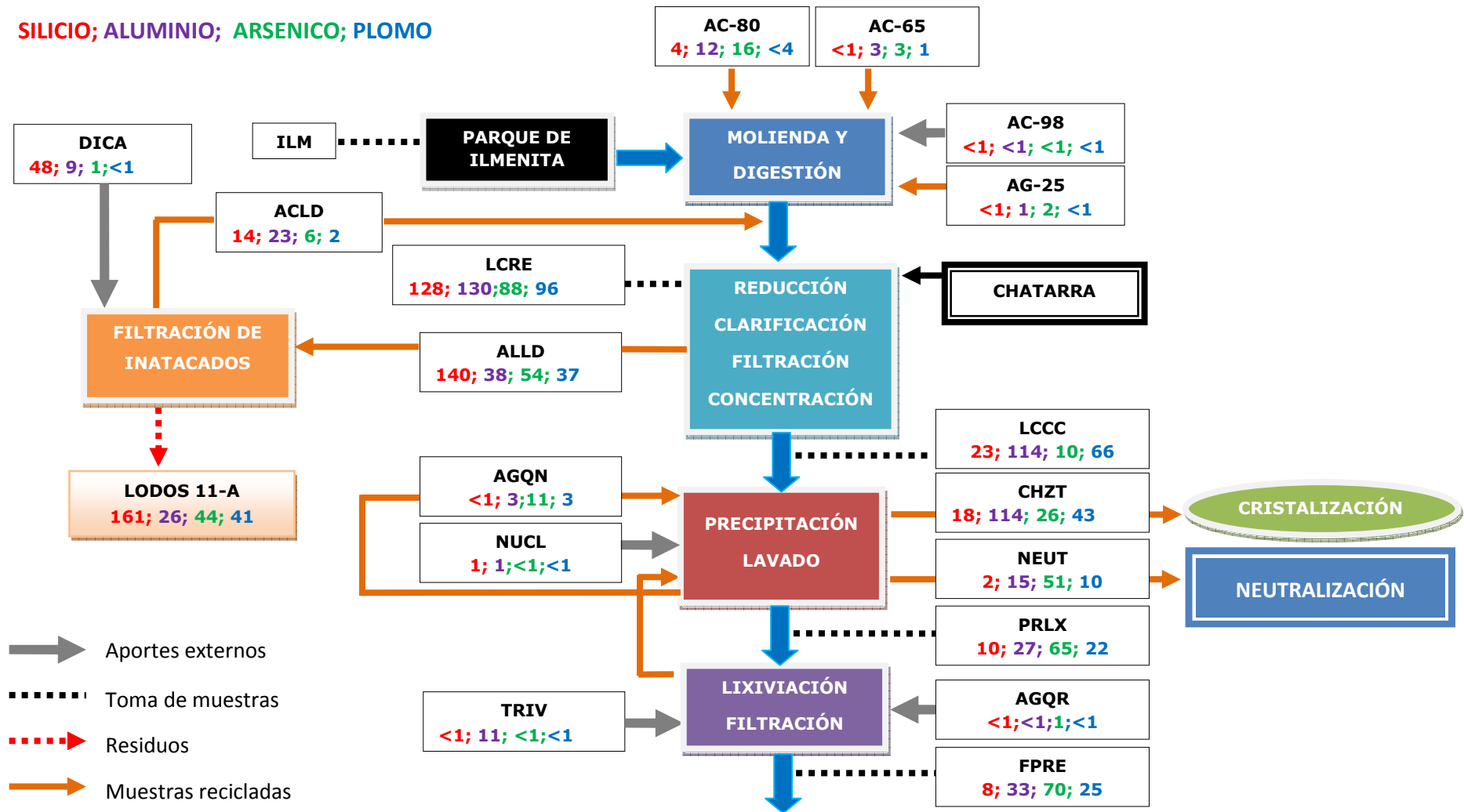


Figura 4.9. Balance normalizado de metales en las etapas principales de fabricación del dióxido de titanio.

La muestra de titanio trivalente {TRIV} introduce en el proceso una concentración importante de aluminio 11 % (104 t/a), así el dióxido de titanio una vez recogido de los filtros prensa {FPRE}, ve incrementada la cantidad de aluminio antes de entrar en las etapas finales de acondicionamiento. Este aporte extra de metales como el arsénico y el aluminio se elimina, una vez la muestra pasa a través de los calcinadores para obtener el producto final.

4.3.4.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.

Como en los análisis anteriores vamos a prestar una atención especial a las concentraciones de metales asociadas, tanto a los co-productos, residuos y producto final, así como en los vertidos directos a la ría.

La cantidad de elementos en la etapa de cristalización asociada a la muestra ácida {CHZT}, suponen 162 t/a (18 %) de silicio, 1053 t/a (114 %) de aluminio, y 0.60 t/a (26 %) de arsénico y 4.8 t/a (43 %) de plomo, figura 4.10. Parte de éstos quedan asociados a la caparrosa {CAP} con 7 % de silicio, 6 % de aluminio, 2 % de arsénico y 24 % de plomo. Las cantidades restantes permanecen en el sobrenadante de la etapa de cristalización {CRIS}, porque como se puede ver en las tablas 4.4 y 4.5, la muestra {CON} no contiene metales.

El aluminio y el plomo presentes en el sobrenadante del proceso de cristalización {CRIS}, se incorporan de forma mayoritaria al monohidrato {MON} con 555 t/a de Al y 4.7 t/a de plomo. Además, de cantidades importantes de silicio 229 t/a y de arsénico 0.43 t/a. En cuanto al ácido reciclado, solo presenta porcentajes apreciables de estos elementos la muestra de ácido al 80 % {AC-80}, como se vio con anterioridad, en el apartado 4.3.4.1.

Por último, el ácido débil {NEUT} conteniendo 21 t/a (2 %) de silicio, 135 t/a (46 %) de aluminio, 1.2 t/a (51 %) de arsénico y 1.1 t/a (10 %) de plomo, va a la planta de neutralización. La mayoría de estos metales se recogen en la muestra de yesos rojo {YESO}, quedando los vertidos {FFUN} y {RDEC} con un contenido poco relevante, ver figura 4.10 y los valores de las tablas 4.4 y 4.5.

En general, la mayor parte del silicio se fija en los lodos {LODO}, contrariamente el aluminio se asocia a la fracción ácida que va hacia la planta de tratamiento de efluentes, quedando mayoritariamente en el monohidrato {MON}. El plomo se reparte en la misma forma entre la caparrosa {CAP} y los yesos rojos {YESO}, y entre los lodos {LODO} y monohidrato {MON}, figura 4.9 y 4.10.

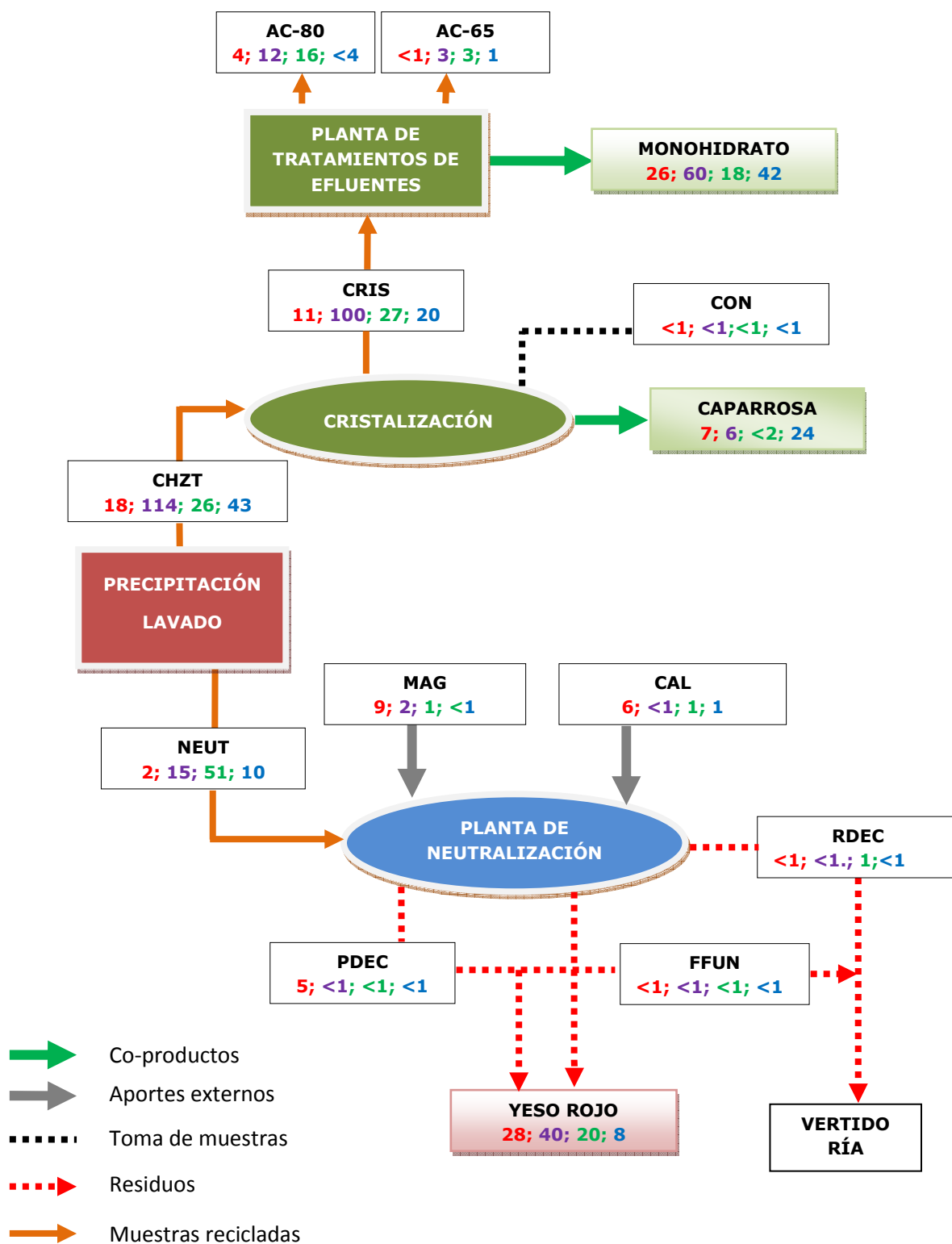
SILICIO; ALUMINIO; ARSÉNICO; PLOMO

Figura 4.10. Balance normalizado de metales en el proceso de fabricación del dióxido de titanio. Etapas de tratamientos de efluentes y planta de neutralización.

Por último, el arsénico se va de forma mayoritaria acompañando al dióxido de titanio {FPRE}, el cual también presenta una cantidad apreciable de aluminio 305 t/a (33 %). Estos elementos deberán ser eliminados en las etapas finales de acondicionamiento del producto, para asegurar la calidad final del mismo.

4.3.5. BALANCE DEL DIÓXIDO DE TITANIO.

Para finalizar este apartado, se ha decidido realizar un análisis exhaustivo y específico del titanio a lo largo de las etapas más relevantes del proceso industrial, con un doble objetivo. En primer lugar existe un interés, desde el punto de vista ambiental, relativo a la cantidad de dióxido de titanio que va asociado a los vertidos y co-productos generados. En segundo lugar, es evidente que desde el punto de vista de la eficiencia en la producción, toda salida no controlada de TiO_2 supone una merma en el rendimiento del proceso.

Atendiendo a la composición de la ilmenita utilizada en la digestión {ILM}, tabla 4.1, se observa una cantidad de dióxido de titanio asociada a este mineral en torno al 49.2 %. No olvidemos que junto con el hierro 41.6 %, son los componentes mayoritarios de la ilmenita

4.3.5.1. Aporte de TiO_2 en el proceso de digestión.

Los datos mostrados en la tabla 4.4 para el TiO_2 , se presentan en forma de porcentajes de enriquecimiento relativo en la figura 4.11. Puede observarse como la cantidad de dióxido de titanio introducida por la ilmenita en el proceso fue de 66317 t durante el año 2006.

Por otro lado, una vez realizada la digestión, la muestra recogida después de la etapa de reducción {LCRE}, contiene 73096 t/a (110 %) de TiO_2 . Así, se aprecia un ligero incremento respecto a la cantidad que entra asociada a la ilmenita {ILM}. Esto se debe fundamentalmente al aporte que realiza la filtración de los inatacados {ACLD} 3310 t/a (5 %). En la tabla 4.4, se puede ver como la cantidad de TiO_2 introducidas por los ácidos reciclados, {AC-80} 30 t/a y {AC-65} 1.9 t/a y por las aguas ácidas {AG-25} 2.3 t/a, pueden ser consideradas poco significativas.

La muestra procedente de la etapa de clarificación {ALLD} conteniendo 9554 t/a entra en la zona de filtración de inatacados. Esta cantidad, se reparte entre los lodos

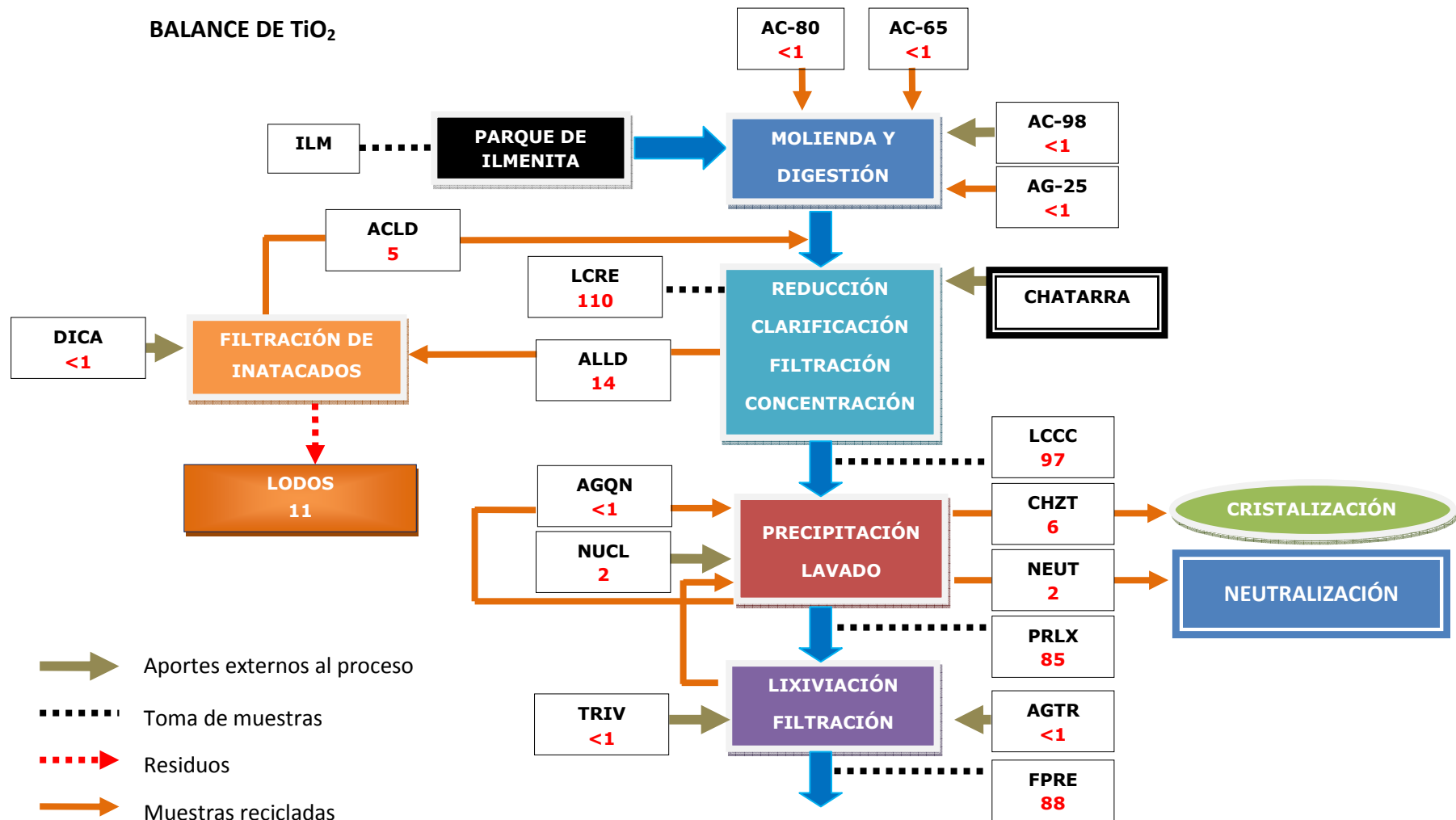


Figura 4.11. Balance de dióxido de titanio en las etapas principales del proceso de producción.

obtenidos en el proceso de filtración {LODO}, 4488 t/a (11 %) y el sobrenadante {ACLD} 3310 t/a (5 %), que retorna de nuevo al proceso, figura 4.11.

4.3.5.2. TiO_2 en la línea de producción.

El licor clarificado y filtrado, se somete a concentración {LCCC} conteniendo 64053 t/a (97 %) de dióxido de titanio. Como podemos ver en la figura 4.11, los núcleos de rutilo {NUCL} aportan 1288 t/a (2 %) y el agua reciclada {AGQN} no introduce una cantidad significativa de TiO_2 . Con esto se logra la precipitación del TiO_2 , y una corriente ácida {CHZT} con 4101 t/a (6 %), acondicionada en la planta de tratamiento de efluentes. Obtenida la precipitación del dióxido de titanio, la pulpa de pigmento se filtra y se lava, quedando el dióxido de titanio antes de la lixiviación {PRLX} con 56343 t/a (85 %) de TiO_2 , y el ácido débil {NEUT} con 1286 t/a (2 %), el cual pasa a la planta de neutralización.

Una vez filtrado, se lixivia añadiendo titanio trivalente {TRIV} con 301 t/a (< 1 %) de TiO_2 . Aunque esta cantidad de dióxido de titanio introducida en el proceso no es relevante, este paso es necesario para la eliminación del hierro que aún esté presente en disolución. Por último, la muestra lixiviada se lava con agua limpia {AGTR} formando un postlixiviado que será de nuevo filtrado y secado en filtros rotativos y filtros prensa, quedando el dióxido de titanio una vez realizada la filtración en filtros prensa {FPRE}, con 58679 t/a (88 %) de TiO_2 , preparado para las etapas finales de acondicionamiento del pigmento.

4.3.5.3. Planta de tratamiento de efluentes y neutralización.

La cantidad de TiO_2 aportada en la etapa de cristalización asociada a la muestra ácida {CHZT}, supone 4101 t/a (6 %). Una parte poco significativa queda en la caparrosa {CAP} con 175 t/a (<1 %), mientras la cantidad restante permanece en el sobrenadante, {CRIS} con 2496 t/a (4 %). Los gases condensados {CON} no presentan contenido apreciable de dióxido de titanio.

El TiO_2 presente en el sobrenadante {CRIS}, se asocian de manera mayoritaria al monohidrato {MON} con 4345 t/a (7 %), figura 4.12. Los ácidos reciclados {AC-80} y {AC-65} no muestran cantidades apreciables de dióxido de titanio. Por otra parte, la cantidad de TiO_2 entrante en la planta de neutralización {NEUT} conteniendo 1286 t/a (2 %), va asociada en su totalidad a los yesos rojos {YESO} con 3387 Tm/a (5 %), figura 4.12.

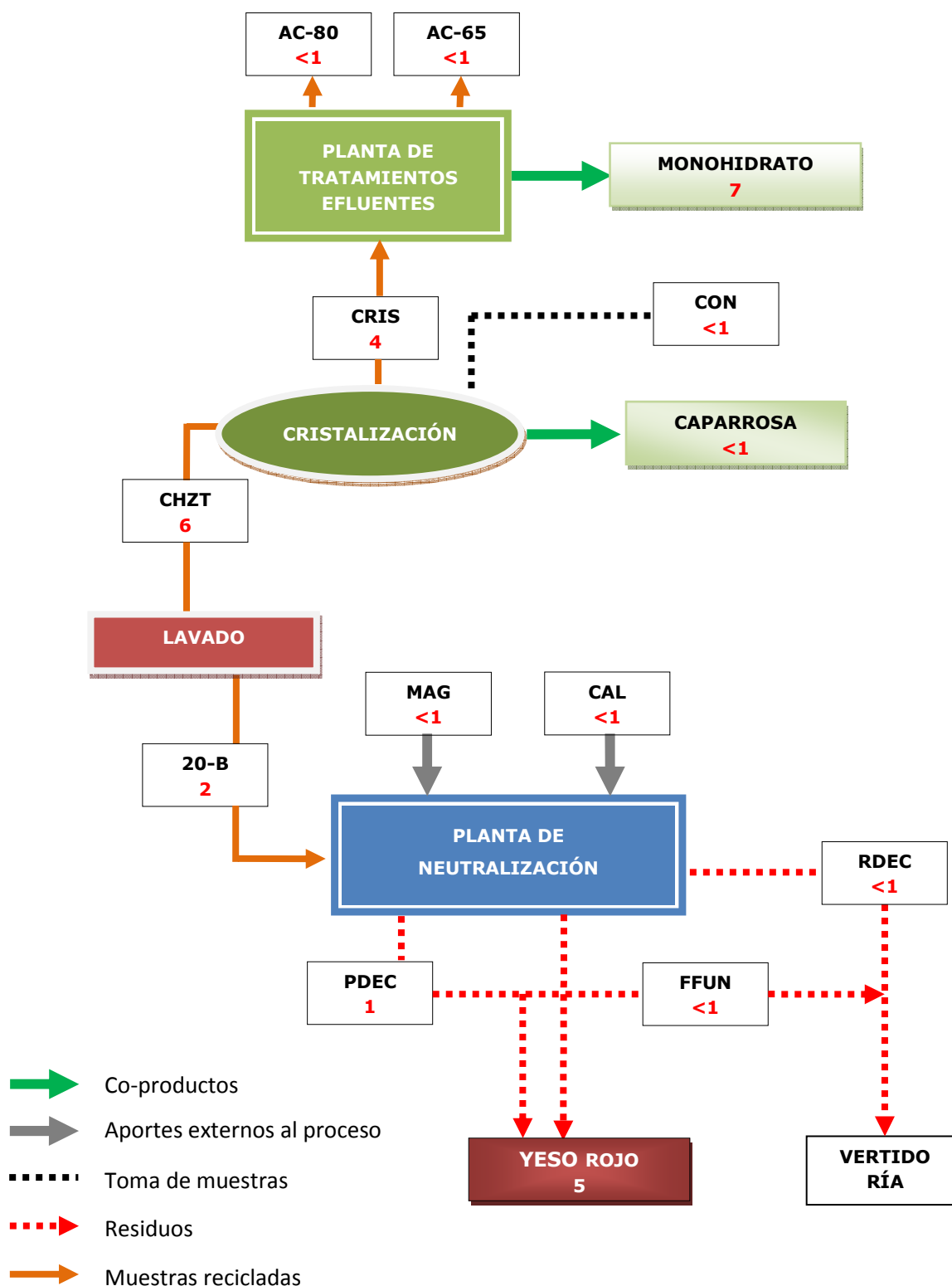
BALANCE DE TiO_2 

Figura 4.12. Balance de dióxido de titanio en la planta de tratamiento de efluentes y neutralización.

De acuerdo con lo comentado anteriormente, finalizaremos este apartado presentando en la tabla 4.10 un balance general de entradas y salidas en el proceso de producción de dióxido de titanio. El balance de entradas y salidas, coincide dentro de una desviación del 8.8 %.

Tabla 4.10. Balance general de TiO₂ en las principales entradas y salidas a lo largo del proceso.

ENTRADAS		SALIDAS		Desviación
Muestra	Cantidad (Tm)	Muestra	Cantidad (Tm)	(%)
{ILM}	66317	{LODO}	7488	8.8
{AC-98}	<0.01	{CON}	<0.01	
{DICA}	1.7	{CAP}	175	
{NUCL}	1288	{FPRE}	58679	
{TRIV}	301	{YESO}	3387	
{CAL}	113	{FFUN}	0.01	
{MAG}	4.0	{RDEC}	0.15	
{AGTR}	20	{MON}	4345	
TOTAL	68045	TOTAL	74074	

Observamos como el valor obtenido en la desviación, puede ser atribuible a la incertidumbre típica asociada a todo proceso de medida. Este dato puede ser considerado excelente y viene a poner de manifiesto la calidad y el rigor del trabajo desarrollado.

Además, hemos comprobado en el estudio llevado a cabo, como la cantidad de TiO₂ recogida en las últimas etapas del proceso {FPRE}, corresponde al 88 % del que inicialmente entra en el proceso asociado a la ilmenita. Este dato es muy importante, y también se puede catalogar como excelente, dado que la fábrica estima el rendimiento entre un 90 – 92 % de media anual.

4.4. FACTOR DE CONCENTRACIÓN.

Por último, en este capítulo se va a definir un parámetro adimensional denominado factor de concentración. Este parámetro viene dado como el cociente entre la concentración del metal (mg/kg) en la muestra estudiada y la concentración del mismo (mg/kg) asociado a la ilmenita, tablas 4.2 y 4.3.

Este factor lo vamos a estudiar para algunos metales pesados que pueden considerarse potencialmente peligrosos, como el zinc, arsénico, cobalto, níquel, cadmio, plomo y cromo, presentes en las materias primas de entrada en el proceso y en las

principales salidas. Se ha prestado especial atención a los residuos y co-productos sólidos, donde las concentraciones obtenidas son superiores a los encontrados en residuos líquidos.

A continuación, en la figura 4.13 se presenta el factor de concentración correspondiente al níquel, cobalto, zirconio y cadmio. Los datos mostrados se corresponden a las principales entradas, como son ilmenita {ILM}, perlita usada en la filtración de lodos {DICA}, magnesita {MAG} y cal {CAL} utilizadas para el tratamiento de la corriente ácida débil en la planta de neutralización.

Las salidas estudiadas son, por una parte, los lodos {LODO} proveniente de la zona de filtración y las sales de hierro, {CAP} y {MON}, obtenidas en la planta de tratamiento del efluente ácido fuerte. Además, están los yesos rojos {YESO} procedentes de la etapa de neutralización. Finalmente, en la línea principal del proceso la muestra de dióxido de titanio {FPRE}, con origen en los filtros prensa, que entra en las etapas finales de acabado y acondicionamiento del dióxido de titanio.

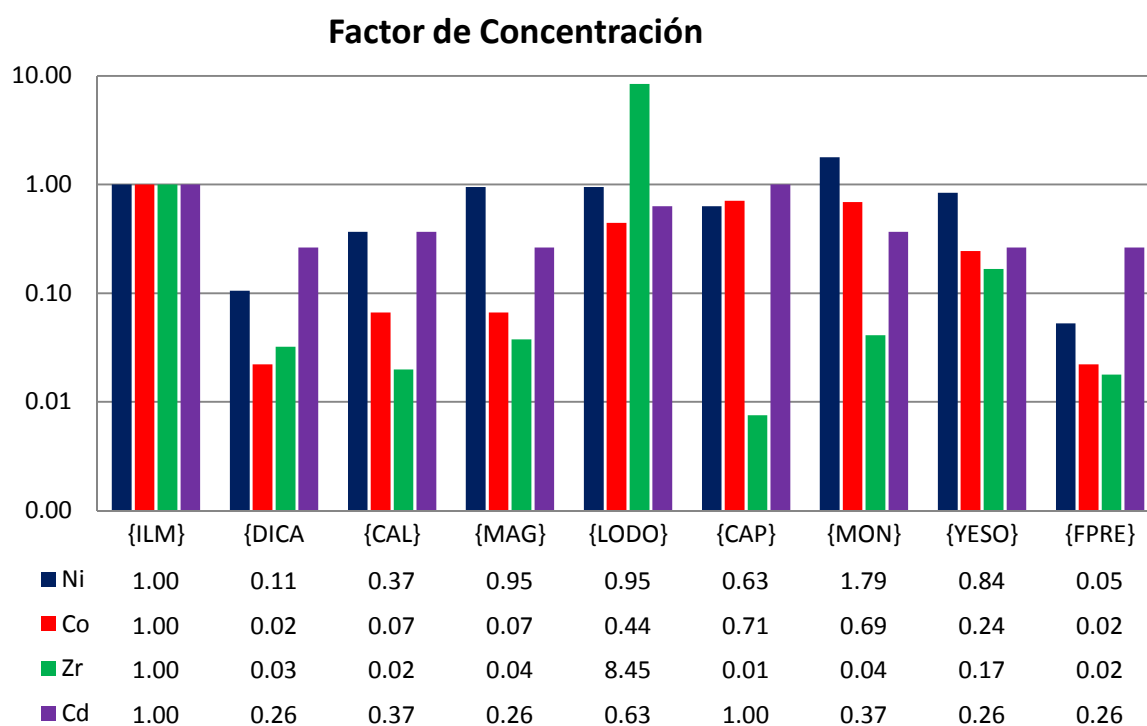


Figura 4.13. Factores de concentración correspondientes al níquel, cobalto, zirconio y cadmio.

La mayoría del aporte del cobalto y zirconio proviene de la ilmenita, el correspondiente a las demás materias primas utilizadas, se puede considerar despreciable. El factor de concentración de zirconio en los lodos {LODO} presenta un valor 8. Este dato es significativamente superior al presentado por la ilmenita, e indica la

existencia de un punto de acumulación relevante de este metal dentro del proceso industrial. El comportamiento del cobalto es distinto, con un factor de concentración similar en las sales de hierro, caparrosa {CAP} 0.71 y monohidrato {MON} 0.69, e inferior al de la muestra lodos {LODO} 0.44 y sobre todo al del yeso rojo {YESO}, 0.24.

Para el níquel, el factor de la muestra {MAG} magnesita es 0.95 similar al de la ilmenita {ILM}, 1.00. Para la caparrosa {CAP} y el yeso rojo {YESO} se obtienen valores de 0.63 y 0.84 respectivamente, aumentando ligeramente en los lodos {LODO} 0.95, y de forma apreciable en el monohidrato {MON}, 1.79.

Para el cadmio, las cantidades de este metal introducidas en el proceso industrial por las materias primas, perlita {DICA}, cal {CAL} y magnesita {MAG} son prácticamente del mismo orden 0.26, e inferiores a la cantidad aportadas por la ilmenita. Además, se observa un factor de concentración en la caparrosa, 1.00 idéntico al de la ilmenita {ILM}. Por otra parte, para el monohidrato {MON} se reduce a 0.37.

La muestra {FPRE}, presenta un valor poco significativo en relación con el cobalto, níquel y zirconio. El cadmio presenta un factor más elevado, aunque muy por debajo de la concentración aportada por la materia prima.

En la figura 4.14, se muestran los factores de concentración para el arsénico, cromo, zinc y plomo de las materias primas y de los principales residuos y co-productos generados en el proceso.

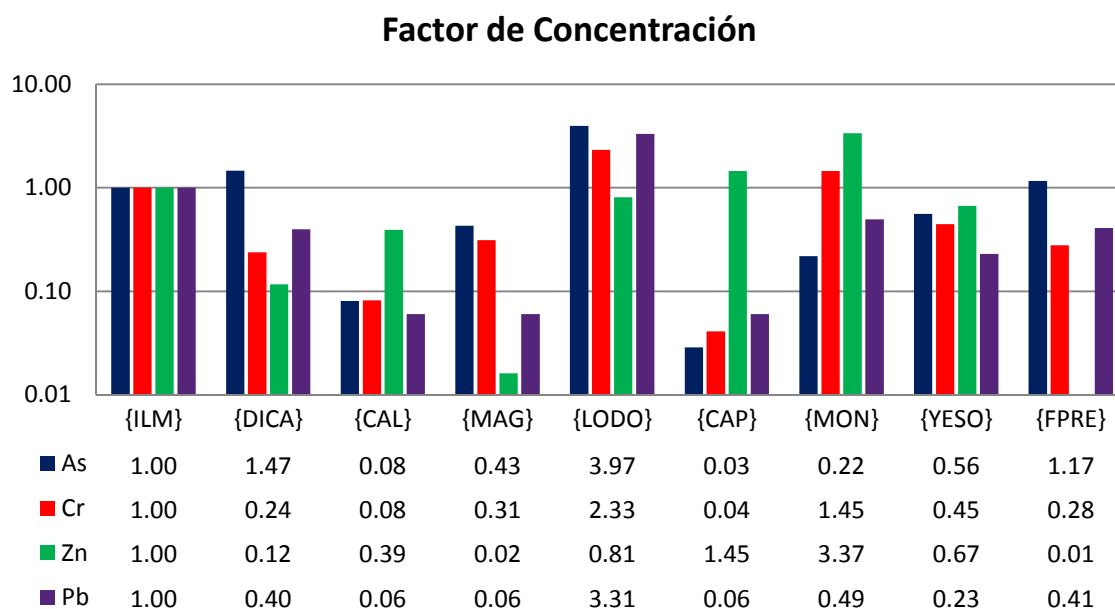


Figura 4.14. Factores de concentración correspondientes al arsénico, cromo, zinc y plomo.

El arsénico y el cromo presentan un comportamiento parecido obteniéndose un factor de concentración elevado para ambos, 3.97 y 2.33 en los lodos {LODO}. Sorprende el valor del arsénico 1.17 en la muestra obtenida a la salida de los filtros prensa {FPRE}, destinada hacia las etapas finales de acondicionamiento del dióxido de titanio. Además, el cromo, y el zinc muestran una concentración similar de ambos metales en los yesos rojos {YESO}, 0.45 y 0.67 respectivamente.

En la figura 4.14 podemos ver como en la caparrosa {CAP}, el factor calculado para el zinc es moderadamente elevado 1.45, contrariamente el monohidrato {MON} sí presenta un valor elevado 3.37.

Por último, el factor obtenido para el plomo en general no es excesivamente significativos, con valores de 0.40, 0.41 y 0.49 para las muestras de perlita {DICA}, dióxido de titanio a la salida de los filtros prensa {FPRE} y monohidrato {MON}, respectivamente. Por otro lado, es interesante hacer notar el elevado factor de concentración 3.31 en la muestra de lodo {LODO}, en comparación con el que entra asociado a la ilmenita {ILM}.

De acuerdo con lo expuesto en este capítulo, debemos tener en cuenta que uno de los objetivos propuestos para esta tesis era la valorización de los dos principales residuos obtenidos en el proceso industrial, lodos {LODO} y yesos rojos {YESO}; es decir, se trata de buscar una aplicación viable a estos dos materiales. Por ello, es importante señalar que se ha cuantificado de la manera más rigurosa posible el contenido en metales pesados, así como, se han identificado las zonas de acumulación de los diferentes metales y elementos traza analizados. Este proceso de valorización que hemos diseñado, para ambos residuos, lo veremos más en detalle en el capítulo 6 de esta tesis doctoral.

Capítulo 5

Caracterización físico-química y radiactiva de materias primas y sub-productos

Para desarrollar el segundo objetivo planteado en esta tesis doctoral, consistente en la valorización de residuos y co-productos de la industria de obtención de dióxido de titanio, debemos poseer la mayor información posible acerca de las propiedades de los mismos. Así, en primer lugar se van a caracterizar desde el punto de vista físico-químico las materias primas empleadas (ilmenita y slag), los co-productos obtenidos (monohidrato y caparrosa) y los residuos generados (tionite y yesos rojos) en el proceso industrial. El código LER que corresponde a los residuos estudiados está dentro del epígrafe “06 residuos de procesos químicos inorgánicos”. Para el yeso rojo el código LER correspondiente es 061101 “residuos cálcicos de reacción procedentes de la producción de dióxido de titanio”. Por otra parte, el código LER para el tionite pueden ser 060101 (*) “residuos de procesos químicos inorgánicos con ácido sulfúrico o ácido sulfuroso” ó 061002 (*) “residuos de procesos químicos inorgánicos, conteniendo sustancias peligrosas”. En ambos supuestos es considerado como residuos peligroso.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo una caracterización radiactiva y radiológica (estamos ante una industria NORM) de los materiales indicados en el párrafo anterior. Esta caracterización se ha realizado con objeto de prevenir las posibles implicaciones radiológicas en las diferentes aplicaciones que se realicen de los residuos obtenidos en el proceso de producción del dióxido de titanio, los cuales serán objeto de valorización en el capítulo 6 de esta tesis.

5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

Antes de proceder a la valorización de los residuos objeto de estudio, en este apartado vamos a proceder al análisis desde el punto de vista físico-químico de las muestras recogidas durante el segundo muestreo. Como se indicó en el apartado 3.2 capítulo 3, se estudiarán 6 tipos de matrices diferentes; dos de ellas corresponden a materias primas ilmenita {ILM} y slag {SLAG}, dos son co-productos sulfato de hierro monohidratado {MON} y sulfato de hierro heptahidratado {CAP} y, por último, los materiales finales del proceso considerados aún como residuos tionite {LODO} y yeso rojo {YR}. Para ver la estabilidad del proceso, se realizaron un total de 5 muestreos distribuidos en el tiempo de forma uniforme a lo largo de dos semanas y media, espaciados unos 3-4 días, desde el día 21-05-2007 hasta el día 04-06-2007.

En primer lugar, se determinará la composición mineralógica de los materiales estudiados y su contenido, tanto en metales mayoritarios, como elementos traza. Por otra parte, también se ha analizado la granulometría de las muestras y se ha aplicado la microscopía electrónica de barrido para una correcta caracterización a escalas sub-micrométricas.

5.1.1. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA.

En la tabla 5.1 se muestra la composición mineralógica, tanto de las materias primas como de los co-productos y de los residuos considerados en este estudio.

Para las diferentes muestras de ilmenita podemos ver, de forma general, tres fases minerales comunes a todas ellas; ilmenita, rutilo y pseudorutilo (Chernet, 1999). Se observa que, atendiendo a su composición, encontramos dos grupos bien diferenciados. El grupo de las muestras {ILM 1}, {ILM 3} e {ILM 4}, con un contenido de ilmenita menor del 65 %, compensado este déficit con un mayor porcentaje de pseudorutilo, superior al 20 %. El segundo grupo, formado por {ILM 2} e {ILM 5}, el contenido de ilmenita se incrementa apreciablemente por encima del 80 % y, el de pseudorutilo disminuye a la mitad en comparación con las anteriores. Posteriormente veremos cómo esta diferencia

entre las muestras se mantiene cuando se analizan otras características como los elementos traza.

Por último, en la {ILM1} aparece un compuesto formado por óxidos de Mg, Nb y Ti, identificados en función de la comparación de los espectros con una amplia base de datos de patrones de difracción.

Tabla 5.1. Composición mineralógica (%) en la fase cristalina. N.D. No Detectado.

	{ILM 1}	{ILM 2}	{ILM 3}	{ILM 4}	{ILM 5}
Ilmenita (FeTiO_3)	53	82	61	63	83
Rutilo(TiO_2)	7	5	11	7	5
Pseudorutilo ($\text{Fe}^{+++}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$)	24	13	28	24	12
Óxidos de Mg,Nb yTi	16	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	{SLAG 1}	{SLAG 2}	{SLAG 3}	{SLAG 4}	{SLAG 5}
Armalcolita ((Mg,Fe ⁺⁺) Ti_2O_5)	94	91	87	93	92
Rutilo (TiO_2)	6	9	13	7	7
	{CAP 1}	{CAP 2}	{CAP 3}	{CAP 4}	{CAP 5}
Rozenita ($\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	30	N.D.	18	58	61
Melanterita ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	70	100	82	42	39
	{MON 1}	{MON 2}	{MON 3}	{MON 4}	{MON 5}
Szomolnokita ($\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$)	100	48	40	100	100
Rozenita ($\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	N.D.	52	60	N.D.	N.D.
	{LODO 1}	{LODO 2}	{LODO 3}	{LODO 4}	{LODO 5}
Rutilo(TiO_2)	40	35	34	31	32
Circón(ZrSiO_4)	10	13	13	10	14
Cuarzo (SiO_2)	10	13	11	13	19
Óxidos de Fe, y Ti ($\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)	20	19	17	20	15
Ilmenita(FeTiO_3)	20	20	25	26	20
	{YR 1}	{YR 2}	{YR 3}	{YR 4}	{YR 5}
Yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	95	95	95	95	95
Óxidos de Fe y Ti	5	5	5	5	5

En la figura 5.1 se ve de forma muy clara el pico 1 correspondiente a este compuesto. También se aprecia uno de los picos característicos producido por el pseudorutilo, pico 2, siendo más intenso en la muestra 1 que en la 5, como ya hemos comentado antes.

Los resultados obtenidos para las muestras de ilmenita ponen de manifiesto el grado de heterogeneidad de la materia prima principal usada en el proceso de obtención de dióxido de titanio en la factoría de Huelva. Esta diferencia se pondrá de manifiesto más adelante cuando se exponga el apartado sobre elementos mayoritarios y trazas.

En las muestras de slag, debido a su baja cristalinidad, fue necesario cambiar las condiciones de medida, dando un mayor tiempo de detección, para obtener un difractograma con mejor resolución y menor ruido de fondo. Su composición mineralógica no varía excesivamente entre las muestras; es decir, presenta una composición más homogénea que la ilmenita con porcentajes de armalcolita en torno al 90 %.

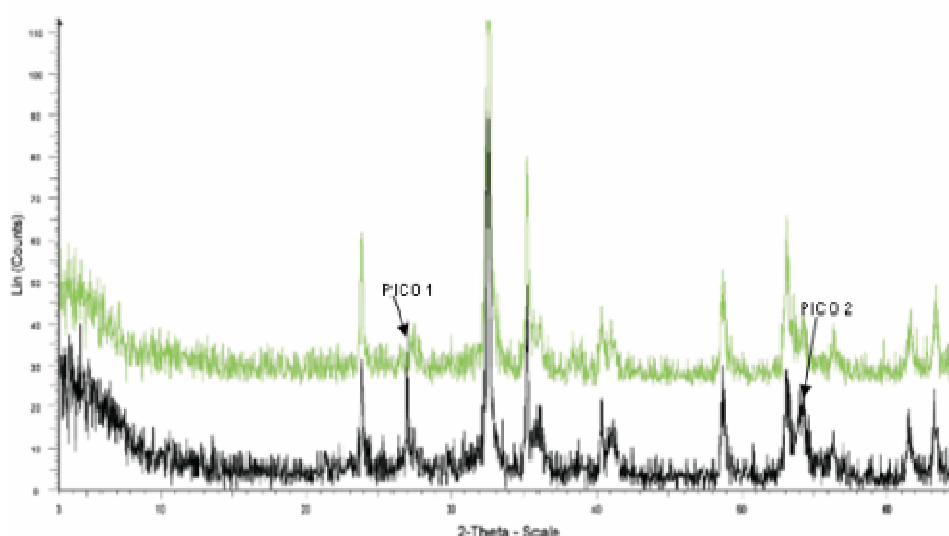


Figura 5.1. Comparativa entre las muestras de ilmenita 1 (negro) e ilmenita 5 (verde).

Para el sulfato ferroso heptahidratado {CAP}, el análisis por difracción de rayos X indica variaciones en la composición mineralógica de las muestras analizadas debido a cambios en el estado hidratado de los sulfatos constituyentes. Así, se distinguen con claridad dos grupos de muestras. En primer lugar, tenemos las muestras {CAP 1, 2 y 3} en las que el contenido de melanterita es alto, llegando incluso al 100 % en la muestra 2. El porcentaje de estos minerales en las muestras {CAP 4} y {CAP 5} es casi la mitad. Esto se explica teniendo en cuenta la gran inestabilidad de la muestra de sulfato ferroso heptahidratado. Esta muestra tiende a perder agua con relativa facilidad (Fyfe et al., 1968), pasando de siete moléculas de agua melanterita, a solo cuatro moléculas de agua, rozenita. Por otra parte, ver tabla 5.1 como solo la muestra {CAP 2} mantiene el 100 % de melanterita.

En la figura 5.2, obtenida mediante barridos segmentados de XRD entre 17 y 21°, se muestran los espectros, se aprecia alguno de los picos característicos de las dos fases minerales presentes en las muestras de caparrosa.

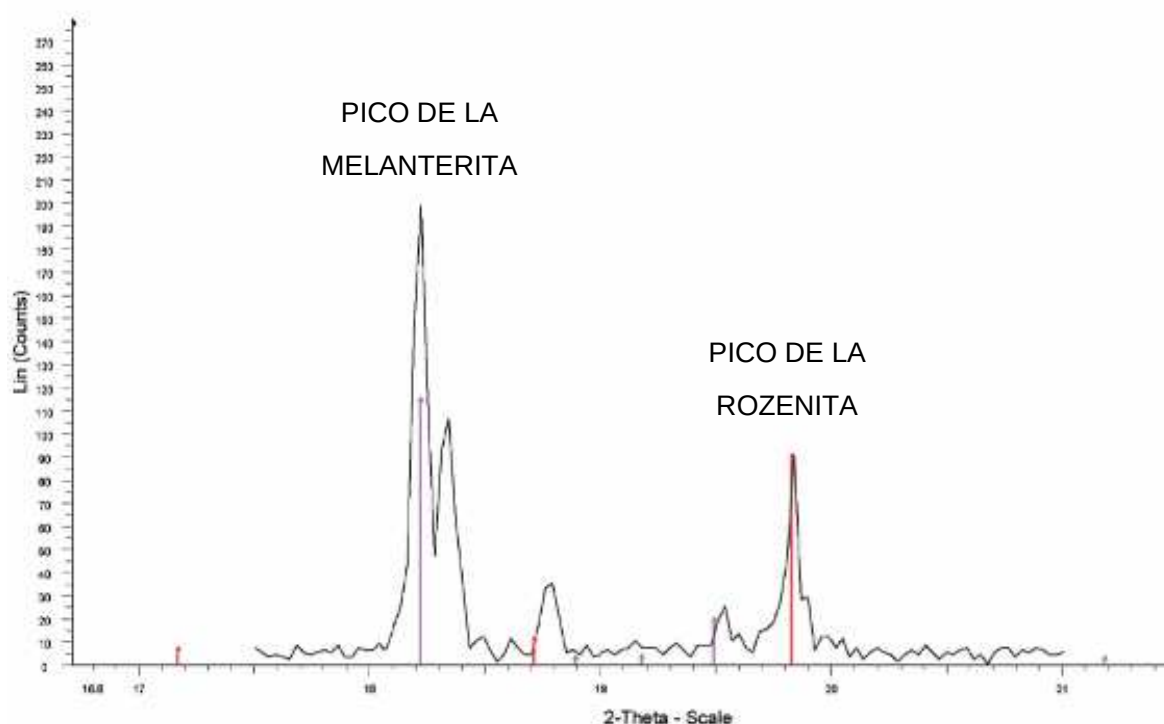


Figura 5.2. Difractograma de la muestra {CAP1}.

Las muestras de sulfato ferroso monohidratado {MON} también presentan variaciones en su composición mineralógica, tabla 5.1. Las muestras {MON 1, 4 y 5} presentan un 100 % de zsomolnokita. En las muestras {MON 2} y {MON 3} la proporción entre rozenita y zsomolnokita está en torno a la unidad. En estas muestras ocurre lo contrario que con las anteriores, la muestra de sulfato ferroso monohidratado sufre un proceso de hidratación, pasando de un compuesto con una molécula de agua hasta cuatro, como sulfato hidratado estable.

Estas variaciones en la mineralogía ponen de manifiesto la inestabilidad general de los sulfatos ferrosos en condiciones ambientales, debido a su composición (Fyfe et al., 1968; Wang et al., 2007). En la figura 5.3 se muestra el espectro de un barrido segmentado entre 19 y 21 ° para identificar el pico característico de la rozenita {MON 2} comparada con la muestra {MON 5} en rojo.

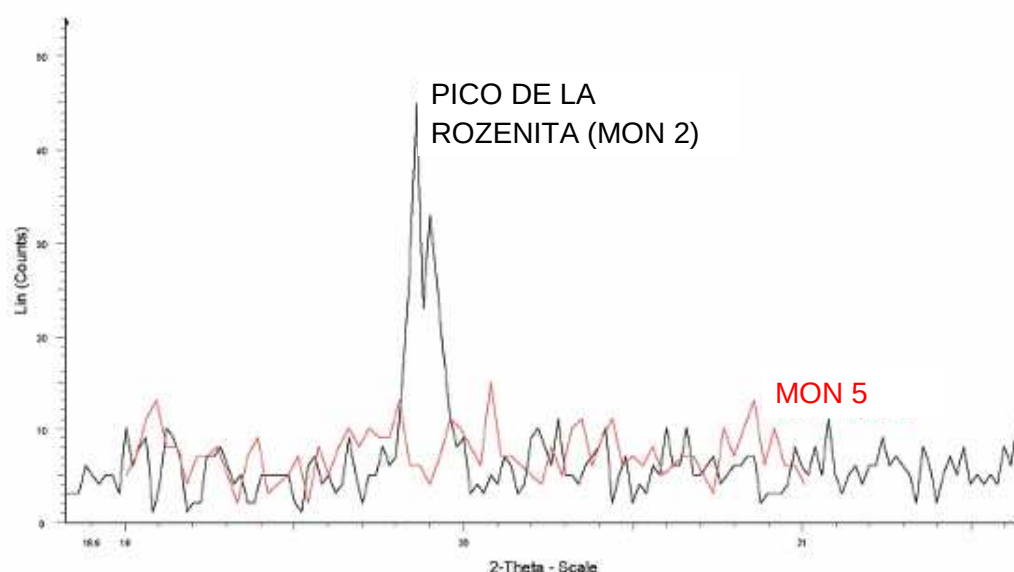


Figura 5.3. Comparativa entre las muestras {MON 5} (rojo) y {MON 2} (negro).

Por el contrario, los lodos tienen una alta estabilidad en su composición mineralógica (tabla 5.1). Debido a su baja cristalinidad, ha sido difícil la interpretación de los difractogramas. Por esta razón, se volvieron a analizar las muestras {LODO 1} y {LODO 5}, modificando las condiciones de medida proporcionando mayor tiempo de detección, para así poder obtener espectros con mejor resolución y menor ruido de fondo. Los resultados mostrados en la tabla 5.2, ratifican que las fases minerales identificadas en los inatacados de ilmenita son similares, con una variación semicuantitativa entre ambas inferior al 5 %, por tanto, no se consideró necesaria la repetición de las restantes muestras.

Tabla 5.2. Comparación entre las muestras {LODO 1 y 5} (%).

	{LODO 1}	{LODO 1(REP)}	{LODO 5}	{LODO 5(REP)}
Rutilo(TiO_2)	40	39	32	33
Circón(ZrSiO_4)	10	11	14	13
Cuarzo (SiO_2)	10	14	18	14
Óxidos de Fe y Ti ($\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)	20	18	16	20
Ilmenita(FeTiO_3)	20	18	20	20

Estos datos nos llevan a resaltar tanto la estabilidad de estos minerales como su insolubilidad en medio sulfúrico. La fase cristalina mayoritariamente encontrada en todas las muestras es el rutilo. Además, debido a la concentración que sufren los minerales que provienen de la materia prima, aparecen fases minerales no encontradas con anterioridad, como es el caso del circón y el cuarzo, entre el 11 % y 14 %. Esto nos lleva a

la conclusión que estos minerales son muy estables e insolubles en medio sulfúrico concentrado.

Finalmente, la composición de las muestras de yeso rojo resulta muy homogénea, tabla 5.1. Como componente mayoritario, en torno al 95 %, encontramos yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) presentando una pequeña fracción residual de óxidos de hierro y titanio (Fauziah et al., 1996).

5.1.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Una vez caracterizadas las muestras desde el punto de vista mineralógico, vamos a proceder al análisis químico de las mismas. En la tabla 5.3 se presentan las concentraciones de elementos mayoritarios, determinadas por FRX, en las dos materias primas del proceso industrial.

El grupo de muestras {ILM 2} e {ILM 5} posee un porcentaje más pequeño de pseudorutilo y un menor contenido en SiO_2 , Al_2O_3 y MgO . Atendiendo a la bibliografía consultada (Pownceby et al., 2007), dichos elementos son impurezas mayoritarias asociadas al pseudorutilo, de ahí que su concentración sea menor en las muestras mencionadas con anterioridad. También, de acuerdo con los datos vistos con anterioridad en la tabla 5.1, recordemos que la muestra {ILM1} es la única con un compuesto formado por óxidos de Mg, Nb y Ti, compatible con el hecho de ser la muestra con mayor porcentaje de magnesio 0.55 % y de titanio 50 %. Por otra parte, el contenido en óxidos de hierro está dentro de lo esperado, en torno al 44 % (Monem et al., 1990; Chernet, 1999).

Como se indicó en la mineralogía, las muestras de slag poseen una composición muy similar, tabla 5.3, observándose en ellas un enriquecimiento de magnesio respecto a la ilmenita. Esto avala la aparición de la fase mineral armalcolite ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{++})\text{Ti}_2\text{O}_5$) vista anteriormente en los difractogramas. El slag proviene de la fundición térmica de la ilmenita (Shao et al., 1999; Pourabdoli et al., 2006), esto explica la notable reducción de hierro en relación a la ilmenita, alcanzando un valor medio del 10 %, unas 4 veces inferior al de la ilmenita. Por otro lado, otros elementos se enriquecen de forma considerable, como es el caso del titanio, 75 % de TiO_2 y del MgO un 5 %.

Como consecuencia del proceso de formación del slag, otros metales presentes en la ilmenita con punto de fusión alto ven aumentada su presencia. Por ejemplo, el óxido de magnesio (punto de fusión = 2852 °C) eleva su concentración en diez veces, hasta un 5 %, o el óxido de vanadio (punto de fusión = 1900 °C) llegando hasta un 0.7 % frente al 0.2 % presente en la ilmenita. Lo mismo ocurre con el óxido de silicio (punto de fusión = 1715°C) que sube hasta el 2.5 %.

Tabla 5.3. Concentración (%) de elementos mayoritarios por FRX. El hierro total viene expresado como Fe_2O_3 . La incertidumbre asociada, viene dada por la desviación estándar de la media.

Muestras	ILM 1	ILM 2	ILM 3	ILM 4	ILM 5	Media	SLAG 1	SLAG 2	SLAG 3	SLAG 4	SLAG 5	Media
SiO₂	0.89	0.48	0.99	0.90	0.81	0.85 ± 0.09	2.34	2.61	2.53	2.54	2.50	2.50 ± 0.04
Al₂O₃	0.79	0.60	0.94	0.83	0.41	0.71 ± 0.09	2.33	2.36	2.32	2.39	2.31	2.34 ± 0.01
Fe₂O₃	43.0	43.5	41.8	46.6	46.4	44 ± 1	10.7	10.5	10.3	10.8	11.2	10.7 ± 0.2
MnO	1.21	1.36	1.23	1.25	1.46	1.30 ± 0.05	0.24	0.24	0.26	0.25	0.29	0.26 ± 0.01
MgO	0.32	0.21	0.55	0.38	0.15	0.32 ± 0.07	4.98	5.11	5.09	5.10	5.02	5.06 ± 0.03
CaO	0.06	0.02	0.09	0.06	0.01	0.05 ± 0.01	0.54	0.57	0.55	0.59	0.56	0.56 ± 0.01
TiO₂	49.8	49.7	50.4	49.4	48.8	49.6 ± 0.3	74.9	75.8	75.6	75.0	75.3	75.3 ± 0.2
SO₃	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	0.15	0.23	0.18	0.15	0.17 ± 0.02

En la tabla 5.4, se muestran los resultados de los elementos mayoritarios en los co-productos y residuos originados en el proceso, los cuales se comparan con las materias primas utilizadas en el proceso y con la concentración media mundial de suelos no contaminados (Gao, 2003). Para ayudar al análisis de los resultados, se ha introducido la incertidumbre externa relativa de la media (IM), obtenida como cociente entre la incertidumbre externa de la media y la propia media. Con este parámetro lo que queremos poner de manifiesto es la uniformidad de las medidas realizadas.

Se observa que existe una elevada uniformidad entre las muestras analizadas, ya que este índice está siempre por debajo del 20 %. Hay que señalar la existencia de algunos valores sensiblemente superiores; por ejemplo, el monohidrato presenta un valor del 33 % para el óxido de calcio y un 27 % para el óxido de aluminio, lo que nos indica que estos elementos presentan concentraciones no uniformes en las 5 alícuotas analizadas. La conclusión es que estos materiales pueden ser homogéneos para un determinado parámetro y no para otros. Por otra parte, cabe destacar la gran uniformidad que presenta el titanio en las muestras de ilmenita y de slag, con valores de 0.6 y 0.3 %, hecho esperable si consideramos que el Ti es realmente la materia prima del proceso y existe un alto nivel de control de calidad para el mismo.

En relación a los análisis de elementos mayoritarios en la caparrosa y el monohidrato, estos indican valores altos en sulfatos (SO_3), 22 y 24 % respectivamente, y en óxidos de hierro, 39 y 31 %, con incertidumbres de la media menores al 10 %, como se podría esperar de su mineralogía y de la información aportada por la fábrica.

También es relevante reseñar los valores extremadamente bajos, para los metales en la caparrosa, explicable si consideramos que este co-producto se obtiene en un proceso de cristalización. Contrariamente, el monohidrato sí contiene metales en proporciones elevadas. Así, el óxido de aluminio está presente en un 1.1 %, el óxido de manganeso y titanio en cantidades importantes, de un 1.4 y 2.9 %, respectivamente. Ya se comentó en el capítulo 2, esto se debe al proceso de formación del monohidrato, co-precipitación mediante evaporación del fluente ácido hasta la obtención del ácido fuerte, arrastrándose en este proceso una alta fracción de los metales presente en la disolución.

La composición de los yesos rojos es la esperada de acuerdo con la bibliografía consultada (Fauziah et al., 1996) y compatible con su mineralogía, presentando como componentes mayoritarios el SO_3 y el CaO , con 27 y 33 % respectivamente, de valor medio. Recordemos que los yesos rojos provienen de la neutralización del fluente de ácido débil con cal apagada (Ca(OH)_2) e hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2), ácidos débiles obtenidos en las últimas etapas de lavado del TiO_2 . Esto explica la aparición de un elevado contenido de titanio en este residuo, 7.6 % de TiO_2 .

Tabla 5.4. Concentración media (%) de los elementos mayoritarios medidos por FRX. (*) Concentración mundial media de suelos no contaminados (R. Gao, 2003). El contenido total de hierro viene expresado como Fe_2O_3 . La incertidumbre asociada viene dada por la desviación estándar de la media. IM es la incertidumbre de la media (%).

	ILMENITA	IM	SLAG	IM	YESO ROJO	IM	CAPARROSA	IM	MONOHIDRATO	IM	LODOS	IM	(*)
SiO₂	0.85 ± 0.09	11	2.50 ± 0.04	2	1.2 ± 0.2	17	<0.01	-	<0.01	-	17 ± 1	6	67
Al₂O₃	0.71 ± 0.09	14	2.34 ± 0.01	1	1.4 ± 0.2	14	0.06 ± 0.01	21	1.1 ± 0.3	27	3.6 ± 0.2	6	15
Fe₂O₃	44 ± 1	2	10.7 ± 0.2	2	14 ± 2	14	39 ± 3	8	31 ± 2	7	14.0 ± 0.4	3	5.0
MnO	1.3 ± 0.1	4	0.26 ± 0.01	4	0.35 ± 0.04	11	0.35 ± 0.04	11	1.4 ± 0.1	7	0.45 ± 0.02	4	0.10
MgO	0.32 ± 0.07	22	5.06 ± 0.03	1	1.4 ± 0.2	14	0.25 ± 0.03	12	0.61 ± 0.12	20	1.33 ± 0.02	2	2.5
CaO	0.05 ± 0.01	20	0.56 ± 0.01	2	33 ± 2	6	<0.01	-	0.09 ± 0.03	33	0.71 ± 0.02	3	3.6
TiO₂	49.6 ± 0.3	0.6	75.3 ± 0.2	0.3	7.6 ± 1.2	16	0.18 ± 0.02	11	2.9 ± 0.3	10	52 ± 1	6	0.64
SO₃	< 0.01	-	0.17 ± 0.02	12	27 ± 1	4	22 ± 2	9	25 ± 1	4	6.1 ± 0.7	11	-

También podemos ver un alto contenido en óxido de hierro, en torno al 14 %, dándole el color rojizo a los yesos. Aparecen, por otro lado, metales en cantidades apreciables tales como el aluminio (1.4 %), el silicio (1.2 %) y el magnesio (1.4 %).

El tionite, o lodo inatacado de ilmenita, presenta una composición muy similar en las 5 muestras analizadas, mostrando como las materias primas y el proceso químico no varían a lo largo del tiempo de forma apreciable.

Cabe destacar el contenido elevado de titanio insoluble (53 % TiO_2), correspondiente aproximadamente con un 5 % del titanio contenido en la materia prima. Además, presenta niveles apreciables de óxidos de hierro (11.2 %) y de silicio (18 %). Así mismo, también contiene azufre en un nivel considerable, un 6 % SO_3 , esperable si tenemos presente la digestión del mineral realizada con ácido sulfúrico. Estos resultados concuerdan con la bibliografía consultada (Potgieter et al., 2002; Vilches et al., 2003).

Por último, los resultados de los elementos mayoritarios también pueden ser comparados con los obtenidos en el primer muestreo, mediante el factor de concentración definido en el capítulo 4. Dicho factor lo definíamos como el cociente entre la concentración de cada metal presente en la muestra y la concentración del mismo asociado a la materia prima utilizada en el proceso industrial.

Recordemos una notable diferencia entre ambos muestreos; en el segundo, la materia prima del proceso está compuesta por 88 % de ilmenita y 12 % de slag, mientras que en el primero solo se usaba ilmenita. En la tabla 5.5 se presentan los factores de concentración para los diferentes metales mayoritarios presentes en los co-productos (monohidrato y caparrosa) y residuos generados (lodos y yeso rojo) en los dos muestreos llevados a cabo en la industria.

Tabla 5.5. Diferencia entre los factores de concentración FC para metales mayoritarios en los dos muestreos realizados. (a) Primer muestreo. (b) Segundo muestreo. Desviación del factor de concentración en los dos muestreos realizados (%).

	CAP			MON			LODO			YESO ROJO		
	FC(a)	FC(b)	%	FC(a)	FC(b)	%	FC(a)	FC(b)	%	FC(a)	FC(b)	%
SiO_2	0.04	<0.01	-	0.17	<0.01	-	13	16	19	0.8	1.15	30
Al_2O_3	0.08	0.05	60	0.71	1.2	41	2.2	3.9	44	1.14	1.55	26
Fe_2O_3	0.81	0.97	16	0.78	0.77	1	0.37	0.34	6	0.24	0.35	31
MnO	0.25	0.30	17	0.93	1.2	23	0.4	0.38	11	0.28	0.30	7
MgO	0.43	0.28	54	0.91	0.69	32	1.3	1.5	13	9.09	1.58	475
CaO	0.14	0.09	56	1	0.81	23	9.4	6.4	47	311	297	5
TiO_2	<0.01	<0.01	-	0.08	0.06	33	0.97	0.98	1	0.14	0.14	0

Además, se da el valor absoluto de las desviaciones relativas asociadas, en %, calculadas como la diferencia entre los factores de concentración del primer muestreo y del segundo, respecto al factor obtenido del segundo muestreo. El objetivo es comprobar si estos valores coinciden en ambos muestreos. Por otra parte, conviene tener en cuenta que en el primer muestreo realizado en la fábrica, se tomó solo una muestra en un día puntual, mientras que en el segundo muestreo llevado a cabo se tomaron diferentes muestras a lo largo varios días. Así, lógicamente este muestreo se debe considerar más representativo que el primero.

En la tabla 5.5 observamos como los datos correspondientes a las muestras de lodos en ambos muestreos coinciden de forma apreciable, por ejemplo, para el Fe_2O_3 y para el TiO_2 , con desviaciones del 6 % y del 1%. Para otros elementos como el MgO , el SiO_2 y el MnO , los valores están entre el 11 y el 19 %. Por otra parte, para el CaO y el Al_2O_3 las desviaciones son sensiblemente mayor, 47 % y 44 % respectivamente.

Un resultado similar se obtiene para el yeso rojo, observándose metales con desviaciones bajas, como por ejemplo el MnO , CaO y TiO_2 , con valores entre 0 y 7 %. En otros compuestos la diferencia entre los muestreos está comprendida entre 26 y 31 %. Cabe destacar de forma llamativa la variación que presenta el dato del óxido de magnesio con un valor del 475 %.

Respecto a las sales de hierro obtenidas, los datos de la caparrosa son uniformes para el MgO , CaO y Al_2O_3 con valores entre 55 y 60 %. El Fe_2O_3 y el MnO presentan desviaciones menores, cercanas al 16 %. En lo referente al SiO_2 , podemos ver como en el primer muestreo se obtenía un factor de concentración de 0.04, en el segundo muestreo el valor está por debajo de 0.01. En el monohidrato también aparecen valores generalmente comprendidos entre el 23 y el 33 %, salvo valores extremos, como por ejemplo un 1 % para el Fe_2O_3 y un 41 % para el Al_2O_3 .

Finalmente, con los datos mostrados en la tabla 5.5, salvo casos puntuales, en general las concentraciones de elementos obtenidas en los dos muestreos son comparables.

5.1.3. ELEMENTOS TRAZA.

Una vez analizados los elementos mayoritarios, expondremos los resultados obtenidos sobre los elementos traza, los cuales fueron medidos por ICP-MS. En primer, en la tabla 5.6 se muestran las concentraciones de elementos traza en las muestras de ilmenita.

Recordando lo visto en el apartado dedicado a la mineralogía, encontramos de nuevo que las muestras {ILM 2} e {ILM 5} presentan un mayor contenido en mineral de ilmenita y una menor fracción de pseudorutilo. También presentan estas muestras diferencias notables en relación a sus contenidos en elementos traza. Si atendemos a la bibliografía consultada (Pownceby et al., 2007), las impurezas mayoritarias asociadas al pseudorutilo, como por ejemplo el cromo, en estas muestras {ILM 2} e {ILM 5}, están muy por debajo de las demás, 210 y 200 mg/kg, respectivamente. También presentan concentraciones más bajas las tierras raras, por ejemplo La y Ce y lo mismo sucede para minerales como el zirconio.

En la tabla 5.1, correspondiente a la composición mineralógica, se vio como la muestra {ILM 1} posee mayor porcentaje de minerales de óxidos de niobio, magnesio y titanio, un 16 %. Por tanto parece lógico que la muestra {ILM 1} sea la que mayor concentración de niobio presenta, 1094 mg/kg. En general las impurezas mayoritarias de las muestras de ilmenita corresponden al vanadio 940 mg/kg, el zirconio 1470 mg/kg, el cromo 344 mg/kg y el torio 97 mg/kg.

Tabla 5.6. Concentraciones (mg/kg) de elementos traza en las muestras de Ilmenita. La incertidumbre asociada viene dada por la desviación estándar de la media.

Elemento	ILM 1	ILM 2	ILM 3	ILM 4	ILM 5	Media
V	976	840	1059	994	830	940 ± 45
Cr	375	210	503	430	200	344 ± 60
Sr	9	7	11	7	4	7.6 ± 1.2
Co	56	46	79	65	48	59 ± 6
Ni	14	11	22	18	11	15 ± 2
Cu	37	31	52	57	29	41 ± 6
Zn	281	252	401	303	243	296 ± 28
As	21	16	28	23	18	22 ± 2
Zr	1898	870	2180	701	1701	1470 ± 291
Nb	1094	754	777	811	684	824 ± 71
Cd	2.9	2.2	3.4	3.1	1.8	2.7 ± 0.3
Sn	25	19	36	28	17	25 ± 3
La	88	64	122	95	51	84 ± 12
Ce	181	144	246	201	124	179 ± 22
Pb	130	114	169	146	118	135 ± 10
Th	82	76	114	95	119	97 ± 9
U	5.6	5.6	8.7	7.4	5.1	6.5 ± 0.7

A continuación, en la tabla 5.7 se muestra la concentración media de elementos traza en las muestras estudiadas, así como la desviación estándar de la media y la incertidumbre relativa de la media I.M. (%), asociadas. Dentro de las ilmenitas, existen en las 5 muestras elementos cuya concentración es muy uniforme. Así, el vanadio posee una incertidumbre en torno al 5 %, y lo mismo se puede decir del plomo, con un 7 %. Por el contrario, tenemos metales como el zirconio, el cromo y el cobre cuyas incertidumbres son 20, 17 y 15 %, respectivamente, para los demás elementos estos los valores están en torno al 11 - 12 %.

Por otro lado, la gran mayoría de las incertidumbres asociadas a la media están por debajo del 20 %; es decir, tanto las materias primas empleadas como los co-productos obtenidos y los residuos generados presentan una composición, o características químicas muy uniformes. Solo el arsénico y el estaño en el slag, tienen valores superiores, pero no excesivamente elevados, 29 % y 28 % respectivamente. Además, en estas muestras podemos ver un alto contenido en vanadio, 3000 mg/kg, y en cromo 1100 mg/kg, unas tres veces superior a la ilmenita y un factor 30 y 10 respectivamente respecto a un suelo típico. Este hecho se explica, debido al proceso de fusión al que se somete la ilmenita para obtener el slag. Los metales Co, Zn, Pb, Zr, As, Nb, Th, U, etc., presentan concentraciones en el slag, menores que los correspondientes a la ilmenita y similares a las de un suelo sin perturbar.

La mayoría de los metales pesados en la caparrosa, tabla 5.7, muestran valores menores que la media de la corteza terrestre, salvo el Zn (299 mg/kg) y el Cd (3.3 mg/kg). Atendiendo a los criterios aplicables a los productos fertilizantes elaborados con residuos y otros componentes orgánicos CE nº 2003/2003 y R.D. 824/2005, estos valores no representan problemas para su uso comercial.

El monohidrato tiene una concentración elevada en la mayoría de los elementos traza analizados V, Cr, Co, Zn, Sn, La, Ce, Pb, U y Th, respecto a la caparrosa, estas concentraciones son claramente superior a los de un suelo típico. A modo de ejemplo, casi la totalidad del vanadio puesto en disolución queda después retenido con el monohidrato, con una concentración de 1105 mg/kg. También es relevante la concentración de Zn, 749 mg/kg, Cr 467 mg/kg, y torio 92 mg/kg. Las concentraciones de plomo y el cobalto en ambas sales de hierro son similares.

Dentro de los residuos, las concentraciones en los yesos rojos de Cr, 133 mg/kg, As, 12 mg/kg y Pb con 35 mg/kg, podemos considerarlas moderadas, aunque superiores a las de un suelo típico en un factor 2. Las concentraciones de V (277 mg/kg), de Zn (225 mg/kg), Th (30 mg/kg), Nb (111 mg/kg) y Cd (1.04 mg/kg), son todas más elevadas, llegando incluso a un factor 10, para el caso del Cd, respecto a un suelo típico. Además,

Tabla 5.7. Composición media de elementos traza (mg/kg). (*) Concentración mundial media de suelos no contaminados R.Gao 2003. La incertidumbre asociada viene dada por la desviación estándar de la media. IM incertidumbre de la media (%).

	ILMENITA	IM	SLAG	IM	CAP	IM	MON	IM	YR	IM	LODO	IM	(*)
V	940 ± 45	5	3131 ± 28	1	25 ± 3	12	1105 ± 86	8	277 ± 10	4	940 ± 12	1	97
Cr	344 ± 60	17	1126 ± 102	9	10 ± 1	10	467 ± 27	6	133 ± 4	3	518 ± 26	5	92
Sr	7.5 ± 1.2	16	57 ± 3	5	0.47 ± 0.09	19	15 ± 1	7	46 ± 4	9	78 ± 3	4	320
Co	59 ± 6	10	12 ± 1	8	38 ± 2	5	31 ± 2	6	12 ± 1	8	16 ± 3	19	17
Ni	15 ± 2	13	6.6 ± 0.7	11	11 ± 1	9	28 ± 1	4	31 ± 4	13	13 ± 1	8	47
Cu	41 ± 6	15	32 ± 3	9	<0.01	-	<0.01	-	12 ± 1	8	278 ± 10	4	28
Zn	296 ± 28	9	35 ± 7	20	299 ± 34	11	749 ± 55	7	225 ± 12	5	193 ± 11	6	67
As	22 ± 2	9	0.41 ± 0.12	29	0.25 ± 0.03	12	1.32 ± 0.09	7	12 ± 1	8	57 ± 4	7	4.8
Zr	1470 ± 291	20	324 ± 32	10	1.8 ± 0.4	22	62 ± 3	5	33 ± 2	6	17200 ± 600	3	193
Nb	824 ± 71	9	76 ± 7	9	1.5 ± 0.3	20	10 ± 2	20	111 ± 7	6	608 ± 36	6	12
Cd	2.7 ± 0.3	11	2.3 ± 0.2	9	3.3 ± 0.4	12	0.87 ± 0.04	5	1.0 ± 0.1	1	0.60 ± 0.06	10	0.09
Sn	25 ± 3	12	0.53 ± 0.15	28	1.5 ± 0.2	13	106 ± 4	4	10 ± 1	10	74 ± 6	8	2.1
La	84 ± 12	14	5.2 ± 0.6	12	2.9 ± 0.5	17	94 ± 4	4	53 ± 5	9	127 ± 5	4	31
Ce	179 ± 22	12	13 ± 2	15	5.9 ± 0.9	15	182 ± 8	4	102 ± 14	14	249 ± 15	6	63
Pb	135 ± 10	7	36 ± 7	19	46 ± 6	13	45 ± 3	7	35 ± 2	6	278 ± 7	3	17
Th	97 ± 9	9	4.2 ± 0.7	17	3.1 ± 0.5	16	92 ± 5	5	30 ± 1	3	70 ± 4	6	11
U	6.5 ± 0.7	11	0.77 ± 0.10	13	0.11 ± 0.01	9	5.0 ± 0.2	4	1.7 ± 0.2	12	18 ± 1	6	2.7

las concentraciones de los elementos traza son significativamente inferiores a las presentada por el segundo residuo estudiado, los lodos.

La mayoría de los elementos trazas analizado en los lodos inatacados presentan niveles elevados, tabla 5.7. Cabe destacar el valor medio del Zr, 17200 mg/kg, unas 100 veces por encima de un suelo típico. Es decir, como ya se describió en el capítulo 4 dedicado al balance de metales, la mayor parte del Zr, puesto en juego en el proceso, se asocia a estos lodos. Además, este resultado está relacionado con el obtenido de la composición mineralógica, ver tabla 5.1, en la detección de la fase mineral circón.

La concentración de torio es relativamente elevada con valores de 70 mg/kg, del orden de 7-10 veces superior a la de un suelo típico, pero menor que los valores encontrados para la ilmenita. Esto es importante, como se pondrá de manifiesto en el apartado 5.2 de este capítulo al estudiar la caracterización radiológica de los lodos, donde veremos que el ^{228}Ra , descendiente del ^{232}Th , quedará en su mayoría asociado a este residuo. Lo mismo ocurre para el U, aparece enriquecido en un factor 3 respecto a suelos sin perturbar, e incluso su concentración es superior a la encontrada en la ilmenita. El ^{226}Ra , descendiente del ^{238}U irá mayoritariamente a los lodos, una vez se produce la digestión en el proceso industrial. Esta concentración de elementos radiactivos debemos considerarla a la hora de proceder a su valorización.

Finalmente, los resultados de los elementos traza, pueden ser comparados con los obtenidos en el primer muestreo, mediante el factor de concentración. En la tabla 5.8 se representan los factores de concentración respecto al mineral de entrada (ilmenita en el primer muestreo e ilmenita + slag en el segundo muestreo). También se muestra el valor absoluto de las desviaciones relativas asociadas, en %, para los diferentes elementos trazas presentes en los co-productos (monohidrato y caparrosa) y residuos generados (lodos y yeso rojo) para los muestreos llevados a cabo.

Tabla 5.8. Diferencia entre los factores de concentración para elementos traza en los dos muestreos realizados. (a) Primer muestreo. (b) Segundo muestreo. Desviación del factor de concentración en los dos muestreos realizados (%).

	CAP			MON			YESO ROJO			LODO		
	FC(a)	FC(b)	(%)	FC(a)	FC(b)	(%)	FC(a)	FC(b)	(%)	FC(a)	FC(b)	(%)
V	0.02	0.02	0	1.25	0.92	36	0.24	0.23	4	0.76	0.78	3
Cr	0.04	0.02	79	0.45	1.07	58	1.58	0.30	419	2.33	1.18	97
Co	0.71	0.71	0	0.24	0.58	58	0.69	0.22	206	0.44	0.30	48
Ni	0.68	0.79	13	0.68	2.00	66	1.37	2.22	38	0.84	0.93	9
Zn	1.45	1.13	28	0.67	2.83	76	3.37	0.85	296	0.81	0.73	11
As	0.03	0.01	123	0.56	0.07	720	0.28	0.62	55	3.97	2.94	35
Zr	0.01	<0.01	-	0.17	0.05	260	0.04	0.02	66	8.45	12.9	35
Cd	1.00	1.24	20	0.26	0.33	20	0.53	0.39	34	0.63	0.23	179
Pb	0.06	0.37	84	0.23	0.37	37	0.49	0.28	74	3.31	2.26	47

Como cabía esperar, en los elementos traza no existe una relación evidente entre los factores de concentración correspondientes al primer muestreo y al segundo. En la mayoría de elementos, la desviación está por encima del 40 %, e incluso a veces superior al 100 %, por ejemplo el Cr en los yesos rojos con un valor de 419 %, el Co y el Zn con 206 y 296 %, respectivamente. Se pone de manifiesto la gran diferencia encontrada en los elementos traza de ambos muestreos, achacable a sus bajas concentraciones y al origen de su presencia en los minerales mayoritarios. Además, se debe tener en cuenta la utilización del slag en el segundo muestreo, con aporte de metales relativamente bajo.

5.1.4. GRANULOMETRÍA.

Un aspecto importante cuando se investigan aplicaciones comerciales de los residuos es la granulometría de los mismos, en general, la mayoría de sus propiedades físico-químicas van a depender de la superficie específica de los granos del material. En este apartado se analiza la granulometría de las materias primas y de los residuos. Además, con el objetivo de comprobar el proceso de molienda, se ha estudiado la muestra etiquetada como {TOLV} perteneciente al primer muestreo. Muestra correspondiente a la ilmenita que entra directamente en el proceso de digestión, una vez molida.

La distribución de tamaños en las muestras de ilmenita comercial, tabla 5.9, es muy homogénea, con un 90 % de arenas gruesas. En la figura 5.4 se muestra la distribución del tamaño de partículas, observándose para la ilmenita una concentración máxima en torno a 200 micras (Chernet, 1999).

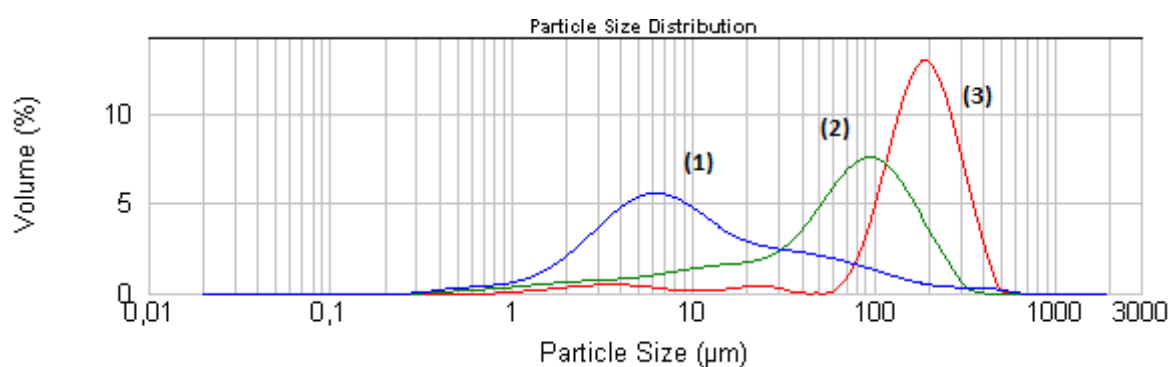


Figura 5.4. Valor medio de la distribución del tamaño de partícula (% V). Yeso rojo (1), Slag (2) e Ilmenita (3).

Por otra parte, el slag presenta una distribución de tamaños muy diferente a la ilmenita, con un máximo en el intervalo 63 y 125 micras. Además, la muestra de slag posee un alto porcentaje de limos; un 45 % frente al 5.7 % de la ilmenita.

Tabla 5.9. Composición media (% V) del tamaño de grano en las muestras de Ilmenita, slag, yeso rojo y la mezcla molida {TOLV}. La incertidumbre asociada a la media viene dada por la desviación estándar.

Tamaño (µm)	Tipo	ILM		SLAG		YESO ROJO		TOLV	
		Media	Total	Media	Total	Media	Total	Media	Total
<4	Arcilla	5.1 ± 2.3	5.1 ± 2.3	7.6 ± 2.4	7.6 ± 2.4	20 ± 9	20±9	14.9 ± 0.2	14.9 ± 0.2
[4-8)	Limo	2.9 ± 1.2	5.7 ± 1.3	5.5 ± 1.7	45 ± 7	21 ± 8	70±12	11.2 ± 0.1	78 ± 1
[8-16)		1.0 ± 0.3		7.9 ± 2.1		18 ± 4		15.4 ± 0.5	
[16-32)		1.6 ± 0.2		12 ± 4		16 ± 7		25.8 ± 0.2	
[32-63)		0.2 ± 0.1		20 ± 6		15 ± 5		25.8 ± 0.5	
[63-125)	Arena	14 ± 3	90 ± 7	26 ± 6	48 ± 10	8.0 ± 2.0	11±3	6.8 ± 0.1	6.8 ± 0.1
[125-250)		56 ± 6		15 ± 5		1.5 ± 2.1		0.0	
[250-500)		20 ± 3		5.7 ± 6.6		0.8±1.2		0.0	
[500-1000)		0.01 ± 0.01		1.5 ± 2.1		0.2±0.4		0.0	
[1000-2000)		0.0		0.0		0.0		0.0	

El yeso rojo tiene una incertidumbre asociada a las medidas, más elevada que las muestras anteriores. Esto se debe a la procedencia de las mismas, recordemos el proceso de neutralización de agua ácida, cal e hidróxido de magnesio explicado en el apartado 2.3 del capítulo 2. En ellas vemos como la concentración decrece al ir aumentando el tamaño de grano a partir de 4-5 micras, tabla 5.9. La composición mayoritaria de estas muestras es arcilla y limo muy fino (Cavalcanti et al., 2008).

El tamaño óptimo para la digestión de las materias primas, ilmenita y slag, con ácido sulfúrico está alrededor de 50 micras. Antes del ataque, estas materias se muelen para obtener un rendimiento químico máximo. Las características de la molienda queda reflejada tanto en la tabla 5.9 como en la representación de la figura 5.5. Los datos confirman que la molienda es uniforme con más del 93 % de las partículas por debajo de 63 micras.

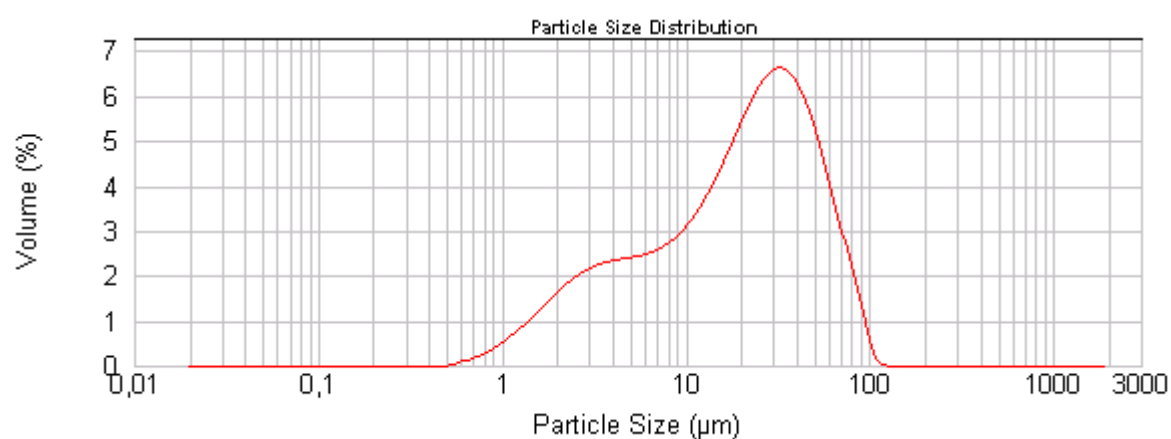


Figura 5.5. Distribución (% V) del tamaño de grano en la muestra {TOLV}.

Por otro lado, las muestras de lodos se analizarán por separado debido a una serie de particularidades. En la figura 5.6 se observa que podemos agrupar las 5 muestras en 2 grupos bien diferenciados; por una parte, las muestras 1, 2 y 4, y en un segundo grupo las muestras 3 y 5.

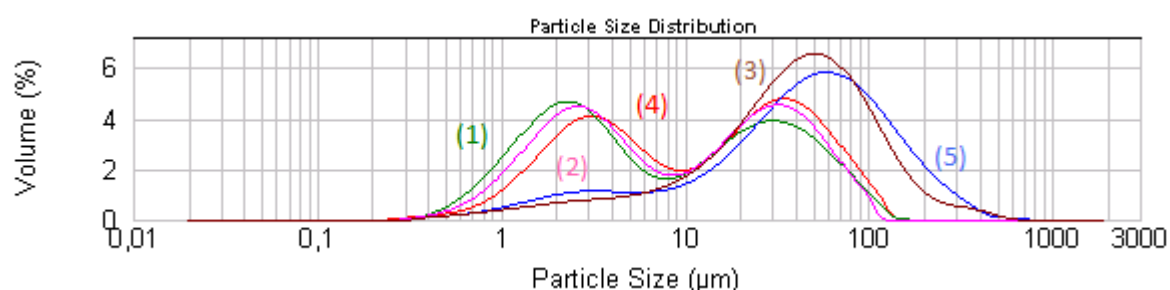


Figura 5.6. Distribución (% V) del tamaño de grano en las 5 muestras de lodos analizadas.

En la tabla 5.10 se presenta la granulometría media correspondiente a cada uno de los grupos en los cuales hemos clasificado las muestras de lodos. En todas las gráficas se puede ver la existencia de tres zonas bien diferenciadas.

Tabla 5.10. Composición media (%V) de tamaño de grano en las muestras de lodos

Tamaño (micras)	Tipo	LODOS 1,2 y 4		LODOS 3 y 5	
		Media	Total	Media	Total
< 4	Arcilloso	36 ± 5	36 ± 5	7.8 ± 2.8	7.8 ± 2.8
[4 - 8)	Limo	11 ± 3	55 ± 3	4.3 ± 1.0	54 ± 3
[8 - 16)		9 ± 1		7.1 ± 0.3	
[16 - 32)		17 ± 1		16 ± 1	
[32 - 63)		18 ± 1		27 ± 3	
[63 - 125)	Arenoso	7.8 ± 1.6	9 ± 2	25 ± 3	38 ± 4
[125 - 250)		0.4 ± 0.5		11.8 ± 0.1	
[250 - 500)		0.3 ± 0.6		1.5 ± 2.1	
[500 - 1000)		0.5 ± 0.8		0.06 ± 0.08	
[1000 - 2000)		0.00		0.00	

En una primera zona, las muestras 3 y 5 presentan una concentración baja, en torno al 8 % de partículas con tamaño menor que 4 micras, las muestras 1, 2 y 4 contienen un elevado porcentaje de material arcilloso, con una media del 36 %.

En una segunda zona, en las muestras 3 y 5 la concentración máxima de partículas ronda el 27 % y está comprendida entre 32 y 63 micras (limo grueso). Las muestras restantes también tienen un máximo en este intervalo, pero con un porcentaje más bajo, en torno al 18 %. En la tercera zona, arenas, todas las muestras presentan una progresiva disminución en el porcentaje de partículas para los diferentes tamaños, llegándose a valores insignificantes entre 250 y 500 micras.

Esta diferencia en la granulometría de los lodos se debe al proceso de obtención de los mismos, como ya se explicó en el apartado 2.3 del capítulo 2. Una vez sometido el “cake”, formado en el ataque de la ilmenita con ácido sulfúrico, al proceso de reducción, circula hacia unos decantadores donde mediante la adición de floculante se provoca la precipitación de los primeros lodos (tamaño de grano grueso, muestras 3 y 5).

El sobrenadante resultante, con 0.2 g/L de sólidos en suspensión, se somete a un proceso de filtración, obteniéndose un licor con 0.02 g/L y unos lodos (tamaño de grano

más fino, muestras 1, 2 y 4), los cuales son mezclados y llevados al almacén de lodos. De estos resultados, se deduce que la granulometría de los lodos no es homogénea y ello se debe a su origen diferente: a) lodos gruesos de la decantación directa; b) lodos finos obtenidos por filtración del licor, los cuales permanecen en suspensión.

5.1.5. MEB-EDX.

La caracterización físico-química se completó con un estudio por microscopía electrónica de barrido, con objeto de estudiar la morfología y la composición microscópica de las muestras por EDX. Con esto se completa y mejora el conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los materiales estudiados.

5.1.5.1. Ilmenita.

En la figura 5.7 se presenta una vista general de ilmenita comercial, observándose una alta heterogeneidad con tamaños de partícula oscilando entre las 100 μm y las 200 μm . Además, el espectro de EDX, de la misma figura, indica que los granos contienen como elementos mayoritarios el hierro ($k_{\alpha} = 6.4 \text{ keV}$ y $k_{\beta} = 7.06 \text{ keV}$) y el titanio ($K_{\alpha} = 4.508 \text{ keV}$ y $K_{\beta} = 4.931 \text{ keV}$), con otros elementos en proporciones significativamente menores, tales como el silicio ($K_{\alpha} = 1.74 \text{ keV}$), manganeso ($K_{\alpha} = 5.95 \text{ keV}$) y aluminio ($K_{\alpha} = 1.487 \text{ keV}$). Los datos cuantitativos, correspondientes a estos elementos, ya se mostraron en el estudio de la composición mayoritaria realizado por FRX, tabla 5.3.

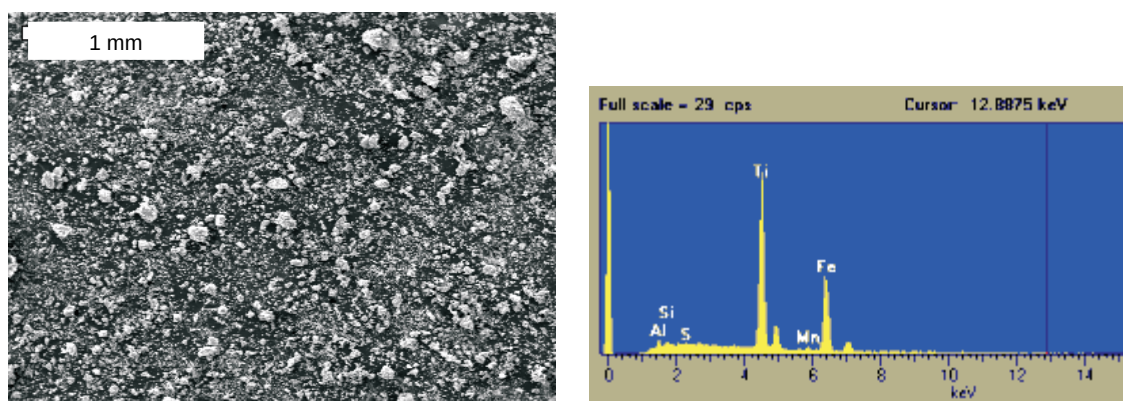


Figura 5.7. Vista general de la muestra de ilmenita por electrones secundarios y espectro del análisis químico general por EDX.

En cuanto a la morfología, observamos cristales de ilmenita ($< 50 \mu\text{m}$), romboédricos, con morfología tabular y pseudotabular. También se han encontrado pequeños cristales prismáticos, figura 5.8, con una composición uniforme de hierro y titanio.

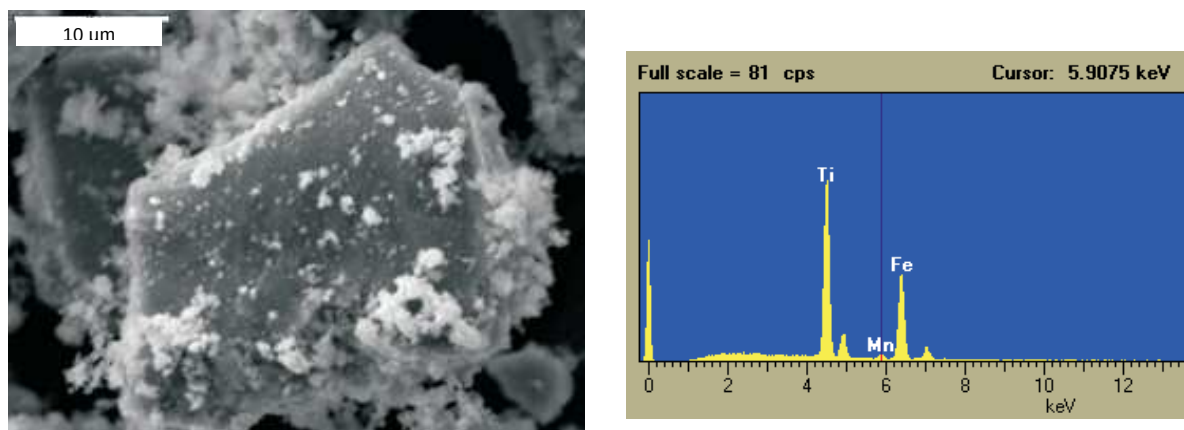


Figura 5.8. Análisis de una partícula puntual de ilmenita por electrones secundarios y por EDX.

Puntualmente se han detectado también partículas microscópicas muy brillantes al haz de electrones retrodispersados y según el espectro del análisis químico, parecen corresponder a metales como niobio y tierras raras de cerio, lantano y torio. Estos metales pesados se asocian al mineral monazita¹, ver figura 5.9. La presencia de torio no sorprende, la ilmenita es un mineral enriquecido en radionucleidos de la serie del torio y del uranio.

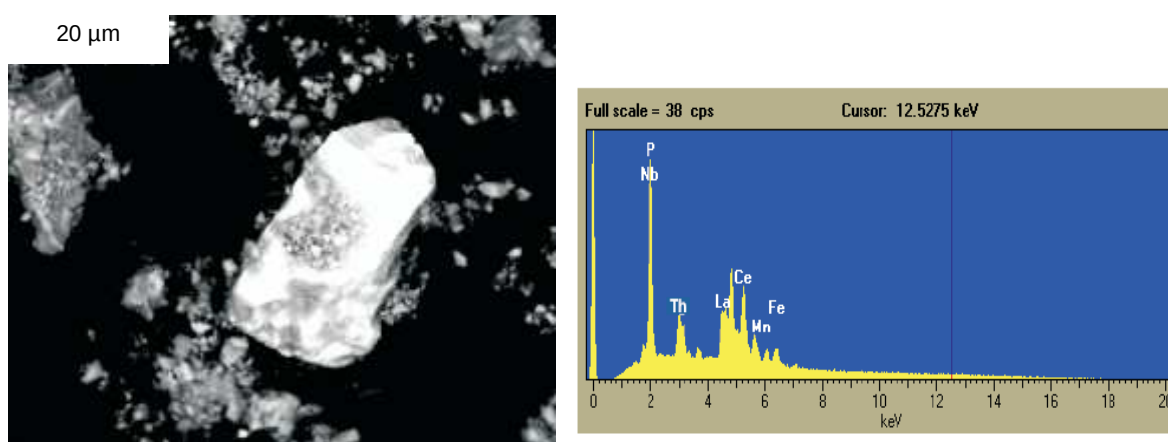


Figura 5.9. Análisis puntual de partículas de ilmenita. Electrones retrodispersados y EDX.

5.1.5.2. Slag.

La composición química observada por EDX, figura 5.10, es la esperada si tenemos en cuenta los resultados obtenidos en la tabla 5.3. El componente mayoritario de las muestras de slag es el titanio, con una cierta cantidad de hierro y proporciones apreciables de calcio, silicio, aluminio y magnesio.

¹ Mineral del grupo de los fosfatos, que incluye tierras raras en su composición.

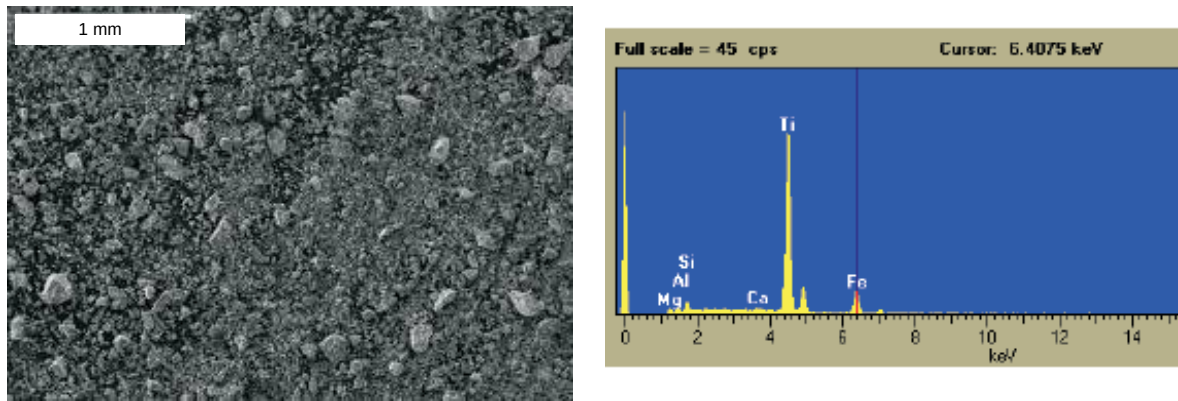


Figura 5.10. Análisis general de la muestra de slag y su análisis por EDX.

Respecto a la morfología, en las muestras de slag se han encontrado 2 tamaños de partículas. Las más grandes, en torno a 100 micras, son las más abundantes y muestran morfologías pseudotabulares (similares a las de ilmenita) y pseudoprismáticas, con una composición bastante uniforme (figura 5.11). Por otro lado, el grupo de las partículas pequeñas, en torno a 20 micras, presentan morfología y composición más variada (figura 5.12).

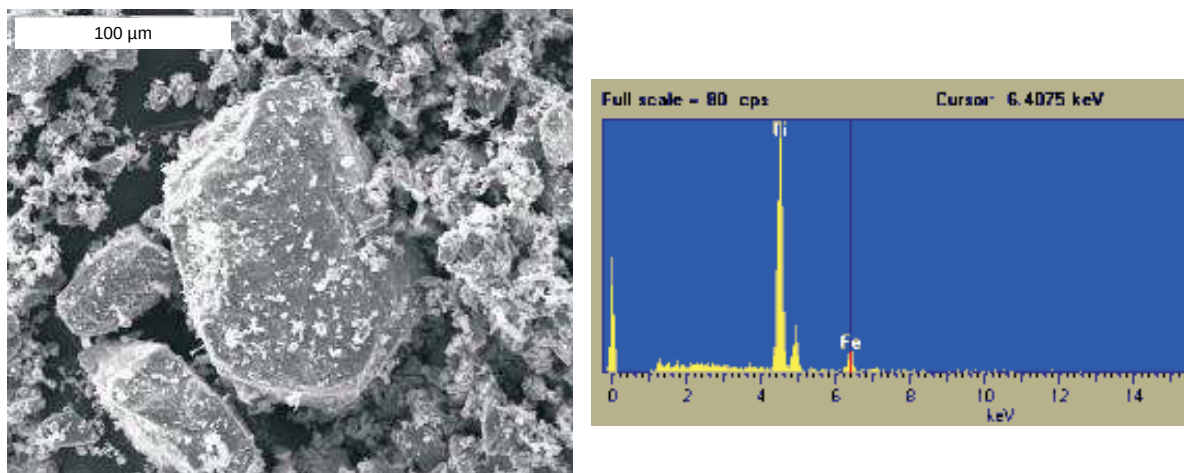


Figura 5.11. Análisis puntual de la partícula de slag por electrones secundarios y su correspondiente análisis por EDX.

Haciendo incidir el haz de electrones en diferentes zonas de la muestra, encontramos composiciones diferentes, figura 5.12. En la zona 1 se puede ver óxido de titanio y silicio con algunas impurezas superficiales de Fe, Mg, Ca y Al. La zona 2 contiene hierro, también con metales en cantidades traza. Por último, la zona 3 presenta titanio prácticamente puro con trazas de calcio, hierro y magnesio. En todos los análisis por EDX realizados aparece magnesio. Este hecho está de acuerdo con lo encontrado en mineralogía, armacolita ($\text{Mg,Fe}^{++}\text{Ti}_2\text{O}_5$), mineral con un porcentaje no despreciable de

magnesio y, lo mostrado por FRX, donde el slag tiene una concentración de magnesio 12 veces superior a la ilmenita.

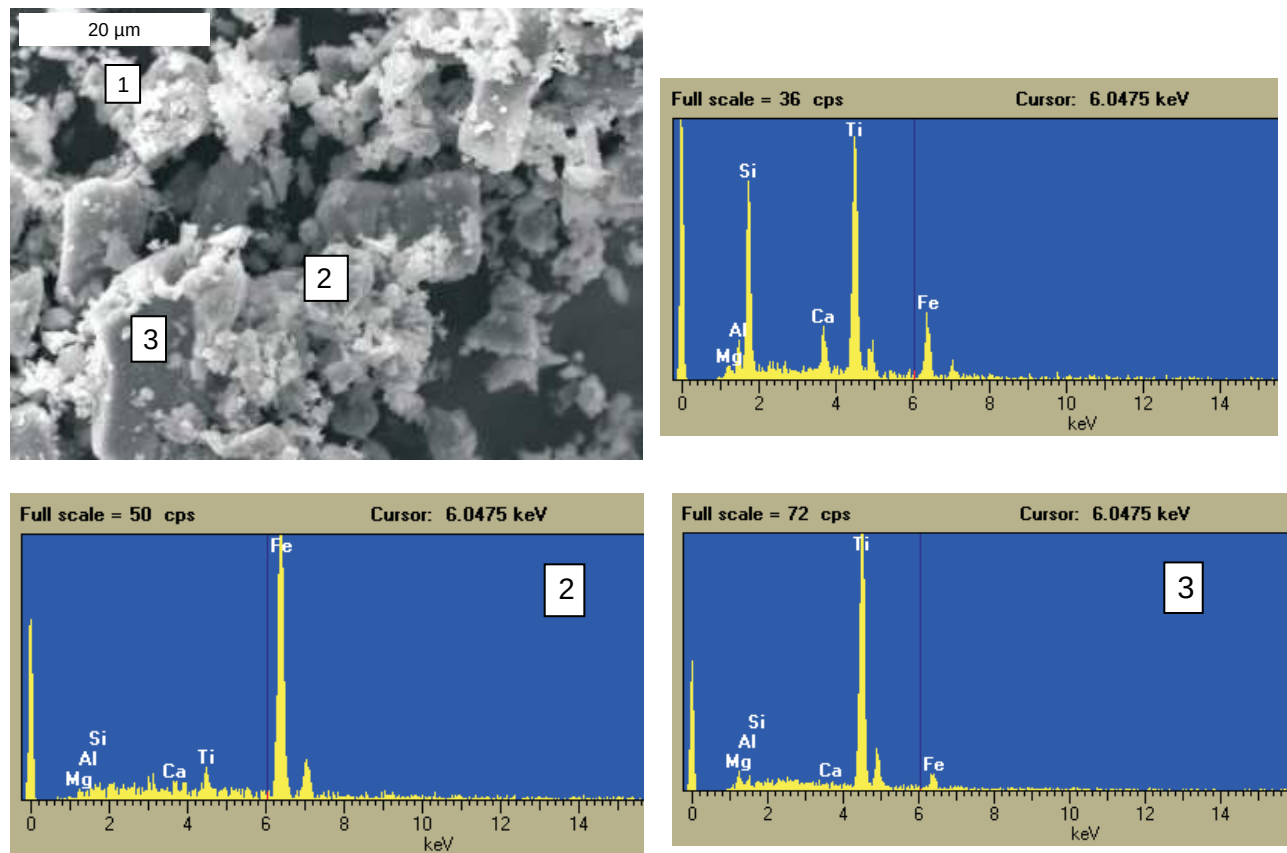


Figura 5.12. Análisis puntual de varias partículas de slag por electrones secundarios y análisis por EDX.

5.1.5.3. Caparrosa.

El estudio por MEB ratifica la composición mineralógica y los elementos mayoritarios encontrados en estas muestras, identificándose fundamentalmente hierro y azufre, como se puede ver en la figura 5.13.

Se observan estructuras granulares con diámetros de hasta 1 mm, formadas por agrupaciones de cristales de sulfato de hierro. En detalle se aprecian agregados de cristales pseudo-hexagonales dispuestos en roseta. El espectro obtenido no presenta metales en cantidades detectables y como ya se ha explicado con anterioridad esto proviene de la propia formación del sulfato ferroso heptahidratado, lo hace por cristalización

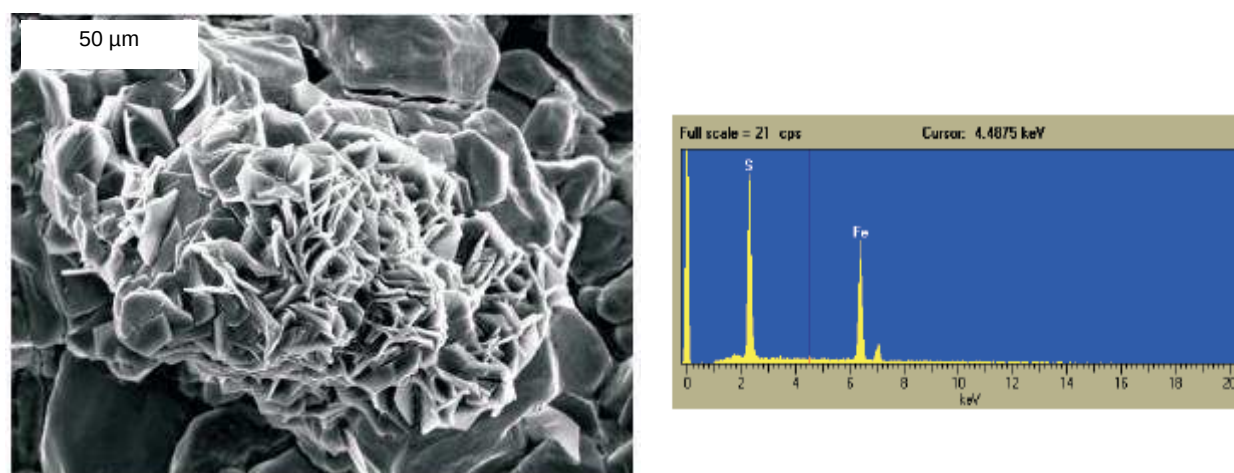


Figura 5.13. Análisis puntual de partículas de CAP por electrones secundarios. Detalles e los agregados de cristales pseudo-hexagonales dispuestos en roseta. Análisis por EDX.

5.1.5.4. Monohidrato.

En la figura 5.14, el barrido por la muestra de sulfato ferroso monohidratado presenta una morfología granular con cristales tabulares entrelazados de diámetro muy pequeño. Algunos muestran morfologías tipo maclas en “punta de flecha”, típica de los sulfatos monolíticos como es el caso de la szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Por otra parte, en la caparrosa se puede apreciar de forma nítida los cristales, no ocurre lo mismo para el monohidrato. Esto se explica por el diferente proceso de formación de ambas sales; la caparrosa se obtiene por cristalización, más lento y formación de cristales mayores, contrariamente la precipitación producida para obtener el monohidrato genera microcristales, los cuales no han tenido la posibilidad de experimentar un crecimiento mayor.

El espectro EDX indica como en su composición hay presentes metales mayoritarios como aluminio y manganeso, hecho ya observado en el análisis químico por fluorescencia, tabla 5.4. Cabe destacar también la presencia de titanio en cantidades apreciables. Las elevadas concentraciones de metales tienen su origen en el proceso de formación. Al concentrar por evaporación el ácido fuerte, precipita el monohidrato produciendo el arrastre masivo de metales.

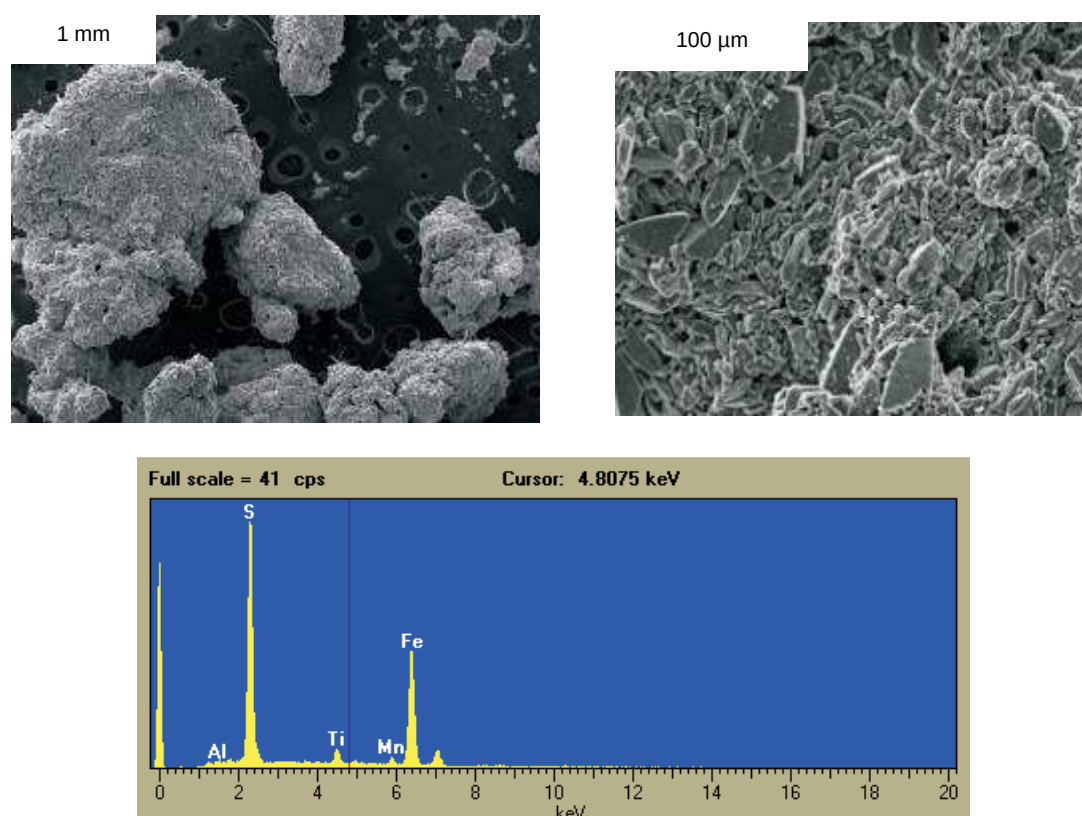


Figura 5.14. Análisis por MEB de la muestra MON por electrones secundarios y análisis por EDX.

5.1.5.5. Yeso Rojo.

En el análisis del yeso rojo (YR) por MEB, figura 5.15, se observan cristales prismáticos, con morfologías alargadas y en algunos casos maclados², cuyo espectro por EDX se corresponde con el yeso, azufre y calcio, ratificado en el punto 1 de la figura 5.15, en la que sobresalen los picos correspondientes al azufre y al calcio. La presencia de estos cristales es mayoritaria en todas las observaciones realizadas.

Por otro lado, los cristales de yeso presentan adheridos a su superficie, o de forma dispersa, unos agregados de partículas, con morfología irregular y aparente baja cristalinidad, figura 5.15, formados por óxidos de hierro y titanio. El espectro (3) de esta figura demuestra que estos agregados deben estar mayoritariamente formados por hidróxidos de hierro, obsérvese el pico pronunciado del Fe, con los cuales precipita el Ti asociado a este residuo.

En la figura 5.15, también se aprecia en la zona 3 un conjunto variado de metales como Al, Si, Mn, Ca, Mg, este hecho está en concordancia con lo obtenido por

² Agrupación simétrica de cristales idénticos con diferente orientación.

fluorescencia de rayos X. Además, se demuestra que las impurezas presentes en el YR son debidas a la co-precipitación de los metales con los hidróxidos de hierro formados en la neutralización del efluente de ácido débil.

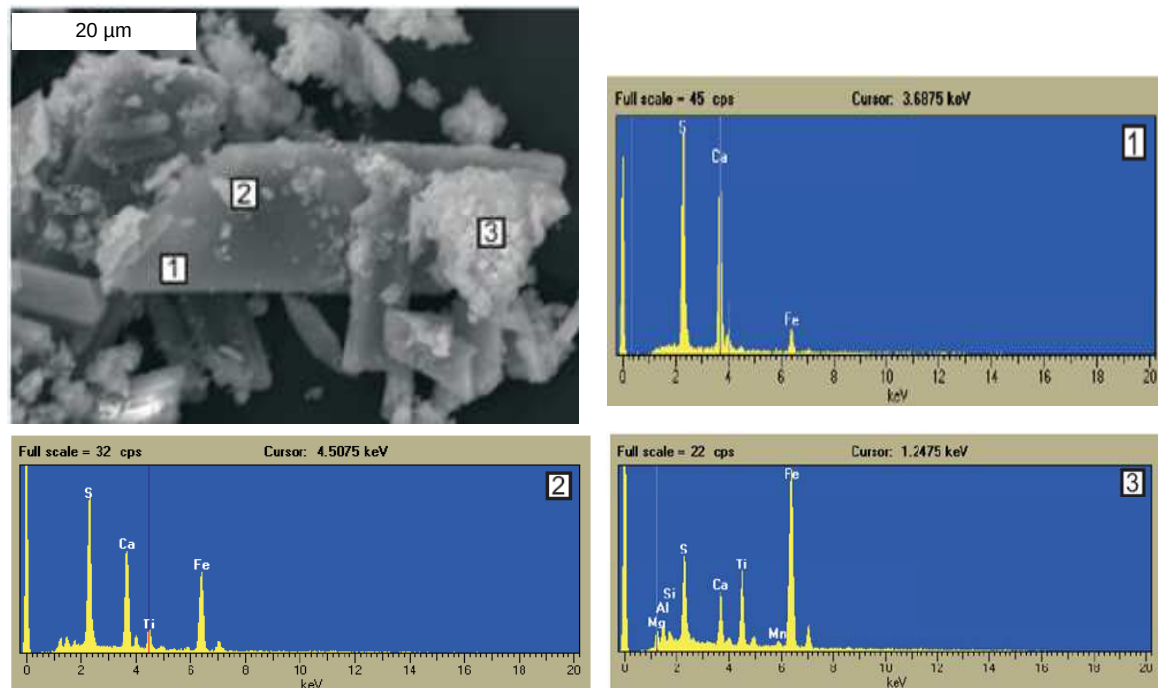


Figura 5.15. Análisis por MEB de la muestra de yeso rojo y análisis por EDX.

5.1.5.6. Lodos.

El barrido general del análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) corrobora las fases minerales encontradas en los inatacados de ilmenita, tal y como demuestra el espectro EDX, ver figura 5.16. En esta figura se puede apreciar como los componentes mayoritarios son el titanio, hierro y silicio, además de cantidades apreciables de aluminio, azufre, calcio y magnesio.

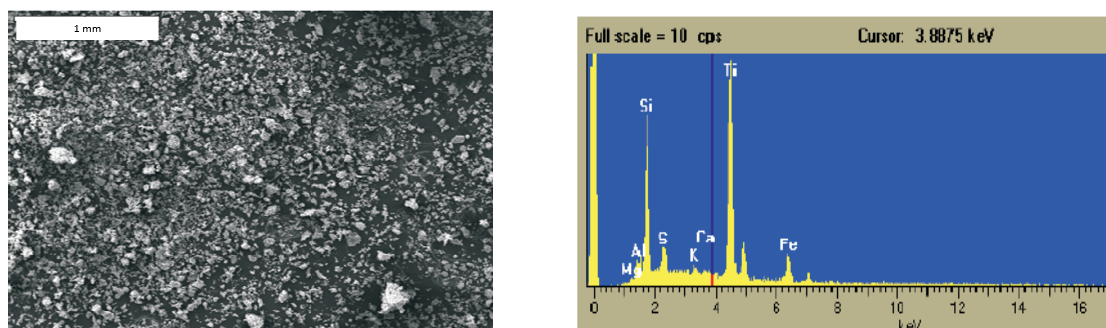


Figura 5.16. Vista general de la muestra de lodo, y espectro de análisis químico general por EDX.

En otros puntos de la muestra se han observado cristales laminares entremezclados con otros de morfología pseudotabulares, similares a los encontrados en las muestras de ilmenita y slag; no en vano es el primer residuos que se obtiene en el proceso industrial, compuesto por la parte insoluble de la ilmenita y el slag.

Tras el análisis de la figura 5.17, se encuentran diversas fases minerales como circón (punto 1), cuarzo (puntos 2, 3 y 5), así como óxidos de hierro y titanio (punto 5). Esto era esperable, debido a la concentración producida, conviene recordar que por cada gramo de materia prima utilizado se obtienen 0.10 gramos de lodos secos. Por otra parte, vimos en el estudio mineralógico como se podían apreciar fases cristalinas nuevas como el circón (ZrSiO_4) y el cuarzo (SiO_2), además de fases inatacadas como el rutilo (TiO_2), tabla 5.1.

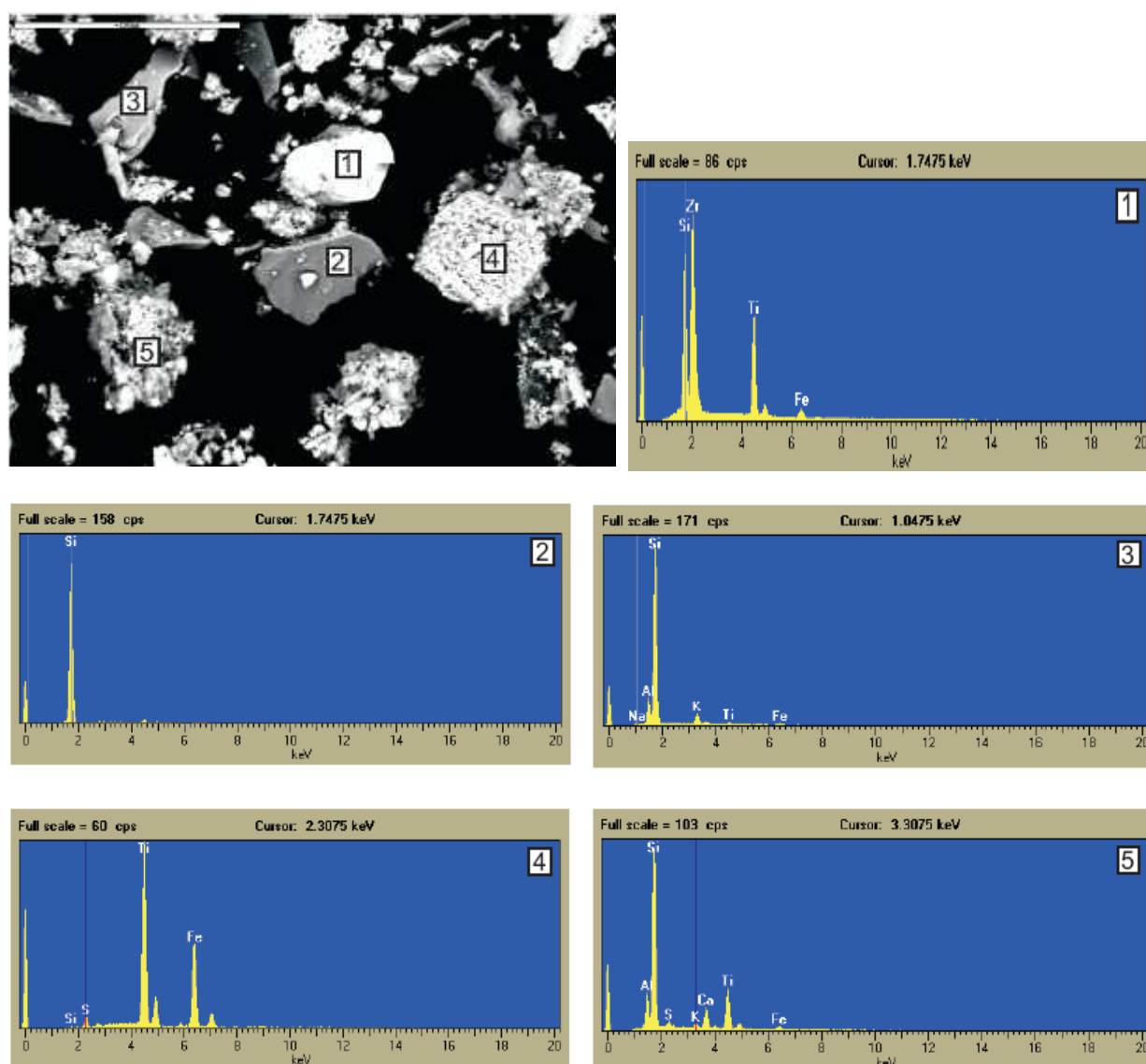


Figura 5.17. Análisis puntuales de partículas en la muestra LODO, y los espectros de los análisis químicos por EDX.

Éstos minerales, al ser insolubles en medio sulfúrico, aparecen concentrados en la muestra de lodo, primer residuo obtenido en el proceso. A modo de curiosidad podemos señalar que el rutilo es el mineral empleado en las fábricas de Huntsman-Tioxide que utilizan el proceso de ataque con ácido clorhídrico. Este mineral, es soluble en ácido clorhídrico pero altamente insoluble en medio sulfúrico.

Por último, del análisis por EDX se deriva la existencia de partículas muy brillantes al haz de electrones retrodispersados, y presentan elevados contenidos en metales como el Torio, Th, y el Cerio, Ce, (figura 5.18), identificados con la fase mineral monazita.

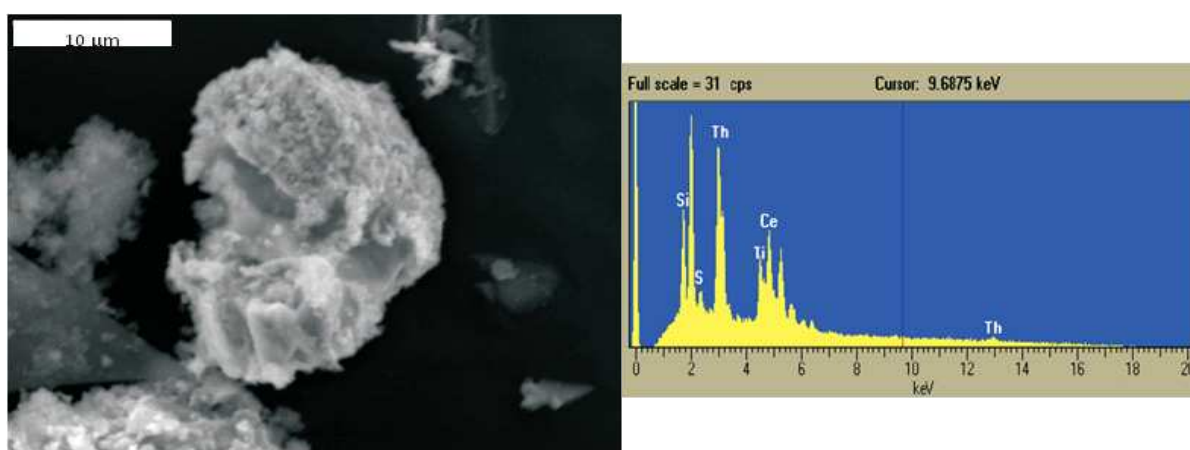


Figura 5.18. Análisis puntual de partículas, electrones secundarios. Espectro de análisis químico por EDX.

5.1.6. NIVELES DE RADIATIVIDAD NATURAL.

A modo de introducción al próximo apartado y al disponer de los análisis de torio y uranio por ICP-MS, vamos a realizar una estimación de la concentración (Bq/kg) correspondiente a los radionucleidos ^{232}Th y ^{238}U en las muestras analizadas, tabla 5.11.

A partir de las concentraciones de Th y U, mostradas en la tabla 5.7, y teniendo en cuenta las relaciones masa-actividad de estos radioelementos (1 mg/kg de U = 12.33 Bq/kg de ^{238}U ; 1 mg/kg de Th = 4.05 Bq/kg de ^{232}Th), se han calculado las actividades de los radionucleidos que encabezan las dos series naturales.

Tabla 5.11. Concentración media en Bq/kg de radionucleidos presentes en las 5 muestras estudiadas, calculadas a partir de su análisis de elementos traza. La incertidumbre asociada a la medida viene dada por la desviación estándar de la media.

	ILMENITA	SLAG	YESO ROJO	LODO	CAP	MON
^{232}Th	393 ± 36	26 ± 3	122 ± 4	284 ± 16	13 ± 2	373 ± 20
^{238}U	80 ± 9	9 ± 1	21 ± 2	224 ± 6	1.4 ± 0.1	62 ± 2

El análisis de los datos de esta tabla nos indica, en primer lugar, valores de desviaciones asociadas a las medias por debajo del 16 %, por tanto, podemos decir que las muestras presentan una alta homogeneidad, como ya se vio en el estudio de los elementos traza.

Por otro lado, los datos también muestran como la ilmenita está enriquecida en radionucleidos de la serie del uranio y fundamentalmente de la serie del torio, alrededor de 4 veces superior a la del uranio. Además, estos valores son significativamente superiores a la concentración en un suelo sin perturbar, 20-30 Bq/kg, para ambas series del U y Th (UNSCEAR 1988,2000). Por el contrario, el slag presenta concentraciones de uranio y torio bajas, claramente inferiores a los observados en la ilmenita, e incluso menores a los observados en suelos no perturbados.

En cuanto a las sales de hierro, se pone de manifiesto de nuevo la forma particular de obtención de las mismas. Para la caparrosa, la concentración de ^{232}Th y ^{238}U es residual, mientras en el monohidrato no ocurre lo mismo y aparece enriquecido en ^{238}U y ^{232}Th .

Para los residuos generados, ver tabla 5.11, la concentración en los lodos es superior a la obtenida para los yesos rojos, pero en el apartado 5.2 de este capítulo, se estudiarán de forma minuciosa los diferentes radionucleidos que puedan ser considerados potencialmente peligrosos, para su posterior valorización.

5.2. EVALUACIÓN RADIOLÓGICA DE LAS MUESTRAS.

La principal materia prima, ilmenita, utilizada en esta industria, es un mineral enriquecido en radionucleidos naturales de la serie del torio y del uranio (Mc Nulty, 2007; Bolívar et al., 2008; Gazquez et al., 2009). Debido a ello, en este apartado vamos a estudiar las concentraciones y flujos globales de radionucleidos asociados a las principales entradas y salidas del proceso industrial. Teniendo en cuenta que nuestro objetivo es obtener aplicaciones para los residuos (yesos rojos y tionite) compatibles con la salud de las personas y el medio ambiente, se hace, por tanto, necesario caracterizar dichos materiales no solo desde el punto de vista físico-químico, sino también desde el punto de vista radiológico.

En la tabla 5.12 se presentan las concentraciones de radionucleidos naturales de mayor semivida (superior a meses) para los seis tipos diferentes de muestras del proceso industrial. Dos de ellas corresponden con las materias primas ilmenita {ILM} y slag {SLAG}, otras dos a co-productos obtenidos en el proceso, caparrosa {CAP} y monohidrato {MON} y las dos últimas corresponden a los residuos generados en el proceso, los lodos inatacados o tionite {LODO} y el yeso rojo {YR}.

Tabla 5.12. Concentración media en Bq/kg de muestra seca analizadas. La incertidumbre asociada viene dada por la desviación estándar de la media. I.M. incertidumbre de la media (%).ND no detectado. IM Incertidumbre de la media.

	²³⁸ U	IM	²³⁴ U	IM	²³⁰ Th	IM	²²⁶ Ra (²¹⁴ Pb)	IM	²¹⁰ Po	IM	²¹⁰ Pb	IM	²³² Th	IM	²²⁸ Ra (²²⁸ Ac)	IM	²²⁸ Th	IM	⁴⁰ K	IM
ILM	95 ± 3	3	119 ± 5	4	85 ± 5	6	86 ± 5	6	96 ± 9	9	72 ± 4	6	335 ± 20	6	301 ± 20	7	305 ± 23	8	20 ± 2	9
SLAG	5.9 ± 0.7	11	6.4 ± 1.3	20	19 ± 4	19	6.5 ± 0.7	10	24 ± 4	17	<3	-	14 ± 3	19	9.0 ± 1.2	13	9.8 ± 1.7	18	ND	-
CAP	0.90 ± 0.10	11	1.2 ± 0.2	15	4.5 ± 0.2	3	ND	-	5.7 ± 1.3	25	<17	-	8.0 ± 0.9	11	2.3 ± 0.3	12	8.5 ± 0.4	5	ND	-
MON	72 ± 2	3	75 ± 2	3	114 ± 6	6	9.2 ± 0.6	7	22 ± 3	14	<19	-	343 ± 18	5	43 ± 3	7	391 ± 24	6	ND	-
YR	19 ± 1	4	25 ± 1	2	43 ± 3	7	14 ± 2	12	14 ± 2	14	28 ± 3	11	152 ± 9	6	91 ± 4	4	124 ± 7	6	12 ± 3	22
LODO	212 ± 26	12	240 ± 22	9	45 ± 3	7	815 ± 30	4	365 ± 31	8	177 ± 11	6	250 ± 21	8	2584 ± 60	2	680 ± 26	4	284 ± 11	4

Las determinaciones de los diferentes radionucleidos se han llevado a cabo a través de técnicas de espectrometría alfa y gamma con detectores de semiconductor, analizadas en el capítulo 3 y, cuyas calibraciones y sistemas de garantía de calidad, han sido publicados (G. Tenorio, 1986; Bolívar et al., 1996).

5.2.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En la tabla 5.12 mostramos las medias obtenidas para las concentraciones de las diferentes muestras analizadas, además de la incertidumbre de la media calculada, expresada en (%). El ^{226}Ra viene determinado a través del ^{214}Pb (352 keV) y el ^{228}Ra viene calculado por el ^{228}Ac (911 keV), al estar en equilibrio secular con él.

Las incertidumbres externas asociadas a las medias están por debajo del 20 % para todos los radionucleidos medidos, salvo para el ^{210}Po en la caparrosa. Estos datos indican una buena uniformidad en las muestras analizadas. Además, las concentraciones obtenidas de ^{232}Th y de ^{238}U , coinciden en gran medida con las calculadas en la tabla 5.11 atendiendo al análisis químico del torio y del uranio.

A la vista de los resultados mostrados en la tabla 5.12, se aprecia como la ilmenita se encuentra enriquecida en radionucleidos de la serie del uranio y del torio. Baste para ello indicar que las concentraciones típicas de estos elementos en suelos no perturbados se encuentran en el rango 20 - 30 Bq/kg (UNSCEAR 1988; 2000). Estos valores elevados deben ser tenidos en cuenta, no en vano algún co-producto o residuo generado en el proceso industrial puede ser considerado como material NORM, presentando una concentración de radionucleidos superior a 1 Bq/g (IAEA 2004). Además, en la ilmenita, al ser un mineral natural, los radionucleidos de la serie del uranio están en equilibrio secular y lo mismo ocurre con la serie del torio. Por tanto la concentración de ^{230}Th es similar a la de ^{238}U y ^{226}Ra , en torno a 100 Bq/kg. De la misma forma, la concentración de ^{232}Th es similar a la de ^{228}Th y ^{228}Ra , en torno a 300 Bq/kg. También se observa un cociente $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ para la ilmenita alrededor de 3.

En la figura 5.19, a modo de ejemplo, se representan gráficamente los valores obtenidos en las 5 alícuotas de ilmenita para el ^{238}U . En dicha figura se puede ver la uniformidad de los resultados obtenidos, comparándolo con el valor medio.

Para la segunda materia prima utilizada en este proceso industrial, el SLAG, los valores de las concentraciones, tanto de los radionucleidos de la serie del uranio como del torio, son claramente inferiores a los observados en la ilmenita, e incluso menores a los observados en suelos típicos no afectados por contaminación antropogénica.

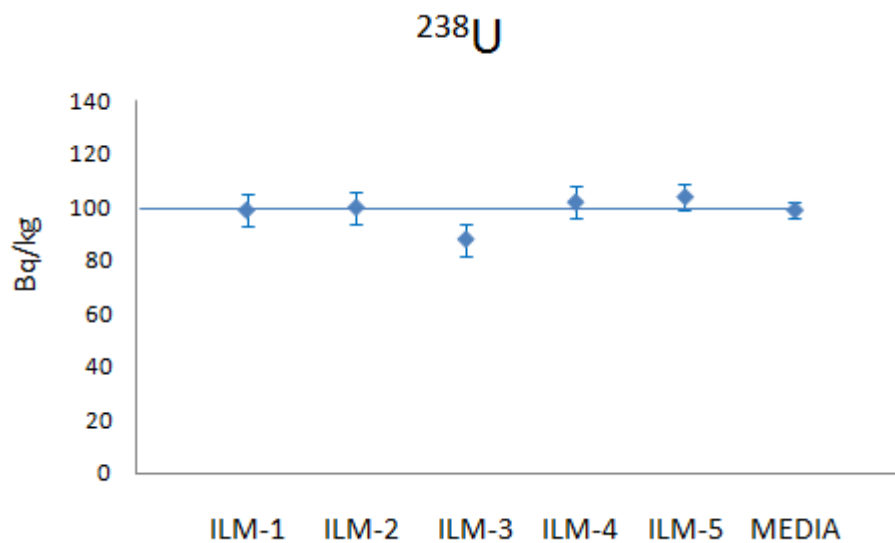


Figura 5.19. Concentración de ^{238}U en las muestras de ilmenita, y su valor medio.

El uso, por tanto, de esta materia prima en el proceso de producción, sustituyendo en una proporción determinada a la ilmenita, repercute de manera positiva desde el punto de vista radiológico. Aunque, teniendo en cuenta que la proporción de slag utilizado, alrededor del 12%, es relativamente baja, esta repercusión es prácticamente indiscernible.

Una vez tratada la mezcla de ilmenita y el SLAG en el proceso de digestión, se produce un fraccionamiento radiactivo, distribuyéndose los diversos radionucleidos entre los diferentes co-productos y residuos, atendiendo al comportamiento químico particular de cada uno de los elementos considerados, como veremos a continuación.

Así, a la vista de los resultados correspondientes a las 5 alícuotas de lodos, tabla 5.12, y normalizando mediante los factores másicos de producción (1 parte de ilmenita produce 0.10 partes de lodo seco), se obtiene que prácticamente la totalidad del radio presente en la materia prima queda finalmente en los lodos inatacados. Siendo su presencia en los diferentes co-productos generados muy inferior.

Este resultado es explicable si tenemos presente la insolubilidad del radio en forma de sulfato, tal y como se produce en el digestor (Landa, 2007). Por ello, la gran mayoría de los isótopos de radio originalmente presentes en la materia prima se asocian a los lodos inatacados. También se observa como ^{210}Pb y ^{210}Po quedan, mayoritariamente en estos inatacados. Esto no debe sorprendernos debido al comportamiento químico similar del Pb y el Ra. Por otra parte, concuerda con lo expuesto en el capítulo 4,

correspondiente al balance de metales, donde vimos como el estroncio y el calcio quedaban asociados de forma mayoritaria al lodo, al igual que ocurre con el radio.

Especialmente llamativo es el comportamiento del ^{228}Ra en los lodos, presentando una concentración media de 2500 Bq/kg. Esto se explica, por una parte, debido a la gran acumulación sufrida en los lodos inatacados respecto a la materia prima (proporción ilmenita:lodo de 5:1). Por otro lado, conviene recordar los datos obtenidos en el estudio de mineralogía, tabla 5.1, con concentraciones del mineral rutilo alrededor del 35 %. También se conoce, a través de la bibliografía consultada (Alam et al., 1999), que el ^{228}Ra se asocia a esta fase mineral, insoluble en medio sulfúrico. A modo de curiosidad se debe hacer notar que el rutilo es el mineral utilizado en la obtención del dióxido de titanio vía cloruro (McNulty, 2007).

Contrariamente, las concentraciones de torio y uranio en los lodos representan una fracción mínima de la originalmente presente en la ilmenita. Es decir, tanto el Th, y en menor medida el U, son solubles en medio sulfúrico, fluyen inicialmente hacia el proceso industrial unidos al licor formado en la digestión.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, estos residuos merecen un análisis especial desde el punto de vista radiológico. Por ejemplo, ^{232}Th y ^{228}Th son isótopos del mismo elemento, pertenecientes a la misma serie radiactiva. Ambos se encuentran en equilibrio secular en la materia prima y, por tanto, deberían tener el mismo comportamiento a lo largo del proceso industrial, como se puede ver en la tabla 5.12.

En los lodos, sin embargo la concentración de ^{228}Th es aproximadamente doble a la de ^{232}Th . Esto se debe a la alta concentración de ^{228}Ra (5.75 a de semivida), que al desintegrarse en el transcurso del tiempo hace aumentar la concentración de la actividad del ^{228}Th (1.91 año de semivida). Atendiendo a las ecuaciones de Bateman [5.1], podemos obtener la actividad teórica inicial del ^{228}Th en la muestra. Este valor tiene que ser similar al medido por espectrometría alfa para el ^{232}Th . Para ello hay que tener en cuenta que el ^{228}Ra se descompone en ^{228}Th emitiendo radiación gamma.

$$A_{228\text{Th}} = A_{228\text{Ra}}(\text{inicial}) \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}) + A_{228\text{Th}}(\text{inicial}) e^{-\lambda_2 \cdot t} \quad [5.1]$$

Donde " λ_2 " y " λ_1 ", son las constantes de desintegración correspondientes al ^{228}Th y al ^{228}Ra respectivamente, y " t " el tiempo transcurrido desde la recogida de la muestra hasta que se realizó la medida de la misma, alrededor de cuatro meses y medio. Sustituyendo estos valores en la ecuación 5.1, obtenemos un valor de 410 Bq/kg, similar al obtenido inicialmente para el ^{232}Th , por espectrometría alfa mostrada en la tabla 5.12.

Por otra parte y para corroborar lo dicho anteriormente, en mayo del 2010, tres años después de la recogida de las muestras de lodo, se volvió a medir su concentración. En este tiempo se espera un aumento de la concentración de ^{228}Th , por la contribución del ^{228}Ra , al mismo tiempo, la de este radionucleido disminuirá, debido a su periodo de semidesintegración. Los datos obtenidos son los siguientes, 1250 ± 72 Bq/kg de ^{228}Th y 1700 ± 100 Bq/kg para el ^{228}Ra , corroborando lo comentado con anterioridad.

Ratificando comentarios previos sobre la uniformidad temporal del proceso desde el punto de vista radiactivo, en la figura 5.20 mostramos gráficamente los resultados obtenidos en la determinación del ^{228}Ra en las 5 alícuotas de lodos analizadas.

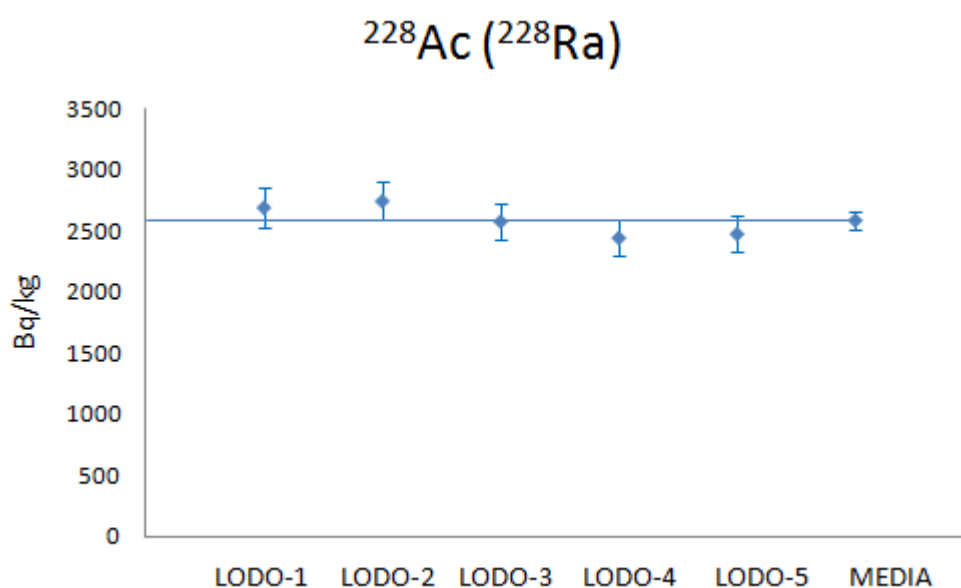


Figura 5.20. Concentración Bq/kg de ^{228}Ac (^{228}Ra) en las muestras de lodos.

Para la caparrosa, tabla 5.12, vemos como este co-producto se encuentra prácticamente libre de elementos radiactivos con concentraciones en la gran mayoría de las muestras y para la casi totalidad de los radioisótopos inferiores a 10 Bq/Kg. A la vista de estos resultados, las implicaciones radiológicas asociadas a la manipulación, comercialización y utilización de este co-producto son nulas.

En el monohidrato se obtiene una baja concentración de los isótopos de radio (^{226}Ra y ^{228}Ra), ver tabla 5.12. También se pone de manifiesto como una proporción elevada de isótopos de torio y una fracción considerable de isótopos de uranio que habían sido liberados en la etapa de digestión, se acumulan asociado a este co-producto. La proporción másica ilmenita:monohidrato es 1:0.8.

Finalmente, comentaremos los resultados correspondientes a las cinco alícuotas de yesos rojos. El contenido de radionucleidos naturales en este tipo de muestras es

moderado, solo una fracción minoritaria del contenido radiactivo inicial presente en la materia prima tratada finaliza acumulada en este co-producto. Los yesos rojos provienen de un proceso de neutralización del efluente débil obtenido en las últimas etapas de lavado del dióxido de titanio, por tanto, en el proceso de precipitación arrastra los radionucleidos presentes en el ácido débil.

Para los isótopos de radio se han obtenido valores bajos para el ^{226}Ra , en torno a 15 Bq/kg, y moderados para el ^{228}Ra , alrededor de 100 Bq/kg. En cuanto al cociente $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, es similar al obtenido en la ilmenita, un factor 3.

El contenido radiactivo relativamente bajo de los yesos rojos hace que las implicaciones radiológicas asociadas al uso de este material, como material de construcción sean prácticamente nulas. De hecho, muchos productos comúnmente utilizados en la construcción, poseen contenidos radiactivos similares a los que muestran los yesos rojos.

5.2.2. EVALUACIÓN RADIOLÓGICA DE MATERIALES.

Una vez realizado el estudio detallado sobre el contenido radiactivo de las materias primas y sub-productos (co-productos y residuos) involucrados en el proceso industrial de producción de dióxido de titanio, es necesario evaluar las implicaciones radiológicas para posibles aplicaciones. En base a los resultados de esta evaluación y atendiendo a la legislación vigente, se podrá determinar si existe alguna restricción que pudiera limitar el uso de estos co-productos.

En este sentido y para materiales de construcción, existen diferentes recomendaciones internacionales proponiendo valores de referencia en las concentraciones de radionucleidos naturales en dichos materiales. El propósito de establecer estos valores de referencia, se fundamentan en la predicción a priori de las concentraciones (estimación), que producirían la máxima tasa de dosis efectiva susceptible de ser recibida por los ocupantes potenciales de la vivienda. De esta forma, no se superarán los valores de dosis efectiva prefijados. Para realizar nuestra evaluación nos vamos a centrar en los valores de referencia dados actualmente por la Unión Europea en su publicación Radiation Protection 112, (RP-112).

En esta publicación aparecen valores orientativos utilizados a la hora de establecer los controles sobre la radiactividad de los materiales de construcción en los países europeos. Los criterios dados en esta publicación se refieren a materiales de construcción de nueva producción y no para ser aplicados a edificios ya existentes. Las directrices dadas por la Comisión Europea en RP-112, son el primer documento que

establece los principios de protección radiológica relativa a la radiactividad natural (tanto externa como interna) en materiales de construcción.

Para estos materiales, se define en dicha publicación el “índice de riesgo externo” (*I*), cantidad adimensional definida mediante la expresión dada en la ecuación [5.2]:

$$I = \frac{C_{^{226}\text{Ra}}}{300 \text{ Bqkg}^{-1}} + \frac{C_{^{228}\text{Ra}}}{200 \text{ Bqkg}^{-1}} + \frac{C_{^{40}\text{K}}}{3000 \text{ Bqkg}^{-1}} \quad [5.2]$$

donde $C_{^{226}\text{Ra}}$, $C_{^{228}\text{Ra}}$, $C_{^{40}\text{K}}$ son las concentraciones de las actividades del ^{226}Ra , ^{228}Ra y ^{40}K . Además, otras veces se tiene en cuenta también, por ejemplo, la concentración de la actividad de cesio (^{137}Cs), regulado en las normas de Finlandia (Guide ST 12.2).

Este índice no debería exceder los valores presentados en la tabla 5.13. Así, las dosis efectivas adicionales recibidas por los ocupantes de las construcciones, fabricadas con estos materiales, no superarán el valor límite establecido de 1 mSv/a. Además, cuando el índice “*I*” se limita a niveles inferiores a 1 mSv/a, la concentración de ^{226}Ra en los materiales de construcción está limitada. Siendo improbable obtener concentraciones de radón en los interiores de las viviendas, superiores a 200 Bq/m³ (RP-112).

Tabla 5.13. Límites recomendados por la Unión Europea en 112 Radiation Protection.

Criterio de dosis	0.3	1
	mSv/a	mSv/a
Materiales usados en grandes cantidades: hormigón, cemento, etc.	$I \leq 0.5$	$I \leq 1$
Materiales superficiales de uso restringido: azulejos, tableros, etc.	$I \leq 2$	$I \leq 6$

En la mayoría de los países de la UE se aplica la normativa recomendando utilizar materiales de construcción cuya dosis no exceda de 1 mSv/a. Solo Dinamarca aplica el criterio más restrictivo de dosis, 0.3 mSv/a. Por otra parte, entre los países no comunitarios, Israel aplica este mismo criterio de dosis máxima permitida, 0.3 mSv/a (SI 5098). La decisión de aplicar este criterio en Dinamarca e Israel se puede explicar por el fondo radiactivo relativamente bajo resultante de las condiciones geológicas. La mayoría de los recursos minerales en estos dos países son de origen sedimentario (Kovler et al., 2002).

Tabla 5.14. Actividades medias y máximas correspondientes a materiales de construcción, tanto naturales como residuos usados generalmente como aditivo en la industria del cemento, para la obtención del radio equivalente.

Material	Concentración Media (Bq/kg)				Concentración Máxima (Bq/kg)			
	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Ra(eq)	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Ra (eq)
Materiales comunes de construcción								
Hormigón	40	30	400	114	240	190	1600	635
Ladrillos (arcilla roja)	50	50	670	150	200	200	2000	640
Ladrillos (arena y cal)	10	10	330	50	25	30	700	122
Piedras naturales	60	60	640	195	500	310	4000	1251
Yeso natural	10	10	80	30	70	100	200	228
Residuos industriales usados en construcción								
Escoria de alto horno	270	70	240	389	2100	340	1000	2663
Fosfoyeso	390	20	60	423	1100	160	300	1352
Cenizas volantes	180	100	650	373	1100	300	1500	1645
Yeso rojo	14	127	12	197				
Tionite	815	2584	284	4532				

Por otra parte, vamos a definir también la actividad en radio equivalente, Ra (eq), dada por la ecuación [5.3], cuyo valor máximo recomendado para materiales de construcción es de 370 Bq/kg (OECD 1979; UNSCEAR 1982; Farai et al., 2005).

$$Ra (eq) = C (^{226}\text{Ra}) + 1.43 C (^{232}\text{Th}) + 0.077 C (^{40}\text{K}) \quad [5.3]$$

Donde $C (^{226}\text{Ra})$, $C (^{232}\text{Th})$ y $C (^{40}\text{K})$, son las concentraciones de ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K en Bq/kg, respectivamente. Las constantes mostradas en la ecuación [5.3] se basan en la estimación que 370 Bq/kg de ^{226}Ra , 259 Bq/kg de ^{232}Th y 4810 Bq/kg de ^{40}K producen la misma dosis. En la tabla 5.14 comparamos el valor del radio equivalente en materiales de construcción de uso común, así como con otros residuos incorporados de forma habitual a los materiales de construcción (RP-112; Kovler, 2009).

En los residuos estudiados y atendiendo a la composición media obtenida en el apartado anterior, los yesos rojos presentan un valor del radio equivalente de 197 Bq/kg y un índice de riesgo externo “I” de 0.69, por tanto, se pueden aplicar sin problemas desde el punto de vista radiológico.

En el tionite para el cálculo del índice “I” y del Ra (eq), debido al desequilibrio presente entre el ^{232}Th y el ^{228}Ra , siendo este último emisor gamma, se ha cogido la actividad correspondiente al ^{228}Ra . Este desequilibrio existente se explicará de forma detallada en el siguiente apartado dedicado al balance global de radionucleidos. En este residuo, el índice “I” presenta un valor de 15.73, y 4532 Bq/kg para el radio equivalente. Ambos están muy por encima de la norma para materiales de construcción, factor 16 y factor 12 respectivamente, por tanto el uso de este residuo debe estar limitado. En el capítulo siguiente, dedicado a la valorización, se estudiarán las implicaciones radiológicas en profundidad para cada aplicación que se desarrolle.

5.2.3. BALANCE GLOBAL DE RADIONUCLEIDOS.

Conociendo los factores másicos de los distintos co-productos y residuos obtenidos en las diferentes etapas del proceso industrial, a partir de los resultados obtenidos en el apartado 5.2.1, es posible realizar una evaluación del flujo de radionúclidos naturales a lo largo del mismo.

Esta evaluación en detalle no es fácil, dada la complejidad del proceso que estamos estudiando, no en vano actualmente se está realizando una tesis doctoral al respecto. Por ello, en este apartado solo se pretende dar es una estimación simplificada sobre los balances de algunos de los radionucleidos más importantes, para las muestras de entrada (materia prima) y salidas del proceso (co-productos y residuos).

En la tabla 5.15 se muestran los factores másicos de cada muestra de salida, respecto a la materia prima de entrada. El objetivo de este somero balance es conocer el fraccionamiento radioactivo global producido a lo largo del proceso industrial.

La materia prima de entrada en el proceso está compuesta por 88 % de ilmenita y de 12 % SLAG.

Tabla 5.15. Factores másicos entre co- productos, residuos y M.P. Materias Primas referido en base seca y húmeda.

	M.P.	LODOS	CAP	MON	YR	TiO ₂ final
Húmedo	1	0.17	1.15	0.78	0.55	0.48
Seco	1	0.10	0.71	0.73	0.30	0.48

En la Figura 5.21, de forma esquemática, se puede ver la estimación de flujo realizada para los diferentes radionucleidos estudiados ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{338}U y ^{232}Th . Dicho flujo se muestra normalizado a las cantidades de los mismos que entran en el proceso asociado a la materia prima.

En primer lugar, observamos un comportamiento similar para los dos isótopos de Ra (^{226}Ra y ^{228}Ra), lo cual es esperable al poseer un comportamiento químico similar. En segundo lugar, prácticamente todo el radio introducido con la ilmenita tratada sale del proceso ligado a los inatacados de ilmenita o lodos húmedos. Así, se explica porque las cantidades de radio asociadas a los subproductos, yeso rojo, sulfato ferroso monohidrato o la caparrosa son testimoniales, inferiores al 0.1 %, ver figura 5.21.

El uranio presenta un comportamiento químico muy distinto a los isótopos de radio. Solo el 25 % de la entrada de uranio con las materias primas externas finaliza asociado a los lodos, únicamente el 7 % va a los yesos rojos, quedando mayoritariamente, alrededor del 62 %, en el sulfato ferroso monohidrato y, finalmente, el contenido en la caparrosa es prácticamente despreciable.

Por tanto, el uranio viaja en disolución a lo largo del proceso hasta precipitar, de forma mayoritaria, en el proceso de concentración y maduración con el sulfato ferroso monohidrato.

En el diagrama de flujo obtenido para el ^{232}Th se observa, figura 5.21, como solo 0.08 Bq terminan precipitando junto con el material inatacado en la etapa de digestión (lodos húmedos), 0.15 Bq terminan asociados a los yesos rojos y un total de 0.84 Bq al monohidrato. Por otra parte, la proporción de ^{232}Th que finaliza asociada a la caparrosa vuelve a ser pequeña, pero no despreciable.

Finalmente, debemos comentar el comportamiento del Th, similar al del U aunque presenta sus peculiaridades. De hecho, la proporción de torio en la fracción inatacada es bastante más reducida que la de uranio. Este hecho puede deberse a la presencia en la materia prima de impurezas de otros minerales pesados, no atacados en el proceso de digestión, los cuales se encuentren más enriquecidos en uranio que en torio. Esta última hipótesis se basa en los resultados del estudio mineralógico realizado en los lodos indicándonos la presencia en este material inatacado de una proporción no despreciable de circón (Ballesteros et al., 2008), ver tabla 5.1.

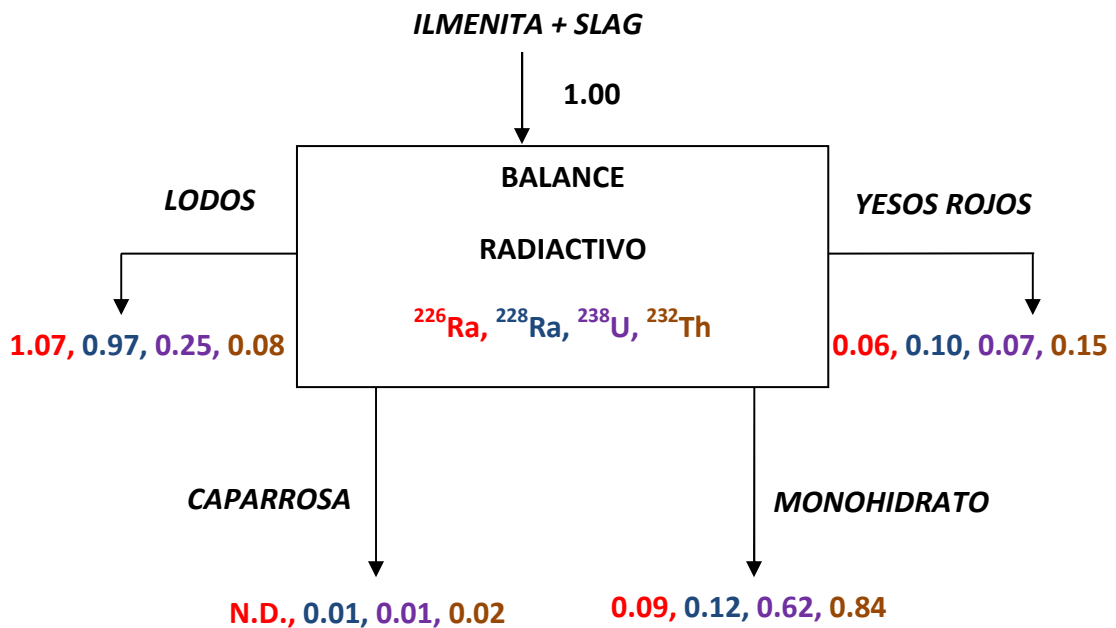


Figura 5.21. Diagrama simplificado del flujo de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{232}Th , en las diferentes salidas del proceso industrial.

Una vez se han caracterizado los residuos involucrados en el proceso, conocemos las características y limitaciones de ambos a la hora de proceder a su valorización. Además, estamos en disposición de proceder al estudio particular de cada una de las aplicaciones. Aplicaciones consideradas potencialmente aceptables de proporcionar resultados buenos y viables comercialmente y que mostraremos en el siguiente capítulo.

Capítulo 6

Valorización de residuos

En este capítulo se ha tratado de identificar y desarrollar aplicaciones tecnológicas con interés comercial, especialmente en el campo de la construcción, que proporcionen valor añadido a los dos residuos generados en el proceso industrial de obtención de dióxido de titanio.

Durante el proceso de ataque ácido en la fábrica Hunstman-Tioxide situada en Huelva, como ya se ha explicado en capítulos precedentes, se generan unas cinco toneladas de co-productos y residuos por cada tonelada de pigmento producido. Históricamente estos materiales carecían de uso, pero la evolución de la conciencia en el respeto y el cuidado del medio ambiente, junto con el desarrollo tecnológico existente en la actualidad, han posibilitado aplicaciones muy interesantes para la caparrosa y el sulfato monohidratado. Así, por ejemplo, en el campo de la agricultura, alimentación animal, en la industria del cemento, etc., hacen a estos materiales muy competitivos frente a los tradicionalmente utilizados en estas actividades económicas.

Por consiguiente, la valorización de residuos generados en cualquier sector industrial lleva asociados impactos positivos y una mejor imagen de la empresa en

cuestión. Alguno de los aspectos positivos destacables de la valorización de los residuos generados, son los siguientes:

- Mejora de la imagen de la industria gracias a la valorización de los residuos generados y a una menor contaminación ambiental.
- Mejora de la competitividad, se produce un aumento en el abanico de salidas para los residuos generados en estas empresas. Incremento de ventas, reducción de costes e incremento de cuota del mercado.
- Nuevas líneas de Investigación y Desarrollo (I + D), para introducir cambios en el proceso de producción que supongan mejoras, para lograr la minimización de los residuos producidos.

El objetivo central llevado a cabo en esta tesis es el de valorizar; es decir, encontrar el máximo valor comercial a los residuos generados en el proceso industrial de obtención de dióxido de titanio, yesos rojos (YR) y tionite o lodos inatacados (TI). Una vez caracterizados los residuos objeto de estudio y atendiendo a la composición de cada uno de ellos, se han desarrollado aplicaciones en el campo de la ingeniería civil, como material de construcción y aislante térmico. Hoy en día en España no se conocen para ellos aplicaciones con interés comercial y actualmente son destinados a vertedero.

La consecución de estas aplicaciones del YR y TI supondrá, en primer lugar evitar la disposición final en vertederos, con la consiguiente mejora ambiental y económica que ello supone. En segundo lugar, la propuesta e hipótesis de partida del proyecto tienen un carácter innovador, ya se ha comentado antes, la utilización del tionite como material para la fabricación de cemento y aislantes térmicos, pudiendo incluso mejorar la tecnología de otros sectores industriales. Un tercer beneficio de este proyecto consistirá en un aumento de la competitividad de la empresa Huntsman-Tioxide, la valorización de estos materiales muy probablemente incrementará su mercado y sus beneficios económicos.

De este modo, la idea fundamental de esta tesis es que la valorización va, o debe ir, asociada a la recuperación para el aprovechamiento de la fracción o fracciones valorizables de los residuos, siempre y cuando se empleen procesos ambientalmente aceptables. Porque no cabe duda, una buena valorización, conlleva una reducción de costes en la gestión de los residuos por parte de la empresa generadora.

6.1 ADITIVO EN LA FABRICACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.

En este primer apartado, y atendiendo a la caracterización de los residuos obtenida en el apartado 5.1 del capítulo 5, justificaremos y describiremos, mostrando los

resultados obtenidos, la evaluación del uso del tionite y los yesos rojos como aditivo del cemento.

6.1.1 INTRODUCCIÓN.

A lo largo de la historia, el cemento ha sido el principal material de construcción empleado. Los cementos portland y sus derivados están formados básicamente por mezclas de caliza, arcilla y yeso, los cuales son minerales muy abundantes en la naturaleza.

En Chile alrededor del 3.000 a.C. los indios usaban en las paredes de sus chozas, un conglomerante hidráulico³ procedente de la calcinación de algas. Por su parte, los egipcios emplearon morteros⁴ de yeso y cal en construcciones monumentales como la pirámide de Giza (2.500 a.C.), mientras en Troya y Micenas se emplearon piedras unidas por arcilla para construir muros.

La civilización romana, hace más de 2000 años fue la primera en desarrollar el uso del cemento, lo utilizaron en los grandes edificios municipales, alcantarillados y sistemas de agua, así como conglomerante entre paredes para proporcionar fuerza y peso a la estructura. Los Romanos utilizaban una mezcla hidráulica compuesta de calcáneos arcillosos con agregados de roca volcánica llamada puzolana, hallada cerca del Monte Vesubio, o bien harina de laterita⁵. Estos materiales, con los agregados apropiados, estaban en condiciones de dar origen al Opus Caementitium o “cemento romano”, precursor del hormigón actual y dio origen al término cemento. No obstante, el hormigón desaparece después del Imperio Romano y no será hasta el siglo XVIII cuando resurja el interés por el conocimiento de los cementos.

Hasta el siglo XVIII, los únicos conglomerantes empleados en la construcción fueron los yesos y las cales hidráulicas, sin embargo, durante este siglo se despierta un interés notable por el conocimiento de los cementos. John Smeaton, ingeniero de Yorkshire (Inglaterra), al reconstruir en 1758 el faro de Eddystone en la costa de Cornish, se encuentra con morteros formados por la adición de una puzolana a una caliza con alta proporción de arcilla eran los que mejores resultados daban frente a la acción de las

³ Material inorgánico finamente dividido que amasado con agua forma una pasta que fragua y endurece en virtud de reacciones y procesos de hidrólisis y que una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad.

⁴ Mortero: Mezcla de arena y material conglomerante.

⁵ Laterita: Tipo de suelo o roca muy envejecido, de origen tropical, con grandes concentraciones de hidróxidos de hierro y aluminio.

aguas marinas. Además, demostró como la presencia de arcilla en las cales, no las perjudicaba sino que por el contrario, las mejoraba, haciéndolas fraguar bajo el agua y que una vez endurecidas fuesen insolubles en ella.

En 1824, el albañil inglés J. Aspin, elaboro y patentó un producto similar al cemento, obtenido mediante la cocción de una mezcla de calcáreos y arcilla finamente molida. Este ligante permitía confeccionar un hormigón similar al obtenido con piedra portland⁶, comúnmente utilizado en Inglaterra para la construcción. De aquí la denominación “cemento Portland”. En 1838 Brunel emplea por primera vez un cemento procedente de la fábrica de Aspdin donde se había logrado una parcial sinterización⁷, al elegir una temperatura adecuada de cocción. Este cemento se aplicó en la construcción de un túnel bajo el río Támesis en Londres.

Por tanto, el prototipo del cemento moderno fue producido a escala industrial por Isaac Johnson quien en 1845 logra temperaturas lo suficientemente altas como para clinkerizar⁸ la mezcla de arcilla y caliza empleada como materia prima. En España, en el año 1900, la primera fábrica instalada fue Tudela Veguín en Asturias. Al año siguiente se fundó la fábrica de Rezola y unos años más tarde Cementos Asland.

En general se considera cemento a toda sustancia o mezcla de sustancias que tienen propiedades adhesivas, entrando en esta definición, productos muy diversos incluso resinas. En un sentido más preciso se denomina cemento a todo agente aglutinante hidráulico⁹. En esencia el cemento consiste en un polvo fino que se obtiene moliendo la escoria de una mezcla de arcilla y piedra caliza. Al mezclar cemento y agua se obtiene una masa plástica que se endurece progresivamente, a medida que se forman cristales entrelazados de aluminosilicatos hidratados, hasta alcanzar una dureza similar a la piedra. Puede ser mezclado con arena y grava para formar mortero y hormigón.

El cemento Portland es el conglomerante hidráulico más importante en la actualidad, tanto por su elevado consumo como por servir de base a la mayoría de los conglomerantes hidráulicos utilizados como es el caso del hormigón. Así, actualmente el hormigón con base de cemento Portland, es el material de construcción por excelencia. Sus propiedades mecánico-resistentes, su buena relación calidad-precio y sus prestaciones en general, han contribuido a ello.

⁶ Calcáreo muy resistente de la isla de Portland.

⁷ Sinterización: Tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas.

⁸ Clinkerizar: Realizar la fusión completa de la materia prima formando el clinker.

⁹ La hidraulicidad es la capacidad de fraguado tanto al aire como en agua.

Haciendo una síntesis, el proceso de fabricación del cemento se podría resumir en las siguientes etapas:

1. Mezcla de materias primas y obtención del crudo del cemento

Las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento son materiales arcillosos, calizos y margosos fundamentalmente. Los materiales calizos son rocas constituidas especialmente por carbonato cálcico, habitualmente impurificados por otros materiales como sílice, sales magnésicas y compuestos de hierro o azufre. Por otra parte, los materiales arcillosos son rocas compuestas por silicato de aluminio hidratado (caolín), impurificado por sílice y por compuestos alcalinos de aluminio o de hierro principalmente. Las margas son mezclas naturales más o menos íntimas de caliza y arcillas en proporción variable. A veces se emplean además de éstos, otros productos naturales o artificiales, como puzolana, escorias, residuos de bauxita, minerales de hierro, pirita tratada, arena y areniscas entre otros.

Una vez extraído y clasificado el material, se procede a su trituration hasta una granulometría adecuada, para posteriormente ser almacenadas en el parque de prehomogeneización, como se ve en la figura 6.1.



Figura 6.1. Esquema de la obtención y preparación de las materias primas.

Las materias primas básicas una vez mezcladas, dan la siguiente composición típica, óxido de calcio (60 - 69 %), óxido de silicio (18 - 24 %), óxido de aluminio (4 - 8 %) y óxido de hierro (1 - 8 %). A esta mezcla se le denomina crudo del cemento. Para producir una tonelada de cemento es necesario, al menos una tonelada y media de materia prima.

2. Trituración y desecación del crudo del cemento

Tras la trituración previa de las materias primas, se procede al molido del crudo del cemento, hasta conseguir un tamaño final medio entre 20 y 25 mm. A continuación, para evitar la formación de barro, se somete a secado con objeto de conseguir el menor contenido posible en humedad.

3. Molturación y ensilado del crudo de cemento

La molturación del cemento se efectúa en dos fases. La primera se realiza de forma grosera en unos molinos de bolas reduciendo el material a arenilla y, la segunda, consiste en su paso por los molinos de refino, combinados con separadores de aire y separadores centrífugos. El crudo, una vez molido se almacena en silos, donde se homogeneiza su mezcla y se dispone para su posterior cocción en los hornos, para la obtención del clinker, figura 6.2.

En general estos molinos son metálicos, preferentemente de acero-manganeso con adición de cromo (12 – 14 % manganeso, 15 % cromo). Las bolas suelen ser de acero forjado, principalmente acero-cromo-níquel ya que presentan mayor resistencia a la abrasión, y mayor índice de dureza.

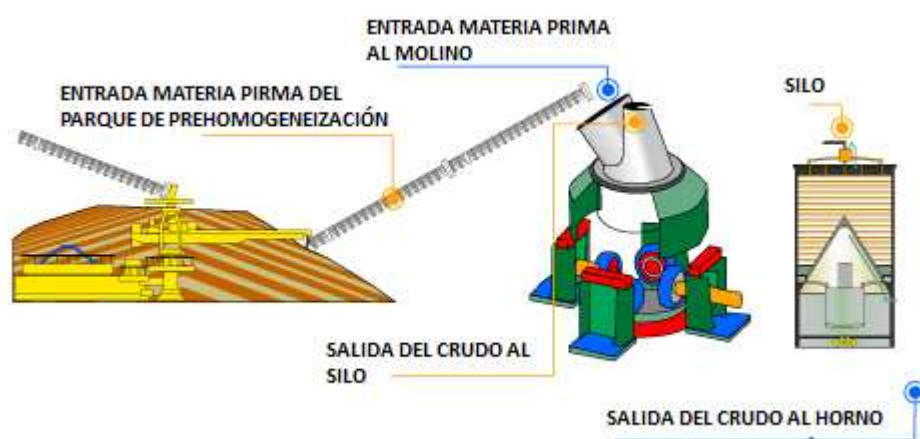


Figura 6.2. Homogeneización y molienda del crudo.

4. Cocción del crudo o clinkerización

Este proceso de cocción se realiza en hornos rotatorios horizontales, que constan de un tubo cilíndrico de hierro de dimensiones variables, entre 45 - 60 metros de longitud y 3 - 5 metros de diámetro, girando a menos de 3 rpm, recubierto de material refractario, esquematizado en la figura 6.3. La mezcla de crudo al someterla a cocción, elimina el agua de hidratación de la arcilla y a temperaturas de 700 y 1000 °C, la caliza pierde el dióxido de carbono y se convierte en óxido cálcico o cal viva que, al aumentar la temperatura, reacciona con los demás componentes de la mezcla.

Cuando la temperatura alcanza 1400 - 1450 °C se produce la fusión completa del material formándose entonces el clinker. Los principales compuestos formados durante todo este proceso son los siguientes; por una parte tenemos el silicato tricálcico o alita [C_3S ; $3(CaO) \cdot SiO_2$] y silicato bicálcico o belita [C_2S ; $2(CaO) \cdot SiO_2$], además de fases minoritarias típicas como son el aluminato tricálcico [C_3A ; $3(CaO) \cdot Al_2O_3$] y la fase ferrítica

$[C_4AF; 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3]$. Finalmente, el clinker resultante sedimenta en forma de pepitas tras el enfriamiento y reposo de la mezcla.

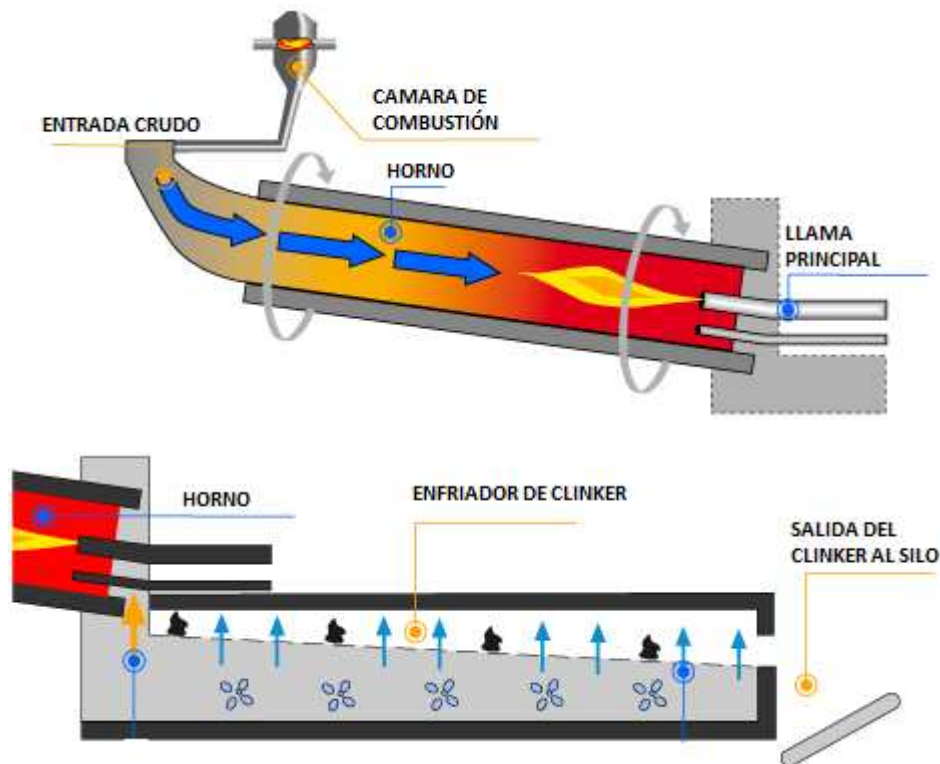


Figura 6.3. Esquema del horno de fabricación y proceso de enfriamiento del clinker.

5. Molienda del cemento.

En este momento al clinker se le añade yeso $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$, actuando como regulador del fraguado, además de ciertas adiciones en proporciones adecuadas, figura 6.4, como pueden ser humo de sílice, puzolanas naturales, cenizas volantes, etc. Esta mezcla (clinker + yeso) es considerada ya como cemento, y se muele a un grado de finura elevado en un molino de bolas (30 - 40 μm). En este último paso, es necesario controlar la temperatura para no superar los 70 °C y el yeso pierda el agua de su estructura cristalina produciendo hemihidrato $[CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O]$, que daría lugar al falso fraguado.

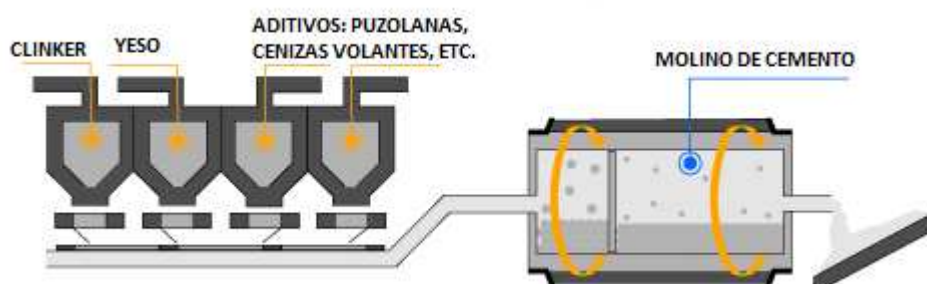


Figura 6.4. Esquema del proceso final de obtención del cemento.

6. Almacenamiento.

Po último, el cemento se almacena en silos, separado por clases, antes de ser ensacado o descargado en un camión cisterna para su transporte, figura 6.5.

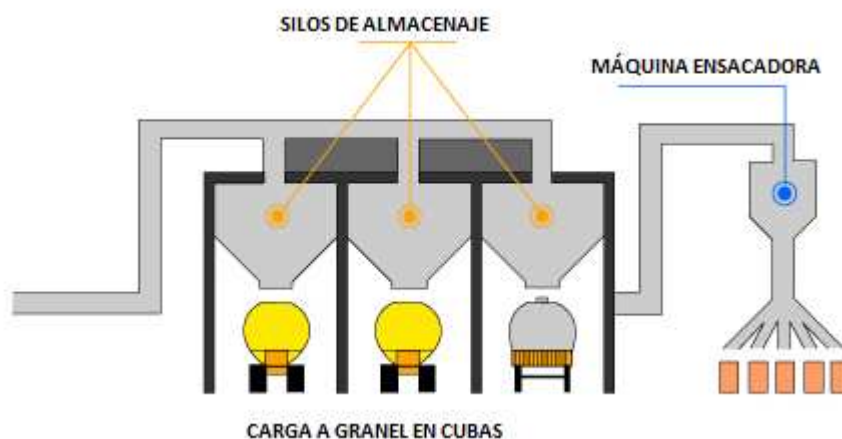


Figura 6.5. Almacenaje y ensacado final del cemento.

6.1.2. JUSTIFICACIÓN DE LA APLICACIÓN.

Una vez descrito, a grandes rasgos, el proceso de producción del cemento, atendiendo a los resultados obtenidos en la caracterización realizada y a la bibliografía consultada, pensamos que ambos residuos pueden llegar a formar parte del proceso de producción del cemento.

En primer lugar, como ya se vio en el capítulo 5, el tionite (lodos inatacados) presenta un contenido en TiO_2 en torno al 50 %, por ello, se han consultado varias publicaciones donde se ha analizado el efecto que la adición del dióxido de titanio produce en la formación de clinker (Knoefel, 1979; Teoreanu et al., 1987; Katyal et al., 1999 a); Katyal et al., 1999 b)). Además, se ha consultado un artículo de un residuo similar a los de nuestro estudio, con un elevado contenido en dióxido de titanio (Potgieter et al., 2002).

Para ver el efecto que produce la adición del tionite, existen dos posibilidades.

1. En primer lugar, añadir el tionite en el horno para formar el clinker. En este caso hay que tener en cuenta que debido a la humedad relativa que presentan los lodos, alrededor del 40 %, no sería necesario proceder al secado previo.
2. En segundo lugar, mezclarlo con el clinker, lodos secos, en cuyo caso sí sería necesario el secado previo.

En todos los trabajos estudiados mencionados con anterioridad, los materiales ricos en dióxido de titanio, se han mezclado en el horno junto con las materias primas, para producir clinker. Por el contrario, en este trabajo se ha estudiado la posibilidad de adicionar directamente el tionite al cemento como aditivo y evaluar las características del cemento obtenido.

Con objeto de retrasar el fraguado del cemento, es necesario añadir sulfato de calcio di-hidratado (yeso natural) al clinker. En este sentido, teniendo en cuenta la composición mineralógica ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) obtenida por difracción para los yesos rojos mostrada en el capítulo 5, pensamos que este puede ser idóneo como sustituto del yeso natural como retardante del fraguado en la fabricación del cemento comercial.

Atendiendo al *REAL DECRETO 956/2008, de 6 de junio*, por el que se aprueba la instrucción para la recepción de cementos (RC-08), en su anexo 3 “componentes del cemento” nos indica que: *“el sulfato de calcio se añade durante la fabricación del cemento para controlar el fraguado. El sulfato de calcio puede ser yeso (sulfato de calcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), o anhidrita (sulfato de calcio anhidro CaSO_4), o cualquier mezcla de ellos. El yeso y la anhidrita se encuentran en la naturaleza. Además, el sulfato de calcio también puede obtenerse como subproducto de ciertos procesos industriales”*.

En este trabajo de investigación, por una parte, se pretende analizar el comportamiento del yeso rojo como sustituto del yeso natural, el cual se utiliza como retardante del fraguado en la fabricación de cemento y por otra, estudiar el uso del tionite como aditivo para el cemento.

Para llevar a cabo los estudios mencionados con anterioridad, se procedió a la firma de un contrato de colaboración con el prestigioso “Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción” (IETcc). Con objeto de diseñar y llevar a cabo los ensayos y pruebas adecuadas, se entró en contacto con el Dr Ángel Palomo, director del laboratorio de química del cemento del citado instituto.

6.1.3. PRUEBAS REALIZADAS.

6.1.3.1 Análisis de los materiales empleados.

Para efectuar los análisis de los materiales empleados, se procedió a la recogida de muestras: tionite, yeso rojo, clinker Portland y cemento Portland comercial OPC (Ordinary Portland Cement) TIPO I, categoría resistente 52.5 N/mm^2 y alta resistencia inicial R. Dichos materiales se caracterizarán desde el punto de vista físico-químico, radiológico y mineralógico. En el capítulo anterior se ha caracterizado el tionite o lodos

inatacados y el yeso rojo en detalle, en este apartado nos centraremos fundamentalmente en la caracterización del cemento y el clinker utilizados para estos ensayos. Las muestras de tionite y yeso rojo, son las mismas en las dos aplicaciones de valorización que hemos escogido, uso en la industria del cemento y como material aislante contra el fuego.

Se han diseñado y se han llevado a cabo diferentes ensayos ajustados a norma. Para ello se han empleado distintas cantidades de tionite y cemento, y diferentes proporciones de yeso rojo y clinker, que detallaremos en el siguiente apartado. Los ensayos desarrollados con las diferentes mezclas obtenidas son los siguientes: cálculo de los tiempos de fraguado (aparato de Vicat), ensayos de consistencia (relación agua/cemento), estabilidad en volumen (aguja de Le Chatelier), resistencias mecánicas, retracción al secado y calorimetría.

En cuanto a la composición físico-química y el contenido radiológico para el tionite y del yeso rojo, se han obtenido resultados similares a los mostrados en el capítulo 5. Los elementos mayoritarios y los valores medios recogidos en la bibliografía (Hewlett, 1998; Vangelatos et al., 2009) para el caso del cemento y el clinker, medidos por FRX, se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Concentración de elementos mayoritarios en el clinker Portland, cemento de referencia, yeso rojo y tionite. L.O.I (Loss On Ignitions). Contenido medio (%) de los elementos mayoritarios en el cemento Portland comercial.

	CLINKER	CEM	MEDIA	YESO ROJO	TIONITE
L.O.I.	0.85	2.5	< 5	21.1	11.2
SiO ₂	22	20	19-23	0.17	12
Al ₂ O ₃	5.3	6.2	3.5-6.5	0.69	1.4
CaO	66	63	62-68	29	0.71
Fe ₂ O ₃	2.8	2.3	0.5-6.0	9.4	12
MnO	1.4	-	-	0.09	0.16
MgO	-	0.18	0.5-4	0.38	0.94
TiO ₂	-	-	-	4.2	53
SO ₃	0.53	2.8	2.0-3.5	34	7.8
Na ₂ O	0.04	0.27	0.3-1.2	0.12	0.16
K ₂ O	1.00	0.73	-	0.09	0.16
Otros	0.18	1.7	-	-	-

Atendiendo a lo recogido en el Pliego de Recepción de Cementos (RC-08), el contenido en sulfato (dado como SO₃) debe ser inferior al 4.0 % para cementos de categoría resistente 52.5 N (resistencia inicial normal) y 52.5 R (alta resistencia inicial). Además, en dicha norma se especifica que la relación CaO/SiO₂ no será menor que 2 y el contenido en MgO, se considera peligroso por encima de cierto límite, legalmente un 5%,

debido a la lentitud de hidratación de la magnesia calcinada y la dilatación que la acompaña. Por último, un aspecto importante a tener en cuenta es la pérdida por calcinación L.O.I. (Loss On Ignition), para los cementos comerciales debe ser siempre menor que 5 %.

La utilización del yeso rojo en la fabricación del cemento es especialmente importante, se pretende la sustitución de una materia prima como es el yeso natural, por un residuo. Observamos, figura 6.6, como su difractograma es similar tanto al obtenido para el yeso natural, el fosfoyeso y otros residuos ricos en yeso (Kacimi et al., 2006; Kuryatnyck et al., 2008; Chandara et al., 2009), que actualmente son utilizados como aditivos en la industria del cemento. Los picos medidos se corresponden con la fase cristalina $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

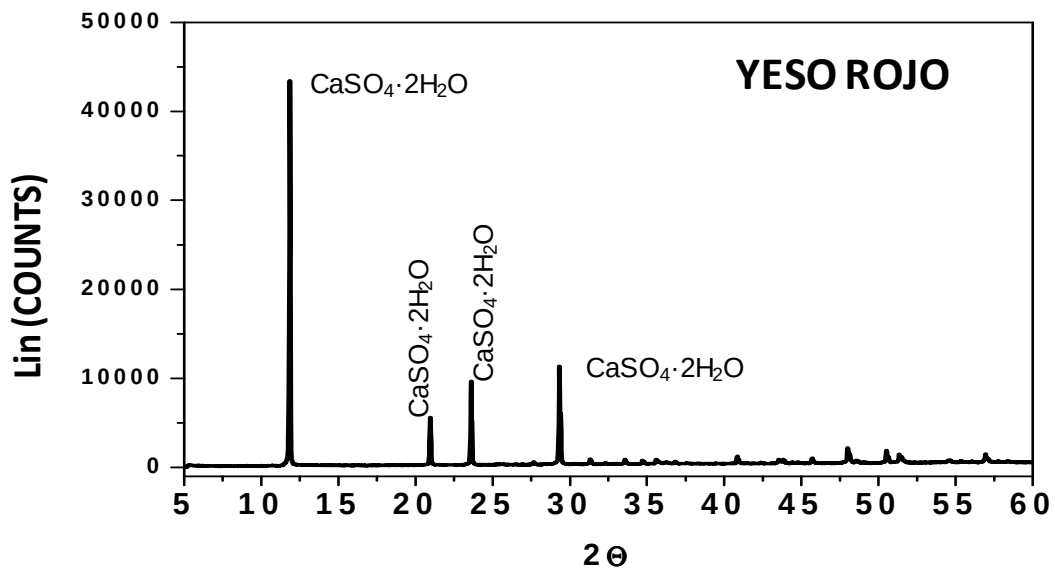


Figura 6.6. Difractograma correspondiente a la muestra de yeso rojo.

Además, tanto para el cemento tomado como referencia CEM, como para el clinker Portland usado, se realizó una evaluación mineralógica de ambos, dando como resultado el difractograma mostrado en la figura 6.7. El espectro correspondiente al cemento y al clinker puro, son similares (Hewlett, 1998; Vangelatos et al., 2009), salvo por una diferencia fundamental.

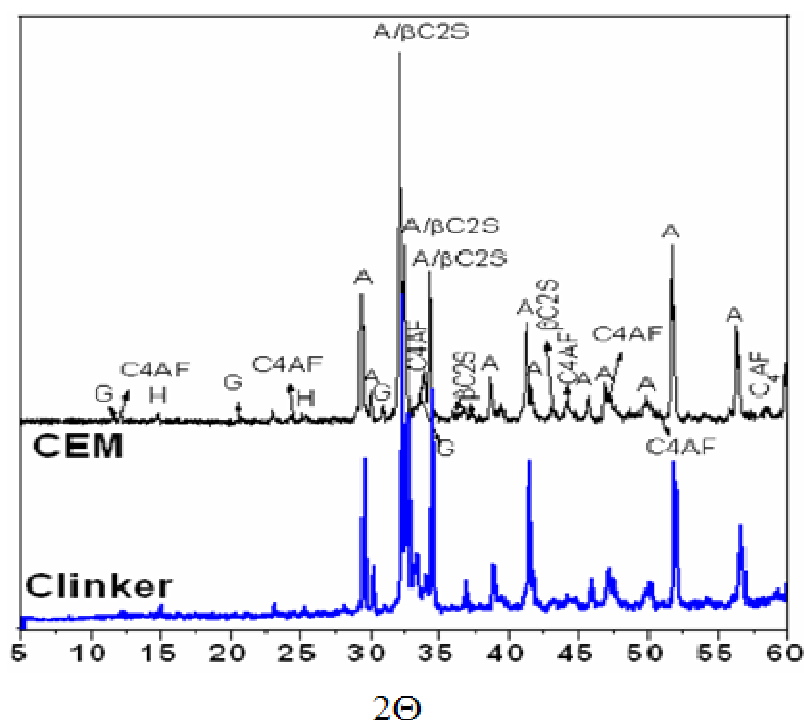


Figura 6.7. Difractogramas de DRX del cemento y del Clínter. A (Alita); βC_2S (Belita); C_4AF (Fase Ferrítica); C_3A (Aluminato tricálcico); G (Yeso); H (hemihidrato).

Esta diferencia radica en la aparición del pico correspondiente a la fase yeso en la muestra de cemento. Este pico lógicamente no aparece en la muestra de clínter. Este yeso se le añade para realizar funciones de retardante del fraguado, como se ha comentado con anterioridad.

Ambos materiales están constituidos por una mezcla de fases cristalinas donde los compuestos mayoritarios son la alita (C_3S), y la belita (C_2S). Además, presentan fases minoritarias típicas como son el aluminato tricálcico (C_3A) y la fase ferrítica (C_4AF).

Para el cálculo de la concentración de estas fases en el cemento Portland, en 1929 Bogue establece las fórmulas, descritas en la tabla 6.2, permitiéndonos el cálculo de los componentes del cemento conociendo el porcentaje de óxidos que contiene. Actualmente estas ecuaciones han sido asumidas como norma por la ASTM (American Standard Test Method), permitiendo una aproximación práctica al comportamiento potencial de cualquier cemento Portland comercial no hidratado.

Tabla 6.2. Formulas de Bogue para el cálculo de las concentraciones de las distintas fases presentes en el cemento.

$$\% \text{ Fase ferrítica } (C_4AF) = 3.04 \cdot Fe_2O_3$$

$$\% \text{ Aluminato tricálcico } (C_3A) = 2.65 \cdot Al_2O_3 - 1.69 \cdot Fe_2O_3$$

$$\% \text{ Alita } (C_3S) = 4.07 \cdot CaO - 7.60 \cdot SiO_2 - 1.43 \cdot Fe_2O_3 - 6.718 \cdot Al_2O_3 - 2.852 \cdot SO_3$$

$$\% \text{ Belita } (C_2S) = 2.86 \cdot SiO_2 - 0.75 \cdot C_3S$$

En la tabla 6.3 se presentan los porcentajes obtenidos usando las ecuaciones mencionadas en la tabla 6.2 y se han comparado con el rango de valores habituales en los cementos comerciales.

Tabla 6.3. Concentración (%) de las principales fases mineralógicas encontradas en la muestra de cemento comercial CEM, y en las diferentes mezclas realizadas, YA, YB, YC; calculas mediante la fórmula de Bogue. Además, se muestran los rangos normales de concentración para cementos Portland comerciales.

Fase	CEM	YA	YB	YC	Rango en cementos comerciales
Alita	51.5	58.2	56.1	51.8	40 – 70
Belita	18.5	17.7	17.8	18.0	2 – 30
Aluminato tricálcio	12.5	8.7	8.0	6.7	5 – 14
Fase ferrítica	7.0	9.2	9.9	11.3	5 – 12

En esta tabla se muestran las concentraciones de las mezclas efectuadas con clinker Portland y diferentes porcentajes de yeso rojo (YR), YA (2.5 % YR), YB (5 % YR) y YC (10 % de YR), están todas dentro del rango normal de concentraciones para los cementos comerciales (Pollard et al., 1991; Mollah et al., 1995). Las mezclas efectuadas se detallan en la tabla 6.4.

Por último, se calculó la granulometría de todas las materias primas utilizadas en este estudio, yeso rojo, tionite, clinker y cemento, figura 6.8, coincidiendo estos valores con la mostrada para los yesos rojos y el tionite en el capítulo 5. Por otra parte, el tamaño de partícula de los aditivos que se añaden al cemento, deben tener tamaños inferiores a 40 micras. En la figura 6.8, para los dos residuos utilizados el porcentaje mayoritario, en torno al 80 % de las partículas, se encuentran por debajo de 40 micras.

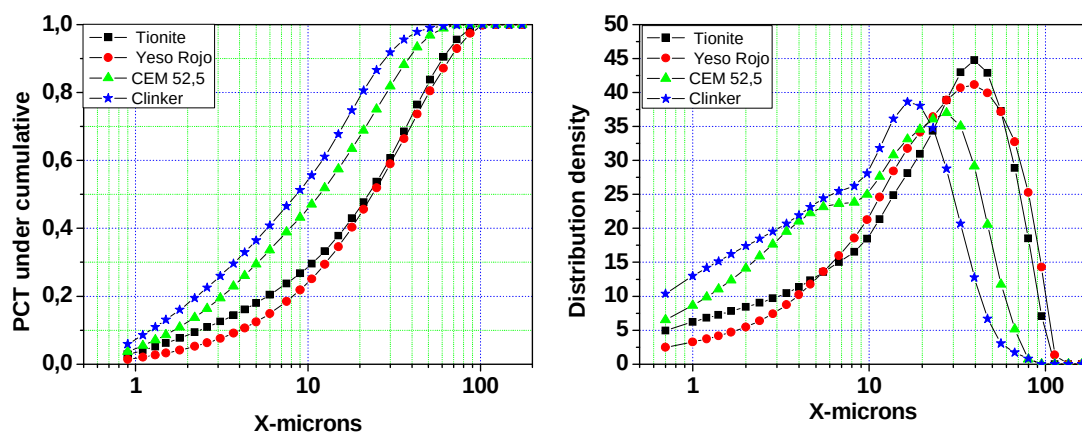


Figura 6.8. Distribución granulométrica de las muestras

6.1.3.2 Elaboración de mezclas.

La valorización de estos residuos se ha llevado a cabo preparando diferentes mezclas de cemento Portland con tionite y de clinker con yeso rojo, mostrados en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Mezclas cementantes ensayadas.

Código	Material Cementante (%)			
	CEM I, 52.5 N/SR	Clinker	Yeso rojo	Tionite
CEM	100	-	-	-
Clink	-	100	-	-
YA	-	97.5	2.5	-
YB	-	95	5	-
YC	-	90	10	-
TA	97.5	-	-	2.5
TB	95	-	-	5
TC	90	-	-	10

Para una correcta homogenización de las mezclas estas estuvieron en una turbula¹⁰ homogeneizadora durante una hora. Se elaboraron mezclas cemento-tionite en diversas proporciones (97.5-2.5 %; 95-5 %; 90-10 %), así como mezclas clinker-yeso rojo (97.5-2.5 %; 95-5 %; 90-10 %). El cemento y el clinker utilizado para elaborar estas mezclas son materiales comerciales considerados como materiales de referencia.

6.1.3.3. Ensayos de consistencia normal.

Una vez realizadas las mezclas de materiales en seco, se determinó la relación agua/cemento¹¹ (a/c) en pasta (cemento + agua) necesaria para obtener una consistencia normal de acuerdo al procedimiento descrito en las norma EN 196-3 en el apartado “*Ensayo de Consistencia Normal*”. Para ello se empleó el aparato de Vicat equipado con una sonda de un diámetro de 10 mm. Se fabricaron un conjunto de pastas de cemento con diferente relación a/c. La relación a/c correspondiente a una penetración de la sonda de 34 mm, es considerada como la demanda de agua.

Para los morteros (arena y cemento mezclados en proporción 3:1), la relación a/c se determina aplicando la norma UNE 83-811-92. “*Morteros. Método de ensayo. Morteros frescos. Determinación de la consistencia. Mesa de sacudidas (Método de*

¹⁰ Túrbula: Mezclador-agitador al que se le imprime movimiento tridimensional, generando fuertes turbulencias en su interior, para así aumentar la eficiencia y acortar el tiempo de mezclado.

¹¹ El cociente entre la cantidad de agua de amasado y la de cemento (Ley de Abrams, 1919), es lo que se conoce como relación Agua/Cemento (A/C) y es el factor de mayor importancia en la resistencia del hormigón.

referencia)". En este ensayo se utiliza un molde tronco-cónico y una mesa de sacudidas, como los mostrados en la figura 6.9, permitiendo medir el escurrimiento del mortero fresco en función de la relación a/c dándose como buena aquella que da lugar a valores de escurrimiento entre 105 ± 5 mm.

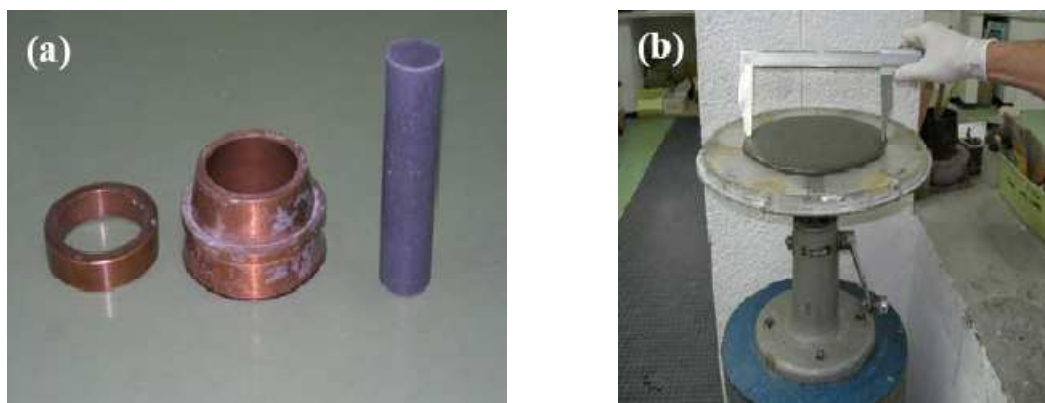


Figura 6.9. (a) Molde, tolva y pistón. (b) Mesa de sacudidas.

En primer lugar se determinó el agua necesaria para que todas y cada una de las mezclas generasen pastas de “consistencia normal”; o “escurrimiento normal” en el caso de morteros. Las ratios “agua/material cementante” obtenidas aparecen en la tabla 6.5.

De acuerdo con los datos no hay diferencia apreciable entre los ratios de los materiales de referencia y los obtenidos para las diferentes mezclas realizadas, tanto para el tionite como para los yesos rojos, quedando en todas las mezclas dentro de la norma.

Tabla 6.5. Relación agua-cemento (a/c) necesaria para la realización de las mezclas.

		Mezclas Cemento /Tionite		
	CEM I 52.5	TA	TB	TC
Pasta	0.27	0.27	0.28	0.28
mortero	0.40	0.50	0.50	0.52
		Mezclas Clinker /Yeso Rojo		
	Clinker	YA	YB	YC
Pasta	0.27	0.29	0.27	0.29
Mortero	-	0.54	0.52	0.52

6.1.3.4. Cálculo del tiempo de fraguado usando agujas de Vicat.

El fraguado de las pastas elaboradas con las mezclas objeto de estudio se determinó según la norma EN 196-3 "Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen".

El aparato de Vicat usado en este ensayo, ver figura 6.10, consta de una aguja de acero de 1.13 mm de diámetro que a intervalos de tiempo convenientemente espaciados, penetra en la pasta en distintas posiciones y a la misma vez se va registrando la longitud de penetración. A tiempo cero la aguja desciende hasta tocar la base del molde. Cuando la distancia entre la aguja y la base es 4 ± 1 mm se considera como el instante en el que se inicia el fraguado. Cuando la aguja solo penetre 0.5 mm en la pasta, el fraguado se considera finalizado.



Figura 6.10. Aparato de Vicat

El fraguado se define como el cambio producido en la consistencia de una pasta de cemento hasta adquirir las propiedades de un sólido, siendo un proceso continuo, se inicia al amasar el cemento con agua y se prolonga durante la etapa de endurecimiento del material. En la tabla 6.6 se presentan los resultados experimentales obtenidos para el inicio y el final del fraguado, así como su duración.

Estos resultados muestran como la adición de tione incrementa ligeramente los tiempos de inicio del fraguado, pero reduce considerablemente la duración del mismo, lo que nos indica que el tione actúa como un inerte. Así, por ejemplo, en la muestra TA (2.5 % TI) y TB (5 % TI), la duración del fraguado es de 43 y 35 minutos respectivamente, reduciendo en un 50 % y 59 % el tiempo de fraguado, si lo comparamos con la muestra de cemento CEM tomado como referencia.

Tabla 6.6. *Tiempos de fraguado (min) para los diferentes materiales cementantes estudiados.*

MUESTRA	Inicio del fraguado	Final del fraguado	Δt
CEM	139	224	85
YA	82	129	47
YB	108	298	190
YC	216	351	135
TA	158	201	43
TB	171	206	35
TC	203	263	60

El yeso rojo se adicionó al clinker Pórtland para obtener las muestras de cemento. En los resultados obtenidos se puede ver como la incorporación de yeso rojo efectivamente incrementa tanto los tiempos de inicio, como final de fraguado y su comportamiento desde el punto de vista del fraguado es similar al observado en una

pasta de cemento Portland. Al incrementar el porcentaje de yeso rojo, aumentan los tiempos de inicio y final de fraguado. No obstante, al igual que ocurre con el tionite, los resultados obtenidos quedan dentro de los valores establecidos en la norma UNE-EN 196-3, y recogidos en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Inicio y final del fraguado para las distintas clases de cementos, recogidos en la norma UNE-EN 196-3. N “resistencia inicial normal” y R “alta resistencia inicial”.

Clases de Resistencias	Tiempos de fraguado	
	Inicial (min)	Final (min)
32.5 N	≥ 75	
32.5 R		
42.5 N	≥ 60	≤ 720
42.5 R		
52.5 N	≥ 45	
52.5 R		

6.1.3.5. Ensayo de estabilidad de volumen en pasta utilizando las agujas de Le Chatelier.

Los ensayos de estabilidad de volumen tienen como objetivo poner de manifiesto los posibles riesgos de expansión que a corto plazo puede presentar un cemento ya fraguado debido a la hidratación de los óxidos de calcio o magnesio libres. Para estudiar este comportamiento el método de ensayo utilizado tanto en España como en el resto de Europa es el de las agujas de Le Chatelier (Norma Europea EN 196-3).

Este ensayo consiste en un pequeño molde cilíndrico abierto por una generatriz y terminado por dos agujas para amplificar la expansión, figura 6.11. Una vez relleno el molde con la pasta de cemento, se mantiene 24 horas en la cámara de humedad. El aumento de la distancia entre las dos puntas de las agujas después de sumergido el molde en agua en ebullición durante tres horas mide la expansión. Según la Instrucción RC-08, la expansión de cualquier tipo de cemento no debe ser superior a 10 milímetros.



Figura 6.11. Agujas de Le Chatelier.

En la tabla 6.8 se presentan los resultados de las muestras ensayadas. Para cada material objeto de estudio se realizan 6 agujas. Las medidas se realizaron en pasta de cemento (medida inicial) y se repitieron al cabo de 24 horas. De ellas, 3 agujas se

introdujeron en agua a 100 °C durante 3 horas y se volvieron a medir, mientras que otras 3 se dejaron en agua durante 7 días. Pasado ese tiempo se volvieron a medir.

Tabla 6.8. Ensayo de expansión (mm) aplicado a las diferentes muestras ensayadas y al cemento comercial tomado como referencia.

Cemento comercial (CEM)						
	S. 1	S. 2	S. 3	S. 4	S. 5	S. 6
Medidas iniciales	17	17	15	16	16	16
Después de 24 horas	17	17	15	16	15	16
3 horas-100 °C	15	15	16	-	-	-
7 días bajo agua	-	-	-	17	15	16
Expansión (mm)	2	2	1	1	0	0
YA (2.5 % yeso rojo)						
	S. 1	S. 2	S. 3	S. 4	S. 5	S. 6
Medidas iniciales	18	18	17	17	17	18
Después de 24 horas	20	21	19	20	19	21
3 horas-100 °C	21	22	20	-	-	-
7 días bajo agua	-	-	-	20	19	21
Expansión (mm)	1	1	1	0	0	0
YB (5 % yeso rojo)						
	S. 1	S. 2	S. 3	S. 4	S. 5	S. 6
Medidas iniciales	18	18	16	18	18	17
Después de 24 horas	25	25	21	25	23	24
3 horas-100 °C	25	26	22	-	-	-
7 días bajo agua	-	-	-	25	23	24
Expansión (mm)	0	1	1	0	0	0
YC (10 % yeso rojo)						
	S. 1	S. 2	S. 3	S. 4	S. 5	S. 6
Medidas iniciales	18	17	18	17	16	16
Después de 24 horas	23	22	23	20	21	20
3 horas-100 °C	24	23	24	-	-	-
7 días bajo agua	-	-	-	20	21	20
Expansión (mm)	1	1	1	0	0	0
TA (2.5 % tionite)						
	S. 1	S. 2	S. 3	S. 4	S. 5	S. 6
Medidas iniciales	17	17	17	17	17	16
Después de 24 horas	17	17	17	17	17	16
3 horas-100 °C	17	17	17	-	-	-
7 días bajo agua	-	-	-	17	17	16
Expansión (mm)	0	0	0	0	0	0
TB (5 % tionite)						
	S. 1	S. 2	S. 3	S. 4	S. 5	S. 6
Medidas iniciales	15	15	17	16	15	17
Después de 24 horas	15	15	17	16	15	17
3 horas-100 °C	16	16	18	-	-	-
7 días bajo agua	-	-	-	16	16	18

Expansión (mm)	1	1	1	0	1	1
TC (10 % tionite)						
	S. 1	S. 2	S. 3	S. 4	S. 5	S. 6
Medidas iniciales	17	17	17	15	17	17
Después de 24 horas	17	17	17	15	18	17
3 horas-100 °C	18	18	18	-	-	-
7 días bajo agua	-	-	-	15	18	17
Expansión (mm)	1	1	1	0	0	0

En relación a la estabilidad de las diferentes muestras ensayadas, la incorporación de tionite al cemento o de yeso rojo al clinker no introducen modificaciones relevantes, comparándolos con el material CEM tomado de referencia, ver datos de la tabla 6.8. Los valores obtenidos en todas las muestras, están muy por debajo del valor máximo, 10 mm admitido por la norma RC-08.

6.1.3.6. Calorimetría de conducción isoterma.

El proceso de hidratación del cemento es un proceso exotérmico. Mediante la técnica de calorimetría de conducción isoterma se puede determinar la velocidad de desprendimiento de calor y el calor total liberado durante la hidratación del cemento. Este estudio se ha desarrollado utilizando un calorímetro de conducción isoterma modelo THERMOMETRIC 3116/3239 TAM Air. En todos los casos como sistema de referencia se utilizó agua destilada. Las condiciones de registro fueron: masa de muestra: 5 gramos; Relación a/c (tabla 6.5); Temperatura de ensayo = 25 ± 0.5 °C.

La hidratación de los cementos se produce por una transición de un estado de alta energía a un estado de baja energía. Este exceso de energía se libera en forma de calor. La mayoría de los cementos (tipo cemento portland) liberan el 50 % de su calor de hidratación en los tres primeros días de hidratación. En la figura 6.13 se presentan las curvas de velocidad de desprendimiento de calor y las curvas de calor total liberado por los materiales estudiados (pasta a 25 °C). Las relaciones agua/cemento utilizadas en cada caso son las que se especifican en la tabla 6.4 determinadas según el ensayo de consistencia normal. En todos los casos se tomó como referencia la curva de hidratación del cemento Portland.

En los resultados obtenidos se aprecia como todos los materiales presentan la curva típica de velocidad de desprendimiento de calor de un cemento Portland. En esta curva se observan varias etapas:

Pre-inducción: Es un proceso extremadamente rápido desarrollado en los primeros minutos de la hidratación dando lugar a un pico muy intenso, siendo en ocasiones difícil de determinar por esta técnica. Este pico se asocia al calor liberado durante los procesos iniciales de humectación e hidratación del óxido de calcio libre

presente en el cemento o a la disolución del material, e incluso a la posible formación de una ettringita¹² primaria.

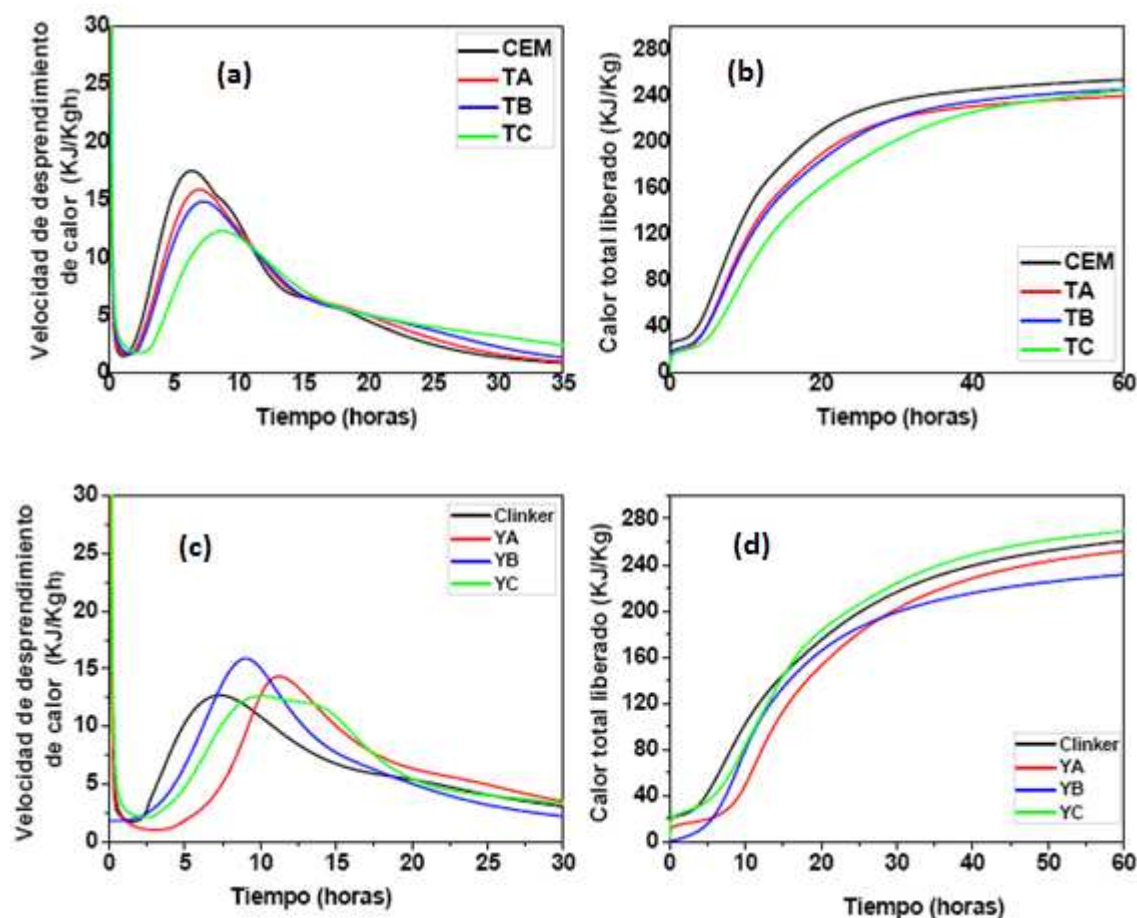


Figura 6.13. Curvas de velocidad de desprendimiento de calor y de calor de hidratación (a) y (b) cemento + tionite, (c) y (d) clinker + yeso rojo.

- **Periodo de inducción:** El pico de preinducción sufre un descenso brusco y es seguido por un período de baja reactividad química y normalmente puede tener una duración de 0.5 a 2.0 horas. Durante esta etapa los iones calcio del cemento van pasando a la disolución hasta alcanzar la saturación del medio.
- **Periodo de aceleración-desaceleración:** Durante este proceso se genera un segundo pico en las curvas de velocidad de desprendimiento de calor, ver figura 6.13. Este pico se asocia a la formación y precipitación del gel C-S-H, principal producto de hidratación del cemento Portland, (Taylor, 1986). Dicho pico aparece entre las 6 y las 10 horas de hidratación y tienen menor intensidad que el primero pero mayor amplitud. Este proceso abarca desde el inicio del segundo pico hasta alcanzar el máximo y se le denomina período de aceleración. A este descenso se le denomina período de desaceleración.

¹² La ettringita es una fase mineral obtenida de la combinación del ión sulfato con el aluminato tricálcico (C_3A) hidratado del cemento.

- **Difusión o periodo de decaimiento:** Finalmente, teniendo en cuenta que los espacios disponibles entre las partículas de cemento son limitados, la velocidad de hidratación del sistema disminuye y el proceso pasa a estar controlado por fenómenos de difusión a través de los productos de hidratación formados.

En todas las curvas de la figura 6.13 a) y c), el inicio del pico de pre-inducción no es detectable, solo la caída del mismo, no obstante se detecta claramente el periodo de inducción y el pico de aceleración-desaceleración.

Tomando la curva del cemento como referencia se aprecia con claridad como la adición de porcentajes de tionite del 2.5 % y 5 % apenas si modifica el periodo de inducción aunque sí origina una disminución de intensidad, así como, un desplazamiento del máximo del pico de aceleración-desaceleración. Este proceso se observa con una mayor claridad cuando se añade un 10 % de tionite. Estas variaciones se pueden asociar a la presencia de tionite, realizando un efecto de dilución formándose una menor cantidad de gel C-S-H y, por tanto, el pico presentará una intensidad menor, lo cual es compatible con la disminución del calor total liberado en la hidratación, figura 6.13 b). Por otro lado, la ausencia de otros picos suplementarios parece indicar la no existencia de reacciones químicas secundarias entre los productos de reacción del cemento y el tionite adicionado.

Respecto a las mezclas de clinker + yeso rojo, los resultados obtenidos muestran como la presencia de yeso incrementa el periodo de inducción de forma clara, disminuye la intensidad y desplaza hacia tiempos mayores el máximo del pico de aceleración-desaceleración. Por otra parte, estas variaciones son mayores al aumentar el contenido de yeso rojo adicionado.

Finalmente, en la tabla 6.9 se resumen los datos cinéticos, valores de velocidad de desprendimiento de calor a los cuales aparece el máximo de dicho segundo pico así como los valores de tiempo correspondientes, el calor total liberado en ese punto y el calor total a 60 horas .

Vemos como la adición de yeso rojo disminuye la velocidad del pico aceleración-deceleración, hasta un valor en la muestra YC de 12.56 kJ/kg·h, un 28 % menos si lo comparamos con el cemento Portland de referencia. Además, retrasa el momento en el que se produce este pico desde la 6.4 horas hasta las 9.95 h de la muestra YC o 11.3 h de la muestra YB. Siendo el calor total desprendido al cabo de las 60 horas en la muestra YC 269.16 kJ/kg, superior al del cemento de referencia 254.3 kJ/kg.

Tabla 6.9. Valores de velocidad (V) de desprendimiento de calor en el pico de aceleración-deceleración, tiempo al que aparece t_v , y calor liberado en dicho pico Q_v , así como el calor total liberado al cabo de 60 horas Q_T , de las muestras ensayadas y referidas a la muestra tomada como referencia CEM.

MUESTRA	Pico de aceleración-deceleración			Calor total después de 60 horas
	$V(\text{kJ/kg}\cdot\text{h})$	$t_v (\text{h})$	$Q_v (\text{Kj/kg})$	$Q_T (\text{kJ/kg})$
Cement	17.60	6.40	86.4	254.3
Clinker	12.50	7.20	71.4	258.3
YA	15.89	9.09	39.4	253.3
YB	14.30	11.30	96.7	231.0
YC	12.56	9.95	84.0	269.2
TA	16.06	6.85	73.0	240.0
TB	14.90	7.23	71.8	247.0
TC	12.40	8.61	67.5	245.0

En cuanto a la adición del tionite, tabla 6.9, en las tres muestras ensayadas la velocidad del pico está por debajo de la muestra del cemento Portland y presentan valores similares a las obtenidas para YA, YB, YC. Aunque de forma no excesivamente elevada, se retrasa también el momento de obtención de dicho pico. Por último, la cantidad de calor desprendida disminuye para todas las muestras ensayadas. Así por ejemplo, la muestra TA con 240.0 kJ/kg es un 6 % menor que la correspondiente al cemento de referencia.

6.1.3.7. Resistencias mecánicas en morteros.

Se calcularon los valores de resistencia a flexión y compresión a edades de 2 y 28 días en probetas de mortero de 40 x 40 x 160 mm según la norma UNE-EN 196-1 "Métodos de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas". Los morteros presentan una relación arena/material cementante de 3/1. En la elaboración de los morteros se utilizó como árido, arena silíceá normalizada CEN EN 196-1 del Instituto Eduardo Torroja. Esta arena presenta un contenido en SiO_2 en torno al 99 % en masa.

En primer lugar, se determinó la resistencia a flexión utilizando el método de carga concentrada y centrada. Posteriormente, las porciones de los prismas rotos a flexión se ensayaron a compresión sobre las caras laterales de moldeo sobre una superficie de 40 mm x 40 mm, como se observa en la figura 6.12.

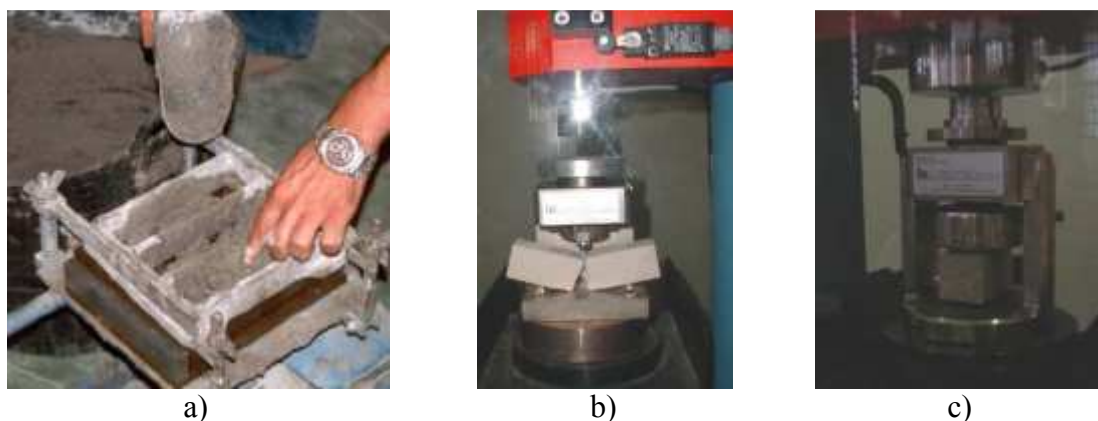


Figura 6.12. Fabricación de probetas y dispositivo de ensayo. a) Molde para fabricación de probetas, b) Ensayo a flexión en probetas de morteros y c) ensayo a compresión en probetas de mortero.

Los valores de las resistencias finales, tanto a flexión como a compresión, se determinaron tras el análisis estadístico aplicado sobre una serie de 3 prismas, pertenecientes a un mismo molde y a una misma amasada. La prensa utilizada en ambos casos es una IBERTEST (Autotest –200/10-SW) de acuerdo a la norma EN 196-1. Los valores de resistencia a diferentes edades para las distintas clases resistentes recogidas en la normativa RC-08, se muestran en la tabla 6.7. Las resistencias mecánicas tanto a flexión como a compresión se determinaron sobre probetas prismáticas de mortero (4 x 4 x 16 cm). A continuación, en la tabla 6.10 se muestran los valores numéricos de resistencia mecánica obtenidos.

Tabla 6.10. Valores de resistencia mecánica a flexión y a compresión (N/mm^2).

Composición		Resistencias a Flexión		Resistencias a Compresión	
		2 días	28 días	2 días	28 días
Cemento/ tionite	Cemento	6.8 ± 0.3	10.1 ± 1.2	34.4 ± 0.4	61.3 ± 1.1
	TA	6.8 ± 0.1	9.8 ± 0.6	38.1 ± 1.4	55.3 ± 1.9
	TB	6.7 ± 0.3	9.0 ± 0.3	34.8 ± 0.9	55.9 ± 1.3
	TC	4.8 ± 0.3	8.0 ± 0.2	24.2 ± 0.8	45.5 ± 1.0
Clinker /Yeso Rojo	YA	4.2 ± 0.2	9.8 ± 0.6	17.8 ± 0.3	51.7 ± 0.6
	YB	5.4 ± 0.3	8.2 ± 2.7	23.1 ± 0.3	57.9 ± 0.9
	YC	7.6 ± 0.8	10.8 ± 0.8	31.5 ± 0.8	59.6 ± 1.5

En estos valores podemos ver como la adición de pequeñas cantidades de tionite al cemento (2.5 y 5 %) modifica ligeramente los valores de resistencia mecánica tanto a flexión como a compresión. En concreto, a 2 días la adición de un 2.5 % de tionite no afecta a la resistencia a flexión y la resistencia a compresión ve aumentado su valor un 10 % aproximadamente. A 28 días, a pesar de disminuir ligeramente, no afecta las

características específicas de lo que debe ser un cemento de la categoría resistente 52.5 R, como se puede deducir de los datos de la tabla 6.11.

Tabla 6.11. Valores de resistencia a compresión dados en la norma UNE-EN 197-1:00, para las diferentes clases de cementos.

Clase resistente	Resistencia a compresión N/mm ²			
	Resistencia inicial		Resistencia normal	
	2 días	7 días	28 días	
32.5 N	-	≥ 16.0	≥ 32.5	≤ 52.5
32.5 R	≥ 10.0	-		
42.5 N	≥ 10.0	-	≥ 42.5	≤ 62.5
42.5 R	≥ 20.0	-		
52.5 N	≥ 20.0	-	≥ 52.5	-
52.5 R	≥ 30.0	-		

Este incremento en la resistencia a edades cortas (2 días), puede ser positivo en la industria de prefabricados, se podrían desmoldar antes de las 48 horas. Por otra parte, un porcentaje mayor 10 % (TC), supone una caída importante en los valores de resistencia mecánica principalmente a 28 días (Katyal et al.,1999 a) y b); Potgieter et al.,2002).

Respecto a las pastas obtenidas mezclando el yeso rojo al clinker, este material parece tener un efecto beneficioso sobre el desarrollo mecánico del producto final; según aumenta la cantidad de yeso rojo incorporado aumentan las resistencias mecánicas. Así con un 10 % de yeso rojo (YC) obtenemos valores de resistencia mecánica muy similares a las del cemento utilizado como referencia, y siempre dentro de los límites establecidos en la norma, tabla 6.11. En cuanto a la resistencia a flexión, la muestra YC a 2 días, se incrementa en torno al 17 % respecto al cemento tomado como referencia, y a 28 días es ligeramente superior, tabla 6.10.

También, tiene interés mencionar el contenido en sulfato, expresado como SO₃, el cual se encuentra limitado por la legislación Española (RC-08), para cementos de categoría resistente 52.5, al 4 % en SO₃. Si atendemos a la composición de elementos mayoritarios, para el clinker, tabla 6.2, el contenido en SO₃ es 0.53 %. Por otro lado, el valor calculado en el yeso rojo, mostrado en el capítulo 5 está en torno al 34 %. Por tanto, una adición del 10 % de yeso rojo (YC), el contenido en sulfato total estaría cercano a este valor límite, fijado en la normativa vigente.

6.1.3.8. Retracción al secado en morteros

Para determinar la retracción lineal por secado se realizaron probetas prismáticas de mortero, ensayadas de acuerdo a la norma ASTM C 596-89 "*Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Portland Cement*". Para este ensayo, el mortero se preparó en las mismas condiciones descritas en los ensayos mecánicos. Una vez preparado el mortero, se procede a rellenar el molde que consta de 4 probetas prismáticas de 25.4 x 25.4 x 287 mm. Este molde presenta en el centro de las paredes de 25.4 x 25.4 mm y perpendicularmente a ellas unos cilindros de acero inoxidable de 6 ± 1 mm de diámetro, penetran en el molde por igual y lo suficiente para que la distancia entre los extremos interiores sea de 254 ± 2.5 mm, figura 6.13.

Estas piezas denominadas "índices" quedan incluidas en las probetas al desmoldarlas, y sirven para llevar a cabo las medidas de retracción ó expansión. Los tiempos de ensayo fueron desde 1 días hasta 28 días. La variación de longitud (retracción ó expansión) de cada probeta se calcula, a cada edad de estudio, en tanto por ciento. Los valores de retracción se determinaron aplicando un análisis estadístico a una serie de 4 prismas, pertenecientes a un mismo molde y a un mismo amasado.

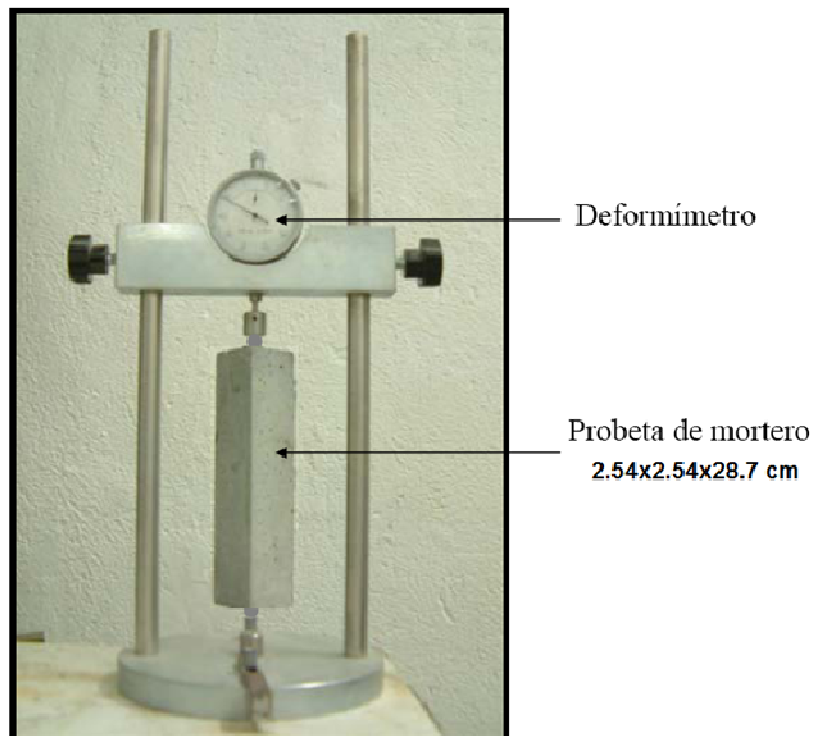


Figura 6.13. Dispositivo para el ensayo de deformación en morteros.

El proceso de retracción está gobernado por el movimiento de humedad dentro del material debido al gradiente existente entre el interior y el exterior de la muestra. La pérdida de agua asociada al avance del secado hacia el interior causa una reducción del volumen de la pasta de cemento, lo cual da lugar al desarrollo de nuevas fisuras. La

retracción por secado de los morteros se determinó sobre probetas prismáticas preparadas según las especificaciones anteriores. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.14, observándose las mayores retracciones en los primeros días de reacción.

Según avanza el tiempo de hidratación las retracciones permanecen casi constantes hasta la edad final de estudio. La adición de tionite, como muestran los resultados, no afectan a la retracción por secado. Según aumenta la adición de yeso rojo al clinker parece mejorar los valores de retracción por secado, según aumenta el contenido de yeso rojo adicionado disminuye la retracción por secado. No obstante, los valores de retracción obtenidos en todos los casos estudiados también están dentro de los límites que establece la norma.

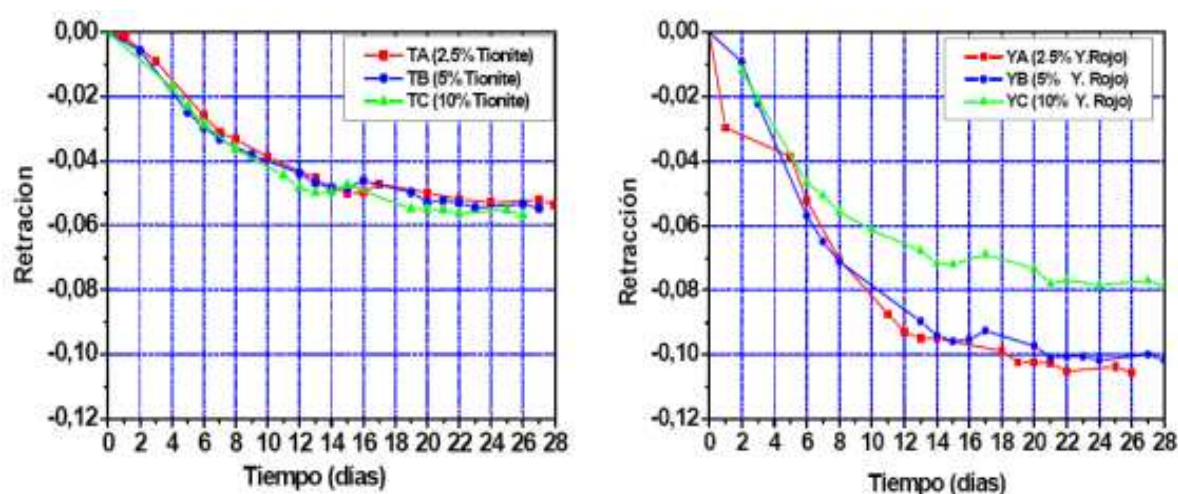


Figura 6.14. Valores de retracción (%) al secado de las muestras a diferentes edades.

6.1.3.9. Caracterización de los productos de reacción por DRX.

La caracterización se hizo en pasta hidratada a los 28 días con diferentes porcentajes de tionite y de yeso rojo, figura 6.15. Al comparar estos difractogramas con los de los materiales anhidros (figura 6.7), como consecuencia de las reacciones de hidratación de los diferentes cementos ensayados, los picos asociados a la presencia de alita disminuyen de intensidad y aparecen picos nuevos asociados a la formación de portlandita¹³ y de ettringita.

La presencia de ettringita se detecta en los difractogramas de las mezclas de cemento con tionite, así como en la mezcla YC (clinker con 10 % de yeso rojo). En las mezclas con menos contenido de yeso rojo (YA con un 2.5 % e YB con un 5 %) apenas si se detecta dicha señal, probablemente debido a la baja proporción de sulfatos. La ettringita se forma como consecuencia de la reacción del aluminato tricálcico, C_3A , con

¹³ Se forma por la hidratación de las fases de silicato (C_3S y C_2S).

los sulfatos. Por otro lado, el yeso adicionado al clinker reacciona como lo haría un yeso convencional, así lo indican los resultados obtenidos.

Respecto a la adición de tionite al cemento, en los difractogramas se observan la presencia de unos picos asociados a la fase mineral rutilo, la principal fase cristalina presente en el tionite, como ya se vio en el capítulo 5. La intensidad de este pico, lógicamente aumenta con la cantidad de tionite añadido; es decir, dicho compuesto actúa como un inerte, no dando lugar a la formación de fases cristalinas nuevas, figura 6.15.

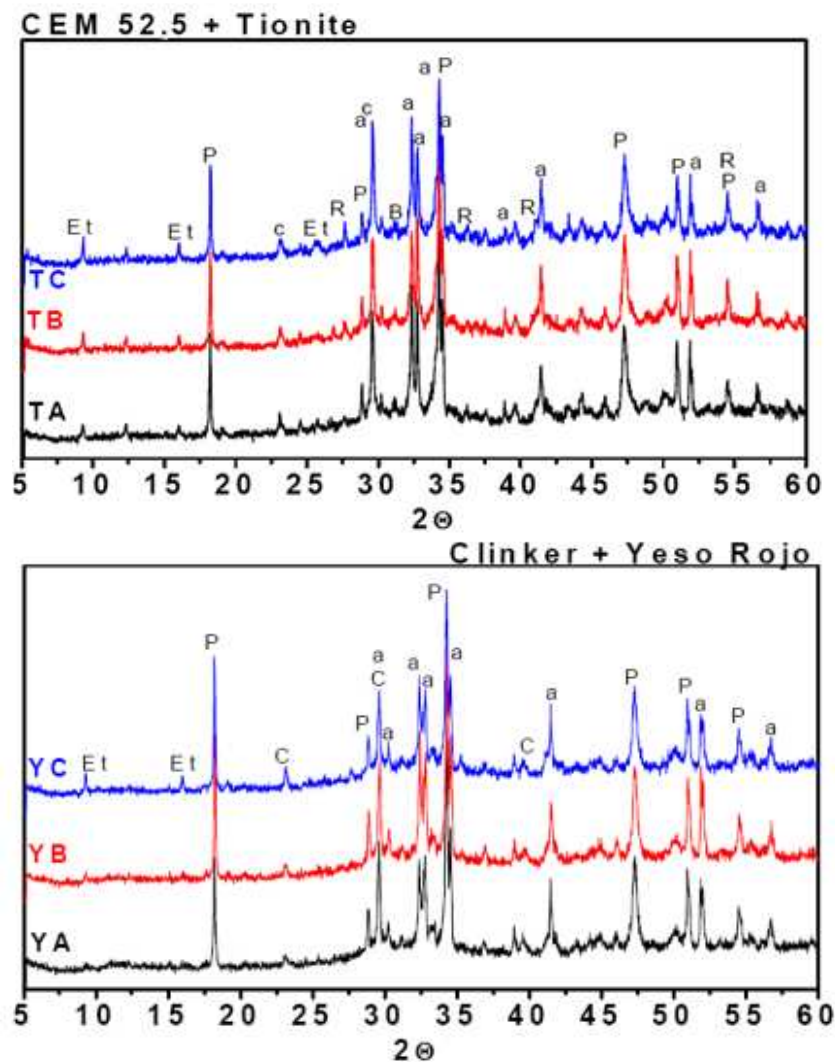


Figura 6.15. Espectros de difracción de las distintas mezclas ensayadas. Leyenda: a (alita); P (Portlandita); Et (Ettringita); C (calcita); R (rutilo).

6.1.3.10. Caracterización micro estructural por BSEM/EDX.

Para determinar cómo se incorpora el tionite y el yeso rojo a la matriz cementante se realizó un estudio por BSEM de las muestras TC y YC, son las que incorporan un mayor porcentaje tanto de tionite (10%) como de Yeso Rojo (10%)

respectivamente. Esta técnica nos permite obtener información sobre las distintas fases que forman el material distinguiendo entre diferentes tonos de gris (los elementos más pesados aparecen de color más claro). Por tanto, la presencia de titanio o de hierro aparece de color blanco siendo muy fácil diferenciarlos del resto de los elementos constituyentes de la matriz, que muestran diferentes tonos de color gris.

En la figura 6.16 se presenta una fotografía por BSEM de la estructura de la muestra TC después de 28 días sumergida en la disolución de agua desionizada. Esta fotografía muestra claramente como las partículas de tionite (punto 2) se encuentran atrapadas en la matriz de cemento.

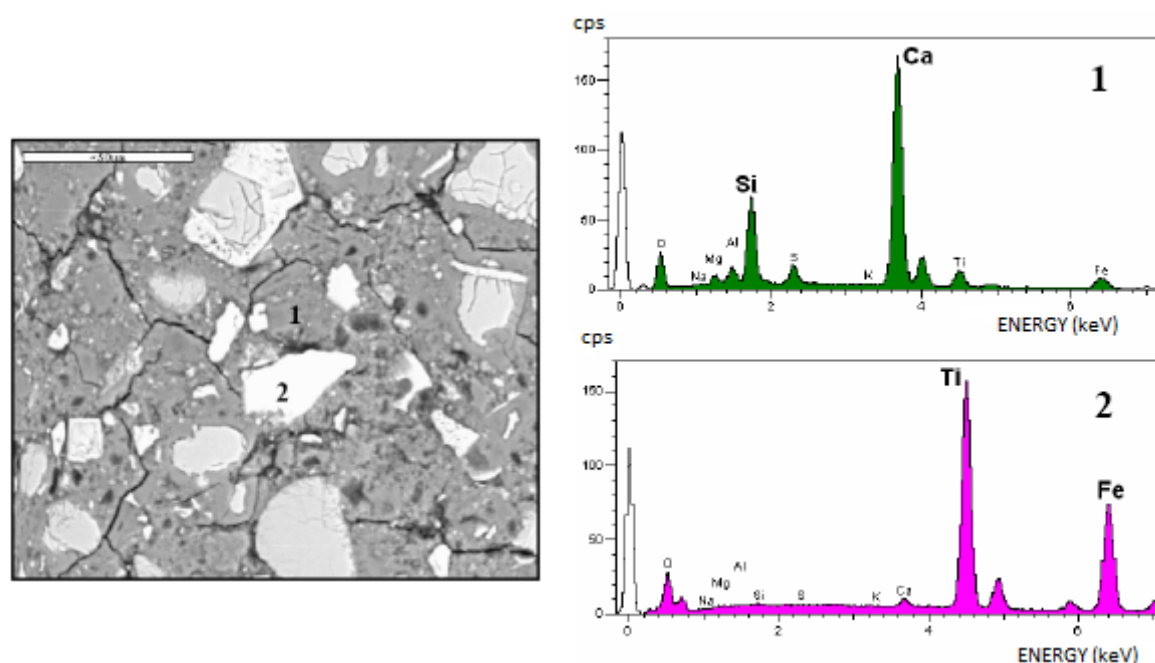


Figura. 6.16. Material TC (CEM+10% tionite) sumergido 28 días en agua desionizada

No se aprecia la formación de compuestos nuevos, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX. En lo que respecta a la composición de la matriz cementante, punto 1, aparece la composición típica de una pasta de cemento portland con relaciones $\text{Ca/Si} = 2.18 \pm 0.10$.

En la figura 6.17 se presenta esta misma muestra pero tras 28 días de estar sumergida en una disolución de HCl al 1%. En este ensayo se observan resultados similares a cuando la matriz está sumergida en agua. No se detectan cambios relevantes aunque siguen apareciendo una gran cantidad de fisuras en la matriz cementante. De nuevo la composición de la matriz (punto 3) presenta un ratio $\text{Ca/Si} = 1.99 \pm 0.10$.

Es interesante observar que después de efectuar este ensayo, se aprecia una leve reacción en el borde del grano de las partículas de tionite ocluidas en la matriz

cementante, como se puede ver en el punto 4 de la figura 6.17. El tionite contiene rutilo y de acuerdo con la explicación dada en la descripción del proceso industrial, capítulo 2, este mineral no es atacado por el ácido sulfúrico empleado en la industria de producción de dióxido de titanio en Huelva. Sin embargo, en el proceso “vía cloruro” la materia prima utilizada para la obtención de pigmento, es precisamente rutilo, por tanto no es de extrañar que al introducir la matriz cementante en ácido clorhídrico, el mineral de rutilo se vea atacado.

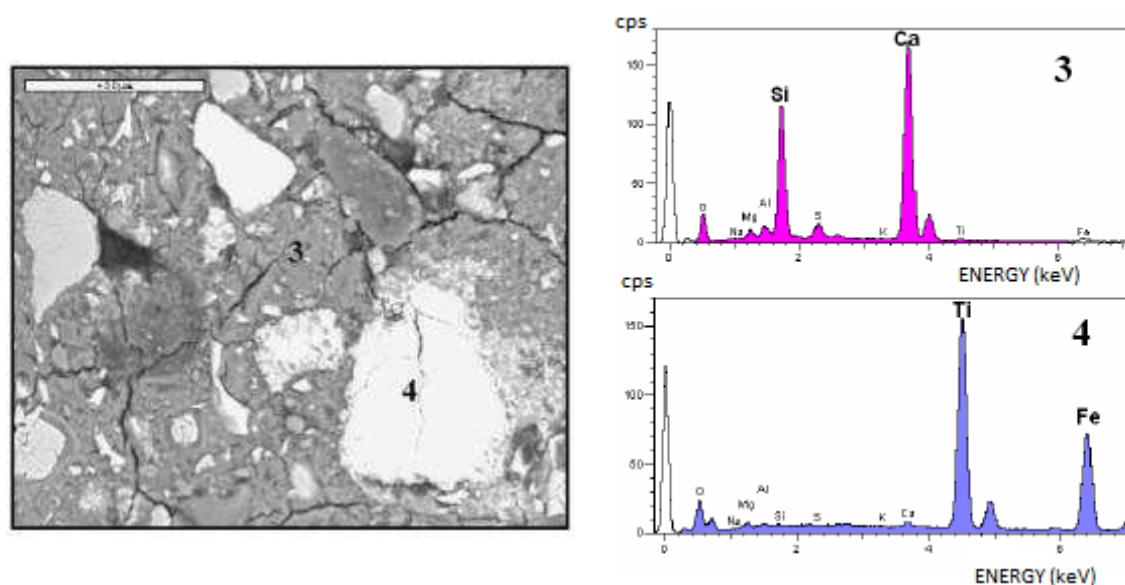


Figura. 6.17. Material TC (CEM+10% Tionite) inversa en HCl durante 28 días.

En definitiva, los resultados nos indican que el tionite no reacciona con la matriz cementante. Además, el tamaño de partículas es lo suficientemente grande para quedar atrapadas en la matriz como si se tratase de un material inerte tipo árido, por tanto no aparecen fases nuevas en las mezclas ensayadas.

Respecto a la adición de yeso rojo, los resultados obtenidos por BSEM, figura 6.18, muestran que el yeso como tal, pues no se detecta la presencia de partículas correspondientes al sulfato cálcico. La matriz cementante (punto 6) muestra de nuevo la composición típica de un gel C-S-H (Ca/Si ratio= 2.20 ± 0.10).

Las partículas detectadas en esta matriz de color claro más intenso están formadas principalmente por hierro (punto 5) y/o titanio más hierro (punto 7). La cantidad de este tipo de partículas observadas es menor que en las matrices anteriores, TC. Además, en general, presentan un tamaño de partícula menor. Es decir el yeso rojo reacciona con la matriz cementante y las partículas ricas en Fe y Ti contenidas en el yeso rojo, quedan atrapadas en la matriz.

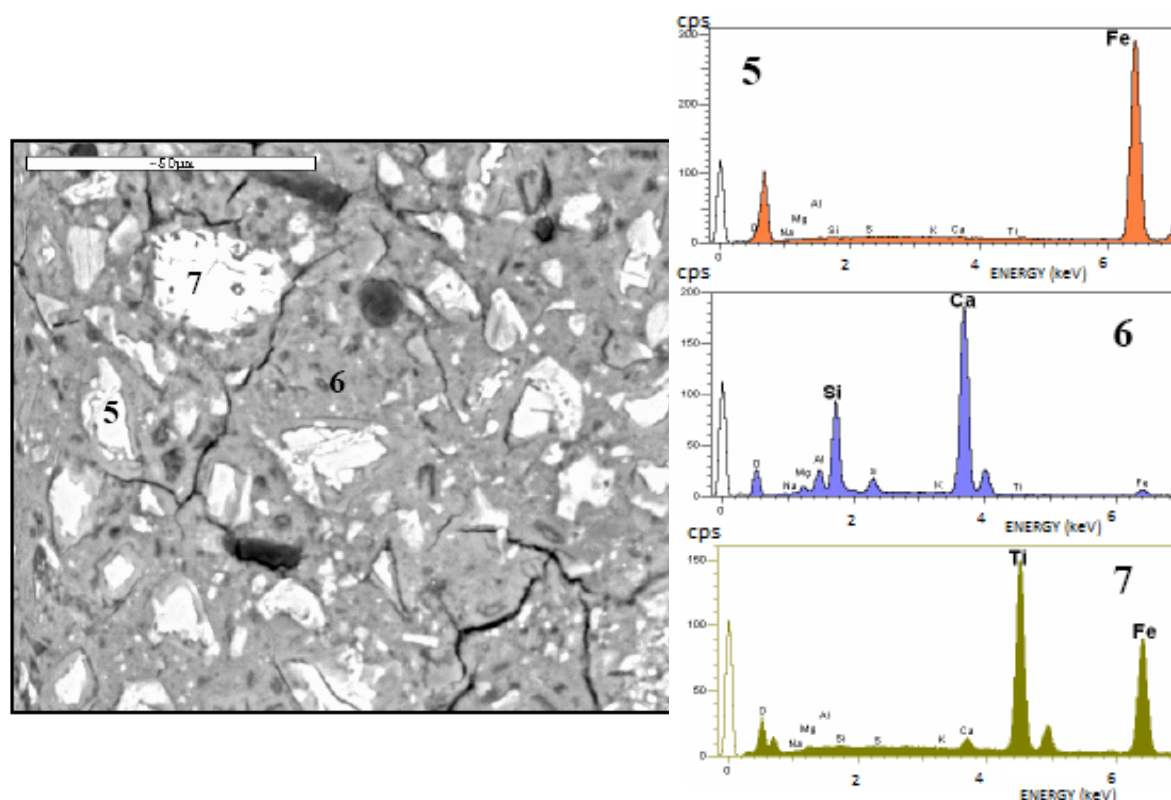


Figura 6.18. Material YC (clinker+10 yeso rojo) sumergido en agua destilada durante 28 días.

6.1.4 IMPLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

Por último, para comprobar la movilidad desde el punto de vista químico de los diferentes elementos trazas en las muestras de cementos ensayadas y del cemento tomado como referencia, se ha realizado el test de lixiviación TCLP. Este tipo de ensayos es importante para la evaluación del posible impacto medioambiental generado por los metales potencialmente peligrosos. A continuación, en la tabla 6.12 se muestran los resultados obtenidos, comparándolos con los valores máximos dados por la norma U.S. EPA, agencia de protección medioambiental de los estados unidos.

Las muestras estudiadas YC y TC han sido aquellas con mayor porcentaje de yeso rojo y tionite, respectivamente. De esta forma, queremos estudiar el comportamiento, a la hora de realizar el lixiviado, de los materiales que tienen un mayor contenido de residuos. Los datos de la tabla 6.12 nos indican que tanto para la muestra YC (clinker + 10 % YR), como para la TC (CEM + 10 % TI) no se observa un incremento para ninguno de los metales analizados, en comparación con el cemento tomado como referencia CEM. Por otra parte, los valores obtenidos están muy por debajo de los límites dados por USEPA.

Con objeto de corroborar lo obtenido en el apartado anterior 6.1.3 por microscopía electrónica de barrido (MEB), se han analizado las concentraciones de hierro

y titanio presentes en el lixiviado. Aunque los valores correspondientes al titanio están alrededor de 3 µg/kg, las concentraciones del hierro están por debajo 1 µg/kg. Estos datos vienen a corroborar lo indicado en el apartado anterior, las impurezas mayoritarias del tionite y de los yesos rojos, hierro y titanio, quedan atrapadas en la matriz cementante impidiendo su lixiviación.

Tabla 6.12. Resultados de lixiviación (µg/l) obtenidos por el test TCLP para las muestras de Clinker+10 % YR (YC) y CEM+10 % TI (TC). Valores límites dados en la norma U.S. EPA.

	YC	TC	CEM	U.S. EPA
Be	12	12	12	-
Sc	5.6	5.5	7.3	-
V	24	14	89	-
Cr	82	70	89	5000
As	1.9	2.7	1.1	5000
Se	13	22	16	1000
Cd	<1	<1	<1	1000
Ba	235	330	317	100000
Pb	24	8.8	8.8	5000
Ti	3.2	2.7	<1	-
Fe	<1	<1	<1	-

Por otra parte, la Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio del 2003, por la que modifica la directiva 76/769/CEE del Consejo respecto a la limitación de la comercialización, uso y puesta en el mercado de cementos y derivados del mismo conteniendo, una vez hidratados, más del 0.0002 % (2 mg/kg) de cromo hexavalente soluble en agua, determinado como porcentaje en masa de cemento seco. El objeto de esta legislación es minimizar la posible aparición de dermatitis alérgica por contacto debida al cromo VI soluble en agua, que puede presentarse debido al uso de cemento o de preparados que contienen cemento.

Atendiendo a los resultados obtenidos en la tabla 6.12, para el test de lixiviación se han tomado un factor 20 de dilución, podemos calcular la cantidad de cromo referido a la muestra de cemento seco. En el caso de YC se obtiene un contenido en cromo total de 1.6 mg/kg, y en la muestra TC el contenido es ligeramente menor, 1.4 mg/kg. En ambos casos, suponiendo la situación más desfavorable; es decir, todo el cromo lixiviado sea cromo VI, los valores obtenidos están por debajo del límite marcado por la normativa, 2 mg/kg, solo para cromo VI.

6.1.5 ESTUDIO RADIOLÓGICO DE MATERIALES

Por último, recordando que estamos tratando residuos de una industria NORM, es necesario realizar un estudio desde el punto de vista radiológico de los nuevos materiales. Para ello se procedió, en primer lugar, al análisis radiológico de las muestras de clinker, yeso rojo y el tionite, además del cálculo del índice “I” y del radio equivalente, tabla 6.13.

Tabla 6.13. Concentración (Bq/kg) de ^{226}Ra , ^{232}Th (^{228}Ra) y ^{40}K , para los materiales empleados. (*) Concentración de ^{228}Ra , radionucleido que genera la exposición por radiación gamma externa.

	Clinker	Yeso rojo	Tionite
^{226}Ra	22 ± 2	9 ± 2	520 ± 30
^{232}Th (^{228}Ra)	17 ± 1	142 ± 11	(*) 2970 ± 170
^{40}K	338 ± 20	16 ± 3	334 ± 20
I	0.27	0.74	16.69
Ra (eq)	72	213	4793

En primer lugar, teniendo en cuenta los valores medios de las concentraciones obtenidas en el apartado de caracterización radiológica para los residuos estudiados, realizada en el capítulo 5, se ha observado un incremento en el ^{228}Ra y ^{40}K para la muestra de lodos. Al mismo tiempo en el ^{226}Ra se produce una disminución en dicha concentración. Para dar una explicación a esta variación, se volvió a medir de nuevo la mezcla de ilmenita y slag usada para obtener las muestras de yeso rojo y tionite, obteniéndose unos valores de 58 ± 4 Bq/kg de ^{226}Ra , 321 ± 22 Bq/kg de ^{232}Th (^{228}Ra) y 21 ± 3 Bq/kg de ^{40}K . Esta diferencia se debe al cambio producido en la materia prima utilizada en el proceso. La recogida de las muestras de tionite y yeso rojo para su valorización, se realizaron aproximadamente un año después del segundo muestreo.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el capítulo 5, la concentración de ^{226}Ra ha disminuido en torno a un 24 %, para el ^{232}Th (^{228}Ra) y para el ^{40}K se ha incrementado la concentración en torno al 17 % y 20 %, respectivamente. Estos porcentajes son, aproximadamente, los mismos observados en la nueva radiometría efectuada al tionite, con un incremento en la concentración de ^{228}Ra de 2584 a 2970 Bq/kg (15 %) y de 40K de 284 a 334 Bq/kg (18 %). En el ^{226}Ra se da una reducción en la concentración de 815 a 520 Bq/kg (36 %). Lo mismo ocurre con el yeso rojo, con aumentos en cuanto a la concentración de ^{232}Th (^{228}Ra) y de ^{40}K en torno al 12 y 30 % respectivamente, y una disminución del 35 % para el ^{226}Ra .

En la tabla 6.13 se muestran los valores estimados del índice de riesgo externo “I”, obtenido aplicando la ecuación [5.2], y el radio equivalente atendiendo a la ecuación [5.3], dadas en el capítulo 5. Con los valores obtenidos para “I”, se puede decir que los yesos rojos se pueden utilizar prácticamente sin restricción para la elaboración de materiales de construcción, al obtener un valor inferior a la unidad, “I” = 0.74. Este hecho lo hace especialmente competitivo frente a co-productos similares producidos por otras industrias NORM; por ejemplo, frente al fosfoyeso generado en la producción de ácido fosfórico, el cual presenta un valor “I” = 3-3.5 (Aguado et al., 2005; Cavalcanti et al., 2008; Más et al., 2009;) por ello es necesario utilizarlo mezclado con otros materiales, para no superar el valor dado en la tabla 5.13 del capítulo 5, 1 mSv/a. Lo mismo ocurre con las cenizas volantes procedentes de las centrales térmicas, que presentan valores del índice “I”, entre 0.22 y 5.2 (Kovler et al., 2002).

Atendiendo a las concentraciones de ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra y ^{40}K medidas en la muestra de lodo, se ha obtenido para este material un “I” = 16.7. Atendiendo al desequilibrio presente entre el ^{232}Th y el ^{228}Ra , ya explicado en el capítulo 5 en el apartado correspondiente al balance de radionucleidos, hemos optado para el cálculo del índice “I”, por escoger la actividad correspondiente al ^{228}Ra .

Así, por tanto, de acuerdo con los comentarios precedentes, la utilización directa en grandes cantidades de tionite quedaría limitada, al ser su índice de riesgo unas 16 veces superior al valor de referencia establecido por la UE. El uso de este residuo como material de construcción debe realizarse una vez se haya evaluado desde el punto de vista radiológico cada aplicación concreta. Por ello, la proporción en la que podría ser utilizado para producir un material superficial con uso restringido en la construcción, no debe superar el 30 %, cumpliéndose que $I \leq 6$, y con ello el aumento en la dosis recibida no sea superior a 1 mSv/a, como se recoge en la tabla 5.13, mostrada en el capítulo 5.

Por otra parte, en la tabla 6.14 se hace una estimación para los índices de riesgo externo, “I” y del radio equivalente, para las diferentes muestras realizadas, YA, YB, YC, TA, TB Y TC, atendiendo a la composición de cada una de las mezclas. La concentración correspondiente al cemento se ha tomado la misma medida para el clinker, recordar que el cemento de referencia, utilizado en nuestro estudio está compuesto en un 97 % por clinker.

Para las muestras YA, YB, YC y TA el valor del índice “I” queda por debajo de la unidad, por tanto, estas mezclas se pueden usar sin restricciones y sin suponer un problema desde el punto de vista radiológico. Para la mezcla TB el índice está ligeramente por encima de la unidad, mientras que TC presenta un valor cercano a 2, lo que supone un problema para elementos usados en grandes cantidades, como el cemento.

Tabla 6.14. Estimación del valor “I” y del Ra (eq) para las diferentes mezclas ensayadas en función de su composición.

	YA	YB	YC	TA	TB	TC
CLINKER (%)	97.5	95	90	-	-	-
CEMENTO (%)	-	-	-	97.5	95	90
YESO ROJO (%)	2.5	5	10			
TIONITE (%)	-	-	-	2.5	5	10
I	0.28	0.29	0.32	0.68	1.09	1.91
Ra (eq) (Bq/kg)	75	79	86	190	308	544

Además, atendiendo a la definición realizada en el apartado 5.2.2 del capítulo 5, un segundo parámetro a tener en cuenta en materiales de construcción es el valor de la concentración correspondiente al radio equivalente Ra (eq), expresado en Bq/kg. El valor del radio equivalente, tabla 6.13, para el yeso rojo es claramente inferior, aproximadamente un factor 2, al valor máximo dado para materiales de construcción, 370 Bq/kg. Este dato es inferior a residuos usados en la actualidad en materiales de construcción, como se vio en la tabla 5.13 del capítulo 5, como por ejemplo: el fosfoyeso con un valor de 400 Bq/kg de media para el Ra (eq), las cenizas volantes con 373 Bq/kg y las escorias de alto horno con 384 Bq/kg.

Como era de esperar, el índice para el tionite es muy superior al límite permitido, factor 16, e incluso a residuos usados habitualmente como el fosfoyeso y las cenizas volantes. Al igual que para el cálculo del índice “I”, en la concentración de Ra (eq), en lugar de la concentración del ^{232}Th , debido al desequilibrio existente con el ^{228}Ra , se ha empleado la concentración de éste último por ser un emisor gamma, como ya se explicó con anterioridad.

En cuanto a las mezclas ensayadas, el radio equivalente solo es superior al límite recomendado de 370 Bq/kg (UNSCEAR 1982), en la muestra TC con una concentración de 544 Bq/kg. Para las demás mezclas ensayadas, los valores de concentración de Ra (eq) están por debajo de lo recogido por la normativa para materiales de construcción.

Por último, una vez realizados todos los ensayos descritos y estudiados a fondo los resultados, las principales conclusiones sobre la valorización del tionite y el yeso rojo en la fabricación de pastas y morteros en base cemento Portland, son las siguientes:

1. La adición de tionite al cemento Portland en cantidades no superiores al 5 % retrasa ligeramente el tiempo de fraguado y produce un leve descenso en las resistencias mecánicas tanto a flexión como a compresión. No obstante, los

valores obtenidos están dentro de lo establecido por las normas. La influencia de la adición moderada de dióxido de titanio (en torno al 2 %), se evaluó como positiva al actuar el tionite como un producto reductor de la porosidad, aumentando la dureza y resistencia mecánica a edades tempranas. Por otro lado, a la vista de los resultados podemos decir que el tionite no afecta negativamente a la estabilidad de volumen del material ni a la retracción por secado. Respecto al calor de hidratación, si bien la adición de tionite incrementa ligeramente los tiempos de inducción, disminuye la intensidad del pico de aceleración-deceleración, disminuyendo ligeramente el calor total liberado en función del tiempo. Además, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de la caracterización de las matrices de cemento, podemos indicar que el tionite puede ser fijado físicamente, por encapsulación, en las matrices cementantes sin que exista un posible riesgo de lixiviación del titanio al medio ambiente.

2. El yeso rojo puede ser adicionado al clinker de cemento Portland donde actúa de forma similar al yeso natural, regulando los tiempos de fraguado del cemento, lo cual hace aumentar la resistencia mecánica y disminuir la retracción por secado. Como cabe esperar la presencia de yeso rojo, incrementa los tiempos de inducción, durante el proceso de hidratación, disminuyendo la intensidad del pico de aceleración-deceleración en las curvas de velocidad de desprendimiento de calor. Desde el punto de vista mineralógico y microestructural el yeso rojo reacciona con el C_3A del clinker para formar ettringita, de la misma forma que lo haría un yeso natural. Además, las partículas contaminantes contenidas en este yeso (ricas en Fe y Ti) pueden ser fijadas físicamente en la matriz no constituyendo estos elementos un riesgo de lixiviación hacia el medio ambiente.
3. Desde el punto de vista radiológico los yesos rojos se pueden utilizar prácticamente sin restricción en su proporción y en su cantidad para la elaboración de materiales de construcción, al obtenerse unos valores del índice de riesgo inferior a la unidad. Por el contrario, el uso del tionite como material de construcción, teniendo en cuenta el índice "I" y el Ra (eq), queda muy limitado, en cuanto a su porcentaje en el uso final al que se destine.

6.2 MATERIAL AISLANTE CONTRA EL FUEGO.

La segunda aplicación desarrollada para la valorización de los residuos tionite y yesos rojos, es su posible empleo como material aislante del fuego en paredes, o como relleno de paneles cortafuegos.

Se ha encontrado en la literatura un artículo interesante e ilustrativo de la mezcla de tionite con cenizas volantes, procedentes de la combustión del carbón de las centrales eléctricas, para producir un material resistente a altas temperaturas (Vilches et al., 2003).

Atendiendo a la composición de las placas de “pladur®” comerciales, en torno al 90 – 95 % de sulfato de calcio di-hidratado y como los yesos rojos presentan una composición elevada de este compuesto, nos ha hecho decidírnos por esta nueva aplicación. Por otra parte hemos tenido en cuenta que el sulfato de calcio es un mal conductor del calor. Con esto, la idea desarrollada ha sido construir una serie de placas aislantes de distintos espesores, para usarlas como paneles cortafuegos, con los dos residuos objeto de estudio, yeso rojo y tionite, mezclados con un porcentaje adecuado de vermiculita. La vermiculita es un mineral muy ligero, del grupo de los silicatos de hierro o magnesio hidratados, presentando una densidad baja y una alta resistencia térmica.

6.2.1 LEGISLACIÓN APLICABLE.

En primer lugar, se ha realizado un examen de las distintas normativas y ensayos aplicables a los diferentes materiales resistentes al fuego. Dentro de la legislación necesaria, nos encontramos con dos normas armonizadas y consensuadas a nivel Europeo:

- **UNE-EN 13501-1:2002** “clasificación de la **reacción al fuego** de los materiales de construcción”, a partir de los datos obtenidos en ensayos de reacción al fuego.
- **UNE-EN 13501-2:2002** “clasificación de **resistencia al fuego** de elementos de construcción, excepto cubiertas y sistemas y servicios de ventilación”, para los diferentes elementos y productos de la construcción.

Los ensayos de reacción al fuego tienen como objetivo evaluar la contribución de un material en el inicio, desarrollo y propagación de un incendio. Los ensayos de resistencia al fuego evalúan el comportamiento frente al fuego de los elementos empleados en el ámbito de la construcción, valorando el tiempo durante el cual un elemento sigue cumpliendo la función para la que estaba destinado cuando se desarrolla un incendio.

En la actualidad, las clases de reacción y resistencia al fuego derivadas de las Normas Europeas, UNE-EN 13501-1:2002 y UNE-EN 13501-2:2002, son recogidas por el Código Técnico de la Edificación en nuestro país a partir de la entrada en vigor del RD 110/2008, de 1 de febrero, por el que se modifica el Real Decreto 312/2005, de 18 de marzo, por el que se aprueba la “clasificación de los productos de construcción y de los elementos constructivos en función de sus propiedades de reacción y de resistencia frente

al fuego”. Este Real Decreto aprueba la nueva clasificación europea de los productos de la construcción y de los elementos constructivos en función de sus propiedades de reacción y resistencia al fuego.

6.2.1.1 Reacción al fuego de los materiales

Como se ha comentado con anterioridad, la reacción al fuego es una característica de los productos de construcción e indica su comportamiento y contribución a la propagación de un incendio en el caso de exposición a llama directa.

La filosofía de las denominadas “euroclases”, establece diferentes escenarios de simulación en cuanto a niveles de desarrollo de un incendio real, aplicando para cada uno de ellos, métodos de ensayo representativos. Se contemplan, así, entre otros, las exigencias del uso final del material y el control de la generación de humos y gases inflamables. Dichos escenarios de incendio son los definidos por los diferentes ensayos:

- Pequeño quemador (UNE-EN ISO 11925-2:2002): Simula un ataque de llama de pequeño tamaño sobre los bordes de un material, pretendiendo determinar la velocidad de propagación de la llama y la posible caída de gotas inflamadas.
- Single burning item (UNE-EN ISO 13823:2002): Simula una fase más avanzada del incendio, de manera que el material situado en una esquina del local, es atacado por el fuego. Se evalúan tanto la extensión del fuego como el desprendimiento de calor, los humos y la caída de gotas.
- Bomba calorimétrica (UNE-EN ISO 1716:2002): Determina la cantidad de energía calorífica aportada por un material en caso de incendio.
- Horno de incombustibilidad (UNE-EN ISO 1182:2002): Se evalúa, para una muestra sometida a 750 °C, si emite llamas, pérdida de masa y si aporta energía a esa temperatura.
- Fuente de calor radiante (UNE-EN ISO 9239-1:2002): Pretende evaluar la propagación de una llama horizontal para dirección contraria del viento, en revestimientos de suelos expuestos a un gradiente de flujo de calor radiante.

Para los ensayos de reacción al fuego, las euroclases consideradas son los siguientes: A1, A2, B, C, D, E, F. Estos códigos nos indican la magnitud con que los materiales pueden favorecer al desarrollo de un incendio y se corresponden conceptualmente con las siguientes definiciones:

- **A1:** No Combustible. Sin contribución en grado máximo al fuego.

- **A2:** No Combustible. Sin contribución en grado menor al fuego.
- **B:** Combustible. Contribución muy limitada al fuego.
- **C:** Combustible. Contribución limitada al fuego.
- **D:** Combustible. Contribución media al fuego.
- **E:** Combustible. Contribución alta al fuego.
- **F:** Sin clasificar.

Asimismo, en los ensayos también se deben considerar las clasificaciones adicionales siguientes, son de carácter obligatorio en la mayoría de clases aunque alguna de ellas pueda quedar exenta de clasificación adicional (ver tabla 12). Los conceptos a considerar son:

1. Opacidad de los humos, **s** (smoke) con denominación **s1, s2, s3**, para baja, media o alta opacidad de humos. Incorpora además los conceptos de velocidad de propagación y producción total de humos.
2. Caída de gotas o partículas inflamadas, **d** (drop) con denominación **d0, d1, d2**, para nula, media o alta caída de gotas o partículas inflamadas.

Por último, la clasificación no solo depende del comportamiento ante el fuego de los materiales, sino también de la forma en que éstos se colocan sobre los soportes, los ensayos de un mismo material sobre diferentes aplicaciones finales, pueden dar distintas clasificaciones.

Consecuentemente, los materiales deben clasificarse según su aplicación final. La clasificación de los materiales para paredes y techos irán sin subíndice, para los suelos llevarán el subíndice **FL** (floor) y la de los productos lineales para aislamientos de tuberías llevarán el subíndice **L** (line). Un resumen de lo dicho anteriormente se ve en la tabla 6.15.

Por ejemplo un revestimiento C-s2,d0 indica que colocado en paredes y techos es combustible con contribución limitada al fuego, produce humos de opacidad media y no ocasiona gotas o partículas inflamadas. Otro revestimiento con la clasificación B_{FL} -s1 corresponde a un material que colocado en suelos es combustible con contribución muy limitada al fuego y produce humos de baja opacidad.

Tabla 6.15. Clasificación Europea de reacción al fuego, UNE EN 13501-1:2002.

CLASIFICACIÓN PRINCIPAL	Aplicación final					Contribución al fuego
	Paredes, techos	Suelos	Productos aislamiento tuberías	Combustible		
Combustibilidad	A1	A1 _{FL}	A1 _L	NO	NO	Grado máximo
	A2	A2 _{FL}	A2 _L	NO	NO	Grado menor
	B	B _{FL}	B _L	SI	SI	Muy limitada
	C	C _{FL}	C _L	SI	SI	Limitada
	D	D _{FL}	D _L	SI	SI	Media
	E	E _{FL}	E _L	SI	SI	alta
	F	F _{FL}	F _L	Sin clasificar, sin comportamiento determinado		
Opacidad de humos	Cantidad y velocidad de emisión			Baja	S1	Las clases A1, A1 _{FL} , A1 _L ; E, E _{FL} , E _F y F, F _{FL} , y F _F no se clasifican bajo este concepto
				Media	S2	
				alta	S3	
Caída de gotas o de partículas inflamadas	Sin caída (UNE-EM 13823:2002) en 600 s				d0	Las clases A1, A1 _{FL} , A1 _L ; F, F _{FL} , y F _F no se clasifican bajo este concepto
	Sin caída (UNE-EM 13823:2002) durante más de 10 s				d1	
	Ni d0 ni d1				d2	

6.2.1.2 Resistencia al fuego de los materiales

Los ensayos de resistencia al fuego consisten en la aplicación, sobre los elementos portantes y/o separadores ensayados, de un determinado nivel de acción térmica. La relación que modeliza un incendio totalmente desarrollado en un sector, según se describe en la norma UNE-EN 1363-1:2000, viene dada por la curva normalizada tiempo/temperatura, veremos en detalle más adelante. En este tipo de pruebas, se evalúan características fundamentales de los elementos constructivos como son:

1. Estabilidad o capacidad portante.
2. Ausencia de emisión de gases inflamables por la cara no expuesta al fuego.
3. Estanquidad al paso de llamas o gases calientes.
4. Resistencia térmica suficiente para impedir que se produzcan en la cara no expuesta temperaturas superiores a las establecidas en la mencionada UNE-EN 13501-2:2002.

En los ensayos de resistencia se evalúan características fundamentales de los elementos constructivos tales como:

- Capacidad portante, R (resistance): Se define como la capacidad del elemento constructivo de soportar, durante un periodo de tiempo y sin pérdida de la estabilidad estructural, la exposición al fuego en una o más caras.
- Integridad, E (integrity): Se define como la capacidad de un elemento constructivo con función separadora, para soportar la exposición solamente en una cara, sin existir transmisión del fuego a la cara no expuesta debido al paso de llamas o de gases calientes pudiendo producir la ignición de la superficie no expuesta o de cualquier material adyacente a esa superficie.
- Aislamiento, I (insulation): Se define como la capacidad del elemento constructivo de soportar la exposición al fuego en un solo lado, sin producir transmisión del incendio debido a una transferencia de calor significativa desde el lado expuesto al no expuesto.

Para algunos casos concretos también se contemplan las siguientes clasificaciones con carácter más específico:

- Radiación, W: Es la capacidad de un elemento constructivo para soportar la exposición al fuego en una sola cara, reduciendo la posibilidad de transmisión del fuego debida a una radiación significativa de calor a través del elemento.
- Acción mecánica, M: Es la capacidad de un elemento para soportar impactos.
- Cierre automático, C: Es la aptitud de una puerta o de un cierre de hueco para cerrar automáticamente, compartimentando por tanto una abertura.
- Estanquidad al paso de los humos, S: Es la capacidad de un elemento para reducir o eliminar el paso de gases o del humo de un lado a otro del elemento.
- P o HP: Continuidad de la alimentación eléctrica o de la transmisión de la señal
- Resistencia a la combustión de hollines, G: Es la capacidad del elemento o elementos para resistir los fuegos de hollín, incluye aislamiento y estanquidad.
- Capacidad de protección contra incendios, K: Es la capacidad que tiene un revestimiento de pared o de techo para proporcionar protección frente a la ignición, carbonización y otros daños del material situado detrás del revestimiento, durante el tiempo especificado.

- D: Duración de la estabilidad a temperatura constante.
- DH: Duración de la estabilidad considerando la curva normalizada tiempo-temperatura.
- F: Funcionalidad de los extractores mecánicos de humo y calor.
- B: Funcionalidad de los extractores pasivos de humo y calor.

La escala de tiempo normalizada según la norma UNE-EN 13501-2:2002 es 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos. Con la clasificación europea, las clases se indican de la siguiente forma:

- **R(t)**: tiempo necesario para cumplir la estabilidad al fuego o capacidad portante.
- **RE(t)**: tiempo necesario para mantener la estabilidad y la integridad al paso de las llamas y gases calientes.
- **REI(t)**: tiempo necesario para mantener la estabilidad, la integridad y el aislamiento térmico.

Cuando se quiere clasificar un elemento ensayado, el tiempo resultante se redondea a la hora inferior. Ej.: si la cara exterior del muro demora 220 minutos en alcanzar 140 °C superior a la temperatura inicial, se establece que la resistencia al fuego de ese muro es de 3 horas (REI 180).

En la realización de los ensayos de resistencia al fuego, se emplea un equipo consistente en un horno quemador, donde se coloca el elemento a ensayar (muro, panel, puerta, etc). Las medidas mínimas en muros y paneles son 3.00 m x 3.00 m. Dentro del horno se generan llamas, con quemadores de gas, simulando un incendio. Sobre el muro a ensayar se colocan termopares encargados de medir la temperatura del muro en el lado interior (cara expuesta al fuego) y la del lado exterior (cara no expuesta). Al encender los quemadores, el equipo regula las llamas de forma tal que la temperatura de la cara expuesta siga una curva temperatura/ tiempo predeterminada dada por la ecuación [6.1].

$$T = 20 + 345 \cdot \text{Log}(8 \cdot t + 1) \quad [6.1]$$

Donde “T” es la temperatura interior del horno, en °C y “t” el tiempo transcurrido, en minutos. Además y simultáneamente, se mide la temperatura de la cara no expuesta. Esta ecuación descrita, es el resultado de la observación y análisis de diversos fuegos reales.

El objetivo fundamental del ensayo es medir el tiempo transcurrido desde el encendido de los quemadores, hasta el momento en el que suceda alguna de las alternativas indicadas a continuación:

- El muro se desmorona.
- Se producen fisuras permitiendo el paso de gases desde el interior del horno.
- La temperatura de la superficie de la cara exterior del muro, cara no expuesta, alcanza una temperatura media que supera en 140 °C la temperatura media inicial (T^a ambiente), o bien cuando la temperatura de algún punto de la cara no expuesta sobrepasa los 180 °C.

Una vez se cumple alguna de las opciones anteriores, se interrumpe el ensayo y se mide el tiempo transcurrido. El concepto de resistencia al fuego está relacionado con cuestiones de seguridad tales como “tiempo de evacuación de un edificio”.

6.2.2 ENSAYOS REALIZADOS.

Para llevar a cabo esta segunda aplicación con garantías, uso del tionite y los yesos rojos como material aislante térmico, se han realizado diferentes mezclas en el laboratorio de Física Aplicada. Seguidamente se explica de forma detallada el procedimiento seguido y los ensayos realizados hasta el momento.

En primer lugar, se procedió a la obtención de diferentes placas. Con el objetivo de obtener mezclas de espesores distintos, se fabricaron 2 moldes de hierro, 30 x 20 cm, con diferentes alturas, 2 y 3 cm. A continuación, el siguiente paso fue diseñar estas placas usando los dos residuos objeto de estudio, tionite y yesos rojos, mezclados en algunos casos con vermiculita, tabla 6.16.

La vermiculita es un mineral formado por silicatos de aluminio (entre 38 - 46 % de SiO_2 y entre 10 - 17 % de Al_2O_3), hierro (6 - 17 % Fe_2O_3), magnesio (12 - 35 %) y potasio (K_2O entre 1- 6 %), con 4 moléculas de agua en su estructura cristalina, con una densidad muy baja, entre 60 y 120 kg/m^3 , manteniendo su capacidad de aislamiento entre 200 y 1200 °C. Este material lo hemos empleado con la intención de reducir la densidad de la placa.

De cada una de las mezclas se realizaron un conjunto de cinco placas con dos espesores distintos, 1.8 cm y 2.8 cm. El objetivo perseguido es comprobar la capacidad de aislamiento térmico en función del espesor. En la realización de éstas mezclas se han tenido en cuenta, por un lado las implicaciones radiológicas del tionite, comentadas en el capítulo 5, y por otro lado la cantidad de cada residuo producido en la

fábrica a lo largo del año. Una vez comprobada la estabilidad de dichas placas, estaríamos en disposición de someterlas al ensayo de resistencia.

Tabla 6.16. *Diseño de las diferentes mezclas y la densidad correspondiente a cada una. Donde TI (tionite), YR (yesos rojos) y V (vermiculita).*

	MEZCLAS	DENSIDAD (kg/m ³)
PLACA 1	70 % YR + 10 % TI + 20 % V	580
PLACA 2	80 % YR + 15 % TI + 5 % V	952
PLACA 3	75 % YR + 25 % TI	1180
PLACA 4	65 % YR + 20 % TI + 15 % V	875
PLACA 5	100 % YR	1068

Por último, se realizaron las diferentes muestras amasando las cantidades de tionite, yeso rojo y vermiculita con agua, dadas en la tabla 6.16, vertiendo el contenido en los moldes. A continuación, se procedió al secado de las mismas introduciéndolas en una mufla a una temperatura media de 40 °C. Este procedimiento se ha realizado a esta temperatura con objeto de evitar que el yeso pierda el agua de hidratación.

Al cabo de dos días se procedió al desmolde de la misma, dejándola durante tres días más en el horno para terminar el proceso de secado. Una vez finalizado este tiempo, se observó que presentaba una estructura estable, figura 6.19, además de cierta dureza. Por otra parte, con idea que el gasto energético fuera lo mínimo posible, se dejaron secar al aire, tardando un mes aproximadamente en adquirir la estabilidad necesaria.



Figura 6.19. *Placa aislante.*

Dada la limitación en cuanto a equipos a la hora de realizar los ensayos de reacción y resistencia al fuego, optamos en primer lugar por realizar el análisis de resistencia sobre las diferentes placas que hemos diseñado y ver su comportamiento. Para ello, se procedió a la adquisición de un horno que cumpliera con la curva de temperatura dada en la ecuación [6.1]. En la en la figura 6.20, presentamos la curva teórica y la curva obtenida por el horno, en función del tiempo. Vemos como la curva experimental se ajusta muy bien a la teórica dada por la norma UNE-EN 1363-1.

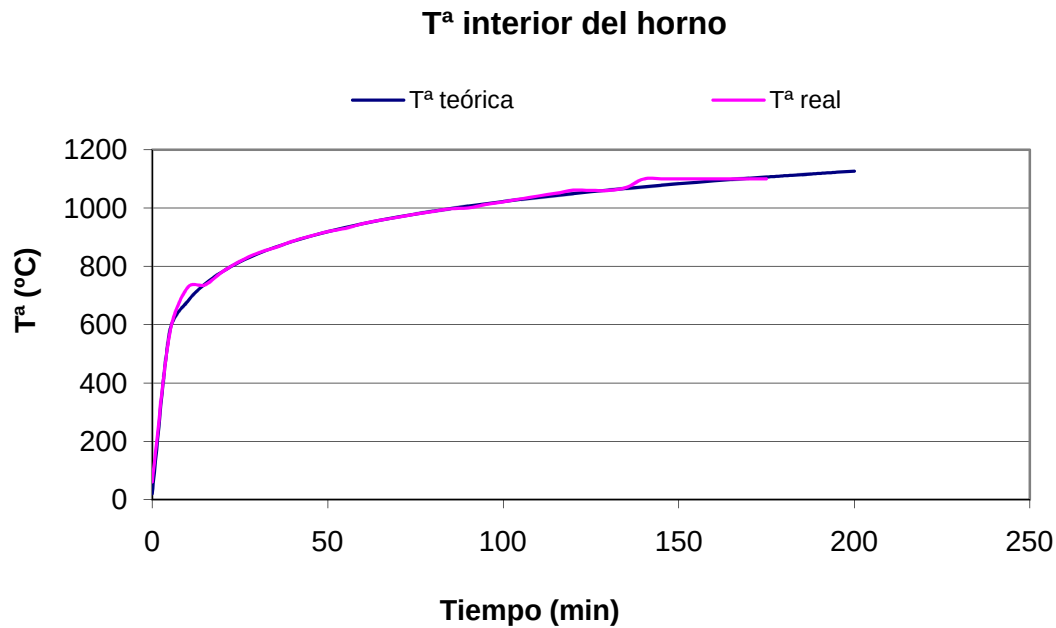


Figura 6.20. Representación gráfica de la variación de temperatura en el interior del horno.

6.2.3 MONTAJE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Una vez desmoldadas las placas y antes de llevar a cabo el ensayo de resistencia al fuego, se pulen convenientemente para eliminar cualquier irregularidad que pudieran presentar sus caras, colocándose a continuación como puerta del horno. Con esto conseguimos medir la temperatura de la cara no expuesta, a la temperatura interior del horno. En la figura 6.21 se muestra el montaje experimental empleado en la medida de la temperatura.



Figura 6.21. Aspecto del montaje experimental antes de comenzar la medida.

La placa no queda bien ajustada, se procedió, por tanto, al sellado de la misma con fibra de vidrio, evitándose de esta manera la pérdida de temperatura en el interior del horno. La medida de la temperatura se ha realizado en tres puntos distintos de la placa con la ayuda de 3 termopares, figura 6.21, obteniéndose la temperatura para toda la superficie, como la media de estos tres valores.

A continuación en la tabla 6.17 se muestran los valores de las temperaturas medias en la cara no expuesta, obtenidos para las placas de espesor 1.8 cm. Los ensayos se han mantenido hasta que la cara no expuesta ha alcanzado aproximadamente los 270 – 280 °C, debido a la propia limitación de los termopares. El ensayo de la placa 1 no se pudo realizar por rotura de la misma debido al alto porcentaje de vermiculita (20 %).

Tabla 6.17. Valores medios de la temperatura (°C), tomados como media en tres puntos distintos de la cara no expuesta, para espesores de 1.8 cm. La incertidumbre asociada a estos valores de temperatura es inferior al 7 % en todos los casos.

Nota: La placa de pladur presenta un espesor 3 mm menor que las demás.

Tiempo (min)	Tª placa 2	Tª placa 3	Tª placa 4	Tª placa 5	Tª Pladur
0	20.6	22.9	23.3	26.3	20.9
2	21.0	23.0	25.6	27.0	32.3
4	28.0	33.0	62.0	36.1	67.6
6	52.5	60.9	83.4	59.9	77.2
8	75.7	75.1	83.3	72.5	80.1
10	79.7	80.6	88.3	81.3	83.4
12	81.8	81.7	105.4	81.5	99.5
14	82.1	83.3	123.4	83.7	118.8
16	87.2	85.1	139.0	87.4	135.8
18	94.2	87.9	175.8	92.2	174.2
20	102.1	101.9	179.2	98.5	234.2
22	108.9	110.0	198.6	102.6	273.4
24	114.5	116.9	230.7	105.6	288.5
26	119.1	121.7	234.9	109.0	293.2
28	123.9	127.1	244.2	111.7	-
30	129.3	134.5	249.6	115.4	-
32	144.5	146.5	251.7	118.4	-
34	168.4	160.8	255.9	123.5	-
36	191.8	193.7	259.2	131.4	-
38	206.8	211.4	262.3	165.0	-
40	215.8	221.9	263.1	181.7	-
42	222.1	230.9	264.5	190.4	-
44	226.3	236.8	264.7	198.5	-
46	229.3	242.3	267.2	202.3	-

48	231.9	244.6	264.8	205.6	-
50	236.0	248.5	266.3	207.1	-
52	237.3	249.3	266.4	208.1	-
54	238.3	252.0	265.6	209.2	-
56	241.7	251.2	269.7	210.2	-
58	244.4	254.3	269.2	211.2	-
60	246.3	255.6	270.3	212.9	-
62	247.6	256.8	270.9	213.5	-
64	247.5	258.5	-	214.1	-
66	249.2	258.7	-	215.5	-
68	250.1	259.9	-	217.0	-
70	250.3	261.7	-	220.5	-
72	250.4	263.0	-	221.3	-
74	251.2	263.3	-	224.8	-
76	251.8	264.3	-	231.4	-
78	253.6	264.4	-	234.9	-
80	253.9	266.1	-	235.7	-
82	254.2	267.6	-	234.7	-
84	254.3	268.8	-	237.2	-
86	257.3	270.2	-	238.8	-
88	257.4	271.6	-	245.1	-
90	258.8	271.8	-	253.0	-
92	260.5	272.8	-	254.3	-
94	262.0	274.9	-	-	-
96	264.0	276.5	-	-	-
98	265.9	280.7	-	-	-

Para visualizar con mayor claridad y analizar los datos de la tabla 6.17, se ha procedido a la representación gráfica de los mismos, ver figura 6.22. Para tiempos pequeños podemos ver como el comportamiento de todas las placas es similar. La placa 2 (5 % V) y la placa 3 (sin vermiculita), presentan unas curvas parecidas hasta llegar a unos 230 °C aproximadamente. A partir de esa temperatura la placa 2 con vermiculita, presenta una pendiente menor. Además, alrededor de 70 °C se obtiene una zona de “plateau”; es decir, temperatura constante durante un cierto tiempo.

En las placas 4 y la de “pladur ®” esta zona es casi inapreciable, en las demás mezclas es más evidente. Esto se debe a la pérdida producida en el yeso rojo del agua presente en la estructura cristalina, el yeso rojo está compuesto mayoritariamente por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este hecho se pondrá de manifiesto con más claridad para espesores mayores.

En la placa 4 (15 % V), vemos como al principio aumenta rápidamente la temperatura de la cara no expuesta y al llegar alrededor de 220 °C la pendiente se suaviza. Por tanto, la vermiculita en proporciones adecuadas, hace aumentar la temperatura más lentamente a partir de cierta temperatura (alrededor de 230 °C). La placa 5 (100 % YR) presenta un comportamiento inicial mejor en comparación con las demás, pero de nuevo al llegar alrededor de 200 °C, la curva comienza a subir con una pendiente mayor que las curvas correspondientes a las mezclas 2 y 3. Este hecho se verá con más detalle en la placa de 2.8 cm.

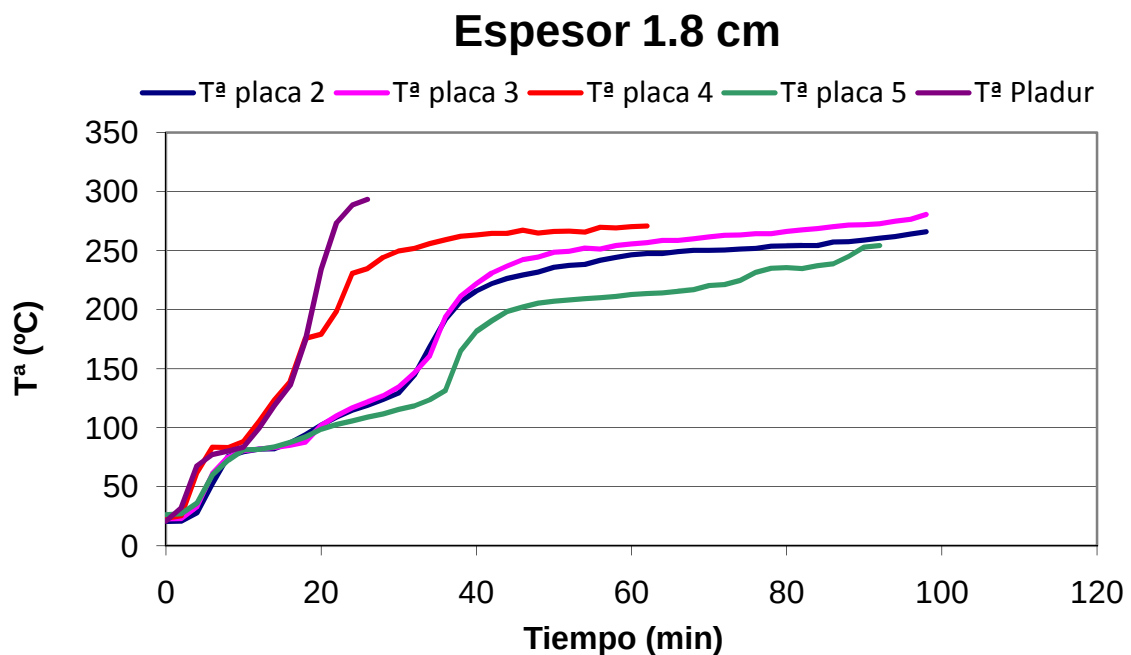


Figura 6.22. Representación de los valores medios de las temperaturas de la cara no expuesta, frente al tiempo. Espesor 1.8 cm.

La placa de “pladur®” tiene un espesor unos 3 mm menor que las demás placas, pero nos ha parecido interesante hacer esta comparación. Es la placa que ha aumentado su temperatura más rápidamente y es la única que se ha roto al enfriarse.

En este punto, una vez realizado este ensayo, podemos realizar una clasificación de las muestras ensayadas. Esta clasificación, aunque está basada en la normativa europea UNE-EN 1363-1:2000, no pretende ser rigurosa y solo la usamos a modo de dato informativo para poder comparar el comportamiento de las diferentes placas estudiadas. De acuerdo con los datos, las placas 2, 3 y 5 se podrían clasificar como REI 30 (más de 30 minutos y menos de 60), tiempo que tarda la cara no expuesta en alcanzar una temperatura de 140 °C superior a la temperatura inicial. Por otra parte las placa 4 y la de “pladur®”, se clasificaría como REI 15. En todos los ensayos realizados no se observó

producción de humos ni rotura de las placas estudiadas. Solo la muestra de “pladur®” se rompió mientras se enfriaba.

De la misma forma se procedió para las placas de espesor 2.8 cm. A continuación, en la tabla 6.18 se muestran los valores de las temperaturas medias en la cara no expuesta, obtenidos para las placas de espesor 2.8 cm.

Tabla 6.18. Valores medios de la temperatura (°C), tomados como media en tres puntos distintos de la cara no expuesta, para espesores de 2.8 cm. La incertidumbre asociada a estos valores de temperatura es inferior al 10 % en todos los casos.

Tiempo (min)	Tª Mezcla 1	Tª Mezcla 2	Tª Mezcla 3	Tª Mezcla 4	Tª Mezcla 5
0	23.8	22.4	23.7	24.3	26.0
2	25.1	23.8	24.2	24.7	26.2
4	40.9	24.5	24.3	24.7	27.5
6	77.0	28.5	28.1	29.7	35.3
8	80.0	36.6	41.5	56.0	52.2
10	78.9	48.5	54.8	70.7	71.4
12	79.5	64.4	65.4	75.7	80.5
14	84.4	71.6	68.6	77.2	82.6
16	92.8	73.4	70.7	76.0	82.5
18	104.0	73.6	70.8	75.6	82.5
20	116.8	76.3	71.2	75.8	82.6
22	131.3	76.3	71.2	76.7	82.6
24	151.8	76.1	71.2	77.2	82.5
26	169.2	76.3	71.6	77.3	82.7
28	205.2	76.8	72.5	77.6	84.6
30	222.4	78.0	73.4	78.7	88.2
32	236.1	79.0	75.0	80.6	92.1
34	245.2	80.1	78.0	86.7	95.7
36	248.6	83.4	81.8	95.9	98.8
38	254.6	88.5	85.5	102.6	101.4
40	258.8	93.8	88.7	108.1	103.5
42	262.0	97.7	91.6	111.6	105.4
44	262.8	103.1	95.2	115.0	107.5
46	263.5	105.5	98.0	119.0	109.1
48	264.3	107.7	99.3	127.5	110.9
50	266.8	109.5	101.8	133.1	112.3
52	269.4	115.1	104.1	145.9	114.7
54	270.0	114.9	106.5	160.8	116.6
56	271.5	116.5	108.9	175.2	119.5
58	272.7	118.9	110.4	178.3	124.1
60	272.0	119.3	112.1	186.3	129.9

62	-	120.9	114.5	194.1	138.4
64	-	120.9	118.4	197.5	149.1
66	-	124.0	131.5	198.7	167.0
68	-	127.7	140.6	200.5	184.2
70	-	138.1	150.4	204.0	192.8
72	-	153.0	155.6	205.1	199.6
74	-	167.8	164.3	208.4	205.1
76	-	176.3	168.9	208.6	209.4
78	-	182.8	172.5	210.3	212.4
80	-	188.4	174.3	209.8	215.7
82	-	191.2	178.2	210.5	218.6
84	-	196.0	180.3	211.1	221.1
86	-	196.9	184.5	210.6	223.8
88	-	200.4	188.1	215.1	225.3
90	-	201.5	190.6	214.6	227.1
92	-	203.0	193.3	215.0	228.8
94	-	204.2	193.5	215.2	229.4
96	-	206.1	196.3	216.3	230.8
98	-	208.2	198.7	218.7	232.1
100	-	209.6	198.8	219.7	234.2
102	-	209.6	202.6	220.8	235.6
104	-	209.5	204.4	222.5	237.2
106	-	211.7	204.6	227.8	238.8
108	-	211.9	205.6	229.3	240.5
110	-	212.0	207.0	230.8	242.6
112	-	213.6	208.6	232.9	245.0
114	-	213.3	209.1	235.0	247.7
116	-	214.2	210.6	237.2	249.4
118	-	215.0	210.1	238.0	251.8
120	-	215.6	210.9	239.6	254.2
122	-	217.0	210.7	238.6	255.8
124	-	217.7	214.8	239.9	258.7
126	-	218.7	213.9	242.4	260.2
128	-	221.1	214.5	242.5	262.2
130	-	220.8	217.0	244.1	264.1
132	-	224.3	219.6	242.8	265.4
134	-	224.3	220.5	243.3	266.7
136	--	225.2	222.5	-	268.0
138	-	225.9	223.1	-	269.2
140	-	227.0	223.6	-	270.3
142	-	229.8	225.4	-	271.2

144	-	225.8	225.0	-	272.5
146	-	229.9	227.2	-	272.9
148	-	231.9	228.2	-	274.2
150	-	232.3	228.1	-	-
152	-	233.2	229.1	-	-
154	-	233.8	230.2	-	-
156	-	234.6	233.7	-	-
158	-	234.9	234.8	-	-
160	-	235.1	237.3	-	-
162	-	235.6	238.4	-	-

De nuevo y con objeto de visualizar con mayor claridad los datos de la tabla 6.18 y, al mismo tiempo, obtener una visión más general del comportamiento de las curvas, se procedió a la representación gráfica de los mismos, ver figura 6.23.

En esta figura representamos la temperatura media de las placas por su cara no expuesta a la curva de temperatura dada por la ecuación [6.1]. Al igual que sucedió con anterioridad con los espesores más pequeños, vemos como alrededor de los 70 °C se produce una estabilización de la temperatura frente al tiempo, debido a la pérdida que se produce en las muestras del agua de hidratación del yeso. En las placas 2, 3 y 4 se observa claramente este comportamiento que se mantiene alrededor de 20-25 minutos.

En la figura 6.23, se aprecia como la placa 1 (20 % vermiculita), presenta peor comportamiento. El alto contenido en vermiculita hace que presente elevada porosidad, además de poca estabilidad, facilitando el paso del calor hacia el exterior. Por ello se produce una subida de temperatura más acusada al inicio. Esta mezcla presenta un valor REI 15.

En el resto de las placas, su comportamiento es parecido, aunque también destaca la placa 4 (15 % vermiculita), entre 40 y 60 minutos experimenta un aumento brusco de temperatura y a partir de 220 °C observamos como la pendiente se suaviza, mejorando incluso el comportamiento de la placa 5 (100 % YR), inicialmente mejor. Teniendo en cuenta los datos mostrados con anterioridad, la mezcla 4 presenta un valor REI 30 y la 5 un REI 60.

Las placas 2 y 3 son las de aparentemente mejor comportamiento, ambas con REI 60. Además, se aprecia como a partir de 220 °C la mezcla 2, 5 % de vermiculita, tiene una pendiente inferior a las demás. Se puede deducir que la vermiculita, en cantidades apropiadas, hace a la placa, más estable en el tiempo frente a la temperatura. Este hecho ya se observó en las placas de 1.8 cm de espesor. Por último, hemos notado que durante

todos los ensayos realizados, no se ha observado la emisión de gases ni rotura de las mismas, durante el ensayo o en el proceso de enfriamiento.

Espesor 2.8 cm

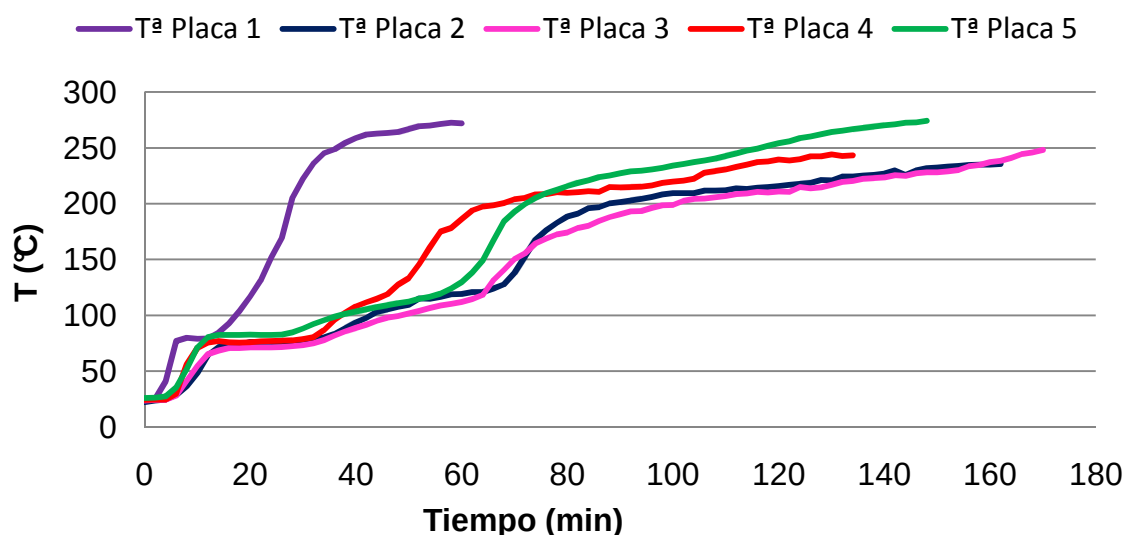


Figura 6.23. Representación de los valores medios de las temperaturas de todas las placas en la cara no expuesta, frente al tiempo. Espesor 2.8 cm.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la pérdida de masa producido en las diferentes placas, recogido en la tabla 6.19. Estos valores, se han obtenido por la diferencia entre la masa de la muestra antes del ensayo y después del mismo, dividido la masa inicial. Para las muestras 2, 3, 4 y 5 se ha tomado la media entre los dos ensayos llevados a cabo con distintos espesores. Para la 1 y la muestra de “pladur ®” se corresponde con el valor obtenido para el ensayo realizado.

Tabla 6.19. Pérdida de masa (%) en las placas estudiadas.

	Placa 1	Placa 2	Placa 3	Placa 4	Placa 5	Pladur
Pérdida masa (%)	17	18	16	19	17	24

La muestra que menos pérdida ha presentado es la 3 (75 % YR y 25 % TI), sin vermiculita y con un porcentaje más elevado de tionite. Por otra parte, la placa 4 y la de “pladur ®”, a pesar de estar menos tiempo en el ensayo, son las que más altas temperaturas han alcanzado y por ello presentan valores más altos. Considerando la placa de “pladur ®” como sulfato de calcio di hidratado, se puede comprobar cómo la pérdida de masa se debe a la pérdida del agua de hidratación. Aunque podemos ver como la pérdida es parecida para las 5 muestras diseñadas, con valores muy similares.

Por último, y para ver el comportamiento de las placas con la misma composición en relación a su espesor, en la figura 6.24 se realiza un análisis comparativo entre las curvas obtenidas para ambos espesores.

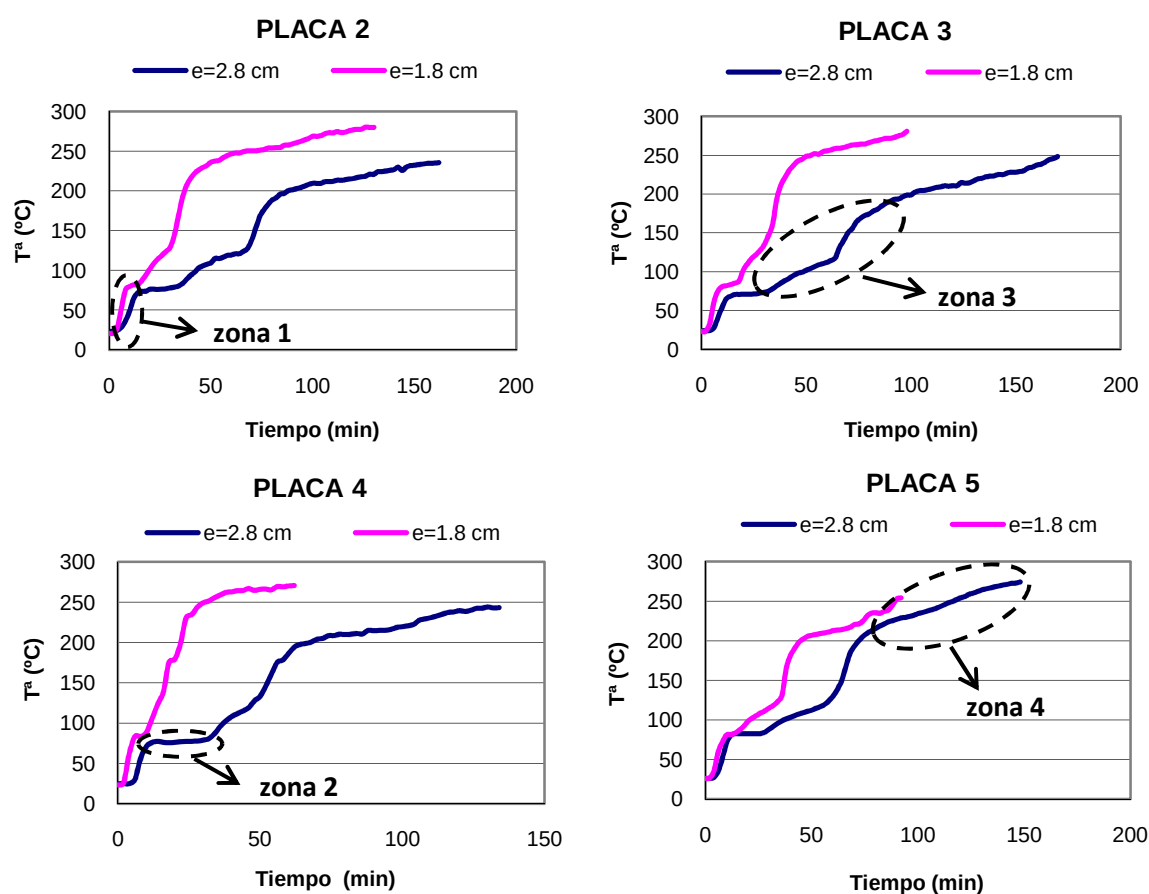


Figura 6.24. Comparativa entre los dos espesores estudiados en las diferentes mezclas ensayadas.

En todas las placas ensayadas, el comportamiento relativo entre los dos espesores es similar. Al principio, en la zona 1 se observa una subida brusca de la temperatura hasta alcanzar los 70 °C. A continuación, en la zona 2, aparece una parte plana notándose más acusada para la placa con espesor mayor. En esta zona se produce la pérdida del agua estructural del yeso, manteniéndose por tanto constante la temperatura durante unos 20 minutos para las placas anchas y entre 6 y 8 minutos para las estrechas. Seguidamente, zona 3, se aprecia una nueva subida, la cual puede separarse en dos etapas. Una primera parte con pendiente más suave, hasta 110 °C y otra más etapa con pendiente más intensa, hasta unos 200 °C. Por último, en la zona 4, se muestra una nueva subida con pendiente similar a la primera parte de la zona 3.

Dentro de la zona 3, tanto en la primera parte como en la segunda, de nuevo, vemos notables diferencias entre las distintas muestras ensayadas. Por ejemplo, en la primera parte de esta zona, el mejor comportamiento se corresponde con la 3 y la 5

presentando pendientes de 1.50 °C/min para ambas, la muestra 2 con una pendiente no excesivamente elevada 1.88 °C/min, por último la placa 4 tiene una pendiente de 3.00 °C/min. En la segunda parte de esta zona, de nuevo, la muestra 3 con una pendiente de 2.04 °C/min es la que mejor se comporta, seguida de la placa 2 con 2.37 °C/min y la 4 y la 5 con 3.46 y 4.50 °C/min, respectivamente.

En la zona 4, a partir de 200 °C se observa algo curioso. La placa 2, con 5 % de vermiculita, presenta menor pendiente con un valor de 0.43 °C/min, mejorando el comportamiento de la 3 con 0.60 °C/min. Hasta ese momento la placa 3, sin vermiculita, se había comportado mejor. Por otra parte las placas 4 y 5 con valores de 0.95 °C/min y 1.11 °C/min respectivamente, se comportan peor a partir de esa temperatura. La mejora de la placa 2 se debe a la presencia de una cantidad moderada de vermiculita, empezando ésta a actuar a partir de los 200 °C, recordemos que mantiene su capacidad de aislamiento entre 200 y 1200 °C, como se ha comentado anteriormente.

Aunque, la adición excesiva de vermiculita puede ser contraproducente, afecta directamente a su estabilidad estructural. Por otra parte, la placa 4 con un 15 % de vermiculita, presenta el segundo peor comportamiento; es decir, podemos afirmar que la adición de una cantidad moderada de vermiculita, en torno al 5 %, mantiene la estabilidad estructural y su resistencia a valores altos de temperatura.

6.2.4. ESTUDIO RADIOLÓGICO DE MATERIALES.

En esta segunda vía de valorización, y recordando de nuevo que estamos tratando residuos de una industria NORM, debemos realizar un estudio desde el punto de vista radiológico de los nuevos materiales. Recordar, atendiendo a los análisis efectuados con anterioridad, como el yeso rojo se puede usar sin restricciones, quedando el uso del tionite limitado debido a su elevado contenido radiológico.

Por ello, la proporción utilizada para producir un material superficial con uso restringido en la construcción, no debe superar el 30 %, cumpliéndose la condición “ $I \leq 6$ ”, con objeto que el aumento en la dosis recibida no sea superior a 1 mSv/a, como se recoge en la tabla 6.20, (R.P.-112).

Tabla 6.20. Límites recomendados por la Unión Europea en 112 Radiation Protection.

Criterio de dosis	0.3 mSv/a	1 mSv/a
Materiales usados en grandes cantidades: hormigón, cemento, etc.	$I \leq 0.5$	$I \leq 1$
Materiales superficiales de uso restringido: azulejos, tableros, etc.	$I \leq 2$	$I \leq 6$

A continuación en la tabla 6.21, se recogen las actividades de ^{226}Ra , ^{232}Th (^{228}Ra) y ^{40}K calculadas para los diferentes materiales utilizados en la fabricación de las distintas mezclas. En esta tabla podemos ver como la vermiculita tiene una concentración elevada de ^{40}K , presentando un índice “I” de 0.68. Así, por tanto su uso no presenta problemas desde el punto de vista radiológico. Por ello, la cantidad utilizada vendrá restringida solo por su comportamiento desde el punto de vista mecánico y técnico. Las concentraciones de los yesos rojos y el tionite están calculadas ya en el apartado anterior dedicado al estudio como aditivo del cemento. Las muestras de ambos residuos se tomaron el mismo día para las dos aplicaciones estudiadas.

Tabla 6.21. Concentración (Bq/kg) de ^{226}Ra , ^{228}Ra y ^{40}K , para los materiales empleados.

	Vermiculita	Yeso rojo	Tionite
^{226}Ra	6.9 ± 0.9	9 ± 2	520 ± 30
$^{232}\text{Th}(*^{228}\text{Ra})$	13 ± 2	142 ± 7	$(*)2970 \pm 170$
^{40}K	1774 ± 108	16 ± 3	334 ± 21
I	0.68	0.74	16.69

Por otra parte, en la tabla 6.22 se hace una estimación para los índices de riesgo externo, “I”, para las diferentes placas realizadas.

Tabla 6.22. Estimación del valor “I” y del Ra (eq) para las diferentes mezclas ensayadas en función de su composición.

	PLACA 1	PLACA 2	PLACA 3	PLACA 4	PLACA 5
VERMICULITA (%)	20	5	-	15	-
YESO ROJO (%)	70	80	75	65	100
TIONITE (%)	10	15	25	20	-
I	2.33	3.13	4.72	3.92	0.74

Para todas las muestras ensayas, el valor del índice “I” es menor a seis, por tanto estas muestras pueden ser usadas como materiales superficiales con uso restringido, como se ha visto en la tabla 6.20. Cabe destacar que la placa 5, dado que su composición es 100 % de yeso rojo, es la que menor valor presenta, “I” de 0.74. Una vez finalizados los primeros ensayos de resistencia al fuego, en esta segunda vía de valorización, hemos visto una serie de resultados, los cuales se pueden catalogar de prometedores. En primer lugar, hemos comprobado que la resistencia mejora con el espesor de la muestra ensayada. En segundo lugar, se ha demostrado como la vermiculita en cantidades adecuadas mejora, a partir de cierta temperatura el comportamiento térmico de las placas ensayadas.

Además, para obtener la catalogación pertinente, se deben hacer ensayos a escala real en laboratorios acreditados para tal cuestión. Por otra parte, habría que

diseñar y llevar a cabo los ensayos de reacción al fuego, y ver si realmente no hay humos que puedan resultar tóxicos, así como la contribución de estos nuevos materiales a la acción del fuego. Por último, desde el punto de vista radiológico, las muestras ensayadas no presentan problemas, atendiendo a lo obtenido y comparados con los valores dados por la UE para materiales de construcción con uso restringido.

Capítulo 7

Resumen y conclusiones

En este capítulo, y a modo de resumen, expondremos las conclusiones más relevantes que hemos obtenido a raíz de los estudios realizados. Los objetivos globales de esta tesis doctoral han sido, por una parte determinar el flujo y el balance de metales mayoritarios y elementos traza más tóxicos en el proceso industrial de obtención de dióxido de titanio y, por otra, la puesta en valor de los residuos obtenidos en dicho proceso.

A continuación se exponen las conclusiones más importantes que se han obtenido en esta memoria de tesis:

1. El objetivo central de esta tesis doctoral ha sido la caracterización y búsqueda de aplicaciones comerciales de dos residuos procedentes de una industria NORM dedicada a la producción de dióxido de titanio, para su utilización como pigmento base de plásticos.

2. Para la consecución del objetivo anterior se realizó una vasta búsqueda bibliográfica, diseñándose a partir de la misma una metodología, o protocolo de actuación, con objeto de conseguir la valorización de estos residuos en las aplicaciones seleccionadas para esta tesis doctoral. Las etapas básicas de esta metodología han sido:
 - Puesta al día del investigador en la problemática y estado actual del problema a resolver a nivel mundial, consultando la bibliografía disponible, informes técnicos etc.
 - Caracterización física y química del residuo; composición mineralógica, granulometría, composición mayoritaria, elementos traza, micromorfología, etc.
 - Caracterización radiactiva, imprescindible para residuos procedentes de industrias NORM.
 - Una vez identificadas y evaluadas las posibles aplicaciones, se desarrollan técnicas para obtener nuevos materiales.
 - Verificar los nuevos materiales y asegurar el cumplimiento de la legislación vigente en función de la aplicación adecuada.
 - Analizar la viabilidad técnica y comercial de los nuevos materiales obtenidos.
3. Para la realización de este estudio se hizo necesario realizar un completo análisis físico-químico empleando diferentes técnicas de medida (FRX, ICP-MS e ICP-OES, DRX, MEB y granulometría por dispersión láser), además de un estudio radiactivo de las diferentes muestras (espectrometría alfa y gamma).
4. El trabajo comenzó en diciembre del 2006 con la realización de un muestreo exhaustivo a través de todo el proceso industrial, tomando muestras representativas de cada una de sus etapas, con el objeto de estudiar el comportamiento, flujos y balances de elementos mayoritarios (Si, Ca, Ti, Mg, Mn, Fe y Al) y elementos traza (V, As, Cr, Zr, Zn, Pb, Cd, Sr, Ni y Co). Para la discusión de estos resultados se han tenido en cuenta las características físicas y químicas de las diferentes muestras en las distintas etapas.
5. En el balance llevado a cabo en el proceso de producción de dióxido de titanio hemos obtenido que el 88 % de este elemento que entra en el proceso asociado a la materia prima se recupera en el producto final. Este porcentaje coincide,

dentro de los márgenes de incertidumbre, con los datos suministrados por la fábrica y cuyo valor se halla en torno al 90 – 92 % de media anual. Para el hierro, otro elemento de interés comercial en la actualidad, la cantidad total de este metal que entra en el proceso asociado a la materia prima y la chatarra se estima en 55000 t/a. Este elemento se distribuye de forma similar entre las dos sales de hierro obtenidas, caparrosa y monohidrato (unas 25000 t/a), y una menor fracción acompaña a los yesos rojos (3000 t/a) y los lodos inatacados (1600 t/a).

6. En enero del 2007 se produjo un cambio sustancial en el proceso industrial, con la inclusión de una nueva materia prima denominada slag, que se añade a la ilmenita en una proporción determinada, 88 % Ilmenita y 12 % slag. Por ello, se hizo necesario diseñar un segundo muestreo en el que se recogieron muestras cada tres días durante dos semanas y media, tanto de las materias primas, como de los sub-productos (co-productos y residuos) generados en el proceso, con el objetivo de comprobar su estabilidad en el tiempo.
7. En el proceso industrial se observa una inyección adicional de ciertos metales respecto a la entrada asociada con la ilmenita, la cual se debe a la chatarra utilizada para la reducción del hierro que entra en el proceso. Así, para el hierro se observa un incremento en torno al 23 % respecto al introducido por la materia prima en el proceso, un 11 % de cobalto y cromo, un 20 % de vanadio y un sorprendente 64 % de cadmio. Especialmente llamativo es el caso del zinc, con un aumento del 177 %, esto es, la chatarra procedente del desguace de automóviles introduce en el proceso una cantidad de zinc superior a la propia materia prima utilizada.
8. En cuanto a la ilmenita, ésta presenta un contenido en hierro y titanio en torno al 40 y 50 % respectivamente, con bajas concentraciones de manganeso, silicio y aluminio. En relación a los elementos traza, se ha observado que las impurezas mayoritarias, en relación a suelos típicos, en la ilmenita son vanadio, zirconio, cromo y torio. Los resultados proporcionados por los análisis mineralógicos muestran un alto grado de heterogeneidad en las cinco muestras de ilmenita analizadas. A partir de la granulometría realizada, se obtiene una distribución de tamaños homogénea, con un máximo en torno a 200 micras.
9. Desde el punto de vista radiológico, la ilmenita es un material enriquecido en radionucleidos de la serie del torio, con una concentración alrededor de 300 Bq/kg de ^{232}Th y descendientes, mientras que para el ^{238}U y descendientes sus concentraciones están alrededor de 120 Bq/kg, estando los radionucleidos de ambas series en equilibrio secular.

10. En lo que respecta a la segunda materia prima, el slag (escoria procedente de ilmenita fundida), la concentración en titanio es superior en un 25 % a la que posee la ilmenita, además de presentar cierto enriquecimiento en magnesio, silicio y aluminio, con una notable disminución en el porcentaje de hierro, lo cual se ha demostrado que se debe al proceso utilizado para su producción. Respecto a los elementos traza, el vanadio y el cromo presentan una concentración tres veces superior a la encontrada en la ilmenita y alrededor de 30 y 10 veces superior respectivamente, a la encontrada para suelos típicos. En cuanto a la mineralogía se ha comprobado que la composición es muy homogénea en todas las muestras analizadas. Los resultados de granulometría muestran un valor máximo entre 63 y 125 micras. Por último, las concentraciones de los radionucleidos son claramente inferiores a los observados en suelos típicos (30-40 Bq/kg). Así, por ejemplo, la concentración de ^{238}U y ^{232}Th es de 5.9 y 14 Bq/kg, respectivamente. Por ello podemos asegurar que el uso de este producto no presenta problemas desde el punto de vista radiológico.
11. La caparrosa ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), antiguo residuo pero ahora es un co-producto obtenido en el proceso industrial con valor comercial, presenta una composición mayoritaria en hierro y azufre, con un contenido casi nulo en metales y muy bajo en elementos traza. Sólo el cadmio queda acumulado en este material, con una concentración unas 35 veces superior a un suelo típico. Por otra parte, la inestabilidad de este compuesto se ha observado por difracción de rayos-X, debido a que alguna de las muestras presentan dos estructuras cristalinas diferenciadas, una es la esperable con siete moléculas de agua y una nueva estructura con sólo cuatro moléculas de agua ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). En cuanto al contenido radiológico, se ha comprobado que la caparrosa aparece casi libre de radionucleidos, con una concentración muy inferior incluso a suelos sin perturbar.
12. Para el segundo co-producto obtenido, el sulfato de hierro monohidratado, o monohidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), presenta una composición mayoritaria en hierro y azufre, similar a la observada en el anterior. El contenido de metales presentes en el monohidrato es muy superior a los encontrados en la caparrosa. Este hecho se debe a su proceso de obtención; mientras que la caparrosa se obtiene por cristalización, el monohidrato se obtiene por co-precipitación, produciéndose en este proceso un “arrastre” de metales. Este resultado se pone de manifiesto, de forma más evidente, en la elevada concentración de la mayor parte de los elementos trazas analizados, siendo éstas muy superiores a los obtenidos para la caparrosa y claramente superiores a los de un suelo típico. De forma similar a la caparrosa, el estudio mineralógico muestra la inestabilidad de la estructura cristalina de las muestras, ya que nuevamente se observa, en algunas muestras la

aparición de una nueva fase con cuatro moléculas de agua en lugar de sólo una molécula. Por último, señalar que el monohidrato se encuentra enriquecido en isótopos de torio y uranio, encontrándose que la práctica totalidad del Th y el 40% del U que entran en el proceso con la ilmenita quedan acumulados en este co-producto.

13. La composición de los yesos rojos es compatible con su mineralogía, presentando como componentes mayoritarios azufre y calcio. No en vano, este residuo proviene de la neutralización con cal apagada e hidróxido de magnesio del fluente ácido débil obtenido en las últimas etapas de lavado del TiO_2 . Este hecho conlleva la aparición de un elevado contenido de dióxido de titanio en este residuo (7 %). También se ha visto que el contenido en óxido de hierro es alto, en torno a un 14 %, lo que le confiere el color rojizo a los yesos. Los elementos traza analizados presentan una concentración moderada, aunque en la mayoría de los casos superior a la de un suelo típico. En cuanto a la granulometría realizada, la distribución de tamaños presenta un máximo en la zona de arcillas y otro en limos muy finos. Además, se ha observado como una fracción minoritaria del contenido radiactivo inicial presente en la materia prima tratada, finaliza acumulada en este residuo. Estas concentraciones son tales que no se puede considerar como residuo NORM.
14. El segundo residuo estudiado, tionite o lodos inatacados de ilmenita, presenta grandes diferencias con el yeso rojo. En primer lugar, hay que destacar el elevado contenido de titanio insoluble, un 53 %, que se corresponde aproximadamente con un 5 % del titanio total que entra en el proceso. Aparecen concentraciones apreciables de hierro y silicio, mientras que la mayoría de los elementos traza muestran niveles elevados. La composición mineralógica revela una alta estabilidad de la estructura cristalina del tionite. Del estudio granulométrico se desprende que las muestras de tionite no son homogéneas en cuanto a la distribución de tamaños. Por último, es importante señalar que este residuo es claramente un material NORM, ya que presenta concentraciones elevadas de ^{228}Ra (2500 Bq/kg) y ^{226}Ra (800 Bq/kg), lo cual se debe a la insolubilidad del radio en medio sulfato.
15. Para llevar a cabo la valorización de los residuos se han escogido dos vías fundamentales de actuación. Una de ellas ha consistido en la utilización del yeso rojo como sustituto del yeso natural en la fabricación de cementos y del tionite como aditivo del cemento. La segunda vía estudiada ha sido la utilización de estos materiales como aislantes contra el fuego.

16. Hemos demostrado que el yeso rojo puede sustituir al yeso natural sin que merme la calidad ni las propiedades del cemento producido, y sin que haya problemas ambientales asociados. En segundo lugar podemos decir que la adición de hasta un 5 % de tionite no afecta a las características mecánicas específicas, fases cristalinas, expansión y calor de hidratación típico de un cemento comercial, mejorando incluso las resistencias mecánicas iniciales de los cementos comerciales. En este caso, tampoco existen problemas por lixiviación de metales pesados ni desde el punto de vista radiológico.
17. Para la segunda vía de valorización, el uso del tionite y el yeso rojo como aislantes contra el fuego, se han obtenido en las diferentes mezclas realizadas resultados preliminares muy positivos. En primer lugar, hemos comprobado que la resistencia térmica mejora con el espesor de la muestra ensayada. En segundo lugar, se ha demostrado como la vermiculita en cantidades adecuadas mejora a partir de cierta temperatura el comportamiento térmico de las placas ensayadas. Además, se ha comparado el comportamiento de estas mezclas con una placa de “pladur ®” comercial, observándose un comportamiento mucho mejor a elevadas temperaturas. Una vez obtenidos los resultados, se han mantenido reuniones con un laboratorio acreditado encargado de la certificación de materiales aislantes. El coste de dichos ensayos es elevado, debido a lo cual es necesario el desarrollo de otro proyecto para estudiar más en profundidad esta aplicación.

Capítulo 8

Bibliografía

Por último en este capítulo se detallan las referencias bibliográficas consultadas para llevar a cabo esta tesis doctoral:

- Aballe M., López Ruiz J., Badía J.M. y Adeva P. *“Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos-X”* (Ed.) (1996) © CSIC, Editorial Rueda, S.L.
- Abdel Monem, A.H., Hammad, A.K., 1990. *“Physico-chemical studies for up-grading titanium-rich product from ilmenite concentrate of Rosetta beach sands”*. Egyptian Arabian Journal Nuclear Science and Application. 23 (1), 319– 534.
- Aguado J.L., J.P. Bolívar, E.G. San Miguel, R. García-Tenorio. *“Ra and U isotopes determination in phosphogypsum leachates by alpha-particle spectrometry”*. Radioactivity in the environment. Volume 7 ISSN 1569-4860. DOI 10.1016/S1569-4860(04)07018-4.

- Alam, M.N., Chowdhury M.I., Kamal M., Ghose S., Islam M.N., Mustafa M.N., Miah M.M.H., Ansary M.M. *"The 226Ra, 232Th and 40K activities in beach sand minerals and beach soils of Cox's Bazar, Bangladesh"*. Journal of Environmental Radioactivity 46 (1999) 243-250.
- ASTM C 596-89 *"Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Portland Cement"*. American Society for Testing and Materials (ASTM). West Conshohocken, PA.
- Ballesteros L., Isidoro Zarza, Josefina Ortiz, Vicente Serradell. *"Occupational exposure to natural radioactivity in a zircon sand milling plant"*. Journal of Environmental Radioactivity, 99 (2008) 1525 - 1529.
- Bermúdez-Polonio, J. (1981): *"Métodos de Difracción de Rayos-X. Principios y Aplicaciones"*. Madrid. Ed. Pirámide S.A.
- Bolívar J.P. *"Aplicaciones de la espectrometría alfa y gamma al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares"*. Tesis Doctoral, (1995). Universidad de Sevilla.
- Bolivar J.P., Garcia-Tenorio R., Garcia-León M. *"A method for the determination of counting efficiencies in gamma-spectrometric measurements with HPGe detectors"*. Nuclear Instrument and Method. A 382 (1996) 495–502.
- Bolívar, J.P.; García-Tenorio, R. y García León, M. (1997). *"On self-attenuations corrections in gamma-ray spectrometry"*. Applied Radiation and Isotopes 48 (8): 1125-1126.
- Brent, D. & Reid, K.J. (1987) *"Conference on Plasma Processing and Synthesis of Materials"*, pp. 399–404. Materials Research Society, PA, USA.
- Brouwer P. (2006) *"Theory of XRF: Getting acquainted with the principles"*. Ed PANalytical BV.The Netherlands. ISBN: 90-9016758-7.
- Cavalcanti Canut Mariana Moreira, Vanusa Maria Feliciano Jacomino, Kari Bråtveit, Abdias Magalhães Gomes, Maria Irene Yoshida (2008). *"Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries"*. Materials characterization 59, 365-373.
- Chandara C., Azizi Mohd Azizl K., Zainal Arifin Ahmad, Etsuo Sakai, *"Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement"*. Waste Management. 29 (2009) 1675–1679.

- Chernet T., 1999. *“Applied mineralogical studies on australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulphate process”*. Mineral Engineering, Vol 12, No. 5, pp 485-495
- Currie, L. A. (1968). *“Limits for qualitative detection and quantitative determination”*. Analytical Chemistry, 40: 586-593.
- Decisión de la Comisión 94/3/CE, de 20 de diciembre de 1993, por la que se establece una lista de residuos de conformidad con la letra a) del artículo 1 de la Directiva 75/442/CEE del Consejo relativa a los residuos. DO nº L 005 de 07/01/1994 páginas 0015 – 0033.
- Decisión del consejo de 23 de julio de 2001 por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE de la Comisión en lo relativo a la lista de residuos. DO L 203 de 28/7/2001, página 18.
- Directiva 2003/53/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 18 de junio de 2003, respecto a la limitación de la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (nonilfenol, etoxilatos de nonilfenol y cemento). L 178, 17/7/2003, página 24.
- Directiva 75/442/CE del Consejo, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos, DO L 194, 25.7.1975, p. 39.
- Directiva 91/156/CEE del Consejo de 18 de marzo de 1991 por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos (DO L 78, 26.3.1991, p. 32).
- Farai I.P., Ademola J.A. *“Radium equivalent activity concentrations in concrete building blocks in eight cities in Southwestern Nigeria”*. Journal of Environmental Radioactivity, 79 (2005) 119–125.
- Fauziah, Zauyah S., Jamal T., *“Characterization and land application of red gypsum: a waste product from the titanium dioxide industry”*, The Science of the Total Environment 188 (1996) 243–251.
- Fyfe D., Shanahan C.E.A., Shreir L.L. *“The nature of ferrous sulphate in rust”*. Corrosion Science 8 (1968) 349–351.
- García-Tenorio R. *“Puesta a punto de un espectrómetro alfa y preparación de muestras”*. Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla. (1983).
- Guide ST 12.2, *“The radioactivity of building materials and ash”*. STUK, Helsinki, Finland; 2005.

- Hewlett P.C. *"Chemistry of cement and concrete"*. Four edition, Elsevier Butterworth- Heinemann editorial, Oxford, 1998.
- Holm E. (1987). *"Alpha and beta spectrometry with surface barrier and ion implanted detectors"*. First International Summer School on Low-Level Measurements and their Applications to Environmental Radioactivity. Eds. García-León M. Y Madurga G., World Scientific, Singapore, La Rábida, Huelva.
- IAEA (International Atomic Energy Agency). Safety standards series. *"Application of the Concepts of Exclusion Exemption and Clearance"*. Safety guide No RS-G- 1.7. August 2004. STI/PUB/1202.
- *Instrucción para la recepción de cementos (RC-08)*, Real Decreto 956/2008, BOE nº148, (19-06-08).
- Kacimi L., Simon-Masseron A., Gomari A. and Derriche Z. *"Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum"*. Journal of Hazardous Material.137 (2006) 129-137.
- Katyal N.K., Alhuwalia S.C., Parkash R. *"Influence of TiO_2 on the hydration of tricalcium silicate"*. Cement and Concrete Research. 29 1999 b). 1851– 1855.
- Katyal N.K., Parkash R., Alhuwalia S.C., Samuel G. *"Influence of titania on the formation of tricalcium silicate"*. Cement and Concrete. Res. 29 1999 a). 355– 359.
- Knoefel V.D. *"The incorporation of TiO_2 into the phases of Portland cement clinker"*. ZKG (1) (1979) 35– 40.
- Kovler K, Haquin G, Manasherov V, Ne'eman E, Lavi N. (2002). *"Limitation of radionuclides concentration in building materials available in Israel"*. Building Environmental; 37, 531–537.
- Kovler K. (2009). *"Radiological constraints of using building materials and industrial by-products"*. Construction Building Materials 23, 246-253.
- Kuryatnyk T., C. Angulski da Luz, J. Ambroise, J. Pera (2008). *"Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder"*. Journal of Hazardous Material. 160 (2008) 681–687.
- LEY 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. BOE número 96 de 22 de abril de 1998, páginas 13372 - 13384.

- LEY 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos. BOE número 120 de 20 de mayo de 1986, páginas 17864 - 17867.
- LEY 7/2007, de 9 de julio, de *Gestión Integrada de la Calidad Ambiental*. BOJA número 143 de 20 julio de 2007, páginas 4 – 48.
- M. Pourabdoli, S. Raygan, H. Abdizadeh, K. Hanaei, " *Production of high titania slag by electro-slag crucible melting (ECSM) process*", International Journal of Mineral Processing 78 (2006) 175–181.
- Martín Sánchez A., Vera Tome F., Cáceres Marzal D. y Bland C.J. (1994) "An experimental study of symmetric and asymmetric peak-fitting parameters for alpha-particle spectrometry". Nuclear Instrument and Methods. A 339 127.
- Mas J.L., J.P. Bolívar, J.P. Pérez-Moreno, J.E. Martín, E.G. SanMiguel, R. García-Tenorio. " *External radiation assessment in a wet phosphoric acid production plant*". Applied Radiation and Isotopes 67 (2009) 1930–1938.
- McNulty G.S. (2007). " *Production of titanium dioxide*". Plenary lecture. NORM V International Conference Sevilla Spain.
- Mie G., (1944) " *Tratado de Electricidad y Magnetismo*" (Traducción de la 2ª edición alemana), Ed. Manuel Marín. Barcelona.
- Mollah, M. Y. A., Vempati, R. K., Lin, T.-C., Cocke, D. L., 1995. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. Waste Management, vol. 15, nº2, pp. 137-148.
- OECD, 1979. " *Exposure to radiation from the natural radio- activity in building materials*". Report by a Group of Experts of the OECD. Nuclear Energy Agency, Paris, France.
- Office European Commission Report on Radiological Protection Principles concerning the natural radioactivity of building materials, Radiation Protection 112, for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1999.
- Orden de 18 de abril de 1991, por la que se establecen normas para reducir la contaminación producida por los residuos de la industria de dióxido de titanio. BOE número 102 de 29/04/1991, páginas 13516 – 13518.
- Orden de 28 de julio de 1989, para la prevención de la contaminación producida por los residuos procedentes de la industria de dióxido de titanio. BOE número 191 de 11/08/1989, páginas 25855 – 25861.

- Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. BOE número 43, de 19 de febrero de 2002, páginas 6494 – 6515.
- Pilvio R. and M. Bickel. *“Actinide separations by extraction chromatography”*. Applied radiation Isotopes 53 (2000) 273-277.
- Pollard, S. J. T., Montgomery, D. M., Sollars, C. J., Perry, R., 1991. *“Organic compounds in the cement-based stabilisation/solidification of hazardous mixed wastes-Mechanistic and process considerations”*. Journal of Hazardous Materials, vol. 28, pp. 313-327.
- Potgieter J.H., Horne K.A., Potgieter S.S, W. Wirth: *“An evaluation of the incorporation of a titanium dioxide producer’s waste material in Portland cement clinker”*. Materials Letters 57 (2002) 157– 163.
- Pownceby I.M., Sparrow J.G, Fisher-White J.M., *“Mineralogical characterization of eucla basin ilmenite concentrates—first results from a new global resource”*, Minerals Engineering 21 (2008) 587–597.
- REAL Decreto 110/2008, de 1 de febrero, por el que se modifica el Real Decreto 312/2005, de 18 de marzo, por el que se *aprueba la clasificación de los productos de construcción y de los elementos constructivos en función de sus propiedades de reacción y de resistencia frente al fuego*. BOE número 37 de 12 de febrero de 2008, páginas 7410 – 7428.
- REAL DECRETO 952/1997 de 20 de junio, por el que se modifica el Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986. BOE 160 de 5 de julio de 1997, páginas 20871 – 20880.
- REAL DECRETO 956/2008, de 6 de junio, por el que se *aprueba la instrucción para la recepción de cementos (RC-08)*. BOE número 148 de 19 de Junio 2008, páginas 27794 – 27840.
- REAL DECRETO LEGISLATIVO 1163/1986 de 13 de junio, por la que se modifica la Ley 42/1975, de 19 de noviembre sobre desechos y residuos sólidos urbanos. BOE número 149 de 23 de junio de 1986, páginas 22863 - 22865.
- Robert H. Bogue. *“The Chemistry of Portland Cement”*. Reinhold Publishing Co., New York (1947).
- Rudnick et Gao, *“Composition of the Continental Crust”*, Treatise of Geochemistry. Elsevier, vol. 3, The Crust, 2003, pp. 1–64.

- Sahoo P.K., Galgali R.K., Singh S.K., Bhattacharyee S., Mishra P.K., Mahanty B.C. *“Preparation of titania-rich slag by plasm smelting of ilmenite”*. Scandinavian Journal of Metallurgy 28 (1999) 243–248.
- Sasikumar C., Rao D.S., Srikanth S., Mukhopadhyay N.K., Mehrotra S.P. *“Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H₂SO₄”*. NORM V International Conference (2007) Sevilla Spain.
- Steinbauer E., Bortels G., Bauer P., Biersack J.P., Burguer P. y Ahmad, I. (1994) *“A survey of the physical processes which determine the response function of silicon detectors to alpha particles”*. Nuclear Instrument and Methods. A 339 102.
- Taylor H.F.W. *“Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel”*. J. Amer. Ceram. Soc. 69, [6] 464-67, (1986).
- Teoreanu, M. Muntean, H. Balusoiu. *“Addition of titanium dioxide to Portland cement clinkers”*. Cemento (1987) 397–404.
- U.S. EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical Chemical Methods, SW-846, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1997, <http://www.epa.gov/SW-846/main.htm>.
- UNE 83-811-92. *“Morteros. Método de ensayo. Morteros frescos. Determinación de la Consistencia. Mesa de sacudidas método de referencia”*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.
- UNE-EN 13501-1:2002 *“clasificación de la reacción al fuego de los materiales de construcción”*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.
- UNE-EN 13501-2:2002. *“Clasificación de resistencia al fuego de elementos de construcción, excepto cubiertas y sistemas y servicios de ventilación”*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.
- UNE-EN 196-1 (1987). Métodos de ensayos de cementos. *Parte 1: “Determinación de resistencias mecánicas”*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.
- UNE-EN 196-3 (1987). Métodos de ensayos de cementos en el apartado *“Ensayo de Consistencia Normal”*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.

- UNE-EN 196-3 (1987). Métodos de ensayos de cementos. *“Parte 3. Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen”*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.
- United Nations Scientific Committee on the effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). *“Sources, effects and risks of ionizing radiation”*. Report to the General Assembly, with annexes. United Nations 1988, New York.
- United Nations Scientific Committee on the effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations 2000, New York.
- UNSCEAR, 1982. *“Ionizing radiation: sources and biological effects”*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 1982. Report to the General Assembly, with Annexes. United Nations, New York.
- Van de Hulst H.C., (1957). *“Light Scattering by Small Particles”*. Wiley, New York, 470 pp.
- Vangelatos, G.N. Angelopoulos and D. Boufournos. *“Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement”*. Journal of Hazardous Material. 168 (2009) 473-478.
- Vilches Luis F., Fernández-Pereira C., Olivares del Valle J., Vale J. *“Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products”*. Chemical Engineering Journal 95 (2003) 155–161.
- Wang T., Debelak K.A., Roth J.A., *“Dehydration of iron (II) sulphate heptahydrated”*. Thermochemica Acta, 462 (2007) 89–93.