



Universidad de
Oviedo



ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE GIJÓN.

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

ÁREA DE TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

TRABAJO FIN DE GRADO

UTILIZACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS INDUSTRIALES EN PROCESOS DE ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES

CARLOS MENÉNDEZ LLAMEDO

TUTOR: JESÚS AVELINO RODRÍGUEZ IGLESIAS

JULIO 2023

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 PROCESO SIDERÚRGICO	11
1.1.1 <i>Minerales de hierro:</i>	11
1.1.2 <i>Preparación de los minerales en la planta siderúrgica</i>	11
1.1.3 <i>Materias primas</i>	11
1.1.3.1 Mineral de hierro	11
1.1.3.2 Carbón de cok	12
1.1.3.3 Fundentes	13
1.1.3.4 Chatarra	13
1.1.1 <i>Sinterización</i>	13
1.1.2 <i>El horno alto</i>	14
1.1.3 <i>Instalaciones auxiliares</i>	15
1.1.3.1 Inyección de viento	15
1.1.3.2 Depuración de los gases de salida.....	15
1.1.4 <i>Productos del horno alto</i>	16
1.1.4.1 Arrabio	16
1.1.4.2 Escorias	16
1.1.4.3 Gases y polvo tragante.....	16
2. OBJETIVO Y ALCANCE	17
3. ANTECEDENTES	18
3.1 PROCESO DE ADSORCIÓN	18
3.2 ADSORBENTES.....	18
3.2.1 <i>Activación de adsorbentes</i>	19
3.2.1.1 Proceso de activación físico	19
3.2.1.2 Proceso de activación químico.....	20
4. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	22
4.1 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.....	22
4.1.1 <i>Agua residual de baterías de cok</i>	22
4.1.2 <i>Escoria de horno alto</i>	23
4.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICO – QUÍMICOS.....	23
4.2.1 <i>Determinación de pH</i>	23
4.2.2 <i>Determinación de conductividad</i>	24

4.2.3	<i>Determinación de Sólidos Suspendidos Totales (SST)</i>	24
4.2.4	<i>Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)</i>	25
4.2.5	<i>Determinación de nitratos</i>	26
4.2.6	<i>Determinación de cloruros</i>	27
4.2.7	<i>Determinación de nitrógeno amoniacal (NH₄⁺)</i>	27
4.2.8	<i>Determinación de metales pesados</i>	28
4.2.8.1	Digestión en microondas	29
4.2.8.2	Medida de metales pesados	30
4.2.9	<i>Determinación de aniones</i>	31
4.2.9.1	Preparación del cromatógrafo	32
4.2.9.2	Regeneración de la columna	32
4.2.9.3	Regeneración del supresor químico.....	33
4.2.9.4	Limpieza del detector.....	33
4.2.9.5	Calibración del cromatógrafo.....	33
4.2.9.6	Análisis de las muestras.	37
4.3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	38
4.3.1	<i>Pretratamiento del agua residual</i>	38
4.3.2	<i>Caracterización del agua residual</i>	39
4.3.3	<i>Lavado de escoria</i>	40
4.3.4	<i>Ensayos preliminares</i>	40
4.3.5	<i>Activación del residuo</i>	41
4.3.5.1	Activación mediante calcinación	41
4.3.5.2	Activación mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al ₂ O ₃ del 10 %	42
4.3.5.3	Combinación de métodos de activación	42
4.3.6	<i>Elección de método de activación</i>	42
4.3.7	<i>Ensayos cinéticos</i>	43
4.4	ESTUDIO DE DATOS EXPERIMENTALES	44
4.4.1	<i>Equilibrio de adsorción</i>	44
4.4.1.1	Isoterma de Langmuir	46
4.4.1.2	Isoterma de Freundlich	47
4.4.2	<i>Cinética de adsorción</i>	48
4.4.2.1	Ecuación cinética de Langmuir integrada.....	48
4.4.2.2	Ecuación cinética de Langmuir integrada generalizada	49
4.4.2.3	Parámetros para interpretación gráfica de cinéticas de adsorción.....	50
5.	RESULTADOS	53
5.1	CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL	53
5.2	ENSAYOS PRELIMINARES	55

5.3	ENSAYOS DE ACTIVACIÓN	57
5.3.1	<i>Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 550 °C</i>	58
5.3.2	<i>Resultado de ensayo con activación mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M</i>	58
5.3.3	<i>Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 550 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M</i>	59
5.3.4	<i>Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M</i>	60
5.3.5	<i>Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,2M</i>	61
5.3.6	<i>Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,3M</i>	61
5.3.7	<i>Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,4M</i>	62
5.3.8	<i>Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,5M</i>	63
5.4	ENSAYOS CINÉTICOS.....	64
5.4.1	<i>Resultados cinética 15 g/L</i>	65
5.4.2	<i>Resultados cinética 20 g/L</i>	66
5.4.3	<i>Resultados cinética 30 g/L</i>	67
5.4.4	<i>Resultados cinética 40 g/L</i>	68
5.4.5	<i>Resultados cinética 50 g/L</i>	69
5.5	ESTUDIO DATOS EXPERIMENTALES.....	70
5.5.1	<i>Ensayos cinéticos</i>	70
5.5.2	<i>Isoterma de adsorción</i>	73
6.	CONCLUSIONES	76
7.	BIBLIOGRAFÍA	78
8.	ANEXOS	80
8.1	CROMATOGRAMAS	80
8.1.1	<i>Ensayo con escoria en concentración 50 g/L y tamaño entre 2 y 5 mm.</i>	80
8.1.2	<i>Ensayo con escoria en concentración 50 g/L y tamaño entre 1 y 2 mm.</i>	81
8.1.3	<i>Ensayo con escoria en concentración 50 g/L, tamaño entre 1 y 2 mm y pH 4.</i>	82
8.1.4	<i>Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 550 °C</i>	83
8.1.5	<i>Ensayo con escoria activada mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M</i>	84

8.1.6	Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 550 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,1M.....	85
8.1.7	Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,1M.....	86
8.1.8	Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,2M.....	87
8.1.9	Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,3M.....	88
8.1.10	Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,4M.....	89
8.1.11	Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,5M.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición del gas de alto horno.	16
Tabla 4.1. Patrones de calibración de cromatógrafo.	34
Tabla 4.2. Puntos recta de calibración de fluoruros.	34
Tabla 4.3. Puntos recta de calibración de nitratos.	35
Tabla 4.4. Puntos recta de calibración de sulfatos.	36
Tabla 5.1. Parámetros físico – químicos del agua residual de baterías de cok.	53
Tabla 5.2. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria de tamaño 2 – 5 mm.	55
Tabla 5.3. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria de tamaño 1 – 2 mm.	56
Tabla 5.4. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L, pH 4 y escoria de tamaño 1 – 2 mm.	57
Tabla 5.5. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada por calcinación 550 °C.	58
Tabla 5.6. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al ₂ O ₃ del 10 % de concentración 0,1M.	58
Tabla 5.7. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 550 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al ₂ O ₃ del 10 % de concentración 0,1M.	59
Tabla 5.8. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al ₂ O ₃ del 10 % de concentración 0,1M.	60
Tabla 5.9. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al ₂ O ₃ del 10 % de concentración 0,2M.	61
Tabla 5.10. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al ₂ O ₃ del 10 % de concentración 0,3M.	62
Tabla 5.11. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al ₂ O ₃ del 10 % de concentración 0,4M.	62
Tabla 5.12. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al ₂ O ₃ del 10 % de concentración 0,5M.	63
Tabla 5.13. Datos experimentales ensayo cinética 15 g/L.	65

Tabla 5.14. Datos experimentales ensayo cinética 20 g/L.....	66
Tabla 5.15. Datos experimentales ensayo cinética 30 g/L.....	67
Tabla 5.16. Datos experimentales ensayo cinética 40 g/L.....	68
Tabla 5.17. Datos experimentales ensayo cinética 50 g/L.....	69
Tabla 5.18. Coeficientes de ecuación cinética de Langmuir integrada para cada concentración de escoria.....	70
Tabla 5.19. Concentraciones inicial y final, y capacidad de escoria en cada ensayo cinético.	74
Tabla 5.20. Parámetros de isoterma de Langmuir.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Horno alto.	14
Figura 4.1. Multímetro Hach HQ4300 y sonda de pH PHC745.	24
Figura 4.2. Estufa J. P. Selecta Digiheat – TFT.	25
Figura 4.3. Balanza AT261 DeltaRange, Mettler Toledo.	25
Figura 4.4. Espectrofotómetro Hach DR3900.	26
Figura 4.5. Equipo VAPODEST 500, Gerhardt.	27
Figura 4.6. Espectrofotómetro de absorción atómica Perkim Elmer modelo PinAAcle 900F.	29
Figura 4.7. Microondas Milestone Ethos 1.	29
Figura 4.8. Cromatógrafo Metrohm 861 Advance Compact IC junto con ordenador.	31
Figura 4.9. Recta de calibrado de fluoruros.	35
Figura 4.10. Recta de calibrado de nitratos.	36
Figura 4.11. Recta de calibrado de sulfatos.	37
Figura 4.12. Ejemplo de cromatograma.	38
Figura 4.13. Equipo de filtración KSS Laboratory Cell CF – 2 de marca Koch.	39
Figura 4.14. Filtro 0,45 μm de diámetro 70 mm tras filtración.	39
Figura 4.15. Agitador Vibromatic de J.P. Selecta.	41
Figura 4.16. Tipos de isotermas definidas por Giles (Giles, Smith, & Huitson, 1974).	46
Figura 4.17. Isotermas de Langmuir y Freundlich.	47
Figura 4.18. Progreso de adsorción/desorción, F, frente al tiempo reducido, τ , para ecuaciones gKL. (Las líneas discontinuas corresponden los progresos iniciales).	51
Figura 4.19. Progreso de adsorción/desorción, F, frente al tiempo compacto para ecuaciones gKL.	52
Figura 5.1. Cromatograma agua residual de baterías de cok diluida 1 a 10 y filtrada por 0,45 μm	55
Figura 5.2. Representación gráfica cinética 15 g/L.	65
Figura 5.3. Representación gráfica cinética 20 g/L.	66
Figura 5.4. Representación gráfica cinética 30 g/L.	67
Figura 5.5. Representación gráfica cinética 40 g/L.	68
Figura 5.6. Representación gráfica cinética 50 g/L.	69
Figura 5.7. Representaciones gráficas de resultados de ensayos cinéticos.	71
Figura 5.8. Representación gráfica del progreso de adsorción frente al tiempo reducido para todos los ensayos cinéticos.	72

Figura 5.9. Representación gráfica del progreso de adsorción frente al tiempo compacto para todos los ensayos cinéticos..... 73

Figura 5.10. Representación gráfica de la isoterma de Langmuir..... 75

1. Introducción

El tratamiento del agua residual de procesos industriales se ha convertido en un foco de atención muy relevante desde el punto de vista medioambiental y que tiene como fin la devolución del agua utilizada al medio ambiente en un estado que no pueda afectar a sus características naturales. Las condiciones en las que se vierte pueden generar grandes consecuencias en el medio debido a la carga de contaminantes presentes, que en algunos casos no pueden ser neutralizados y llegan a modificar los parámetros físicos, químicos y biológicos del medio que lo recibe.

Las crecientes restricciones respecto a las concentraciones de ciertos contaminantes en las aguas residuales vertidas a dominio público hidráulico causan la constante adaptación de las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales para conseguir situarse por debajo de los valores límite. Como es lógico, estos tratamientos tienen un coste que las empresas deben asumir, por lo que es proceso que también se ha de optimizar y examinar con el objetivo de encontrar la mejor solución desde el punto de vista técnico y económico. En relación con esto se pretende explorar nuevas alternativas que cumplan los requisitos establecidos.

Las operaciones de adsorción de contaminantes en aguas residuales ya se utilizan en el proceso de tratamiento de aguas, sobre todo en procesos terciarios mediante columnas en donde se pone en contacto el agua con un sólido, comúnmente el carbón activo, para la retención y eliminación de ciertos contaminantes. En estos casos el principal objetivo es la reducción de sustancias orgánicas y los metales pesados.

Lo que se pretende con esta investigación es el estudio de la capacidad de adsorción que tiene un residuo sólido industrial, como es la escoria de horno alto, para el tratamiento de aguas residuales de baterías de cok. En este contexto, la escoria de horno alto se ha destacado como un adsorbente prometedor debido a sus propiedades físicas y químicas favorables. Es un subproducto de la industria del hierro y acero, generado durante el proceso de fusión de minerales de hierro en altos hornos. Esta escoria se caracteriza por su estructura porosa y su composición química rica en óxidos de calcio, silicio, aluminio y magnesio.

La utilización de la escoria de horno alto como adsorbente presenta varias ventajas significativas. En primer lugar, es un residuo industrial abundante y de bajo costo, lo que la convierte en una opción económica y sostenible para el tratamiento de aguas residuales. Además, su estructura

porosa proporciona una gran área superficial y una amplia distribución de tamaños de poro, lo que favorece la adsorción de diferentes contaminantes presentes en el agua residual. Asimismo, la presencia de alguno de los componentes que la forma facilita las interacciones químicas entre los contaminantes y el adsorbente.

1.1 PROCESO SIDERÚRGICO

1.1.1 Minerales de hierro:

En la industria siderúrgica los minerales de hierro que se aprovechan son las variedades de hierro y de carbonato. Los minerales de hierro poseen una parte útil formada por óxidos de hierro que se denomina mena, y una parte de menor valor que se denomina ganga. La riqueza que poseen los minerales en hierro que se utilizan en el proceso siderúrgico está entre un 50% y un 65%. En materia económica, el proceso viene condicionado por los elementos que se introducen junto con el mineral y la proporción en la que se encuentran, que influyen además en la calidad de los productos obtenidos y las materias primas a adicionar al proceso.

1.1.2 Preparación de los minerales en la planta siderúrgica

Los minerales que se utilizan en una planta siderúrgica varían sus características y composición dependiendo de su procedencia y tratamientos previos. Por ello, para favorecer la operación del horno alto y poder obtener productos con una calidad uniforme y un consumo energético reducido, se realiza una homogeneización de los distintos materiales que llegan a la planta. Esta armonización se basa en un cribado y triturado para acabar siendo colocados en pilas donde se mezclan distintos minerales para conseguir una composición química homogénea. Dependiendo del horno y del tipo de arrabio que se busque conseguir se realizan diferentes cálculos para introducir la cantidad precisa de mineral.

1.1.3 Materias primas

1.1.3.1 Mineral de hierro

El mineral de hierro contiene óxidos de hierro, que forman la mena, y que se encuentran en un porcentaje que haga viable económicamente su utilización en el proceso siderúrgico. Comúnmente, estos óxidos de hierro, que son la única parte útil del mineral de hierro, vienen acompañados de anhídridos y carbonatos. El mineral se extrae de tierra a poca profundidad o en yacimientos montañosos, teniendo una proporción de óxidos de hierro del 60% aproximadamente.

Además, el hierro también se encuentra junto con otros componentes que no se utilizan en la siderurgia y que es denominado ganga. Los principales minerales de hierro son:

- Hematita (Fe_2O_3), óxido férrico, contiene hasta un 70% de Fe. Se presenta en masas terrosas de color rojo.
- Limonita ($\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), óxido perico hidratado, contiene hasta un 60% de Fe, masa terrosa de color variable del pardo al amarillo.
- Magnetita (Fe_3O_4), óxido magnético, 70% de Fe, se le llama piedra imán.
- Siderita (FeCO_3), carbonato ferroso, 48% de Fe, de color blanco.
- Piritita (FeS_2), disulfuro de hierro, no se utiliza en la producción del acero.
- Pellets: Son aglomerados esféricos de partículas finas de hierro mezclado con diferentes aglomerantes y aditivos (caliza, dolomita, combustibles sólidos y otros, los cuales son consolidados a altas temperaturas, para alimentación de altos hornos y hornos de reducción directa.

1.1.3.2 Carbón de cok

El carbón de cok es el producto que surge tras el calentamiento de la hulla y la liberación de gases. La hulla es un carbón formado a partir de la descomposición de materia vegetal durante millones de años y que contiene entre un 45% y un 85% de carbono.

Las funciones del cok en el horno alto son:

- Producir calor necesario en las reacciones de reducción mediante su combustión.
- Producir gas reductor compuesto por CO que participa en la transformación de los óxidos en arrabio.
- Soportar las cargas del horno alto.
- Facilitar el paso del gas dando permeabilidad a la carga introducida en el horno alto.

El proceso de coquización se basa en la destilación de carbón en condiciones anaerobias para dar como resultado el cok metalúrgico. El proceso comienza con la mezcla de los diferentes tipos de carbón para llegar hasta la obtención de uno con las características requeridas. Se introducen las cargas de carbón en un horno calentado indirectamente mediante quemadores situados entre paredes refractarias que conforman el cubículo del horno y que alcanzan temperaturas de 1300 °C. Aquí se realiza la conversión al alcanzar la temperatura de 350 °C, ya que el carbón pierde su estado sólido y forma una masa viscosa que forma uniones entre sus moléculas y después se solidifica, perdiendo sus componentes volátiles y aumentando la concentración de carbono. Este producto es lo que se denomina cok.

Tras su descarga del horno a un vagón de apagado, se introduce agua para enfriarlo y se seca mediante el calor residual. El cok se lleva a una planta donde se clasifica para su uso en el horno alto.

1.1.3.3 Fundentes

Los fundentes son materiales utilizados para descender el punto de fusión de la ganga, generando escoria fluida, y combinarse con las impurezas presentes en el horno alto para formar la escoria. Los componentes indeseados presentes flotan sobre el metal fundido por lo que de esta forma se recogen y generan un residuo que se puede separar del mismo. Los fundentes más comunes son la sílice, la caliza y la dolomía. La proporción en la que se introducen estos materiales viene determinada por la naturaleza y composición de la ganga y sus impurezas.

1.1.3.4 Chatarra

En algunos procesos, la chatarra de acero se utiliza como materia prima mezclada con el arrabio para la producción de acero. Se conoce como chatarra el conjunto de piezas metálicas, de acero inservible y sin ninguna utilidad. También se añade a esta definición los despuntes y rechazos generados en la propia planta siderúrgica ya que entre el 8% y el 15% del acero producido se recicla para volver a introducirlo como chatarra.

1.1.1 Sinterización

Es el proceso en el que se aglomeran las partículas de mineral con un combustible y un fundente, todo ello a temperaturas en torno a 1350 °C. Normalmente el combustible es polvo de cok y el fundente utilizado es la caliza. Debido a la temperatura se genera un conglomerado poroso formado por la unión de los materiales. Esto será la materia prima que se introduce troceada en el horno alto. Las características del producto del proceso de sinterizado deben ser adecuadas en cuanto a resistencia, granulometría, composición química y homogeneidad por lo que se debe realizar un control de las condiciones de operación.

1.1.2 El horno alto



Figura 1.1. Horno alto.

El horno alto (Figura 1.1) es un reactor diseñado para que se produzca en su interior la reducción de los minerales. Su funcionamiento se describe a continuación:

Por la parte superior del horno, denominada tragante, se introducen las materias primas (mineral, cok y fundentes) que al descender se encuentran en contracorriente con el gas reductor, generando un contacto entre los materiales y los gases.

En la parte inferior del horno, la combustión del cok y sus gases alcanzan temperaturas superiores a los 2000 °C, lo que genera que la carga coja el calor necesario para llegar a la temperatura necesaria para la reducción de óxidos y la formación de escoria.

Las materias primas introducidas en la parte superior van transformándose a medida que van descendiendo por el horno alto. Los óxidos de hierro se reducen y el hierro liberado se encuentra en estado líquido fruto de la temperatura. Este llega a la parte baja del horno y se recoge mediante el crisol. La ganga se une a los fundentes para formar la escoria, que en estado líquido también se recoge por la parte baja. Debido a que tiene menor densidad, esta sobrenada sobre el hierro fundido.

Los elementos presentes en el mineral también reaccionan químicamente pasando al arrabio como pueden ser el fósforo, azufre, arsénico, cobre, manganeso y silicio, otros a la escoria: titanio, aluminio, calcio, magnesio y silicio, y otros directamente se volatilizan depositándose en otras partes del horno.

El vaciado del crisol, que se denomina sangrado del horno, se realiza mediante un orificio en la parte baja de este. Se conduce el arrabio hasta verterlo en unas cucharas, abiertas o cerradas, que conservan el calor en el periodo de transporte o espera. Además, en estas cucharas se puede introducir polvos compuestos de sodio o calcio con el fin de disminuir el contenido en azufre del arrabio para mejorar su calidad. Estas cucharas posteriormente transportan el arrabio a la acería para la transformación del acero o a la máquina de colar para producir producto sólido.

El horno alto es de funcionamiento continuo y sus cargas tardan un tiempo en atravesarlo. Cuando es necesaria una parada, debe ser programada y se debe introducir en su interior cargas especiales sin mineral.

1.1.3 Instalaciones auxiliares

1.1.3.1 Inyección de viento

La introducción de una corriente de aire tiene varias funciones dentro del horno alto. La primera es aportar el oxígeno para la combustión del cok, además de transportar el gas reductor desde la parte inferior hacia la parte superior y, por último, ceder calor a las cargas sólidas para elevar sus temperaturas. El aire introducido debe tener suficiente presión para atravesar el horno en pocos segundos por lo que se equipan soplantes que introducen un caudal de aire a la presión suficiente. Si este aire se introdujese a temperatura ambiente se perdería bastante calor generado en la combustión de cok por lo que se debe precalentar e introducir a una temperatura de entre 900 y 1100 °C. Este precalentamiento se realiza mediante las estufas, que están formadas por una cámara de combustión y un emparrillado de ladrillos refractarios que sirven para almacenar y ceder calor. En las estufas se queman los gases de combustión, calentando los ladrillos que tras un cierto tiempo alcanzan la temperatura necesaria. Una vez se obtiene, se cierra el paso a los gases de combustión y se introduce el aire, que se calienta para ser insuflado al horno.

1.1.3.2 Depuración de los gases de salida

Los gases que salen del horno alto por la parte superior están a una temperatura entre 120 y 250 °C. Es necesario limpiar estos gases debido a que llevan consigo polvo de mineral y cok que se debe retirar. El primer paso es hacer pasar los gases por dispositivos que hacen reducir su velocidad y temperatura. Además, se pasa por sistemas que reducen las partículas sólidas del gas hasta una concentración inferior a 0,15 g/m³.

1.1.4 Productos del horno alto

1.1.4.1 Arrabio

El arrabio es el producto principal del horno alto y este compuesto en su mayoría por hierro (de 90% a 95%), carbón (de 3% a 4,5%), silicio (hasta 2,5%) y otros elementos químicos presentes en los minerales y que no llegan a ser captados por las escorias o los gases. Los únicos compuestos que se pueden controlar en el horno alto en cuanto a su presencia en el arrabio final son el silicio, manganeso y el azufre. El resto de los compuestos vienen determinados en función de las cargas introducidas en el horno alto.

1.1.4.2 Escorias

Las escorias recogen todos los elementos no deseados en el arrabio, controlando así su composición y temperatura. Además, absorbe una gran parte del azufre y regula la temperatura del crisol. La composición de las escorias depende de la cantidad de elementos escorificables introducidos en las cargas y del grado de desulfuración que se busque conseguir en el arrabio. En relación con las materias primas introducidas al horno, cuanta más escoria se genere más cantidad de cok y caliza es necesario introducir, por lo que se busca originar la menor posible.

1.1.4.3 Gases y polvo tragante

Como se ha indicado anteriormente, por la parte superior del horno sale una corriente de gases que lleva una parte de polvos de mineral. Tras separar estas partículas se mezclan con los finos de mineral en el sinterizado para volver a ser introducidos en el proceso.

Los gases depurados se almacenan para ser utilizados como combustible posteriormente debido a su alto contenido en monóxido de carbono (CO). Este gas se denomina gas pobre por no tener un poder calorífico alto (750Kcal/Nm³) pero mezclado con gas de baterías se utiliza en las estufas para calentar el aire o en otras instalaciones de la planta. La composición del horno se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición del gas de alto horno.

% Nitrógeno	% Monóxido de carbono	% Dióxido de carbono	% Hidrogeno	% Metano
54,5-59,5	17-25	15-20	1-4	0,5

2. Objetivo y alcance

El objetivo de este Trabajo Fin de Grado es el estudio de un proceso de adsorción de contaminantes de aguas residuales de baterías de cok mediante la utilización de un residuo sólido de origen industrial como son las escorias sólidas producidas en el horno alto.

Para alcanzar el objetivo general establecido se determinan los siguientes objetivos intermedios :

- Caracterización del agua residual y comprobación de los contaminantes presentes que puedan tener interés para su reducción.
- Realización de ensayos para conocer la viabilidad de reducción de contaminantes del agua residual mediante el proceso de adsorción utilizando como adsorbente el residuo sólido.
- Ensayar diferentes métodos de activación del residuo sólido con el fin de determinar si es posible incrementar la adsorción de contaminantes.
- Realización de ensayos para determinar la cinética del proceso de adsorción y conocer su efectividad con el tiempo.

3. Antecedentes

3.1 PROCESO DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso fisicoquímico en el cual una sustancia presente en una fase móvil, un gas o líquido, queda retenido sobre la superficie de un sólido. El componente que queda retenido se denomina “adsorbato” mientras que el material sobre el que se deposita se conoce como “adsorbente”. El motivo de esta retención puede ser debido a interacciones físicas, como pueden ser los enlaces producidos por las fuerzas de Van der Waals, o debido a interacciones químicas, que se generan cuando se forman enlaces químicos con la sustancia retenida. Este último tipo de adsorción es un proceso más selectivo ya que depende de la naturaleza de las sustancias. (Tubert & Talanquer, 1997)

La operación contraria a la adsorción es la desorción, proceso por el cual se transfieren las sustancias presentes en la superficie de un sólido sobre una fase móvil.

El proceso de adsorción en el tratamiento de aguas implica la separación del soluto (adsorbato) de la disolución y su concentración en la superficie de un sólido (adsorbente) hasta que se establece un equilibrio dinámico en dicha superficie, entre la concentración de soluto que permanece en disolución y la concentración superficial de soluto. En el equilibrio, existe una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida. La relación de distribución o partición es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción. La manera usual de describir esta distribución es expresar la cantidad de sustancia adsorbida por unidad en peso de adsorbente, q , como una función de la concentración residual de equilibrio de la sustancia que permanece en la fase líquida, C_{eq} . La ecuación de este tipo se denomina isoterma de adsorción. Las isotermas experimentales son útiles por describir la capacidad de adsorción y, así, facilitar la evaluación de la viabilidad del proceso para una determinada aplicación, así como para determinar unas condiciones de trabajo óptimas.

3.2 ADSORBENTES

Los materiales adsorbentes deben cumplir una serie de características con el fin de conseguir una elevada capacidad de adsorción y por tanto unos mejores resultados en el proceso. Estas características se enumeran a continuación.

- Tener una superficie específica alta, o lo que es lo mismo, poseer una elevada relación superficie – volumen. Esto es debido a que cuanto más superficie esté disponible en el adsorbente, mayor cantidad de sustancia podrá adherirse a él y por tanto mayor capacidad tiene el material.
- Selectividad. En relación con la adsorción química, se tiene en cuenta las interacciones químicas que pueden surgir en el proceso para seleccionar el material que mejor se comporte frente a la sustancia que se quiera retener.
- Capacidad de regeneración. Es la capacidad de un adsorbente a mantener sus propiedades y recuperar sus características después de pasar por un proceso de desorción y regeneración.
- Resistencia mecánica o resistencia a la abrasión. Dependiendo de la forma en la que se realice el proceso de adsorción el material necesitará tener unas propiedades mecánicas adecuadas que le permitan no deteriorarse y perder su capacidad con facilidad. Si se realiza la adsorción en lecho fijo será necesario que posea una resistencia mecánica alta, mientras que si se utiliza en lecho fluidizado será recomendable que tenga resistencia a la abrasión.

Los adsorbentes pueden ser naturales, como las arcillas o las zeolitas, y de origen industrial, como el carbón activo o la alúmina. Se debe destacar que los adsorbentes de origen industrial tienen una mayor superficie específica.

3.2.1 Activación de adsorbentes

La activación de adsorbentes es un proceso con el cual se pretende modificar las características físico - químicas del material para aumentar la capacidad de adsorción. La activación se puede llevar a cabo por medios físicos, medios químicos o mediante una combinación de ambos. Uno de los materiales más comunes utilizados en los tratamientos de adsorción es el carbón activo, que se obtiene tras un proceso de activación utilizando ambos métodos. Su tratamiento se puede utilizar como punto de partida para la activación de otro tipo de adsorbentes.

3.2.1.1 Proceso de activación físico

Antes de comenzar el proceso de activación propiamente dicho es recomendable realizar una carbonización, que consiste en elevar la temperatura del carbón hasta los 800 °C en ausencia de aire. Con este proceso se pretende eliminar los componentes volátiles y una modificación de la estructura de los átomos de carbono formando microcristales, lo que genera una porosidad que se trata de aumentar con el proceso de activación posterior. Además, en este proceso se introduce el

carbón amorfo y otras sustancias residuales en los intersticios por lo que la capacidad de adsorción aún es baja. Se estima que el rendimiento de activación en esta etapa ronda un 30%.

El tratamiento de activación físico se realiza elevando la temperatura entre 800 y 1100 °C en presencia de un oxidante que puede ser el vapor de agua o el CO₂. Realmente, la activación es debido al agente activante y la reacción de reducción que lleva a cabo pero se denomina activación física debido a que la temperatura es necesaria para mantener la reacción debido a que es endotérmica. Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso se muestran en las ecuaciones (3.1) y (3.2). Siendo la primera de ellas la de activación con vapor de agua y la segunda mediante CO₂.



Con ello se retiran los átomos de carbono libres y se produce la porosidad en el material.

3.2.1.2 Proceso de activación químico

La activación química se lleva a cabo mediante un proceso deshidratación en el que se pone en contacto un reactivo químico con el carbón activado físicamente a una temperatura entre 450 y 900 °C dependiendo del deshidratante utilizado. Gracias a ello se amplía la porosidad y por tanto se incrementa la superficie disponible para la adsorción. Todo se realiza en una sola fase, sin embargo, es necesario lavar y secar el carbón para eliminar los restos de agente activante. El rendimiento en esta etapa de activación alcanza hasta el 50%.

Hay diferentes parámetros que controlan la activación química como son la relación carbón/agente activante, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. Cada uno depende del reactivo utilizado en el proceso y el grado de activación que se pretende alcanzar. Alguno de los deshidratantes utilizados habitualmente son cloruro de zinc (ZnCl₂), el ácido fosfórico (H₃PO₄), el hidróxido de potasio (KOH) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄).

La elección del reactivo utilizado para la activación del adsorbente viene en muchos casos dada por la economía del proceso. Se tiene en cuenta el precio de los reactivos, el precio del adsorbente activado obtenido, su utilidad y si el agente activante restante del proceso se puede recuperar y reutilizar. En el caso que ocupa esta investigación, lo que se valora son los resultados en la retirada

de un compuesto en concreto, los fluoruros. Por ello, se toma como reactivo para la activación una sustancia que favorezca la adsorción de fluoruros más específicamente como es la alúmina.

4. Metodología de trabajo

4.1 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

Las materias primas utilizadas durante los ensayos de adsorción de los contaminantes estudiados son, por una parte el agua residual de baterías de cok, medio líquido del cual se pretende reducir la presencia de contaminantes (adsorbato), y la escoria sólida generada en el horno alto durante el proceso de producción de acero mediante siderurgia integral, en este caso se utiliza como adsorbente de contaminantes.

4.1.1 Agua residual de baterías de cok

El agua residual que se utiliza en la investigación se trata del efluente del tratamiento biológico de las aguas residuales producidas en la fabricación de cok siderúrgico.

Las aguas de coquerías se encuentran en la mayoría de las instalaciones destinadas a la producción de acero y debido a sus características son un tanto complicadas. Las fracciones de carbón que son necesarias para el proceso de fundición de hierro son el resultado de realizar una destilación destructiva a carbones coquizables a temperaturas de entre 900 y 1100 °C. Cuando se caldea el carbón en ausencia de aire, las moléculas orgánicas complejas presentes en él se convierten en compuestos gaseosos, líquidos y sólidos orgánicos de bajo peso molecular, dejando un residuo carbonoso conocido como cok.

Algunos de los compuestos presentes en las aguas de coquerías son tóxicos y están presentes en grandes cantidades como pueden ser los fenoles, cianuros y tiocianatos. Además contienen altas concentraciones de cloruros y nitrógeno amoniacal, y bajas concentraciones de otros componentes como metales pesados y fósforos. En las baterías de cok se generan dos tipos de aguas residuales en función de la cantidad de nitrógeno amoniacal presente en las mismas: el agua amoniacal rica y el agua amoniacal pobre. El agua amoniacal rica es la que se produce en el proceso de lavado de gases que provienen de las baterías de cok. Se caracteriza por sus altas concentraciones de amonio, sulfuros, fenoles y cianuro. Debido a que los sulfuros y el cianuro libre están presentes en altas concentraciones no se puede realizar el tratamiento biológico directamente, sino que debe ser tratada. El agua amoniacal pobre es la obtenida tras realizar el tratamiento a el agua amoniacal rica para eliminar el contenido de sulfuros y cianuro libre con el fin de introducirla al proceso biológico.

Esta agua es el influente del tratamiento biológico y también se denomina agua residual de baterías de cok.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales deben adaptar y perfeccionar continuamente su funcionamiento para cumplir con los límites de vertido que cada vez se hacen más estrictos, sin olvidar además de que las instalaciones tienden a aumentar su producción y por tanto generar mayor agua residual.

4.1.2 Escoria de horno alto

La escoria de horno alto es un subproducto resultante de la producción de hierro y acero en los hornos altos. Se forma durante la fusión del mineral de hierro con agentes reductores, como el coque y la piedra caliza, a altas temperaturas. Esta fusión produce una escoria líquida que posteriormente se enfría y solidifica.

La escoria de horno alto posee una composición química compleja, compuesta principalmente por óxidos de silicio, aluminio, calcio y magnesio, además de otros elementos. Este material presenta una elevada área superficial debido a su estructura porosa y su morfología, lo que proporciona una importante capacidad de adsorción. En estas características se basa esta investigación, que trata de aprovecharlas para la adsorción de contaminantes en los intersticios del material para poder proporcionar un uso a este subproducto que se genera en abundancia en el proceso siderúrgico.

Actualmente la escoria de horno alto es utilizada sobre todo como aditivo para la elaboración de cementos o para generación de asfalto ya que proporciona resistencia y durabilidad. Además también se utiliza como fertilizante o enmienda para suelos agrícolas aumentando el pH de estos.

4.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICO – QUÍMICOS

4.2.1 Determinación de pH

Las medidas de pH se realizaron siguiendo la norma UNE-EN-ISO-10523:2012 “Calidad del agua. Determinación del pH”. Para la determinación de pH se utiliza un multímetro portátil Hach modelo HQ4300 junto con una sonda de pH modelo PHC745 como el mostrado en la Figura 4.1.



Figura 4.1. Multímetro Hach HQ4300 y sonda de pH PHC745.

Antes de realizar las medidas se ha calibrado utilizando los patrones de calibración de pH 4, 7 y 10 con el fin de reducir las variaciones en las medidas.

4.2.2 Determinación de conductividad

La conductividad es la capacidad del agua residual para conducir una corriente eléctrica a través de iones disueltos en ella. Se determina mediante el multímetro portátil Hach modelo HQ4300 conectado a una sonda de conductividad modelo CDC401.

4.2.3 Determinación de Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Los sólidos suspendidos totales es la cantidad total de partículas sólidas en suspensión presentes en una muestra líquida. Su determinación se lleva a cabo por método gravimétrico, siguiendo el método descrito en el Standard Methods. Esto quiere decir que la concentración de sólidos se obtiene a partir de la diferencia de pesada de un filtro de tamaño de poro de 0,45 micrómetros antes y después de filtrar una cantidad conocida de agua. El procedimiento seguido es el descrito a continuación.

Para comenzar se introduce un filtro limpio de 0,45 μm en una estufa a 105 $^{\circ}\text{C}$ y se deja 24 horas. A continuación, se extrae y se deja enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente para ser pesado en una balanza. Tras esto, se filtran 50 mL de agua residual utilizando el filtro pesado y se vuelve a introducir en la estufa durante otras 24 horas a 105 $^{\circ}\text{C}$. Cuando pase este tiempo se deja enfriar en el desecador y se vuelve a pesar. Con los valores de las dos pesadas y el del volumen de agua filtrada se calcula el valor de SST (mg/L) mediante la ecuación (4.1)

$$SST \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\text{Peso filtro sucio (mg)} - \text{Peso filtro limpio (mg)}}{\text{Volumen de muestra (L)}} \quad (4.1)$$

La estufa utilizada es un modelo DIGITHEAT – TFT de la marca J.P.SELECTA mostrada en la Figura 4.2.



Figura 4.2. Estufa J. P. Selecta Digiheat – TFT.

La balanza utilizada es un modelo AT261 DeltaRange de la marca Mettler Toledo mostrada en la Figura 4.3.

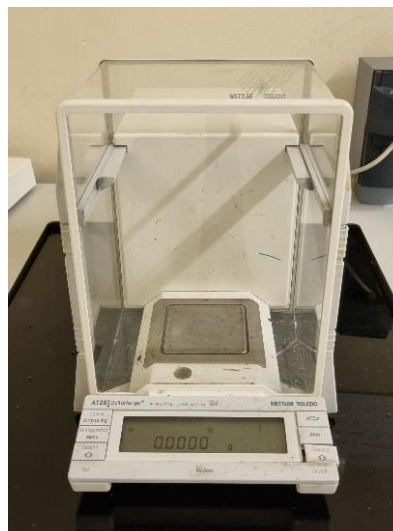


Figura 4.3. Balanza AT261 DeltaRange, Mettler Toledo.

4.2.4 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se realizó siguiendo el método descrito en la norma UNE 77004:2002 “Calidad de agua. Determinación de la demanda química de oxígeno

(DQO). Método del dicromato”. La demanda química de oxígeno es la cantidad de oxígeno necesario para la oxidación química de materia orgánica degradable y no biodegradable. La muestra se trata con dicromato potásico, en medio fuertemente ácido y a temperatura elevada (150°C); se añade también sulfato de plata y sulfato mercúrico. El sulfato de plata se utiliza para mejorar la oxidación de los compuestos alifáticos de cadena lineal y el sulfato mercúrico se utiliza para evitar la interferencia de los cloruros, que reaccionan con la plata del catalizador formando un precipitado e inhibiendo la acción de éste. El sulfato mercúrico forma un complejo con el ion cloruro. La digestión se lleva a cabo introduciendo en un tubo de ensayo con tapón 2,5 mL de muestra que se desea analizar, 1,5 mL de una disolución dicromato de potasio y 3,5 mL de una disolución de ácido sulfúrico con sulfato de plata. Una vez preparado se introduce el tubo en un bloque calefactor a 150 °C durante 2 horas. Además, se realiza un blanco sustituyendo los 2,5 mL de muestra por la misma cantidad de agua destilada y desarrollando el proceso de igual forma. Cuando pasa el tiempo indicado se deja enfriar y se realiza la medida colorimétrica, introduciendo como “cero” el blanco realizado y midiendo después la muestra. La medida es llevada a cabo mediante el espectrofotómetro modelo DR3900 de la marca Hach que se muestra en la Figura 4.4.



Figura 4.4. Espectrofotómetro Hach DR3900.

4.2.5 Determinación de nitratos

El método seleccionado se describe en la norma UNE 77027:82 “Métodos de análisis de aguas industriales. Nitratos” y se fundamenta en que los nitratos, en presencia de salicilato sódico, dan el paranitrito salicilato sódico de color amarillo, susceptible de una determinación colorimétrica a una longitud de onda de 420 nm.

Una vez finalizada la caracterización del agua residual original, los nitratos se determinaron mediante cromatografía iónica previa puesta a punto del método y su calibración.

4.2.6 Determinación de cloruros

Los cloruros se determinaron siguiendo el método Standard SM 4500-Cl- B La determinación se lleva a cabo mediante una valoración del cloruro con nitrato de plata utilizando cromato potásico como indicador.

Una vez finalizada la caracterización del agua residual original, los nitratos se determinaron mediante cromatografía iónica previa puesta a punto del método y su calibración.

4.2.7 Determinación de nitrógeno amoniacal (NH_4^+)

El análisis de amonio se realizó siguiendo el método estándar SM 4500-NH₃-E basado en destilación Kjeldahl con arrastre de vapor. Se escoge este método debido a que la materia prima tiene presencia de contaminantes que pueden generar interferencias en los resultados si se realiza la determinación por otros métodos, como por ejemplo los métodos sin destilación previa. Para llevar a cabo la determinación se utiliza el equipo VAPODEST 500 de la marca Gerhardt mostrado en la Figura 4.5.



Figura 4.5. Equipo VAPODEST 500, Gerhardt.

El procedimiento realizado es el indicado a continuación. Para comenzar se introducen en el tubo de destilación del equipo 150 mL de agua residual filtrada mediante filtros de 0,45 μm . Este volumen de agua residual se escoge en función de la estimación de la concentración de nitrógeno amoniacal esperada en la muestra. Se coloca un matraz Erlenmeyer en la salida del dispositivo y se selecciona el programa que debe realizar en función del tiempo de destilación y de la cantidad de NaOH que el propio equipo debe adicionar durante la reacción. En este caso, el programa escogido

indica que se añaden 20 mL de NaOH en el proceso. Una vez el programa ha terminado, se deja enfriar y se añaden unas gotas de indicador Tashiro, una mezcla de una solución alcohólica de rojo de metilo al 0,2% y una solución alcohólica de azul de metileno al 0,2%, ambas con etanol 96%. Si la muestra del matraz erlenmeyer se vuelve verde indica la presencia de nitrógeno amoniacal. Para determinar la cantidad exacta se realiza una valoración colorimétrica con ácido sulfúrico 0,1 N hasta que el contenido del matraz erlenmeyer torne a color violeta. A partir del volumen de ácido utilizado en la valoración se calcula la concentración de amonio con ayuda de la ecuación (4.2).

$$N - NH_4^+ \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{V \text{ ácido sulfúrico (mL)} \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot 14}{Volumen \text{ de muestra (L)}} \quad (4.2)$$

Con anterioridad al procedimiento de determinación de nitrógeno amoniacal en las muestras se realiza una limpieza del dispositivo. Esta limpieza se realiza introduciendo agua destilada en el tubo de destilación y realizando un ensayo con un programa de limpieza, en el que no se introduce NaOH en la muestra y simplemente el equipo procede a destilar el agua, llevándose consigo restos de suciedad y trazas de contaminantes residuales que han podido quedar de ensayos anteriores.

4.2.8 Determinación de metales pesados

La determinación de los metales pesados se realiza mediante espectrofotometría de absorción atómica. Esta técnica se basa en la determinación de la energía absorbida por un átomo para pasar a su estado de excitación. Conociendo esta variación entre la energía aportada y la energía medida se puede relacionar con la concentración de un compuesto debido a que cada elemento solo absorbe energía a una determinada longitud de onda.

El dispositivo utilizado es un espectrofotómetro de absorción atómica Perkim Elmer modelo PinAAcle 900F que se muestra en la Figura 4.6



Figura 4.6. Espectrofotómetro de absorción atómica Perkim Elmer modelo PinAAcle 900F.

Para reducir las interferencias por materia orgánica y convertir los metales asociados a partículas a metal en disolución, se deben digerir las muestras. Esta digestión se realiza siguiendo el método descrito en el Standard Methods. Se trata la muestra, previamente homogeneizada, con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, hasta residuo incoloro y a una temperatura de 150 °C.

4.2.8.1 Digestión en microondas

La digestión ácida en microondas se realiza para la oxidación de la materia orgánica con el fin de evitar interferencias y alterar la medida de la concentración de metales. La digestión que se lleva a cabo se realiza en vaso cerrado mediante un equipo microondas modelo ETHOS 1 de la marca MILESTONE que se muestra en la Figura 4.7.



Figura 4.7. Microondas Milestone Ethos 1.

El procedimiento seguido en la digestión en microondas comienza realizando un lavado al equipo mediante la introducción de 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 10% y seleccionando el método de limpieza. Es importante introducir el tubo de ventilación del microondas en la campana encendida durante su utilización.

Una vez realizado el lavado se procede a la preparación de las muestras a introducir en el microondas. En cada uno de los vasos se prepara una disolución de 0,5 gramos de muestra (equivalente a 0,5 mL), 8 mL de HNO_3 al 65% y 2 mL de agua oxigenada (H_2O_2) al 33%. Se cierran los vasos con ayuda de la llave y se colocan en las respectivas posiciones del microondas. En uno de los vasos se introduce la sonda de temperatura y se enciende el microondas. Una vez dispuestos los vasos y el soporte se selecciona el método escogido y se presiona el botón START. Al igual que en el lavado del microondas se debe introducir el tubo de ventilación en la campana encendida. Cuando el programa llega a su fin se extraen los vasos y se abren con ayuda de la llave en la campana.

Antes de introducir las muestras al equipo de absorción atómica se realiza una dilución del contenido de los vasos del microondas en agua destilada hasta obtener una disolución de 50 mL, en donde se considera que está presente 0,5 mL de muestra, que es la cantidad que se ha introducido en cada uno de los vasos al microondas.

4.2.8.2 Medida de metales pesados

Para conocer la concentración de metales pesados de cada una de las muestras se enciende el espectrofotómetro de absorción atómica junto con el software instalado en el ordenador que lo controla. En el ordenador se introducen el método que se va a utilizar y el componente a determinar en cada una de las determinaciones. El procedimiento se ha de repetir con cada uno de los metales de los cuales se quiere conocer su concentración en una muestra.

Para comenzar se coloca la bombilla del metal a medir en una posición del equipo y se enciende. Se calibra el metal correspondiente con los patrones que el programa informático va indicando para generar las curvas de calibración. Entre cada introducción de las muestras se mide el blanco con el fin de limpiar posibles restos de los patrones en el equipo y asegurarse de que las medidas son correctas. Una vez se dispone de la curva de calibración del metal a determinar se procede a la medida de la muestra digerida. El equipo mide por defecto la absorbancia en tres momentos diferentes y muestra la media de estas, así como la concentración que hay obtenido gracias a la curva de calibración. Es importante tener en cuenta que se ha realizado la digestión ácida en microondas y que la muestra que se mide es una dilución de la muestra original, por lo que se ha

de calcular la concentración del agua residual multiplicando el valor que se da en el equipo por la relación de volúmenes.

4.2.9 Determinación de aniones

Los aniones que se determinan en las muestras son los fluoruros (F^-), cloruros (Cl^-), nitritos (NO_2^-), bromuros (Br^-), nitratos (NO_3^-), fosfatos (PO_4^{3-}) y sulfatos (SO_4^{2-}). La determinación se lleva a cabo mediante cromatografía iónica y para ello se utiliza un cromatógrafo de iones Metrohm modelo 861 Advance Compact IC como el que se muestra en la Figura 4.6.

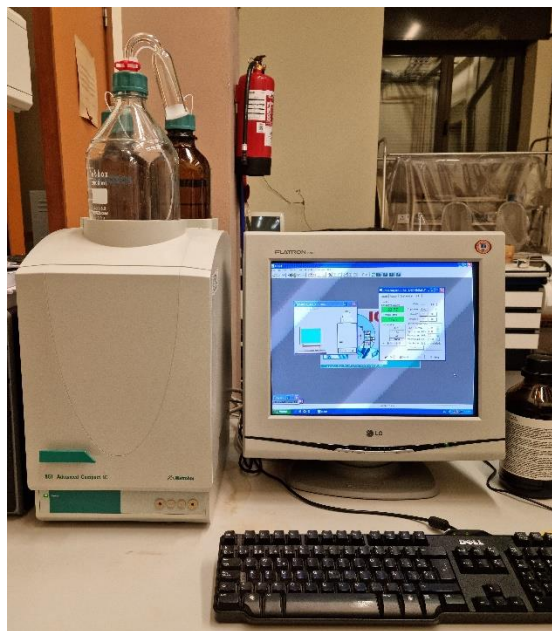


Figura 4.8. Cromatógrafo Metrohm 861 Advance Compact IC junto con ordenador.

La cromatografía iónica mediante conductividad consiste en el uso de una columna de intercambio iónico y un eluyente que fluye a través de ella para la separación de los aniones presentes en la muestra según interaccionan con los grupos funcionales presentes en la columna. A medida que atraviesan la columna y pasan por un supresor químico, los aniones llegan a un detector que mide su conductividad y la relaciona con su concentración en la muestra.

El cromatógrafo opera con tres disoluciones, dos para la regeneración del supresor químico y una a modo de eluyente que transporta la muestra desde su inyección hasta su medida. Las disoluciones que se preparan son las siguientes:

- Eluyente:
Es una disolución acuosa de carbonato sódico (Na_2CO_3), de concentración 3,2 mM, y de bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) de concentración 1 mM, en agua ultrapura.

Una vez se dispone de la disolución, se filtra a través de un filtro de 0,45 μm y se elimina el oxígeno disuelto para evitar obstrucciones en el cromatógrafo mediante la utilización de un baño de ultrasonidos durante 5 minutos.

- **Ácido sulfúrico:**

Es una disolución de ácido sulfúrico 0,1 M preparada a partir de H_2SO_4 al 96%. Por tanto se realiza una dilución de 5,4 mL de H_2SO_4 al 96% en agua ultrapura.

- **Agua ultrapura**

Con el fin de obtener los mejores resultados y no distorsionarlos se cambian las disoluciones una vez a la semana.

4.2.9.1 Preparación del cromatógrafo.

Antes de la utilización del cromatógrafo se realizan tareas de mantenimiento y regeneración de los componentes con el fin de obtener un correcto funcionamiento de este.

Para comenzar, se arranca el equipo y se pasa agua ultrapura por el sistema para eliminar los restos de sustancias de otros análisis que se hayan depositado en el interior de los conductos. Además, se cambian los tubos de las bombas peristálticas que llevan agua ultrapura y ácido sulfúrico hasta el supresor químico para regenerarlo.

A continuación, una vez se comprueba que el líquido fluye por el equipo, se procede a regenerar alguno de sus componentes como el supresor químico y la columna de aniones.

4.2.9.2 Regeneración de la columna.

La columna de aniones es una columna METROSEP A Supp 5 que se utiliza en la determinación de aniones mediante cromatografía iónica y es el elemento encargado de separar cada uno de los aniones introducidos en la muestra.

Su regeneración se lleva a cabo siguiendo el procedimiento recomendado por el fabricante.

Para comenzar se desconecta la salida de la columna que va al supresor y se da la vuelta con el fin de recoger el eluyente que pase por ella en un vaso de precipitados. A continuación se pasan en orden las siguientes disoluciones:

1. Agua ultrapura durante 25 minutos con un caudal de 0,3 mL/min.
2. Una disolución de concentración 10 veces la del eluyente durante 100 minutos y caudal de 0,3 mL/min.
3. Agua ultrapura durante 25 minutos con un caudal de 0,3 mL/min.
4. La disolución de eluyente durante 100 mL con caudal 0,3 mL/min.

4.2.9.3 Regeneración del supresor químico.

El supresor químico es el componente encargado de reducir químicamente la conductividad de fondo generada por el eluyente con el fin de aumentar la precisión ante las respuestas generadas por los iones. En este caso el supresor químico es el modelo “MSM II” que dispone de tres unidades de operación. Para su regeneración se utiliza el método facilitado por el fabricante y su servicio técnico.

La regeneración se lleva a cabo pasando por el supresor una disolución de H_2SO_4 0,25M, ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,1M y acetona 5%. Se realiza este procedimiento durante 15 min en cada una de las tres unidades del supresor y tras ello se pasa agua ultrapura.

4.2.9.4 Limpieza del detector.

El detector del cromatógrafo es el componente encargado de detectar la conductividad de la disolución que ya ha pasado por la columna y el supresor químico. Se limpia para favorecer la correcta medida de la conductividad de las muestras que van a ser introducidas. El procedimiento seguido es introducir al equipo una disolución de metanol 20% durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se hace pasar por el equipo agua ultrapura para eliminar posibles trazas que quedan en el equipo durante otros 30 min.

4.2.9.5 Calibración del cromatógrafo

El cromatógrafo utiliza una curva de calibración de cada uno de los componentes detectados en la muestra para relacionar el área con la concentración presente de cada anión. Durante la puesta en marcha del cromatógrafo, y tras la limpieza y regeneración de todas sus partes, se realiza una calibración de los aniones que se busca detectar en el agua residual. Para ello es necesario introducir una serie de patrones de calibración formados por disoluciones en las que están presentes todos los componentes en diferentes concentraciones en función del número de patrón. Estas disoluciones se introducen en el equipo y se crea un cromatograma en el por cada una de ellas. Las concentraciones de cada uno de los aniones presentes en cada patrón que se introduce al equipo para crear las curvas se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Patrones de calibración de cromatógrafo.

	Patrón de calibración						
	1	2	3	4	5	6	7
Fluoruros (mg/L)	0,1	2,5	5,0	7,5	10,0	-	-
Cloruros (mg/L)	1,0	25,0	50,0	75,0	100,0	-	-
Nitritos (mg/L)	0,1	2,5	5,0	7,5	10,0	-	-
Bromuros (mg/L)	0,1	2,5	5,0	7,5	10,0	-	-
Nitratos (mg/L)	0,5	40,0	80,0	120,0	160,0	200,0	250,0
Fosfatos (mg/L)	0,5	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
Sulfatos (mg/L)	1,0	25,0	50,0	75,0	100,0	-	-

- Calibración de Fluoruros

La calibración de fluoruros se realiza siguiendo el método descrito mediante la preparación de patrones en los que se introduce una concentración conocida en una disolución para cada uno de los puntos de la curva de calibrado. Una vez medidos los cromatogramas de todas las disoluciones se obtiene la relación entre la concentración y el área del pico de conductividad que han generado los fluoruros en el cromatograma. Estas relaciones se muestran a continuación en la Tabla 4.2 y se representa la curva de calibrado a partir de ella en la Figura 4.9.

Tabla 4.2. Puntos recta de calibración de fluoruros.

Punto	Concentración (mg/L)	Área
0	0	0,000
1	0,1	0,175
2	2,5	4,461
3	5	9,075
4	7,5	13,710
5	10	18,615

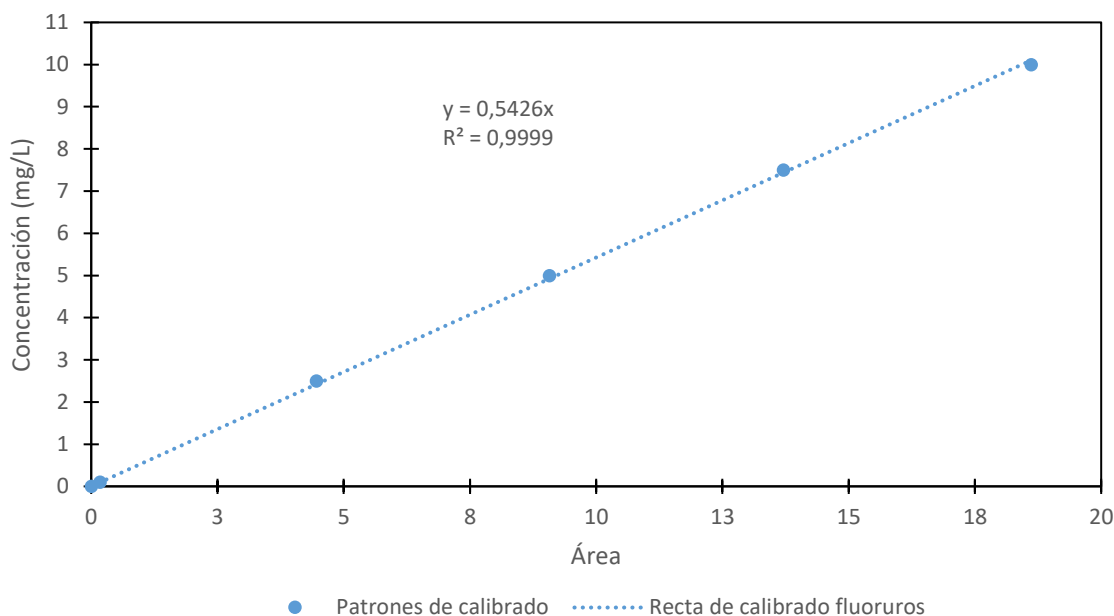


Figura 4.9. Recta de calibrado de fluoruros.

- Calibración de nitratos

Los puntos obtenidos para la calibración de nitratos se muestran en la Tabla 4.3, en los que se puede apreciar la relación entre el área y la concentración de nitratos en cada uno de los patrones introducidos. Se representa en la Figura 4.10 la recta de calibrado obtenida así como su ecuación.

Tabla 4.3. Puntos recta de calibración de nitratos.

Punto	Concentración (mg/L)	Área
0	0	0,000
1	0,5	0,107
2	40	21,325
3	80	46,550
4	120	78,850
5	160	107,100
6	200	134,700
7	250	167,800

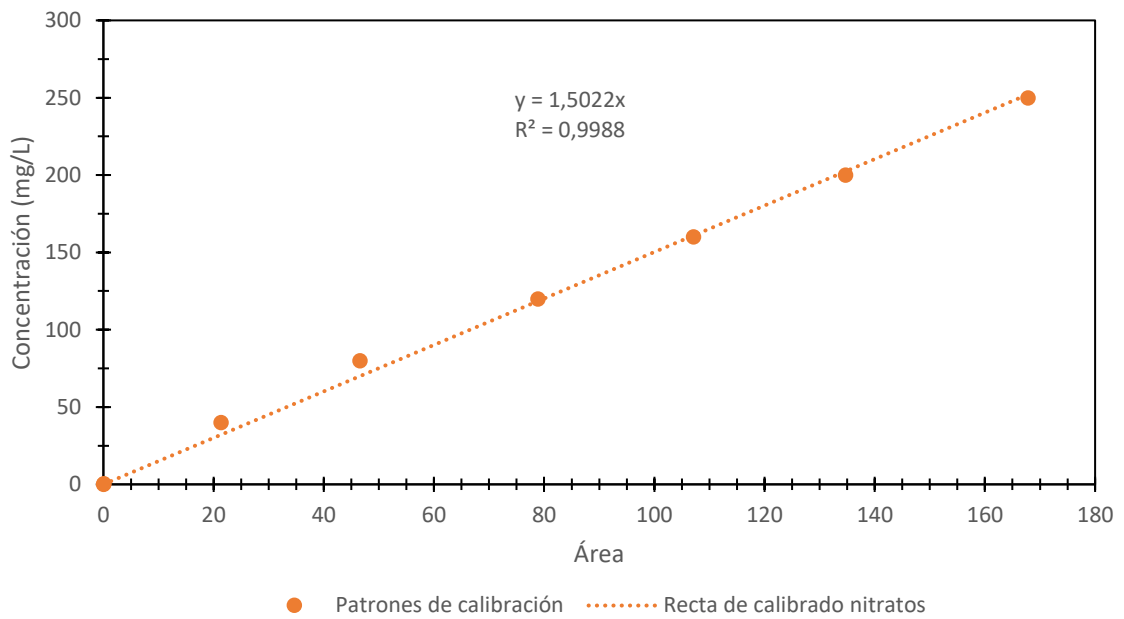


Figura 4.10. Recta de calibrado de nitratos.

- Calibración de sulfatos

Para la calibración de sulfatos del equipo se introducen los patrones con las concentraciones que se muestran en la Tabla 4.4 y se obtiene la relación con el área que se representa en la Figura 4.11.

Tabla 4.4. Puntos recta de calibración de sulfatos.

Punto	Concentración (mg/L)	Área
0	0	0,000
1	1	1,083
2	25	24,730
3	50	51,000
4	75	72,500
5	100	106,900

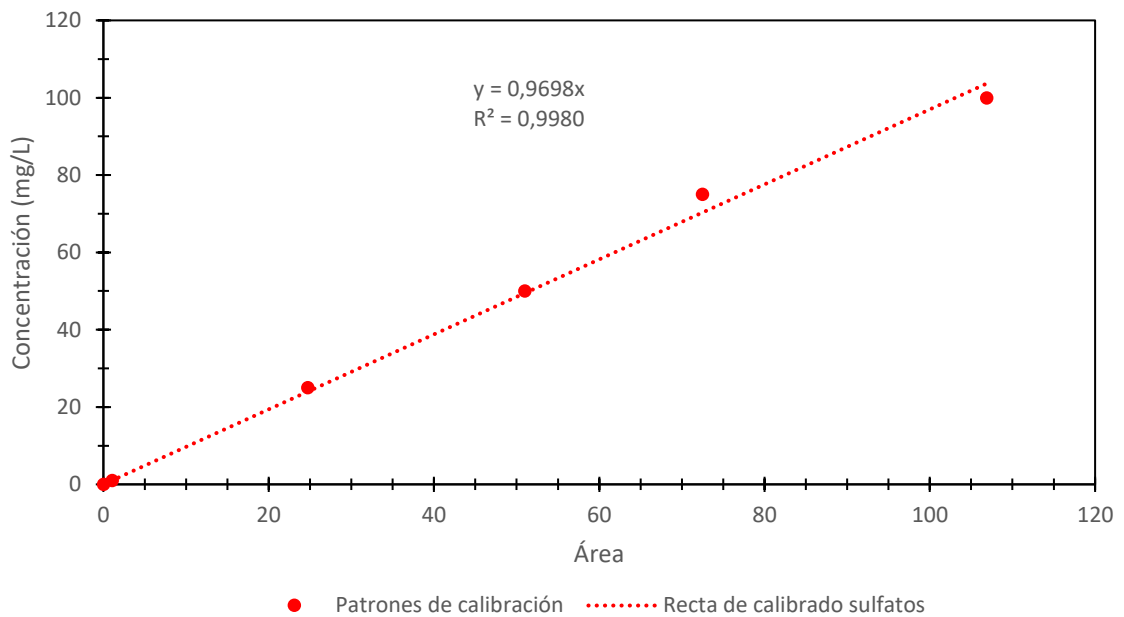


Figura 4.11. Recta de calibrado de sulfatos.

4.2.9.6 Análisis de las muestras.

Antes de introducir cada muestra se comienza realizando un “step” al equipo para la utilización de una unidad del supresor químico diferente a la utilizada en la muestra anterior, permitiendo así la regeneración y limpieza continua de cada una de las unidades que las mantiene en régimen de operación constante. Además, entre las muestras se limpia el inyector mediante la inyección de dos jeringuillas de metanol al 20% y dos jeringuillas de agua ultrapura sin pulsar para la introducción muestras con el fin de que no pase al resto del circuito.

A continuación, se inicia en el software informático el proceso de introducción de muestras. Se le añade un nombre al análisis y se pulsa “Fill”. Una vez realizado, se introducen 3 mL de muestra mediante una jeringuilla y a través de un cartucho Metrohm IC – RP, que retiene posible materia orgánica y componentes lipófilos presentes. Cuando se la muestra se encuentra dentro del equipo se presiona “Inject” y el análisis comienza, dando lugar a un cromatograma. En la Figura 4.12 se muestra un ejemplo de cromatograma que se obtiene al terminar el proceso.

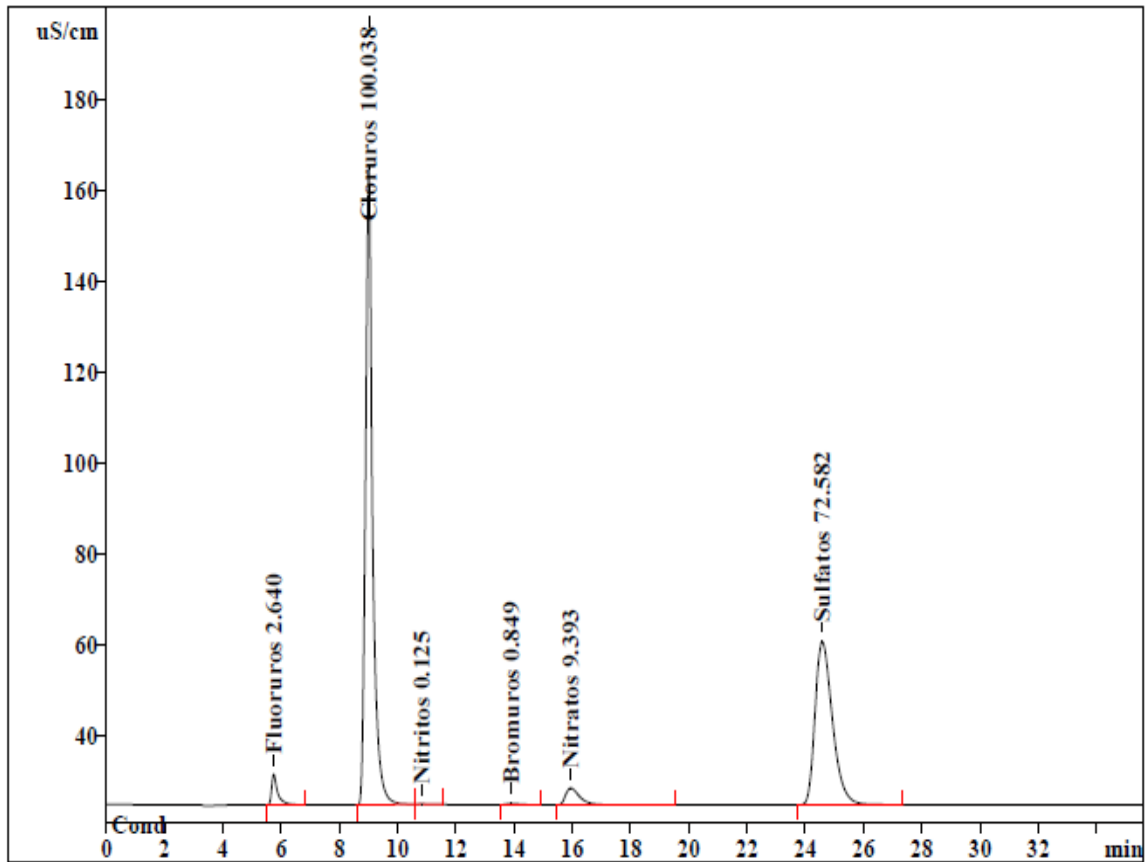


Figura 4.12. Ejemplo de cromatograma.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Pretratamiento del agua residual

El agua residual posee sólidos y otras impurezas que perjudican el proceso que se quiere estudiar. Por ello se determina que es mejor la utilización de agua filtrada con filtros de 0,45 μm en los ensayos de adsorción. La filtración se lleva a cabo mediante el equipo KSS Laboratory Cell CF – 2 de la marca Koch que se muestra en la Figura 4.13. De esta forma se separan los sólidos retenidos en el filtro como se muestra en la Figura 4.14.



Figura 4.13. Equipo de filtración KSS Laboratory Cell CF – 2 de marca Koch.

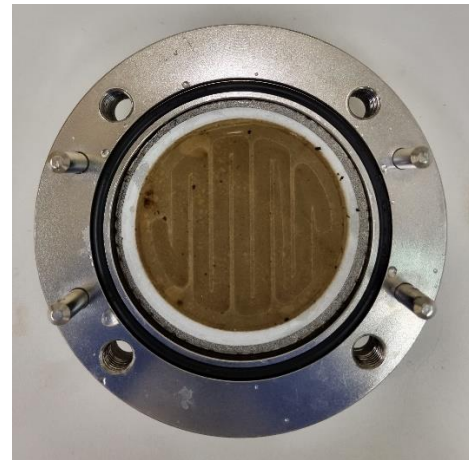


Figura 4.14. Filtro 0,45 µm de diámetro 70 mm tras filtración.

4.3.2 Caracterización del agua residual

Se desconoce la composición del agua residual por lo que se determinan mediante los métodos descritos los parámetros físico – químicos indicados a continuación:

- pH
- Conductividad
- DQO
- Sólidos suspendidos totales
- Nitratos
- Cloruros
- Nitrógeno amoniacal
- Metales pesados (Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Mn, Pb y Cd)
- Aniones (Fluoruros, cloruros, nitritos, bromuros, nitratos, fosfatos y sulfatos)

La determinación de todos los parámetros se lleva a cabo con el agua filtrada pero alguno de ellos se puede determinar también en el agua bruta, como puede ser el pH, la conductividad, DQO y los SST, y de esta forma se comprueba el motivo por el cual se prefiere la utilización de agua filtrada.

4.3.3 Lavado de escoria

La escoria de horno alto con la que se trabaja presenta suciedad, material sólido fino y polvo que perjudican el proceso de adsorción al ocupar los intersticios presentes en el residuo sólido, además de transmitir esa suciedad al agua residual del cual se busca retirar contaminantes, por lo que ocurriría un proceso inverso al que se pretende. El lavado de escoria se realiza antes de cada uno de los ensayos de adsorción una vez separada la cantidad de residuo que se va a introducir en cada uno de ellos.

El procedimiento se basa en la puesta en contacto de la escoria bruta con agua destilada en agitación durante el tiempo suficiente para que la escoria se desprenda de la suciedad y ésta pase al agua. Tras este periodo se filtra para obtener de nuevo la escoria y volver a introducirla junto con agua destilada y repetir el proceso. Estos pasos se realizan hasta que el filtro de 0,45 μm con el que se separa el agua de la escoria quede limpio, indicando así que se ha retirado toda la suciedad.

A continuación, se introduce la escoria en una estufa a 105 °C durante 24 horas para secarla. Una vez terminado el proceso ya se dispone de la escoria lista para iniciar el ensayo.

4.3.4 Ensayos preliminares

Puesto que se desconoce la validez de la escoria de horno alto como adsorbente de contaminantes en aguas residuales industriales, se comprueba que se puede obtener resultados realizando distintos ensayos de adsorción variando en ellos el tamaño de escoria utilizado, la concentración o las condiciones de pH.

El ensayo inicial consiste en 15 gramos de escoria tamizada entre 2 y 5 mm junto con 300 mL de agua residual, o lo que es lo mismo una concentración de escoria de 50 gramos por litro de agua. Se introduce en un matraz erlenmeyer y se coloca en el agitador modelo Vibromatic de la marca J. P. SELECTA como el que se muestra en la Figura 4.15.



Figura 4.15. Agitador Vibromatic de J.P. Selecta.

Tras el estudio de los resultados obtenidos en el primer ensayo se realiza un segundo ensayo con la misma concentración de escoria en el agua, pero esta vez utilizando un tamaño de 1 a 2 mm para conseguir una mayor relación superficie volumen con que la aumentar la capacidad de adsorción.

Además, se repiten estas mismas condiciones variando el pH del agua residual de forma que se realiza un ensayo con un pH de 4. La preparación del agua residual al pH deseado se realiza ajustándolo con ácido sulfúrico 96%.

Tras estos ensayos se analizan los resultados de cada ensayo para conocer las condiciones que facilitan el proceso de adsorción de contaminantes.

4.3.5 Activación del residuo

4.3.5.1 Activación mediante calcinación

La activación mediante calcinación se produce introduciendo la escoria en una mufla a una temperatura determinada suficientemente alta con el fin de eliminar los sólidos y sustancias volátiles presentes en las cavidades del residuo. De esta forma se aumenta la superficie adsorción y permite una mayor retención del adsorbente en la escoria. Las temperaturas con las que se realizan pruebas para la activación del residuo son 550 y 800 °C. La escoria se lava previamente antes de realizar el procedimiento de activación con el fin de retirar el polvo y suciedad presentes en el residuo bruto.

4.3.5.2 Activación mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 %

Se utiliza una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 %. Es utilizada principalmente en potabilización de aguas y en el tratamiento de aguas residuales como floculante para retirada de materia coloidal.

El método de activación se realiza poniendo en contacto una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 %, con la escoria durante 24 horas en agitación. La mezcla se realiza con una relación de 10 mL de disolución por cada gramo de escoria introducido. La escoria que va a ser activada pasa anteriormente por el proceso de lavado y secado según se ha descrito en anteriores apartados. Tras este proceso se filtra para separar la disolución y la escoria y se introduce a una estufa a 80°C durante 48 horas.

4.3.5.3 Combinación de métodos de activación

La escoria se somete a varios métodos de activación simultáneamente con el fin de mejorar su capacidad de adsorción. Los métodos utilizados son el de activación mediante calcinación y activación utilizando la disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 %. El orden de los procesos debe ser estrictamente el descrito, debido a que si se realiza de forma inversa el aluminio que se adhiere a la escoria en el proceso de activación se desprende de ella al alcanzar temperaturas superiores, como son las que se alcanzan en la calcinación.

4.3.6 Elección de método de activación

Con el fin de realizar los ensayos de cinética con la combinación de métodos de activación que muestre un mejor resultado se realizan diferentes ensayos con cada método por separado y combinándolos. Los experimentos que se llevan a cabo son siempre con una concentración de escoria de 50 gramos por cada litro de agua residual filtrada, en este caso 25 gramos de escoria en 300 mL de agua. Los ensayos desarrollados son con:

- Escoria activada mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,1M
- Escoria activada mediante calcinación a 550°C
- Escoria activada mediante calcinación a 550°C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,1M
- Escoria activada mediante calcinación a 800°C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,1M

Una vez se ensayan todas las activaciones descritas y se determina que la activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,1M es la que muestra mejores resultados, se procede a aumentar la concentración de la disolución de aluminio en otras activaciones con el fin de determinar si al aumentar la concentración también proporciona un aumento en la capacidad de adsorción, reteniendo así mayor cantidad de contaminantes. Para ello se preparan los siguientes ensayos:

- Escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,2M
- Escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,3M
- Escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,4M
- Escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,5M

Gracias a esto se conoce la mejor combinación en cuanto a resultados y se determina el método de activación que se va a aplicar a la escoria con la que se realizan los ensayos de cinética.

4.3.7 Ensayos cinéticos

Los ensayos cinéticos se realizan con el fin de determinar la velocidad con la que se adsorbe los contaminantes presentes en el agua residual, así como el tiempo con el que se llega a la capacidad máxima y por tanto a la concentración de equilibrio. Debido a los reactivos utilizados en la activación y a los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, los ensayos cinéticos se centran en la adsorción de fluoruros.

Los ensayos relativos a la cinética se llevan a cabo en 500 mL de agua residual en vez de 300 mL como se utiliza en los ensayos de equilibrio. El principal motivo es que durante los experimentos se va retirando parte del agua residual debido a la extracción de muestras con el tiempo. Al aumentar la cantidad de agua con la que se realizan estos ensayos se reduce el porcentaje de agua que se retira hasta alcanzar el equilibrio, por lo que se reduce posibles variaciones debido a variación de concentración de la escoria en el agua.

La concentración de escoria activada con la que se realizan los ensayos varía desde 15 g/L hasta 50 g/L , siendo las concentraciones intermedias 20 g/L , 30 g/L y 40 g/L. Gracias a estos ensayos se consiguen realizar las curvas isotermas correspondientes a cada una de las concentraciones, comparando la velocidad de cada una de ellas.

Los tiempos a los que se toman cada una de las muestras varían dependiendo de la concentración de la escoria, estando su valor entre 1 minuto y 90 minutos en intervalos variables que se basan en la zona en la que se encuentre el ensayo. En los primeros minutos se toman muestras cada 2 minutos ya que la concentración tiende a descender más rápidamente, acentuándose este fenómeno a mayor concentración de escoria. A partir de los primeros 15 minutos se detecta un descenso más ralentizado debido a que se acerca a la concentración de equilibrio. Por ello, a partir de este momento se toman las muestras a los 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos, 60 minutos y 90 minutos de ensayo. En los casos en los que se detecta que es posible no llegar al equilibrio en los tiempos establecidos se prolonga la toma de muestras el tiempo necesario.

4.4 ESTUDIO DE DATOS EXPERIMENTALES

4.4.1 Equilibrio de adsorción

El estudio del equilibrio de adsorción se realiza mediante las isothermas de adsorción, que muestran una relación entre la diferencia de concentraciones inicial y final de la disolución y la concentración de adsorbente, o lo que es lo mismo, se relaciona la masa de adsorbato retenido por unidad de masa de adsorbente. Esta relación se muestra en la ecuación (4.3).

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_0 - C_f) \left(\frac{mg}{L} \right)}{C_{adsorbente} \left(\frac{g}{L} \right)} = \frac{(C_0 - C_f) \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot V (L)}{m (g)} \quad (4.3)$$

En donde,

- q (mg/g) es la cantidad de adsorbato retenido por unidad de masa de adsorbente.
- C_0 y C_f representan la concentración inicial y final respectivamente del adsorbente en la disolución en mg/L.
- $C_{adsorbente}$ es la concentración de adsorbente en la disolución en g/L, que de forma desarrollada da lugar a “ m ” y “ V ”, siendo “ m ” la masa de adsorbente utilizado en gramos y “ V ” el volumen de la disolución utilizada para llevar a cabo el proceso en litros.

Las isothermas más utilizadas son la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich, ambas principalmente enfocada a la adsorción de química de líquidos. También existen otras isothermas como es la de Brunauer, Emmett y Teller (BET) que está enfocada a la adsorción física de gases, por lo que no corresponde utilizarla en este estudio.

Las isothermas se pueden clasificar además de diferentes maneras según la forma que tomen siguiendo la propuesta descrita por Giles (Giles, Smith, & Huitson, 1974) y otros autores en donde se diferencian cuatro tipos de isothermas.

- **Isothermas tipo "S"**: son cóncavas respecto del eje de ordenadas, por lo que la adsorción se ve favorecida a medida que aumenta la concentración en la fase líquida. Este hecho es debido a asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas (West, Carroll, & D.H., 1952). Este tipo de isothermas se producen debido a una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente.
- **Isothermas tipo "L"**: son cóncavas respecto del eje de abscisas, lo que indica que a medida que aumenta la concentración de adsorbato en fase líquida la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Son las más comunes y ocurren cuando la atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente es fuerte.
- **Isothermas tipo "H"**: este es un caso especial de isoterma del tipo L. Ocurre cuando el adsorbato tiene mucha afinidad hacia el adsorbente que en disoluciones con bajas concentración se encuentra totalmente adsorbido o es difícil de detectar. En la representación gráfica se muestra como una curva de mucha pendiente al inicio.
- **Isothermas tipo "C"**: esta isoterma presenta una forma lineal hasta alcanzar la máxima capacidad de adsorción. Indica una mayor afinidad del adsorbato por el adsorbente que por el disolvente.

Las representaciones gráficas de estas isothermas descritas se muestran en la Figura 4.16.

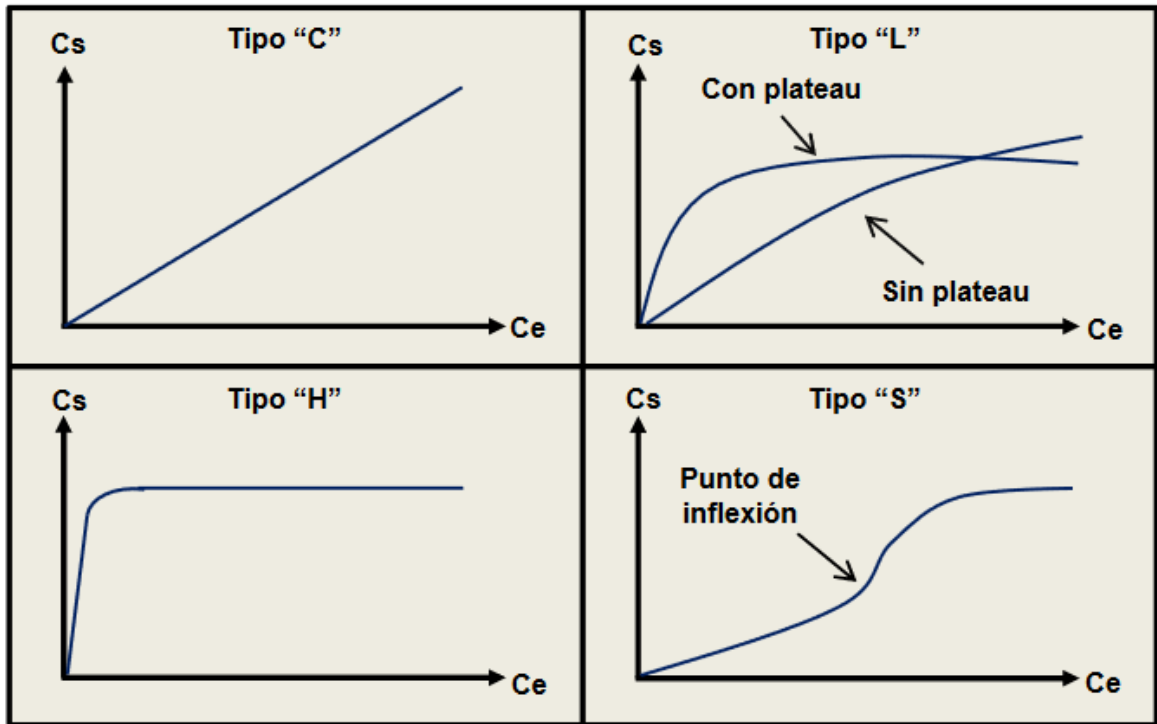


Figura 4.16. Tipos de isothermas definidas por Giles (Giles, Smith, & Huitson, 1974).

4.4.1.1 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir supone que la superficie del sólido es uniforme, así como que el proceso de adsorción solo ocurre por adsorción química cubriendo únicamente la superficie con una monocapa. Hay que considerar que estas hipótesis no se cumplen a la perfección en la mayoría de las situaciones pero es una aproximación válida en alguno de los casos. Desarrollando estas suposiciones se obtuvo la ecuación (4.4).

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{Q \cdot k_L \cdot C_{eq}}{1 + k_L \cdot C_{eq}} \quad (4.4)$$

En esta ecuación (4.4) los parámetros que se introducen son:

- q es la capacidad
- Q es el valor máximo de la capacidad de adsorción que se genera al formar la monocapa de adsorbato sobre el adsorbente.
- K_L es la constante de Langmuir.
- C_{eq} es la concentración en la disolución una vez alcanzado el equilibrio (mg/L).

4.4.1.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una ecuación utilizada para la representación de la adsorción en soluciones acuosas. Sin embargo, esta aproximación no es adecuada cuando se opera en intervalos de concentraciones muy bajas y tampoco cuando la concentración de equilibrio es muy alta. Por ello, se utiliza en concentraciones intermedias, en donde suele ser más precisa que la isoterma de Langmuir. En este caso no se considera la hipótesis de monocapa sino que estima que se producen multicapas infinitas. La isoterma de Freundlich se describe mediante la ecuación (4.5).

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = K_F \cdot C_{eq}^n \quad (4.5)$$

En donde,

- q es la capacidad
- K_F es la constante de Freundlich
- C_{eq} es la concentración en la disolución una vez alcanzado el equilibrio (mg/L).
- n es un parámetro que relacionado con la heterogeneidad de la superficie y que describe la forma de la isoterma. Se consideran favorables las isotermas para $0,1 < n < 1$. Por el contrario, serán desfavorables para $n > 1$. En $n = 1$ la isoterma se vuelve una línea recta.

Los modelos de isotermas que se acaban de describir tienen la forma aproximada que se representa en la Figura 4.17.

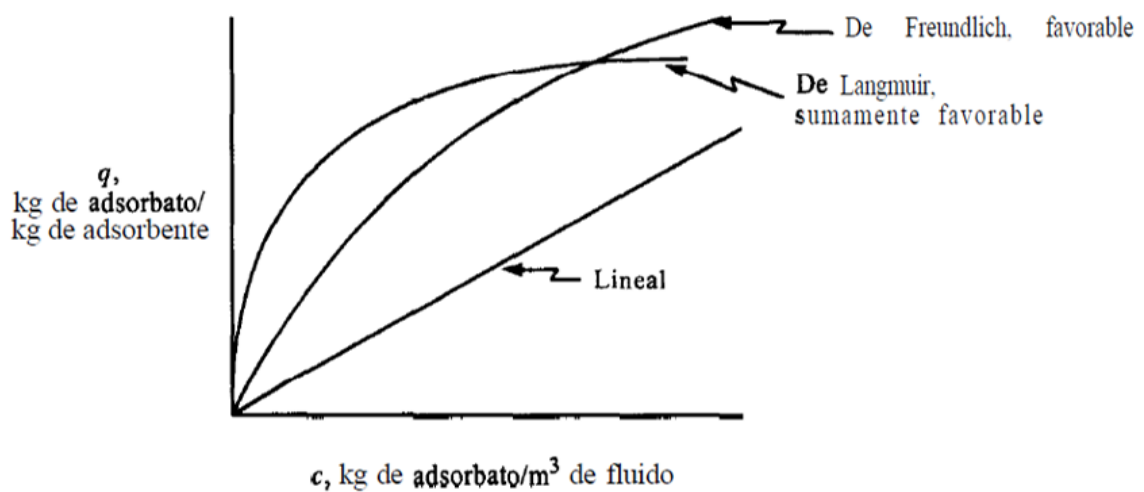


Figura 4.17. Isotermas de Langmuir y Freundlich.

4.4.2 Cinética de adsorción

El estudio de la cinética del proceso de adsorción se lleva a cabo mediante la ecuación cinética de Langmuir integrada generalizada (gIKL). Para comprender como se llega hasta esta ecuación se parte de la ecuación cinética de Langmuir integrada (IKL), a partir de la cual se desarrollan una serie de cálculos y suposiciones.

4.4.2.1 Ecuación cinética de Langmuir integrada

A partir de la derivación de la isoterma de Langmuir para la adsorción de gas se desarrolló lo que ahora se conoce como tasa de Langmuir, que tiene un carácter más general y se obtiene también para otros mecanismos de sorción. Esta se muestra en la ecuación (4.6).

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot c \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta \quad (4.6)$$

En ella se utilizan los parámetros “ k_a ” y “ k_d ” para representar los coeficientes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente. El valor de “ c ” indica la concentración y además se añade una nueva variable “ θ ” denominada cobertura de adsorción relativa. El valor de “ θ ” se describe mediante la ecuación (4.7).

$$\theta = \frac{a}{a_m} \quad (4.7)$$

Donde,

- a es la cantidad de soluto adsorbida
- a_m es la capacidad de adsorción en monocapa

La cantidad adsorbida y la concentración están relacionadas con la ecuación del balance de masa que en condiciones de lote (Batch) se puede expresar mediante la ecuación (4.8), en donde se utiliza “ V ” para referirse al volumen de disolución y “ m ” para nombrar la masa de adsorbente.

$$\theta = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (4.8)$$

Como se puede observar, esta ecuación (4.8) se relaciona con la mostrada anteriormente en la ecuación (4.3). Comparando ambas se llega a la conclusión de que el parámetro “ θ ” es igual a “ q ”, es decir, a la capacidad de adsorción.

Tras este desarrollo la ecuación (4.6) y para condiciones de con una cobertura inicial de cero, se denomina a esta ecuación la ecuación cinética integrada de Langmuir. Esta se ha comparado con otros desarrollos que aplican mayor nivel de descripción y consideran otros factores pero atendiendo al número de parámetros con los que operan se hace más fácil que en surjan desviaciones experimentales del modelo. Por ello, se muestra más fácil la implementación de esta ecuación por su simplicidad matemática frente a otras en la práctica.

4.4.2.2 Ecuación cinética de Langmuir integrada generalizada

En este método los parámetros de cobertura de adsorción relativa y de concentración vienen determinadas por lo que se denomina la variable de progreso de adsorción (F), que se relaciona con los mismos mediante la ecuación (4.9).

$$F = \frac{C - C_0}{C_{eq} - C_0} = \frac{\theta - \theta_0}{\theta_{eq} - \theta_0} \quad (4.9)$$

“ F ” varía entre 0 y 1, siendo 0 en condiciones iniciales ($t = 0$) y 1 en condiciones de equilibrio ($t = \infty$). Se puede expresar también de la forma mostrada en las ecuaciones (4.10) y (4.11).

$$C = C_0 + F \cdot (C_{eq} - C_0) \quad (4.10)$$

$$\theta = \theta_0 + F \cdot (\theta_{eq} - \theta_0) \quad (4.11)$$

Aunque la relación entre la cobertura de adsorción relativa en el equilibrio (θ_{eq}) y la concentración de equilibrio (C_{eq}) no sea lineal, la ecuación (4.6) de la tasa de Langmuir es una ecuación polinómica de segundo orden con respecto a la concentración y la cobertura de adsorción o el progreso de adsorción (F). De todas formas como por definición se establece la tasa como 0 en el equilibrio por lo que se establece la ecuación (4.12), asegurando la compatibilidad con la ecuación cinética de Langmuir integrada (IKL).

$$\frac{dF}{dt} = A \cdot (1 - F)(1 - f_L \cdot F) \quad (4.12)$$

En esta fórmula se usa el factor de equilibrio por lotes (Batch) generalizado de Langmuir (f_L), que se determina mediante la ecuación (4.13). En condiciones de adsorción este factor es positivo y tiene un valor entre 0 y 1.

$$f_L = \frac{\theta_{eq} \cdot (\theta_{eq} - \theta_0) \cdot (C_{eq} - C_0)}{C_{eq} \cdot \theta_0 \cdot (1 - \theta_{eq}) - C_0 \cdot \theta_{eq} \cdot (1 - \theta_0)} \quad (4.13)$$

Integrando la ecuación (4.12) utilizando $f_L < 1$ se obtiene una fórmula de la misma forma que la IKL obtenida para el proceso de adsorción en superficies puras, es decir, $\theta_0 = 0$. El resultado del desarrollo se muestra mediante la ecuación (4.14).

$$F = \frac{1 - \exp(-k_L \cdot t)}{1 - f_L \cdot (-k_L \cdot t)} \quad (4.14)$$

Donde se utiliza el coeficiente de tasa (k_L) que se calcula mediante la ecuación (4.15). Este coeficiente siempre es positivo.

$$k_L = k_a \cdot \frac{C_0 \cdot \theta_{eq} \cdot (1 - \theta_{eq}) - C_{eq} \cdot (\theta_0 - \theta_{eq}^2)}{(\theta_{eq} - \theta_0) \cdot \theta_{eq}} \quad (4.15)$$

La variable de progreso de adsorción descrita mediante la ecuación (4.14) se sustituye en la ecuación (4.10) para dar lugar a la ecuación cinética de Langmuir integrada generalizada que se muestra en la ecuación (4.16).

$$C = C_0 + \frac{1 - \exp(-k_L \cdot t)}{1 - f_L \cdot (-k_L \cdot t)} \cdot (C_{eq} - C_0) \quad (4.16)$$

4.4.2.3 Parámetros para interpretación gráfica de cinéticas de adsorción

Además de las curvas cinéticas que representan las concentraciones de adsorbato en la disolución frente al tiempo también se pueden utilizar las relaciones entre otros parámetros para describir el proceso de adsorción. En aplicaciones prácticas es útil la utilización de los tiempos medios ($t_{1/2}$) para la comparación con otros materiales adsorbentes o adsorbatos. Los tiempos medios se definen como el tiempo al que se alcanza un valor de progreso de adsorción (F) igual a 0,5. Para su calcularlo se utiliza la ecuación (4.17), en la forma indicada en función del valor que tome f_L en la ecuación cinética de Langmuir integrada que se estudie.

$$t_{1/2} = \begin{cases} \ln(2 - f_L)/k_L & \text{si } f_L < 1 \\ 1/k_2 & \text{si } f_L = 1 \end{cases} \quad (4.17)$$

Además, son útiles las gráficas para comparación en donde se relaciona la concentración o adsorción frente al tiempo reducido (τ). Este tiempo reducido se puede calcular realizando el cociente entre el tiempo y el tiempo medio como se indica en la ecuación (4.18). También se puede realizar esta representación de forma logarítmica mediante $\ln(1 + \tau)$.

$$\tau = \frac{t}{t_{1/2}} \tag{ 4.18 }$$

Estas relaciones se comprueban que se ajustan a un proceso de adsorción mediante la utilización de la Figura 4.18, en la que se estiman las curvas que deberían seguir los procesos en función del valor de f_L . En ellas también se muestra las referentes al proceso de desorción, en los que f_L toma valores negativos entre 0 y -1.

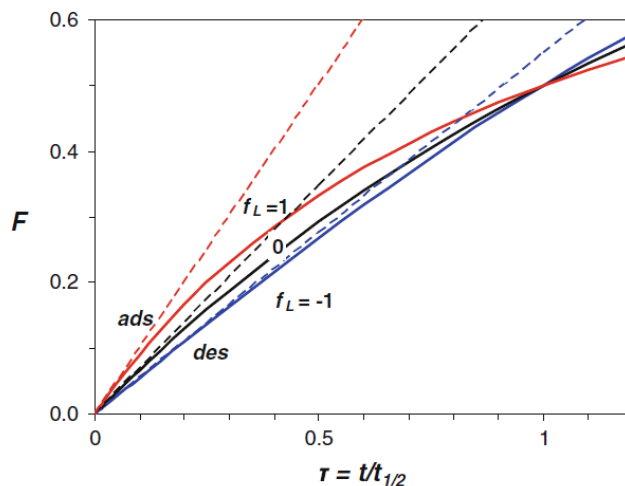


Figura 4.18. Progreso de adsorción/desorción, F, frente al tiempo reducido, τ , para ecuaciones gIKL. (Las líneas discontinuas corresponden los progresos iniciales).

Además, existe otra gráfica en donde se utiliza el tiempo compacto, que se obtiene mediante la relación $\tau/(1 + \tau)$, y que se representa también frente a la concentración o la adsorción. Estas gráficas se pueden comparar con las de la Figura 4.19, en donde se recogen las formas teóricas que deberían de tomar las representaciones del progreso de adsorción frente al tiempo compacto. Al igual que en el anterior caso también se muestran las curvas referentes al proceso de desorción pero la que es interesante en este caso es la de adsorción que se toma como una línea recta de pendiente igual a 1.

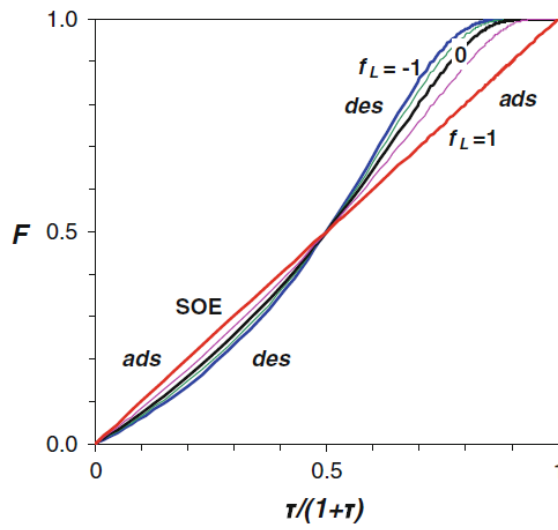


Figura 4.19. Progreso de adsorción/desorción, F , frente al tiempo compacto para ecuaciones gIKL.

5. Resultados

5.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL

Las características de esta agua residual bruta utilizada se determinan siguiendo los procedimientos descritos en los apartados anteriores. Los parámetros físico – químicos del agua residual bruta junto con los parámetros físico – químicos que se determinan con el agua residual filtrada mediante filtros de 0,45 μm recogen en la Tabla 5.1.

Los resultados que se pueden apreciar en la Tabla 5.1 muestran una DQO de 216,49 mg/L en el agua filtrada y unos sólidos suspendidos totales en concentración 13,33 mg/L. La concentración de sólidos es baja, lo que se corresponde con el reducido descenso de DQO tras la filtración respecto del agua residual bruta. Además, en los metales pesados se destaca una mayor concentración de hierro y níquel, con un valor de 14,92 y 21,12 mg/L respectivamente. Respecto a los aniones analizados se muestra una concentración alta de cloruros y sulfatos, destacando también una concentración de fluoruros de 36,92 mg/L, valor que tendrá relevancia a lo largo de esta investigación.

Tabla 5.1. Parámetros físico – químicos del agua residual de baterías de cok.

Parámetro	Valor
pH	7,62
Conductividad (mS/cm)	8,25
SST (mg/L)	13,33 \pm 8,33
DQO agua sin filtrar (mg/L)	236,64 \pm 9,93
DQO agua filtrada (mg/L)	216,49 \pm 4,06
Nitratos (mg/L)	12,17 \pm 0,84
Cloruros (mg/L)	1226,67 \pm 40,41
Amonio (mg/L)	1,09 \pm 0,05
Fe (mg/L)	14,92 \pm 4,40
Cu (mg/L)	0,90 \pm 0,44

Ni (mg/L)	21,12 ± 9,17
Zn (mg/L)	3,14 ± 0,15
Cr (mg/L)	< 0,044
Mn (mg/L)	< 0,24
Pb (mg/L)	5,58 ± 0,62
Cd (mg/L)	2,21 ± 0,11
Fl ⁻ (mg/L)	36,92 ± 1,91
Cl ⁻ (mg/L)	1506,45 ± 39,10
NO ₂ ⁻ (mg/L)	13,94 ± 0,25
NO ₃ ⁻ (mg/L)	70,18 ± 1,10
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1093,58 ± 21,52
Br ⁻ (mg/L)	15,60 ± 0,98

En la Figura 5.1 se muestra el cromatograma resultante de la introducción de una muestra diluida 1 a 10 de agua residual filtrada en 0,45 µm en el cromatógrafo de la forma descrita en el procedimiento experimental y que da lugar a las concentraciones de los aniones presentes la misma.

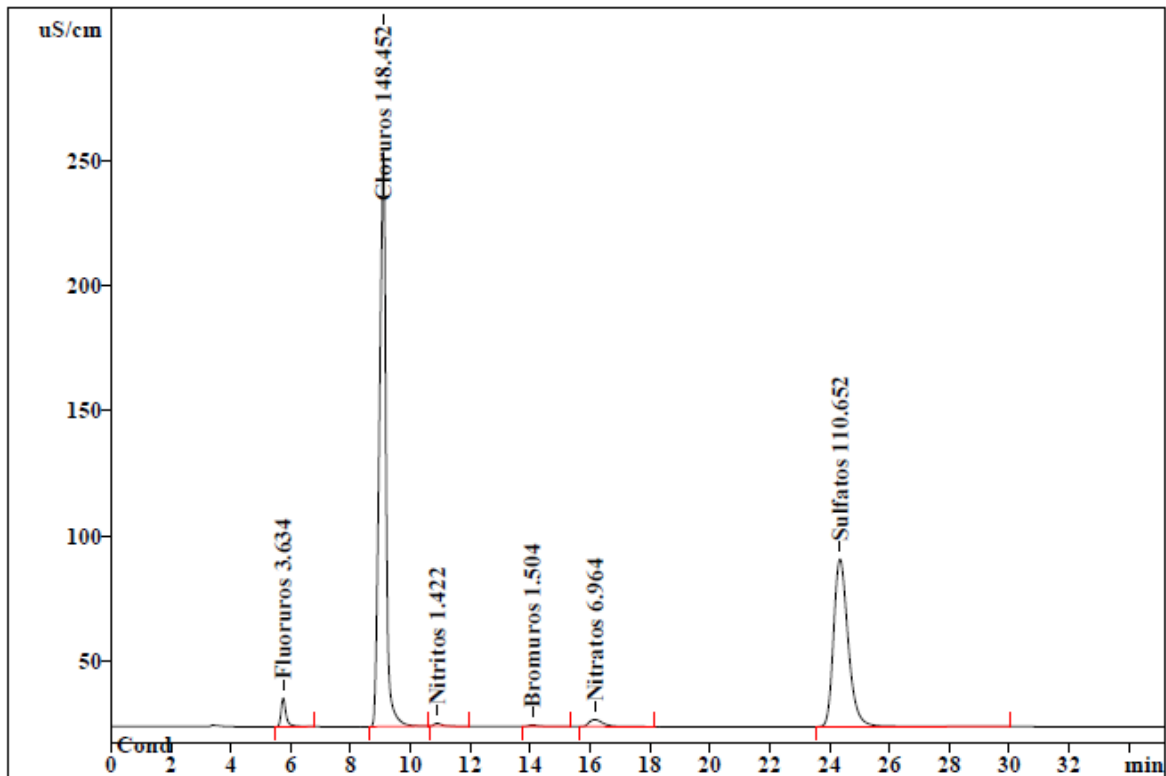


Figura 5.1. Cromatograma agua residual de baterías de cok diluida 1 a 10 y filtrada por 0,45 µm.

5.2 ENSAYOS PRELIMINARES

Como se comenta en apartados anteriores se realizan estos ensayos para conocer las condiciones en las que se desarrolla mejor el proceso de adsorción. A partir de ellos se determina la concentración, el tamaño de escoria y el pH al que se va a trabajar en los próximos ensayos que se realicen.

- Ensayo con escoria en concentración 50 g/L y tamaño entre 2 y 5 mm.

Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 5.2. Este ensayo se toma como inicial por lo que el resto se desarrollan y comparan a partir de estos resultados.

Tabla 5.2. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria de tamaño 2 – 5 mm.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	192,79 ± 5,11
Fluoruros (mg/L)	40,90 ± 0,58
Cloruros (mg/L)	1724,40 ± 20,00

Nitritos (mg/L)	12,41 ± 9,00
Bromuros (mg/L)	11,96 ± 9,88
Nitratos (mg/L)	382,14 ± 7,22
Sulfatos (mg/L)	1360,65 ± 20,27

Como se puede comprobar la concentración de fluoruros al final del ensayo aumenta respecto a la concentración inicial del agua residual. Sin embargo, la DQO desciende por lo que se puede considerar que el proceso de adsorción puede ser válido si se encuentran unas condiciones adecuadas. Debido a ello se cambia el tamaño de la escoria.

- Ensayo con escoria en concentración 50 g/L y tamaño entre 1 y 2 mm.

En este ensayo se obtienen los resultados que se recogen en la Tabla 5.3. Se comparan con los anteriores para evaluar si el cambio de tamaño de la escoria beneficia el proceso.

Tabla 5.3. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria de tamaño 1 – 2 mm.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	238,46 ± 36,86
Fluoruros (mg/L)	33,48 ± 1,34
Cloruros (mg/L)	1546,36 ± 72,41
Nitritos (mg/L)	< LD
Bromuros (mg/L)	13,40 ± 0,30
Nitratos (mg/L)	84,16 ± 0,67
Sulfatos (mg/L)	1094,96 ± 65,15

Los resultados de la Tabla 5.3 muestran el descenso en la concentración de fluoruros, así como de otros componentes como cloruros, nitritos o nitratos. La reducción de DQO que se producía en el anterior ensayo no se produce en este caso.

- Ensayo con escoria en concentración 50 g/L, tamaño entre 1 y 2 mm y pH 4.

El ensayo realizado para comprobar el pH ácido afecta en el proceso de adsorción muestra los resultados de la Tabla 5.4. Adicionalmente en este ensayo se realiza un análisis para la

determinación de la concentración de zinc como representación de los metales pesados. Esto es debido al aumento de la solubilidad de los metales en agua en medio ácido.

Tabla 5.4. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L, pH 4 y escoria de tamaño 1 – 2 mm.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	225,90 ± 8,06
Fluoruros (mg/L)	28,04 ± 0,17
Cloruros (mg/L)	2238,58 ± 47,86
Nitritos (mg/L)	3,82 ± 0,39
Bromuros (mg/L)	10,30 ± 1,97
Nitratos (mg/L)	70,49 ± 1,62
Sulfatos (mg/L)	1012,92 ± 0,04
Zn (mg/L)	18,16 ± 0,92

Como se puede apreciar en los resultados se obtiene un descenso ligero respecto a la concentración de fluoruros y DQO. No ocurre lo mismo con los metales que muestran una mayor concentración en el agua, lo cual es lógico por operar a pH ácido, pero no desde el punto de vista de la adsorción ya que indica que el adsorbato puede no ser válido para descender la concentración de metales pesados.

La comparación de todos los resultados expone que la operación de adsorción se desarrolla mejor cuando el adsorbato tiene un tamaño entre 1 y 2 mm. Esto se debe a que aumenta la superficie específica y por tanto aumenta la capacidad de adsorción. Debido a esto se toma la decisión de operar con estos tamaños en los próximos ensayos. Además, se procede a trabajar con agua de baterías de cok filtrada en 0,45 μm sin alterar de ninguna manera su pH. Esta decisión es consecuencia de observar los resultados y comprobar que la variación es baja a la hora de adsorber fluoruros o DQO y además es nula para metales pesados.

5.3 ENSAYOS DE ACTIVACIÓN

Para determinar la mejor forma de activación del residuo se comparan los resultados obtenidos en los ensayos realizados con diferentes formas de activar la escoria. A continuación se muestran los resultados y se define la manera con la que se consigue mayor capacidad de adsorción.

5.3.1 Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 550 °C

Los resultados del ensayo en el que la escoria se activa mediante calcinación a 550 °C en una mufla para eliminar sustancias volátiles y reestructurar la superficie del adsorbente se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada por calcinación 550 °C.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	147,35 ± 9,58
Fluoruros (mg/L)	26,71 ± 0,49
Cloruros (mg/L)	1280,19 ± 21,13
Nitritos (mg/L)	< LD
Bromuros (mg/L)	10,62 ± 0,12
Nitratos (mg/L)	70,55 ± 1,07
Sulfatos (mg/L)	941,51 ± 12,34

En este ensayo se aprecia como aparece mayor porosidad, lo que se refleja en un aumento de adsorción y por tanto menor concentración tanto de DQO como de fluoruros en el agua residual en el equilibrio.

5.3.2 Resultado de ensayo con activación mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M

La prueba realizada con escoria activada mediante activación química con una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % muestra los resultados de la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	183,84 ± 5,42
Fluoruros (mg/L)	20,72 ± 1,48
Cloruros (mg/L)	1427,55 ± 20,08
Nitritos (mg/L)	< LD

Bromuros (mg/L)	10,05 ± 0,68
Nitratos (mg/L)	74,60 ± 11,41
Sulfatos (mg/L)	894,61 ± 3,45

En la Tabla 5.6 se puede apreciar como desciende principalmente la concentración de fluoruros debido a la activación química, ya que esta aporta especificidad al adsorbente para el proceso. Esto indica que el reactivo seleccionado para la reducción de fluoruros es el indicado y presenta buenos resultados.

5.3.3 Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 550 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M
 Mediante este experimento se combinan ambos métodos de activación con el fin de ampliar la porosidad del adsorbente, generar mayor superficie específica y dar al material mayor especificidad respecto a ciertos contaminantes. En la Tabla 5.7 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5.7. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 550 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	173,50 ± 6,50
Fluoruros (mg/L)	20,35 ± 0,41
Cloruros (mg/L)	1427,32 ± 25,87
Nitritos (mg/L)	< LD
Bromuros (mg/L)	10,20 ± 0,28
Nitratos (mg/L)	67,42 ± 0,97
Sulfatos (mg/L)	887,03 ± 14,44

Se puede comprobar el descenso en los parámetros de DQO y fluoruros al realizar las dos activaciones sobre la escoria de horno alto. Esto beneficia en gran medida el proceso de adsorción y da pie a realizar más investigaciones para encontrar formas de activación que resulten igual o tan beneficiosas como esta combinación.

5.3.4 Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M

Con este ensayo en el que se realiza activación física mediante calcinación a una mayor temperatura y activación química con una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % se busca aumentar el descenso de las concentraciones de contaminantes debido a un aumento de la adsorción generado por la mayor porosidad generada en la activación a 800 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	137,37 ± 4,81
Fluoruros (mg/L)	24,34 ± 0,24
Cloruros (mg/L)	1792,30 ± 4,56
Nitritos (mg/L)	0,001 ± 0,01
Bromuros (mg/L)	13,07 ± 1,28
Nitratos (mg/L)	187,73 ± 1,94
Sulfatos (mg/L)	1109,49 ± 3,69

Se puede apreciar que los resultados no son positivos con respecto al descenso de la concentración de fluoruros, aunque no se alejan excesivamente de la concentración que se alcanza con el mejor de los métodos estudiados. Sin embargo, mejora notablemente la DQO lo que confirma que el aumento de temperatura en el proceso de activación física repercute en la adsorción.

Una vez conocidos todos los resultados de las combinaciones propuestas se determina que la activación física se debe realizar a 800 °C para obtener unos buenos resultados que afectan principalmente a la reducción de DQO. Respecto a la activación química, se confirma que la especificidad respecto a los fluoruros de la disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % es buena y puede servir su utilización en la activación química para contribuir a su reducción. Los siguientes ensayos se centran en el aumento de la concentración de la disolución de aluminio con el fin de potenciar la activación química y que la reducción de este contaminante sea

mayor. Se prueban diferentes concentraciones en orden ascendente con el fin de comprobar cuál de ellas proporciona una concentración de equilibrio aceptable de cada uno de los compuestos.

5.3.5 Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,2M

El primero de los experimentos que se realiza es el aumento de la concentración de la disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % hasta 0,2M. Esto significa el doble de concentración de la que se utilizaba en ensayos anteriores. Los resultados se recogen en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,2M.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	172,37 ± 5,03
Fluoruros (mg/L)	11,83 ± 0,16
Cloruros (mg/L)	1881,28 ± 15,84
Nitritos (mg/L)	1,52 ± 1,34
Bromuros (mg/L)	10,51 ± 0,70
Nitratos (mg/L)	210,70 ± 1,50
Sulfatos (mg/L)	1018,18 ± 6,93

Como se esperaba, el resultado que muestra este ensayo recoge que la adsorción de fluoruros aumenta conforme a la concentración de la disolución utilizada en la activación química. La concentración se reduce en casi un 68% lo que es un buen resultado de cara al resto de ensayos al ser la concentración más baja de los que se prueban esta vez. Si bien es cierto que la DQO no se reduce tanto como en ensayos anteriores, su resultado no se considera excesivamente malo y se tiene en cuenta su evolución en siguientes experimentos.

5.3.6 Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,3M

Volviendo a aumentar la concentración de la disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % utilizada en la activación hasta 0,3M se obtienen los resultados de la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,3M.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	122,49 ± 6,57
Fluoruros (mg/L)	5,21 ± 0,46
Cloruros (mg/L)	2333,68 ± 11,09
Nitritos (mg/L)	< LD
Bromuros (mg/L)	12,51 ± 0,10
Nitratos (mg/L)	188,62 ± 0,49
Sulfatos (mg/L)	1147,74 ± 2,38

Como se aprecia en la Tabla 5.10 los parámetros que principalmente se están teniendo en cuenta (DQO y fluoruros) se reducen considerablemente respecto a sus concentraciones iniciales en el agua de baterías de cok con el que se trabaja, además de respecto a ensayos anteriores. Se considera que ya nos encontramos con unos resultados que proporcionan reducciones superiores al 85% de fluoruros y a 43% en DQO por lo que el adsorbente activado de esta forma tiene buenas capacidades de adsorción.

5.3.7 Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,4M

Los resultados del ensayo de equilibrio utilizando escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,4M se recogen en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,4M.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	113,69 ± 8,03
Fluoruros (mg/L)	5,78 ± 0,16
Cloruros (mg/L)	2487,52 ± 12,65

Nitritos (mg/L)	< LD
Bromuros (mg/L)	12,68 ± 0,07
Nitratos (mg/L)	186,50 ± 0,55
Sulfatos (mg/L)	1167,04 ± 4,37

Se comprueba que las concentraciones de contaminantes no descienden respecto a los obtenidos en la prueba con una concentración de 0,3M. Continúa mostrando una capacidad bastante alta de adsorción en DQO y fluoruros como se pretende conseguir.

5.3.8 Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,5M

Por último, el ensayo realizado con escoria activada mediante la disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,5M presenta los resultados que se muestran en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Resultados ensayo de equilibrio 50 g/L y escoria activada mediante calcinación a 800 °C y una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,5M.

Parámetro	Valor
DQO (mg/L)	123,03 ± 6,01
Fluoruros (mg/L)	3,40 ± 0,20
Cloruros (mg/L)	2635,85 ± 23,53
Nitritos (mg/L)	< LD
Bromuros (mg/L)	12,33 ± 0,33
Nitratos (mg/L)	185,81 ± 2,08
Sulfatos (mg/L)	1169,15 ± 675,05

Se puede comprobar que la concentración de fluoruros desciende respecto a los anteriores y la concentración de DQO se mantiene con una reducción de más de 43%. Con estos resultados se determina que la mejor de las activaciones se realiza de esta forma por lo que se establece que para la realización de las cinéticas se activa la escoria mediante calcinación de 800 °C y con la

disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % con una concentración de 0,5M.

5.4 ENSAYOS CINÉTICOS

En este apartado se recogen los resultados que se obtienen de los ensayos cinéticos mostrando la variación de la concentración de fluoruros con el tiempo. Para cada uno de los ensayos realizados se trata de ajustar la ecuación cinética de Langmuir integrada generalizada a los resultados obtenidos, dando lugar a los parámetros que la definen. Este ajuste se realiza mediante el método de mínimos cuadrados con la ayuda de la función *solver* del software Excel. A partir de los valores de “ k_L ” y “ f_L ” calculados se puede calcular la variable de progreso de adsorción (F), el tiempo medio ($t_{1/2}$) y el tiempo reducido (τ) que serán variables utilizadas en la interpretación de los datos obtenidos.

5.4.1 Resultados cinética 15 g/L

En la Tabla 5.13 se muestra la variación de la concentración de fluoruros con el tiempo que se representa además en la Figura 5.2. Se incluye en la representación la aproximación de la gIKL calculada mediante la ecuación (4.16).

Tabla 5.13. Datos experimentales ensayo cinética 15 g/L.

t (min)	c (mg/L)
0	39,40
1	32,03
2	30,20
4	25,28
6	24,93
8	26,46
10	23,19
12	24,09
15	23,51
20	20,49
30	21,40
45	21,63
60	19,85

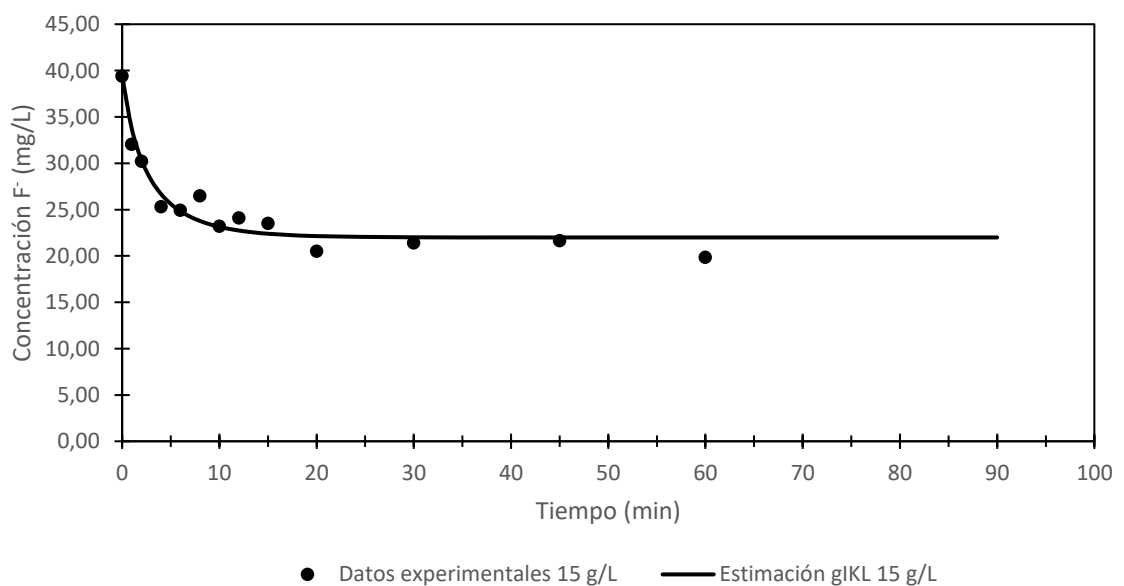


Figura 5.2. Representación gráfica cinética 15 g/L.

5.4.2 Resultados cinética 20 g/L

Los resultados del ensayo de cinética para la concentración de escoria de 20 g/L se muestran en la Tabla 5.14. Se trazan la curva experimental y teórica aproximada en la Figura 5.3 mediante la relación de las concentraciones de fluoruros frente al tiempo.

Tabla 5.14. Datos experimentales ensayo cinética 20 g/L.

t (min)	c (mg/L)
0	39,40
1	28,24
2	25,07
4	22,66
6	20,91
8	19,34
10	18,82
12	18,23
15	18,11
30	18,03
45	18,15
60	17,66
90	17,79

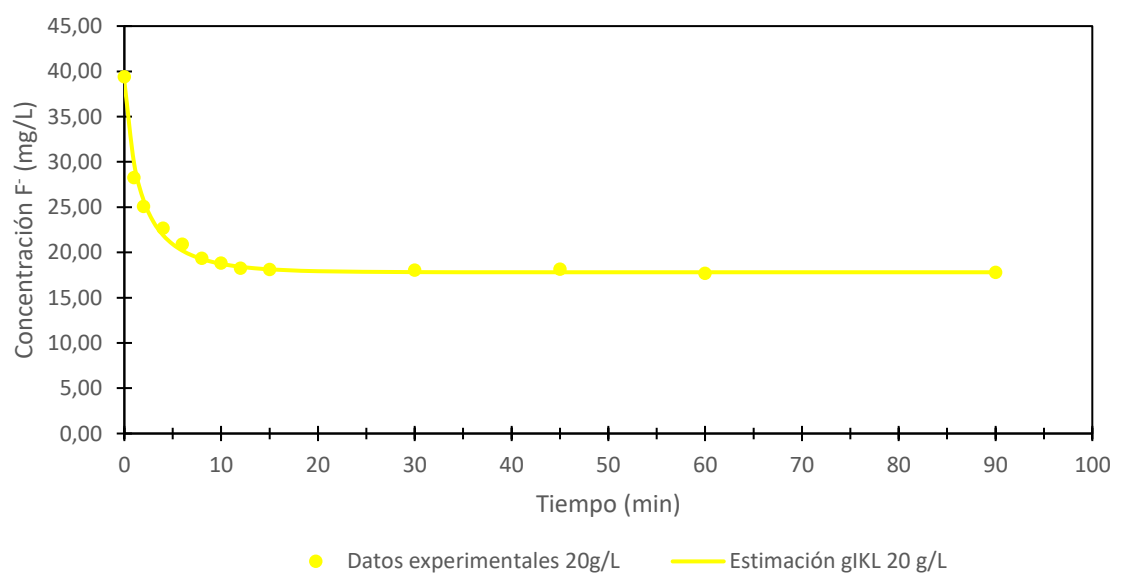


Figura 5.3. Representación gráfica cinética 20 g/L.

5.4.3 Resultados cinética 30 g/L

Los datos de concentración en cada uno de los tiempos a los que se toman muestras se recogen en la Tabla 5.15. Estos mismos datos se representan en la Figura 5.4 junto con la curva aproximada fruto de la aplicación de la ecuación cinética de Langmuir integrada generalizada tras la aplicación del método de mínimos cuadrados.

Tabla 5.15. Datos experimentales ensayo cinética 30 g/L.

t (min)	c (mg/L)
0	34,61
1	17,90
2	15,08
4	12,32
6	12,07
8	10,47
10	10,07
12	9,44
15	9,44
20	9,13
30	8,82
45	8,55
60	8,60

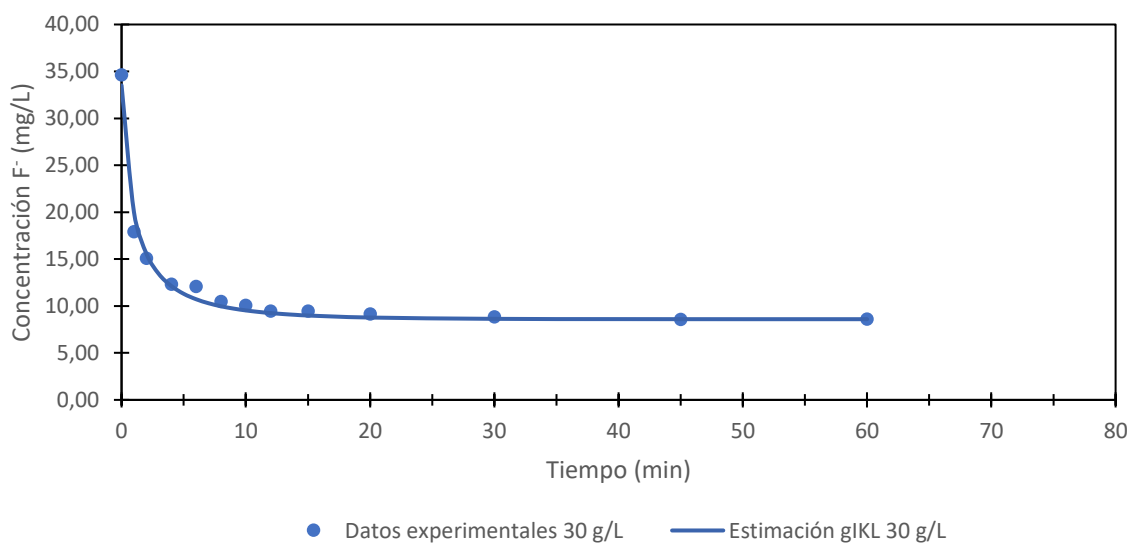


Figura 5.4. Representación gráfica cinética 30 g/L.

5.4.4 Resultados cinética 40 g/L

Los resultados de las muestras recogidas en el tiempo que definen la cinética de 40 g/L de escoria se recogen en la Tabla 5.16. A partir de los mismos se genera la Figura 5.5, en donde también se recoge la curva que define la ecuación cinética de Langmuir integrada generalizada en este caso.

Tabla 5.16. Datos experimentales ensayo cinética 40 g/L.

t (min)	c (mg/L)
0	34,61
1	25,00
2	17,94
4	11,75
6	9,88
8	9,37
10	8,73
12	8,81
15	7,98
20	8,18
30	7,5
45	7,13
60	7,39
90	7,16

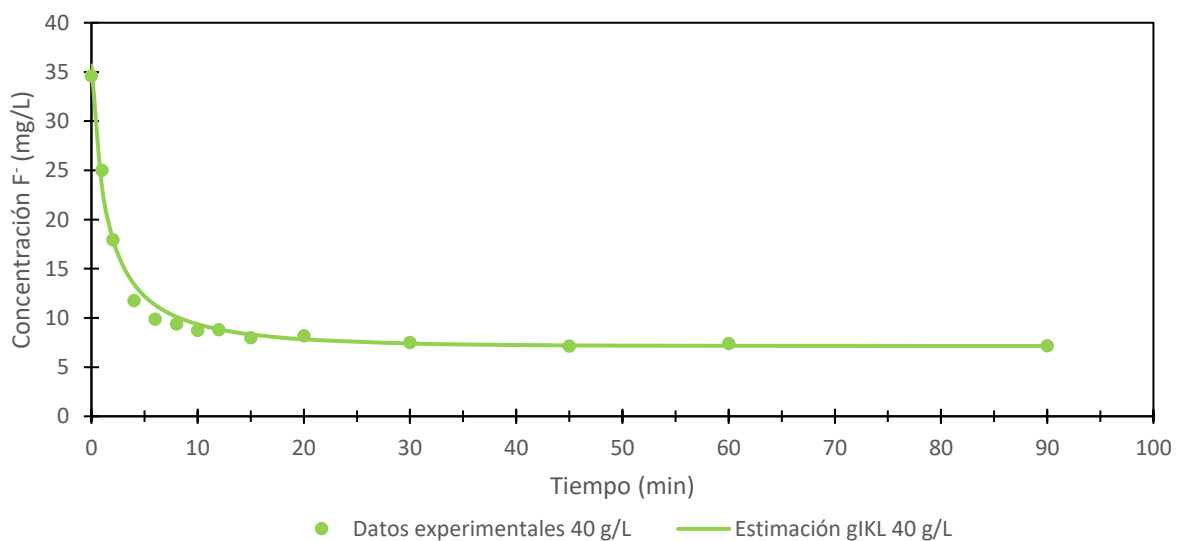


Figura 5.5. Representación gráfica cinética 40 g/L.

5.4.5 Resultados cinética 50 g/L

En la Tabla 5.17 se muestran los resultados de la cinética de la concentración de escoria de 50 g/L. Se representa además en la Figura 5.6 dichos resultados y una curva derivada de ellos mediante el método de mínimos cuadrados siguiendo la ecuación (4.16).

Tabla 5.17. Datos experimentales ensayo cinética 50 g/L.

t (min)	c (mg/L)
0	40,46
1	14,70
2	10,88
3	9,33
4	8,26
5	7,63
6	7,89
8	7,31
10	7,18
12	6,55
15	6,38
20	6,37
30	6,24

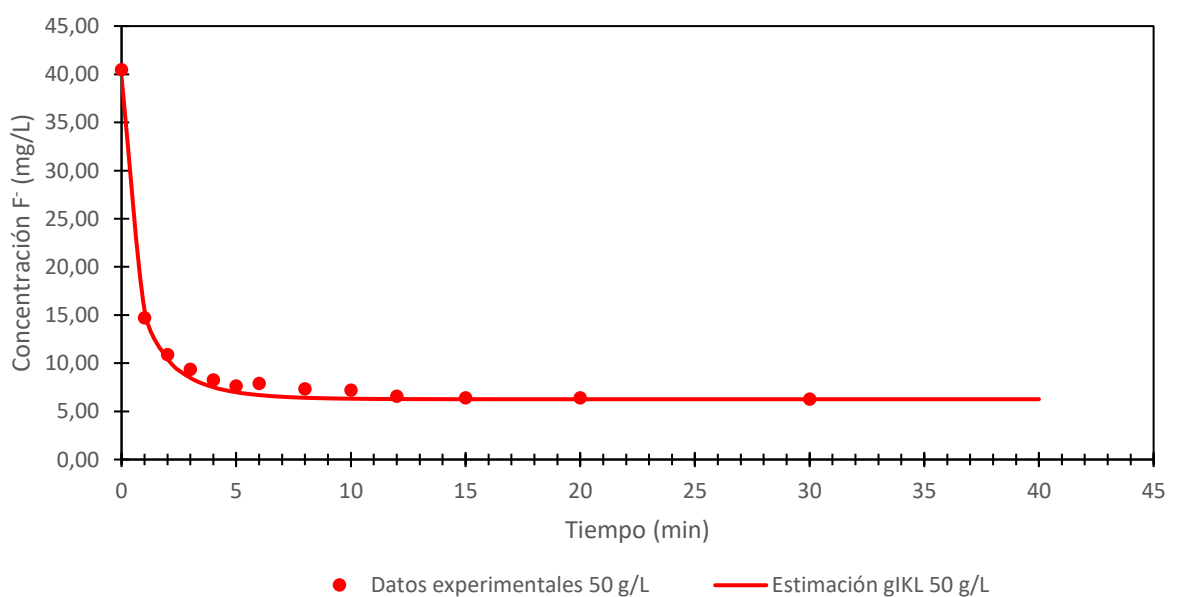


Figura 5.6. Representación gráfica cinética 50 g/L.

Como se puede observar, en cada ensayo se va aumentando la concentración de escoria en el agua y por tanto se va reduciendo la concentración de equilibrio a la que se llega en cada uno de ellos. Además, por lo general, la velocidad con la que se alcanza dicha concentración va disminuyendo al aumentar la cantidad de escoria introducida lo que proporciona una ventaja al obtenerse mejores resultados en tiempos menores.

5.5 ESTUDIO DATOS EXPERIMENTALES

5.5.1 Ensayos cinéticos

Con los datos obtenidos experimentalmente se estiman las ecuaciones de Langmuir integrada de cada uno de los ensayos. Para ello se utiliza el método de mínimos cuadrados, que reduce el error derivado de las desviaciones de cada uno de los puntos de la curva respecto de los experimentales. Con ello se consigue generar curvas teóricas que se asemejen lo máximo posible a los resultados experimentales alcanzados. Estas curvas vienen generadas por la ecuación (4.16) por lo que se definen por los coeficientes “ k_L ” y “ f_L ”. Mediante la Tabla 5.18 se muestra su valor para cada uno de los ensayos, así como el valor de la concentración de equilibrio, los coeficientes de determinación para el ajuste de cada curva a los datos experimentales y los tiempos medios calculados en cada una de las situaciones.

Tabla 5.18. Coeficientes de ecuación cinética de Langmuir integrada para cada concentración de escoria.

Parámetros	Concentración escoria (g/L)				
	15	20	30	40	50
C_{eq} (mg/L)	21,99	17,81	8,60	7,15	6,26
k_L	0,200	0,200	0,150	0,090	0,500
f_L	0,550	0,704	0,863	0,877	0,751
R^2	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$t_{1/2}$	1,858	1,295	0,852	1,286	0,444

Se puede apreciar lo comentado anteriormente respecto al descenso de concentración y de tiempo, en este caso tiempo medio, con el aumento de concentración de escoria en los ensayos. Además, se comprueba como el ajuste de las curvas representado por los coeficientes de determinación es

máximo, lo que indicaría la buena relación entre las experimentales y las calculadas mediante la ecuación de Langmuir integrada. Mediante la Figura 5.7 se muestran todas las curvas generadas para así poder compararlas.

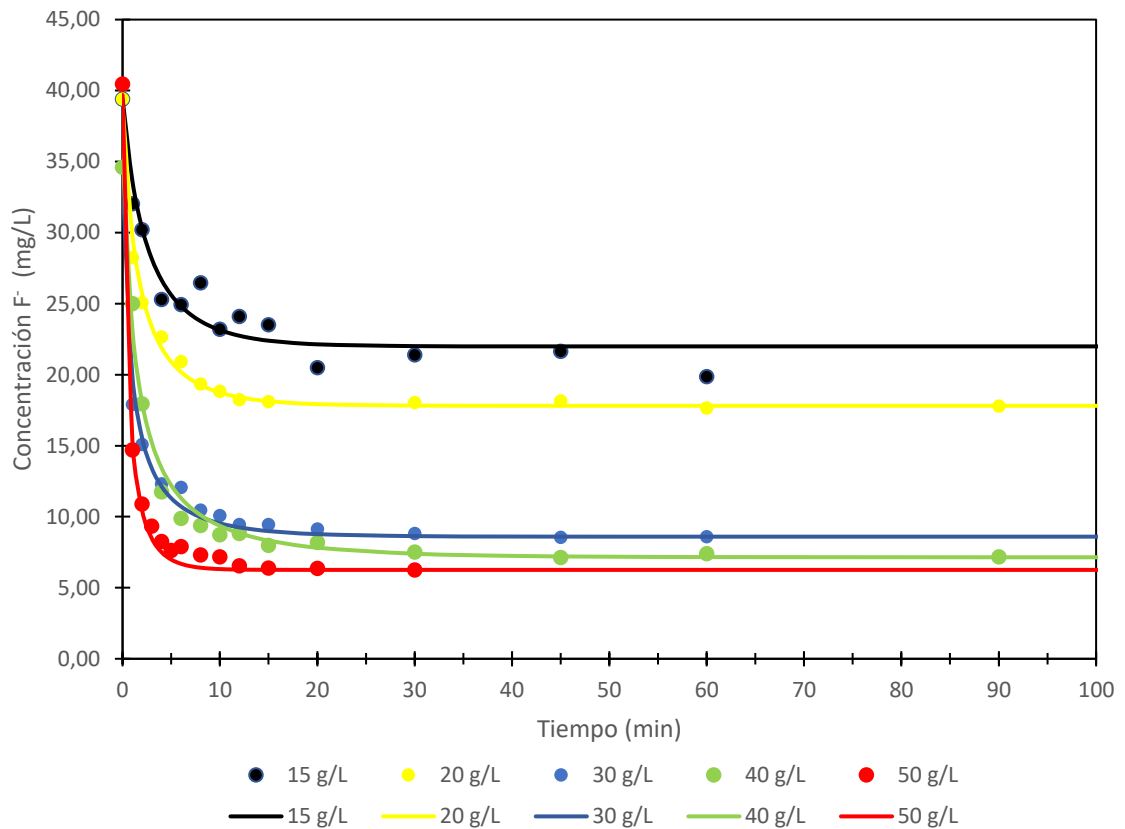


Figura 5.7. Representaciones gráficas de resultados de ensayos cinéticos.

En la Figura 5.7 se puede comprobar gráficamente el descenso progresivo de la concentración de equilibrio en cada uno de los ensayos realizados, corroborando una bajada más pronunciada a altas concentraciones de escoria. Esto produce que los tiempos en los que se alcanzan las concentraciones de equilibrio tiendan a ser menores aunque la cantidad de adsorbato que se adsorbe hasta llegar al equilibrio sea mayor.

Como se comenta anteriormente, se puede comprobar el proceso de adsorción mediante la representación del progreso de adsorción frente al tiempo reducido o al tiempo compacto. Para ello se calculan ambos para todos los ensayos mediante las fórmulas descritas en anteriores apartados. Mediante las Figura 5.8 y Figura 5.9 se representa el progreso de adsorción frente al tiempo reducido y al tiempo compacto respectivamente.

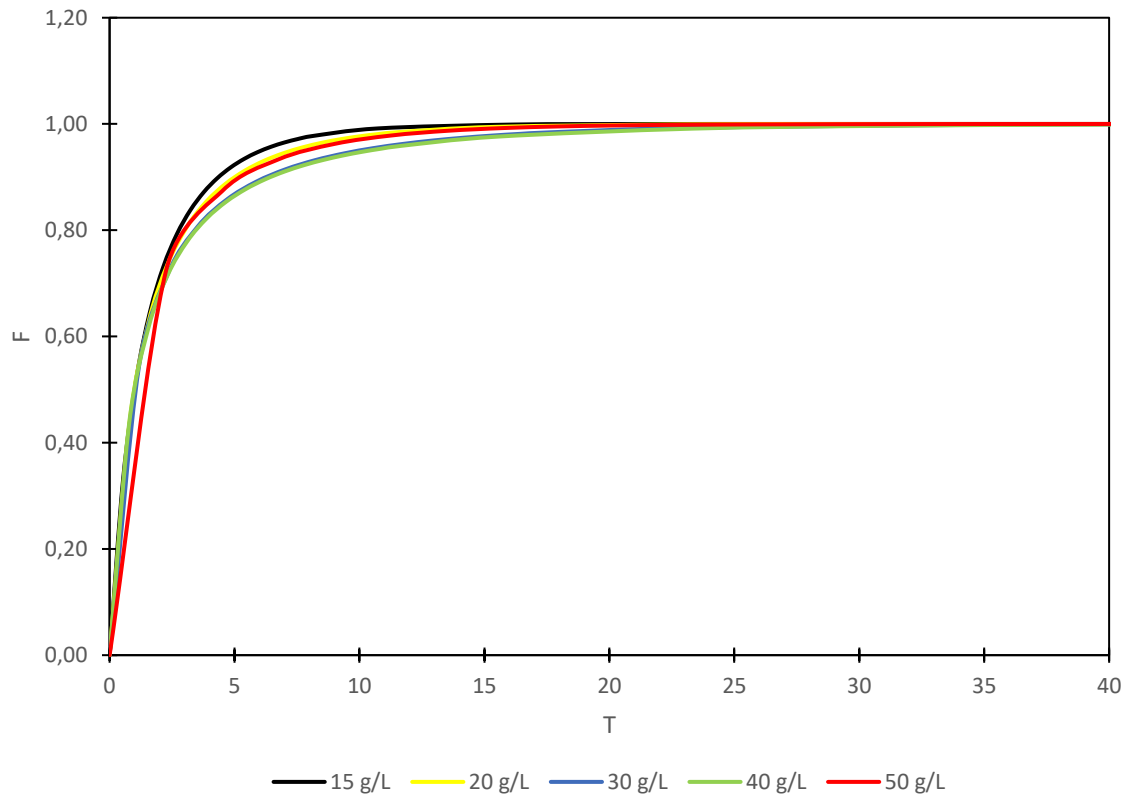


Figura 5.8. Representación gráfica del progreso de adsorción frente al tiempo reducido para todos los ensayos cinéticos.

Comparando las curvas representadas en la Figura 5.8 con las teóricas mostradas en la Figura 4.18 se confirma un proceso de adsorción, una teoría que se corrobora además con el hecho de tener un factor de equilibrio por lotes (Batch) generalizado de Langmuir (f_L) positivo en todos los ensayos.

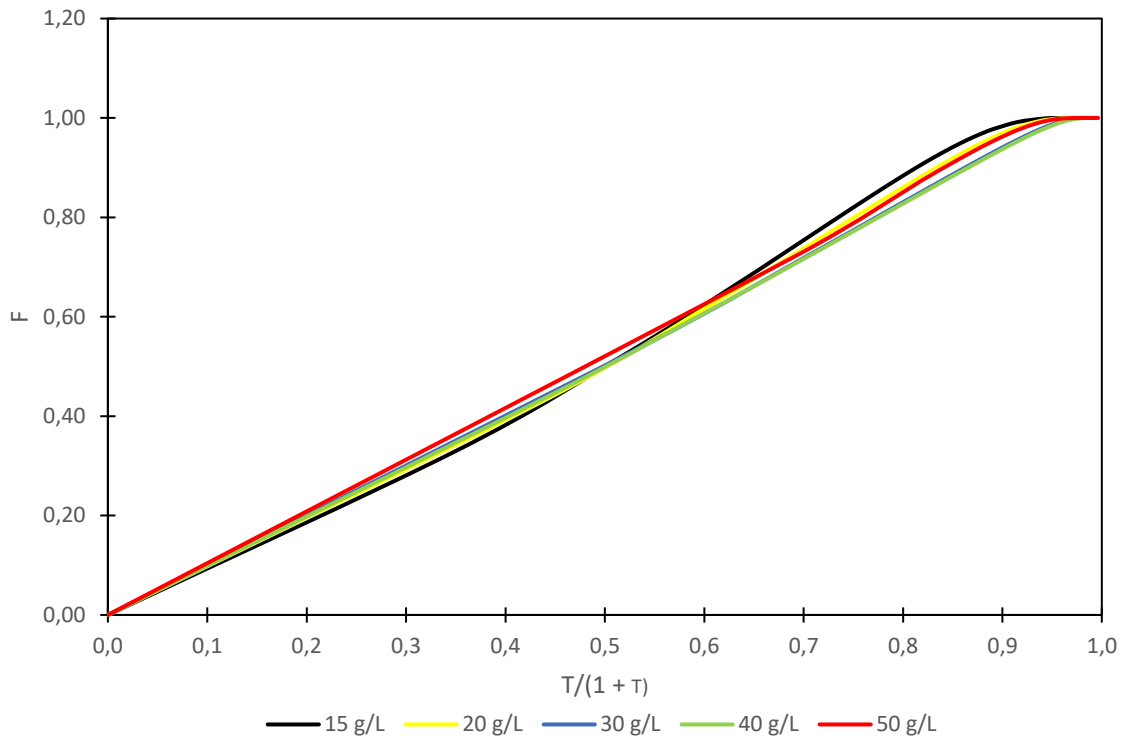


Figura 5.9. Representación gráfica del progreso de adsorción frente al tiempo compacto para todos los ensayos cinéticos.

Respecto de la Figura 5.9 se puede destacar la similitud de las curvas generadas a una recta de pendiente igual a 1 en su mayoría, tal y como se representa el proceso de adsorción de este tipo de representaciones y así muestra la Figura 4.19. Cabe destacar ciertas desviaciones, sobre todo a bajas concentraciones de escoria, indicando que el proceso se desarrolla mejor a altas concentraciones de escoria en el agua residual. La mayoría de las curvas representadas para los ensayos muestran un ligero descenso de la pendiente, probablemente debido a que el proceso no es perfecto, que se representaría con $f_L = 1$, sino que se obtienen factores de equilibrio por lotes (Batch) generalizado de Langmuir algo menores.

5.5.2 Isoterma de adsorción

Para determinar la isoterma de Langmuir y por tanto los parámetros que la definen son necesarios los valores de concentración de equilibrio de cada uno de los ensayos realizados, así como la capacidad de adsorción de la resina en cada uno de ellos determinada mediante la ecuación (4.3), para la cual se necesitan también la concentración inicial de fluoruros en el agua residual de cada ensayo. Los valores de estos datos se recogen en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19. Concentraciones inicial y final, y capacidad de escoria en cada ensayo cinético.

C_{escoria} (g/L)	C₀ (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q (mg/g)
15	39,40	21,99	1,16
20	39,40	17,81	1,08
30	34,61	8,60	0,87
40	34,61	7,15	0,69
50	40,46	6,26	0,68

Para el cálculo de los parámetros que definen la isoterma de Langmuir se muestran los puntos experimentales y se traza una curva que se corresponda con la forma de la ecuación (4.4), utilizando el método de mínimos cuadrados en el que se modifican las variables “ k_L ” y “ Q ” para que el coeficiente de determinación sea lo más alto posible, garantizando así una buena aproximación entre la curva generada y los puntos experimentales. Gracias a ello se genera la Figura 5.10, en donde se representa la isoterma de Langmuir calculada y los puntos obtenidos en los ensayos. Los parámetros de la isoterma representada son los mostrados en la Tabla 5.20, en donde se recoge también el valor de R^2 .

Tabla 5.20. Parámetros de isoterma de Langmuir.

Parámetro	Valor
Q	1,613
k_L	0,110
R^2	1,0000

De acuerdo con estos valores, la isoterma de Langmuir toma la forma que se recoge en la ecuación (5.1), mediante la que se puede calcular la capacidad que se obtendrá al realizar un ensayo a una concentración diferente a las estudiadas en ese rango.

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{1,613 \cdot 0,11 \cdot C_{eq}}{1 + 0,11 \cdot C_{eq}} \quad (5.1)$$

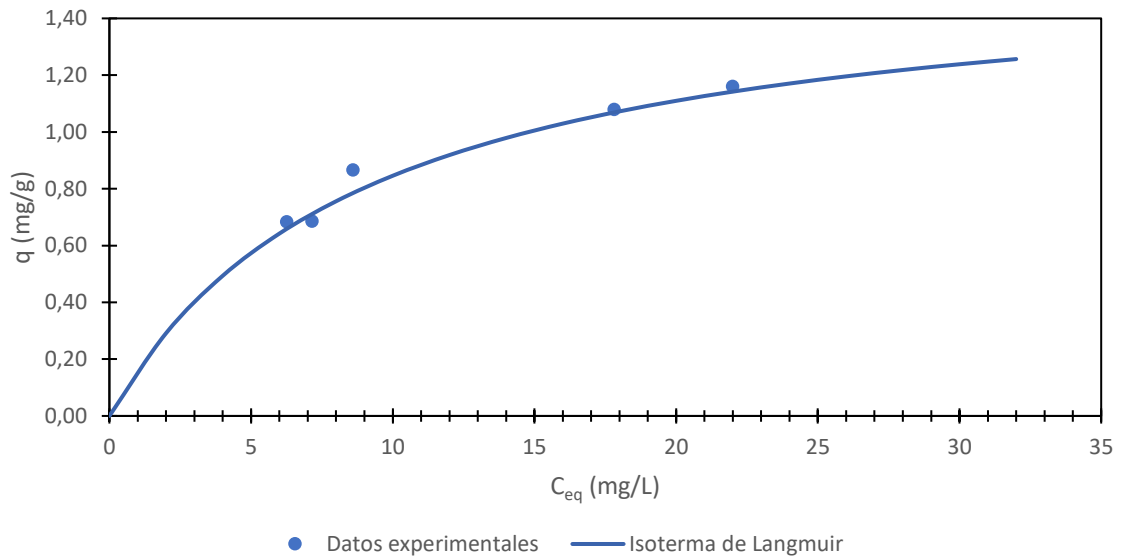


Figura 5.10. Representación gráfica de la isoterma de Langmuir.

Como se comprueba en la Figura 5.10, el proceso de adsorción que se produce durante esta investigación es un proceso de adsorción favorable que produce una isoterma de tipo “L” de acuerdo con lo demostrado en apartados anteriores. Esto nos indica que según aumenta la concentración de fluoruros en la fase líquida la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Este fenómeno se produce debido a que la atracción intermolecular entre la escoria y el adsorbato es fuerte, probablemente provocada por la activación química con disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % que se realiza.

6. Conclusiones

Tras la realización de los ensayos iniciales y de activación en donde se comprueba la validez de la escoria de horno alto como adsorbente, a la vista de los resultados se concluye que al llevar a cabo una activación física seguida de una activación química, el residuo sirve como adsorbente y reduce la concentración de ciertos contaminantes en las aguas de coquerías, como pueden ser DQO y fluoruros. Se puede comprobar que la utilización de escoria activada mediante un solo método puede ser válida y se obtienen buenos resultados para ciertos contaminantes, aunque no se consigue la reducción de varios de ellos simultáneamente como cuando se utiliza la activación completa. Del mismo modo, se determina una relación proporcional entre la concentración de la disolución de aluminio empleada para la activación química de la escoria en un rango entre 0,1M y 0,5M y la cantidad de contaminante adsorbido sobre la superficie del residuo, concluyendo que el mejor de los resultados es alcanzado utilizando escoria calcinada a 800 °C y activada mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % 0,5M, mostrando los resultados descritos en la Tabla 5.12 al alcanzar el equilibrio.

Utilizando la ecuación cinética de Langmuir integrada generalizada se estudia el desarrollo cinético de los ensayos con diferentes concentraciones de escoria en el agua residual. Observando las gráficas de cada uno de ellos se concluye que las tendencias seguidas son similares y los ajustes a las curvas teóricas son correctos hasta llegar a las concentraciones de equilibrio de cada ensayo para poder determinar la capacidad de la escoria en cada uno de los casos. La comprobación de estas suposiciones del proceso de adsorción viene confirmada por los parámetros de la ecuación de Langmuir integrada generalizada y sus valores en los ensayos. Como se propone en la teoría de los procesos de adsorción, el coeficiente de velocidad (k_L) es positivo y el factor de equilibrio por lotes (Batch) generalizado de Langmuir se encuentra entre 0 y 1, estando más próximo a 1, que es el valor que tomaría la adsorción en un proceso perfecto.

El estudio de las isothermas realizado mediante la ecuación de Langmuir muestra una isoterma favorable que se ajusta a una isoterma de Langmuir con los valores recogidos en la Tabla 5.20 y que tiene la forma mostrada en la ecuación (5.1).

En resumen y como conclusión general, la escoria de horno alto cumple las condiciones para ser utilizada como adsorbente del agua de coquerías. No obstante, es necesario un proceso de

activación del residuo para la obtención de unos resultados aceptables de cara a la reducción de la concentración de contaminantes para llegar a estar por debajo del límite de emisión. Se confirma además que la disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % es un buen reactivo para emplearlo en la activación química y reducir así la concentración de fluoruros en el agua residual, además de la DQO.

Como futuros desarrollos de esta investigación, se puede considerar el estudio del proceso de adsorción de la escoria de horno alto activada mediante calcinación y la utilización de otros reactivos en la activación química con el fin de conocer y comparar el comportamiento respecto a la reducción de contaminantes.

7. Bibliografía

- Aparicio, V., Eduardo, D., Hernández Guijarro, K., Perez, D., Portocarrero, R., & Claudia, V. (2015). *Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente*. Ediciones INTA.
- Cabal Álvarez, M. B. (2009). *Depuración de efluentes contaminados con hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones activados: Evaluación del proceso de adsorción*. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Oviedo.
- García García, P. (2017). *Funcionamiento y simulación de un horno alto*. Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo. Universidad de Oviedo.
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S., & Smith, D. (1960). Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. *Journal of the Chemical Society*.
- Landeta Tapia, J. J. (2020). *Análisis bibliográfico de tipos de isothermas de adsorción Freundlich, Langmuir y Brunauer, Emmett, Teller en zeolita para la recuperación de suelos agrícolas de la provincia de Cotopaxi en el periodo 2020*. Proyecto de Investigación.
- Marco Brown, J. L. (2011). *Adsorción de picloram sobre minerales arcillosos*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Marczewski, A. W., Deryło-Marczewska, A., & Słota, A. (2013). Adsorption and desorption kinetics of benzene derivatives on mesoporous carbons.
- Marijuan de Santiago, L. (2015). *Cinética de adsorción de compuestos fenolicos en disolución acuosa sobre carbon activo : determinación de los coeficientes de difusión interna*. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción.
- Uribe, L. M., López, M. E., & González, A. G. (2013). Activación de carbón mineral mediante proceso físico en horno tubular horizontal y atmósfera inerte. *Revista colombiana de materiales*.

Vences Álvarez, E. (2014). *Modificación de carbón activado con La(III) para la remoción de fluoruros del agua*. San Luis Potosí: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

West, W., Carroll, B., & D.H., W. (1952). The adsorption of sensitizing dyes in photographic emulsions. *Journal of Physical Chemistry*.

Zarrabi, M. (2014). Removal of fluoride ions by ion exchange resin: kinetic and equilibrium studies. *Environmental engineering and management journal*.

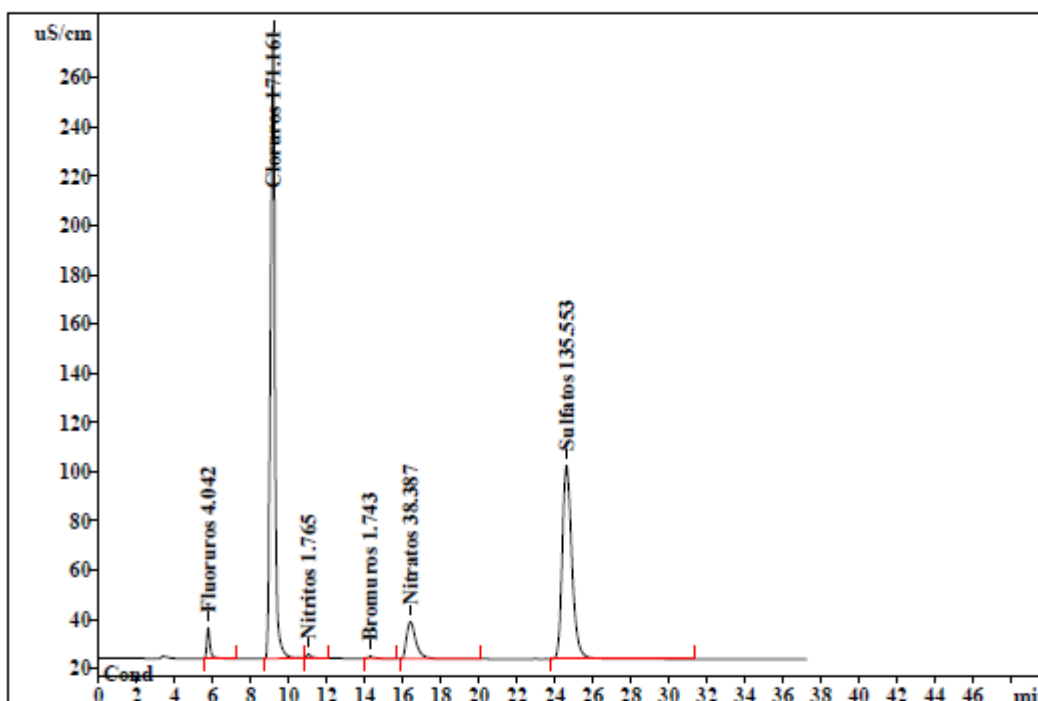
Zhang, Y., He, L., Wang, G., Zhang, X., Liu, Y., & Chen, Y. (2021). Defluorination and regeneration study of lanthanum-doped sewage sludge-based activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

8. Anexos

8.1 CROMATOGRAMAS

8.1.1 Ensayo con escoria en concentración 50 g/L y tamaño entre 2 y 5 mm.

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 15.5 MPa



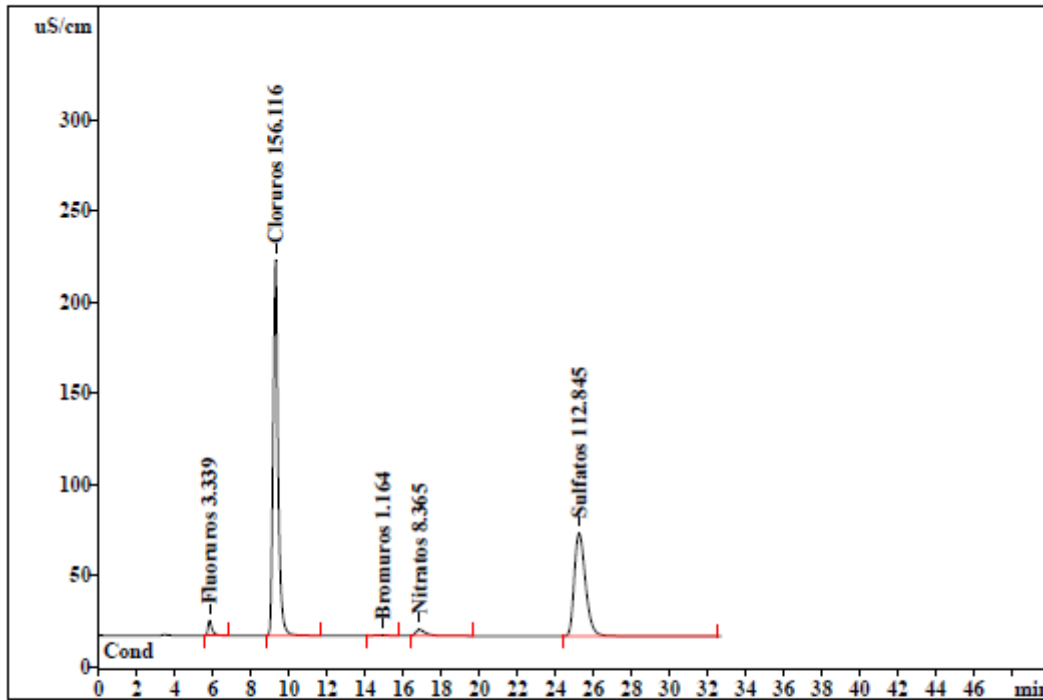
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.78	12.04	148.989	4.042	Fluoruros
2	9.20	254.60	4060.793	171.161	Cloruros
3	11.07	1.38	25.109	1.765	Nitritos
4	14.31	0.65	17.183	1.743	Bromuros
5	16.43	15.11	511.033	38.387	Nitratos
6	24.63	78.48	2795.026	135.553	Sulfatos
6	37.25	362.28	7558.132	352.652	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.2 Ensayo con escoria en concentración 50 g/L y tamaño entre 1 y 2 mm.

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 16.1 MPa



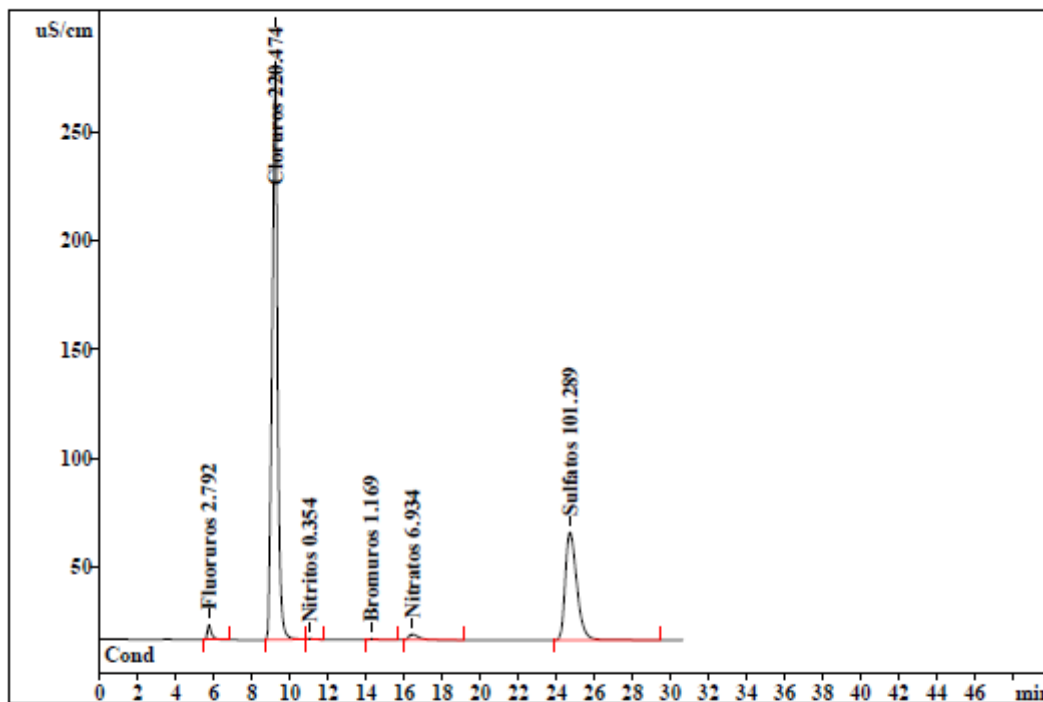
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.84	8.22	123.087	3.339	Fluoruros
2	9.31	206.19	3703.860	156.116	Cloruros
3	14.95	0.22	11.473	1.164	Bromuros
4	16.88	3.19	111.361	8.365	Nitratos
5	25.27	56.35	2326.786	112.845	Sulfatos
5	32.71	274.18	6276.567	281.829	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.3 Ensayo con escoria en concentración 50 g/L, tamaño entre 1 y 2 mm y pH 4.

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0°C
 Pressure: 15.7 MPa



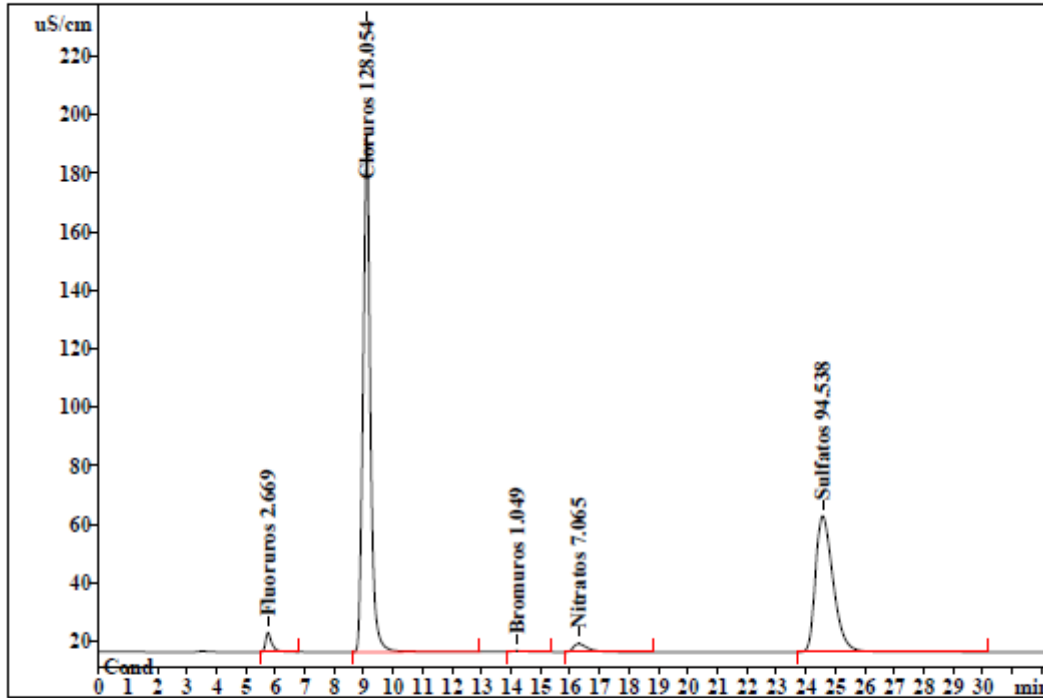
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.76	6.69	102.906	2.792	Fluoruros
2	9.26	266.02	5230.746	220.474	Cloruros
3	11.05	0.25	5.036	0.354	Nitritos
4	14.31	0.35	11.516	1.169	Bromuros
5	16.46	2.54	92.308	6.934	Nitratos
6	24.74	49.45	2088.522	101.289	Sulfatos
6	30.65	325.29	7531.034	333.011	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.4 Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 550 °C

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 15.5 MPa



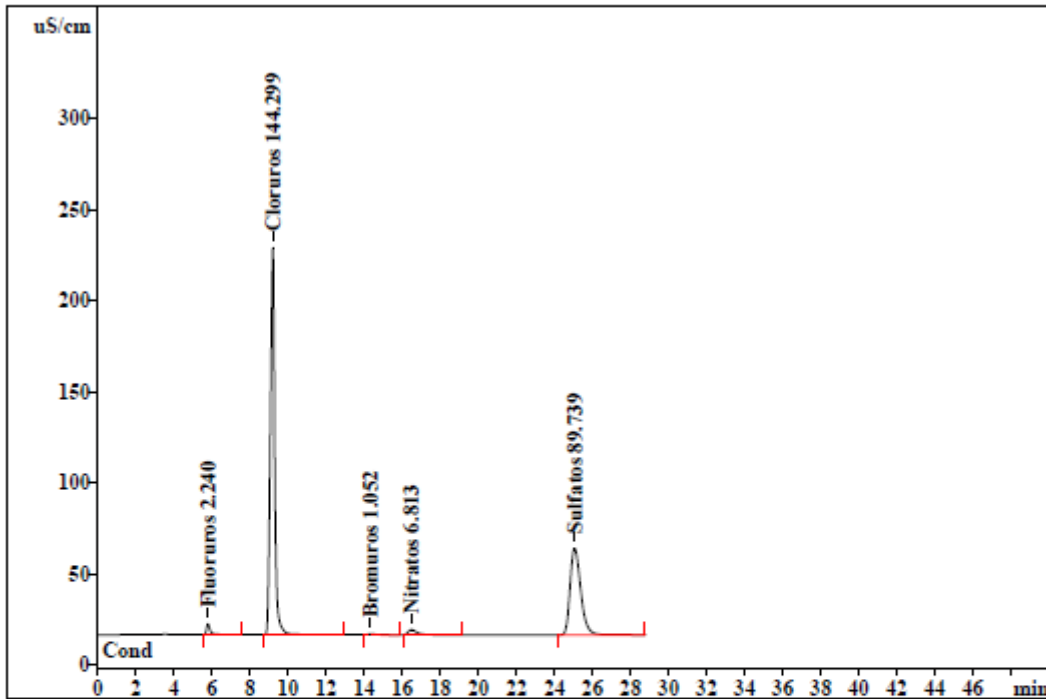
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.75	6.69	98.380	2.669	Fluoruros
2	9.11	176.60	3038.081	128.054	Cloruros
3	14.20	0.32	10.337	1.049	Bromuros
4	16.30	2.75	94.050	7.065	Nitratos
5	24.57	46.42	1949.326	94.538	Sulfatos
5	32.28	232.79	5190.173	233.375	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.5 Ensayo con escoria activada mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,1M

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 15.6 MPa



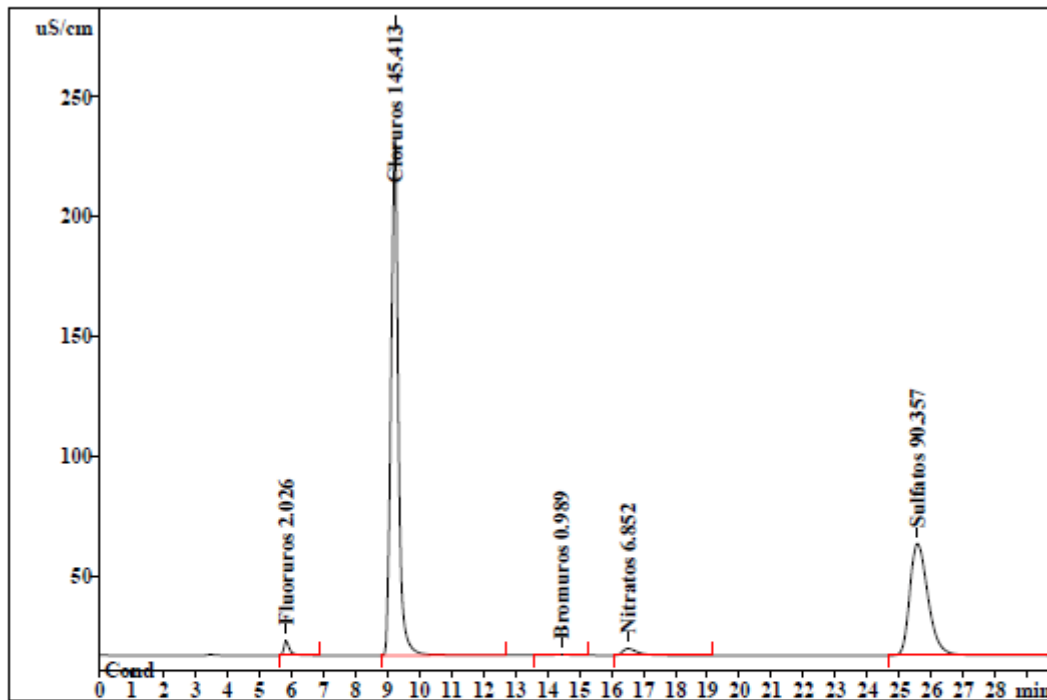
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm ² sec	Conc. mg/L	Name
1	5.81	5.97	82.579	2.240	Fluoruros
2	9.22	212.75	3423.503	144.299	Cloruros
3	14.36	0.33	10.367	1.052	Bromuros
4	16.50	2.79	90.699	6.813	Nitratos
5	25.09	47.51	1850.372	89.739	Sulfatos
5	28.81	269.35	5457.520	244.144 ⁻	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.6 Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 550 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 15.3 MPa



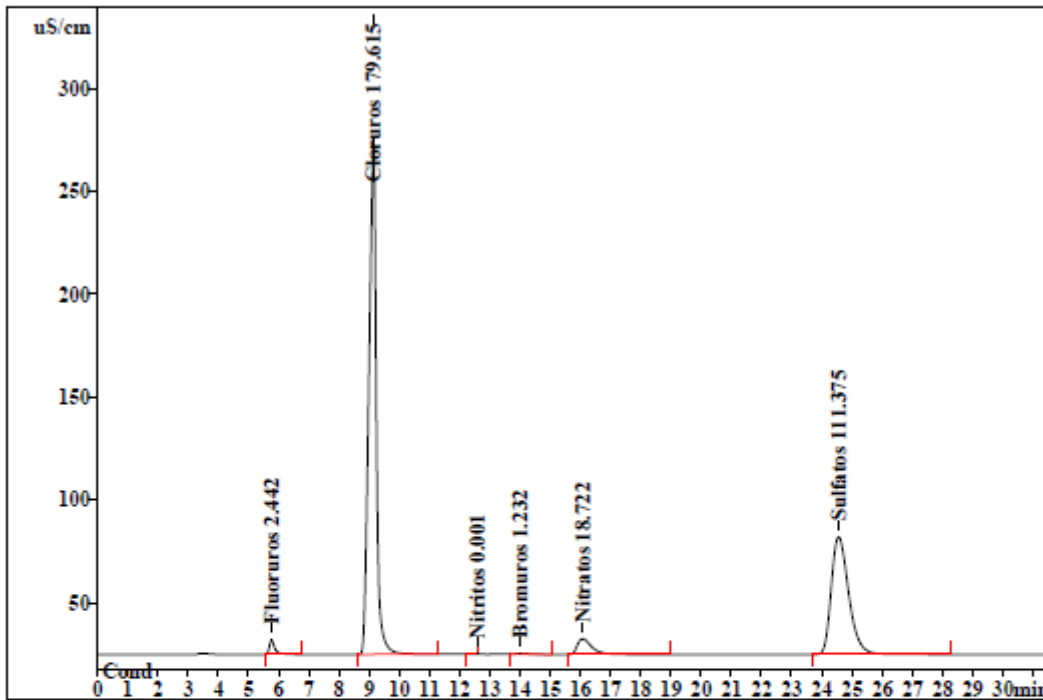
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.84	5.88	74.695	2.026	Fluoruros
2	9.24	215.93	3449.936	145.413	Cloruros
3	14.41	0.32	9.748	0.989	Bromuros
4	16.53	2.81	91.217	6.852	Nitratos
5	25.57	46.71	1863.107	90.357	Sulfatos
5	29.73	271.64	5488.703	245.638	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.7 Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,1M

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 15.5 MPa



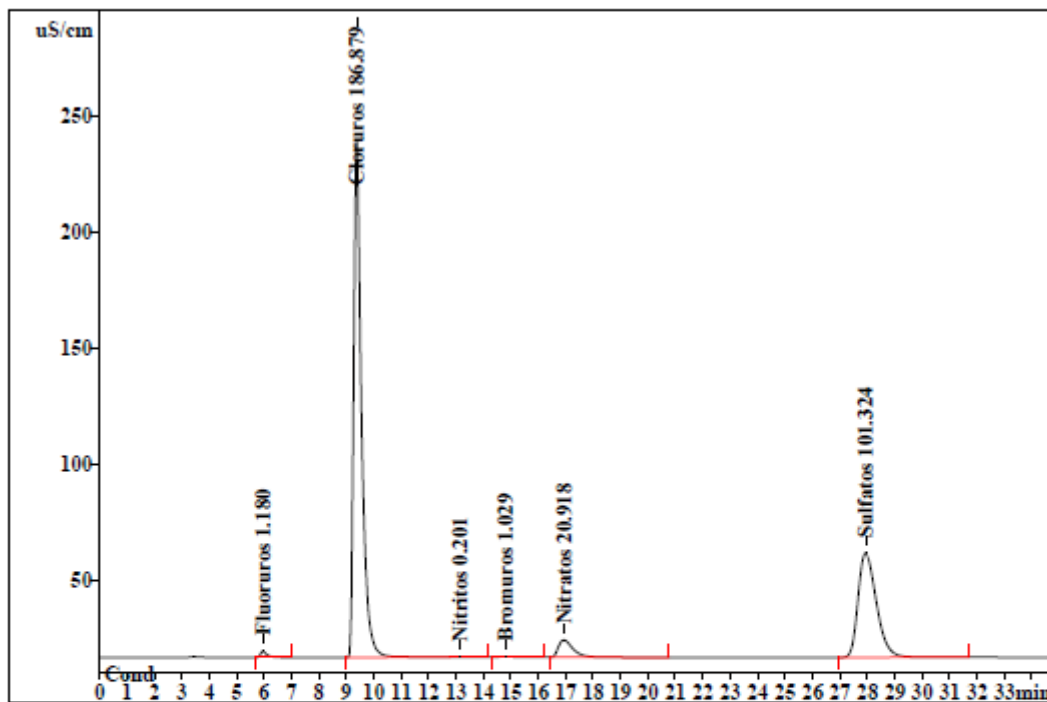
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm ² sec	Conc. mg/L	Name
1	5.77	6.99	90.023	2.442	Fluoruros
2	9.15	251.18	4261.358	179.615	Cloruros
3	12.60	0.00	0.010	0.001	Nitritos
4	14.01	0.41	12.147	1.232	Bromuros
5	16.09	7.60	249.244	18.722	Nitratos
6	24.57	57.22	2296.487	111.375	Sulfatos
6	31.52	323.39	6909.269	313.387	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.8 Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,2M

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 14.8 MPa



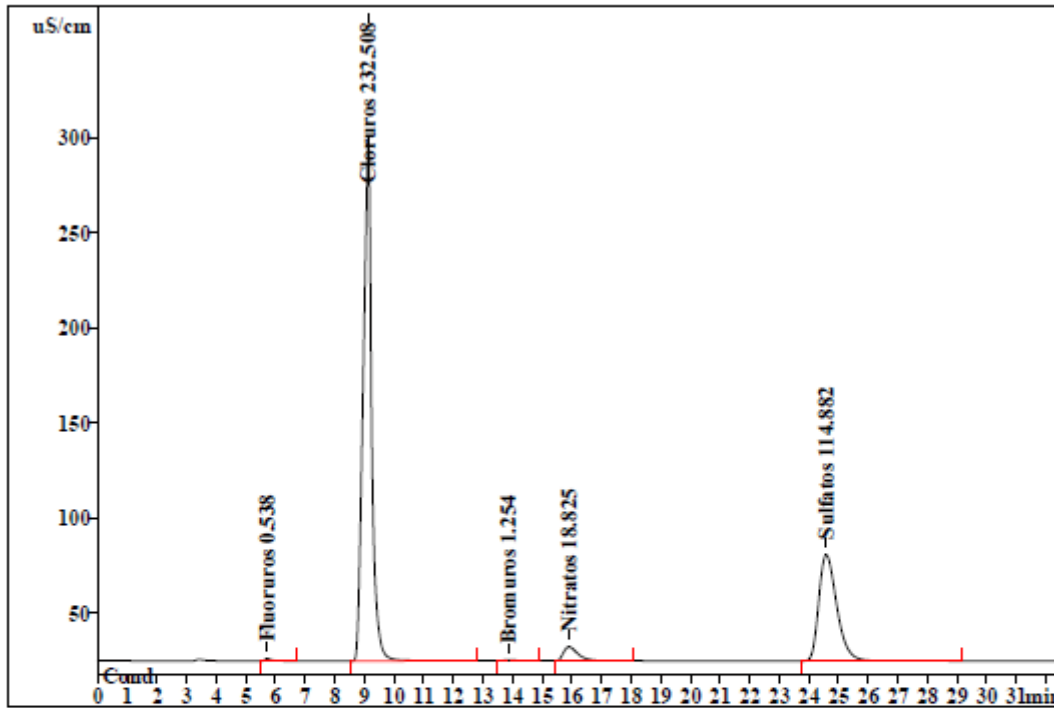
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.96	2.66	43.510	1.180	Fluoruros
2	9.38	222.63	4433.715	186.879	Cloruros
3	13.15	0.06	2.865	0.201	Nitritos
4	14.81	0.27	10.139	1.029	Bromuros
5	16.94	7.45	278.480	20.918	Nitratos
6	27.95	44.99	2089.249	101.324	Sulfatos
6	34.69	278.06	6857.957	311.533	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.9 Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,3M

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 15.3 MPa



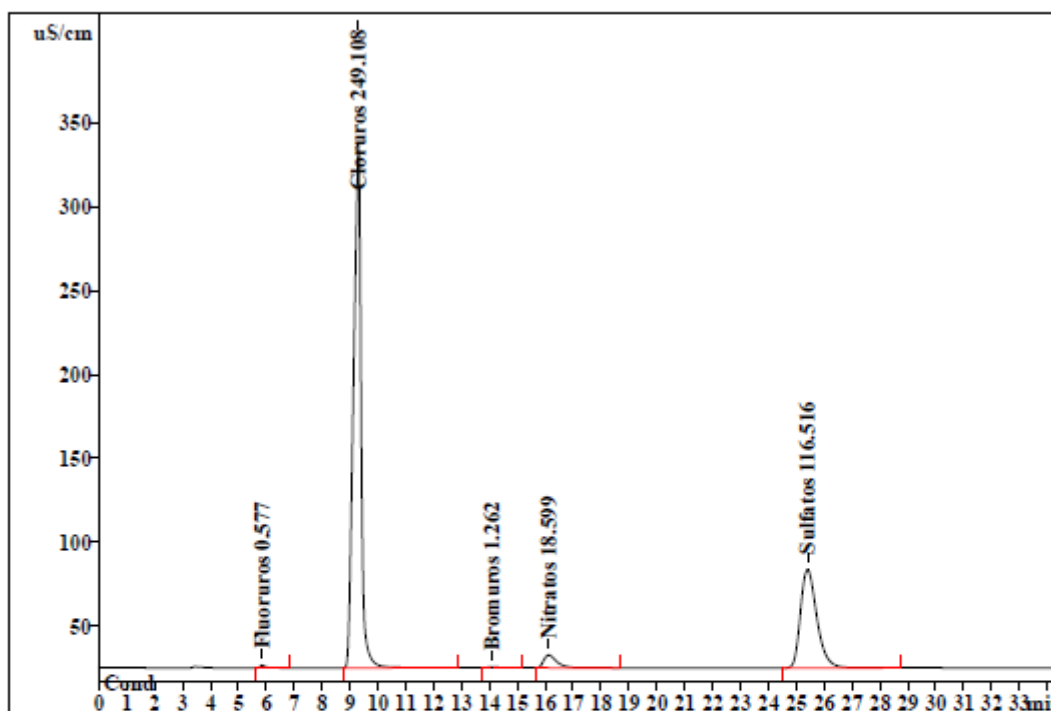
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.72	1.30	19.839	0.538	Fluoruros
2	9.13	275.24	5516.266	232.508	Cloruros
3	13.86	0.39	12.356	1.254	Bromuros
4	15.91	7.35	250.612	18.825	Nitratos
5	24.59	55.90	2368.790	114.882	Sulfatos
5	32.50	340.18	8167.863	368.007	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.10 Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,4M

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 16.4 MPa



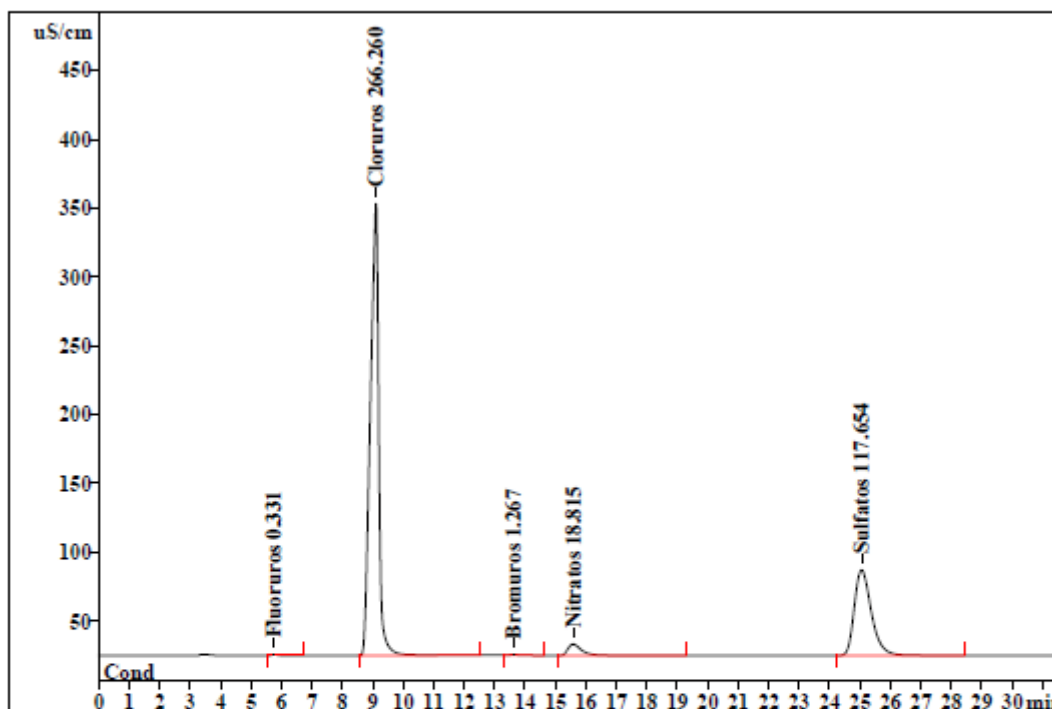
Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.86	1.55	21.283	0.577	Fluoruros
2	9.31	312.03	5910.094	249.108	Cloruros
3	14.09	0.40	12.436	1.262	Bromuros
4	16.13	7.63	247.603	18.599	Nitratos
5	25.41	58.69	2402.492	116.516	Sulfatos
5	34.52	380.30	8593.908	386.063	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD

8.1.11 Ensayo con escoria activada mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con un contenido de Al₂O₃ del 10 % de concentración 0,5M

Flow: 0.70 mL/min
 Temperature: 20.0 °C
 Pressure: 14.4 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	5.75	0.91	12.209	0.331	Fluoruros
2	9.11	328.10	6317.022	266.260	Cloruros
3	13.62	0.43	12.489	1.267	Bromuros
4	15.59	8.13	250.480	18.815	Nitratos
5	25.06	62.17	2425.963	117.654	Sulfatos
5	31.64	399.73	9018.164	404.328	

This report has been created by IC Net
 METROHM LTD