

# Resultados e interpretación

# 5

*Protección del medioambiente*

*«En las políticas de la Unión se integrarán y garantizarán, conforme al principio de desarrollo sostenible, un nivel elevado de protección del medio ambiente y la mejora de su calidad»*

(Artículo II-97, Constitución Europea)

## 5.1. CONCEPTOS BÁSICOS DE CRISTALIZACIÓN EN DISOLUCIÓN

Los cristales, debido a sus formas regulares, y en ocasiones también a su gran belleza, han atraído la atención humana desde tiempos remotos.

El conocimiento de los cristales se inició a través del estudio de su composición mineralógica y de su estructura cristalográfica. Así, las bases científicas de la cristalografía fueron establecidas por Bravais en el siglo XIX. Sin embargo, el proceso de formación del cristal se ignoró durante mucho más tiempo y, aunque los primeros conocimientos sobre el tema datan del siglo XIX, cuando científicos como Löwitz, Marc, Ostwald, Gibbs y otros realizaron trabajos pioneros, el auténtico desarrollo del conocimiento sobre esta materia no tuvo lugar hasta mediados del siglo XX, publicándose en la actualidad aproximadamente unos 2.000 trabajos anuales que tratan sobre diferentes aspectos de la cristalización (Grases y col., 2000).

La cristalización se puede dividir en muchos subgrupos, sin embargo, todos ellos están gobernados por los mismos principios y procesos: nucleación, crecimiento y otros cambios secundarios. En este punto del capítulo, se describen resumidamente los procesos individuales, prestando especial atención a la cristalización desde soluciones, que además de tratarse del tipo de cristalización más ampliamente difundida, permitirá situar los conceptos nombrados a lo largo de la discusión de los resultados obtenidos.

### 5.1.1. Fuerza impulsora de la cristalización: la sobresaturación

La cristalización es un proceso en el que se realiza un cambio de fase, pasando el sistema de un estado de desequilibrio al estado de equilibrio. En este proceso, el sistema aumenta el orden ya que pasa de un sistema relativamente desordenado, la disolución, a un sistema mucho más ordenado, el cristal.

De acuerdo a las leyes de la termodinámica, para que el proceso sea espontáneo, debe producirse un descenso

de energía para que se compense el incremento de orden de acuerdo al 2º principio de la termodinámica. Así, esta acción debe ir acompañada de un descenso de la función termodinámica de estado, que a temperatura y presión constantes es la energía de Gibbs.

$$G = H - TS \quad (5.1.1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, H la entalpía, T la temperatura y S la entropía.

La variación de la energía libre de Gibbs depende de la dimensión del sistema que cristaliza, con el fin de eliminar dicha restricción, se introduce una nueva magnitud relacionada con  $\Delta G$ . Esta magnitud es la variación del potencial químico  $\Delta\mu$ , la cual a su vez, es una función de la sobresaturación (Grases y col., 2000). Así, cuanto mayor sea la disminución de la energía de Gibbs, mayor será también la fuerza impulsora de la cristalización.

El potencial químico,  $\mu$ , se define en términos del potencial estándar,  $\mu_0$ , y de la actividad,  $a$ , a través de la ecuación:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (5.1.2)$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura (Mullin, 1993):

Como la fuerza impulsora de la cristalización es la variación del potencial químico  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ , dicha fuerza impulsora puede ser expresada como:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) = \ln S \quad (5.1.3)$$

donde  $a^*$  es la actividad de la disolución sobresaturada y S la sobresaturación.

Para la disolución de un electrolito resulta más apropiado el uso de la actividad iónica media,  $a_{\pm}$ , definida como:

$$a = a_{\pm}^{\nu} \quad (5.1.4)$$

donde  $v(=v_+ + v_-)$  es el número de moles de iones en un mol de soluto. Obteniendo por tanto:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = v \ln S_a \quad (5.1.5)$$

donde:

$$S_a = \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^*} \quad (5.1.6)$$

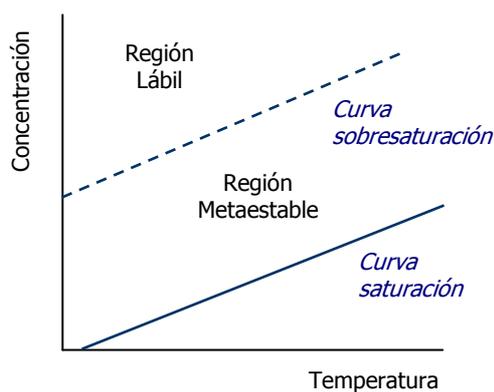
Alternativamente la sobresaturación puede expresarse como:

$$\sigma_a = S_a - 1 \quad (5.1.8)$$

resultando la ecuación 5.1.5:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = v \ln(1 + \sigma_a) \quad (5.1.9)$$

Desde el punto de vista cualitativo, una disolución saturada está en equilibrio termodinámico con la fase sólida a una temperatura determinada. Sin embargo, es posible la preparación de disoluciones que contengan mayor cantidad de sólido disuelto que el representado por la saturación de equilibrio. Dichas disoluciones se denominan sobresaturadas.



**Figura 5.1.1.** Diagrama de saturación-sobresaturación.

El estado de sobresaturación es un requerimiento

esencial para todas las operaciones de cristalización.

Ostwald introduce en 1897 los términos de sobresaturación «lábil» y «metaestable» para clasificar las disoluciones sobresaturadas en las que respectivamente puede tener lugar o no la nucleación primaria o espontánea. Los trabajos de Miers e Isaac en 1906 y 1907 permitieron establecer la relación entre la sobresaturación y la cristalización espontánea a través de las regiones definidas en la Figura 5.1.1 (Mullin, 1993).

La curva de sobresaturación se diferencia de la de saturación o solubilidad en que su posición no es una propiedad exclusiva del sistema, ya que depende de otros factores como la agitación o la presencia de otras partículas extrañas. Sin embargo, la curva de solubilidad es una propiedad del sistema soluto-disolvente (Izquierdo y col., 1988). En estas condiciones se pueden establecer tres regiones, una bien definida, y las otras dos variables: (i) región estable (no saturada), donde no es posible la cristalización; (ii) región metaestable (sobresaturada), entre las curvas de sobresaturación y la curva de saturación, donde es posible la cristalización espontánea; y (iii) región lábil (sobresaturada), donde la cristalización espontánea es probable y además inevitable. Por tanto, y según Miers, la autonucleación sólo puede tener lugar en la región lábil, mientras que el crecimiento puede producirse tanto en la región lábil como en la región metaestable. Un cristal de soluto se disolverá en la región insaturada; un cristal crecerá en la región metaestable o en la lábil, y la nucleación se producirá exclusivamente en la región lábil (Izquierdo y col., 1988).

### 5.1.2. Nucleación

La cristalización a partir de disoluciones se desarrolla en de dos etapas. La primera de ellas es la separación de fases, o «nacimiento» de nuevos cristales. La segunda etapa es el crecimiento de dichos cristales. Estos dos procesos se conocen como nucleación y crecimiento del cristal.

Como se ha mencionado, para el desarrollo de la cristalización es necesaria una disolución sobresaturada. Así, esta sobresaturación será utilizada para la nucleación

y el crecimiento, y de la relación entre ambas dependerán las características del producto obtenido.

En lo que respecta a la nucleación, su descripción teórica depende del mecanismo por el cual se originan los gérmenes de la nueva fase. Los posibles mecanismos de nucleación se pueden dividir según el esquema mostrado en la Figura 5.2.1.

#### i. Nucleación primaria

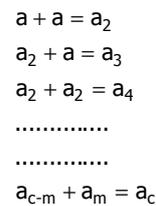
La nucleación primaria es aquella en la que el origen de la nueva fase sólida no está condicionado ni influido por la presencia de la fase sólida que se origina. Se trata de la nucleación de una fase sólida en una disolución libre de cualquier clase de partículas de la fase sólida, o bien en una disolución que contenga únicamente partículas extrañas a la fase sólida que se origina. Dependiendo de si las partículas extrañas a la fase sólida influyen en la nucleación o no, se distinguen dos mecanismos de la nucleación primaria: nucleación heterogénea y homogénea, respectivamente.

##### I. Nucleación homogénea

Durante la nucleación homogénea, el origen de las partículas de la nueva fase no se produce ni está influido por la presencia de fase sólida alguna en el sistema en el cual transcurre la nucleación. No se descarta en este concepto que las partículas de la fase sólida formada

puedan estar presentes, sin embargo, en la nucleación homogénea, estas no facilitan o condicionan el origen de las nuevas partículas (Grases y col., 2000).

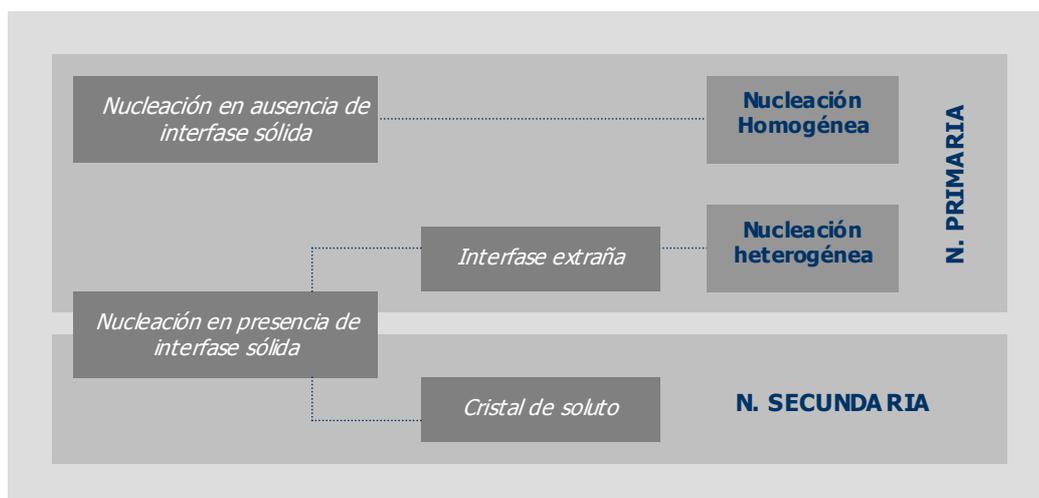
El modelo de nucleación homogénea elaborado por Farkas (1927), Becker y Döring (1935), Volmer (1939) y perfeccionado por Zeldovich (1943), no ha sufrido cambios esenciales hasta la actualidad (Grases y col., 2000). La teoría clásica de la cristalización asume que los clusters son formados en la disolución por un mecanismo de adición de acuerdo al esquema siguiente:



que continúa hasta que se alcanza un tamaño crítico estable (Myerson, 2002).

El modelo matemático que describe el proceso de nucleación homogénea puede ser tratado a partir de los cambios de energía producidos de acuerdo al siguiente desarrollo (Mullin, 1993).

El exceso de energía libre,  $\Delta G$ , entre una pequeña partícula de soluto y el soluto en disolución puede expresarse según la ecuación:



**Figura 5.1.2.** Clasificación de los mecanismos de nucleación (Garside, 1985).

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (5.1.10)$$

donde  $\Delta G_S$  es el exceso de la energía libre de la superficie de la partícula,  $\Delta G_V$ , el exceso de energía libre del volumen de la partícula,  $\Delta G_V$ , el cambio de energía libre de la transformación por unidad de volumen y  $\gamma$  la tensión superficial.

Así, el valor máximo de la variación de la energía libre,  $\Delta G_{crit}$ , corresponderá al radio crítico,  $r_c$ , a partir del cual el núcleo es estable, es decir:

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \quad (5.1.11)$$

y

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi \gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{4\pi \gamma r_c^2}{3} \quad (5.1.12)$$

Con ello, se puede relacionar la energía libre con la velocidad de nucleación,  $B_1$ , es decir con el número de núcleos formados por unidad de tiempo y volumen, cuya ecuación se expresa en la forma:

$$B_1 = C_1 \exp\left(\frac{-\Delta G}{KT}\right) \quad (5.1.13)$$

donde  $K$  es la constante de Boltzman,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura.

Teniendo en cuenta que la relación básica de Gibbs-Thomson que relaciona el tamaño del cristal y la solubilidad se puede expresar como:

$$\ln \frac{C}{C^*} = \ln S = \frac{2\gamma v}{KT r} \quad (5.1.14)$$

donde  $v$  es el volumen molecular, se obtiene:

$$\Delta G_{crit} = \frac{2\gamma}{r} = \frac{KT \ln S}{v} \quad (5.1.15)$$

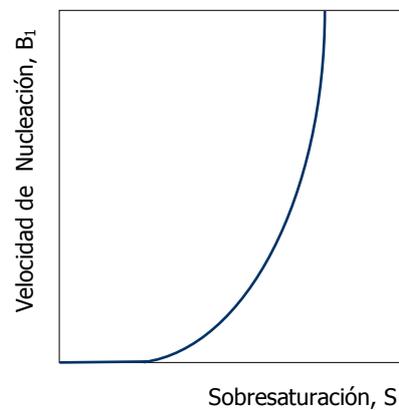
Con lo que de la ecuación 5.1.12:

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi \gamma^3 v^2}{3(KT \ln S)^2} \quad (5.1.16)$$

y por tanto, de la ecuación 5.1.13 se obtiene la expresión de la velocidad de nucleación homogénea:

$$B_1 = C_1 \exp\left[-\frac{16\pi \gamma^3 v^2}{3K^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (5.1.17)$$

Como se muestra en la Figura 5.1.3, que presenta la influencia de la sobresaturación en la velocidad de nucleación, existe un valor crítico de sobresaturación a partir del cual la velocidad de nucleación aumenta bruscamente.



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

De acuerdo con la ecuación 5.1.17 y la Figura 5.1.3, para limitar la velocidad de nucleación son necesarias bajas sobresaturaciones.

Los sistemas con altas sobresaturaciones se caracterizan por: (i) elevadas concentraciones de los reactivos, (ii) productos con altas concentraciones y bajas solubilidades y (iii) rápida micromezcla de los reactivos en el punto de alimentación para reacciones químicas muy rápidas.

Sin embargo, para la obtención de productos de elevado tamaño de partícula se precisan bajas sobresaturaciones, para lo cual es necesario: (i) bajas concentraciones de los reactivos (por ejemplo a través de dilución) y (ii) mezcla a lo largo del cristalizador (Mersmann, 1999)

## II. Nucleación heterogénea

La velocidad de nucleación de una disolución sobresaturada puede estar considerablemente afectada por la presencia de trazas de impurezas en el sistema. Sin embargo, una impureza que actúa como inhibidor de la nucleación en un caso dado, puede actuar como acelerador en otro (Mullin, 1993)

En el caso de los procesos de nucleación activados por la presencia de sustancias extrañas o heteronúcleos, éstas reducen la energía requerida para la nucleación, y además la nucleación heterogénea se produce generalmente a una sobresaturación inferior que la requerida en un sistema homogéneo (Myerson, 2002).

Todos los sistemas, sobre todo los líquidos, contienen partículas extrañas sólidas con un amplio espectro de dimensiones, partículas tales como polvo, partículas de las paredes del recipiente, etc., que son muy difíciles y en muchos casos imposibles de eliminar del sistema. Por ello, en condiciones normales, los sistemas con sobresaturaciones menores que las correspondientes al valor crítico para la nucleación homogénea, tendrán tendencia a formar partículas de la nueva fase mediante nucleación heterogénea (Grases y col., 2000).

Se ha determinado experimentalmente la influencia de algunas variables en la nucleación heterogénea. El tamaño de las partículas extrañas al sistema que cristaliza es importante en los procesos de nucleación heterogénea, siendo los heteronúcleos más activos los de tamaño comprendido entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  (Mullin, 1993). Además, cuanto menos se diferencien las estructuras de las dos fases sólidas, más fácil será la nucleación heterogénea, y mejor catalizador de la nucleación será el sustrato (Grases y col., 2000). Sin embargo, aunque la nucleación heterogénea es un mecanismo de inicio de la nueva fase ampliamente extendido, aún no se ha resuelto el tratamiento teórico de este mecanismo (Garside, 1985).

### ii. Nucleación secundaria

El origen de la nucleación secundaria es la presencia de cristales en la disolución sobresaturada. La presencia

de estos cristales tiene un efecto catalizador en el fenómeno de la nucleación, de modo que la nucleación tiene lugar a menores sobresaturaciones que las necesarias para el desarrollo de la nucleación espontánea. A pesar del gran número de investigaciones relativas a la nucleación secundaria, los mecanismos de formación de núcleos y sus cinéticas son aún desconocidas (Myerson, 2002).

Los estudios experimentales ponen de manifiesto la importancia de la nucleación secundaria de contacto, en la que las partículas microscópicas de la fase en formación se generan por la acción de una fuerza mecánica sobre los cristales que hay en la disolución sobresaturada (Garside, 1985). Esta fuerza mecánica se desarrolla, ya sea por el contacto de un objeto sólido con la superficie del cristal, «contact nucleation», o en una suspensión agitada, por los choques mutuos entre cristales, entre los cristales y el agitador, o con la pared del recipiente, «collision nucleation». Durante el contacto o los choques se liberan pequeñas partículas desde la superficie del cristal, frecuentemente de una dimensión igual a la del núcleo crítico. Estas partículas llegan a la disolución sobresaturada circundante, y si son mayores que el núcleo crítico, se inicia su crecimiento (Grases y col., 2000). En este sentido, es importante distinguir macroabrasión y nucleación secundaria de contacto, ya que mientras que en la primera se desprenden fragmentos de cristales, en la segunda se liberan gérmenes cristalinos, de dimensiones mucho menores que los fragmentos.

En la nucleación secundaria de contacto se distinguen tres variables de operación fundamentales: la sobresaturación, la densidad del magma y las interacciones fluidomecánicas. Estos efectos se pueden correlacionar a través de la expresión:

$$B_2 \propto S^b M_T^j N^h \quad (5.1.18)$$

donde S es la sobresaturación,  $M_T$  es la densidad del magma, y N (la velocidad de rotación del agitador o de la bomba) es utilizada como una medida de las condiciones fluidomecánicas. Los exponentes b, j y h son

característicos del sistema.

En general, un aumento de la densidad de la disolución, debido a la presencia de partículas en suspensión del sólido que cristaliza, y una mayor velocidad de agitación favorecen la nucleación secundaria (Garside, 1985).

### 5.1.3. Crecimiento

En las secciones previas se ha descrito el «nacimiento de un nuevo cristal», entendido como el principio del proceso de separación de fases que da lugar a la cristalización. Los sólidos formados tendrán un tamaño de partícula pequeño, y crecerán por la adición de moléculas de soluto de la disolución sobresaturada, constituyendo lo que en cristalización se denomina crecimiento del cristal.

El crecimiento de un cristal puede describirse por medio del cambio en alguna dimensión del cristal con el tiempo. Dicho cambio se denomina velocidad de crecimiento lineal, y sus unidades son longitud por unidad de tiempo.

En ocasiones, es interesante la determinación de la velocidad del cambio de masa del cristal ( $m_c$ ). El incremento de masa con el tiempo se puede relacionar con la velocidad lineal a través de la relación:

$$R_G = \frac{1}{A} \frac{dm_c}{dt} = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho G = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho \frac{dL}{dt} \quad (5.1.18)$$

donde  $R_G$  es el incremento de masa por unidad de área y unidad de superficie,  $A$  el área superficial del cristal,  $\alpha$  y  $\beta$  los factores de volumen y forma respectivamente,  $\rho$  la densidad del cristal,  $G$  la velocidad de crecimiento lineal, y  $L$  la dimensión característica.

### 5.1.4. Bibliografía

- Garside J. (1985). Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science*, vol. 40, no. 1, pp. 3-26.
- Grases Freixedas F., Costa Bauzá A. y Söhnel O. (2000). *Cristalización en disolución, conceptos básicos*. Editorial Reverté, Barcelona.
- Izquierdo J.F., Cunill F., Espulgas S. y Tejero J. (1988). Teoría y práctica de la cristalización *Ingeniería Química*, vol. 20, no. 35, pp. 255-265.
- Mersmann A. (1999). Crystallization and precipitation. *Chemical Engineering and Processing*, no. 38, pp. 245-343.
- Mullin J.W. (1993). *Crystallization*, 3ª edición. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Myerson A.S. (2002). *Handbook of industrial crystallization*, Second Edition. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA.

## 5.2. NEUTRALIZACIÓN/PRECIPITACIÓN DE FLUORUROS

### 5.2.1. Generalidades

Los procesos de precipitación tienen una gran importancia en la industria química y de procesos. El énfasis en la búsqueda de productos químicos de elevado valor añadido en la industria farmacéutica, pigmentos, tintes, pinturas y tintas de impresión ha aumentado en los últimos años el interés por el conocimiento de los procesos de precipitación. Muchos productos de consumo se fabrican vía precipitación. Dos ejemplos de productos obtenidos por precipitación son los medios de grabación magnéticos, los cuales contienen óxidos de hierro y cromo, y los materiales fotográficos, en los que las propiedades específicas de los cristales de haluros de plata fotosensibles son determinadas por procesos de precipitación.

El conocimiento de la precipitación, entendida como la formación rápida de una fase sólida a partir de una disolución acuosa, es bastante más limitado si se compara con los procesos de cristalización. Esto queda reflejado en el reducido número de monografías disponibles sobre precipitación. En la década de los 60, Nielsen y Walton publicaron dos libros específicos sobre precipitación. El primero de ellos referido a aspectos de transporte de materia y mezcla (Nielsen, 1964), y el segundo orientado a las características y propiedades de los productos precipitados (Walton, 1967). Posteriormente, una nueva aportación a esta colección básica es la presentada por Söhnel y Garside, con una especial atención a la cinética de precipitación y a las aplicaciones industriales (Söhnel y Garside, 1992).

En general, la precipitación implica una rápida nucleación, crecimiento del cristal y otros procesos como la aglomeración. Así, todos estos procesos son difíciles de estudiar independientemente, tanto en lo referido a sus mecanismos como en lo concerniente a su desarrollo experimental.

Los procesos de precipitación presentan importantes características. En primer lugar, los precipitados son

normalmente poco solubles y su formación se produce bajo condiciones elevadas de sobresaturación. La precipitación se produce rápidamente y normalmente no está afectada por la presencia de material cristalino del soluto precipitado, o lo que es lo mismo, los procesos de precipitación no se ven afectados por la nucleación secundaria. En segundo término, dado que la precipitación ocurre bajo sobresaturaciones elevadas, la nucleación juega un papel fundamental en los procesos de precipitación. Como resultado, se producen un gran número de cristales de pequeño tamaño. Normalmente, la concentración de partículas se encuentra en el intervalo de  $10^{11}$  a  $10^{16}$  partículas·cm<sup>-3</sup>, y el tamaño de cristal entre 0,1 y 10 μm. En tercer lugar, debido a la presencia de un gran número de partículas de pequeño tamaño, tienen lugar distintos procesos secundarios como procesos de agregación que pueden afectar a las propiedades de los precipitados resultantes. Por último, la sobresaturación necesaria para favorecer la precipitación se produce a partir de una reacción química en la que el control de la mezcla de reactivos se presenta fundamental (Shöhnel y Garside, 1992).

En la mayor parte de las aplicaciones industriales, las propiedades físico-químicas de las partículas precipitadas tienen una gran importancia, por lo que debe prestarse especial atención al «diseño de partículas» o a la «ingeniería de cristales». En el contexto de este trabajo, la composición química y las propiedades físicas son las características de mayor interés. Especialmente la distribución del tamaño de partícula y la morfología del cristal puede tener un considerable impacto en los procesos de posprecipitación en lo referido a la posterior filtración, secado, etc.

La precipitación ha jugado un papel fundamental en el tratamiento de aguas residuales y en la reducción de las emisiones al medioambiente. En este sentido, distintos autores han desarrollado y continúan investigando los procesos de precipitación como aplicación en el tratamiento y depuración de efluentes industriales (Le Bell y col., 1983; Tünay y col., 1996; Carlsson y col., 1997; Morse y col., 1998; Maurer y Boller, 1999; Chu, 1999; Li y col., 1999; Matlock y col. 2001; Matlock y col., 2002; de-

Bashan y Bashan, 2004; Karikadis y col., 2005). Concretamente, la precipitación de fluoruros se ha estudiado ampliamente (Jenjami y col., 2003; María de Jesús y col., 2002; Arcoleo y col., 1994; Saha, 1993; Yang y Smith, 1991; Yang y Smith 1990; Parthasarathy y col., 1986; Moller y Lundager Madsen, 1985; Bilinski y col.,

1985; Morales y West, 1966). Sin embargo, dichos estudios estaban orientados a la determinación de las características del efluente tratado o a los mecanismos y cinéticas de precipitación.

Referido a las características físicas y químicas de los precipitados, y concretamente a la composición de los

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

$[\text{F}^-]_{\text{inicial}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5620,6 ± 93,2	
pH	3,27 ± 0,02	
Ensayo nº	g $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ (mol/mol)
P1-H	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
P2-H	3,25 ± 0,09	0,30 ± 0,01
P3-H	6,19 ± 0,22	0,57 ± 0,03
P4-H	9,19 ± 0,05	0,84 ± 0,02
P5-H	12,09 ± 0,08	1,10 ± 0,02
P6-H	15,08 ± 0,07	1,38 ± 0,04

**Tabla 5.2.2.** Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con  $\text{CaO}$  como reactivo cálcico.

$[\text{F}^-]_{\text{inicial}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5606,1 ± 36,7	
pH	3,28 ± 0,01	
Ensayo nº	g $\text{CaO}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ (mol/mol)
P1-O	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
P2-O	3,04 ± 0,02	0,37 ± 0,01
P3-O	6,03 ± 0,02	0,73 ± 0,01
P4-O	9,05 ± 0,02	1,10 ± 0,02
P5-O	12,05 ± 0,04	1,46 ± 0,02
P6-O	15,04 ± 0,03	1,82 ± 0,01

**Tabla 5.2.3.** Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con  $\text{CaCO}_3$  como reactivo cálcico.

$[\text{F}^-]_{\text{inicial}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5624,2 ± 131,8	
pH	3,17 ± 0,03	
Ensayo nº	g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ (mol/mol)
P1-Ca	0,00 ± 0,0	0,0 ± 0,0
P2-Ca	6,07 ± 0,02	0,41 ± 0,01
P3-Ca	9,11 ± 0,03	0,62 ± 0,02
P4-Ca	12,07 ± 0,04	0,82 ± 0,02
P5-Ca	15,08 ± 0,03	1,02 ± 0,02
P6-Ca	18,07 ± 0,04	1,22 ± 0,03

**Tabla 5.2.4.** Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con  $\text{CaCl}_2$  como reactivo cálcico.

$[\text{F}^-]_{\text{inicial}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5637,8 ± 137,3	
pH	3,22 ± 0,02	
Ensayo nº	g $\text{CaCl}_2\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ (mol/mol)
P1-Cl	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
P2-Cl	8,04 ± 0,01	0,55 ± 0,01
P3-Cl	11,03 ± 0,02	0,73 ± 0,02
P4-Cl	14,03 ± 0,01	0,91 ± 0,02
P5-H	17,02 ± 0,01	1,09 ± 0,02
P6-H	20,03 ± 0,02	1,28 ± 0,03

mismos y a su separación del efluente neutralizado mediante filtración, distintas variables, como el pH, la concentración inicial de la corriente residual y el reactivo utilizado pueden tener una influencia fundamental en el proceso. Por ello, el estudio del equilibrio, la cinética del proceso y las propiedades del precipitado, suponen el punto de partida para el posterior estudio del proceso de cristalización.

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

$[\text{F}]_{\text{inicial}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5505,7	
pH	3,30	
Ensayo n°	g $\text{Ca(OH)}_2\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{F}$ (mol/mol)
PA1-H	9,16	0,855
PA2-H	10,21	0,952
PA3-H	11,18	1,042
PA4-H	12,00	1,119
PA5-H	13,10	1,222

**Tabla 5.2.6.** Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con  $\text{CaO}$  como reactivo cálcico en el rango acotado de dosificaciones.

$[\text{F}]_{\text{inicial}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5563,2	
pH	3,35	
Ensayo n°	g $\text{CaO}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{F}$ (mol/mol)
PA1-O	11,01	1,33
PA2-O	12,02	1,45
PA3-O	13,02	1,57
PA4-O	14,03	1,69
PA5-O	15,01	1,81

## 5.2.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se estudia la neutralización/precipitación de fluoruros mediante la utilización de distintos reactivos cálcicos. El propósito de dicho estudio es el conocimiento del equilibrio flúor/calcio para el posterior desarrollo del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

**Tabla 5.2.7.** Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con  $\text{CaCO}_3$  como reactivo cálcico en el rango acotado de dosificaciones.

$[\text{F}]_{\text{inicial}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5538,4	
pH	3,19	
Ensayo n°	g $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{F}$ (mol/mol)
PA1-Ca	14,02	0,96
PA2-Ca	15,02	1,03
PA3-Ca	16,03	1,10
PA4-Ca	17,04	1,17
PA5-Ca	18,03	1,24

**Tabla 5.2.8.** Condiciones de operación para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros con  $\text{CaCl}_2$  como reactivo cálcico en el rango acotado de dosificaciones.

$[\text{F}]_{\text{inicial}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5523,6	
pH	3,15	
Ensayo n°	g $\text{CaCl}_2\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{F}$ (mol/mol)
PA1-Cl	18,06	1,12
PA2-Cl	19,04	1,18
PA3-Cl	20,04	1,24
PA4-Cl	21,02	1,30
PA5-Cl	22,05	1,37

Para la consecución de los objetivos fijados se han realizado dos tipos de estudios experimentales: i) el primero de ellos referido al estudio del equilibrio a través de la dosificación de distintos reactivos cálcicos a una corriente fluorada y ii) la caracterización y estudio del precipitado obtenido.

Para llevar a cabo el estudio de equilibrio se han realizado tres series de experimentos para cada uno de los reactivos cálcicos de características descritas en el punto 4.3.2 de este trabajo (hidróxido cálcico, óxido cálcico, carbonato cálcico y cloruro cálcico) de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 4.4.1. Las condiciones experimentales estudiadas se detallan, por series de experimentos correspondientes a cada uno de los reactivos cálcicos, en las Tablas 5.2.1 a 5.2.4, donde se indican las dosificaciones realizadas y sus correspondientes desviaciones estándar.

Tras el estudio y análisis de los resultados obtenidos en el rango de dosificaciones indicado, y con el objetivo de determinar la relación estequiométrica óptima de cada uno de los reactivos cálcicos para la neutralización de las aguas fluoradas, se acotó el intervalo de dosificación mediante distintas series de experimentos cuyas condiciones experimentales se muestran en las Tablas 5.2.5 a 5.2.8.

Por último, y a fin de caracterizar el producto precipitado en cuanto a composición, tamaño de partícula, filtrabilidad y humedad, se realizaron distintas series experimentales para cada uno de los reactivos cálcicos con relaciones estequiométricas 0,5, 1,0 y 1,5.

### 5.2.3. Estudio de equilibrio Ca/F

Existe un gran número de procesos industriales generadores de corrientes residuales fluoradas, cuyo método de tratamiento habitual es la precipitación con sales de calcio para formar fluoruro cálcico de baja solubilidad.

La determinación de la solubilidad del fluoruro cálcico se presenta prioritaria para afrontar el estudio de equilibrio del sistema Ca/F, en la medida en que

determinará la mínima concentración de fluoruro que puede alcanzarse en el proceso de precipitación.

La constante de solubilidad del fluoruro cálcico a 24°C tiene un valor de  $K_{s0} = 10^{10.4}$  (Sillen y Martell, 1964). Así, para una disolución que contiene cantidades estequiométricas de fluoruro y calcio, los cálculos de solubilidad arrojan una concentración teórica de 8,18 mg.L<sup>-1</sup> de fluoruros en agua, mientras que podrían alcanzarse concentraciones inferiores con exceso de iones calcio debido al efecto del ión común (Parthasarathy y col., 1986). Sin embargo, en distintos estudios de neutralización de corrientes fluoradas se han obtenido concentraciones mayores a las previstas teóricamente, incluso en aguas libres de componentes susceptibles de interferir en el equilibrio (Rohrer, 1974; Miller, 1974; Robertson y Schocen, 1973; Saha, 1993).

Con estos antecedentes, y con el objetivo del estudio del equilibrio calcio/fluor se ha determinado la concentración residual de fluoruros y el pH final de la corriente como función de la adición de los reactivos estudiados en comparación con la relación estequiométrica. Dichos resultados se muestran en las Figuras 5.2.1 a 5.2.4.

El análisis de los resultados muestra el comportamiento diferente de cada uno de los reactivos cálcicos en la neutralización de fluoruros. Para todos los reactivos es necesario el empleo de dosificaciones por encima de la estequiométrica para alcanzar elevados rendimientos de tratamiento. Sin embargo, es el tratamiento con óxido de calcio el que presenta una mayor necesidad de exceso de reactivo. El empleo de carbonato cálcico conduce a elevados rendimientos con dosificaciones próximas a la estequiométrica.

Igualmente, el reactivo cálcico influye en el pH del efluente final. Para los experimentos realizados utilizando hidróxido cálcico y óxido cálcico, un aumento de la dosificación implica un aumento del pH, obteniéndose valores de pH por encima de 12 a partir de los cuales se obtienen concentraciones de fluoruro inferiores a 15 mg.L<sup>-1</sup>.

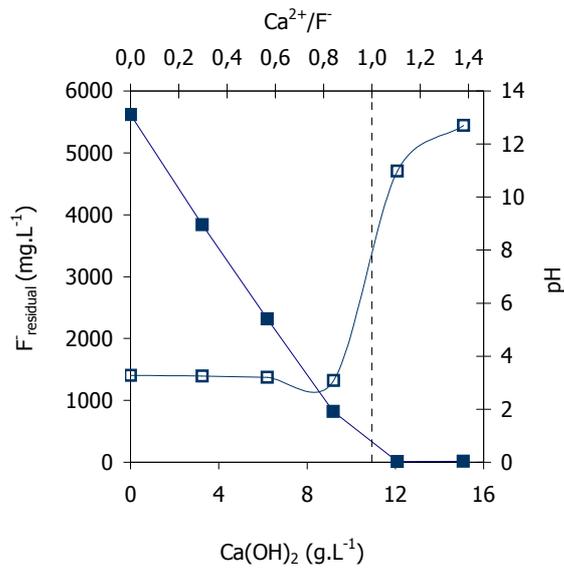


Figura 5.2.1. Influencia de la dosificación de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la neutralización/precipitación de fluoruros. ■ Concentración de fluoruros tras adición de reactivo,  $F_{\text{residual}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). € pH. --- Relación estequiométrica.

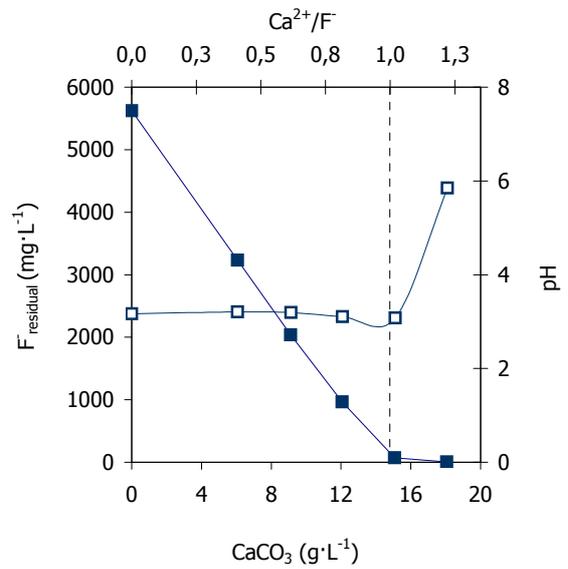


Figura 5.2.3. Influencia de la dosificación de  $\text{CaCO}_3$  en la neutralización/precipitación de fluoruros. ■ Concentración de fluoruros tras adición de reactivo,  $F_{\text{residual}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). € pH. --- Relación estequiométrica.

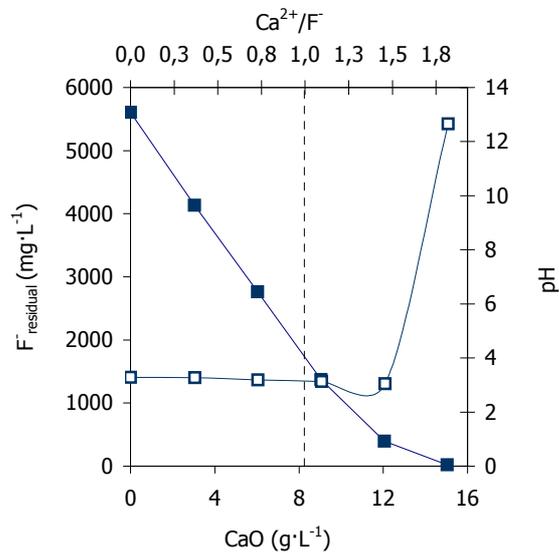


Figura 5.2.2. Influencia de la dosificación de  $\text{CaO}$  en la neutralización/precipitación de fluoruros. ■ Concentración de fluoruros tras adición de reactivo,  $F_{\text{residual}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). € pH. --- Relación estequiométrica.

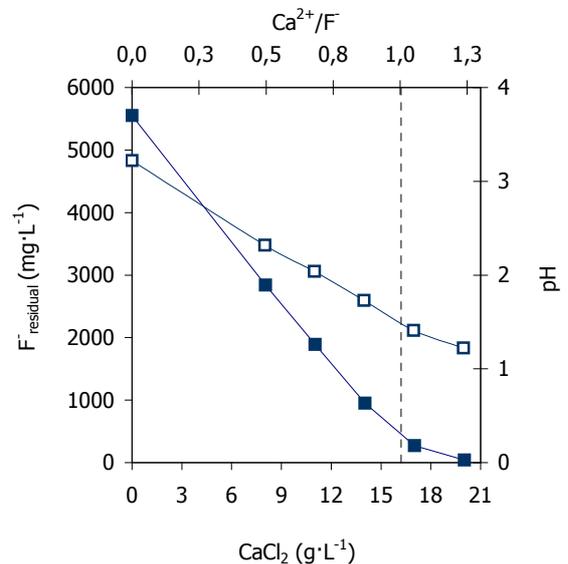
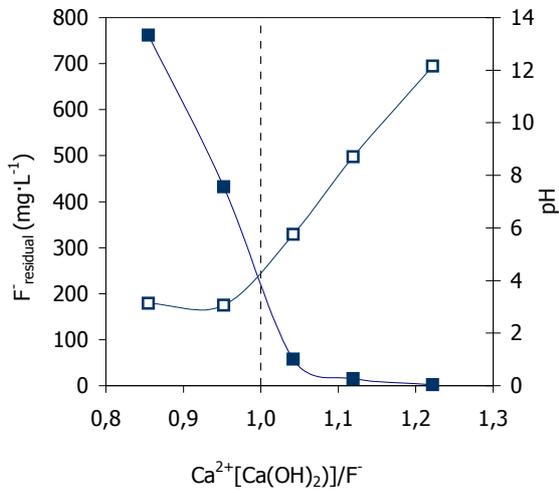
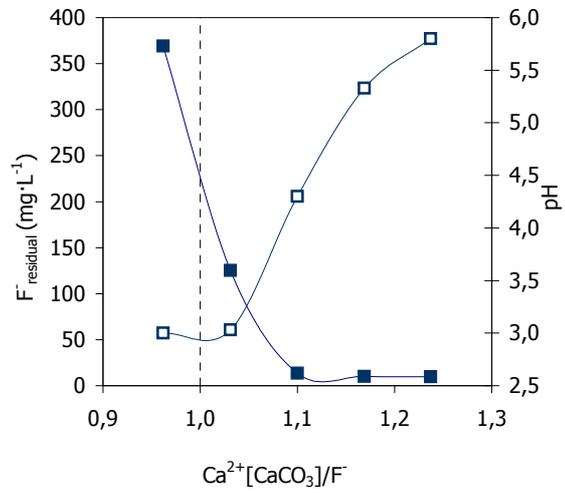


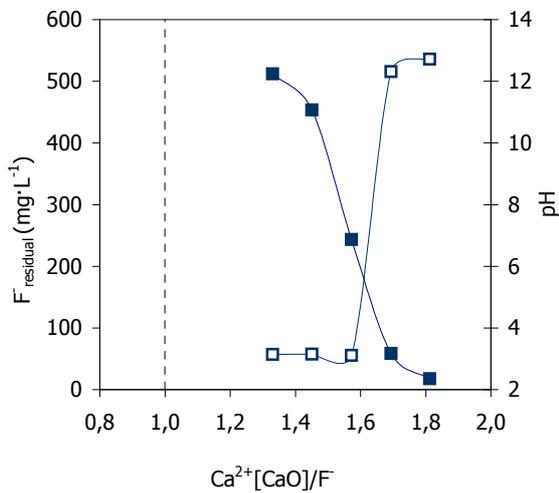
Figura 5.2.4. Influencia de la dosificación de  $\text{CaCl}_2$  en la neutralización/precipitación de fluoruros. ■ Concentración de fluoruros tras adición de reactivo,  $F_{\text{residual}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). € pH. --- Relación estequiométrica.



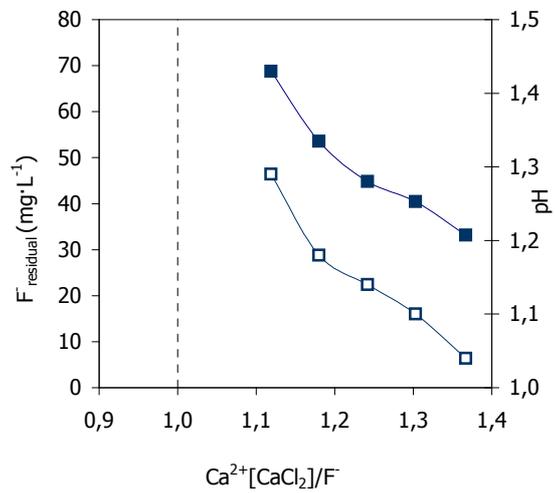
**Figura 5.2.5.** Influencia de la dosificación de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la neutralización/precipitación de fluoruros en el rango acotado de dosificaciones. ■ Concentración de fluoruros tras adición de reactivo,  $F_{\text{residual}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). € pH. --- Relación estequiométrica.



**Figura 5.2.7.** Influencia de la dosificación de  $\text{CaCO}_3$  en la neutralización/precipitación de fluoruros en el rango acotado de dosificaciones. ■ Concentración de fluoruros tras adición de reactivo,  $F_{\text{residual}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). € pH. --- Relación estequiométrica.



**Figura 5.2.6.** Influencia de la dosificación de  $\text{CaO}$  en la neutralización/precipitación de fluoruros en el rango acotado de dosificaciones. ■ Concentración de fluoruros tras adición de reactivo,  $F_{\text{residual}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). € pH. --- Relación estequiométrica.



**Figura 5.2.8.** Influencia de la dosificación de  $\text{CaCl}_2$  en la neutralización/precipitación de fluoruros en el rango acotado de dosificaciones. ■ Concentración de fluoruros tras adición de reactivo,  $F_{\text{residual}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). € pH. --- Relación estequiométrica.

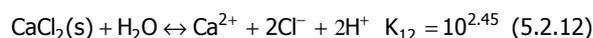
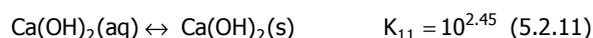
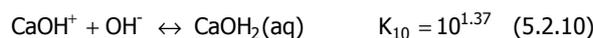
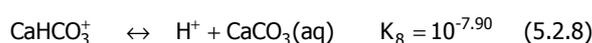
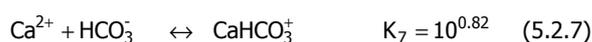
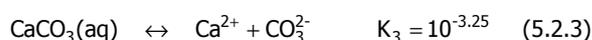
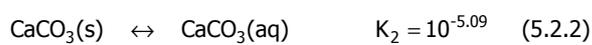
El empleo de carbonato cálcico permite la obtención de elevados rendimientos para valores de pH en el intervalo 5-6, mientras el uso cloruro cálcico reduce el pH del efluente.

Las Figuras 5.2.5 a 5.2.8 muestran la influencia de cada reactivo cálcico empleado en el rango acotado de dosificaciones.

Para valores de pH próximos a 3 de la corriente inicial, el fluoruro podría estar presente igualmente en la forma HF y F<sup>-</sup> de acuerdo al equilibrio:



Por otro lado, cuando CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub> se disponen en agua en ausencia de fluoruro, distintas especies químicas, incluyendo H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CaOH<sup>+</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub> (aq), Cl<sup>-</sup> pueden estar presentes en disolución como se deduce del siguiente sistema de ecuaciones (Yang y Smith, 1990):



Por tanto, dependiendo del reactivo cálcico utilizado se puede asumir la presencia de distintas especies en disolución que conducirá a distintos valores de pH en el efluente tratado.

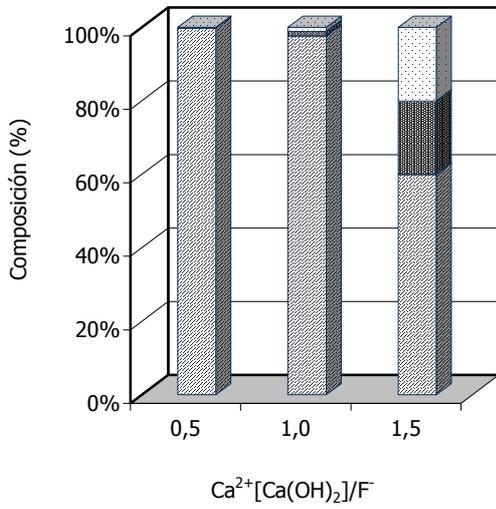
En el caso de la reacción de fluoruro con óxido o hidróxido cálcico, la disolución de los reactivos cálcicos libera iones OH<sup>-</sup> según las ecuaciones 5.2.9-5.2.11, aumentando el pH y desplazando el equilibrio hacia un mayor contenido de F<sup>-</sup>, lo que conduce a un consumo de protones (H<sup>+</sup>), alcanzándose para elevadas dosificaciones de reactivo valores de pH superiores a 12. Bajo estas condiciones se obtienen concentraciones de fluoruro en el intervalo 10-15 mg·L<sup>-1</sup> tras producirse la reacción del fluoruro con el calcio de acuerdo al sistema de ecuaciones:



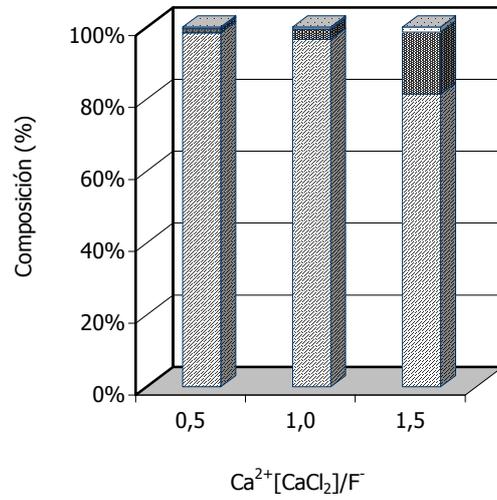
Cuando se utiliza carbonato cálcico como reactivo, igualmente se produce el consumo de protones (H<sup>+</sup>) en el sistema por la reacción de éstos con el carbonato cálcico, produciéndose un aumento del pH y alterándose el equilibrio del flúor.

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

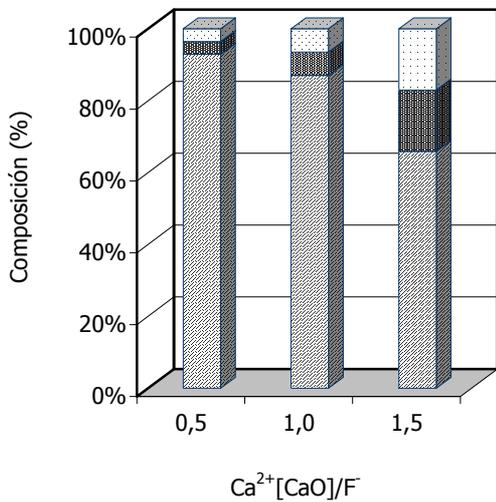
Reactivo Cálcico	Ca <sup>2+</sup> /F	F <sub>final</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	pH
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,12	12,27	12,16
CaO	1,82	13,14	12,66
CaCO <sub>3</sub>	1,17	10,04	5,33
CaCl <sub>2</sub>	1,37	30,27	1,04



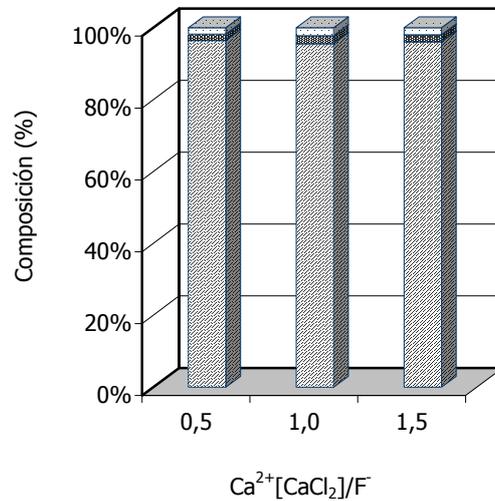
**Figura 5.2.9.** Composición química del producto precipitado con Ca(OH)<sub>2</sub> como reactivo. CaF<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub>; Ca(OH)<sub>2</sub>.



**Figura 5.2.11.** Composición química del producto precipitado con CaCO<sub>3</sub> como reactivo. CaF<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub>; Ca(OH)<sub>2</sub>.



**Figura 5.2.10.** Composición química del producto precipitado con CaO como reactivo. CaF<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub>; Ca(OH)<sub>2</sub>.



**Figura 5.2.12.** Composición química del producto precipitado con CaCl<sub>2</sub> como reactivo. CaF<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub>; Ca(OH)<sub>2</sub>.

Sin embargo, los equilibrios en los que intervienen iones carbonato y bicarbonato según las ecuaciones 5.2.2-5.2.8 permite llevar a cabo la precipitación de fluoruros a valores de pH en el intervalo 5,5-6.

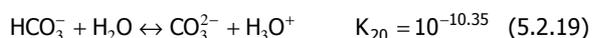
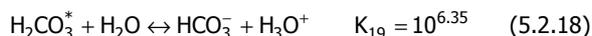
Contrariamente, con la utilización de cloruro cálcico, su disolución y posterior reacción con el flúor en estado iónico libera protones que reducen el pH, obteniéndose finalmente valores de pH inferiores a 1 que impiden la completa disociación del HF, y por tanto su precipitación, no siendo posible obtener concentraciones de fluoruro menores de  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En la Tabla 5.2.9 se muestra la concentración de fluoruros y el pH alcanzada para cada reactivo cálcico utilizado.

#### 5.2.4. Composición de precipitados

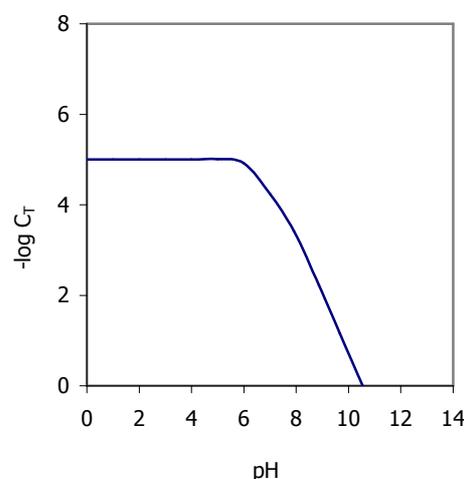
Las Figuras 5.2.9 a 5.2.12 muestran la composición química de los precipitados obtenidos en la neutralización de fluoruros con distintas dosificaciones de cada uno de los reactivos cálcicos.

De los resultados obtenidos para la neutralización con óxido, hidróxido y carbonato cálcico, se desprende que un aumento de la dosificación de reactivo disminuye la riqueza del fluoruro cálcico precipitado, a la vez que aumenta el carbonato cálcico. Sin embargo, mediante la utilización de cloruro cálcico, la composición del precipitado se mantiene constante e independiente de la relación estequiométrica usada para llevar a cabo la precipitación.

La justificación de este comportamiento puede explicarse para el caso del CaO y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en términos de una carbonatación del reactivo cálcico. Lawler y Willians estudiaron la influencia de la carbonatación en un proceso de precipitación de fluoruros con CaO (Lawler y Willians, 1984). El dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , como constituyente del aire tiene una importante influencia en la química del proceso de precipitación de fluoruros. La química del proceso de carbonatación puede expresarse mediante las ecuaciones:



Así, considerando el equilibrio entre los niveles de dióxido de carbono atmosférico ( $P_{\text{CO}_2} = 3,42 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ ) y agua como una función del pH mostrado en la Figura 5.2.13, se desprende que cuando el reactivo cálcico está en defecto y el pH es ácido, el carbono inorgánico total, expresado mediante la ecuación 5.2.20, será inferior a  $10^{-4} \text{ M}$  ( $\log C_T = -4$ ), lo que corresponde a una concentración de  $1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Sin embargo, con exceso de reactivo cálcico y a valores de pH superior a 12, tal y como se ha visto anteriormente, la concentración de  $\text{CO}_2$  será mayor, produciéndose el equilibrio descrito por las ecuaciones 5.2.15-5.2.19.



**Figura 5.2.13.** Equilibrio gas/líquido del carbonato en agua (Lawler y Willians, 1984).

Bajo estas condiciones, se producirá una competición por el calcio disponible en disolución entre el fluoruro y el carbonato, precipitando parte de dicho calcio en disolución como carbonato cálcico (Parker y Fong, 1975) según la ecuación:



Los resultados de composición de precipitados con cloruro cálcico contrastan con los obtenidos con óxido e hidróxido de calcio. En este caso, la composición de los precipitados es independiente del exceso de reactivo cálcico y superior al 95% en fluoruro cálcico. En el punto anterior de este capítulo se ha estudiado la neutralización de fluoruros con cloruro cálcico a pH ácidos. En estas circunstancias, y de acuerdo al equilibrio gas/líquido del carbonato en agua mostrado en la Figura 5.2.13, la concentración de carbonatos en el agua será muy baja, no produciéndose por tanto la precipitación de carbonato cálcico, y estando disponible el calcio en disolución para la precipitación en forma de fluoruro cálcico.

La utilización de carbonato cálcico como reactivo conduce igualmente a precipitados mixtos de carbonato y fluoruro cálcico como se indica en la Figura 5.2.11. En este supuesto, considerando el pH en el que tiene lugar la neutralización no puede ser atribuida la presencia de carbonato cálcico a la carbonatación del calcio disuelto, sino únicamente al exceso de reactivo no reaccionado.

### 5.2.5. Distribución de tamaños de partícula

La distribución de tamaños de partícula de los productos obtenidos, presentados en las Figuras 5.2.14 a 5.2.17 muestra que un aumento de la dosificación de reactivo deriva en una disminución del tamaño de partícula. La razón de esta disminución de tamaño es un aumento de la velocidad de nucleación frente a la velocidad de crecimiento a elevadas sobresaturaciones, lo que conlleva la formación de un mayor número de cristales pero de menor tamaño.

Sin embargo, cuando se utilizó  $\text{CaCO}_3$  se observaron tamaños de partícula independientes de la dosificación de reactivo y por tanto de la sobresaturación. Este hecho puede ser atribuido al mecanismo de reacción de acuerdo a las ecuaciones:



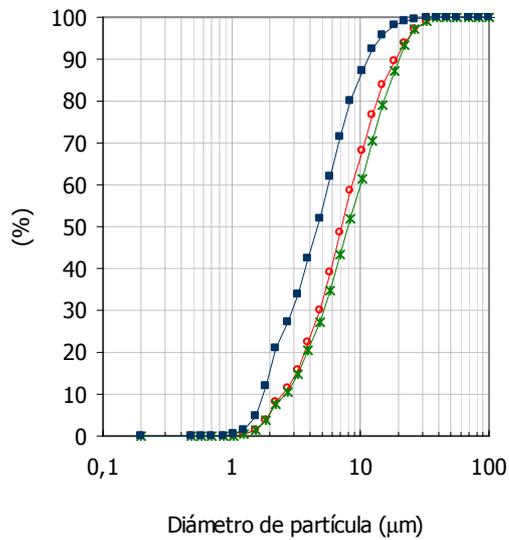
Glover y Sippel propusieron un mecanismo en el que se produce una sustitución pseudomórfica que implica el crecimiento epitaxial del plano (110) de la fluorita en el plano (1011) del carbonato cálcico, dejando la posición  $\text{Ca}^{2+}$  prácticamente invariable (Yang y col, 1999).

Es decir, se considera una sustitución de los iones carbonato por los iones fluoruro que comienza en la superficie y avanza hacia el interior de la partícula. Esto es debido a que el volumen molecular del fluoruro cálcico en la fluorita es casi un 33% menor que el del carbonato en el carbonato cálcico, de modo que la reacción de sustitución deja una porosidad adicional en la partícula que facilita la difusión de los iones fluoruro hacia el interior y permite la difusión de los iones carbonato hacia la disolución. En consecuencia, el tamaño y la forma de las partículas de carbonato cálcico inicial se mantienen prácticamente constantes durante la reacción, disminuyendo únicamente con respecto al tamaño inicial como consecuencia de la disolución y liberación de iones calcio que reaccionarían con el fluoruro, precipitando en forma de fluoruro cálcico de acuerdo a la ecuaciones 5.2.13 a 5.2.14.

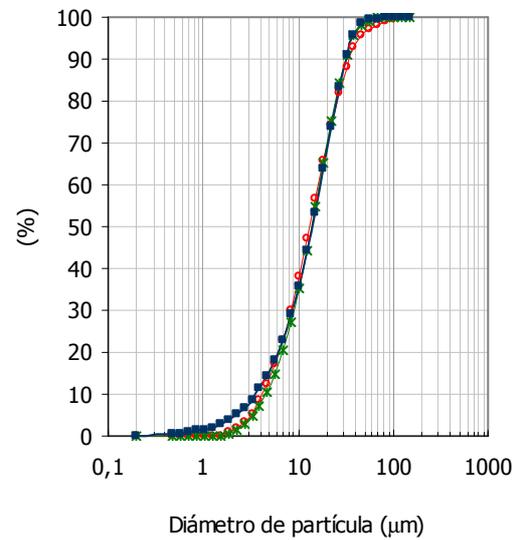
### 5.2.6. Filtrabilidad

La influencia de las propiedades de las partículas en el comportamiento de la filtración de sólidos en suspensión ha sido estudiada detalladamente por varios autores (Tadros y Mayes, 1980; Puttock y col., 1986; Rong y Hinchins, 1995; Ives y Gregory, 1996). Así, los estudios de diferentes sistemas sólido/líquido han establecido que las propiedades características de la mezcla, como la carga de las partículas, la distribución del tamaño y la forma de las partículas, la concentración de sólidos, la tensión superficial y la hidrofobicidad, pueden tener una influencia significativa en la filtrabilidad (Besra y col., 2000).

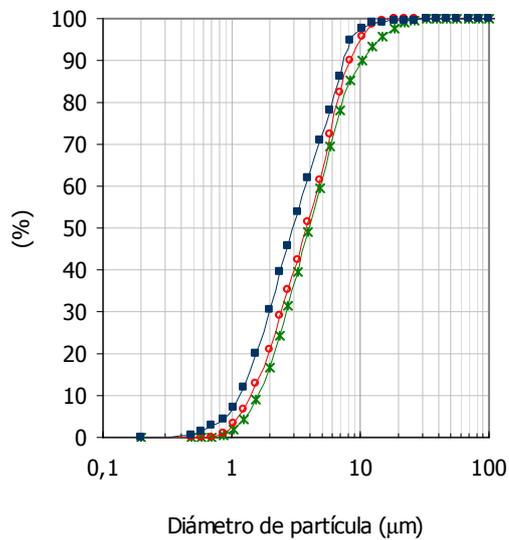
A partir de los resultados obtenidos en el estudio de filtrabilidad mostrados en las Tablas 5.2.10 a 5.2.13, se muestra como la filtrabilidad, entendida como la velocidad de filtración ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ), difiere en función del reactivo cálcico empleado y de la dosificación del mismo.



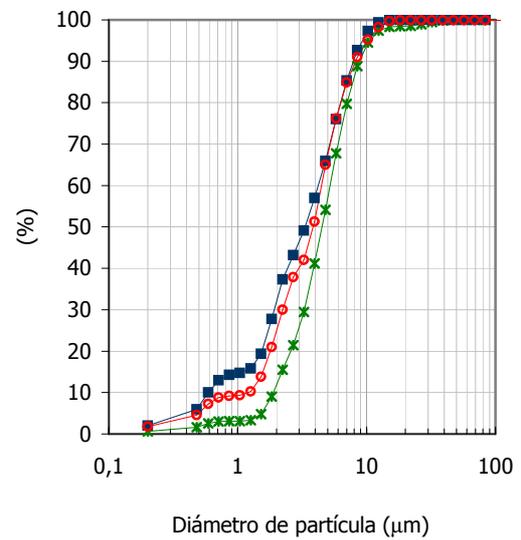
**Figura 5.2.14.** Distribución de tamaño de partícula acumulada del producto precipitado con  $\text{Ca(OH)}_2$  como reactivo. ■  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=1,5$ ; ○  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=1,0$ ; ✕  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=0,5$ .



**Figura 5.2.16.** Distribución de tamaño de partícula acumulada del producto precipitado con  $\text{CaCO}_3$  como reactivo. ■  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=1,5$ ; ○  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=1,0$ ; ✕  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=0,5$ .



**Figura 5.2.15.** Distribución de tamaño de partícula acumulada del producto precipitado con  $\text{CaO}$  como reactivo. ■  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=1,5$ ; ○  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=1,0$ ; ✕  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=0,5$ .



**Figura 5.2.17.** Distribución de tamaño de partícula acumulada del producto precipitado con  $\text{CaCl}_2$  como reactivo. ■  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=1,5$ ; ○  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=1,0$ ; ✕  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}=0,5$ .

**Tabla 5.2.10.** Filtrabilidad del  $\text{CaF}_2$  precipitado con  $\text{Ca(OH)}_2$  como reactivo cálcico.

Parámetro	Relación estequiométrica $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$		
	0,5	1,0	1,5
Volumen Filtrado (mL)	100	26	21
Tiempo filtración (min)	52,3	30	30
Torta	SI	NO	NO
Humedad (%)	60-65	-	-
$D[3,2]$ ( $\mu\text{m}$ )	6,93	5,50	4,30
Velocidad de filtración ( $q_F$ ) ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	113,3	50,1	41,3
Velocidad másica de filtración ( $m_F$ ) ( $\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	4,9	-	-

**Tabla 5.2.11.** Filtrabilidad del  $\text{CaF}_2$  precipitado con  $\text{CaO}$  como reactivo cálcico.

Parámetro	Relación estequiométrica $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$		
	0,5	1,0	1,5
Volumen Filtrado (mL)	52	20	15
Tiempo filtración (min)	30	30	30
Torta	NO	NO	NO
Humedad (%)	-	-	-
$D[3,2]$ ( $\mu\text{m}$ )	3,78	3,43	2,56
Velocidad de filtración ( $q_F$ ) ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	102,7	38,3	30,4
Velocidad másica de filtración ( $m_F$ ) ( $\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	-	-	-

**Tabla 5.2.12.** Filtrabilidad del  $\text{CaF}_2$  precipitado con  $\text{CaCO}_3$  como reactivo cálcico.

Parámetro	Relación estequiométrica $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$		
	0,5	1,0	1,5
Volumen Filtrado (mL)	100	100	100
Tiempo filtración (min)	0,3	1,6	2,6
Torta	SI	SI	SI
Humedad (%)	50-55	40-45	35-40
$D[3,2]$ ( $\mu\text{m}$ )	15,90	16,73	17,01
Velocidad de filtración ( $q_F$ ) ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	19138,4	3782,6	2274,6
Velocidad másica de filtración ( $m_F$ ) ( $\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	702,3	280,6	268,7

**Tabla 5.13.** Filtrabilidad del  $\text{CaF}_2$  precipitado con  $\text{CaCl}_2$  como reactivo cálcico.

Parámetro	Relación estequiométrica $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$		
	0,5	1,0	1,5
Volumen Filtrado (mL)	100	100	100
Tiempo filtración (min)	11,5	21,6	33,9
Torta	NO	NO	NO
Humedad (%)	55-60	45-50	45-50
D[3,2] ( $\mu\text{m}$ )	3,76	2,36	2,08
Velocidad de filtración ( $q_F$ ) ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	511,5	272,9	174,1
Velocidad másica de filtración ( $m_F$ ) ( $\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	25,6	25,8	18,1

En el tratamiento con óxido e hidróxido de calcio se obtienen velocidades de filtración muy bajas comparadas con las obtenidas con carbonato cálcico y cloruro cálcico como reactivo. La razón de esta diferencia de filtrabilidad puede ser atribuida a distintos factores: (i) el pequeño tamaño de partícula de los precipitados en el intervalo de tamaños entre 1 y 10  $\mu\text{m}$  que taponan los poros del medio filtrante para los precipitados con óxido, hidróxido y cloruro cálcico (Sohnel y Garside, 1992) (ii) la carga negativa de los precipitados como resultado del diferente potencial eléctrico entre la disolución y las partículas como consecuencia del pH básico en el que tiene lugar la precipitación de fluoruro cálcico con óxido e hidróxido cálcico (Besra y col., 2000) y (iii) el hidróxido cálcico coloidal en exceso que aumenta la turbidez de la disolución y dificulta su filtración (EPA Guidance Manual, Turbidity Provisions, 1999).

Por tanto, la utilización de carbonato cálcico como reactivo conduce a mayores velocidades de filtración del fluoruro cálcico formado asociadas a las características del sólido derivadas de su mecanismo de formación.

Para los demás reactivos, se plantea necesario el empleo de distintos aditivos que actúen como coagulantes de las partículas coloidales precipitadas, de modo que con ello aumente su velocidad de filtración. A estos efectos, se pueden utilizar un amplio número de coagulantes y

floculantes. Se han utilizado sales de hierro y aluminio, sílice y carbón activo, y un gran número de polielectrolitos sintéticos (Aguilar y col., 2003) con el objetivo de mejorar la filtración de los productos obtenidos en los procesos de precipitación.

### 5.2.7. Cinética y mecanismo de la reacción

La cinética y el mecanismo de reacción tienen una importancia fundamental en los procesos de precipitación, en la medida en que determinan las condiciones de operación del proceso, fundamentalmente en lo que se refiere al tiempo de residencia.

En este sentido, ya se ha indicado que dependiendo del reactivo cálcico utilizado, el comportamiento del equilibrio y las características del precipitado son diferentes, influenciado en gran parte por el mecanismo del proceso y la cinética de la reacción.

El mecanismo y la cinética del proceso de precipitación de fluoruros con distintos reactivos cálcicos ha sido ampliamente estudiado por Yang y Smith (Yang y Smith, 1990; Yang y Smith, 1991).

El comportamiento diferente de cada uno de los reactivos cálcicos puede ser explicado atendiendo a su solubilidad de acuerdo a la Tabla 5.2.14.

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

Reactivo Cálcico	Solubilidad (20°C) (g·L <sup>-1</sup> )	K <sub>ps</sub>
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,7	5,26
CaO	1,3	
CaCO <sub>3</sub>	0,013	8,54
CaCl <sub>2</sub>	740,5	

La velocidad de reacción del hidróxido cálcico, el óxido cálcico y el cloruro cálcico con el fluoruro en disolución es mucho mayor que con el carbonato cálcico. La mayor solubilidad de los reactivos acelera su disolución y por tanto la presencia de iones calcio (Ca<sup>2+</sup>) disponibles para reaccionar con el fluoruro, siendo dicha reacción prácticamente instantánea en el intervalo de concentraciones considerado.

Sin embargo, la utilización de carbonato cálcico conduce a una cinética de reacción lenta, influenciada por la temperatura y que implica las siguientes etapas de una reacción heterogénea: (i) transporte de reactivos en disolución a la interfase sólido-líquido (difusión a través de la capa límite que rodea al sólido, y en ocasiones difusión a través de la capa sólida no reaccionada), (ii) adsorción de los reactivos en la interfase sólido-líquido, (iii) reacción en la interfase, (iv) desorción de los productos de reacción, (v) difusión de los productos desde la interfase reactiva (difusión a través de la capa límite al seno de la fase líquida y, posiblemente difusión a través la capa sólida no reaccionada) y finalmente, (vi) la posible reacción de los productos con compuestos en disolución.

Cada una de estas etapas puede controlar la velocidad de reacción. Yang y Smith sugieren una cinética de segundo orden para explicar el mecanismo de reacción, que puede resumirse en el rápido transporte de fluoruro a la superficie del sólido, seguido de su posterior adsorción y reacción. En este mecanismo propuesto, la reacción en la superficie es la etapa controlante, viéndose aumentado su control en el caso de la disolución del

carbonato cálcico a valores de pH ácidos. En este caso, se liberan iones de calcio que reaccionarán con el fluoruro en disolución, precipitando fluoruro cálcico sobre la superficie que reducirá aún más la velocidad de reacción.

### 5.2.8. Conclusiones

El tratamiento de aguas residuales con fluoruros se realiza habitualmente mediante precipitación con reactivos cálcicos en forma de fluoruro cálcico insoluble. El comportamiento de esta precipitación está fuertemente influenciado por distintas variables, entre las que el reactivo utilizado y el exceso de reactivo cálcico necesario han sido analizadas a través del estudio del equilibrio Ca/F. Dichas variables no solo tienen influencia en los parámetros característicos del efluente tratado (concentración residual de fluoruros y pH), sino que además, su influencia en las propiedades de los precipitados obtenidos deberá considerarse para la selección del reactivo adecuado. En este sentido, se ha estudiado el equilibrio Ca/F para la precipitación de fluoruros utilizando óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio y cloruro cálcico.

En relación a las características del efluente tratado, son necesarias dosificaciones por encima de la estequiométrica a fin de alcanzar elevados rendimientos de eliminación de fluoruros. La utilización de CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub> como reactivo cálcico con un exceso entre 10 y 20% respecto a la relación estequiométrica permite obtener concentraciones finales de fluoruro en el intervalo 10-15 mg·L<sup>-1</sup>, no siendo posible alcanzar concentraciones inferiores a 30 mg·L<sup>-1</sup> cuando se utiliza cloruro cálcico. En este contexto se ha establecido la relación entre el pH y la concentración de fluoruro en el efluente tratado, siendo necesarios valores de pH básicos a fin de alcanzar elevadas conversiones de fluoruro y por tanto alcanzar bajas concentraciones de fluoruro en el efluente tratado.

En relación a las propiedades del producto precipitado, la utilización de carbonato cálcico y cloruro cálcico presentan elevados porcentajes de fluoruro calcico, así como altas velocidades de filtración.

La imposibilidad de alcanzar bajas concentraciones de fluoruro en el efluente tratado cuando se utiliza cloruro cálcico como reactivo, se presenta como una limitación a su uso como reactivo en el tratamiento de aguas con fluoruros. En el caso de la utilización de carbonato cálcico, la limitación más importante es la cinética reacción lenta, que exige elevados tiempos de residencia que se traducen en la necesidad de equipos de elevados volúmenes para llevar a cabo el proceso.

Mediante la utilización de hidróxido cálcico y óxido de calcio se obtienen precipitados con bajos porcentajes de fluoruro cálcico, además de pequeño tamaño de partícula que dificulta su filtrabilidad. En estas condiciones la valorización del fluoruro cálcico obtenido se presenta como una alternativa inviable técnica y económicamente.

### 5.2.9. Bibliografía

1. Aguilar M.I., Sáez J., Lloréns M., Soler A. y Ortuño J.F. (2003). Microscopic observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation–flocculation using ferric sulphate as coagulant and different coagulant aids. *Water Research*, vol. 37, no. 9, pp. 2233-2241.
2. Arcoletto V., Goffredi M. y Turco Liveri, V. (1994). Precipitation of calcium carbonate and calcium fluoride in microemulsions. Calorimetric investigation. *Thermochimica Acta*, vol. 233, no. 2, pp.187-197.
3. Bashan L. E. y Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). (2004). *Water Research*, vol. 38, no. 19, pp. 4222-4246.
4. Bilinski H., Matkovic B., Kralj D., Radulovic D. y Vrancovic V. (1985). Model experiments with CaO, MgO and calcinated dolomite for fluoride removal in a wet scrubbing system with seawater in recirculation. *Water Research*, vol. 19, no. 2, pp. 163-168.
5. Carlsson H., Aspegren H., Lee N. y Hilmer A. (1997). Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems. *Water Research*, vol. 31, no. 5, pp. 1047-1055.
6. Chu W. (1999). Lead metal removal by recycled alum sludge. *Water Research*, vol. 33, no. 13, pp. 3019-2025.
7. EPA Guidance Manual. Turbidity Provisions. (1999). Chap. 8. Particles contributing to turbidity. [www.epa.gov/safewater/mdbp/pdf/turbidity](http://www.epa.gov/safewater/mdbp/pdf/turbidity)
8. Garside J. (1985). Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science*, vol. 40. No. 1, pp. 3-26.
9. Grases F., Costa A. y Söhnle O. (2000). *Cristalización en disolución. Conceptos básicos*. Editorial Reverté, S.A.
10. Ives K.J. y Gregory J. (1996). Surface forces in filtration. *Proc. Soc. Water Treat. Exam.*, no. 15, pp. 96-116.
11. Jenjani S., Mauntadar M. y Nejmeddine A. (2003). Traitement d'un effluent industriel fluoré. *Déchets. Revue Francophone Technologie Industrielle*, no. 30, 2º trimestre, pp. 25-28.
12. Karikadis T., Agatzini-Leonardou S. y Neou-Syngouna P. (2005). Removal of magnesium from nickel laterite leach by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material. *Hydrometallurgy*, vol. 76, no. 1-2, pp. 105-114.
13. Lawler D.F., Willians D.H. (1984). Equalization/neutralization modelling. An application to fluoride removal. *Water Research*, vol. 18, no. 11, pp. 1411-1419.
14. Le Bell J.C., Stenius P. y Axberg C. (1983). Coagulation and sedimentation in chemical

- precipitation of wastewaters. *Water Research*, vol. 17, no. 9, pp. 1073-1080.
15. Li A. Z., Zhao, Q. L. y Hao X. D. (1999). Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*, vol. 19, no. 6, pp. 409-415.
  16. Matlock M. M., Henke, K. R. y Atwood D.A. (2002). Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 92, no. 2, pp. 129-142.
  17. Matlock M. M., Howerton B. S. y Atwood D. A. (2001). Irreversible precipitation of mercury and lead. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 84, no. 1, pp. 73-82.
  18. Maurer M. y Boller M. (1999). Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, vol. 39, no. 1, pp. 147-163.
  19. María de Jesús C., Sciamanna R., Camacho F. y Ceci N. (2002). Removal of fluoride from watery solutions by means of chemical precipitation. *Proceedings of 15th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Praha, Czech Republic.
  20. Miller D.G. (1974). Fluoride precipitation in metal finishing waste effluent. *AIChE Symposium Series*, no. 44, pp. 39-46.
  21. Moller H. y Lundager Madsen H.E. (1985). Growth kinetics of calcium fluoride in solution. *Journal of Crystal Growth*, vol. 71, no. 3, pp. 673-681.
  22. Morales R. y West P. W. (1966). The precipitation of calcium fluoride from homogeneous solution. *Analytica Chimica Acta*, vol. 35, pp. 526-529.
  23. Morse G.K., Brett S. W., Guy J.A. y Lester J.N. (1998). Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *The science of The Total Environment*, vol. 212, no. 1, pp. 69-81.
  24. Nielsen A. E. (1964) *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press. New York.
  25. Parker C.L. y Fong C.C. (1975). Fluoride removal: technology and cost estimate. *Industrial Wastes*, no. 4, pp. 23.
  26. Parthasaraty N., Buffle J. Y Haerdi W. (1986). Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluorination of waste waters. *Water Research*, vol. 20, no. 4, pp. 443-448.
  27. Puttock S.J., Fane A.G., Fell C.J.D., Robins R.G. y Wainwright M.S. (1986). Vacuum filtration and dewatering of alumina trihydrate – The role of cake porosity and material phenomena. *International Journal of Mineral Processing*, no. 17, pp. 205-224.
  28. Robertson C.E. y Schoen R. (1973). Fluoride equilibria in thermal springs of Snake river basin, Idaho. *Journal of Research of the US Geological Survey*, no. 1, pp. 367-370.
  29. Rohrer K.L. (1974). Lime, CaCl<sub>2</sub> beat fluoride waste water. *Water Waste Engineering*, no. 11, pp. 66-68.
  30. Rong R.X. y Hitchins J. (1995). Preliminary study of correlation between fine coal characteristics and properties and their dewatering behaviour. *Mineral Engineering*, vol. 8, no. 3, pp. 293-309.
  31. Saha. S. (1993). Traetment of aqueous effluent for fluoride removal. *Water Research*, vol. 27, no. 8, pp. 1347-1350.

32. Sillen L.A. y Martel A.E. (1964). Stability Constant of Metal Ion Complexes. Chemical Society Special Publication no. 37, London.
33. Sohnle O, Garside J. (1992) Precipitation. Basic principles and industrial applications. Butterworth/Heinemann, London.
34. Strickland-Constable R.F. (1972). Chemical Engineering Progress Symposium Series. 68,121, 1.
35. Tadros M.E. y Mayes I. (1980). Effect of particle properties on filtration of aqueous suspensions. Proceedings of the International Symposium on Fine Particle Processing, Las Vegas, NV, pp. 1583-1593.
36. Tünay O., Kabdasli I., Eremektar G. y Orhon D. (1996). Colour removal from textile wastewaters. Water Science and Technology, vol. 34, no. 11, pp. 9-16.
37. Volmer M. (1939). Kinetik der phasenbildung. Steinkoff, Dresden, Germany.
38. Walton A. G. (1967). The formation and properties of precipitates. Interscience.
39. Yang M., Hashimoto T., Hosni N. y Myoha, H. (1999). Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite. Water research, vol. 33, no. 16, pp. 3395-3402.
40. Yang Z. y Smith R.W. (1991). Reaction of dilute fluoride solutions with dolomite. Light Metals, pp. 543-552.
41. Yang Z. y Smith R.W. (1990). Reaction of CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> with dilute fluoride streams. Light Metals, pp. 305-309.



### 5.3. TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES FLUORADAS MEDIANTE CRISTALIZACIÓN EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

#### 5.3.1. Antecedentes de los procesos de tratamiento de aguas mediante cristalización en reactores de lecho fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado han sido adoptados tradicionalmente como unidades de proceso en un gran número de aplicaciones en la industria química, especialmente en operaciones de cristalización (Tai, 1999).

Un ejemplo de este tipo de cristalizadores industriales, conocidos como cristalizadores Oslo, operan bajo condiciones de lecho fluidizado, en los que la masa de cristales crece en el reactor suspendida por el flujo ascendente de una disolución sobresaturada (Perry y col., 1984). De este modo, puesto que los cristales no son descargados del reactor hasta haber alcanzado el tamaño requerido, se produce un producto de tamaño uniforme. Además, dado que no es necesario un sistema de agitación, no existe contacto de los cristales con las palas y por tanto se minimiza la disgregación de los cristales y con ello la formación de núcleos (Shiau y col., 1999).

En los cristalizadores de lecho fluidizado, la mayor parte de las partículas permanecen en el lecho sin acompañar el flujo de las aguas madres y los cristales de menor tamaño. Por lo tanto, la atrición y rotura de los cristales es considerablemente menor a la que se produce en otro tipo de cristalizadores de suspensión circulante o agitados. Además, dado que se reduce el contacto entre los cristales o entre los cristales y las paredes del reactor, es posible minimizar la nucleación secundaria (Mullin, 1993), presentándose como el tipo de cristalizador más adecuado para la obtención de cristales de elevado tamaño (Mersmann y Rennie, 1995).

Las aplicaciones más importantes de los cristalizadores de lecho fluidizado han estado centradas en la industria farmacéutica. Sin embargo, dicha aplicación se ha extendido considerablemente a otras, como la industria de alimentación, la industria

agroquímica, en la fabricación de tintes y otras industrias químicas (Hemati y col., 2003).

Recientemente, se han utilizado reactores de lecho fluidizado para el tratamiento de una amplia variedad de aguas. Para esta aplicación, se ha desarrollado un tipo de cristalizador de lecho fluidizado bajo el nombre genérico de «pellet reactor».

La aplicación de la cristalización en reactores de lecho fluidizado para el control de efluentes comenzó en la década de los 70 con el ablandamiento de aguas de proceso y de consumo mediante la formación de carbonato cálcico (Graveland y col., 1983). Además, el proceso de cristalización de  $\text{CaCO}_3$  en reactores de lecho fluidizado ha sido ampliamente estudiado por varios autores (van Dijk y Wilms, 1991; Harms y Robinson, 1992; van Houwelingen y Nooijen, 1993), permitiendo obtener elevados rendimientos y un producto reutilizable para distintas aplicaciones. Actualmente la cristalización en lecho fluidizado es aplicada para la eliminación de un gran número de contaminantes de aguas industriales, tales como metales pesados y un gran número de aniones como se muestra en la Figura 5.3.1.

La eliminación de metales de aguas residuales industriales mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado se realiza normalmente en forma de hidróxidos, carbonatos y sulfuros. Varios autores han estudiado el tratamiento de aguas con cobre, níquel y/o zinc ((Zhou y col. 1999; Schöller y col., 1987; Schöller y col., 1991; Lee y col., 2004 (a); Lee y col., 2004 (b); Nielsen y col., 1997; Guillard y Lewis, 2001; Wilms, 1988), plomo (Chen y Yu, 2000), hierro y manganeso (Janda y Benesová, 1988), plata (Wilms y col., 1992), arsénico (Nielsen y Christensen, 1996), cromo (Aktor, 1994) y mercurio (Nielsen y col., 1997).

El tratamiento de aguas con fósforo a través de la formación de fosfato cálcico en cristalizadores de lecho fluidizado ha sido estudiado en los últimos años obteniéndose elevados rendimientos del proceso, así como un producto de características adecuadas para su posterior valorización como fertilizante (Seckler y col.,

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

**Figura 5.3.1.** Elemento para los que existen aplicaciones de la cristalización en reactor de lecho fluidizado (Giesen, 2002).

1996 (a); Seckler y col., 1996 (b); Seckler y col., 1996 (c); Battistoni y col., 2000; Battistoni y col., 2001; Battistoni y col., (2002); Hirasawa y Toya, 1990; Montastruc y col., 2003; Montastruc y col., 2004; Eggers y col., 1991).

La viabilidad de la eliminación de fluoruros de aguas residuales industriales mediante cristalización se ha estudiado mediante la adición de cloruro cálcico como reactivo, para la obtención de un sólido constituido por fluoruro cálcico precipitado sobre partículas de arena de sílice (de Boer, 2003; van de Broeck y col., 2003; Giesen y col., 1998; Schöller y col., 1991).

### 5.3.2. Descripción del proceso de cristalización de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado

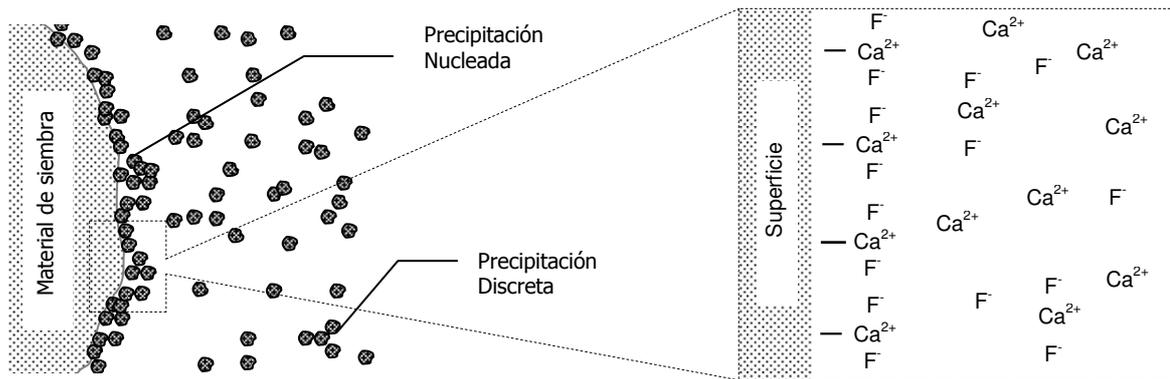
La química del proceso es similar a la del proceso convencional de precipitación de fluoruros descrito en el punto 5.2. Mediante la adición de una disolución de un reactivo cálcico al agua residual con fluoruros se sobrepasa la solubilidad del fluoruro cálcico, produciéndose la precipitación de este de acuerdo a las ecuaciones:



La principal diferencia con el proceso de precipitación es que en el reactor de lecho fluidizado la cristalización se produce sobre la superficie de un material de siembra en lugar de en la fase líquida.

El mecanismo mediante el cual se produce la precipitación de fluoruro cálcico sobre las partículas del material de siembra, puede explicarse de forma similar al propuesto por Chen y Yu para la precipitación de hidróxido de plomo sobre partículas de arena (Chen y Yu, 2000). La precipitación de fluoruro cálcico sobre el material de siembra puede explicarse por la atracción electrostática entre la superficie del material de siembra, cargada negativamente cuando la operación tiene lugar en el rango de pH básico, y los iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) en disolución. Así, se produce la reacción entre los iones calcio en la superficie del material de siembra y el fluoruro en disolución, promoviendo de esta forma la precipitación sobre su superficie. La Figura 5.3.2 muestra el mecanismo propuesto.

Simultáneamente a la precipitación sobre los granos del material de siembra, se producen dos procesos



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

indeseados: (i) la nucleación primaria y secundaria en la fase líquida y (ii) la abrasión de las partículas en el lecho. Ambos procesos tienen como resultado la formación de partículas de pequeño tamaño (finos) que son arrastrados con el efluente, y forman junto con el fluoruro en disolución, la fracción de flúor que no es posible recuperar en el proceso.

Es decir, cuando una corriente de fluoruros se introduce en el reactor de lecho fluidizado junto con una corriente de calcio se pueden producir dos procesos: el primero de ellos referido a la precipitación de fluoruro cálcico sobre las partículas de material de siembra, y el segundo relacionado con la precipitación de fluoruro cálcico en la fase líquida. Zhou y col. denominan a estos dos fenómenos «precipitación nucleada» y «precipitación discreta» respectivamente. (Zhou y col., 1999).

En la Figura 5.3.3 se muestra un diagrama del reactor de lecho fluidizado en el que se identifican las corrientes de fluoruro en el proceso.

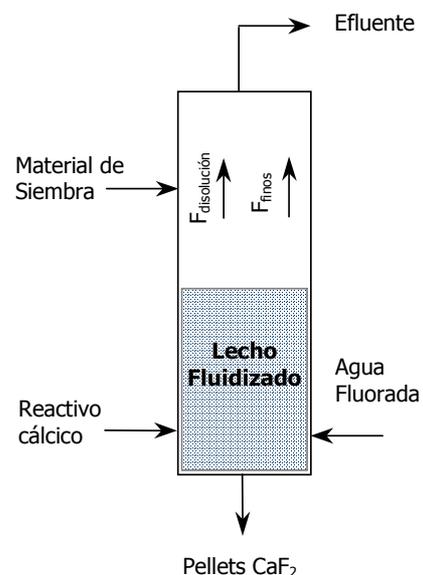
La cuantificación de las distintas fracciones de fluoruro permite la definición de los parámetros que caracterizan el proceso a través de la conversión ( $X$ ), la formación de finos ( $X_F$ ) y el rendimiento ( $X_R$ ) definidas por las expresiones:

$$X_F = \frac{W_{F,finos}}{W_{F,in}} \quad (5.3.4)$$

$$X_R = \frac{W_{F,granos}}{W_{F,in}} \quad (5.3.5)$$

$$X = \frac{W_{F,finos} + W_{F,granos}}{W_{F,in}} \quad (5.3.6)$$

donde  $w_{F,in}$  es el flujo molar ( $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de fluoruros en disolución a la entrada del sistema o del reactor,  $w_{F,finos}$  es



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

el flujo molar de fluoruro como finos no retenido que abandona el reactor junto con el fluoruro en disolución, y  $w_{F,granos}$  constituye la fracción de fluoruro precipitada sobre la superficie del material de siembra. Así, los parámetros definidos se pueden relacionar según la expresión:

$$X = X_F + X_R \quad (5.3.7)$$

Por tanto, la conversión de fluoruro desde la fase líquida a la fase sólida puede definirse como la relación entre el fluoruro en disolución a la entrada del proceso ( $w_{F,in proceso}$ ) o del reactor ( $w_{F,in reactor}$ ) y a la salida ( $w_{F,out}$ ) de acuerdo a la ecuaciones:

$$X = \frac{(w_{F,in proceso} - w_{F,out})}{w_{F,in proceso}} \quad (5.3.8)$$

$$x = \frac{(w_{F,in reactor} - w_{F,out})}{w_{F,in reactor}} \quad (5.3.9)$$

Según la identificación realizada de los procesos que tienen lugar en la cristalización en reactor de lecho fluidizado, la nucleación primaria y secundaria, y el crecimiento molecular son los responsables de la conversión de fluoruros desde la fase líquida a la fase sólida. De esta fracción de fluoruro reaccionada, una parte corresponde a la formación de finos, mientras que la restante corresponde al fluoruro precipitado sobre el material de siembra.

La fracción de fluoruros como finos se determina a partir de la relación entre el flujo molar de fluoruro como sólidos en suspensión en el efluente de salida ( $w_{F,finos}$ ) y el flujo molar de fluoruro en la corriente de entrada en el proceso o en el reactor según las ecuaciones:

$$X_F = \frac{w_{F,finos}}{w_{F,in proceso}} \quad (5.3.10)$$

$$x_F = \frac{w_{F,finos}}{w_{F,in reactor}} \quad (5.3.11)$$

El rendimiento del proceso, entendido como la cuantificación de la recuperación de fluoruros, o lo que es lo mismo, la fracción de fluoruro precipitada sobre la

superficie del material de siembra es debida al crecimiento molecular y a la agregación de una parte de los finos formados con los pellets en crecimiento. Este rendimiento puede calcularse entonces según las ecuaciones siguientes dependiendo si se trata del rendimiento del proceso o el rendimiento en el reactor:

$$X_R = \frac{(w_{F,in proceso} - w_{F,tot})}{w_{F,in proceso}} \quad (5.3.12)$$

$$x_R = \frac{(w_{F,in reactor} - w_{F,tot})}{w_{F,in reactor}} \quad (5.3.13)$$

donde  $w_{F,tot}$  es el flujo molar total de fluoruros en el efluente de salida, esto es, el correspondiente al fluoruro en disolución y el fluoruro en forma de finos.

El reactor, descrito en el punto 4.1.2, consiste en una columna parcialmente llena con un material de siembra adecuado, a través de la cual se alimenta una corriente de fluoruros y una corriente de calcio en dirección ascendente a una velocidad tal que asegure la fluidización de los granos y se evite de esta forma su cementación (Schöller y col., 1987).

La precipitación del fluoruro cálcico se produce según el mecanismo indicado y de acuerdo a las ecuaciones 5.3.1 a 5.3.3, resultando un aumento del tamaño de los pellets. Como se deduce del proceso descrito, la superficie de precipitación juega un papel fundamental en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado, de modo que cuando las partículas aumentan su tamaño, es necesaria la sustitución del material de siembra a fin de mantener una elevada superficie de precipitación.

El resultado del proceso es la obtención de pellets de fluoruro cálcico con unas características adecuadas que permitirán su valorización, en lugar de la obtención de un lodo formado por partículas de fluoruro cálcico de pequeño tamaño y difícil filtración, y elevada humedad como se ha mostrado en el punto 5.2.

### 5.3.3. Objetivos y planificación experimental

La importancia relativa de los procesos individuales que tienen lugar en el proceso de cristalización de

**Tabla 5.3.1.** Influencia de la sobresaturación en el proceso de cristalización de  $\text{CaF}_2$  en reactor de lecho fluidizado: condiciones de operación.

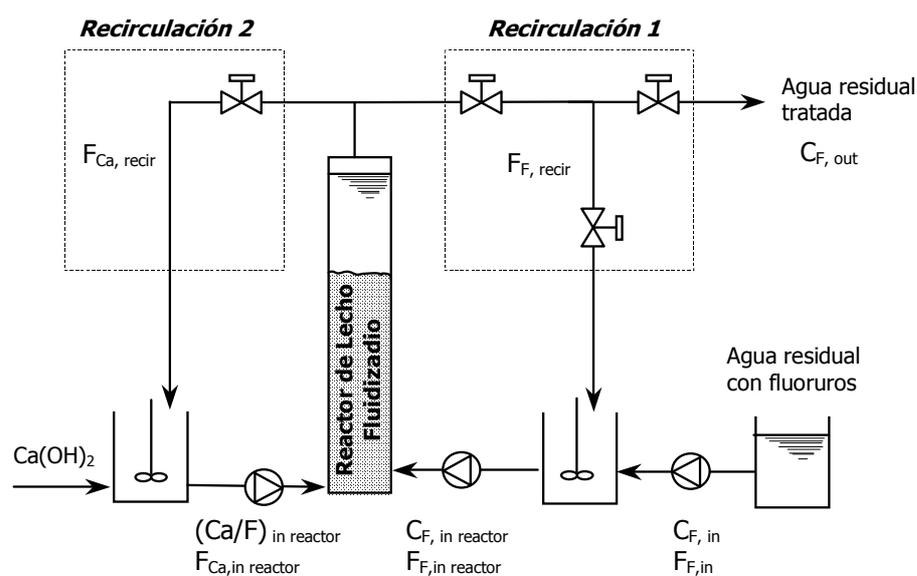
Exp. N°	$C_{F,in}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$(\text{Ca}/\text{F})_{in}$ (-)	$C_{F,in \text{ reactor}}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$F_{F,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{Ca,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,F}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,Ca}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	SV (m.h <sup>-1</sup> )
IS-1	200	1,1	100	250	250	-	-	30
IS-2	300	1,1	150	250	250	-	-	30
IS-3	400	1,1	200	250	250	-	-	30
IS-4	600	1,1	300	250	250	-	-	30

fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado, como son la precipitación sobre la superficie del material de siembra, la nucleación primaria y secundaria, la abrasión o la agregación, depende en gran medida de las condiciones del proceso. Así por ejemplo, la sobresaturación juega un papel crítico en los procesos de crecimiento y nucleación (Seckler, 1996(c); van den Broeck y col., 2003; Chen y Yu, 2000) o la abrasión y la agregación dependen de las condiciones hidrodinámicas (Seckler, 1996(c)).

En este contexto, el objetivo de este epígrafe de la tesis es el estudio de la viabilidad técnica del tratamiento de efluentes industriales fluorados mediante un proceso

de cristalización en reactor de lecho fluidizado a través del estudio de las condiciones de operación. Para ello, se han fijado los siguientes criterios de viabilidad del proceso:

- (i) una elevada conversión de fluoruro desde la fase líquida a la fase sólida en forma de fluoruro cálcico;
- (ii) la obtención de elevados rendimientos en el proceso. Entendido dicho rendimiento como la minimización de partículas de producto precipitado (finos) en la corriente de salida, y por tanto, elevados porcentajes de fluoruro cálcico precipitado retenido sobre las partículas del material de siembra.



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

**Tabla 5.3.2.** Influencia de una recirculación en el proceso de cristalización de  $\text{CaF}_2$  en reactor de lecho fluidizado: condiciones de operación.

Exp. N°	$C_{F,in}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	(Ca/F) <sub>in</sub> (-)	$C_{F,in}$ reactor (mg.L <sup>-1</sup> )	$F_{F,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{Ca,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,F}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,Ca}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	SV (m.h <sup>-1</sup> )
CS-1	2000	0,9	144	34	200	266	-	30
CS-2	2000	1,0	144	34	200	266	-	30
CS-3	2000	1,1	144	34	200	266	-	30

**Tabla 5.3.3.** Influencia de dos recirculaciones en el proceso de cristalización de  $\text{CaF}_2$  en reactor de lecho fluidizado: condiciones de operación.

Exp. N°	$C_{F,in}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	(Ca/F) <sub>in</sub> (-)	$C_{F,in}$ reactor (mg.L <sup>-1</sup> )	$F_{F,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{Ca,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,F}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,Ca}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	SV (m.h <sup>-1</sup> )
CS-4	2000	0.9	144	34	200	266	200	30
CS-5	2000	1,0	144	34	200	266	200	30
CS-6	2000	1.1	144	34	200	266	200	30

**Tabla 5.3.4.** Influencia de la sobresaturación en el proceso de cristalización de  $\text{CaF}_2$  en reactor de lecho fluidizado para un sistema con dos recirculaciones: condiciones de operación.

Exp. N°	$C_{F,in}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	(Ca/F) <sub>in</sub> (-)	$C_{F,in}$ reactor (mg.L <sup>-1</sup> )	$F_{F,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{Ca,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,F}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,Ca}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	SV (m.h <sup>-1</sup> )
CS-7	1000	0,9	76	34	200	266	200	30
CS-8	1000	1,0	76	34	200	266	200	30
CS-9	1000	1,1	76	34	200	266	200	30

Para la consecución del objetivo fijado se ha diseñado una planta de cristalización en reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio en el que se han estudiado distintas variables de operación tales como la dosificación del reactivo cálcico; la sobresaturación, relacionada con la concentración de fluoruros a la entrada del reactor; la introducción de un sistema de recirculación; y la filtración de la corriente de salida del reactor previa a su recirculación.

La experimentación se ha llevado a cabo en el

reactor de lecho fluidizado descrito en el punto 4.1.2 utilizando arena de sílice como material de siembra (Giesen, 1998; van den Broeck y col., 2003) e hidróxido cálcico como reactivo cálcico, de modo que debido a su menor solubilidad, permite la distribución de la sobresaturación a lo largo del reactor, favoreciendo así el rendimiento del proceso (Seckler.1996(c); van den Broeck y col., 2003).

Para el estudio de la influencia de la sobresaturación se ha empleado el sistema experimental básico mostrado

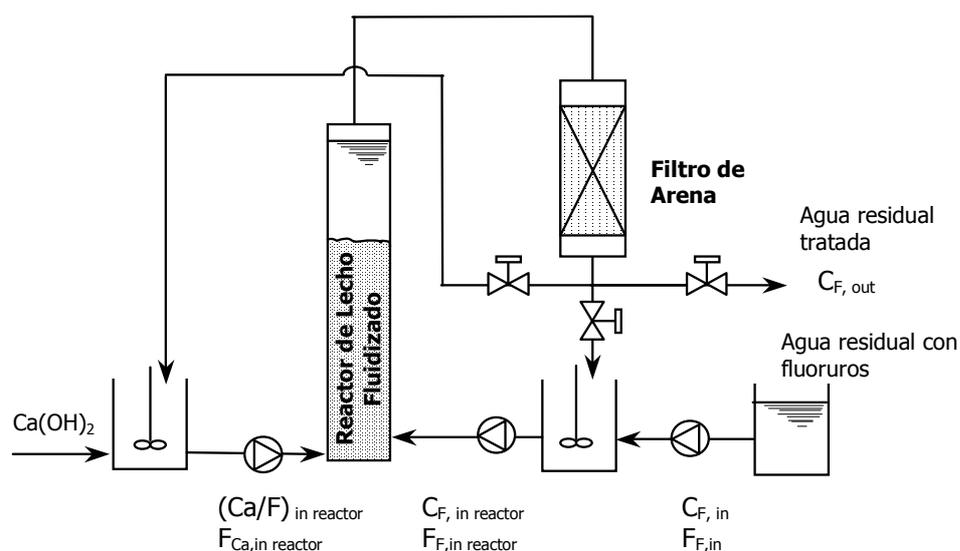
**Tabla 5.3.5.** Influencia de la introducción de un filtro de arena en el proceso de cristalización de  $\text{CaF}_2$  en reactor de lecho fluidizado en la salida del reactor previa recirculación: condiciones de operación.

Exp. N°	$C_{F,in}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	(Ca/F) <sub>in</sub> (-)	$C_{F,in}$ reactor (mg.L <sup>-1</sup> )	$F_{F,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{Ca,in}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,F}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{recir,Ca}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	SV (m.h <sup>-1</sup> )
CS-10	2000	1,1	144	13	78	104	-	37
CS-11	2000	1,1	144	13	78	104	78	37

en el punto 4.4.2, siendo las condiciones experimentales las indicadas en la Tabla 5.3.1.

En la Figura 5.3.4 se muestra el sistema experimental utilizado para el estudio de la recirculación del efluente de salida a fin de diluir la concentración de fluoruro en la entrada del reactor (Recirculación 1) y alimentar el reactivo cálcico (Recirculación 2) por medio de dos tanque agitados. Se ha estudiado la influencia de la dosificación del reactivo cálcico en el sistema con una y dos recirculaciones, así como la influencia de la sobresaturación en el proceso con dos recirculaciones. Las Tablas 5.3.2 a 5.3.4 muestran las condiciones experimentales.

Finalmente, y para concluir el estudio de viabilidad del tratamiento de aguas con flúor mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado, se ha introducido en el sistema experimental un filtro de arena a la salida del reactor antes de la recirculación de las corrientes al tanque de alimentación de hidróxido cálcico y fluoruro como se muestra en la Figura 5.3.5. En este caso, la columna utilizada ha sido la descrita en el punto 4.1.2 como FBR-DePRO II, mientras que el filtro de arena utilizado es una columna de 180 mm de diámetro interno rellena de arena de sílice de mar lavada de grano grueso (1-2 mm de diámetro) hasta una altura de 230 mm ± 5 mm.



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

En la Tabla 5.3.5 se indican las condiciones de operación en las que se ha trabajado, y que han permitido estudiar la influencia de la filtración en un sistema con una y dos recirculaciones.

### 5.3.4. Influencia de la sobresaturación

La sobresaturación tiene una influencia importante en los procesos de cristalización (Grases y col., 2000; Mersman, 1999; Garside, 1985). El conocimiento general de la estrecha relación entre la sobresaturación y el rendimiento de la cristalización en reactor de lecho fluidizado ha sido estudiado por numerosos autores (Van den Broeck y col., 2003; Seckler, 1996(c); Chen y Yu, 2000). Por lo tanto, resulta fundamental el conocimiento de la sobresaturación en el fondo del reactor antes de la reacción y el establecimiento de su relación con el rendimiento del proceso.

#### i. Cálculo de la sobresaturación

En el punto 5.2 de este capítulo se ha estudiado el equilibrio químico del sistema Ca/F con distintos reactivos cálcicos. En este punto, para el cálculo de la sobresaturación, es necesario tomar en consideración la descripción del equilibrio químico del sistema en una disolución acuosa realizado para la utilización de hidróxido cálcico como reactivo cálcico y a partir del sistema simplificado descrito por las ecuaciones 5.3.1 a 5.3.3.

Para el caso del fluoruro cálcico, un electrolito poco soluble, la sobresaturación se expresa adecuadamente en

términos del producto de solubilidad a partir de la ecuación:

$$S = \left( \frac{\prod a_i^{v_i}}{K_{S(\text{CaF}_2)}} \right)^{1/v} \quad (5.3.14)$$

donde  $a_i$  es la actividad de los iones en disolución,  $K_s$  es el producto de solubilidad de la sal y  $v$  es el número de iones totales en la sal (Mullin, 1993).

Para el caso del sistema considerado la sobresaturación vendrá dada por la ecuación:

$$S = \left( \frac{(a_{\text{Ca}})(a_{\text{F}})^2}{K_{S(\text{CaF}_2)}} \right)^{1/3} \quad (5.3.15)$$

La actividad iónica de una especie puede relacionarse con la concentración a través de la ecuación:

$$a^i = [i] \cdot \zeta^i \quad (5.3.16)$$

donde  $[i]$  es la concentración de la especie  $i$  en disolución y  $\zeta$  es el coeficiente de actividad de cada especie (Myerson, 2002).

Para una sal poco soluble, como es el caso del  $\text{CaF}_2$ , el coeficiente de actividad puede considerarse la unidad (Myerson, 2002). De esta forma, y tomando como valor del producto de solubilidad para el fluoruro cálcico a 25°C  $3,45 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$  (Lide, 1999), la sobresaturación para el  $\text{CaF}_2$  se expresa según la ecuación:

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

Exp. No	$C_{F,\text{in reactor}}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	S (-)	Parámetros del Proceso				Parámetros del efluente			
			x	x <sub>F</sub>	r <sub>F</sub> (mg.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	x <sub>R</sub>	C <sub>F,out</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	SS (mg.L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
IS-1	100	12,8	0,87	0,08	2,52	0,79	13,2	8,1	15,6	9,2
IS-2	150	19,2	0,91	0,19	10,34	0,72	14,3	7,9	64,2	17,1
IS-3	200	25,7	0,93	0,33	21,52	0,60	14,6	7,4	133	51,3
IS-4	300	38,5	0,95	0,51	51,19	0,44	13,9	7,7	315	112,7

$$S = \left( \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2}{3,45 \cdot 10^{-11}} \right)^{1/3} \quad (5.3.17)$$

donde  $[\text{Ca}^{2+}]$  y  $[\text{F}^-]$  es la concentración molar ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de calcio y fluoruro antes de la reacción a la entrada del reactor.

Una disolución saturada de fluoruro cálcico,  $S=1$ , es estable por un periodo de tiempo indefinido, es decir, el  $\text{CaF}_2$  no tiene tendencia a cristalizar y las partículas sólidas en contacto con la disolución saturada no tienen tendencia a disolverse. Una disolución sobresaturada contendrá un exceso de  $\text{CaF}_2$  por encima de la solubilidad y por tanto  $S>1$ .

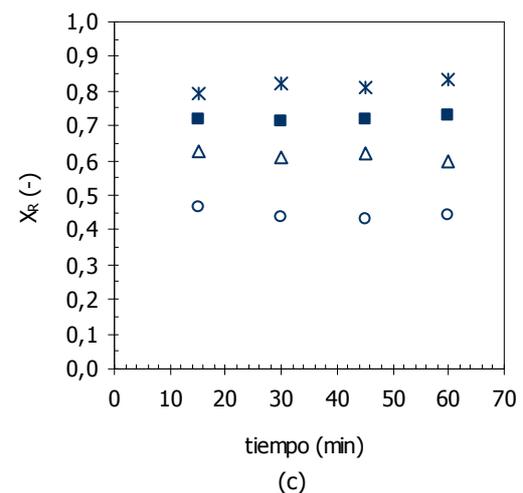
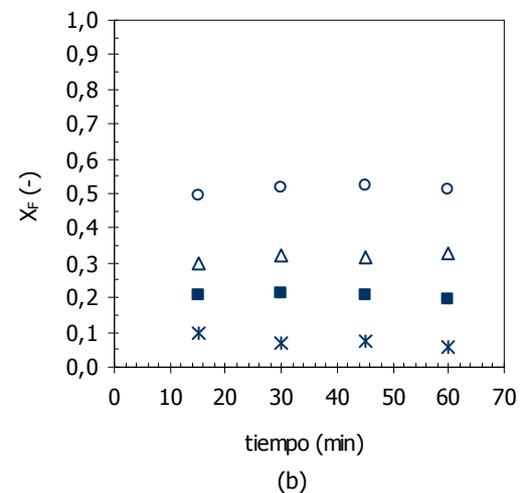
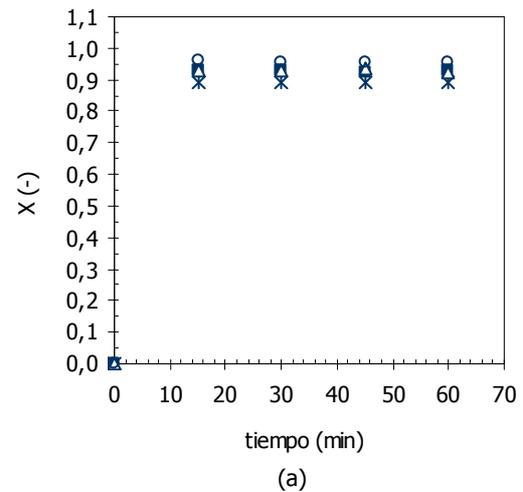
## ii. Resultados experimentales

Se puede relacionar la sobresaturación con la concentración de fluoruro a la entrada del reactor. A valores de pH y exceso de calcio constantes, el valor de la sobresaturación dependerá únicamente de la concentración de fluoruros (Giesen, 2002). Con lo que el estudio de la influencia de la sobresaturación se puede realizar mediante la variación de la concentración de fluoruros a la entrada del reactor.

La Figura 5.3.6 muestra los resultados obtenidos para la conversión ( $x$ ), formación de finos ( $x_f$ ) y rendimiento del proceso ( $x_R$ ) en el reactor definidos por las ecuaciones 5.3.9, 5.3.11 y 5.3.13 para valores de sobresaturación en el intervalo  $S=10-40$ .

La conversión ( $x$ ) no varía para cada una de las concentraciones de fluoruro estudiadas. La conversión en el reactor, como se deduce de la ecuación 5.3.9, viene limitada por la solubilidad del fluoruro cálcico y es independiente de la concentración de fluoruro cuando se trabaja con exceso de calcio.

Sin embargo, la formación de finos, y por tanto el rendimiento del proceso, está marcadamente influenciados por la concentración de fluoruro a la entrada del reactor, o lo que es lo mismo, por la sobresaturación. Como se muestra en la Figura 5.3.6 y en la Tabla 5.3.6,



**Figura 5.3.6.** Influencia de la concentración de fluoruro a la entrada del reactor: (a) conversión ( $x$ ), (b) formación de finos ( $x_f$ ) y (c) rendimiento ( $x_R$ ). \* 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ■ 150  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  △ 200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ○ 300  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

una elevada sobresaturación se traduce en una reducción del rendimiento del proceso, a la vez que aumenta la turbidez en el efluente. Así, una concentración de fluoruro a la entrada del reactor de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  implica un rendimiento próximo al 80%, mientras que con una concentración de  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  el rendimiento disminuye hasta el 44%. Es decir, un aumento de la sobresaturación supone un incremento de la formación de fluoruro cálcico no precipitado sobre la superficie de los granos de arena, o lo que es lo mismo, favorece la nucleación en la fase líquida.

### iii. Nucleación primaria: influencia de la sobresaturación

Varios autores han reflejado la influencia de la sobresaturación en el rendimiento del proceso en distintos sistemas (Chen y Yu, 2000; van den Broeck, 2003; Seckler, 1996(c)). Se ha concluido la competencia entre la precipitación sobre el material de siembra, que conduce al crecimiento de los pellets, y la nucleación en la fase líquida, que reduce el rendimiento del proceso y contribuye a la formación de  $\text{CaF}_2$  de pequeño tamaño de partícula no recuperable.

La teoría clásica de la nucleación, formulada en sus orígenes por Gibbs (1948), Volver (1939), Becker y Dörming (1935), asume que en disoluciones sobresaturadas los átomos o las moléculas se combinan en una serie de reacciones bimoleculares para producir agregados ordenados o «embriones». La energía libre de estos embriones alcanza un máximo a un tamaño crítico que puede considerarse inversamente proporcional al logaritmo de la sobresaturación en la disolución. Así, los embriones mayores de este tamaño crítico serán «núcleos estables» y crecerán para formar cristales macroscópicos (Garside, 1985).

La formación de nuevos núcleos está determinada por la velocidad a la cual dichos embriones superan el máximo de energía libre, resultando la ecuación de la cinética de nucleación (Myerson, 2002):

$$B_1 = C_1 \cdot \exp \left[ - \frac{16 \pi \gamma^3 \eta^2}{3 K^3 T^3 (\text{Ln } S)^2} \right] \quad (5.3.18)$$

donde  $C_1$  es una constante;  $\gamma$ , la tensión superficial;  $\eta$ , la viscosidad cinemática;  $K$ , la constante de Boltzmann;  $T$ , la temperatura; y  $S$ , la sobresaturación.

La ecuación 5.3.18, determina el número de núcleos formados por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Dicha formación de núcleos puede relacionarse con el flujo másico de fluoruro en forma de finos por unidad de volumen de reactor que abandona el reactor según la expresión:

$$r_F = \frac{\dot{m}_F}{V_R} \quad (5.3.19)$$

donde  $\dot{m}_F$  es el flujo másico de fluoruro en forma de finos que abandona el reactor ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $r_F$  es la velocidad de formación de núcleos por unidad de volumen de reactor ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ ), y  $V_R$  es el volumen del reactor (L).

Despreciando la formación de finos por nucleación heterogénea debido al tamaño de partícula de los granos de arena (0,15-0,30 mm), demasiado grande para favorecer la nucleación heterogénea (Mullin, 1993); la abrasión en el fondo del reactor; y suponiendo constante la agregación a lo largo del lecho, la velocidad de formación de núcleos puede expresarse según la expresión:

$$r_F = \frac{\dot{m}_F}{V_R} = K_F \cdot \exp \left[ - \frac{K_S \gamma^3}{T^3 (\text{Ln } S)^2} \right] \quad (5.3.20)$$

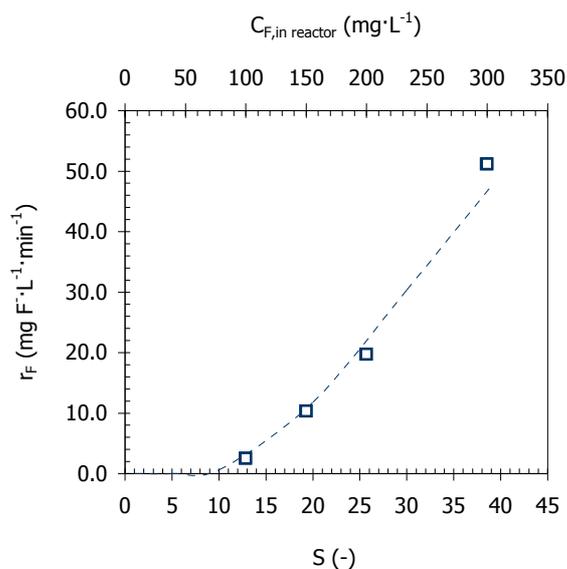
Bajo esta hipótesis, se deduce que las tres variables que controlan la generación de finos son la temperatura,  $T$ ; la sobresaturación,  $S$ ; y la tensión superficial,  $\gamma$ . Sin embargo, para las condiciones de trabajo isoterma y considerando que en el rango de sobresaturaciones estudiado ( $S=10-40$ ) la tensión superficial puede considerarse constante, la formación de finos puede considerarse únicamente dependiente de la

sobresaturación a través de la ecuación 5.3.21, que describe la velocidad de formación de finos en un reactor de lecho fluidizado por nucleación homogénea.

$$r_F = K_F \cdot \exp\left[-\frac{C_S}{(\ln S)^2}\right] \quad (5.3.21)$$

En la Figura 5.3.7 se presenta la influencia de la sobresaturación, relacionada con la concentración de fluoruro a la entrada del reactor, con el la velocidad de formación de finos ( $r_F$ ).

Como se muestra en la figura, la formación de finos es altamente no lineal con la sobresaturación en la disolución, siendo próxima a cero para valores bajos de sobresaturación y aumentando rápidamente cuando se alcanza una sobresaturación crítica.



**Figura 5.3.7.** Influencia de la sobresaturación en la velocidad de formación de finos. □  $r_F$  experimental, - - -  $r_F$  nucleación primaria homogénea.

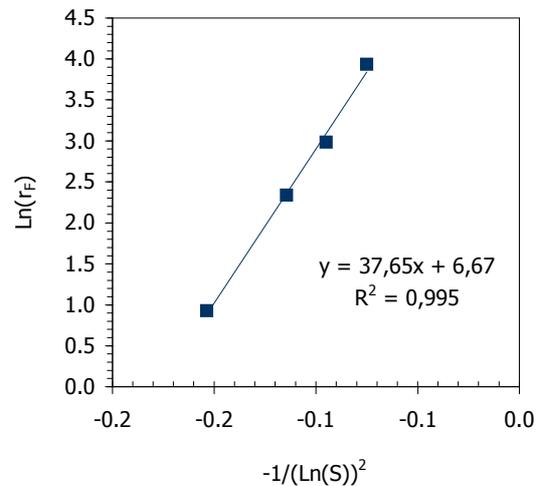
La representación gráfica del logaritmo de  $r_F$  frente a la sobresaturación en los términos de la ecuación 5.3.21, permite determinar las constantes  $K_F$  y  $K_S$  como se muestra en la Figura 5.3.8.

Del ajuste realizado se obtiene los valores de las constantes  $K_F$  y  $K_S$  del sistema, que permiten determinar la velocidad de formación de finos de fluoruro cálcico en

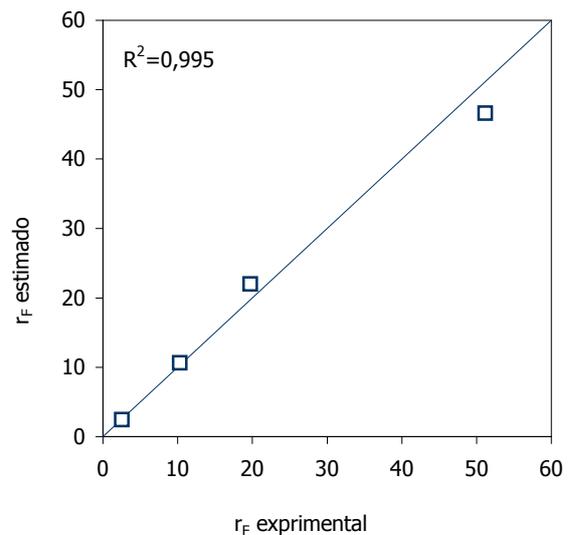
el reactor de lecho fluidizado a través de la ecuación:

$$r_F = 786,03 \cdot \exp\left[-\frac{37,65}{(\ln S)^2}\right] \quad (5.3.22)$$

En la Figura 5.3.9 se muestra el gráfico de paridad de los resultados experimentales de formación de finos frente a la formación de finos estimada por nucleación homogénea, ajustándose los datos al modelo con un error típico  $S_{x,y} = 2,51$ .



**Figura 5.3.8.** Ajuste de parámetros cinéticos de nucleación primaria.



**Figura 5.3.9.** Gráfico de paridad de los resultados de  $r_F$  experimentales frente a  $r_F$  estimados.

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

Exp. N°	Ca <sup>2+</sup> /F <sup>-</sup>	Parámetros del Proceso			Parámetros del efluente tratado			
		X	X <sub>F</sub>	X <sub>R</sub>	C <sub>F, out</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	SS (mg.L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
CS-1	0,9	0,89	0,23	0,66	32,2	4,2	133	52,1
CS-2	1,0	0,95	0,37	0,57	15,6	7,0	222	80,0
CS-3	1,1	0,98	0,51	0,47	5,6	7,9	303	141,9

De los resultados obtenidos se desprende que la formación de finos se ajusta a un mecanismo de nucleación homogénea en la fase líquida, y que para elevadas sobresaturaciones, en las que las condiciones son similares a los procesos de precipitación (Mullin, 1993), no es posible obtener elevados rendimientos en el proceso, por lo que es necesario trabajar con bajas concentraciones de fluoruro en la entrada del reactor si se quiere evitar la formación de finos.

### 5.3.5. Influencia de la recirculación del efluente: Nucleación secundaria

Se ha determinado la influencia de la sobresaturación en el rendimiento del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado, concluyéndose la necesidad de operar con bajas sobresaturaciones a fin de favorecer la precipitación sobre las partículas de arena y evitar la generación de finos.

Por tanto, la capacidad o la carga máxima de fluoruro que es posible tratar en el proceso a fin de evitar la nucleación homogénea, estará limitada por la concentración de fluoruro en el reactor.

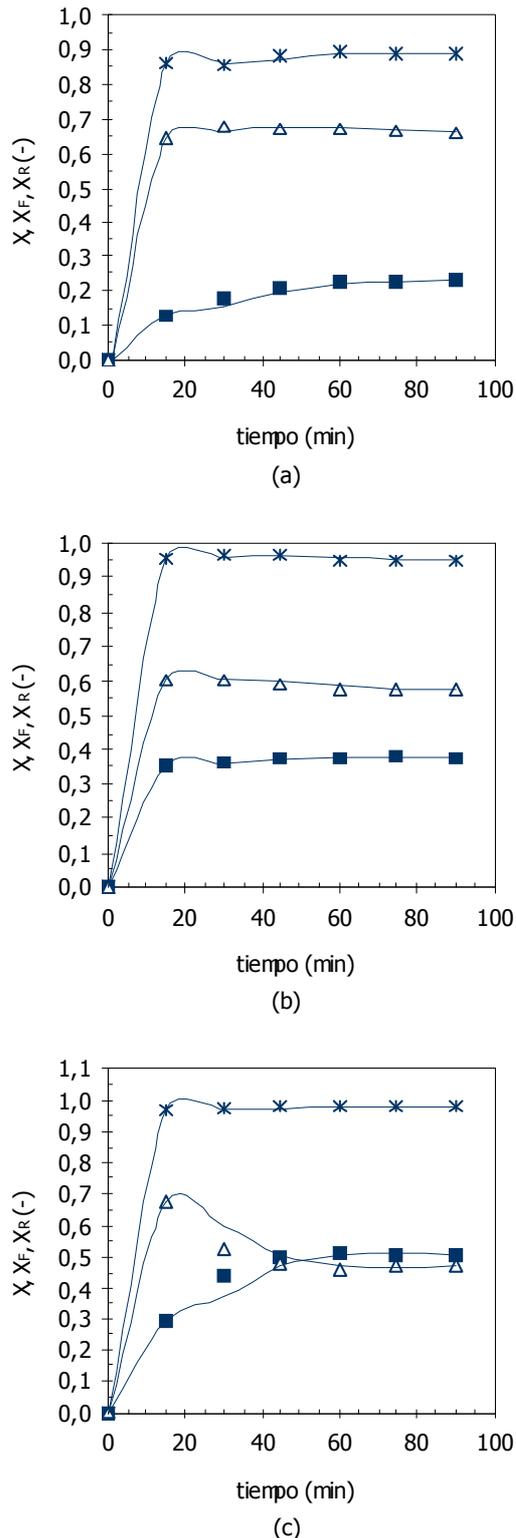
La utilización de cloruro cálcico como reactivo implica una rápida reacción del fluoruro con el calcio (tiempos inferiores a 5 s) en el fondo del reactor, favoreciendo la nucleación homogénea y disminuyendo la cristalización sobre la superficie de los granos de arena (van den Broeck, 2003). Para resolver esta limitación, es posible un diseño de la alimentación del reactivo cálcico a través de

una dosificación distribuida en el lecho, de modo que con ello se favorezca una distribución de la sobresaturación a lo largo del reactor.

Sin embargo, la utilización de hidróxido cálcico como reactivo favorece dicha distribución de la sobresaturación, ya que por sus características de solubilidad permite su disolución a lo largo de la altura del reactor (Seckler, 1999(c)). En este caso, cuando es necesario el tratamiento de aguas con elevada concentración de fluoruro, se puede reducir la formación de finos por nucleación homogénea disminuyendo la sobresaturación a través de la dilución de la corriente de entrada por medio de una recirculación del efluente (Schöller y van Dijk, 1991; Giesen, 2002; Hirasawa y Toya, 1990). Esto permite a su vez la minimización del consumo de agua. Algunos sistemas de tratamiento combinan ambas alternativas de reducción de la sobresaturación (de Boer, 2003; Guillard y Lewis, 2001; Chen y Yu, 2000).

#### i. Influencia de la dilución de la corriente de entrada con agua de proceso mediante la recirculación del efluente

Los resultados de los parámetros de conversión (X), fracción de finos (X<sub>F</sub>) y rendimiento (X<sub>R</sub>) obtenidos en el estudio de la recirculación del efluente para la dilución de la concentración de entrada al reactor se muestran en la Figura 5.3.10 y en la Tabla 5.3.7 para relaciones estequiométricas Ca/F 0,9, 1,0 y 1,1 y las condiciones de operación mostradas en la Tabla 5.3.2.



**Figura 5.3.10.** Influencia de la dilución de la corriente de entrada a través de la recirculación del efluente: (a) relación Ca/F=0,9, (b) relación Ca/F=1 y (c) relación Ca/F=1,1. \* Conversión ( $X$ ), ■ Fracción Finos ( $X_F$ ),  $\Delta$  Rendimiento ( $X_R$ )

La dilución a través de la recirculación del efluente aumenta la formación de finos, disminuyendo con ello el rendimiento del proceso, y siendo dicha formación de finos mayor cuando se trabaja en exceso de hidróxido cálcico. Así, únicamente es posible obtener una fracción de finos similar a la alcanzada sin recirculación cuando no hay exceso de reactivo cálcico. Sin embargo, en estas condiciones, y como se indica en la Tabla 5.3.7, no es posible reducir la concentración de fluoruro en el efluente por debajo de  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a la vez que se obtienen bajos valores de pH.

Una disolución sobresaturada nuclea más rápidamente, es decir, a menores sobresaturaciones, en presencia de cristales de la misma sustancia que cristaliza (Mullin, 1993). La influencia que estos cristales de soluto tienen en el mecanismo de formación de nuevos núcleos es un efecto catalizador (Myerson, 2002).

El mecanismo de formación de nuevos núcleos por nucleación secundaria resulta actualmente desconocido, habiéndose propuesto distintas teorías en relación a las variables que lo afectan. Los estudios realizados en torno a las variables que influyen en la nucleación secundaria determinan la influencia de tres parámetros fundamentales: (i) la sobresaturación, (ii) la densidad de la disolución a través de los sólidos presentes en suspensión; y (iii) las interacciones fluidodinámicas. Una mayor concentración de partículas en la disolución y una elevada velocidad de agitación o bombeo de la disolución sobresaturada aumentarán la formación de finos por nucleación secundaria (Garside, 1985).

En este sentido, la recirculación de los finos de fluoruro cálcico formados en el reactor al tanque de mezcla, podría promover un aumento de la formación de nuevos finos por nucleación secundaria. Considerando que la nucleación secundaria puede desarrollarse a menores sobresaturaciones que la nucleación primaria, el exceso de reactivo cálcico recirculado podría aportar la sobresaturación suficiente para la formación de nuevos núcleos en el tanque de mezcla ayudado por la agitación en el mismo.

Por tanto, cuando se lleva a cabo la dilución de la corriente de entrada en el reactor a través de la recirculación del efluente, es posible explicar el aumento de la fracción de finos ( $X_F$ ), en detrimento del rendimiento del proceso ( $X_R$ ), a través de la formación de finos por nucleación secundaria.

#### ii. Influencia de la alimentación del reactivo cálcico con agua de proceso mediante la recirculación del efluente

La alimentación del hidróxido cálcico utilizado como reactivo plantea la necesidad de una segunda recirculación del efluente a fin de realizar la suspensión de reactivo con agua de proceso. Se ha procedido a estudiar la influencia de esta segunda recirculación junto con la recirculación para la dilución de la corriente de entrada mediante el sistema experimental mostrado en la Figura 5.3.4 y con las condiciones experimentales presentadas en la Tabla 5.3.3.

Los resultados obtenidos mostrados en la Figura 5.3.11 y en la Tabla 5.3.8 muestran un aumento significativo de la formación de finos ( $X_F$ ) y por tanto, una reducción del rendimiento del proceso ( $X_R$ ) en los mismos términos que los indicados anteriormente para una sola recirculación.

La nucleación secundaria en el tanque de mezcla de la corriente de fluoruro de alimentación, así como en el tanque de alimentación de la suspensión de hidróxido cálcico, además de en el propio reactor, son la causa de un aumento de la formación de finos de fluoruro cálcico no recuperable.

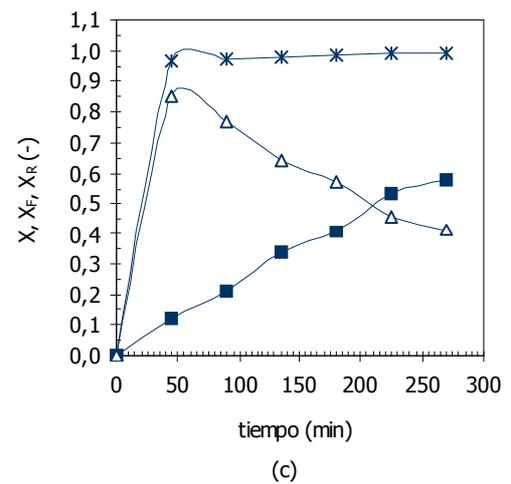
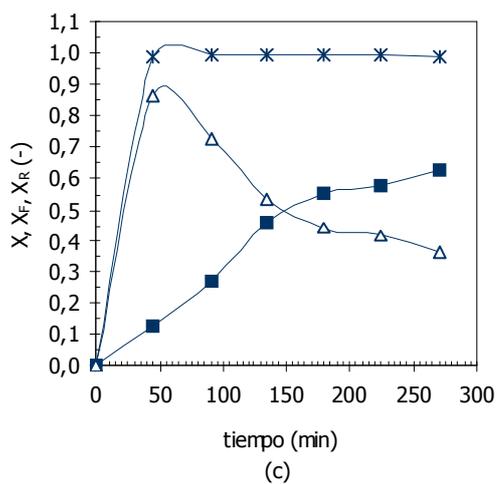
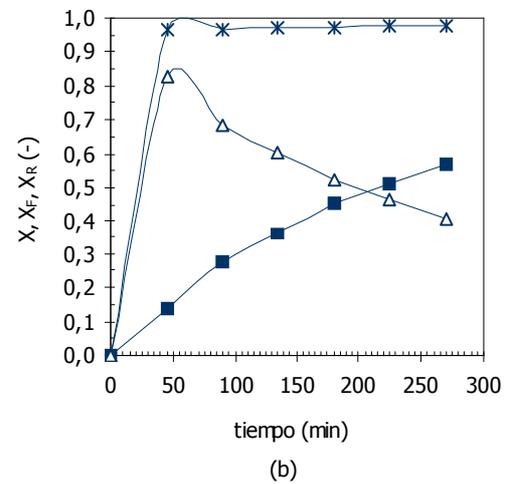
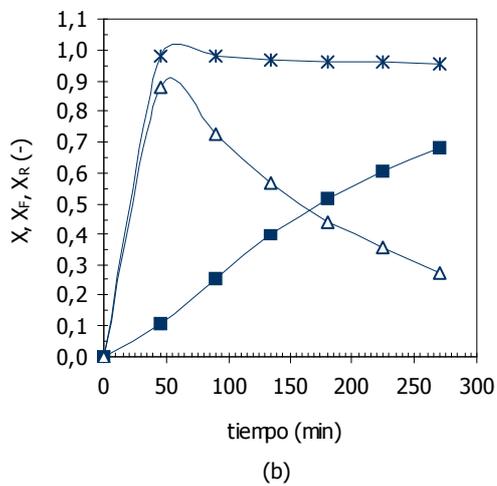
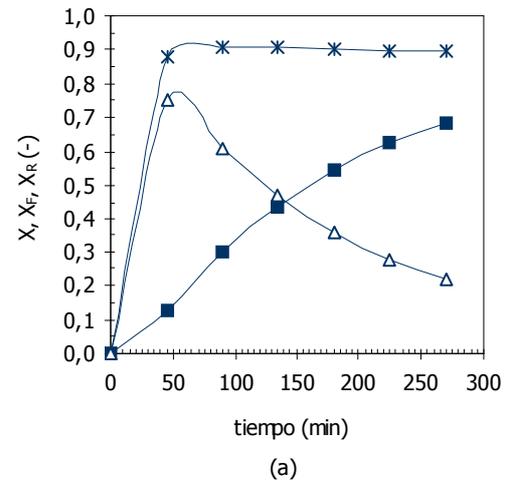
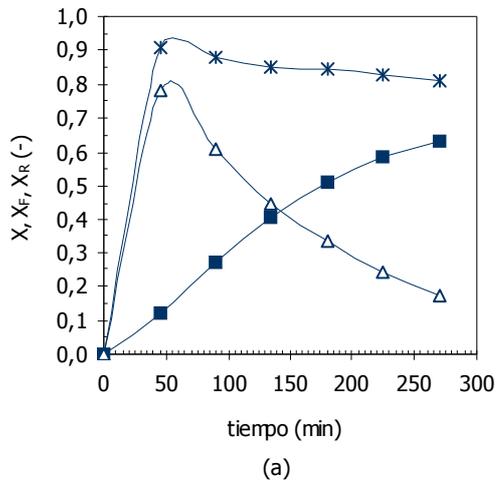
Mediante la reducción de la concentración de fluoruro a la entrada del reactor se ha estudiado la influencia de la sobresaturación en el sistema con dos recirculaciones de acuerdo a las condiciones de trabajo mostradas en la Tabla 5.3.4.

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

Exp. No	$Ca^{2+}/F$	Parámetros del Proceso			Parámetros del efluente tratado			
		X	$X_F$	$X_R$	$C_{F,out}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	SS (mg.L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
CS-4	0,9	0,81	0,63	0,18	383,9	3,3	2607	156,8
CS-5	1,0	0,95	0,68	0,27	92,4	4,1	2573	367,8
CS-6	1,1	0,99	0,63	0,36	10,1	8,0	2793	597,8

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

Exp. No	$Ca^{2+}/F$	Parámetros del Proceso			Parámetros del efluente tratado			
		X	$X_F$	$X_R$	$C_{F,out}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	SS (mg.L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
CS-7	0,9	0,90	0,68	0,22	100,8	3,8	1402	117,4
CS-8	1,0	0,98	0,57	0,41	22,8	6,7	1172	172,4
CS-9	1,1	0,99	0,57	0,42	9,6	7,8	1184	291,4



**Figura 5.3.11.** Influencia de la dilución de la corriente de entrada y alimentación a través de la recirculación del efluente: (a) relación  $Ca/F=0,9$ , (b) relación  $Ca/F=1$  y (c) relación  $Ca/F=1,1$ . \* Conversión ( $X$ ), ■ Fracción Finos ( $X_F$ ), △ Rendimiento ( $X_R$ )

**Figura 5.3.12.** Influencia de la sobresaturación en el sistema con dos recirculaciones: (a) relación  $Ca/F=0,9$ , (b) relación  $Ca/F=1$  y (c) relación  $Ca/F=1,1$ . \* Conversión ( $X$ ), ■ Fracción Finos ( $X_F$ ), △ Rendimiento ( $X_R$ )

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

Exp. N°	Parámetros del Proceso			Parámetros del efluente tratado			
	X	X <sub>F</sub>	X <sub>R</sub>	C <sub>F, out</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	SS (mg.L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
CS-10	0,97	0,13	0,86	11,7	7,9	52,1	16,9
CS-11	0,97	0,17	0,80	10,3	7,8	61,2	19,3

De los resultados mostrados en la Tabla 5.3.9 y en la Figura 5.3.12 se desprende que una reducción de la concentración de fluoruro a la entrada del reactor no permite aumentar el rendimiento del proceso a través de la disminución de formación de finos por nucleación secundaria. Como se ha indicado anteriormente, la nucleación secundaria tiene lugar a menores sobresaturaciones que las que cabría esperar para la formación de núcleos por nucleación primaria.

Es por tanto la recirculación de finos a ambos tanques de mezcla, lo que favorece la nucleación secundaria en el proceso, disminuyendo la precipitación sobre los granos de arena e impidiendo su crecimiento.

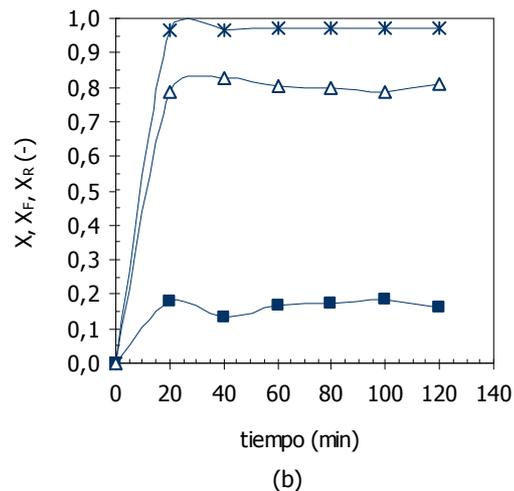
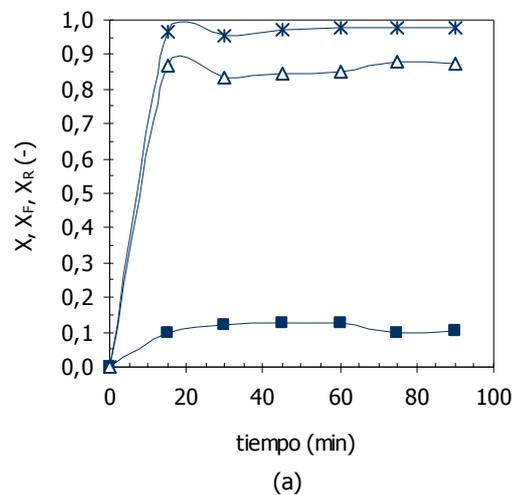
### 5.3.6. Minimización de la nucleación secundaria mediante filtración del efluente recirculado

Con el objetivo de minimizar la nucleación secundaria favorecida por la recirculación de los finos formados en el proceso, se puede introducir un filtro de arena a la salida del reactor en la línea de recirculación al tanque de mezcla de la corriente de entrada de fluoruro y al tanque de alimentación del hidróxido cálcico según el esquema mostrado en la Figura 5.3.5.

La Figura 5.3.13 muestra los resultados obtenidos de acuerdo a las condiciones experimentales con una y dos recirculaciones mostradas en la Tabla 5.3.5. En la Tabla 5.3.10 se indican los parámetros característicos del proceso así como del efluente de salida.

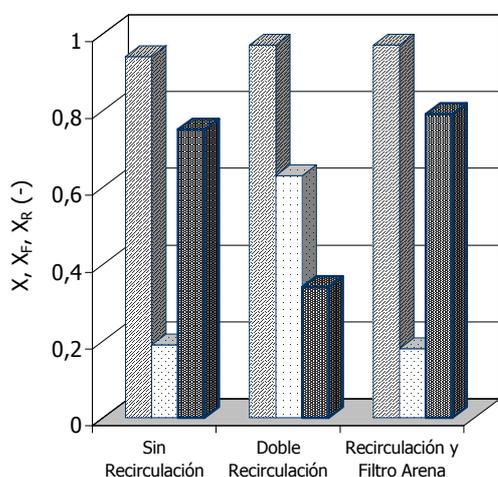
De los resultados obtenidos se desprende que la retención de finos en el filtro de arena mejora el

rendimiento del proceso, disminuyendo la generación de finos por nucleación secundaria.

**Figura 5.3.13.** Influencia de la filtración de finos: (a) 1 recirculación, (b) 2 recirculaciones. ✖ Conversión (X), ■ Fracción Finos (X<sub>F</sub>), △ Rendimiento (X<sub>R</sub>).

En la Figura 5.3.14 se muestra la comparación de los resultados obtenidos para la conversión, fracción de finos y rendimiento del proceso en condiciones de no recirculación, doble recirculación y doble recirculación con filtro de arena.

De la Figura 5.3.14 se deriva que la utilización de un filtro de arena para la retención de los sólidos en suspensión recirculados, que favorecerían la nucleación secundaria como se ha mostrado anteriormente, permite la obtención de rendimientos similares a los obtenidos sin recirculación (80%).



**Figura 5.3.14.** Comparación de parámetros del proceso de cristalización en reactor de lecho de fluidizado: sin recirculación, doble recirculación y recirculación con filtro de arena.  $\square$  Conversión (X),  $\square$  Fracción de Finos (X<sub>F</sub>),  $\blacksquare$  Rendimiento (X<sub>R</sub>).

### 5.3.7. Conclusiones

Se ha estudiado la viabilidad técnica del tratamiento de aguas con fluoruro mediante un proceso de cristalización de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado utilizando hidróxido cálcico como reactivo y arena de sílice de tamaño de partícula entre 150 y 300  $\mu\text{m}$  como material de siembra.

La identificación de los procesos y mecanismos de cristalización que tienen lugar, se ha realizado a través de

la experimentación realizada en una planta a escala de laboratorio diseñada a tal fin mediante la modificación de las condiciones de operación.

La concentración de fluoruro a la entrada del reactor tiene una importancia fundamental en el rendimiento del proceso. Un aumento de la sobresaturación, relacionada con la concentración de fluoruro, implica un aumento de la formación de fluoruro cálcico de pequeño tamaño de partícula (finos) no precipitado sobre la superficie de las partículas de arena y que abandonan el reactor junto con el fluoruro en disolución no convertido disminuyendo el rendimiento del proceso. Se ha encontrado una dependencia altamente no lineal de la formación de finos con la sobresaturación, siendo dicha formación de finos próxima a cero para bajos valores de sobresaturación y aumentando bruscamente a partir de una sobresaturación crítica. A partir de estos resultados se ha relacionado la formación de finos con la sobresaturación a través del mecanismo de nucleación primaria, concluyendo que su formación obedece a un mecanismo de nucleación homogénea en la fase líquida a elevadas sobresaturaciones. En la práctica, concentraciones de fluoruro inferiores a  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en la entrada del reactor permiten obtener rendimientos próximos al 80%.

Para corrientes con concentraciones elevadas de fluoruro, se plantea la necesidad de disminuir la sobresaturación mediante su dilución. Por otro lado, la alimentación del hidróxido cálcico como reactivo en el proceso debe realizarse en forma de una suspensión en agua. La dilución de la corriente de entrada y la suspensión del hidróxido cálcico se realiza con agua de proceso a través de la recirculación del efluente tratado.

La recirculación implica un aumento de la turbidez del efluente relacionado con una mayor formación de finos en el proceso, obteniéndose rendimientos inferiores al 40%. La disminución del rendimiento del proceso ha sido atribuida a un aumento de la formación de núcleos de fluoruro cálcico por nucleación secundaria como consecuencia de la recirculación de partículas del soluto que cristaliza, y que de acuerdo a la teoría de la nucleación secundaria actúan como catalizador del

proceso de nucleación, incluso en condiciones de sobresaturación más bajas que las necesarias para la nucleación primaria.

Con el objetivo de aumentar el rendimiento del proceso, se ha introducido un filtro de arena en la línea de recirculación. El filtro de arena retiene los finos formados por nucleación primaria, impidiendo su retorno al proceso e impidiendo la formación adicional de finos por nucleación secundaria. En estas condiciones, se obtienen rendimientos similares a los obtenidos en el proceso de cristalización sin recirculación.

### 5.3.8. Bibliografía

1. Aktor H. (1994). Continuous high-rate removal of chromate in a fluidised bed without sludge generation. *Water Science and Technology*, vol. 30, no. 7, pp. 31-40.
2. Battistoni P., Pavan P., Prisciandaro M. y Cechi F. (2000). Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Research*, vol. 34, no. 11, pp. 3033-3041.
3. Battistoni P., de Angelis A., Pavan P., Prisciandaro M. y Cechi F. (2001). Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Water Research*, vol. 35, no. 9, pp. 2167-2178.
4. Battistoni P., de Angelis A., Pavan P., Prisciandaro M. y Cechi F. (2002). P removal from anaerobic supernatant by struvite crystallization: long term validation and process modelling. *Water Research*, vol. 36, pp. 1927-1938.
5. Chen J.P. y Yu H. (2000). Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor. *Journal of Environmental Science and Health*, vol. A35, no. 6, pp. 817-835.
6. de Boer R.W. (2003). Crystallization - a suitable treatment for fluoride-containing wastewater. *Ultrapure Water*, septiembre, 46-49.
7. Eggers E., Dirkzwager A.H. y van der Honing H. Full-scale experiences with phosphate crystallization in a crystallator. *Water Science and Technology*, no. 23, pp. 819-824.
8. Garside J. (1985). Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science*, vol. 40, no. 1, pp. 3-26.
9. Grases Freixedas F., Costa Bauzá A. y Söhnel O. (2000). *Cristalización en disolución, conceptos básicos*. Editorial Reverté, Barcelona.
10. Giesen, A. (2002). Crystallization process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. The National History Museum, U.K., Phosphate Recovery. <http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/crystalct.htm>
11. Giesen A., Zhang E.H.C. y Chang S. (1998). Fluoride removal at low cost. *European Semiconductor*, vol. 20, no. 4, pp. 103-105.
12. Guillard D. y Lewis A.E. (2001). Nickel carbonate precipitation in a fluidized-bed reactor. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, no. 40, pp. 5564-5569.
13. Graveland A., van Dijk J.C., de Moel P. J. y Oomen J.H.C.M. (1983). Development in water softening by means of pellet reactors. *American Water Works Association Journal*, vol. 75, no. 12, pp. 619-625.
14. Harms W.D. y Robinson R.B. (1992). Softening by fluidized bed crystallizers. *Journal of Environmental Engineering*. ASCE, no. 18, pp. 513-529.
15. Hemati M., Cherif R., Saleh K. y Pont V. (2003). Fluidized bed coating and granulation: influence

- of the process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. *Powder Technology*, no. 130, pp. 18-34.
16. Hirasawa I., Toya Y. (1990). Fluidized-bed process for phosphate removal by calcium phosphate crystallization. *Crystallization as a separation process*, ACS, Washington D.C., pp. 355-363.
  17. Howes D. y Moulds B. (1999). Pellet softening for salinity and hardness reduction at Neerabup, western Australia. *Water Supply*, vol. 17, no. 3/4, pp. 7-13.
  18. Janda V. y Benesová L. (1988). Removal of manganese from water in fluidized bed. *Aqua*, no. 6, pp. 313-315.
  19. Lee C.I., Yang W.F. y Hsieh C.I. (2004 (a)). Removal of copper (II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor. *Journal of hazardous Materials*, no. B 114, pp. 45-51.
  20. Lee C.I., Yang W.F. y Hsieh C.I. (2004 (b)). Removal of copper (II) from aqueous solution in a liquid fluidized-bed reactor. *Chemosphere*, no. 57, pp. 1173-1180.
  21. Lide D.R. (1999). *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th. ed., CRC Press Cleveland, OH.
  22. Mersmann A. (1999). Crystallization and precipitation. *Chemical Engineering and Processing*, no. 38, pp. 245-343.
  23. Mersmann A. y Rennie F.W. (1995). Design of crystallizers and crystallization process. *Crystallization Technology Handbook*. Marcel Dekker, New York.
  24. Mosnatastruc L., Azzaro-Pantel C., Biscans B., Cabassud M. y Domenech. (2003). A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modelling in a pellet reactor. *Chemical Engineering Journal*, no. 94, pp. 41-50.
  25. Mosnatastruc L., Azzaro-Pantel C., Pibouleau, L. y Domenech. (2004). Use of generic algorithms and gradient bases optimization techniques for calcium phosphate precipitation. *Chemical Engineering and Processing*, in press.
  26. Mullin J.W. (1993). *Crystallization*, 3ª edición. Butterworth-Heinemann, Oxford.
  27. Myerson A.S. (2002). *Handbook of industrial crystallization*, Second Edition. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA.
  28. Nielsen P.B. y Christensen T.C. (1996). Continuous high-rate removal of nickel and arsenic in a fluidized reactor. IESA workshop. Natural origin inorganic micro pollutants: arsenic and other constituents, mayo 1996, Viena. Preprints, 129-237.
  29. Nielsen P.B., Christensen T.C. y Vendrup M. (1997). Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation. *Water Science and Technology*, vol. 36, no. 2-3, pp. 391-397.
  30. Perry R.H., Green D.H. y Maloney J.O. (1984). *Perry's chemical engineers' handbook*, (6ª edición). New York: McGraw-Hill.
  31. Seckler M.M., Bruinsma O.S.L. y van Rosmalen G.M. (1996 (a)). Phosphate removal in a fluidized bed-I. Identification of physical processes. *Water Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1585-1588.
  32. Seckler M.M., Bruinsma O.S.L. y van Rosmalen G.M. (1996 (b)). Phosphate removal in a fluidized bed-II. Process optimization. *Water Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1589-1596.
  33. Seckler M.M., Bruinsma O.S.L. y van Rosmalen G.M. (1996 (c)). Calcium phosphate

- precipitation in a fluidized bed in relation to process conditions: a black box approach. *Water Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1677-1685.
34. Schöller M., Van Dijk J.C. y Wilms D. (1987). Recovery of heavy metals by crystallization in the pellet reactor. *S, VD, W, 2nd Environ. Technol. Prod. Environ. Cong*, pp. 294-303.
  35. Schöller M., Van Dijk J.C. y Wilms D. (1991). Fluidized bed pellet reactor to recover metals and anions. *Metal Finishing*, vol. 89, no. 11, pp. 46-50.
  36. Shiau L.D., Cheng S.H. y Liu Y.C. (1999). Modelling of a fluidized-bed crystallizer operated in a batch mode. *Chemical Engineering Science*, no. 54, pp. 865-871.
  37. Tai C.Y. (1999). Crystal growth kinetics of two-step growth process in liquid fluidized-bed crystallizers. *Journal of Crystal Growth*, no. 206, pp. 109-118.
  38. van den Broeck K., van Hoornick N., van Hoeymissen J.V., de Boer R., Giesen A. y Wilms D. (2003). Sustainable treatment of HF wastewaters from semiconductor industry with a fluidized bed reactor. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 16, no. 3, pp. 423-428.
  39. van Dijk J.C. y Wilms D.A. (1991). Water treatment without waste material- fundamentals and state of the art of pellets softening. *Journal of Water SRT-Aqua*, no. 40, pp. 263-280.
  40. van Houwelingen G.A. y Nooijen W.F.J.M. (1993). Water softening by crystallization recovers its costs. *European Water Pollution Control*, vol. 3, no. 4, pp. 33-35.
  41. Wilms D. (1988). Recovery of nickel by crystallization of nickel carbonates in a fluidised bed reactor. VII Symposium on Non-waste Technology, Espoo, Finland.
  42. Wilms D., Vercaesms H. y van Dijk J.C. (1992). Recovery of silver by crystallization of silver carbonate in a fluidized-bed reactor. *Water Research*, vol. 26, no. 2, pp. 235-239.
  43. Zhou P., Huang J.C., Li A.W.F. y Wei S. (1999). Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. *Water Research*, vol. 33, no. 8, pp. 1918-1924.

## 5.4. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EN EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DE $\text{CaF}_2$ EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

### 5.4.1. Generalidades

Para el diseño de cristalizadores de lecho fluidizado es necesario el conocimiento de, además de las condiciones hidráulicas del lecho fluidizado, las velocidades de cristalización. En este contexto la velocidad de crecimiento es un proceso complejo que incluye varias etapas como la difusión, adsorción, deshidratación, integración, etc. Por tanto, hay muchos factores que influyen en la velocidad de crecimiento, entre los que se incluyen variables físicas como el diámetro de partícula, la velocidad superficial y la altura del lecho fijo. Estos parámetros, junto con la temperatura, la sobresaturación, el pH de la disolución, la fuerza iónica o las características del material de siembra, completan las variables que determinan la velocidad de crecimiento de los cristales y su relación con el proceso de cristalización (Tai, 1999).

Actualmente, el conocimiento de las variables que influyen en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado es limitado.

Existen distintos trabajos en los que se muestran análisis cualitativos de la influencia de algunas de estas variables. Todos estos trabajos coinciden en establecer la sobresaturación, la velocidad superficial en el reactor y/o el área superficial, como las variables a controlar en el proceso de cristalización en reactores de lecho fluidizado (Wilms y col., 1992; Nielsen y col., 1997; Zhou y col., 1999; Schöller y col., 1991; de Boer, 2003; Lee y col., 2004; Chen y Yu, 2000; Giesen, 2002; Hirasawa y Toya, 1990; Seckler, 1996(b), van den Broeck y col., 2003).

La influencia de la sobresaturación ha sido estudiada ampliamente en el punto 5.3 de este trabajo, determinándose una influencia negativa del aumento de la sobresaturación en el rendimiento del proceso debido a un aumento de la formación de finos por nucleación homogénea.

Referido a la velocidad superficial, Wilms y col. encontraron que el rendimiento de la cristalización de carbonato de plata sobre partículas de arena en un reactor de lecho fluidizado es proporcional a la superficie, y que la velocidad superficial en el reactor no tiene una influencia significativa en el proceso (Wilms y col., 1992).

Igualmente, en el estudio de la influencia de la carga hidráulica en el proceso de cristalización de carbonato de cobre, carbonato de níquel y carbonato de zinc, Zhou y col. determinaron que para elevados tiempos de residencia, no hay una influencia significativa de esta variable en el rendimiento del proceso (Zhou y col., 1999). Nielsen y col. para varios metales pesados concluyeron que el aumento de la carga hidráulica tiene una influencia directa en la conversión (Nielsen y col., 1997). Lee y col. determinan una influencia significativa en la formación de finos y por tanto en el rendimiento del proceso, mientras que la conversión no está afectada por la carga hidráulica (Lee y col., 2004). Resultados similares fueron encontrados para el fluoruro cálcico (de Boer, 2003), para el carbonato de plomo (Chen y Yu, 2000) y para el fosfato cálcico (Hirasawa y Tota, 2000; Giesen 2002; Seckler, 1996(b)).

Por último, la influencia del área superficial ha sido establecida a través del estudio de distintas variables como el tamaño de partícula del material de siembra (Seckler, 1996 (b)), o la masa de arena introducida en el reactor y su relación con la altura del lecho (Chen y Yu, 2000). En este caso, existe consenso a cerca de la coincidencia en la influencia positiva del aumento del área superficial en el rendimiento del proceso.

Por todo ello, el estudio de la influencia individual y la posible interacción de las variables en relación con el rendimiento del proceso se presenta fundamental a fin de buscar las condiciones óptimas de operación.

Considerando el amplio intervalo de posibles valores de las variables y su probable interrelación, el diseño estadístico de experimentos a través de un diseño factorial se presenta como la herramienta más adecuada para el posterior análisis de los efectos individuales y

combinados en el proceso (Oliveira y Torem, 2001; Dutler y col., 2004; Tansel y Pascual, 2004; Soto y Pinazo, 2003).

#### 5.4.2. El análisis factorial para el estudio de variables

Una parte muy importante del contenido de cualquier área de la ciencia consiste en mostrar que variables están relacionadas entre sí y como es esta relación. En las ciencias, y concretamente en los procesos bien establecidos, las variables a relacionar están definidas con precisión y ampliamente aceptadas como las variables que merecen ser estudiadas. Las relaciones entre estas variables están frecuentemente especificadas matemáticamente, y en algunos casos, estas relaciones matemáticas entre variables están organizadas en teorías que envuelven diversas variables interrelacionadas.

En los campos científicos más recientes, como es el caso de la cristalización en reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de aguas residuales, no existe demasiado acuerdo respecto a qué variables están relacionadas mutuamente, y la naturaleza de las relaciones entre variables está especificada con menos precisión (Tai, 1999).

El análisis factorial representa un cuerpo de métodos estadísticos que permite definir las variables con mayor precisión y decidir cuales deben ser estudiadas y relacionadas en el intento de aumentar el conocimiento de un tema concreto (Comrey, 1985).

El análisis factorial puede describirse como un método o una técnica multivariante que permite examinar la interdependencia entre un número determinado de variables, seleccionando un grupo de componentes o factores que permiten explicar dichas interrelaciones (García y col., 2000).

El gráfico de Pareto o grafico de efectos permite determinar la importancia de las variables, incluidas sus interacciones.

Cuantitativamente, estos efectos se determinan a

partir de la estimación de los mínimos cuadrados, es decir, teniendo en cuenta la mínima suma de los cuadrados de las diferencias medias entre los datos experimentales y los datos estimados (Engineering Statistics Handbook). Por efecto de un factor se entiende el cambio de la respuesta cuando se pasa del nivel +1 al nivel -1 de ese factor (Box y col., 1999).

La representación gráfica de los efectos, a través del denominado gráfico de Pareto, permite visualizar la importancia relativa de cada uno de los factores y contribuye a facilitar el análisis y el establecimiento de las conclusiones derivadas del análisis factorial.

Por tanto, de la representación gráfica de los efectos se pueden obtener dos informaciones fundamentales; el listado ordenado de los efectos, el cual puede incluir todas las interacciones, alguna de ellas o ninguna, y la agrupación de los factores según su significación (Engineering Statistics Handbook).

En un gráfico de Pareto el eje horizontal presenta los valores absolutos de los efectos estimados (en orden creciente o decreciente) así como de las interacciones entre los factores. Para  $n$  puntos experimentales, se presentarán  $n-1$  efectos. En el eje vertical se identifican los factores.

Debido a la estandarización de todos los factores, que toman valores de -1 y +1, las estimaciones resultantes se pueden situar todas en la misma escala, y por tanto, es posible su comparación y ordenamiento.

La interpretación del gráfico de Pareto se sucede en dos etapas: (i) una primera consistente en identificar el orden relativo de los factores o variables, y (ii) una segunda identificación de los grupos de factores significativos de acuerdo a un criterio determinado, normalmente estadístico.

#### 5.4.3. Objetivos y planificación experimental

Para el estudio de la influencia de las variables en el proceso de cristalización de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado se ha realizado un diseño factorial. El

objetivo del diseño y del posterior análisis factorial permitirá, por un lado establecer la influencia de las variables en el proceso, a fin de concretar y en su caso despreciar aquellas que no tienen un efecto significativo en el rendimiento del proceso y por tanto en la velocidad de cristalización, cuya determinación es inherente al diseño de cristalizadores.

Por otro lado, mediante la identificación del efecto de dichas variables se pretende la selección de las condiciones óptimas de operación para el posterior estudio del crecimiento de los pellets, su caracterización, y posible recuperación como fluoruro cálcico sintético.

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

Factor	Variable	Intervalo
A	$M_{\text{arena}}/V_{\text{reactor}}$	318-636 $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$
B	$C_{\text{F},\text{in reactor}}$	150-200 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
C	SV	17-37 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$

De acuerdo a los trabajos referidos a la cristalización de distintos metales y aniones, enumerados anteriormente, las variables seleccionadas para el estudio

han sido la velocidad superficial del efluente en el reactor, el área superficial disponible para la cristalización del producto precipitado sobre las partículas del material de siembra, y la sobresaturación.

Como se ha indicado en el punto 5.3, a valores de pH dado y en condiciones de exceso de reactivo cálcico, la sobresaturación depende únicamente de la concentración de fluoruros. Para el caso de la sobresaturación, se ha concluido la fuerte influencia de esta variable en el rendimiento del proceso y su relación con la formación de finos por nucleación primaria homogénea, habiéndose encontrado altos rendimientos para concentraciones de fluoruro inferiores a  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Así, en el diseño realizado, se ha estudiado la influencia de la concentración de fluoruro en la entrada del reactor en el intervalo de concentraciones comprendido entre 150 y  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La mayor parte de los trabajos publicados, como se ha indicado anteriormente, centran sus esfuerzos en el estudio de la velocidad superficial en el reactor o carga superficial, en la medida en que dicha variable permite maximizar, una vez fijada la limitación de bajas sobresaturaciones, el caudal volumétrico de aguas que es

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

Exp. N°	$C_{\text{F},\text{in}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$(\text{Ca}/\text{F})_{\text{in}}$ (-)	$C_{\text{F},\text{in reactor}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$F_{\text{F},\text{in}}$ ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$F_{\text{Ca},\text{in}}$ ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	SV ( $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Masa Arena (gr)	$\text{Masa}/V_{\text{reactor}}$ ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
AF-1	250	1,1	150	117	78	37	70	636
AF-2	250	1,1	150	117	78	37	35	318
AF-3	333	1,1	200	54	36	17	35	318
AF-4	333	1,1	200	54	36	17	70	636
AF-5	250	1,1	150	117	78	37	70	636
AF-6	333	1,1	200	54	36	17	35	318
AF-7	250	1,1	150	117	78	37	35	318
AF-8	333	1,1	200	54	36	17	70	636
AF-9	295	1,1	175	85	57	27	52	473

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

Exp. N°	Variables			Parámetros del Proceso				
	Masa/V <sub>reactor</sub> (Kg·m <sup>-3</sup> )	C <sub>F,in reactor</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	SV (m.h <sup>-1</sup> )	x	x <sub>F</sub>	x <sub>R</sub>		
Unidades originales de las variables								
AF-1	636	150	37	0,87 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,75 ± 0,02		
AF-2	318	150	37	0,90 ± 0,07	0,56 ± 0,03	0,34 ± 0,03		
AF-3	318	200	17	0,93 ± 0,01	0,67 ± 0,04	0,26 ± 0,03		
AF-4	636	200	17	0,87 ± 0,03	0,30 ± 0,05	0,56 ± 0,04		
AF-5	636	150	17	0,90 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,72 ± 0,04		
AF-6	318	200	37	0,93 ± 0,02	0,49 ± 0,05	0,44 ± 0,05		
AF-7	318	150	17	0,92 ± 0,02	0,67 ± 0,05	0,25 ± 0,02		
AF-8	636	200	37	0,92 ± 0,03	0,42 ± 0,04	0,50 ± 0,03		
AF-9	473	175	27	0,92 ± 0,02	0,57 ± 0,02	0,35 ± 0,03		
Unidades codificadas de las variables								
AF-1	+	-	+	0,87 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,75 ± 0,02		
AF-2	-	-	+	0,90 ± 0,07	0,56 ± 0,03	0,34 ± 0,03		
AF-3	-	+	-	0,93 ± 0,01	0,67 ± 0,04	0,26 ± 0,03		
AF-4	+	+	-	0,87 ± 0,03	0,30 ± 0,05	0,56 ± 0,04		
AF-5	+	-	-	0,90 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,72 ± 0,04		
AF-6	-	+	+	0,93 ± 0,02	0,49 ± 0,05	0,44 ± 0,05		
AF-7	-	-	-	0,92 ± 0,02	0,67 ± 0,05	0,25 ± 0,02		
AF-8	+	+	+	0,92 ± 0,03	0,42 ± 0,04	0,50 ± 0,03		
AF-9	0	0	0	0,92 ± 0,02	0,57 ± 0,02	0,35 ± 0,03		
Masa/V <sub>reactor</sub> (Kg·m <sup>-3</sup> )			C <sub>F,in reactor</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )			SV (m.h <sup>-1</sup> )		
A			B			C		
-	0	+	-	0	+	-	0	+
318	473	636	150	175	200	17	27	37

posible tratar en una unidad de cristalización. A partir de las referencias consultadas se ha estudiado la influencia de la velocidad superficial en el intervalo de 17-37 m·h<sup>-1</sup>.

El área superficial disponible para la cristalización del fluoruro cálcico se ha estudiado a partir de la masa de arena introducida como material de siembra por unidad de volumen de reactor. En la Tabla 5.4.1 se indican las variables evaluadas y la notación codificada utilizada como factores del análisis.

La experimentación se realizó en la planta de laboratorio descrita en el punto 4.4.2, mediante la introducción de arena de sílice de tamaño de partícula 150-300 μm como material de siembra, y la modificación de la concentración de fluoruro y caudales a la entrada del reactor de acuerdo a las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 5.4.2. La toma de muestras se realizó a intervalos de 20 minutos hasta alcanzar el estado estacionario. Las variables respuesta analizadas fueron la conversión de fluoruro (x), la fracción de finos (x<sub>F</sub>) y el rendimiento del proceso (x<sub>R</sub>) de acuerdo a las ecuaciones:

$$X_F = \frac{W_{F,finos}}{W_{F,in}} \quad (5.4.1)$$

$$X_R = \frac{W_{F,granos}}{W_{F,in}} \quad (5.4.2)$$

$$X = \frac{W_{F,finos} + W_{F,granos}}{W_{F,in}} \quad (5.4.3)$$

definidas a través de las ecuaciones 5.3.9, 5.3.11 y 5.3.13.

La Tabla 5.4.3 muestra la matriz de diseño obtenida de la experimentación y a partir de la cual se ha realizado el análisis factorial. De muestran los datos obtenidos con los niveles codificados de manera que para cada una de las variables un menos representa el nivel bajo y un más el nivel alto.

Mediante la herramienta STATGRAPHICS *Plus* se ha creado un diseño factorial que estudia los efectos de los 3 factores en 18 ejecuciones. El diseño se ejecutó en dos

bloques, procediendo a un orden aleatorio de los experimentos a fin de lograr la protección contra los efectos de variables ocultas. El nivel de confianza considerado en el análisis fue del 95%.

El error experimental fue determinado a partir de la replica de los resultados y el valor central de todas las variables como se indica en la Tabla 5.4.3, y basado en un error total con 10 grados de libertad.

#### 5.4.4. Estudio de la influencia de las variables en la conversión de fluoruros, formación de finos y rendimiento del proceso

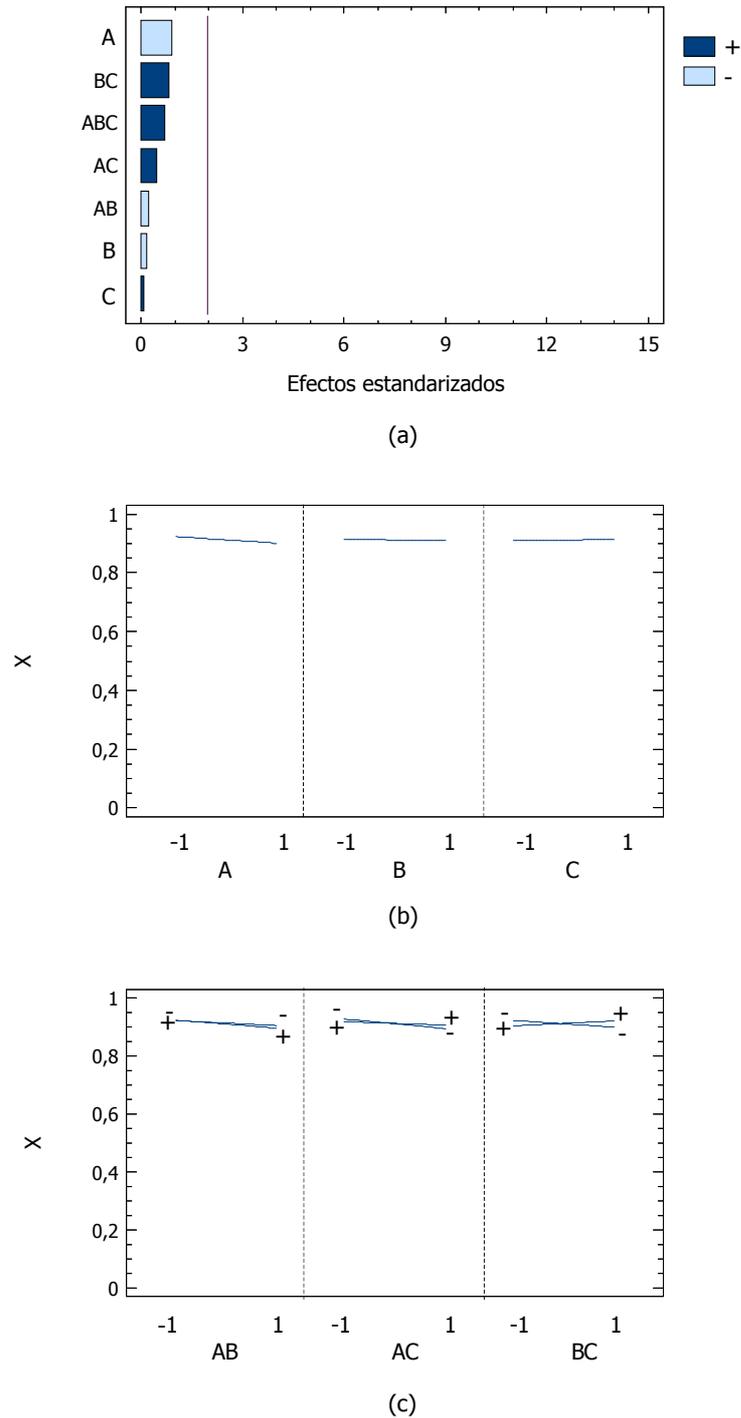
A partir de los resultados experimentales de concentración de sólidos en suspensión y de fluoruro en el efluente de salida del reactor se determina la conversión de fluoruro (x), la fracción de finos (x<sub>F</sub>) y la eficacia de retención de fluoruro en la columna (x<sub>R</sub>). En la matriz de diseño experimental mostrada en la Tabla 5.4.3 se muestran los resultados medios obtenidos y su desviación estándar.

##### i. Influencia de las variables en la conversión

La Tabla 5.4.4 muestra cada uno de los efectos e interacciones estimadas de los efectos, así como el error normal de muestreo de cada uno de los efectos.

**Tabla 5.4.4.** Efectos estimados sobre la conversión (X). A: M<sub>arena</sub>/V<sub>reactor</sub>; B: C<sub>Fin,reactor</sub>; C= SV.

Factor	Estimación	Desviación
Media	0,911	± 0,023
A	-0,022	± 0,049
B	-0,003	± 0,049
C	0,001	± 0,049
AB	-0,005	± 0,049
AC	0,011	± 0,049
BC	0,020	± 0,049
ABC	0,017	± 0,049



**Figura 5.4.1.** Estimación de los efectos del análisis factorial en la conversión de fluoruros (X). (a) Grafico de Pareto para los efectos individuales e interacciones de los efectos estimados. (b) Efectos individuales de los factores. (c) Efectos de la interacción de los factores. A:  $M_{arena}/V_{reactor}$  ( $Kg \cdot m^{-3}$ ); B:  $C_{Fin,reactor}$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ); C: SV ( $m \cdot h^{-1}$ ).

De los resultados obtenidos del análisis factorial se desprende que no existe una influencia estadísticamente significativa de las variables de estudio en la conversión de fluoruro en el reactor, mostrándose una desviación típica del mismo orden de magnitud que el valor de los efectos estimados de las variables. Este resultado se confirma a partir del gráfico de Pareto presentado en la Figura 5.4.1(a), donde se muestran los efectos principales de los factores en la conversión y la interacción entre factores.

El efecto individual de cada variable en la conversión se establece mediante la representación de los valores de  $x$  frente a los niveles de cada variable. Se dibuja una línea entre el nivel bajo y el alto del factor correspondiente. La horizontalidad de las líneas mostradas en la Figura 5.4.1(b) determina la no influencia de las variables como ya se había establecido anteriormente, ya que al pasar de un nivel a otro en cada variable, el valor de la conversión de fluoruro permanece prácticamente constante.

La influencia de la interacción de las variables se establece mediante la representación de un gráfico de interacción, que muestra la diferencia en la respuesta debido a la interacción de dos variables. Se observa en la Figura 5.4.1(c) que la conversión no se altera al modificar una de las variables independientemente del valor de la otra.

Por tanto, se puede establecer que las variables de estudio no originan un efecto significativo en la conversión de fluoruro en el reactor, ya que la conversión de fluoruro, establecida por el equilibrio Ca/F como se estudió en el punto 5.2 de este trabajo, es función del exceso de reactivo cálcico y del equilibrio de la reacción. En este sentido, dado que el estudio se realizó con exceso de hidróxido cálcico, la conversión es independiente de las variables estudiadas, dependiendo únicamente del equilibrio.

## ii. Influencia de las variables en la formación de finos

Del análisis factorial realizado para la variable respuesta  $x_F$  (formación de finos) y cuyos resultados de los efectos e interacciones estimadas de los efectos se

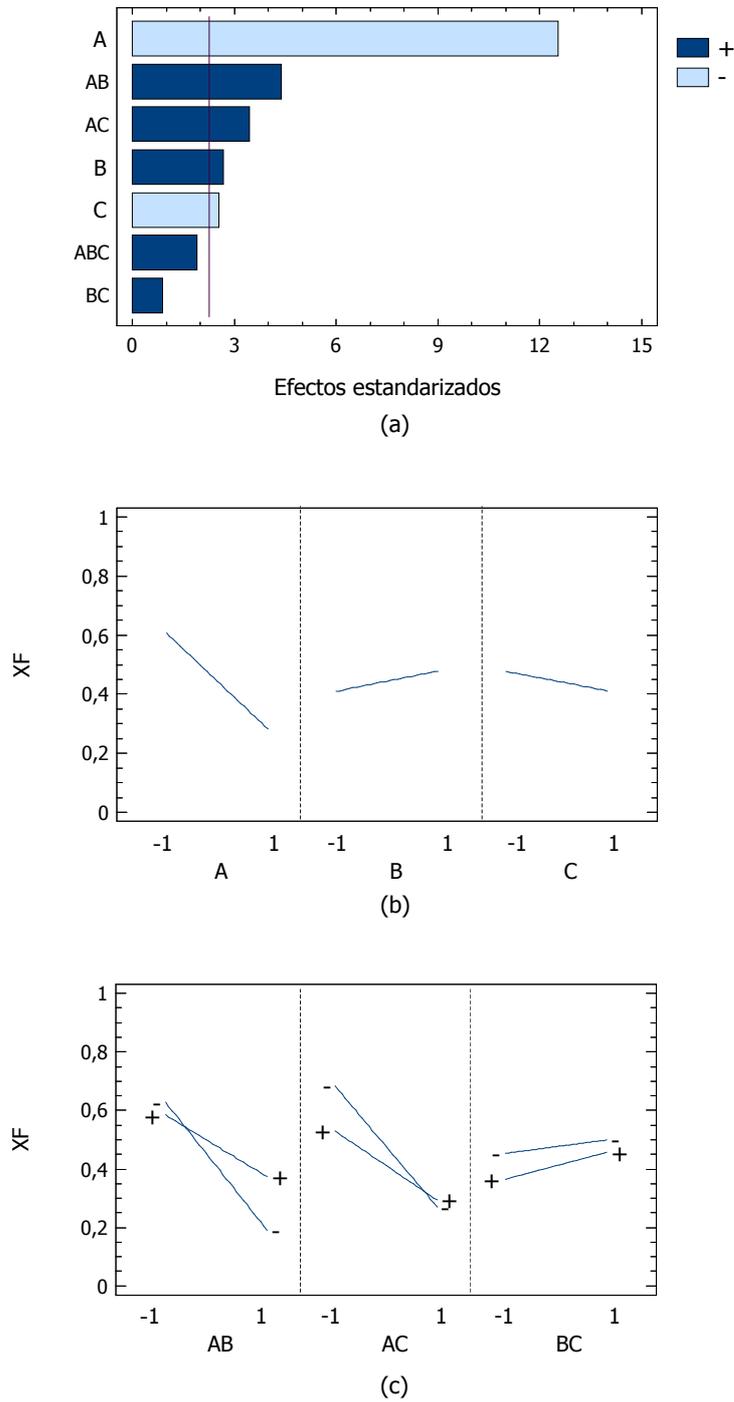
indican en la Tabla 5.4.5 junto como el error normal de muestreo de cada uno de los efectos, se desprende la significación de algunos de los factores estudiados.

**Tabla 5.4.5.** Efectos estimados sobre la fracción de finos ( $x_F$ ). A:  $M_{\text{arena}}/V_{\text{reactor}}$ ; B:  $C_{\text{Fin,reactor}}$ ; C= SV.

Factor	Estimación	Desviación
Media	0,444	$\pm 0,031$
A	-0,325	$\pm 0,065$
B	0,069	$\pm 0,065$
C	-0,065	$\pm 0,065$
AB	0,114	$\pm 0,065$
AC	0,089	$\pm 0,065$
BC	0,023	$\pm 0,065$
ABC	0,037	$\pm 0,065$

Los efectos individuales y de interacción estandarizados de los factores se muestran en la Figura 5.4.2 (a). La variable que tiene una mayor influencia en la fracción de finos formada es la masa de arena por unidad de volumen de reactor (A). Así, un aumento de la masa de arena en el orden de magnitud estudiado reduce la fracción de finos en 0,32 unidades cuando dicha variable aumenta de 318 a 636  $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Los factores B (concentración de fluoruro) y C (velocidad superficial), analizados individualmente presenta un efecto menos significativo que el producido por el área superficial. Así, estos factores presentan una influencia antagónica en la formación de finos como se muestra en las Figuras 5.4.2(a) y 5.4.2(b). Mientras una mayor concentración de fluoruro aumenta la formación de finos debido al incremento de la sobresaturación, y por tanto por una multiplicación de la formación de núcleos por nucleación homogénea como se ha concluido en el punto 5.3; la velocidad superficial presenta una influencia negativa, es decir, un aumento del caudal en el reactor, traducido en una mayor velocidad superficial disminuye la formación de finos. Sin embargo, es necesario un estudio de la interacción de los efectos.



**Figura 5.4.2.** Estimación de los efectos del análisis factorial en la formación de finos ( $X_F$ ). (a) Grafico de Pareto para los efectos individuales e interacciones de los efectos estimados. (b) Efectos individuales de los factores. (c) Efectos de la interacción de los factores. A:  $M_{arena}/V_{reactor}$  ( $Kg \cdot m^{-3}$ ); B:  $C_{Fin,reactor}$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ); C: SV ( $m \cdot h^{-1}$ ).

Si bien el efecto individual de la concentración de fluoruro y la velocidad superficial en el rango estudiado no presentan individualmente un efecto altamente significativo, la interacción de la masa de arena por unidad de volumen de reactor (A) y la concentración de fluoruro (B) por un lado, y la velocidad superficial (C) por otro, presentan una mayor influencia cuantitativamente. Por tanto, no se pueden interpretar estos factores sin una evaluación conjunta de los mismos. Dicha interpretación y justificación se realiza junto con el estudio de la influencia en el rendimiento del proceso, dado que fijada la conversión son complementarias.

### iii. Influencia de las variables en el rendimiento del proceso

Los efectos estandarizados de los factores estudiados en el rendimiento del proceso ( $X_R$ ) se presentan en la Tabla 5.4.6.

**Tabla 5.4.6.** Efectos estimados sobre el rendimiento del proceso ( $X_R$ ). A:  $M_{\text{arena}}/V_{\text{reactor}}$ ; B:  $C_{\text{Fin,reactor}}$ ; C= SV.

Factor	Estimación	Desviación
Media	0,467	$\pm 0,026$
A	0,303	$\pm 0,055$
B	-0,073	$\pm 0,055$
C	0,067	$\pm 0,055$
AB	-0,119	$\pm 0,055$
AC	-0,078	$\pm 0,055$
BC	0,003	$\pm 0,055$
ABC	0,032	$\pm 0,055$

Los resultados observados son complementarios con respecto a los obtenidos para la fracción de finos formados. De la Figura 5.4.3(a) se desprende que la masa de arena por unidad de volumen de reactor es la variable más significativa en la respuesta, ya que se produce un aumento de 0,30 unidades en la eficacia de retención

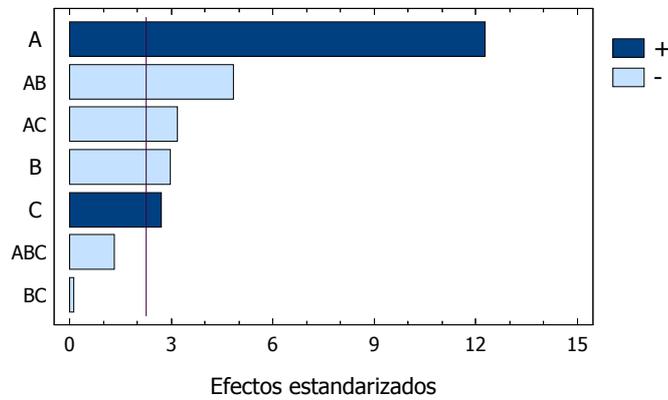
cuando se duplica el valor de la variable. Para los factores B y C, aunque con una menor significación, un aumento de la concentración y una menor velocidad superficial se traduce en una disminución de la cristalización sobre las partículas de arena utilizadas como material de siembra como se muestra en la Figura 5.4.3(b).

Un estudio detallado del análisis factorial obtenido permite observar un mayor grado de significación en la interacción de las variables arena por unidad de volumen de reactor (A) y concentración de fluoruro (B), y masa de arena (A) y velocidad superficial (B) en el rendimiento del proceso como se indica en la Figura 5.4.3(c).

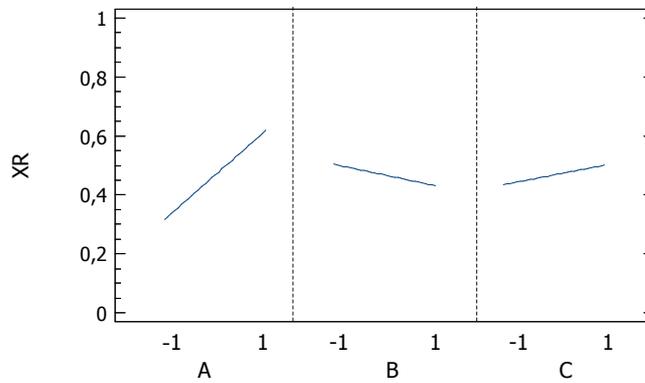
Un incremento de la masa de arena en el menor nivel de concentraciones aumenta el rendimiento en mayor medida que cuando se trabaja en el nivel más alto de concentraciones. De esta forma, la mayor masa por unidad de volumen de reactor permite obtener mayores rendimientos a menores concentraciones, es decir, en condiciones de menor sobresaturación y por tanto de menor nucleación homogénea (van den Broeck y col., 2003; Seckler, 1996(c); Chen y Yu, 2000).

Por otro lado, un aumento de la masa de arena en el nivel más bajo de velocidad permite obtener mejores rendimientos que los obtenidos para mayores velocidades superficiales. Las razones de este comportamiento pueden estar relacionadas con el aumento de la abrasión de los pellets a mayores velocidades superficiales y el aumento de la porosidad en el lecho fluidizado (vand Dijk y Wilms, 1991; Wang y col., 1993; Seckler y col., 1996(c); Lee y col., 2004).

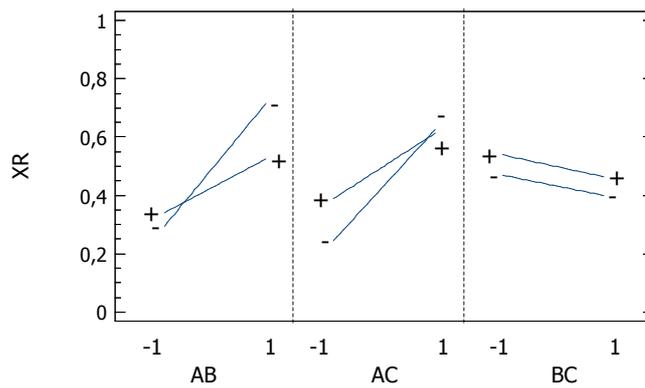
Como se ha indicado en el punto 5.3 del trabajo, en los procesos de cristalización en reactores de lecho fluidizado se presentan dos procesos en competición: la cristalización del producto en la fase líquida como consecuencia de la nucleación homogénea a elevadas sobresaturaciones, y la cristalización sobre el material de siembra. Cuando la carga hidráulica aumenta, para la misma masa de arena en el reactor, disminuye el área superficial por unidad de volumen del reactor a la vez que aumenta la porosidad del lecho (Lee y col., 2004).



(a)



(b)



(c)

**Figura 5.4.3.** Estimación de los efectos del análisis factorial en el rendimiento del proceso ( $X_R$ ). (a) Gráfico de Pareto para los efectos individuales e interacciones de los efectos estimados. (b) Efectos individuales de los factores. (c) Efectos de la interacción de los factores. A:  $M_{arena}/V_{reactor}$  ( $Kg \cdot m^{-3}$ ); B:  $C_{Fin,reactor}$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ); C: SV ( $m \cdot h^{-1}$ ).

La porosidad de un lecho fluidizado ( $\epsilon$ ) se define como el volumen vacío de un lecho expandido (Battistoni y col., 2002). La porosidad y la relación de expansión en el lecho (E) se determinan a partir de las ecuaciones:

$$\epsilon = 1 - \frac{V}{HA} \quad (5.4.4)$$

$$E = \frac{H}{h} 100 \quad (5.4.5)$$

donde V, es el volumen de arena en el reactor de lecho fluidizado ( $m^3$ ); H la altura del lecho fluidizado expandido (m); A, la sección del reactor ( $m^2$ ); y h, la altura estática del lecho (m).

La porosidad y la relación de expansión calculadas para las dos masas de arena y velocidades superficiales experimentales se muestran en la Tabla 5.4.7.

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

Masa/ $V_{\text{reactor}}$ ( $Kg \cdot m^{-3}$ )	SV ( $m \cdot h^{-1}$ )	h (cm)	H (cm)	$\epsilon$	E (%)
318	17	4,5	7,0	0,36	155
636	17	9,0	19,5	0,54	216
318	37	4,5	14,0	0,68	311
636	37	9,0	29,5	0,70	327

Como se muestra en la Tabla 5.4.7, un aumento de la velocidad superficial implica un aumento de la porosidad del lecho fluidizado, y por tanto una menor área superficial por unidad de volumen de reactor. Esto se traduce, junto con una mayor abrasión en el lecho, en una mayor formación de finos por nucleación homogénea en la fase líquida en detrimento de la cristalización sobre la superficie de las partículas de arena y consecuentemente en una disminución del rendimiento del proceso.

#### 5.4.5. Conclusiones

Del estudio realizado se puede concluir que en el intervalo de valores estudiados para la determinación de la influencia de las variables masa de arena, concentración de fluoruros y velocidad superficial en el reactor, se han encontrado efectos con distinto grado de significación en los parámetros conversión de fluoruro, formación de finos y rendimiento del proceso.

La conversión de fluoruro no se ve afectada con la variación de las variables de estudio debido a que la conversión viene determinada por el equilibrio.

El mayor efecto en el rendimiento del proceso es la masa de arena por unidad de volumen de reactor. Un aumento de la masa de arena permite obtener mayores rendimientos de cristalización sobre la superficie.

Sin embargo, del análisis realizado también se comprueba la interacción entre las variables masa de arena y velocidad superficial en el reactor, obteniéndose rendimientos más altos cuando se opera con bajas velocidades superficiales. Este comportamiento se puede atribuir a un aumento de la abrasión y a una disminución del área superficial por unidad de volumen cuando se aumenta la velocidad en el reactor.

El diseño factorial realizado permite comprobar la influencia negativa de la sobresaturación en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado, dado que un aumento de la concentración de fluoruro se traduce en menores rendimientos en el proceso. Por otro lado, se puede concluir además que el efecto negativo de la sobresaturación en el rendimiento se ve incrementado cuando se opera con menor masa de arena por unidad de volumen de reactor, relacionado a su vez con una menor área sobre la cual se produce la precipitación.

#### 5.4.6. Bibliografía

1. Battistoni P., de Angelis A., Pavan P., Prisciandaro M. y Cechi F. (2002). P removal from anaerobic supernatant by struvite crystallization: long term validation and process

- modelling. *Water Research*, vol. 36, pp. 1927-1938.
2. Box G.E.P, Hunter W.G y Hunter J.S. (1999). *Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos*. Editorial Reverté, S.A., Barcelona.
  3. Butler A.D., Fan M., Brown R.C., Cooper A.T., van Leeuwen J.H. y Sung S. (2004). Absorption of dilute SO<sub>2</sub> gas stream with conversion to polymeric ferric sulphate for use in water treatment. *Chemical Engineering Journal*, no. 98, pp. 265-273.
  4. Chen J.P. y Yu H. (2000). Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor. *Journal of Environmental Science and Health*, vol. A35, no. 6, pp. 817-835.
  5. Comrey A.L. (1985). *A first course in factor analysis*. Academic Press, New York.
  6. de Boer R.W. (2003). Crystallization - a suitable treatment for fluoride-containing wastewater. *Ultrapure Water*, septiembre, 46-49.
  7. *Engineering Statistics Handbook. Effects plot*. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section5/pri597.htm>.
  8. García E., Gil J. y Rodríguez G. (2000). *Análisis Factorial*. Editorial la Muralla, S.A., Madrid.
  9. Giesen, A. (2002). Crystallization process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. The National History Museum, U.K., Phosphate Recovery. <http://www>
  10. Lee C.I., Yang W.F. y Hsieh C.I. (2004 (a)). Removal of copper (II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor. *Journal of hazardous Materials*, no. B 114, pp. 45-51.
  11. Nielsen P.B., Christensen T.C. y Vendrup M. (1997). Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation. *Water Science and Technology*, vol. 36, no. 2-3, pp. 391-397.
  12. Oliveira A.P. y Torem M.L. (2001). The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis. *Powder Technology*, no. 119, pp. 181-193.
  13. Schöller M., Van Dijk J.C. y Wilms D. (1991). Fluidized bed pellet reactor to recover metals and anions. *Metal Finishing*, vol. 89, no. 11, pp. 46-50.
  14. Seckler M.M., Bruinsma O.S.L. y van Rosmalen G.M. (1996 (b)). Phosphate removal in a fluidized bed-II. Process optimization. *Water Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1589-1596.
  15. Seckler M.M., Bruinsma O.S.L. y van Rosmalen G.M. (1996 (c)). Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed in relation to process conditions: a black box approach. *Water Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1677-1685.
  16. Soto V.C. y Pinazo J.M. (2003). Validation of a model for absorption process of H<sub>2</sub>O(vap) by LiBr(aq) in a horizontal tube bundle, using a multi-factorial analysis. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, no. 46, pp. 3299-3312.
  17. Tai C.Y. (1999). Crystal growth kinetics of two-step growth process in liquid fluidized-bed crystallizers. *Journal of Crystal Growth*, no. 206, pp. 109-118.
  18. Tansel B. y Pascual B. (2004). Factorial evaluation of operational variables of a DAF process to improve PHC removal efficiency. *Desalination*, no. 169, pp. 1-10.
  19. van den Broeck K., van Hoornick N., van Hoeymissen J.V., de Boer R., Giesen A. y Wilms

- D. (2003). Sustainable treatment of HF wastewaters from semiconductor industry with a fluidized bed reactor. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 16, no. 3, pp. 423-428.
20. van Dijk J.C. y Wilms D.A. (1991). Water treatment without waste material- fundamentals and state of the art of pellets softening. *Journal of Water SRT-Aqua*, no.40, pp. 263-280.
21. Wang X.C., Tampo N. y Matsui N. (1993). Kinetic study of fluidized pellet processes, I. Characteristics of particle motions. *J. Water SRT-Aqua*, no. 42, pp. 146-154.
22. Wilms D., Vercaesms H. y van Dijk J.C. (1992). Recovery of silver by crystallization of silver carbonate in a fluidized-bed reactor. *Water Research*, vol. 26, no. 2, pp. 235-239.
23. Zhou P., Huang J.C., Li A.W.F. y Wei S. (1999). Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. *Water Research*, vol. 33, no. 8, pp. 1918-1924.



## 5.5. RECUPERACIÓN DE FLUORUROS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE CRISTALIZACIÓN EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

La gestión ambiental de los efluentes industriales se puede abordar desde dos estrategias básicas: el tratamiento de los residuos producidos, previo vertido o almacenamiento, y la adopción de medidas que eviten o reduzcan la eliminación de los mismos (Rodríguez e Irabien, 1999). La primera se encuadra dentro del marco genérico de las soluciones correctivas, presentándose en el mayor de los casos como poco eficientes, parciales y de corto plazo, generando costes y distorsiones en la vida empresarial. La segunda configura un enfoque más avanzado en las políticas de gestión ambiental y se inscribe dentro del ámbito de la prevención de la contaminación de origen industrial.

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

En este sentido surge el concepto de Desarrollo Sostenible de la empresa, entendido como la incorporación a la gestión de la empresa de criterios que permitan prevenir y minimizar los efectos ambientales negativos de procesos, productos y servicios que son propios de su actividad. Uno de los principales mecanismos para conseguir este desarrollo en la empresa es la implantación de prácticas de minimización y recuperación de las corrientes residuales.

La minimización de residuos y la recuperación de productos integran principios de gestión y la adopción de prácticas alternativas que permiten disminuir hasta niveles económica y técnicamente factibles la cantidad y peligrosidad de los subproductos y contaminantes generados que precisan un tratamiento final y cuando sea posible el aprovechamiento de los mismos. Integran la

política de las 3R (Reciclaje, Recuperación, Reutilización), incorporando la noción de rentabilidad, ya que reduciendo los residuos se reducen también los costes asociados a estos, y mediante su recuperación se obtienen beneficios económicos.

### 5.5.1. Recuperación de metales y aniones de efluentes industriales mediante cristalización en reactores de lecho fluidizado

La eliminación de metales y aniones de efluentes industriales se realiza habitualmente mediante precipitación química. La eliminación de fosfatos se realiza en forma de fosfatos metálicos e hidróxidos, el ablandamiento de aguas mediante hidróxido u óxido de calcio en forma de carbonato cálcico, los metales en forma de hidróxidos, carbonatos y sulfuros, así como los fluoruros en forma de fluoruro cálcico.

Todos estos procesos generan cantidades elevadas de lodos, que deben ser gestionados con el consecuente aumento de costes. Con el objetivo de minimizar dichos costes, se realiza una etapa de filtración mecánica antes de su vertido. Sin embargo, incluso tras la filtración, los lodos contienen una humedad superior al 70%, por lo que la filtración, además de introducir algunos problemas de operación en los equipos, no permite la reducción de los costes de manera significativa. Además, debido al elevado contenido de agua y a la baja pureza de los lodos obtenidos, no es posible técnica y económicamente la reutilización de los precipitados (Giesen, 2002).

Los procesos de cristalización en reactor de lecho fluidizado permiten la eliminación de los aniones y metales de las aguas residuales a la vez que la obtención de pellets de producto precipitado con características físicas y químicas adecuadas para su reutilización.

El tratamiento de aguas con fósforo mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado permite la obtención de pellets de tamaños comprendidos entre 0,8 y 1,0 mm, con un contenido de fosfato cálcico entre 90 y 98% y una humedad inferior al 5% (Giesen, 2002), lo que ha permitido su reutilización como fertilizante (Seckler y col., 1996; Battistoni y col., 2000; Hirasawa y Toya,

1990).

El proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado aplicado al ablandamiento de aguas de proceso y de consumo permite la obtención de pellets de  $\text{CaCO}_3$  reutilizables en distintas aplicaciones (van Dijk y Wilms, 1991; van Houwelingen y Nooijen, 1993).

En su aplicación a la eliminación de metales, se han obtenido pellets de carbonatos de plomo, plata, níquel, cromo, zinc, y cobre, en los que la composición de la película precipitada sobre las partículas de arena es superior al 99%. Esto ha permitido su utilización en distintas actividades relacionadas con la industria metalúrgica (Nielsen y col., 1997; Chen y Yu, 2000; Wilms y col., 1993; Guillard y Lewis, 2001; Aktor, 1994; Schöller y col., 1991; Schöller y col., 1987).

En el contexto de este trabajo, Giesen y col., mediante la cristalización de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice como material de siembra, obtienen pellets de tamaños comprendidos entre 0,8 y 1,0 mm, humedad inferior al 5% y contenido de fluoruro cálcico entre 90 y 98% y sílice inferior al 5% (Giesen y col., 1998).

### 5.5.2. Información actual sobre la recuperación de fluoruros

La recuperación de fluoruros de las aguas residuales industriales se presenta como un objetivo técnico prioritario de la industria del flúor dado los requerimientos de la Directiva IPPC (IPPC Directive 96/61/CE) y la necesidad de integración de la calidad ambiental en la gestión industrial.

Los ritmos de explotación de fluorita garantizan un abastecimiento limitado considerando las reservas útiles actuales, dadas las tecnologías disponibles que permiten la viabilidad técnico-económica de su extracción y transformación, y las cada vez mayores restricciones de explotación de recursos naturales en referencia a la protección de espacios (British Geological Survey, 2004(a)).

Las actuaciones en la explotación de fluorita natural no renovable supondrán costes futuros inevitables y por tanto, se deben buscar formas de compensar el efecto negativo que se está produciendo, en este caso, desarrollando nuevas tecnologías que sustituyan el recurso agotado o susceptible de serlo (British Geological Survey, 2004(b)).

Además, el beneficio económico derivado de la valorización de corrientes residuales como subproductos utilizables como materia prima en los procesos de producción, presenta las tecnologías de recuperación como una alternativa eficaz que contribuye a avanzar hacia el desarrollo sostenible (Decisión 1600/2002/CE).

El flúor recuperado en forma de fluoruro cálcico puede ser reutilizado como materia prima y como aditivo en distintos procesos industriales, siendo su principal aplicación en la industria química como materia prima para la producción de ácido fluorhídrico; como aditivo en la fabricación del acero en una proporción de  $2\text{-}5 \text{ Kg}\cdot\text{T}^{-1}$  de metal, disminuyendo la temperatura de fusión y aumentando la fluidez de la escoria; en la fabricación de hierro fundido y aleaciones férreas en proporciones de  $6\text{-}8 \text{ Kg}\cdot\text{T}^{-1}$  de metal en función del tipo de horno; en la fabricación de vidrios coloreados o lechosos y fibras de vidrio que pueden contener entre un 10-20% de fluorita; como opacificador en esmaltes para sustratos metálicos o cerámicos que contienen entre el 3% y el 10% de fluorita; en la fabricación de cemento, donde la adición en 1% de una mezcla a partes iguales de yeso y fluorita a las materias primas del cemento permite reducir la temperatura de fraguado en 50-150 °C sin disminuir la calidad del cemento (Ullmann, 1999).

Existen distintos grados comerciales de fluoruro cálcico dependiendo de los cuales la aplicación de la fluorita es diferente. Los principales grados disponibles son: mineral crudo (25-30 %  $\text{CaF}_2$ ), grado metalúrgico (75-82 %  $\text{CaF}_2$ ), grado cerámico (94-96 %  $\text{CaF}_2$ ), grado ácido (97 %  $\text{CaF}_2$ ) y grado cristalino (99 %  $\text{CaF}_2$ ) (Eurofluor HF, 2004). En la Tabla 5.5.1 se muestran las especificaciones de composición del espato flúor comercial de grados ácido, cerámico y metálico.

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

Composición	Grados comerciales del espato flúor		
	Grado Ácido	Grado Cerámico	Grado Metalúrgico
CaF <sub>2</sub> (%)	97 min	85-97 min	60-85 min
SiO <sub>2</sub> (%)	1 max	2,5-3,0 max	
Otros (%)	S (sulfuros) 0,01 max	CaCO <sub>3</sub> 1-1,5 max	
	Ox. Metálicos 0,5 max	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,12 max	
	Fe, Pb, Zn Trazas	Pb, Zn Trazas	

En los últimos años se han desarrollado un gran número de procesos y tecnologías para la eliminación y recuperación de fluoruros de aguas residuales. Por ejemplo, la Patente Nº 423325 (1975) hace referencia a un procedimiento para la obtención de espato flúor sintético (CaF<sub>2</sub>), con bajo contenido de óxido de silicio, a partir del ácido hexafluorosilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), mediante precipitación en una suspensión de carbonato cálcico. El fluoespato obtenido, con una pureza de 85-95%, con un contenido de aproximadamente 1-4 % de SiO<sub>2</sub> y aproximadamente 3-10% de CaCO<sub>3</sub>, puede utilizarse en forma aglomerada o granulada como fluoespato metalúrgico y cerámico, pero dada la presencia de sílice, tiene una importante limitación para su aplicación como espato ácido en la fabricación de ácido fluorhídrico.

El método de eliminación de fluoruros de aguas residuales desarrollado por Tetra Technologies, Inc. descrito en la Patente US 5.403.495 (1995), presenta un proceso que incluye distintas etapas de contacto y recirculación del fluoruro cálcico precipitado para aumentar su tamaño de partícula y mejorar el comportamiento de la filtración del producto y reducir el contenido de humedad a fin de mejorar su gestión y su posible valorización. Si bien permite reducir el contenido de agua en un 50%, su reutilización, al igual que la anterior, queda limitada como espato flúor cerámico y metálico debido a su composición química.

El sistema desarrollado por Modular Environmental

Technologies, Inc., bajo el nombre de «HARDTAC Process», utiliza cloruro cálcico para la precipitación de fluoruro en forma de fluoruro cálcico de tamaño de partícula comprendido entre 40 y 60 µm y humedad inferior al 15% en un cristizador diseñado para la minimización de la nucleación primaria. El proceso está orientado al tratamiento de efluentes fluorados procedentes de los procesos de alquilación en refinerías y los precipitados obtenidos pueden ser reciclados para distintas aplicaciones (Cook, 1997).

Un sistema similar es el desarrollado por BP Corporation North America Inc. en la Patente Nº US 6.355.221 (2002). El proceso presenta una alternativa para la eliminación de fluoruros de aguas residuales mediante la utilización de sulfato cálcico como reactivo cálcico y su recuperación como fluoruro cálcico de tamaño de partícula mayor de 20 µm.

Industrial Technology Research Institute presenta en su Patente US 6.235.203 (2001) un procedimiento según el cual se obtiene criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) con un contenido inferior al 10% de agua mediante un proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

DHV Raadgevend Ingenieursbureau B.V. en la Patente US 5.106.509 (1992) mediante un proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado (CRYSTALACTOR®) describe un procedimiento para la eliminación de fluoruros de aguas residuales industriales mediante la adición de cloruro cálcico reactivo y ajuste de

pH para la formación de fluoruro cálcico sobre granos de arena de tamaño comprendido entre 0,15 y 0,3 mm. El proceso está caracterizado por la obtención de altos rendimientos de conversión del fluoruro en fluoruro cálcico y un producto con una composición de 90-98%, inferior al 5 % del material de siembra (sílice) y agua en el intervalo comprendido entre 1-5%.

### 5.5.3. Objetivos y planificación experimental

Enmarcado en el objeto general de esta tesis, el estudio y caracterización de los pellets de fluoruro cálcico obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado se presenta básico para establecer la viabilidad del proceso, en la medida en que las propiedades físicas y químicas del fluoruro cálcico sintético obtenido determinarán las opciones de su posterior valorización. En este sentido, el objetivo será la obtención de un producto con un contenido de  $\text{CaF}_2$  superior al 97%, un porcentaje de  $\text{SiO}_2$  inferior al 1,5% y una humedad baja, de acuerdo a las especificaciones técnicas del espato flúor grado ácido utilizado como materia prima para la fabricación de ácido fluorhídrico.

Para la consecución del objetivo fijado, se han realizado una serie de experimentos en la planta de laboratorio del sistema de cristalización en reactor de lecho fluizado y con el procedimiento experimental descrito en el capítulo 4 de este trabajo.

Se ha estudiado la producción de pellets de  $\text{CaF}_2$  utilizando arena de sílice de tamaño de partícula

comprendido entre 150 y 300  $\mu\text{m}$  como material de siembra, de acuerdo a las condiciones de operación descritas en la tabla 5.5.2.

Dado que el contenido de sílice en el producto final es una limitación importante de la fluorita utilizada como materia prima en la producción de ácido fluorhídrico, se ha utilizado arena caliza de dos granulometrías; la primera (Exp. N° C-2) de diámetro de partícula comprendido entre 150 y 300  $\mu\text{m}$ , y la segunda (Exp. N° C-3(a) y C-3(b)) de tamaño de partícula entre 100 y 160  $\mu\text{m}$ . Se han seleccionado las velocidades superficiales en el reactor que permitan la fluidización de los pellets y eviten su cementación, e impidan con una excesiva fluidización la salida del reactor de los pellets en crecimiento junto con el efluente de salida. Las condiciones de operación utilizadas se indican en la Tabla 5.5.2.

Se ha calculado la conversión ( $X$ ), la fracción de finos ( $X_F$ ) y el rendimiento del proceso ( $X_R$ ) según las ecuaciones:

$$X_F = \frac{W_{F,\text{finos}}}{W_{F,\text{in}}} \quad (5.5.1)$$

$$X_R = \frac{W_{F,\text{granos}}}{W_{F,\text{in}}} \quad (5.5.2)$$

$$X = \frac{W_{F,\text{finos}} + W_{F,\text{granos}}}{W_{F,\text{in}}} \quad (5.5.3)$$

definidas por las expresiones 5.3.9, 5.3.11 y 5.3.13. La concentración de fluoruros, los sólidos en suspensión, el

**Tabla 5.5.2.** Condiciones experimentales del estudio de producción de pellets de  $\text{CaF}_2$  en un proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.

Exp. N°	$C_{F,\text{in}}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	(Ca/F) <sub>in</sub> (-)	$C_{F,\text{in reactor}}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$F_{F,\text{in}}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$F_{\text{Ca},\text{in}}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	SV (m.h <sup>-1</sup> )	Material de siembra
C-1	250	1,1	150	103	69	32	$\text{SiO}_2$ (150-300 $\mu\text{m}$ )
C-2	250	1,1	150	103	69	32	$\text{CaCO}_3$ (150-300 $\mu\text{m}$ )
C-3 (a)	250	1,1	150	60	40	19	$\text{CaCO}_3$ (100-160 $\mu\text{m}$ )
C-3 (b)	250	1,1	150	105	70	33	$\text{CaF}_2$ (Exp. N° C-3 (a))

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

Exp. N°	Material de siembra	Parámetros del Proceso			Parámetros del efluente			
		X	X <sub>F</sub>	X <sub>R</sub>	C <sub>F,out</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	SS (mg.L <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)
C-1	SiO <sub>2</sub> (150-300 μm)	0,92	0,23	0,69	12,4	6,8	71,8	22,9
C-2	CaCO <sub>3</sub> (150-300 μm)	0,92	0,22	0,70	12,6	6,5	73,4	23,7
C-3 (a)	CaCO <sub>3</sub> (100-160 μm)	0,91	0,16	0,75	14,6	7,3	45,8	13,2
C-3 (b)	CaF <sub>2</sub> /Exp. N° C-3 (a)	0,92	0,19	0,73	13,0	7,7	53,8	17,6

pH y la turbidez del efluente de salida del reactor se han medido de acuerdo a las técnicas analíticas descritas en el capítulo 4 de este trabajo.

A intervalos de tiempo definidos se han tomado muestras de sólidos desde el fondo del reactor, en las cuales se midieron la distribución de tamaños de partícula y la composición. En las muestras finales se realizó una caracterización de los pellets a través de la determinación de la composición, tamaño de partícula, superficie específica, microscopía de barrido electrónico, así como el análisis cualitativo de su composición a través de difracción de rayos X. Los métodos analíticos se describen en el capítulo 4.

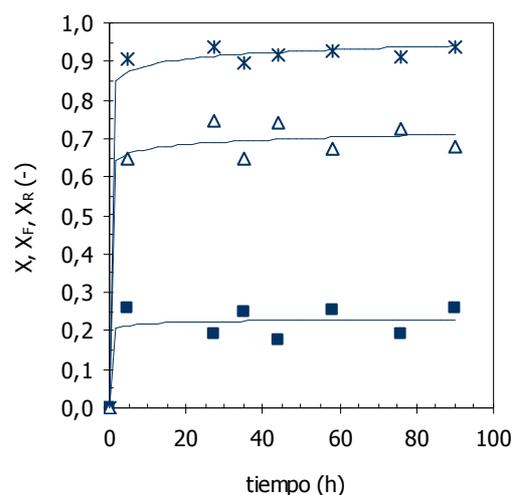
#### 5.5.4. Caracterización del efluente de salida del reactor para tiempos largos de operación

En la Tabla 5.5.3 se muestran los resultados obtenidos en el tratamiento de aguas fluoradas mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice y arena caliza como material de siembra.

A partir de los resultados obtenidos de conversión de fluoruro, fracción de finos y rendimiento del proceso, para un tiempo de operación de 90 horas utilizando arena de sílice como material de siembra, mostrados en la Figura 5.5.1, se desprende la estabilidad del sistema para tiempos largos de operación.

En la Figura 5.5.2 se muestran los resultados

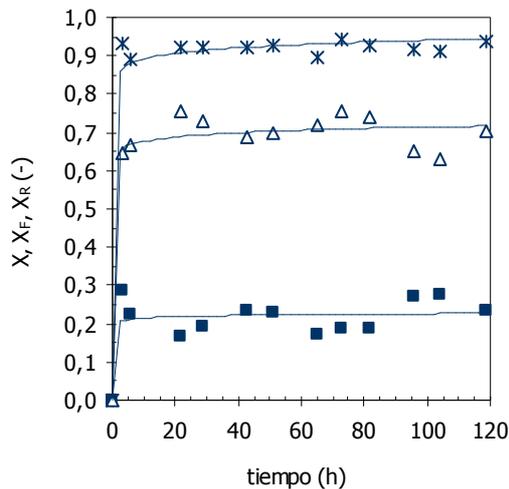
obtenidos de conversión de fluoruro, fracción de finos y rendimiento del proceso de cristalización utilizando arena caliza como material de siembra.



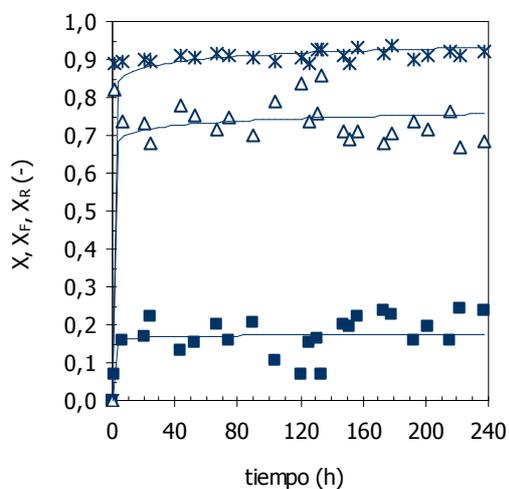
**Figura 5.5.1.** Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor del lecho fluidizado para tiempo largos utilizando arena de sílice como material de siembra. \* Conversión (X), ■ Fracción Finos (X<sub>F</sub>), △ Rendimiento (X<sub>R</sub>).

De los resultados mostrados se puede establecer que los parámetros característicos del proceso y del efluente de salida son similares independientemente del material de siembra utilizado. La utilización de arena caliza de tamaño de partícula comprendido entre 100 y 160 μm y trabajar con bajas velocidades de operación (Exp. N° C-

3(a)) permite la obtención de rendimientos ligeramente mayores a los obtenidos para mayores tamaños de partícula del material de siembra y velocidades superficiales más altas (Exp. N° C-2), tal y como se ha concluido en el punto 5.4 de este trabajo.



(a)



(b)

**Figura 5.5.2.** Parámetros característicos del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado para tiempo largo utilizando arena caliza como material de siembra: (a) Exp. N° C-2 ( $d_p=100-160 \mu\text{m}$ ,  $SV=32 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ ); (b) Exp. N° C-3(a) y C-3(b) ( $d_p=150-300 \mu\text{m}$ ;  $SV= 19-33 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ ). \* Conversión (X), ■ Fracción Finos ( $X_F$ ), △ Rendimiento ( $X_R$ ).

### 5.5.5. Caracterización de los productos obtenidos en el proceso

En la Figura 5.5.3 se muestran los productos obtenidos del proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado, así como la arena de sílice y la arena caliza utilizadas como superficie de precipitación.

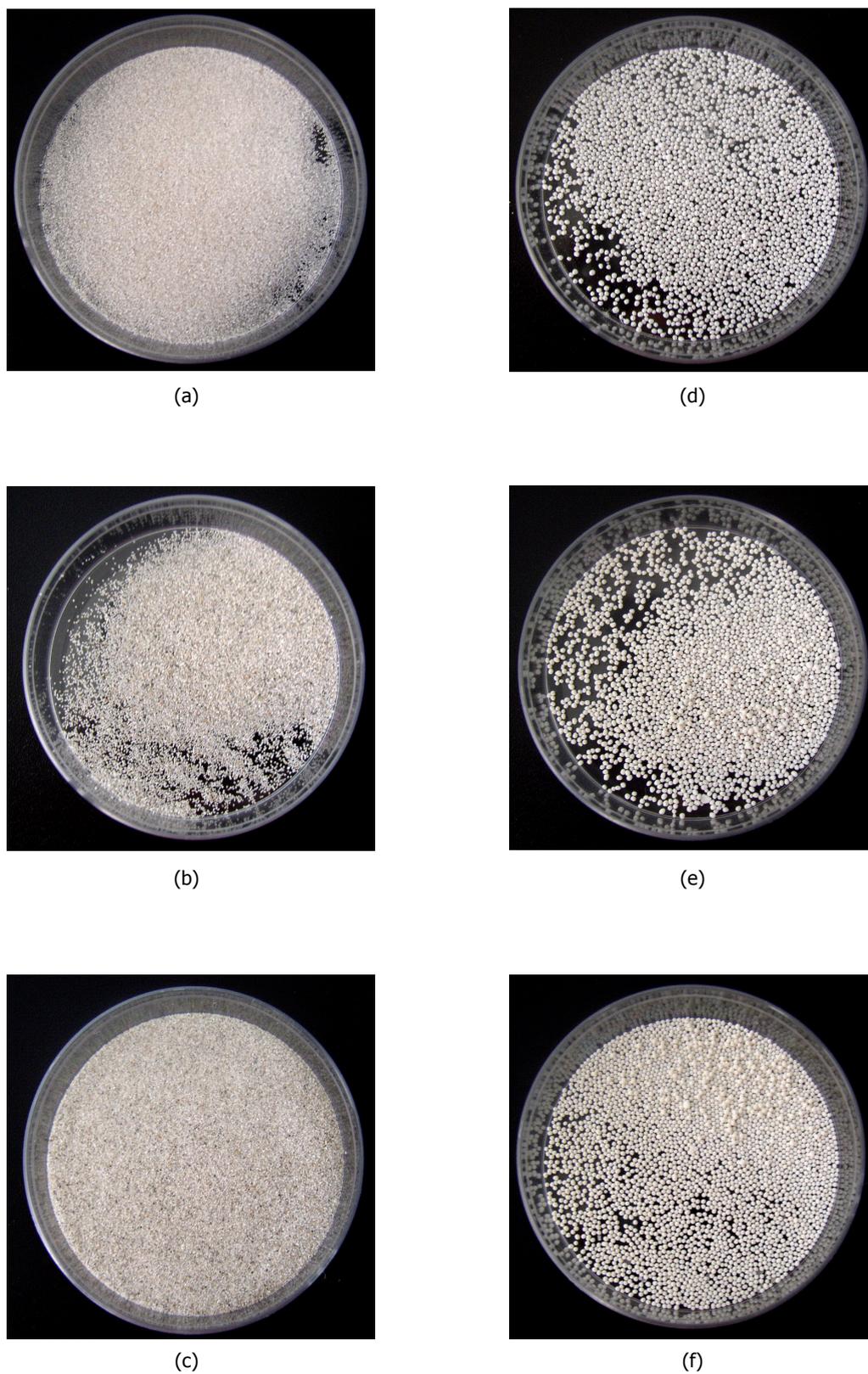
Como se observa en las figuras indicadas, independientemente del material de siembra utilizado, se obtienen pellets de color blanco y de tamaño homogéneo en contraposición al producto pulverulento del proceso de precipitación convencional. Sin embargo se aprecia, como singularidad, que los pellets obtenidos a partir de la utilización de arena de sílice como material de siembra presentan un aspecto nacarado en forma de perlas, mientras que en el caso de la utilización de arena caliza su apariencia es opaca.

La diferencia en cuanto a la morfología de los pellets puede ser atribuida a la reacción adicional del fluoruro con la caliza utilizada como material de siembra de acuerdo al mecanismo de reacción indicado en el punto 5.2. En estas condiciones se desprende  $\text{CO}_2$ , aumentando la porosidad de los pellets y presentando el sólido de esta manera una menor «cristalinidad».

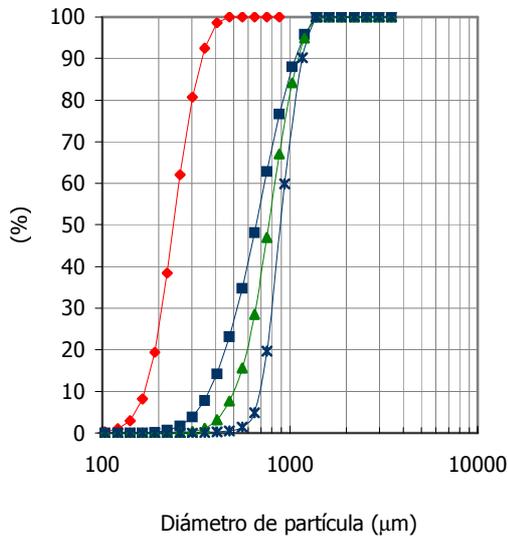
#### i. Distribución de tamaño de partícula

Las Figuras 5.5.4 a 5.5.7 muestran la evolución de tamaños de los pellets con el tiempo para cada uno de los materiales de siembra utilizados.

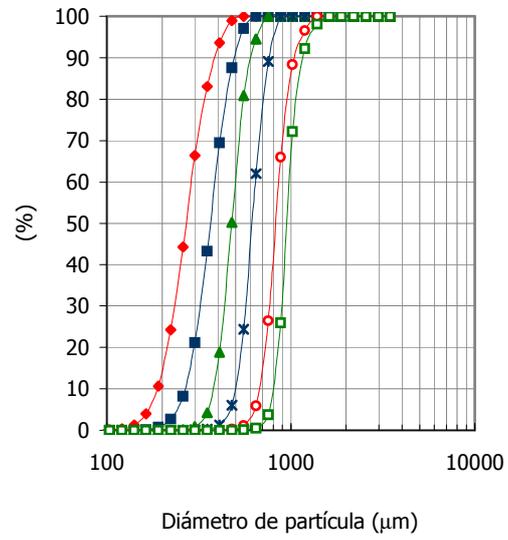
El crecimiento de los pellets producidos por la precipitación del fluoruro cálcico sobre la superficie del material de siembra está limitado por la fluidización del lecho y por la altura del reactor. Un aumento del tamaño de los pellets implica un aumento del volumen del lecho, por tanto habrá un tamaño máximo de los pellets, para una velocidad superficial dada, a partir del cual la altura del lecho sobrepase la altura del reactor y se produzca la salida del producto por la parte superior del mismo.



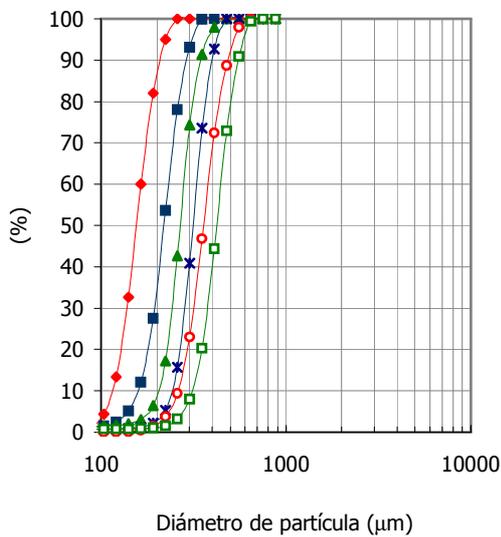
**Figura 5.5.3.** Fotografías de material de siembra y pellets de  $\text{CaF}_2$  obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado. (a) arena de sílice,  $d_p=0,15-0,30$  mm; (b) arena caliza,  $d_p=0,15-0,30$  mm; (c) arena caliza,  $d_p<0,16$  mm; (d) pellets de  $\text{CaF}_2$ , Exp. N° C-1; (e) pellets de  $\text{CaF}_2$ , Exp. N° C-2; (f) pellets de  $\text{CaF}_2$ , Exp. N° C-3(a-b).



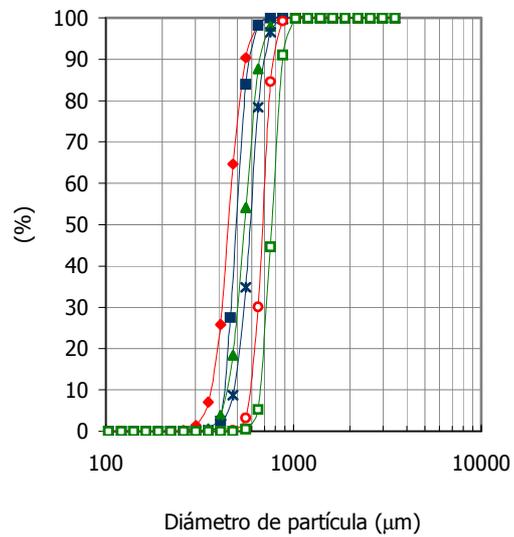
**Figura 5.5.4.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos con arena de sílice como material de siembra (Exp. N° C-1). ♦ 0 h; ■ 33 h; ▲ 76 h; ✕ 90 h.



**Figura 5.5.5.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos con arena caliza como material de siembra (Exp. N° C-2). ♦ 0 h; ■ 7 h; ▲ 29 h; ✕ 51 h; ○ 96 h; □ 110 h.



**Figura 5.5.6.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos con arena caliza como material de siembra (Exp. N° C-3(a)). ♦ 0 h; ■ 21 h; ▲ 44 h; ✕ 64 h; ○ 90 h; □ 120 h.



**Figura 5.5.7.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos con pellets de Exp. N° C-3(a) como material de siembra (Exp. N° C-3(b)). ♦ 14 h; ■ 29 h; ▲ 52 h; ✕ 67 h; ○ 89 h; □ 110 h.

Además, para favorecer el crecimiento de los pellets, de modo que se mantenga el estado fluidizado del lecho, se plantea la necesidad de aumentar la velocidad superficial en el reactor y evitar su cementación.

En la Figura 5.5.6 se muestra el crecimiento de los pellets producidos con arena caliza (100-160  $\mu\text{m}$ ) como material de siembra a bajas velocidades superficiales que eviten una excesiva fluidización y la salida del producto por la parte superior del reactor (Exp. N° C-3(a)). En estas condiciones se obtienen pellets de tamaño de partícula entre 400 y 600  $\mu\text{m}$ , quedando limitado su tamaño, y por tanto su composición como se verá posteriormente, por la fluidización del lecho. La utilización de una segunda etapa de crecimiento a mayores velocidades superficiales (Exp. N° C-3(b)), permite mantener la fluidización en el reactor y aumentar su tamaño por encima de 800  $\mu\text{m}$ .

En la Tabla 5.5.4 se muestran los parámetros característicos de tamaño de partícula de los productos finales del proceso de cristalización.

#### ii. Morfología del sólido cristalizado

Se ha procedido al análisis de los pellets mediante microscopía de barrido electrónico (SEM).

En la Figura 5.5.8 se muestran las microfotografías de la arena de sílice utilizada como material de siembra y de los pellets obtenidos tras 90 h de operación en el

experimento Exp. N° C-1. Como se desprende de la Figura, la superficie angulosa de la arena de sílice es cubierta por el fluoruro cálcico, adquiriendo una forma esférica y de superficie lisa, de tamaño de partícula comprendido entre 0,8 y 1,0 mm. En la Figura se muestra además, la superficie quebrada de los pellets como consecuencia de las tensiones superficiales sufridas durante su secado (Seckler, 1996).

Los pellets obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado mediante la utilización de arena caliza como material de siembra, presentan una superficie más rugosa como se muestra en la Figura 5.5.9. Como se ha indicado anteriormente, esta diferencia de la morfología superficial de los pellets es atribuida al desprendimiento de  $\text{CO}_2$  en la reacción adicional del fluoruro con el carbonato cálcico. En la Figura 5.5.10 se muestra la superficie de los pellets obtenidos con ambos materiales de siembra.

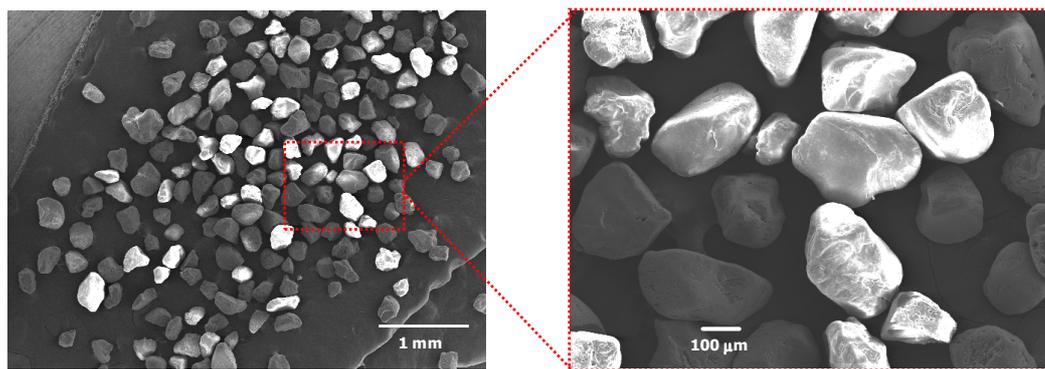
#### iii. Composición del producto de cristalización

El estudio de la composición de los pellets obtenidos en el proceso de cristalización se presenta fundamental dadas las especificaciones técnicas del espato flúor para cada una de las aplicaciones indicadas en el punto 5.5.2.

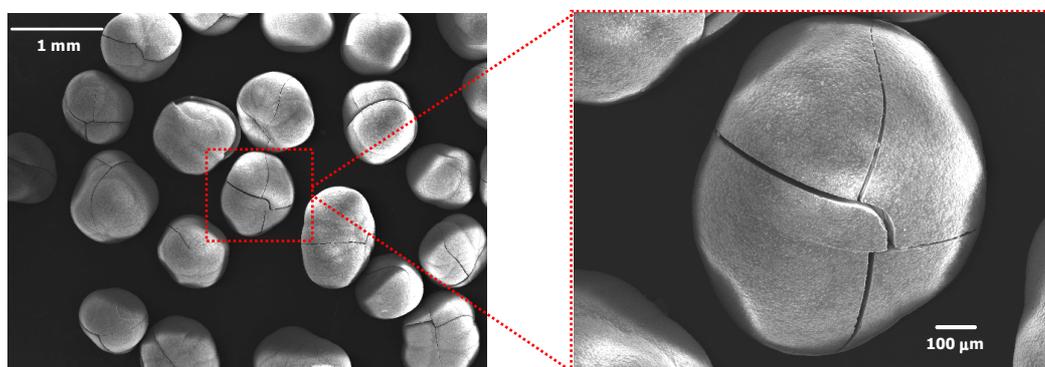
El sólido obtenido del fondo del reactor de cristalización ha sido caracterizado cualitativa y cuantitativamente.

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

Exp. N°	Material de siembra	tiempo operación (h)	Parámetros del efluente			
			D(v, 0.5) $\mu\text{m}$	D[4,3] $\mu\text{m}$	D(v, 0.9) $\mu\text{m}$	D[3,2] $\mu\text{m}$
C-1	$\text{SiO}_2$ (150-300 $\mu\text{m}$ )	90	848,5	854,1	1021,8	831,9
C-2	$\text{CaCO}_3$ (150-300 $\mu\text{m}$ )	110	950,1	970,6	1153,3	948,1
C-3 (a)	$\text{CaCO}_3$ (100-160 $\mu\text{m}$ )	120	452,5	462,9	595,3	441,5
C-3 (b)	$\text{CaF}_2$ (Exp. N° C-3 (a))	110	765,1	769,2	873,0	759,3

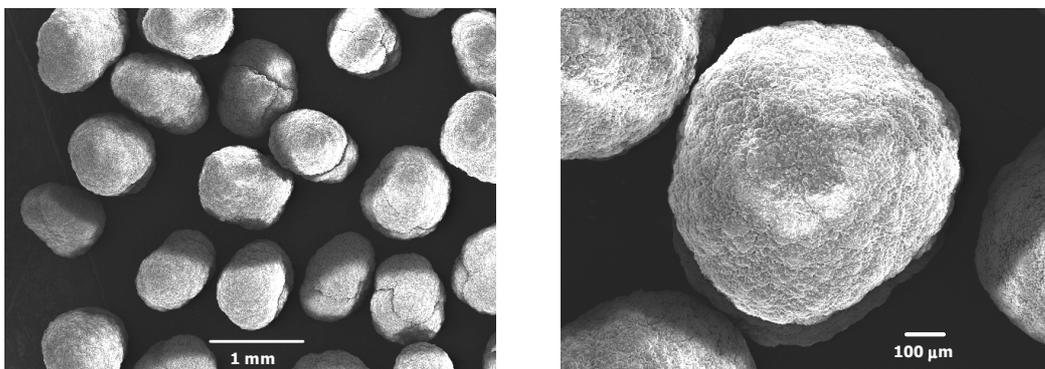


(a)

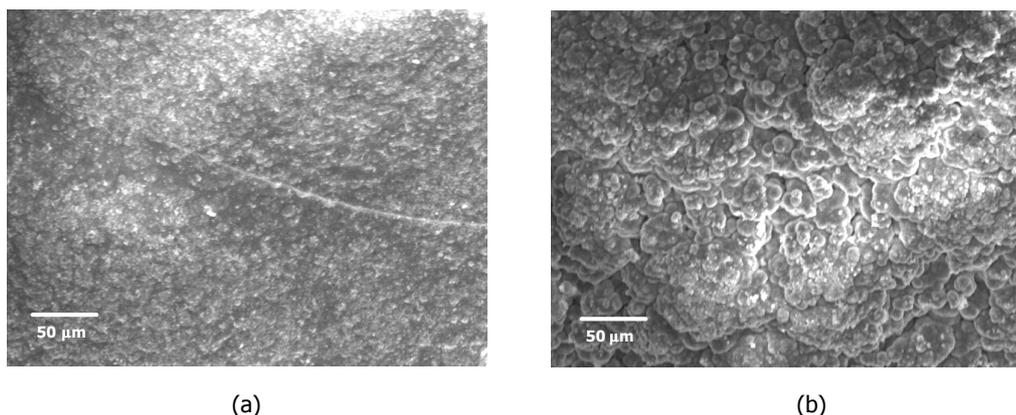


(b)

**Figura 5.5.8.** Microfotografías SEM. (a) arena de sílice,  $d_p = 0,15-0,30$  mm; (b) pellets de  $\text{CaF}_2$  obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice como material de siembra,  $d_p = 0,80-1,0$  mm (Exp. N° C-1).



**Figura 5.5.9.** Microfotografías SEM. Pellets de  $\text{CaF}_2$  obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena caliza como material de siembra,  $d_p = 0,70-0,90$  mm (Exp. N° C-3 (a) y (b)).



**Figura 5.5.10.** Microfotografías SEM. Superficie de pellets de  $\text{CaF}_2$  obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado. (a) arena de sílice como material de siembra (Exp. N° C-1), (b) arena caliza como material de siembra (Exp. N° C-2).

### I. Análisis cualitativo

Los pellets obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice y arena caliza como material de siembra se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD).

En la Figuras 5.5.12, 5.5.13 y 5.5.14 se muestran los difractogramas obtenidos para los pellets producidos en comparación con el diagrama XRD mostrado en la Figura 5.5.11 de una muestra de fluoruro cálcico reactivo utilizada como referencia. El fluoruro cálcico reactivo analizado y suministrado por la casa comercial Merck presentaba una pureza superior al 99% en fluoruro cálcico.

De los resultados expuestos se desprende que el espectro del fluoruro cálcico reactivo coincide con los espectros de los pellets analizados, por lo que puede concluirse que el producto precipitado sobre las partículas de arena de sílice y arena caliza es fluoruro cálcico.

A partir de los datos mostrados, la utilización de arena de sílice como material de siembra conduce a un producto mayoritariamente formado por fluoruro cálcico, que presenta un porcentaje minoritario de óxido de sílice como se indica en la Figura 5.5.12.

La utilización de arena caliza como material de

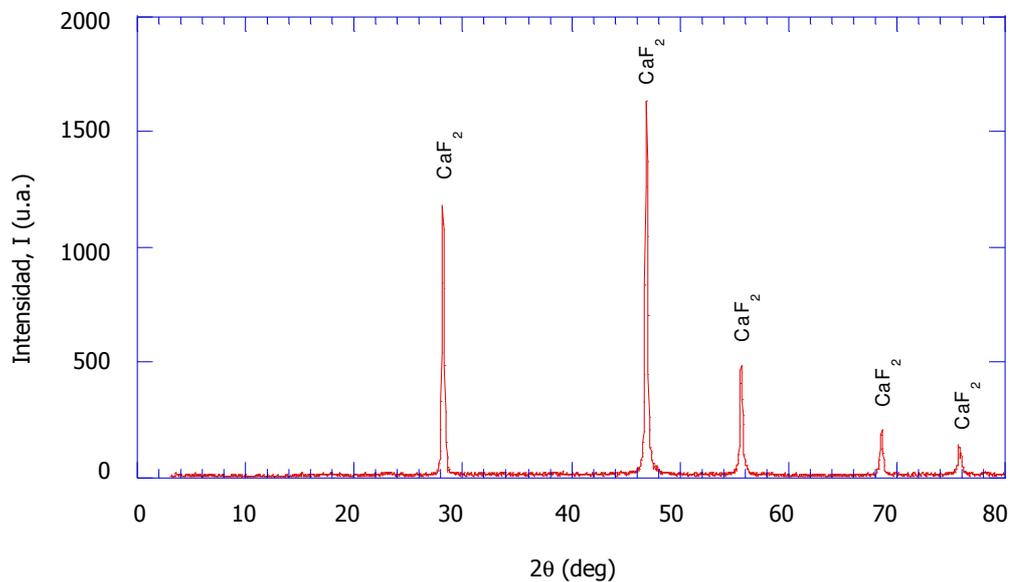
siembra en el experimento Exp. N° C-2, permite la producción de pellets mayoritariamente compuestos de fluoruro cálcico como se deduce de la Figura 5.5.13, con una cantidad menor de carbonato cálcico correspondiente al núcleo del sólido sin reaccionar.

El tratamiento de las aguas con flúor mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado y arena caliza como material de siembra en dos etapas correspondientes a los Exp. N° C-3 (a) y Exp. N° C-3(b), permite la obtención de pellets fluoruro cálcico de alta riqueza como se muestra en la Figura 5.5.14.

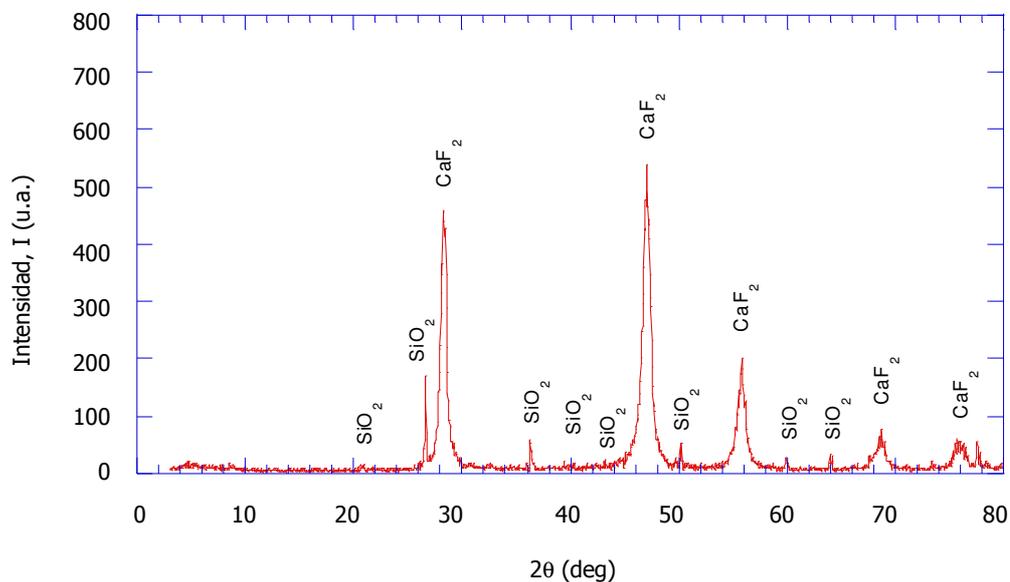
### II. Análisis cuantitativo

La composición química de los pellets producidos en el proceso fue determinada mediante electrodo selectivo tras destilación en el caso de los pellets obtenidos utilizando arena de sílice como material de siembra, y mediante termogravimetría en el caso de la utilización de carbonato cálcico como material de siembra. Los procedimientos analíticos se detallan en el capítulo 4 de este trabajo.

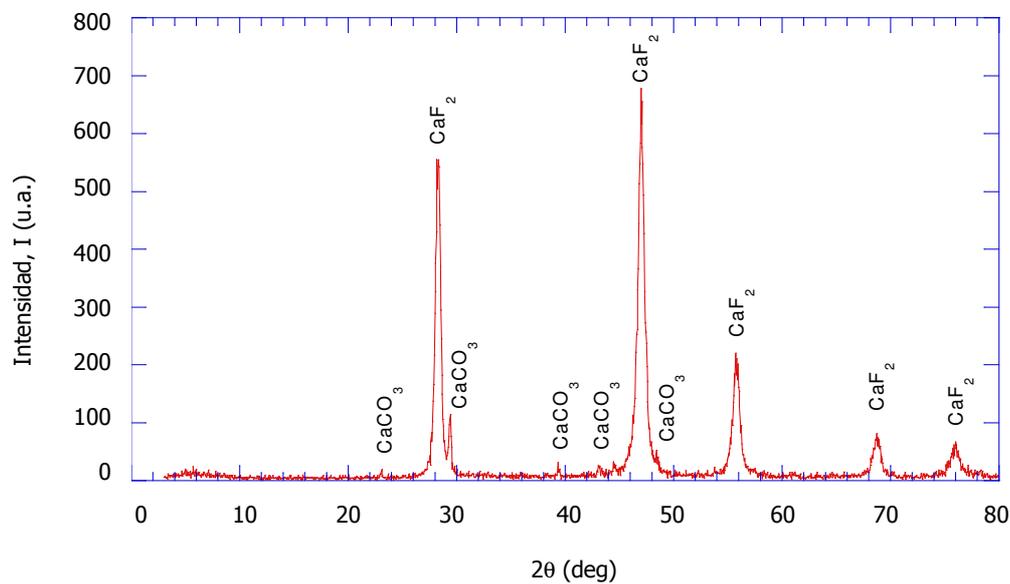
La Figura 5.5.15 presenta la evolución con el tiempo de la composición de los pellets de fluoruro cálcico producidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado.



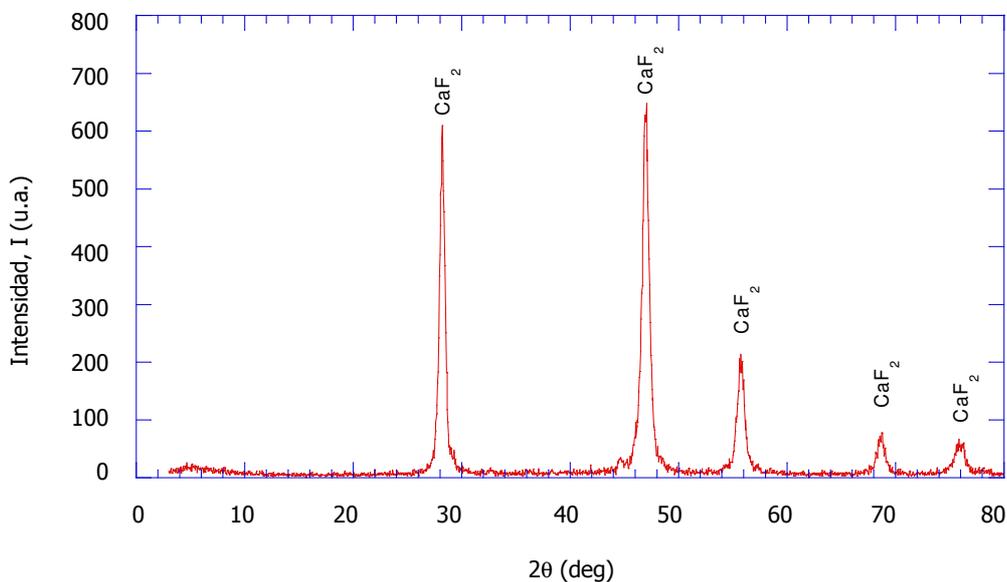
**Figura 5.5.11.** Diagrama XRD de fluoruro cálcico reactivo (Merck) ( $\text{CaF}_2 > 99\%$ ).



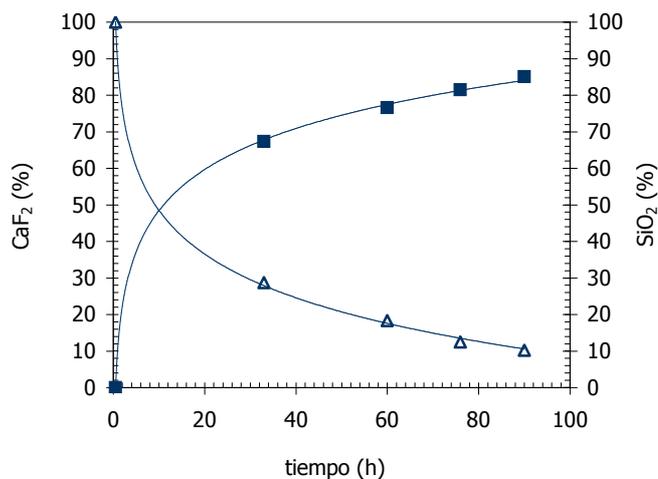
**Figura 5.5.12.** Diagrama XRD de los pellets obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice como material de siembra. Tiempo de operación 90 horas (Exp. N° C-1).



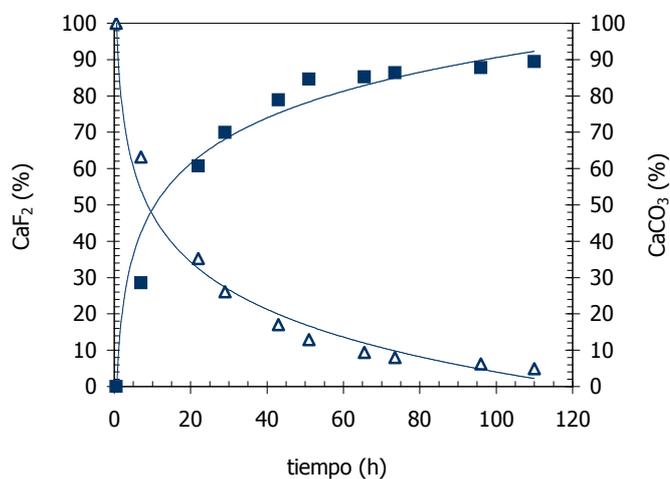
**Figura 5.5.13.** Diagrama XRD de los pellets obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena caliza como material de siembra. Tiempo de operación 110 horas (Exp. N° C-2).



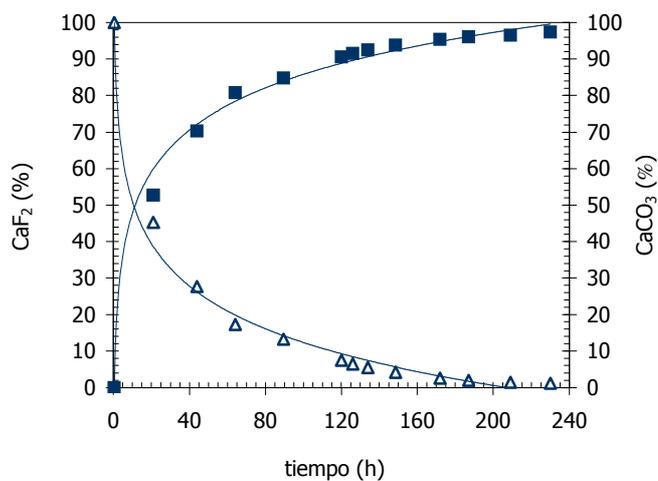
**Figura 5.5.14.** Diagrama XRD de los pellets obtenidos mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena caliza como material de siembra. Tiempo de operación 230 horas (Exp. N° C-3 (a) y (b)).



(a)



(b)



(c)

**Figura 5.5.15.** Evolución con el tiempo de la composición y el tamaño de los pellets producidos. (a) arena de sílice, Exp. N° C-1; (b) arena caliza, Exp. N° C-2; (c) arena caliza, Exp. N° C-3 (a) y (b). ■ CaF<sub>2</sub> (%), △ SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>.

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

Exp. N°	Material de siembra	tiempo operación (h)	Composición (%)			
			Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
C-1	SiO <sub>2</sub> (150-300 μm)	90	1,10	1,30	10,30	85,10
C-2	CaCO <sub>3</sub> (150-300 μm)	110	0,87	4,91	-	89,47
C-3 (a)	CaCO <sub>3</sub> (100-160 μm)	120	0,56	7,45	-	87,97
C-3 (b)	CaF <sub>2</sub> Exp. N° C-3 (a)	110	0,45	1,20	-	97,7

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

Parámetro	Pellets CaF <sub>2</sub> (Exp. N° C-1)	Pellets CaF <sub>2</sub> (Exp. N° C-3 (b))
Superficie específica (m <sup>2</sup> ·gr <sup>-1</sup> )	38,2	21,7
Tamaño medio de poros, 4V/A BET (A)	82,7	140,6

Como se deduce de la Figura 5.5.15, la composición de los pellets es una función del crecimiento de los mismos. A medida que los pellets aumentan su tamaño como consecuencia de la precipitación de fluoruro cálcico sobre la superficie del material de siembra, el porcentaje de fluoruro cálcico aumenta en detrimento del porcentaje de SiO<sub>2</sub> o CaCO<sub>3</sub> según el material de siembra utilizado.

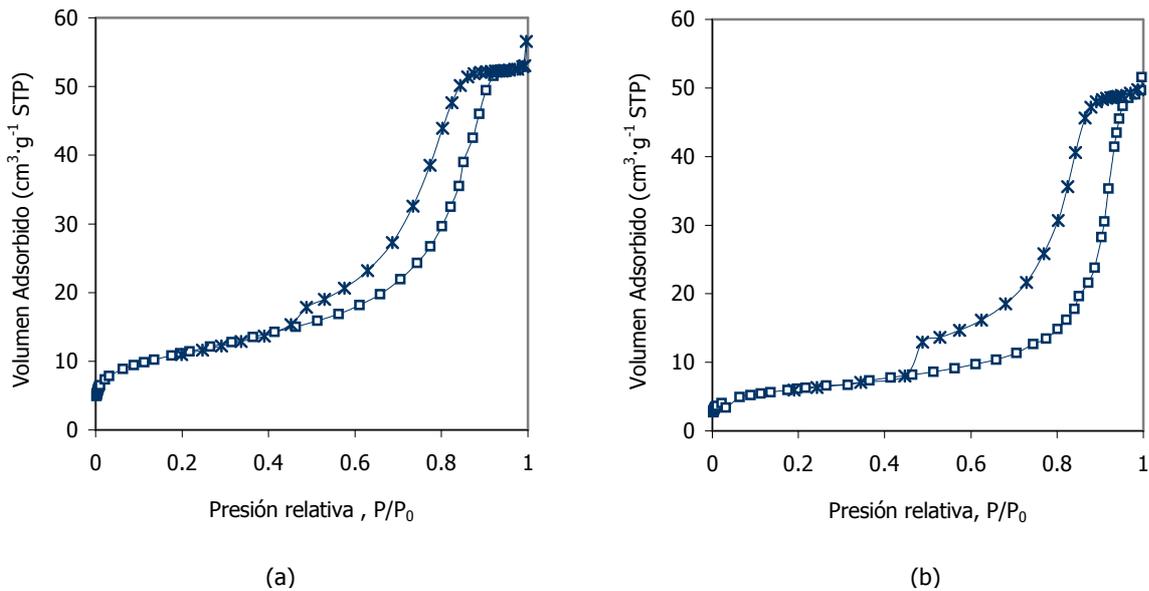
En la Tabla 5.5.5 se indica la composición de los pellets de fluoruro cálcico obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice (Exp. N° C-1) y arena caliza (Exp. N° C-2 y Exp. N° C-3(a) y Exp. N° C-3(b)). La utilización de arena caliza como material de siembra permite obtener pellets de fluoruro cálcico con una riqueza superior al 97%, un contenido de carbonato cálcico inferior a 1,5% y ausencia de sílice tras 230 horas de operación.

#### iv. Superficie específica B.E.T. y tamaño de poros

Con el objetivo de determinar la influencia del material de siembra en las características de los pellets de fluoruro cálcico producidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado, se ha determinado la superficie específica y el tamaño de poros de los pellets producidos.

En la Figura 5.5.16 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno realizadas para los pellets de fluoruro cálcico obtenidos utilizando arena de sílice y arena caliza como material de siembra.

En la Tabla 5.5.6 se muestran los valores de superficie específica BET y tamaño medio de poros determinados mediante adsorción de nitrógeno de



**Figura 5.5.16.** Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para los pellets de fluoruro cálcico obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado: (a) arena de sílice como material de siembra, (b) arena caliza como material de siembra. □ adsorción, ✕ desorción.

acuerdo a la técnica analítica descrita en el capítulo 4.

De los resultados obtenidos se deduce que la utilización de arena caliza como material de siembra conduce a la obtención de pellets de fluoruro cálcico de mayor tamaño de poros. Además, la superficie específica de los pellets de fluoruro cálcico obtenidos a partir de la utilización de arena de sílice como material de siembra es mayor a la presentada por los pellets de fluoruro cálcico obtenidos utilizando arena caliza.

La diferencia de porosidad puede ser atribuida a la reacción del fluoruro con el carbonato cálcico de acuerdo al mecanismo descrito en el punto 5.2 de este capítulo. En este caso, el  $\text{CO}_2$  desprendido en la reacción aumenta la porosidad del sólido, obteniéndose pellets que presentan una superficie más rugosa como se indica en las Figuras 5.5.9 y 5.5.10.

La superficie específica mayor en el caso de utilización de arena de sílice como material de siembra está relacionada con la contribución de los microporos al total de la superficie BET, siendo menor el volumen de microporos en los pellets de fluoruro calcico obtenidos con arena caliza como material de siembra.

#### 5.5.6. Conclusiones

Se ha realizado la caracterización del producto obtenido del tratamiento de aguas con fluoruros mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice y arena caliza como material de siembra.

La utilización de carbonato cálcico como material de siembra supone una importante mejora en el proceso de tratamiento de efluentes fluorados mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado respecto de la utilización de arena de sílice. La obtención de mejores resultados en cuanto a la composición de fluoruro cálcico en los pellets obtenidos ha sido relacionada con la reacción adicional del fluoruro con el carbonato cálcico.

La utilización de arena caliza como material de siembra permite la obtención de pellets de fluoruro cálcico con una composición química que cumple con los requerimientos técnicos del espato flúor grado ácido para la producción de ácido fluorhídrico. Se pueden obtener para largos tiempos de operación pellets de tamaño de partícula comprendido entre 0,8 y 1,0 mm, con una riqueza de fluoruro cálcico superior al 97%, con un contenido de carbonato cálcico inferior al 1,5% y ausencia

de sílice.

La cristalización en un reactor de lecho fluidizado, cuando se la compara con el proceso precipitación convencional, permite la minimización residuos y la recuperación del fluoruro en forma de espato flúor sintético grado ácido. Por tanto, la cristalización en reactor de lecho fluidizado integra el principio gestión y la adopción de prácticas alternativas que permiten disminuir la cantidad y peligrosidad de los subproductos y contaminantes generados y la posible valorización de los mismos. De este modo, se incorpora en el proceso la noción de rentabilidad, ya que reduciendo los lodos generados en el proceso de precipitación se reducen también los costes asociados a su gestión, y mediante su recuperación se obtienen beneficios económicos.

Todo ello permite presentar el proceso de cristalización de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado como una tecnología que proporciona valor económico a través de una química limpia, y que por tanto contribuye a avanzar hacia el desarrollo sostenible.

### 5.5.7. Bibliografía

1. Aktor H. (1994). Continuous high-rate removal of chromate in a fluidised bed without sludge generation. *Water Science and Technology*, vol. 30, no. 7, pp. 31-40.
2. Battistoni P., Pavan P., Prisciandaro M. y Cechi F. (2000). Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Research*, vol. 34, no. 11, pp. 3033-3041.
3. British Geological Survey. (2004 (a)). Mineral Profile Fluorspar. Natural Environment Research Council, junio 2004. <http://www.mineralsuk.com/britmin/mp2fluorsparjun04.pdf>
4. British Geological Survey. (2004 (b)). Mineral Planning Factsheets. Fluorspar. Office of the Deputy Prime Minister. Environment Research Council. <http://www.mineralsuk.com/britmin/mpffluorspar.pdf>
5. Chen J.P. y Yu H. (2000). Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor. *Journal of Environmental Science and Health*, vol. A35, no. 6, pp. 817-835.
6. Cook, R.J. (1997). The HARDTAC Process. Modular Environmental Technologies, Inc., [www.modenvtech.com](http://www.modenvtech.com).
7. de Boer R.W. (2003). Crystallization - a suitable treatment for fluoride-containing wastewater. *Ultrapure Water*, septiembre, 46-49.
8. Decisión 1600/2002/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 22 de julio de 2002, por la que se establece el sexto programa de acción comunitaria para el medio ambiente. DOCE L 242 de 10.09.2002.
9. Directiva 96/61/CE del consejo, de 24 de septiembre, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación (IPPC).
10. Eurofluor HF. (2004). A snapshot of the fluorine industry. European Chemical Industry Council (CEFIC), Brussels, Belgium.
11. Giesen, A. (2002). Crystallization process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. The National History Museum, U.K., Phosphate Recovery. <http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/crystalct.htm>
12. Giesen A., Zhang E.H.C. y Chang S. (1998). Fluoride removal at low cost. *European Semiconductor*, vol. 20, no. 4, pp. 103-105.
13. Guillard D. y Lewis A.E. (2001). Nickel carbonate precipitation in a fluidized-bed reactor. *Industrial*

- Engineering and Chemistry Research, no. 40, pp. 5564-5569.
14. Hirasawa I., Toya Y. (1990). Fluidized-bed process for phosphate removal by calcium phosphate crystallization. Crystallization as a separation process, ACS, Washington D.C., pp. 355-363.
  15. Nielsen P.B., Christensen T.C. y Vendrup M. (1997). Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation. Water Science and Technology, vol. 36, no. 2-3, pp. 391-397.
  16. Patente Nº 423325. Procedimiento para la obtención de fluoruro de calcio sintético. Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, (DE), 21 de octubre de 1975.
  17. Patente Nº US 5.403.495. Fluoride Removal System. Kust R.N., Mishra S.K. y Pfeiffer J.B. Tetra Technologies, The Woodlands, (US), 4 de abril de 1995.
  18. Patente Nº US 6.235.203. Crystallization process for removing fluoride from waste water. Lee M., Liao C., y Horng R., Ind Tech Res Inst. Industrial Technology Research Institute. Hsinchu (TW), 22 de mayo de 2001.
  19. Patente Nº US 5.106.509. Process for the removal of fluoride from waste water. Jansen C. W. DHV Raadgevend Ingenieursbureau B.V. Amersfoort (NL), 21 de abril de 1992.
  20. Patente Nº US 6.355.221. Process for removing soluble fluoride from a waste solution containing the same. Rapas A.S. BP Corporation North America Inc., Chicago, (US), 12 de marzo de 2002.
  21. Rodríguez J.J. e Irabien J.A. (1999). Los residuos peligrosos. Caracterización, tratamiento y gestión. Ed. Síntesis, Madrid.
  22. Seckler M.M., Bruinsma O.S.L. y van Rosmalen G.M. (1996). Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed in relation to process conditions: a black box approach. Water Research, vol. 30, no. 7, pp. 1677-1685.
  23. Schöller M., Van Dijk J.C. y Wilms D. (1987). Recovery of heavy metals by crystallization in the pellet reactor. S, VD, W, 2nd Environ. Technol. Prod. Environ. Cong, pp. 294-303.
  24. Schöller M., Van Dijk J.C. y Wilms D. (1991). Fluidized bed pellet reactor to recover metals and anions. Metal Finishing, vol. 89, no. 11, pp. 46-50.
  25. Ullmann F. (1999). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Ed. Wiley.
  26. van den Broeck K., van Hoornick N., van Hoeymissen J.V., de Boer R., Giesen A. y Wilms D. (2003). Sustainable treatment of HF wastewaters from semiconductor industry with a fluidized bed reactor. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol. 16, no. 3, pp. 423-428.
  27. van Dijk J.C y Braakensiek H. (1985). Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed. Water Science and Technology, vol. 17, pp. 133-142.
  28. van Dijk J.C. y Wilms D.A. (1991). Water treatment without waste material- fundamentals and state of the art of pellets softening. Journal of Water SRT-Aqua, no.40, pp. 263-280.
  29. van Houwelingen G.A. y Nooijen W.F.J.M. (1993). Water softening by crystallization recovers its costs. European Water Pollution Control, vol. 3, no. 4, pp. 33-35.
  30. Wilms D., Vercaesms H. y van Dijk J.C. (1992). Recovery of silver by crystallization of silver carbonate in a fluidized-bed reactor. Water Research, vol. 26, no. 2, pp. 235-239.

## 5.6. CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE FLUORURO CÁLCICO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

Para el diseño de cristalizadores de lecho fluidizado es necesario conocer la velocidad de crecimiento además de las características hidrodinámicas del lecho fluidizado. El crecimiento de un cristal es un proceso complejo que incluye distintas etapas como difusión, adsorción, deshidratación, integración y otras (Tai, 1999).

Los factores que influyen en la velocidad de crecimiento de un cristal son varios. Mullin, y Shonel y Garside incluyen el tamaño del cristal, la velocidad de la disolución, la presencia de impurezas, campos magnéticos, temperatura y pH (Mullin, 1993; Shonel y Garside, 1992).

La influencia de la mayor parte de estas variables en cada una de las etapas de crecimiento es aún desconocida, siendo difícil establecer una expresión de la velocidad que incluya todas las variables, especialmente para sistemas con productos de moderada solubilidad (Tai, 1999).

En este punto se presenta el estudio realizado para la determinación de la cinética de crecimiento de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado utilizando arena caliza como material de siembra.

### 5.6.1. Velocidad de crecimiento de producto

Los cristales y el conocimiento de su crecimiento ha sido objeto de interés en los últimos años. Muchos trabajos concernientes al crecimiento en los sistemas de cristalización se han centrado en la explicación de la naturaleza del cristal desde el punto de vista termodinámico o del equilibrio. Sin embargo, en la práctica de la cristalización industrial, tienen mayor relevancia las teorías que conducen a establecer la cinética o velocidad de crecimiento (Myerson, 2002).

Se puede encontrar un amplio número de teorías de crecimiento en la bibliografía. Así, algunas revisiones se presentan en los trabajos de Ohara y Reid (1973), Strickland-Constable (1968) y Nývlt y col. (1985). La

mayor parte de estas teorías son complejas, sin embargo su revisión y conocimiento constituye una importante ayuda en la comprensión de la naturaleza del crecimiento en los procesos de cristalización.

Algunos modelos de crecimiento como el descrito a través de la teoría de crecimiento bidimensional y el modelo BCF (Burton-Cabrera-Frank) muestran una importante limitación en los procesos de cristalización industrial. Generalmente, el modelo utilizado para la correlación de datos y su aplicación a procesos industriales es el modelo de difusión o modelo de difusión-reacción (Myerson, 2002). Dicho modelo es el más útil desde el punto de vista de la ingeniería química (Tai y col., 1999).

El modelo de difusión tiene su origen en los trabajos de Noyes y Whitney (1987) quienes consideraron que la deposición de sólido en la superficie de un cristal en crecimiento es esencialmente un proceso difusional. Ellos asumieron que la cristalización es un proceso inverso a la disolución, y que ambos procesos son gobernados por la diferencia entre la concentración en la superficie del sólido y la concentración en el seno de la fase líquida (Mullin, 1993).

El modelo de difusión determina que cuando un cristal crece en una disolución sobresaturada, el soluto difunde desde la interfase sólido-líquido y se integra en la superficie formando parte del cristal. Esto reduce la concentración del soluto en la interfase sólido-líquido, continuando la difusión mientras la concentración de soluto en la interfase sea mayor que en la superficie del cristal. La región en la cual la concentración cambia es la denominada concentración en la capa límite. La distancia desde la superficie del cristal a la región donde la concentración es la de la fase líquida se denomina espesor de la capa límite. Un diagrama del modelo se presenta en la Figura 5.6.1.

Para el caso de una dimensión mostrado en la Figura 5.6.1, la velocidad a la cual aumenta la masa del cristal ( $m_c$ ) se puede aproximar a la velocidad de difusión a través de la capa límite por medio de la expresión:

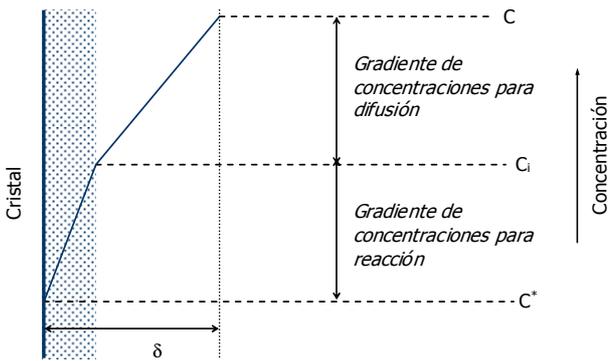
$$\frac{dm_c}{dt} = DA \left( \frac{dC}{dx} \right) \quad (5.6.1)$$

donde A es el área de la superficie del cristal y D es la difusividad del soluto en la disolución.

Noyes y Whitney (1897) asumieron que la difusión del soluto desde la fase líquida a la superficie del cristal en crecimiento estaba controlada por la resistencia en la capa laminar próxima a la superficie del cristal, y que por tanto:

$$\frac{dm_c}{dt} = \frac{D}{\delta} A (C - C^*) \quad (5.6.2)$$

donde  $\delta$  es el espesor de la capa límite, y C y  $C^*$  son las concentraciones en la disolución sobresaturada y la concentración de saturación en equilibrio.



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

El espesor de la capa límite podría depender de la velocidad relativa sólido-líquido, es decir del grado de agitación del sistema, si es referido a un tanque de mezcla, o del tamaño del sólido y la velocidad superficial si se estudia un cristizador de lecho fluidizado. Así, se han medido espesores de capa límite correspondiente a 150  $\mu\text{m}$  para sistemas no agitados, y valores próximos a cero para sistemas agitados vigorosamente. Esto implicaría velocidades de crecimiento infinitas en sistemas agitados, por lo que obviamente el modelo de difusión no estaría completamente explicado (Mullin, 1993).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la teoría de difusión fue modificada por Berthoud (1912) y Valenton (1924), quienes sugirieron la idea de una doble etapa de deposición de sólidos sobre la superficie: (i) un proceso de difusión, en el que las moléculas de soluto son transportadas desde el seno de la fase líquida a la superficie de la fase sólida y, (ii) una etapa de reacción en la cual las moléculas de soluto se reordenan en la superficie. Estas dos etapas se suceden bajo diferentes gradientes de concentración y pueden ser expresadas por las ecuaciones:

$$\frac{dm_c}{dt} = k_d A (C - C_i) \quad (\text{difusión}) \quad (5.6.3)$$

$$\frac{dm_c}{dt} = k_r A (C_i - C^*) \quad (\text{reacción}) \quad (5.6.4)$$

donde  $k_d$  es el coeficiente de transferencia de materia por difusión,  $k_r$  es una constante de velocidad para procesos de reacción en la superficie (integración superficial), y  $C_i$  es la concentración de soluto en la interfase sólido-líquido.

En la práctica, y a fin de eliminar el término  $C_i$ , se considera una fuerza impulsora media de concentración,  $C - C^*$ , lo que permite determinar la velocidad de crecimiento en la forma:

$$\frac{dm_c}{dt} = K_G A (C - C^*)^g \quad (5.6.5)$$

donde el exponente g es referido normalmente al orden de crecimiento medio del cristal y  $K_G$  es el coeficiente global de crecimiento del cristal.

En el punto 5.1.3 se indicaron las distintas formas de expresar la velocidad de crecimiento de acuerdo a la expresión:

$$R_G = \frac{1}{A} \frac{dm_c}{dt} = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho G = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho \frac{dL}{dt} \quad (5.6.6)$$

donde  $R_G$  expresa la velocidad de incremento de masa ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), G la velocidad de crecimiento lineal ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), L el tamaño característico del cristal, y  $\alpha$  y  $\beta$  los factores de

volumen y superficie respectivamente.

Así, la velocidad de crecimiento puede expresarse en términos de la velocidad lineal de crecimiento,  $G$ , como:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_g(C - C^*)^g \quad (5.6.7)$$

$$R_G = K_G(C - C^*)^g \quad (5.6.8)$$

donde las constantes  $K_g$  y  $K_G$  puede relacionarse a través de la expresión:

$$K_G = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho K_g \quad (5.6.9)$$

En los procesos de cristalización en reactor de lecho fluidizado, además de la sobresaturación y la superficie de cristalización (Mullin, 1993; Tai, 1999; Hirasawa y Toya, 1990), también puede tener una importante influencia la velocidad superficial en el reactor (Mullin, 1993; Myerson, 2002).

En el punto 5.4 de este trabajo se concluyó la influencia de la sobresaturación, la masa de material de siembra por unidad de volumen de reactor relacionada con el área superficial y con el tamaño de partícula del sólido, y la velocidad superficial en el rendimiento del proceso. Así, la velocidad de crecimiento de los pellets en

el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado estará íntimamente relacionada con el rendimiento del proceso, es decir, con el fluoruro cálcico cristalizado sobre la superficie del material de siembra. De este modo, para la determinación de la velocidad de crecimiento en el sistema de cristalización propuesto será necesario incluir la influencia de estas variables. Para ello, y siguiendo el modelo de crecimiento por difusión y reacción expuesto, la velocidad de crecimiento se puede expresar como una función de dichas variables en la forma:

$$G = K_g \cdot L_0^m \cdot SV^n \cdot S^j \quad (5.6.10)$$

donde  $G$  es la velocidad de crecimiento lineal ( $m \cdot s^{-1}$ ),  $K_g$  la constante de crecimiento lineal,  $L_0$  el tamaño característico del sólido utilizado como material de siembra (m),  $SV$  la velocidad superficial en el reactor ( $m \cdot s^{-1}$ ) y  $S$  la sobresaturación relativa definida mediante la ecuación 5.3.17.

La determinación de la constante  $K_g$ , y los coeficientes  $m$ ,  $n$  y  $j$  en la expresión 5.6.10 permite la definición de la velocidad media de crecimiento en un proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado. Varios autores han determinado dicha velocidad media de crecimiento siguiendo un modelo similar al indicado para nitrato potásico (Branson y Palmer, 1964), cloruro sódico

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

Exp. N°	Masa/ $V_{\text{reactor}}$ ( $Kg \cdot m^{-3}$ )	$L_0$ (mm)	$C_{F,in}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$(Ca/F)_{in}$ (-)	$C_{F,in \text{ reactor}}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$S$ (-)	$F_{F,in}$ ( $mL \cdot min^{-1}$ )	$F_{Ca,in}$ ( $mL \cdot min^{-1}$ )	$SV$ ( $m \cdot h^{-1}$ )
VC-1	409	0,30-0,35	250	1,1	150	19,2	103	69	33
VC-2	409	0,55-0,60	250	1,1	150	19,2	103	69	33
VC-3	409	0,25-0,30	250	1,1	150	19,2	103	69	33
VC-4	409	0,45-0,50	250	1,1	150	19,2	103	69	33
VC-5	409	0,30-0,35	83,5	1,1	50	6,4	103	69	33
VC-6	409	0,30-0,35	500	1,1	300	38,5	103	69	33
VC-7	409	0,30-0,35	250	1,1	150	19,2	67	45	21
VC-8	409	0,30-0,35	250	1,1	150	19,2	141	94	45

(Bennett, 1962), aluminato potásico (Mullin y Garside, 1967), sulfato de aluminio (Mullin y Gaska, 1969; Garside y col., 1972), sulfato de níquel (Phillips y Epstein, 1974), ácido cítrico (Laugerie y Angelino, 1976) y fosfato cálcico (Hirasawa y Toya, 1990).

### 5.6.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro del objetivo global de esta tesis, en este punto se determina la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado como función de la velocidad superficial en el reactor (SV), el tamaño de partícula del material de siembra ( $L_0$ ) y la sobresaturación (S). Para ello se han realizado una serie de experimentos en la planta de cristalización en reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio indicada en el capítulo 4, utilizando arena caliza como material de siembra.

Para la determinación de la velocidad de crecimiento de los pellets, se han tomado muestras de los pellets en crecimiento a distintos tiempos de operación y se ha determinado su distribución de tamaños de partícula mediante difracción de rayos láser.

Las condiciones experimentales se describen en la Tabla 5.6.1, en las que se ha variado la velocidad superficial en el reactor en el rango de 21 a 45  $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , la sobresaturación por medio de la concentración de fluoruro a la entrada del reactor entre 50 y 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , y el tamaño de partícula entre 0,25 y 0,60 mm.

### 5.6.3. Modelo del crecimiento semienpírico de los pellets de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado

En las Figuras 5.6.2 a 5.6.9 se recogen las distribuciones de tamaño con el tiempo de los pellets obtenidos para cada uno de los experimentos realizados y descritos en la Tabla 5.6.1.

Asumiendo que todas las partículas crecen a la misma velocidad y tomando un parámetro característico medio de tamaño de partícula, se ha determinado la velocidad de crecimiento en cada uno de los

experimentos realizados.

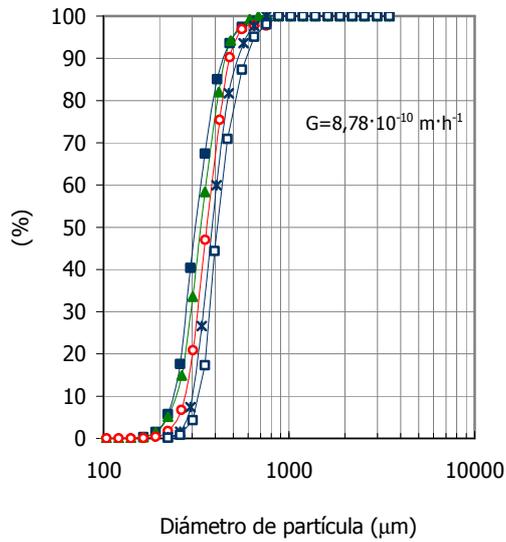
En las Figuras 5.6.10 a 5.6.12 se muestra la evolución del tamaño de partícula adimensional con el tiempo, a partir de las cuales se han obtenido los valores de la velocidad de crecimiento experimental mostrados en la Tabla 5.6.2.

El valor medio de la velocidad de crecimiento determinada es  $1,2\cdot 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , siendo la velocidad de crecimiento del cristal de fluoruro cálcico en el rango de sobresaturaciones comprendido entre 4 y 40 de  $4,2\cdot 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Nielsen y Toft, 1984).

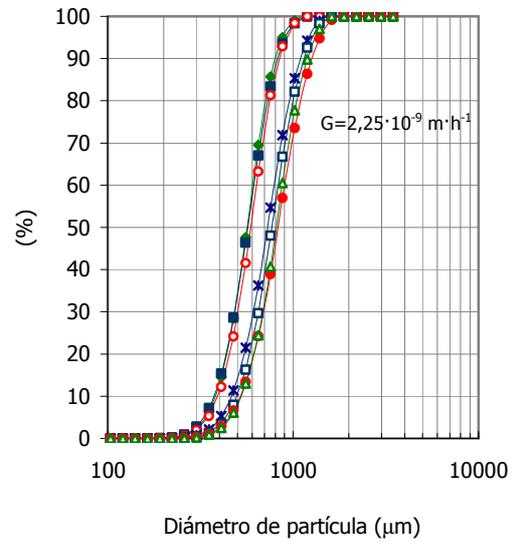
**Tabla 5.6.2.** Velocidades de crecimiento lineal (G) de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado como función de la sobresaturación (S), tamaño de partícula del material de siembra ( $L_0$ ) y velocidad superficial (SV).

Exp. Nº	$L_0$ (mm)	S (-)	SV ( $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )	G ( $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$R^2$
VC-1	0,30-0,35	19,2	33	$8,78\cdot 10^{-10}$	0,981
VC-2	0,55-0,60	19,2	33	$2,25\cdot 10^{-09}$	0,980
VC-3	0,25-0,30	19,2	33	$8,15\cdot 10^{-10}$	0,987
VC-4	0,45-0,50	19,2	33	$1,36\cdot 10^{-09}$	0,982
VC-5	0,30-0,35	6,4	33	$2,56\cdot 10^{-10}$	0,989
VC-6	0,30-0,35	38,5	33	$1,86\cdot 10^{-09}$	0,956
VC-7	0,30-0,35	19,2	21	$8,19\cdot 10^{-10}$	0,996
VC-8	0,30-0,35	19,2	45	$1,16\cdot 10^{-09}$	0,990

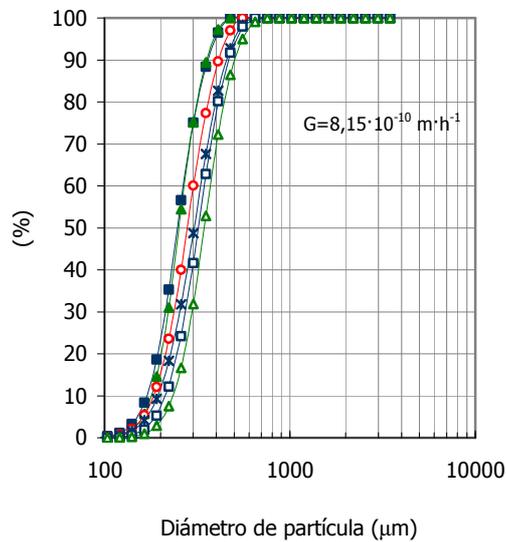
A partir de los resultados experimentales obtenidos de la evolución con el tiempo de las distribuciones de tamaño de partícula de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado como función de la sobresaturación, el tamaño de partícula de la arena caliza utilizada como material de siembra y la velocidad superficial en el reactor, se han ajustado las velocidades medias de crecimiento al modelo semienpírico descrito en el punto 5.6.1, cuya expresión matemática propuesta se expresa en la forma:



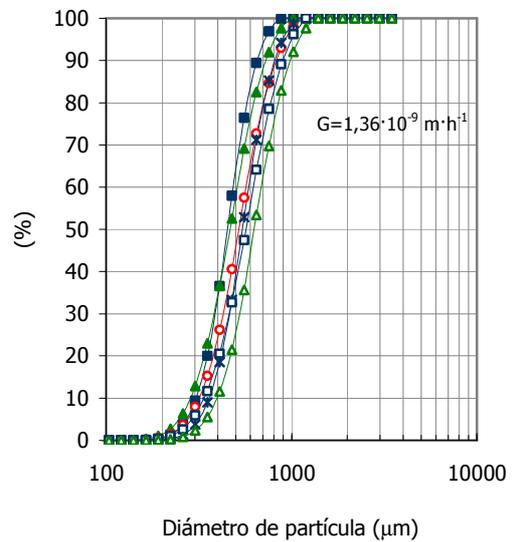
**Figura 5.6.2.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-1 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ ). ■ 0 h; ▲ 3 h; ○ 22,5 h; ✖ 29 h; □ 37 h.



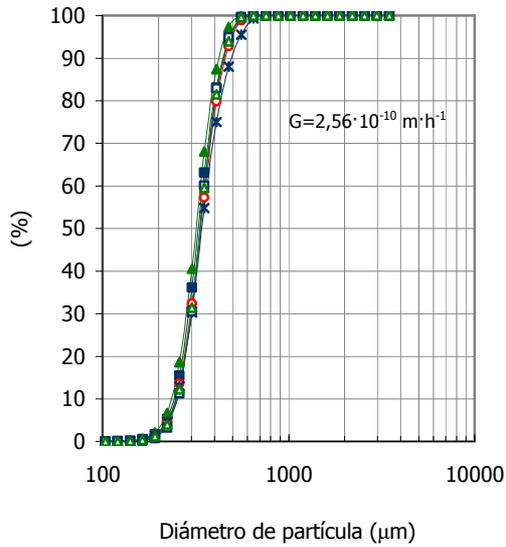
**Figura 5.6.3.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-2 ( $d_p=0,55-0,60$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ ). ■ 0 h; ▲ 3 h; ○ 7,8 h; ✖ 15 h; □ 24,4 h; △ 32,6 h; ● 36 h.



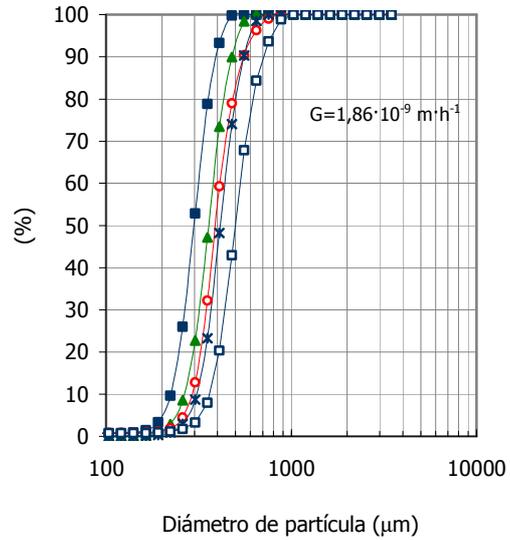
**Figura 5.6.4.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-3 ( $d_p=0,25-0,30$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ ). ■ 0 h; ▲ 4,2 h; ○ 13,3 h; ✖ 21,7 h; □ 29,2 h; △ 34,4 h.



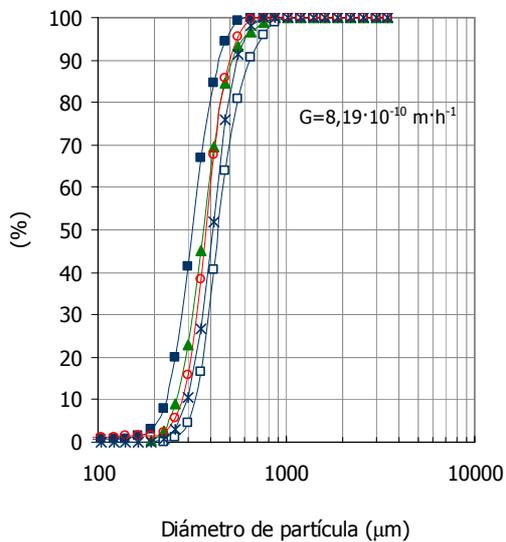
**Figura 5.6.5.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-4 ( $d_p=0,45-0,50$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ ). ■ 0 h; ▲ 3 h; ○ 12 h; ✖ 18 h; □ 29 h; △ 36,5 h.



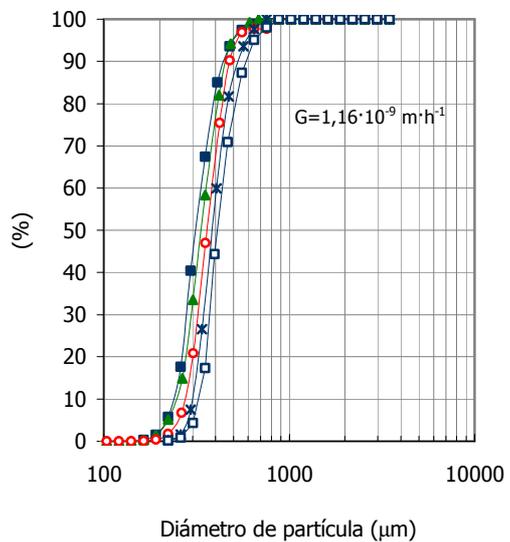
**Figura 5.6.6.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-5 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=33$  m·h<sup>-1</sup>,  $C_{F,in reactor}=50$  mg·L<sup>-1</sup>). ■ 0 h; ▲ 3 h; ○ 14 h; ✖ 19,5 h; □ 26,5 h △ 36,5 h.



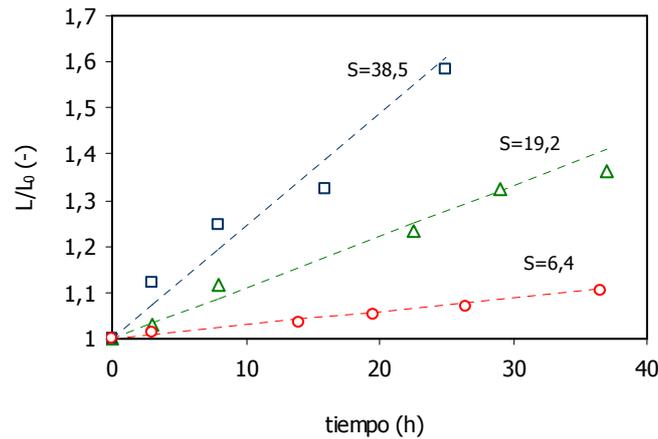
**Figura 5.6.7.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-6 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=33$  m·h<sup>-1</sup>,  $C_{F,in reactor}=300$  mg·L<sup>-1</sup>). ■ 0 h; ▲ 3 h; ○ 8 h; ✖ 16 h; □ 25 h.



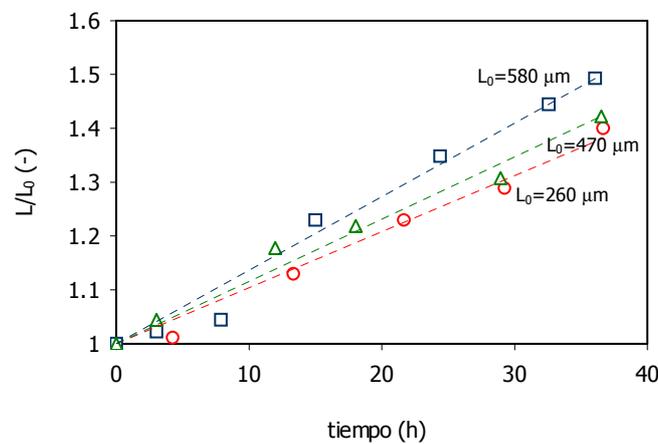
**Figura 5.6.8.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-7 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=21$  m·h<sup>-1</sup>,  $C_{F,in reactor}=150$  mg·L<sup>-1</sup>). ■ 0 h; ▲ 3 h; ○ 17,5 h; ✖ 27 h; □ 36 h.



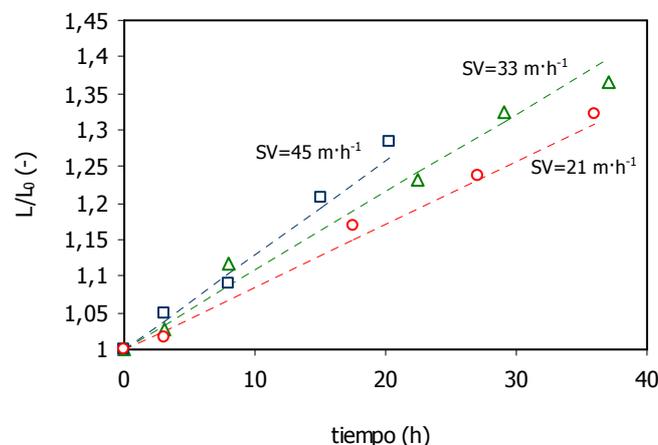
**Figura 5.6.9.** Evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de partícula de los pellets obtenidos en Exp. N° VC-8 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=45$  m·h<sup>-1</sup>,  $C_{F,in reactor}=150$  mg·L<sup>-1</sup>). ■ 0 h; ▲ 3 h; ○ 8 h; ✖ 15 h; □ 20,5 h.



**Figura 5.6.10.** Evolución del tamaño de partícula medio adimensional ( $L/L_0$ ) con el tiempo. Influencia de la sobresaturación.  $\square$  Exp. N° VC-6 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=300$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ );  $\triangle$  Exp. N° VC-1 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ );  $\circ$  Exp. N° VC-5 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=50$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ ).



**Figura 5.6.11.** Evolución del tamaño de partícula medio adimensional ( $L/L_0$ ) con el tiempo. Influencia del tamaño de partícula.  $\square$  Exp. N° VC-2 ( $d_p=0,55-0,60$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ );  $\triangle$  Exp. N° VC-4 ( $d_p=0,45-0,50$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ );  $\circ$  Exp. N° VC-3 ( $d_p=0,25-0,30$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ ).



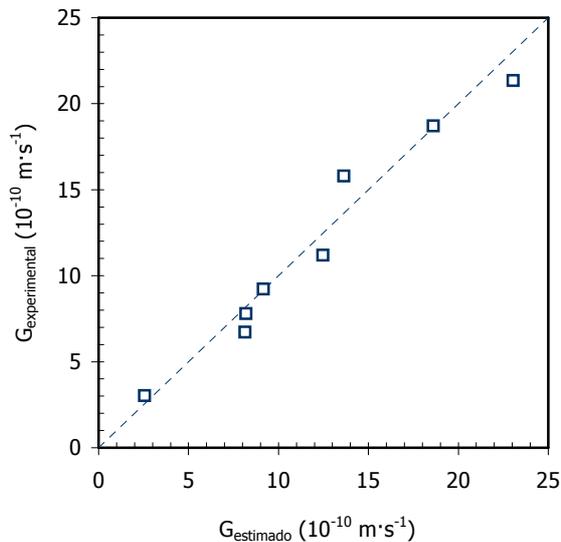
**Figura 5.6.12.** Evolución del tamaño de partícula medio adimensional ( $L/L_0$ ) con el tiempo. Influencia de la velocidad superficial.  $\square$  Exp. N° VC-8 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=45$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ );  $\triangle$  Exp. N° VC-1 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=33$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=150$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ );  $\circ$  Exp. N° VC-7 ( $d_p=0,30-0,35$  mm,  $SV=21$  m $\cdot$ h $^{-1}$ ,  $C_{F,in reactor}=50$  mg $\cdot$ L $^{-1}$ ).

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

Parámetro	$K_g$	m	n	j
Valor de coeficiente	$2,96 \cdot 10^{-5}$	1,37	0,49	1,01
95% confianza	$1,57 \cdot 10^{-4}$	0,45	0,86	0,40
Coefficiente de regresión del ajuste ( $r^2$ )	0,969			

$$G = K_g \cdot L_0^m \cdot SV^n \cdot S^j \quad (5.6.11)$$

donde G es la velocidad de crecimiento lineal ( $m \cdot s^{-1}$ ), K la constante de crecimiento del sistema,  $L_0$  el tamaño característico del sólido utilizado como material de siembra (m), SV la velocidad superficial en el reactor ( $m \cdot s^{-1}$ ) y S la sobresaturación relativa.



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

En la Tabla 5.6.3 se muestran los resultados obtenidos del ajuste no lineal realizado mediante el software POLYMATH 5.1, a partir del cual se obtiene la constante de crecimiento lineal ( $K_g$ ), y los exponentes m, n y j, que indican el orden de crecimiento medio de los

pellets respecto del tamaño de partícula, de la velocidad superficial y de la sobresaturación respectivamente.

De los resultados obtenidos en el ajuste se obtiene la ecuación que describe el crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado:

$$G = 2.96 \cdot 10^{-5} L_0^{1,37} SV^{0,49} S^{1,01} \quad (5.6.12)$$

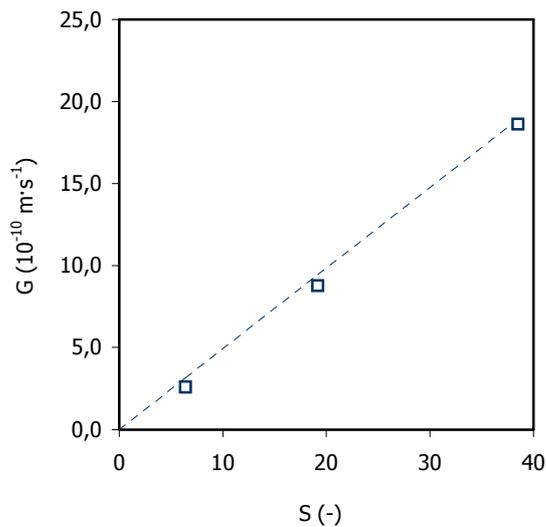
En la Figura 5.6.13 se presenta la gráfica de paridad de la velocidad de crecimiento experimental frente a la velocidad de crecimiento estimada mediante el modelo de difusión-reacción, la cual muestra un buen ajuste de los datos experimentales con un coeficiente de regresión  $r^2=0,969$ .

#### 5.6.4. Interpretación del modelo de crecimiento de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado

A partir del modelo semiempírico de la velocidad de crecimiento lineal dependiente de la sobresaturación, del tamaño inicial del material de siembra y de la velocidad superficial en el reactor, se han interpretado las distintas influencias de las variables de crecimiento estudiadas.

##### i. influencia de la sobresaturación

En la Figura 5.6.14 se muestra la influencia de la sobresaturación en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.



**Figura 5.6.14.** Influencia de la sobresaturación ( $s$ ) en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.  $\square$  velocidad de crecimiento experimental, --- velocidad de crecimiento estimada por medio del modelo propuesto.

Un aumento de la sobresaturación implica un aumento de la velocidad de crecimiento, ya que con la sobresaturación aumenta el gradiente de concentraciones, favoreciéndose tanto la cinética de difusión (ecuación 5.6.3) como la cinética de integración o reacción superficial (ecuación 5.6.4). Dicha influencia de la sobresaturación en la velocidad de crecimiento ha sido puesta de manifiesto por varios autores (Hirasawa y Toya, 1990; Seckler y col., 1996; Tai y col., 1999).

A partir del modelo semiempírico se desprende que la sobresaturación presenta una dependencia lineal en la velocidad de crecimiento de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.

En la Figura 5.6.14 se observa una influencia prácticamente lineal de  $S$ , por lo que el exponente 1,01 puede ser establecido en 1.

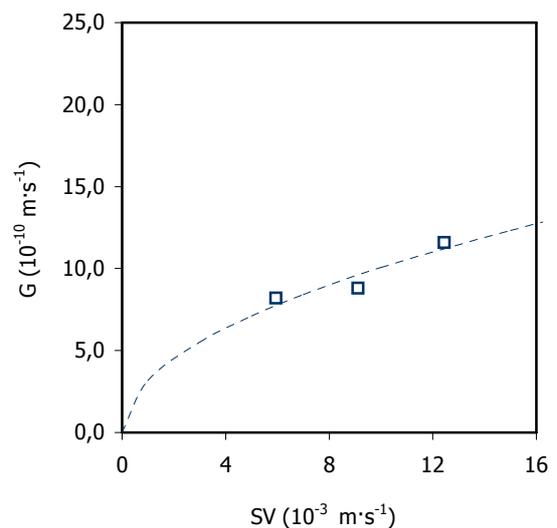
#### ii. influencia de la velocidad superficial

En la Figura 5.6.15 se muestra la influencia de la velocidad superficial en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho

fluidizado.

De los resultados obtenidos se deduce que un aumento de la velocidad superficial se traduce en un aumento de la velocidad media de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico.

Mullin y Garside encontraron resultados similares para el crecimiento de cristales de aluminato potásico, los cuales presentaban una mayor velocidad de crecimiento a elevadas velocidades superficiales debido al control de la difusión por convección en el mecanismo de crecimiento. Así mismo, para mayores velocidades superficiales, la velocidad de crecimiento se presentaba independiente de la velocidad superficial, siendo la reacción superficial la etapa controlante del proceso (Mullin y Garside, 1967).



**Figura 5.6.15.** Influencia de la velocidad superficial en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.  $\square$  velocidad de crecimiento experimental, --- velocidad de crecimiento estimada por medio del modelo propuesto.

Por tanto, la dependencia de la velocidad superficial con la velocidad de crecimiento en el proceso de cristalización de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado puede ser atribuida a la influencia del transporte de materia en el rango de velocidades estudiado, y por tanto a la difusión por convección.

Existen en la literatura distintas correlaciones entre el

**Tabla 5.6.4.** Correlaciones de transferencia de materia líquido-sólido en lecho fluidizado (Perry's Chemical Engineers' Handbook).

Situación	Correlación	Comentarios	Referencia
Líquidos en lecho fijos y fluidizados	$Sh = Re^{0,28} Sc^{0,33}$	$1 < Re \leq 10$	Geankoplis, 1993
Líquidos en lecho fijos y fluidizados	$Sh = \frac{0,86}{\epsilon} Re^{0,5} Sc^{0,33}$	$2 \leq Re < 25$	Rahman y Sreat, 1981
Líquidos y gases en lecho fijos y fluidizados	$Sh = \frac{0,4548}{\epsilon} Re^{0,6} Sc^{0,33}$	$10 \leq Re \leq 2000$	Eisemberg, Tobias y Wilke, 1955
Líquidos en lechos fluidizados	$Sh = \frac{0,7}{\epsilon} Re Sc^{0,33}$	$0,22 < Re < 1$	Koloini y col., 1977
Líquidos en lechos fluidizados	$Sh = 0,250 Re^{0,023} Ga^{0,306} \left(\frac{\rho_s - \rho}{\rho}\right)^{0,282} Sc^{0,410}$ $Sh = 0,304 Re^{-0,057} Ga^{0,332} \left(\frac{\rho_s - \rho}{\rho}\right)^{0,297} Sc^{0,404}$	$\epsilon < 0,85$ $1,6 < Re < 1320$ $\epsilon > 0,85$	Tournée, Laguerie y Couderc, 1979
Líquidos en lechos fluidizados	$Sh = \frac{2\xi/\epsilon^m + \left[ \frac{(2\xi/\epsilon^m)(1-\epsilon)^{1/2}}{[1-1(1-\epsilon)^{1/3}]^2} - 2 \right] \tan h(\xi/\epsilon^m)}{\frac{\xi/\epsilon^m}{1-(1-\epsilon^{1/2})} - \tan h(\xi/\epsilon^m)}$ $\xi = \left[ \frac{1}{(1-\epsilon)^{1/3}} - 1 \right] \frac{\alpha}{2} Re^{1/2} Sc^{1/3}$ $Sh = \frac{\epsilon^{1-2m}}{(1-\epsilon)^{1/3}} \left[ \frac{1}{(1-\epsilon)^{1/3}} - 1 \right] \frac{\alpha^2}{2} Re Sc^{1/3}$	$m=1, Re > 2$ $m=0,5, Re < 1$   $Re < 0,1$	Koloini y col., 1977 Nelson y Galloway, 1975 Rowe, 1975

coeficiente de transferencia de materia y la velocidad superficial en reactores de lecho de fluidizado. En la Tabla 5.6.4 se muestran distintas correlaciones del coeficiente de transferencia de materia y la velocidad superficial en un reactor de lecho fluidizado.

En una revisión posterior, Yang y Renken (1998), estudiaron el transporte de materia en líquidos en lechos fluidizados con partículas inertes, a través de la revisión de los trabajos realizados por Ranz y Marshall (1952), Linton y Sutherland (1960), Rowe y col. (1965) y Damronglerd y col. (1974), presentando una correlación del coeficiente de transporte de materia y la velocidad

superficial a través de la ecuación:

$$Sh = 2 + B_1 \epsilon^a Re^b Sc^c \quad (5.6.13)$$

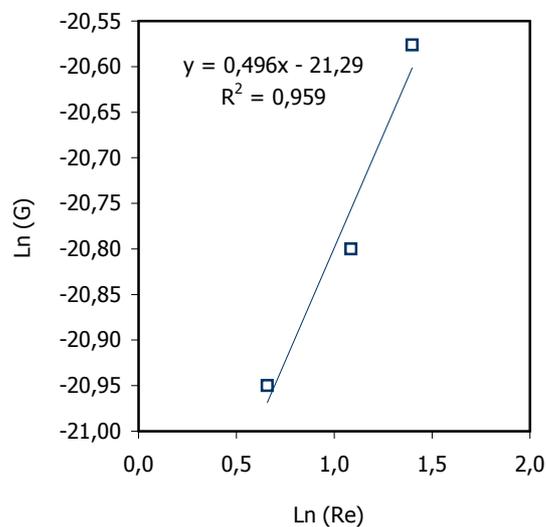
donde Sh es el número de Sherwood, Re el número de Reynolds de partícula y Sc el número de Schmidt,  $\epsilon$  la porosidad y los coeficientes  $B_1$ ,  $a$ ,  $b$  y  $c$ , son parámetros característicos del sistema.

De la ecuación 5.6.13 se desprende que  $Sh \rightarrow 2$  cuando  $Re \rightarrow 0$ , que corresponde a un valor teórico del número de Sherwood en ausencia de convección.

Para aplicaciones prácticas, particularmente a velocidades superficiales moderadas, el valor límite 2 de la ecuación 5.6.13 es despreciable con relación al segundo término, y por tanto se obtiene la correlación:

$$Sh = B_2 \varepsilon^a Re^b Sc^c \quad (5.6.14)$$

El valor del coeficiente  $B_2$  ha sido determinado por distintos autores, obteniéndose valores en el rango comprendido entre 0,55 y 0,95 (Garner y Keeey, 1958; Garner y Suckling, 1958; Grafton, 1963; Lochiel y Calderbank, 1964; Giber y col., 1972; Valentin y Le Goff, 1978; Rahman y Streat, 1981(a)).



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

La transferencia de materia en líquidos con partículas fluidizadas ha sido estudiada en un amplio rango de números de Reynolds. Los datos experimentales publicados en diversos trabajos se ajustan adecuadamente a la correlación (Kolomi y col., 1977; Snowdon y Turner, 1967; Petrovich y Todos, 1967; Rahman y Streat, 1981(b)):

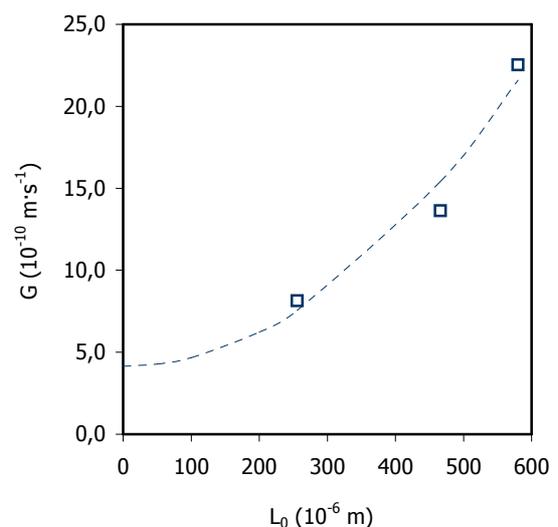
$$Sh = (0,81 \pm 0,05) \varepsilon^{-1} Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (5.6.15)$$

para  $1 < Re < 1000$ .

En la Figura 5.6.16 se muestra la dependencia de la velocidad de crecimiento,  $G$ , con el número de Reynolds. Los resultados obtenidos para el crecimiento de fluoruro cálcico un reactor de lecho fluidizado, presenta una influencia de la velocidad superficial con una potencia 0,5 en el intervalo de números de Reynolds de partícula de 1,9 a 5,3. Por tanto, dicha influencia puede relacionarse con la transferencia de materia convectiva y el número de Reynolds de acuerdo a la ecuación 5.6.15.

### iii. Influencia del tamaño de partícula del material de siembra

La Figura 5.6.17 muestra la influencia del tamaño de partícula del material de siembra en la velocidad de crecimiento. La velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico aumenta cuando el tamaño de partícula del material de siembra es mayor.



**Figura 5.6.17.** Influencia del tamaño de partícula en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado. □ velocidad de crecimiento experimental, --- velocidad de crecimiento estimada por medio del modelo propuesto.

De los resultados obtenidos del modelo semiempírico planteado se desprenden, con relación al tamaño de partícula, dos conclusiones: (i) la velocidad de crecimiento es independiente del tamaño de los pellets de fluoruro cálcico y (2) la velocidad de crecimiento es función del

tamaño de partícula de la arena caliza utilizada como material de siembra.

De acuerdo a la segunda influencia expuesta, la velocidad de crecimiento lineal de los pellets de fluoruro cálcico es una función del tamaño de partícula del material de siembra elevado a una potencia 1,37.

A fin de explicar la dependencia obtenida de la velocidad de crecimiento con el tamaño de partícula se ha considerado la velocidad de crecimiento como la suma de dos velocidades de crecimiento:

$$G = G_1 + G_2 \tag{5.6.16}$$

I. la primera de ellas debida a la agregación de los núcleos de fluoruro cálcico formados por nucleación primaria en la fase líquida con los pellets de fluoruro cálcico e independiente del tamaño de partícula del material de siembra. En este caso  $G_1$  puede relacionarse con la sobresaturación y la velocidad superficial mediante la expresión:

$$G_1 = K_1 SV^{0,5} S \tag{5.6.17}$$

II. la segunda debida al crecimiento molecular sobre la superficie del material de siembra,  $G_2$ , dependiente de la sobresaturación, la velocidad superficial y el tamaño de partícula de la arena caliza utilizada como siembra según la ecuación:

$$G_2 = K_2 SV^{0,5} L_0^2 S \tag{5.6.18}$$

Por tanto, la velocidad global de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado puede expresarse en la forma:

$$G = (K_1 + K_2 L_0^2) SV^{0,5} S \tag{5.6.19}$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  son constantes de crecimiento,  $L_0$  el tamaño de partícula del material de siembra,  $SV$  la velocidad superficial y  $S$  la sobresaturación.

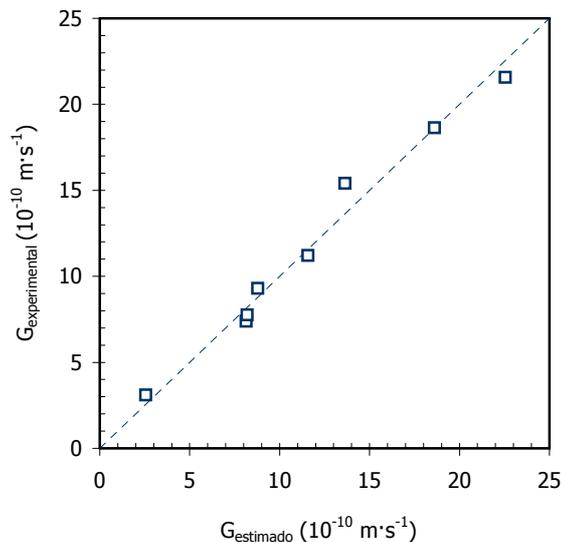
En la Tabla 5.6.5 se muestran los resultados

obtenidos del ajuste no lineal realizado mediante el software POLYMATH 5.1, a partir del cual se obtienen las constantes de crecimiento  $K_1$  y  $k_2$ .

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

Parámetro	$K_1$	$K_2$
Valor de coeficiente	$2,26 \cdot 10^{-10}$	$2,82 \cdot 10^{-3}$
95% confianza	$7,91 \cdot 10^{-10}$	$5,17 \cdot 10^{-4}$
Coeficiente de regresión del ajuste ( $r^2$ )	0,980	

En la Figura 5.6.18 se muestra la grafica de paridad de la velocidad de crecimiento experimental frente a la velocidad de crecimiento predicha mediante el modelo con un coeficiente de regresión  $r^2=0,980$ .



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

### 5.6.5. Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo que describe la velocidad de crecimiento de los pellets en un reactor de

lecho fluidizado. El modelo propuesto se fundamenta en la teoría de difusión-reacción de crecimiento cristalino.

La velocidad de crecimiento de los pellets en el reactor de lecho fluidizado, en el intervalo de valores estudiado, se relaciona con el gradiente de concentraciones a través de la sobresaturación, el tamaño de partícula del material de siembra, y la velocidad superficial en el reactor. A partir del modelo propuesto se ha confirmado la influencia de estas variables en la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.

La velocidad de crecimiento es una función de la sobresaturación, aumentado linealmente cuando la sobresaturación aumenta, y de la velocidad superficial en el reactor debido al transporte de materia convectivo.

La velocidad de crecimiento del producto puede describirse como la suma de dos velocidades de crecimiento: (i) debido a la agregación de los núcleos formados por nucleación primaria en la fase líquida con los pellets, dependiente de la sobresaturación y la velocidad superficial en el reactor; (ii) debido al crecimiento molecular sobre la superficie del material de siembra, dependiente de la sobresaturación, de la velocidad superficial y del tamaño de la partícula del material de siembra.

#### 5.6.6. Bibliografía

1. Bennett R.C. (1962). Product size distribution in a commercial crystallizers, *Chemical Engineering Progress*, vol. 58, no. 9, pp. 76-80.
2. Branson S.H. y Palmer A.G.C. (1964). *Br. Chemical Engineering*, no. 9, pp. 672.
3. Budz J., Karpinski P.H. y Nuruc Z. (1984). Influence of hydrodynamics on crystal growth and dissolution in a fluidized bed. *AIChE Journal*, vol. 30, no. 5, pp. 710-717.
4. Damronglerd J.P., Couderc J.P. y Angelino H. (1974). Tranfert de matière en fluidisation liquide. *Proceedings of the International Symposium on Fluidization and its applications*. Editions Cepadues, Toulouse, pp. 330-340.
5. Garner F.H. y Keey R.B. (1958). Mass transfer from a single solid sphere, Part I: Transfer at low Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, no. 9, pp. 119-129.
6. Garner F.H. y Suckling R.D. (1958). Mass transfer from a soluble solid sphere. *AIChE Journal*, no. 4, pp. 114-124.
7. Garside J. (1985). Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science*, vol. 40, no. 1, pp. 3-26.
8. Garside J., Gaska C. y Mullin J.W. (1972). Crystal growth rate studies with potassium sulphate in a fluidized bed crystallizer. *Journal of Crystal Growth*, vol. 13, no. 14, pp. 510-516.
9. Grafton R.W. (1963). Prediction of mass transfer from spheres and cylinders in forced convection. *Chemical Engineering Science*, no. 18, pp. 457-466.
10. Gibert H., Coudere J.P. y Angelino H. (1972). Etude des transferts de matière entre une sphère et un liquide en convection forcée. *Chemical Engineering Science*, no. 27, pp. 45-59.
11. Hirasawa I., Toya Y. (1990). Fluidized-bed process for phosphate removal by calcium phosphate crystallization. *Crystallization as a separation process*. ACS. Washington D.C., pp. 355-363.
12. Koloini T., Sopcic M. y Zumer M. (1977). Mass transfer in liquid-fluidized beds at low Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, no. 32, pp. 637-641.
13. Laguerie C. y Angelino H. (1976). Growth rate of citric acid monohydrate crystals in a fluidized

- bed. *Industrial Crystallization*, no. 75, Plenum Press, New York, pp. 135.
14. Linton M. y Sutherland K.L. (1960). Transfer from a sphere into fluid in laminar flow. *Chemical Engineering Science*, no. 12, pp. 214-229.
  15. Lochiel A.C. y Calderbank P.H. (1964). Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution. *Chemical Engineering Science*, no. 19, pp. 471-484.
  16. Mullin J.W. y Garside J. (1967). Crystallization of aluminium potassium sulphate: a study in the assessment of crystallizer design data. I: Single crystal growth rates. II: Growth in a fluidized bed. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, no. 45, pp. 285-295.
  17. Mullin J.W., Gaska C. (1969). Growth and dissolution of potassium sulphate in a fluidized bed. *Canadian Journal Chemical Engineering*, no. 47, pp. 483-489.
  18. Mullin J.W. (1993). *Crystallization*. 3ª edición, Butterworth-Heinemann, Oxford.
  19. Myerson A.S. (2002). *Handbook of industrial crystallization*. Second Edition, Butterworth-Heinemann, Woburn, MA.
  20. Nelson P.A. y Galloway T.R. (1975). Particle-to-fluid heat and mass transfer I dense systems of fine particles. *Chemical Engineering Science*, vol. 30. no. 1, pp. 1-6.
  21. Nielsen A.E. y Todt J.M. (1984). Electrolyte crystal growth kinetics. *Journal of Crystal Growth*, no. 67, pp. 278-288.
  22. Nývlt J., Sohnle O., Matuchova M. y Broul M. (1985). *The kinetics of industrial crystallization*. Elsevier, Amsterdam.
  23. Ohara M. y Reid M.C. (1973). Modelling crystal growth rates from solution. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
  24. Petrovic L.J. y Thodos G. (1967). Effectiveness factors for mass transfer in fluidized systems. *Proceedings of the International Symposium on Fluidization*. Netherlands University Press, Amsterdam, pp. 586-58.
  25. Phillipis V.R. y Epstein N. (1974). Growth of nickel sulphate in a laboratory-scale fluidized-bed crystallizer. *AIChE Journal*, vol. 20, no. 4, pp. 678-687.
  26. Rahman K. y Streat M. (1981(a)). Mass transfer to single spheres settling at their terminal velocities. *Chemical Engineering Science*, no. 36, pp. 301-305.
  27. Rahman K. y Streat M. (1981(b)). Mass transfer in liquid fluidized beds of ion exchange particles. *Chemical Engineering Science*, no. 36, pp. 293-300.
  28. Ranz W.E. y Marshall W.R. (1952). Evaporation from drops. Part I. *Chemical Engineering Program*, no. 48, pp. 141-146.
  29. Ranz W.E. y Marshall W.R. (1952). Evaporation from drops. Part II. *Chemical Engineering Program*, no. 48, pp. 173-180.
  30. Rowe P.N. (1975). Particle-to-liquid mass transfer in fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, vol. 30. no. 1, pp. 7-9.
  31. Rowe P.N., Claxton K.T. y Lewis J.B. (1965). Heat and mass transfer from a single sphere in an extensive flowing fluid. *Trans. Instrum. Chemical Engineering*, no. 43, pp. 14-31.
  32. Seckler M.M., Bruinsma O.S.L. y van Rosmalen G.M. (1996). Phosphate removal in a fluidized bed-I. Identification of physical processes. *Water Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1585-1588.

33. Snowdon C.B. y Turner J.C.R. (1967). Mass transfer in liquid-fluidized beds ion exchange resins beads. Proceedings of the International Symposium on Fluidization, Netherlands University Press, Amsterdam, pp. 599-609.
34. Sohnel O. Garside J. (1992). Precipitation. Basic principles and industrial applications. Butterworth/Heinemann, London.
35. Strikland-Cosntable R.F. (1968). Kinetics and mechanism of crystallization. Academic Press, New York.
36. Tai C.Y. (1999). Crystal growth kinetics of two-step growth process in liquid fluidized-bed crystallizers. Journal of Crystal Growth, no. 206, pp. 109-118.
37. Tai C.Y., Chien W.C. y Chen C.Y. (1999) Crystal growth kinetics of calcite in a dense fluidized-bed crystallizer. AIChE Journal, vol. 45, no. 8, pp. 1605-1614.
38. Tai C.Y., Chen P.C. y Smih S.M. (1993). Size dependent growth and contact nucleation of calcite crystals. AIChE Journal, no. 39, pp. 1472.
39. Tournié P., Laguerie C. y Couderc J.P. (1979). Correlations for mass transfer between fluidized spheres and a liquid. Chemical Engineering Science, vol. 34, no. 10, pp. 1247-1255.
40. Valentin G. y Le Goff P. (1978). Fluidisation par liquide: Etude du transfert de matière entre le liquide et un objet mobile dans le lit. Journal of Chemical Engineering, no. 15, pp. 185-195.
41. Yang J. y Renken A. (1998). Intensification of mass transfer in liquid fluidized beds with inert particles. Chemical Engineering and processing, no. 37, pp. 537-544.

