

# Conclusiones

# 6

*«Una síntesis vale por diez análisis»*

Eugenio d'Ors (1881-1954)

Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados mostrados en esta memoria se pueden resumir en los siguientes puntos:

**1.** Mediante el estudio del equilibrio calcio/flúor realizado, utilizando hidróxido cálcico, óxido de calcio, carbonato cálcico y cloruro cálcico como reactivos, se ha establecido la influencia de su dosificación en los parámetros característicos del efluente (concentración de fluoruros y pH) y en las características físico-químicas de los precipitados obtenidos.

La utilización de CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub> como reactivo cálcico permite obtener concentraciones de fluoruro en el intervalo 10-15 mg·L<sup>-1</sup>, mientras que no es posible obtener concentraciones de fluoruro inferiores a 30 mg·L<sup>-1</sup> cuando se utiliza CaCl<sub>2</sub>.

La necesidad de utilizar un exceso de reactivo cálcico para la neutralización del agua fluorada, implica la obtención de un producto pulverulento de difícil filtración, con una elevada humedad y un bajo contenido de fluoruro cálcico. En estas condiciones la valorización del fluoruro cálcico obtenido se presenta como una alternativa técnica y económicamente de difícil viabilidad.

**2.** Se ha estudiado la viabilidad técnica del tratamiento de aguas con fluoruro mediante un proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando hidróxido cálcico como reactivo y arena de sílice como material de siembra.

La sobresaturación, relacionada con la concentración de fluoruro a la entrada del reactor tiene una influencia determinante en el rendimiento del proceso. Un aumento de la sobresaturación implica un aumento de la formación de finos debido a un mecanismo de nucleación homogénea. Se ha establecido la necesidad de trabajar con concentraciones de fluoruro en el intervalo 150-200 mg·L<sup>-1</sup> a fin de favorecer la cristalización sobre la superficie del material de siembra.

Se ha estudiado la influencia de la recirculación del efluente tratado a fin de reducir la sobresaturación en el reactor y realizar la alimentación del reactivo con agua de

proceso. En estas condiciones, la recirculación de los finos formados por nucleación homogénea aumenta la formación de finos por nucleación secundaria, disminuyendo el rendimiento del proceso.

La utilización de un filtro de arena en la línea de recirculación permite la retención de los finos formados por nucleación primaria, impidiendo la nucleación secundaria y la obtención de rendimientos próximos al 80% de recuperación de fluoruros.

**3.** Se ha estudiado la influencia de la sobresaturación, la velocidad superficial en el reactor y la masa del material de siembra por unidad de volumen de reactor en el rendimiento del proceso.

Un aumento de la sobresaturación disminuye el rendimiento del proceso. Cuando se opera a elevadas velocidades superficiales se obtienen menores rendimientos debido a un aumento de la abrasión en el reactor y a una disminución del área superficial por unidad de volumen. Una disminución de la masa del material de siembra reduce el rendimiento del proceso con relación a la menor área superficial disponible para la precipitación.

**4.** Se ha realizado la caracterización del producto obtenido en el 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 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. En estas condiciones se obtiene 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.

**5.** Se ha desarrollado un modelo que describe la velocidad de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado.

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.

El crecimiento de los pellets puede relacionarse con la sobresaturación, la velocidad superficial en el reactor y el tamaño de partícula del material de siembra mediante la expresión:

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

donde G es la velocidad de crecimiento ( $m \cdot s^{-1}$ ),  $L_0$  el tamaño de partícula del material de siembra (m), SV la velocidad superficial en el reactor ( $m \cdot s^{-1}$ ), S la sobresaturación,  $K_1$  la constante cinética de crecimiento por agregación, y  $K_2$  la constante cinética de crecimiento molecular.

**6.** La conclusión principal del trabajo es que en relación a los procesos de precipitación convencional, la mayor ventaja de la cristalización en reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros, es que evita la generación de lodos, la posibilidad de valorización del producto y la reducción de residuos.

La cristalización en lecho fluidizado integra un proceso de alta eficacia con la economía y la protección del medioambiente. En este sentido, la cristalización en un reactor de lecho fluidizado se puede considerar como una Mejor Técnica Disponible para la recuperación de fluoruros de aguas residuales industriales, contribuyendo de este modo a promover el Desarrollo Sostenible.