

INFORME DEL PROYECTO REF.SV-23-GIJÓN-1-11

Utilización de materiales residuales en procesos de adsorción/tratamiento terciario de aguas residuales industriales (ADSORWASTE)

Fechas inicial y final del proyecto:

01 / 09 / 2023 al 31 / 12 / 2023

Investigador/a Principal:

Jesús Avelino Rodríguez Iglesias

Otros investigadores:

Yolanda Fernández Nava

Leonor Castrillón Peláez

Beatriz Suárez Peña

Personal contratado:

Carlos Menéndez Llamedo

Fechas inicial y final de contratación:

01 / 09 / 2023 al 30 / 12 / 2023

Empresas o instituciones colaboradoras:

Compañía para la Gestión de Residuos Sólidos en Asturias (COGERSA, SAU)

ArcelorMittal Asturias

DAORJE SLU



Redes sociales de investigadores y empresas:

<https://gia.grupos.uniovi.es/>

<https://www.cogersa.es/>

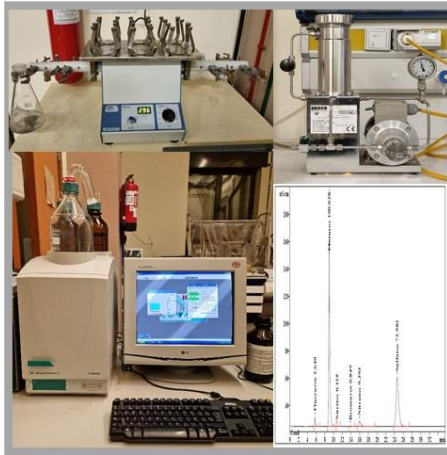
<https://spain.arcelormittal.com/>

<https://daorje.zimacorp.es/>

Resumen Gráfico

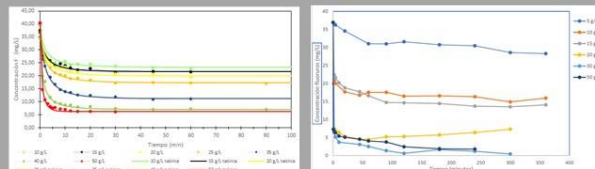
Utilización de materiales residuales en procesos de adsorción/tratamiento terciario de aguas residuales industriales (ADSORWASTE)

Metodología

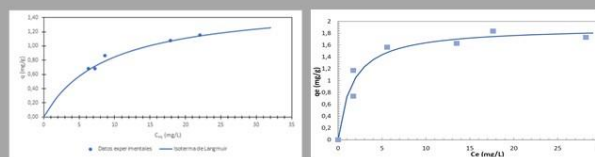


Resultados

Representación gráfica de los resultados cinéticos



Representación gráfica de la isoterma de Langmuir



Escoria de horno alto

Finos de cok

Conclusiones: Tras una activación física seguida de una activación química, los residuos (escorias + finos de cok) se convierten en adsorbente específicos para eliminar fluoruros de agua residuales.

Con la escoria de horno alto se consiguen un rendimiento máximo del 86% y con los finos de cok hasta 93%.

Memoria descriptiva del proyecto

1. Resumen ejecutivo

Tanto dentro de las actividades industriales tanto como en el ámbito de la gestión de residuos existen una serie de residuos industriales sólidos que presenta cierta capacidad de adsorción y que son susceptibles de ser reutilizado como adsorbentes tras su clasificación, limpieza y activación. Este tipo de residuos destaca por su alto potencial de reciclado y reutilización. En este proyecto se evaluaron residuos generados dentro del proceso de la siderurgia integral, tales como escorias de horno alto y los finos de cok. En este proyecto se ha valorado la reintroducción en el proceso productivo de materiales considerados residuales y hacerlo de forma que su capacidad de adsorción los convierta en materiales valiosos para los procesos de producción. En base a la investigación que se plantea se podrá proponer escenarios de gestión más sostenibles, responsables y eficientes. El objetivo general del proyecto es utilizar residuos industriales sólidos como materiales adsorbentes sustitutos de materiales comerciales como el carbón activado. Dichos residuos serán activados térmica y químicamente para poder ser reutilizados en la misma actividad industrial sustituyendo materias primas y contribuyendo a alcanzar una economía circular efectiva.

El proyecto permite obtener información de interés para la reutilización de parte de los residuos generados a escala industrial. Este trabajo presenta oportunidades económicas para las empresas participantes, ya que muchos materiales reciclados tienen costes de producción que les permite competir con los adsorbentes comerciales, como es el caso del carbón activado. Por otra parte, el reciclado de materiales genera crecimiento de empleo en las actividades de reciclado, tratamiento y producción de los materiales.

Se han modificado residuos sólidos como la escoria o los finos de mineral mediante impregnación química y térmica, para evaluar su capacidad de adsorción de microcontaminantes presentes en aguas residuales industriales como fluoruros y/o bromuros y permitir su aplicación en columnas de relleno. Las materias primas utilizadas durante los ensayos de adsorción de los contaminantes estudiados fueron, por una parte, la escoria sólida generada en el horno alto durante el proceso de producción de acero, residuos de finos de cok generados en el proceso de producción de cok siderúrgico y agua residual de baterías de cok, medio líquido del cual se pretende reducir la presencia de contaminantes (adsorbato). Se caracterizó la composición del agua residual utilizada.

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.

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.

Los finos de cok utilizados se producen en el proceso de apagado del cok una vez extraídos del horno, posteriormente estos finos son separados de la fase acuosa por decantación. Los finos de cok constituyen un residuo/subproducto ya que no se pueden reutilizar directamente y la empresa debe gestionarlos como tal. Para la preparación del cok que se va a utilizar en los ensayos de adsorción, es necesario realizar una tamización con el fin de recoger los tamaños deseados. La tamización del cok debe realizarse con un cok totalmente seco. Por ello, antes de introducirlo en el tamiz, es importante dejarlo durante al menos 24 horas en una estufa a 105 °C para eliminar así toda la humedad que pueda contener. El primer paso antes de realizar cualquier ensayo de adsorción es lavar el cok correctamente eliminando con ello cualquier contaminante que pueda contener. El cok es en sí un material que contiene abundante polvo, el cual es necesario eliminar para evitar que tapone los poros y el proceso de adsorción se lleve a cabo correctamente.

En el desarrollo de este trabajo se ha demostrado que tanto la escoria de horno alto como los residuos de finos de cok se pueden utilizar como adsorbentes después de llevar a cabo una activación física seguida de una activación química, los residuos se comportan como adsorbentes y reducen la concentración de ciertos contaminantes en las aguas de coquerías, como pueden ser DQO y fluoruros.

2. Objetivos iniciales del proyecto y grado de consecución

En esta sección, recomendamos completar la siguiente tabla, añadiendo los apartados que se vean necesarios o quitando los que no se necesiten.

Tipo	Objetivo	Imagen	Grado de consecución
Principal	Activación de residuos sólidos como la escoria o los finos de cok mediante impregnación química, para evaluar su capacidad de adsorción de microcontaminantes		100%
Secundario/ Específico	Análisis bibliográfico y documental		100%
Secundario/ Específico	Caracterización del material.		100%
Secundario/ Específico	Determinar la capacidad de adsorción de cada residuo		100%
Secundario/ Específico	Estudio de activación térmica y química de los residuos		100%
Secundario/ Específico	Ensayos de equilibrio		100%
Secundario/ Específico	Ensayos cinéticos		100%

3. Tareas realizadas:

ID	Descripción	MESES			
		1	2	3	4
Fase 1	Estudio de escoria / finos de cok como adsorbente				
Tarea 1.1	Análisis bibliográfico y documental				
Tarea 1.2	Caracterización del material				
Tarea 1.2	Ensayos para evaluación de capacidad de adsorción				
Fase 2	Estudio de métodos de activación				

ID	Descripción	MESES			
		1	2	3	4
Tarea 2.1	Ensayos con residuo activado térmicamente				
Tarea 2.2	Ensayos con residuo activado químicamente				
Tarea 2.3	Ensayos con residuo activado de ambas formas				
Fase 3	Ensayos de equilibrio				
Tarea 3.1	Ensayos de equilibrio y modelización				
Fase 4	Estudio de cinética de adsorción				
Tarea 4.1	Ensayos cinéticos y modelización de curvas cinéticas				

Figura 1. Planificación del proyecto.

- **Fase 1:** Estudio de escoria de horno alto / finos de cok como adsorbente
 - **Tarea 1.1:** Análisis bibliográfico y documental

Se consultaron y analizaron de forma crítica la normativa europea, estatal, regional y municipal (Directivas, leyes, Ordenanzas), los planes de gestión de residuos en vigor, así como las propuestas realizadas por la Unión Europea y la Administración que son de aplicación. Se realizó un análisis bibliográfico de la tecnología existente aplicada en la reutilización de residuos sólidos como adsorbentes. Se revisó la bibliografía relacionada y se realizó un estudio crítico de la información encontrada para identificar usos potenciales de los materiales recuperados.

- **Tarea 1.2:** Caracterización del material

Se determinó el área específica y la distribución del tamaño de poro del residuo partir de la isoterma de adsorción-desorción. El área específica se determina mediante la ecuación de Brunauer-Emment-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro se obtendrá por medio de cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT). Dentro de esta etapa se incluye la caracterización del agua residual industrial

- **Tarea 1.3:** Ensayos para evaluación de capacidad de adsorción

La escoria de horno alto y los finos de coke se evalúan para establecer si son válidos como agentes adsorbentes. En esta primera tarea se realizan ensayos de equilibrio para establecer si los resultados utilizando este residuo son los esperados de acorde al proceso estudiado, o por el contrario su utilización no es apta. En los ensayos de equilibrio se valoran diferentes concentraciones y tamaños de escoria con el agua residual utilizado y se obtiene una aproximación del proceso a partir del cual continuar la investigación.

- **Fase 2:** Estudio de métodos de activación

- **Tarea 2.1:** Ensayos con residuo activado térmicamente.

La escoria de horno alto se activa térmicamente mediante su calcinación en una mufla. Se realizan ensayos de equilibrio para determinar la variación de los resultados obtenidos realizando este tratamiento al residuo.

- **Tarea 2.2:** Ensayos con residuo activado químicamente.

La escoria de horno alto y los finos de cok se activan químicamente mediante la utilización de una disolución de aluminio con un contenido en Al_2O_3 del 10% con el fin de establecer una mayor capacidad de adsorción gracias a la aparición del fenómeno de quimisorción, es decir, de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. Se realizan ensayos de equilibrio para determinar la variación de los resultados obtenidos realizando este tratamiento al residuo.

- **Tarea 2.3:** Ensayos con residuo activado de ambas formas.

La escoria de horno alto y los finos de cok se activan de forma térmica y química, combinando los métodos estudiados en las tareas anteriores. Su combinación tiene como objetivo mejorar los resultados obtenidos aprovechando las características que proporcionan ambas formas de activación. Con los ensayos de equilibrio realizados se puede encontrar una situación óptima en la que la reducción de contaminantes sea considerable y con la que estudiar la cinética de adsorción de la escoria de horno alto.

- **Fase 3:** Ensayos de equilibrio

- **Tarea 3.1:** Ensayos de equilibrio y modelización.

Una vez que se conoce como actúan los residuos en contacto con el agua residual, se trabaja variando las condiciones en las que se pone en contacto ambos materiales mediante ensayos con agua residual de pH diferentes. Mediante ensayos de equilibrio se determina la forma de operación que se utilizará en fases posteriores

- **Fase 4:** Estudio de cinética de adsorción

- **Tarea 4.1:** Ensayos cinéticos y modelización de curvas cinéticas.

Se realizan ensayos cinéticos con diferentes concentraciones de escoria activada para ver la evolución de la concentración de contaminantes en el agua residual con el tiempo. De esta forma se puede modelizar las curvas cinéticas para cada concentración de escoria en el agua residual y establecer una relación mediante la curva de equilibrio.

4. Resultados obtenidos:

4.1. Escoria de horno alto

Caracterización del agua residual

Los resultados de caracterización 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.

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 muestran 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.

Resultado de ensayo con activación mediante disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,1M

En la prueba realizada con escoria activada mediante activación química con una disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % 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.

Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 550 °C y disolución comercial de aluminio con contenido de Al_2O_3 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. Se puede comprobar el descenso en los parámetros de DQO y fluoruros al realizar las dos activaciones sobre la escoria de horno alto.

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 0,1M

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 Al_2O_3 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. 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.

Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución comercial de aluminio con 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. 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.

Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución de aluminio con 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 aprecia que los parámetros que 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.

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 0,4M

Los resultados del ensayo de equilibrio utilizando 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 se recogen en la 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.

Resultado de ensayo con activación mediante calcinación a 800 °C y disolución de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,5M

Por último, en el ensayo realizado con escoria activada mediante la disolución comercial de aluminio con un contenido de Al_2O_3 del 10 % de concentración 0,5M se comprueba que la concentración de fluoruros desciende respecto a los anteriores y la concentración de DQO se mantiene con una reducción en torno a 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.

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 "kL" y "fL" 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. Tras la determinación de las condiciones óptimas de activación del residuo que es utilizado como material adsorbente, se realizan ensayos cinéticos con diferentes concentraciones de escoria activada. Estos ensayos tienen como resultado las curvas mostradas en la Figura 2.

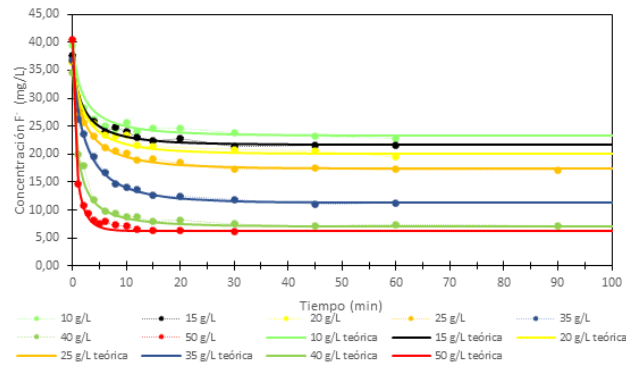


Figura 2. Cinéticas escoria de horno alto.

Ensayos de equilibrio

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 para la cual se necesitan también la concentración inicial de fluoruros en el agua residual de cada ensayo. Los parámetros de la isoterma representada son los mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. 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 siguiente ecuación, 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.

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

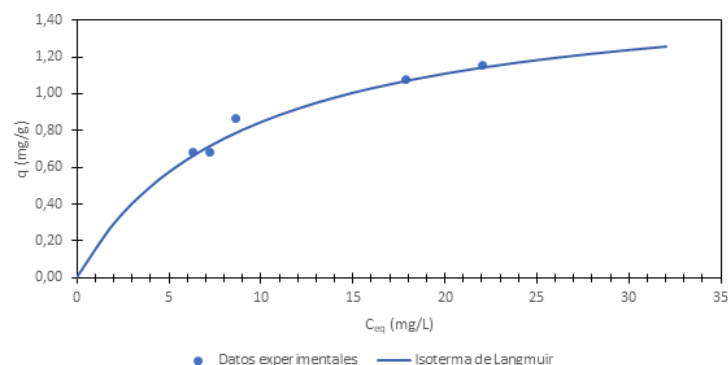


Figura 3. Representación gráfica de la isoterma de Langmuir

Como se comprueba en la Figura 5, 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.

5. Trabajos o necesidades futuras

Para completar el trabajo realizado sería necesario realizar los ensayos en columna con los dos residuos utilizados. Con los resultados obtenidos queda demostrado que ambos residuos pueden ser utilizados como adsorbentes tras una activación térmica y química. Para su aplicación industrial será necesario realizar ensayos de columna para determinar la curva de ruptura, y el número de volúmenes de lecho útiles de estos tipos de residuos. Finalizadas los ensayos de columna es necesario llevar a cabo la regeneración y posterior activación de los residuos para evaluar el porcentaje de capacidad de regeneración.

Paralelamente se debería profundizar en el estudio de nuevos procedimientos de activación. Particularmente en la activación térmica se debería estudiar la activación en atmosfera inerte, utilizando en la inertización gases como el nitrógeno y el dióxido de carbono. Desde el punto de vista de la activación química se debe profundizar en el estudio de nuevos agentes activantes, concretamente sales de lantano, cloruro de zinc, sulfato de aluminio y sus combinaciones.

Una nueva línea de investigación puede basarse en la utilizando distintos materiales residuales y analizar el ciclo de vida del uso del nuevo adsorbente previo a su implantación industrial.

6. Divulgación de los resultados

El trabajo resultante de esta investigación se divulgará a través de la presentación de dos ponencias en Congresos Internacionales de reconocido prestigio, así como a través de dos publicaciones científicas internacionales con índice de impacto y revisión por pares. En la Figura 13 se puede ver la previsión de divulgación de los resultados obtenidos en esta investigación.

Título	Autores	PTT	Congreso	Lugar y fecha
<i>Comparison among different adsorption and ion exchange treatments for the removal of fluorides in coke battery wastewater.</i>	Carlos Menéndez Llamedo Lara Dos Santos Sánchez Yolanda Fernández Nava Beatriz Suárez Peña Leonor Castrillón Peláez Jesús Avelino Rodríguez Iglesias	Com. Oral	<i>Water in Industry 2024 (IWA)</i>	Septiembre 2024 Nanjing (China)
<i>Use of residual materials in adsorption/tertiary treatment processes of industrial wastewater</i>	Carlos Menéndez Llamedo Lara Dos Santos Sánchez	Com. Oral	<i>Sardinia 2025 - 20th International Waste Management and</i>	Octubre 2025 Cerdeña (Italia)

Título	Autores	PTT	Congreso	Lugar y fecha
	Yolanda Fernández Nava Beatriz Suárez Peña Leonor Castrillón Peláez Jesús Avelino Rodríguez Iglesias		<i>Landfill Symposium</i>	
<i>Removal of fluoride from coke wastewater using thermally and chemically activated blast furnace slag</i>	Carlos Menéndez Llamedo Lara Dos Santos Sánchez Yolanda Fernández Nava Beatriz Suárez Peña Leonor Castrillón Peláez Jesús Avelino Rodríguez Iglesias	Publicación	<i>Water Research</i>	Octubre 2024
<i>Removal of fluoride from coke wastewater using chemically activated coke fines wastes</i>	Carlos Menéndez Llamedo Lara Dos Santos Sánchez Yolanda Fernández Nava Beatriz Suárez Peña Leonor Castrillón Peláez Jesús Avelino Rodríguez Iglesias	Publicación	<i>Water Research</i>	Octubre 2024
<i>Utilización de materiales residuales en procesos de adsorción/tratamiento terciario de aguas residuales industriales (ADSORWASTE)</i>	Carlos Menéndez Llamedo Lara Dos Santos Sánchez Yolanda Fernández Nava Beatriz Suárez Peña Leonor Castrillón Peláez Jesús Avelino Rodríguez Iglesias	Charla Invitada	<i>Jornadas de Proyectos IUTA</i>	Gijón (Spain), enero 2023

Figura 4. Divulgación de los resultados.

Memoria económica:

1. Gastos:

Añade los gastos finales que has tenido a lo largo del proyecto.

Concepto	Gasto
Personal (IUTA)	4.700,00 €

Concepto	Gasto
Fungibles	2.459,80 €
Amortización	---
Otros (Desplazamientos, Inscripciones a Congresos, etc)	---
TOTAL GASTOS	7.159,80 €

2. Ingresos:

Añade los ingresos finales que has tenido a lo largo del proyecto. Indica las empresas y las referencias de los proyectos/contratos.

Entidad/Empresa financiadora Ref. Proyecto/Contrato	Concepto	Ingreso
IUTA	Ayuda IUTA: Contratación de personal	4.700,00 €
Otras entidades / empresas financiadoras		---
Financiación propia	Grupo de Ingeniería Ambiental Uniovi	2.459,80 €
TOTAL INGRESOS		7.159,80 €