



UNIVERSIDAD DE  
SEVILLA

TRABAJO FIN DE GRADO.  
GRADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

VALORIZACIÓN DE POLVOS DE ACERÍA CON  
ÁCIDO CÍTRICO.

Autor: Cristina Pérez Osuna.

Sevilla, 2019

## ÍNDICE

<b>1. Resumen</b>	2
<b>2. Introducción</b>	4
2.1. Producción de acero por horno de arco eléctrico	4
2.2. Residuo de la industria siderúrgica	5
2.3. Métodos para tratamiento del polvo de acería	7
2.4. Lixiviación	12
2.5. Ácido cítrico	16
2.6. Procesos de fabricación del ácido cítrico	19
<b>3. Objetivo</b>	21
<b>4. Materiales y métodos experimentales</b>	21
4.1. Polvo de acería	21
4.2. Ácido cítrico	22
4.3. Caracterización química	23
4.4. Caracterización mineralógica	25
4.5. Influencia de la concentración de ácido cítrico en la lixiviación	25
4.6. Estudio cinético	26
4.7. Influencia de la temperatura en el proceso de lixiviación	28
<b>5. Resultados y discusión</b>	28
5.1. Caracterización del residuo	28
5.1.1. Composición química	28
5.1.2. Composición mineralógica	28
5.2. Influencia de la concentración de ácido cítrico en la lixiviación	30
5.3. Estudio cinético	33
5.4. Influencia de la temperatura en la extracción de Zn, Fe y Pb	35
5.5. Estudio tiempo óptimo de ensayo	42
5.6. Caracterización disolución final	44
5.7. Recuperación de Zn, Fe y Pb	44
<b>6. Conclusiones</b>	48
<b>7. Bibliografía</b>	48

## RESUMEN.

Si existe en la actualidad algún tema de gran importancia, es la necesidad de cuidar y respetar el medio ambiente. La excesiva cantidad de plásticos, residuos y sustancias contaminantes presentes en el planeta pone de manifiesto la poca concienciación por parte de la industria y de las personas acerca de este tema.

Actualmente se persigue que las políticas de medio ambiente de cualquier sector de la industria y la normativa existente sean más exigentes con respecto a los residuos generados y su gestión.

Un sector de gran importancia a nivel mundial y que genera millones de residuos cada año es la industria del acero. Genera una gran cantidad de residuos sólidos que contienen metales, algunos de ellos peligrosos, lo que hace difícil y costosa su gestión y que, además, impiden que puedan ser reincorporados al proceso productivo. Estos residuos contienen una gran cantidad de hierro que podría permitir la reutilización de estos en el proceso de producción de acero.

Por tanto, la búsqueda de un método eficiente que permita un elevado porcentaje de extracción de esos metales peligrosos, y el menor de hierro, es el principal objeto del siguiente trabajo.

Se realiza un proceso de lixiviación empleando ácido cítrico como agente lixivante. Este ácido es fácil de obtener, económico y no contaminante, y se estudia la influencia de la concentración de ácido cítrico empleada en el rango 0,1-1,0M. La concentración que aporta mejores resultados es la de 0,2 M, que a 30°C presenta un porcentaje de extracción del 81,79% Zn, 12,94%Fe y 88,69%Pb.

Además, resulta de gran interés estudiar si al aumentar la temperatura se ve favorecida la extracción de Zn y Pb y se reduce la extracción de Fe. Pese a que en el Zn y Pb no se aprecia una gran diferencia entre las diferentes temperaturas, los resultados son más adecuados para una temperatura de 50°C, mientras que el menor porcentaje de extracción de Fe se da a 30°C.

Una vez decidida la temperatura más adecuada a la que realizar este estudio, es importante evaluar cuál será la duración del ensayo que arroja mejores resultados. Se realizan tres ensayos a tres temperaturas diferentes, de duración 120 minutos para 30°C y 110 minutos para 50 y 70°C. Sin embargo, con tiempos de ensayos más cortos los resultados obtenidos son muy buenos, incluso mejor que empleando tiempos superiores.

Tras finalizar el proceso de lixiviación y obtener la disolución final, hay que tener en cuenta que ésta contiene diferentes metales, entre los que se encuentran el Pb y el Zn, entre otros, que deben ser extraídos. La forma más adecuada para hacerlo teniendo en cuenta la dependencia de la disolución con el pH es mediante precipitación fraccionada.

## 2. INTRODUCCIÓN.

### 2.1. Producción de acero por horno de arco eléctrico.

La producción de acero a nivel mundial cada vez es más común realizarla a través de hornos de arco eléctrico (EAF). Esta forma es la única que permite tratar cualquier materia prima que contenga hierro para obtener acero. Se puede emplear desde un mineral de hierro hasta un arrabio con elevado contenido en carbono, silicio y manganeso (obtenidos previamente en alto horno) y además chatarra férrica o inoxidable. Un requisito que deben satisfacer las materias primas es que las impurezas que contengan puedan ser eliminadas en el horno.

Los procesos llevados a cabo en horno de arco eléctrico pueden llegar a emplear casi un 100% de chatarra metálica, convirtiéndolo en un proceso más favorable desde el punto de vista ecológico. Aunque actualmente se calcula que solo se emplea un 85% de chatarra metálica como materia prima en los hornos de arco eléctrico.

El proceso de producción de acero mediante horno de arco eléctrico se basa en la fusión de chatarras por la aplicación de una corriente eléctrica y posteriormente se realiza un afino del baño fundido.

En primer lugar, se lleva a cabo la etapa de fusión, en la que se introduce en el horno la chatarra, los agentes reactivos y los escorificantes. Una vez introducidos se cierra la bóveda y se colocan los electrodos en la posición adecuada haciendo saltar el arco hasta fundir todo el material.

La siguiente etapa es la de afino. En el afino, en el propio horno, se analiza la composición del baño fundido y se eliminan las posibles impurezas. Además, se hace un primer ajuste de la composición química mediante la adición de ferroaleaciones que contienen los elementos necesarios.

Luego se vacía en una cuchara de colada donde termina de ajustarse la composición del acero y de darle la temperatura adecuada para la siguiente fase.

Una vez que se ha completado la etapa de afino, se vacía el contenido de la cuchara de colada sobre una artesa receptora. Al final de esta etapa se obtiene el acero como

semiproducto, en forma de palanquillas. Como éstas no pueden usarse de forma directa, deben ser sometidas a procesos de laminación o forja en caliente para convertirlas en productos comerciales. [Medina Romero,L, 2006]

## 2.2. Residuo de la industria siderúrgica.

En ambas operaciones se generan cenizas volantes y residuos sólidos en forma de polvo, que se recogen en los sistemas de limpieza de gases de los hornos de fabricación de acero, y están catalogados según la Lista Europea de Residuos en el Capítulo 10. Residuos de procesos térmicos, con el código 10 02. Residuos de la industria del hierro y el acero. Específicamente, al polvo de acería, se le asigna el código de este residuo es 10 02 07\*. European Waste Catalogue of 2002 [EWC 2002] Este polvo supone un importante problema medioambiental ya que es el principal desecho del proceso de producción de acero, incluso algunas empresas llegan a pagar grandes cantidades de dinero para gestionar este residuo.

El polvo de acería es un material en forma de polvo de color pardo oscuro, con tamaño de partícula inferior a 10 µm, aunque tienen una distribución de tamaños muy variable. Además, tienden a aglomerarse debido a su naturaleza ferromagnética. [De La Torre, E et al, 2013]

La composición típica del polvo de acería se muestra en la tabla 1:

<b>Composición (%)</b>											
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	LOI*
<b>54.77</b>	5.85	1.58	2.70	4.33	9.10	0.38	1.02	0.10	0.34	10.50	9.10
<b>Elementos trazas (ppm)</b>											
<b>V</b>	Cr	Co	Ni	Cu	Pb	As	Bi				
<b>137</b>	1720	18	164	948	445	25	5				

Tabla 1. Composición típica polvo de acería. [Señas, L et al, 2003]

\*LOI: pérdida de peso por ignición debida al contenido de C y S.

La composición del polvo de acería es variable según la composición química de las materias primas que se han empleado y de las condiciones operativas de la planta siderúrgica.

Los componentes que se encuentran en mayor cantidad en los polvos de acería son los óxidos de hierro, aunque hay cantidades importantes de Zn, Fe, Pb, Mn y Cr, y también pueden encontrarse pequeñas trazas de Ca, Na, K, S y Si. Algunos de estos metales, principalmente el Zn, impiden que el polvo de acería pueda ser reciclado directamente debido a que podrían impedir el correcto desarrollo del proceso de producción de acero.

El Zn en particular se presenta en forma de  $ZnFe_2O_4$  y  $ZnO_2$ , y su presencia en la carga que se introduce en el horno puede dar lugar a un alto contenido de Zn en el arrabio y a la formación de costras en el interior del horno que interfieren con su funcionamiento normal. A medida que el Zn entra en el horno, ayuda a la deformación y desintegración del revestimiento.

Normalmente, para reducir las grandes masas de Zn acumuladas en el horno, se emplea coque adicional, aproximadamente de 2-12 kg de coque para reducir 1 kg de Zn. El principal motivo por el que puede haber un porcentaje elevado de Zn es la gran cantidad de chatarra galvanizada que se emplea para la fabricación de acero en hornos de arco eléctrico.

Cabe destacar que el Mn, Cr y Fe no suponen ningún problema a la hora de reciclarlo, puesto que no afectan al proceso de producción del acero. Sin embargo, se busca también la eliminación del Cr, debido a que supone un riesgo para la salud humana y el medio ambiente, en concreto el cromo hexavalente.

Además del Zn, el Pb también impide que este residuo pueda ser directamente reincorporado al proceso productivo suponiendo además un peligro para la salud humana y el medio ambiente. [Halli,P.2018]

El principal objetivo de la industria siderúrgica en la actualidad es conseguir que ese polvo sea reciclable, y pueda reincorporarse de nuevo al proceso productivo. De modo que se emplearía como materia prima secundaria. [Halli,P.2018]

Actualmente, aproximadamente 6 millones de toneladas del acero producido proviene de materias primas secundarias. En particular, la producción por horno de arco eléctrico genera 20 kg de polvo por cada tonelada de acero producida. [Dutra et al,2006]

En la figura 1 se observa el porcentaje de polvo de acería producido en distintas regiones:

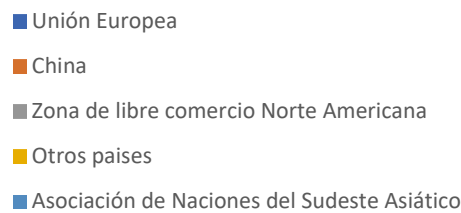


Figura 1. Porcentaje de polvo de acería producido en Unión Europea, China, Zona libre comercio Norte Americana, Asociación de Naciones del Sudeste Asiático y otros países. [I.E. Doronin & A.G. Svyazhin, 2011]

Teniendo en cuenta todo lo anterior, los principales asuntos que deben resolverse para conseguir un mayor reciclaje del polvo de acería son [I.E. Doronin & A.G. Svyazhin, 2011]:

- Recuperar los metales ferrosos de los residuos para que puedan reincorporarse al proceso productivo y reducir el consumo de materias primas naturales.
- Extraer los metales no ferrosos de los residuos para reducir la incorporación de éstos al horno y valorizar su contenido.
- Mitigar los efectos adversos de los residuos en el medio ambiente.

### 2.3. Métodos para tratamiento del polvo de acería.

Actualmente existen diversas técnicas para lograr que el polvo de acería sea reciclable y pueda reincorporarse al proceso productivo y continuamente se sigue investigando para conseguir una mayor eficacia en el reciclado.

Los métodos más empleados comercialmente son los pirometalúrgicos, basados en la reducción de óxido de zinc empleando temperaturas elevadas de aproximadamente 1000-1200°C (temperatura superior al punto de ebullición del Zn).



En este tipo de método el Zn pasa a estado vapor y posteriormente se somete a sublimación en presencia de una atmósfera reductora y un recipiente totalmente hermético. En estos casos, el producto final que se obtiene es Zn en forma de óxido y ferrita de zinc.

A lo largo de la historia de la siderurgia se han desarrollado diferentes métodos para reciclar el polvo de acería, pero muchos de ellos no se han puesto en práctica.

Algunos de estos métodos son [I.E. Doronin & A.G. Svyazhin, 2011]:

### Proceso Waelz.

Método universal responsable del 80% del polvo reciclado. Es usado desde aproximadamente los años setenta para el reciclaje directo del polvo de acería.

Además, los equipos necesarios para realizarlo son muy sencillos y el funcionamiento es básico.

En la figura 2 se observa el esquema de una unidad que emplea el proceso Waelz.

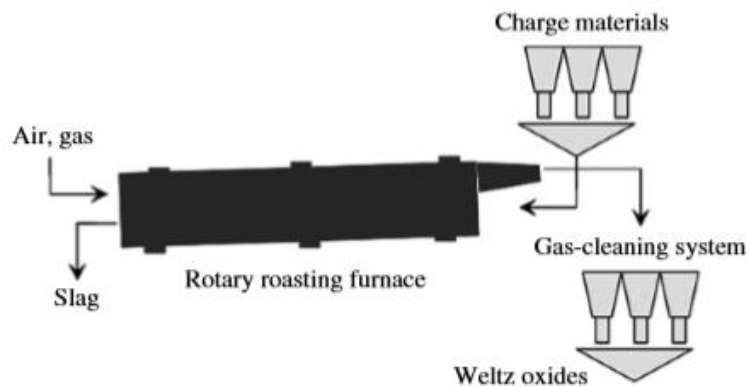


Figura 2. Esquema proceso Waelz.

Esta tecnología consiste en el proceso de sublimación del Zn, Pb y Cd empleando un horno tubular rotativo.

En el horno rotativo inclinado se cargan aquellos residuos que contengan Zn y un agente reductor sólido (polvo de coque). Esta carga se desplaza a través del horno en la dirección opuesta a la de los gases de combustión.

Los productos resultantes de la sublimación como óxidos de plomo, óxidos de zinc y otros elementos volátiles son eliminados junto con los gases de combustión y depositados finalmente en filtros.

Finalmente, se obtiene óxido de zinc crudo con alto contenido en impurezas (diferentes compuestos de cadmio, plomo y otros) y escorias que son empleadas en la construcción de carreteras.

Sin embargo, el proceso Waelz presenta varias deficiencias:

- Elevado consumo de combustible.
- Polvos y lodos no pueden contener más de un 4% de Zn.
- Dificultad para regular la temperatura y composición de carga.
- Pérdidas irre recuperables de Fe.

#### FASTMET.

Es una tecnología desarrollada por Midrex Technologies Inc. y Kobe Steel, Ltd. Basada en la fusión reductora en un horno de solera giratorio. Esta tecnología es empleada para reciclar aproximadamente el 7% de todo el polvo de acería.

En la figura 3 se muestra de forma esquemática.

En este caso, la carga del horno se compone de coque y gránulos de polvo. Existe alguna variante en la que el horno se carga con polvo como una mezcla briquetada con carbón.

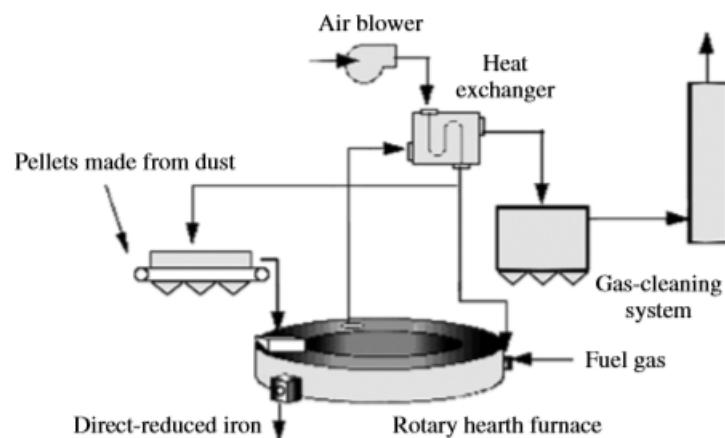


Figura 3. Esquema proceso FASTMET.

El Fe empleado en los pellets se reduce a temperaturas superiores a 1300°C. Por otra parte, el Zn, el Pb y otros elementos volátiles se reducen y volatilizan con los gases de combustión. El producto principal obtenido es el Fe de reducción directa que contiene aproximadamente un 30-70% de Fe con un grado de metalización del 75-94%.

A continuación, el producto se enfría en una unidad que evita la oxidación secundaria. El producto final es empleado para la fundición en alto horno.

Además, un subproducto del proceso es óxido de zinc crudo que contiene el 50-65% de Zn.

Las principales deficiencias de este método son:

- Alto consumo de gas combustible.
- Bajo rendimiento del óxido de zinc en bruto.
- Composición inestable del Fe de reducción directa.

### PRIMUS.

Es una técnica poco empleado en metalurgia. Este proceso consta por una parte de un horno de varios pisos para realizar la reducción preliminar y de un horno eléctrico de refinación. La alimentación en el horno consiste en gránulos de carbón y polvo.

Se obtiene Fe de reducción directa que es posteriormente trasladado a un horno de arco para la obtención de acero. Por otra parte, el óxido de zinc es eliminado por los sistemas de limpieza de gases.

La gran ventaja de este método es que permite recuperar más del 95% del Zn de los materiales de carga y se puede emplear para reciclar una amplia gama de residuos no ferrosos.

Algunas deficiencias que presenta esta técnica son:

- Alto consumo de energía eléctrica.
- Altos costos de capital y de operación.

## OXYCUP.

Proceso muy eficaz para el reciclaje del polvo de convertidores y otros residuos férricos (chatarra pequeña, lodos de altos hornos, etc). El equipo es un horno de cubilote con inyección de oxígeno.

Los productos de desechos de Fe se mezclan con aglutinantes y un agente reductor y se cargan en un horno de cuba junto con otros materiales que contienen Fe, coque y fundentes. Estos materiales se cargan y se van calentando a medida que descienden en el interior del horno. Una vez que la temperatura alcanza valores de aproximadamente 1000°C, los metales de la carga empiezan a reducirse.

En el interior del horno se va formando escoria y arrabio líquido, de modo que el metal y la escoria pasan a través de un dispositivo que los separa entre sí.

El Zn que permanece en la escoria se vaporiza, sale del horno con el gas superior y finalmente se acumula en el sistema de limpieza de gases formando óxido de zinc bruto con un contenido de Zn de aproximadamente 30-45%.

Este método tiene una productividad muy elevada y permite que cualquier desecho que contenga una planta metalúrgica puede ser reciclado. Por otro lado, las principales deficiencias del método son:

- Bajo contenido en Zn.
- Numerosas operaciones para preparar la carga.

Existen otros tipos de métodos, que no son pirometalúrgicos, para la eliminación del Zn, como son las técnicas hidrometalúrgicas. Estas principalmente se basan en el tratamiento de lodos con ácidos y bases.

Algunos métodos se describen a continuación [I.E. Doronin & A.G. Svyazhin, 2011]:

## EZINEX.

Es el único método hidrometalúrgico que se emplea a escala industrial. Lo realiza la empresa Engitec Technologies para la obtención de Pb y Zn de alta calidad.

Esta tecnología emplea el proceso de lixiviación del polvo mediante una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . En la solución se disuelve el óxido de zinc y otros metales no ferrosos. De modo que después es filtrada y tratada con polvo de zinc para obtener finalmente Pb, Cd y Cu que luego son vendidos como materias primas secundarias.

La solución restante se somete a un proceso de electrolisis para recuperar un Zn de buena calidad.

Tras todo este proceso, se obtiene un residuo sólido formado por óxidos de ferritas de hierro y zinc que es preparado y se vuelve a introducir en el horno de arco eléctrico.

Sin embargo, pese a que los procesos hidrometalúrgicos nos permiten obtener un Zn de alta calidad no son comercialmente empleados por los siguientes factores:

- Altos costes de operación.
- Métodos con muchas etapas.
- Escasez de ácidos y bases.

## 2.4. Lixiviación.

Consiste en el uso de disolventes líquidos y un sólido pulverizado, permitiendo que los elementos solubles del sólido pasen a la disolución, es decir, se puede extraer solutos de un sólido empleando un disolvente líquido.

Emplear un proceso de lixiviación selectiva puede hacer que el material sea llevado a un vertedero o reutilizado una vez que se han eliminado todos los metales de gran valor o tóxicos que contenga el residuo.

El residuo contiene diferentes metales. Algunos deben ser extraídos para ser valorizados o por ser contaminantes o tóxicos, y otros para ser reincorporados al proceso productivo del acero.

Existen estudios en los que se han comparado distintos agentes lixiviantes, evaluando cual ha sido la extracción de Zn, Fe y Pb, principalmente, en cada uno de ellos.

Mientras que se desea extraer la mayor cantidad posible de Zn y Pb, se requiere que la cantidad de Fe extraída sea la menor posible, debido a que en el caso de polvo de acería se necesita para poder reincorporar el residuo a la planta de producción de acero.

En las tablas 2,3 y 4 puede observarse el resultado de uno de estos estudios. [Halli,P et al, 2017]

Tabla 2. Porcentaje extracción de zinc empleando distintos agentes lixiviantes.

<b>Medio lixiviación</b>	<b>% extracción Zn</b>
<b>Ácido clorhídrico 12M</b>	100
<b>Agua Regia 100%</b>	100
<b>Ácido nítrico 15M</b>	90
<b>Ácido sulfúrico 1,8M</b>	80
<b>Ácido clorhídrico 1,2M</b>	79
<b>Ácido nítrico 1,5M</b>	78
<b>Agua Regia 10%</b>	77
<b>Ácido cítrico 0,94M</b>	77
<b>Ácido acético 1,75M</b>	68
<b>Ácido cítrico 0,09M</b>	38
<b>Hidróxido de potasio 20M</b>	38
<b>Hidróxido de sodio 24M</b>	24
<b>Ácido acético 17,5M</b>	23
<b>Hidróxido de potasio 10M</b>	22
<b>Hidróxido de sodio 12M</b>	21
<b>Amoniaco 25%</b>	17
<b>Ácido fosfórico 1,92M</b>	3
<b>Ácido fosfórico 19,2M</b>	3
<b>Ácido sulfúrico 18M</b>	2
<b>Ácido fórmico 0,27M</b>	2
<b>Ácido oxálico 0,16M</b>	1
<b>Ácido oxálico 1,6M</b>	1
<b>Ácido fórmico 2,7M</b>	1
<b>Acetona</b>	0
<b>Etilenglicol</b>	0
<b>Etanol</b>	0
<b>Agua destilada</b>	0

En la tabla 2 se observa el porcentaje de Zn extraído para 16 medios de lixiviación distintos. Aquel que extrae mayor cantidad de Zn es el ácido clorhídrico 12 M, pudiendo extraer el 100% del Zn presente en el polvo de acería, seguido por agua regia 100%.

Les siguen el ácido nítrico 15M, el ácido sulfúrico 1.8M, ácido clorhídrico 1.2M, ácido nítrico 1,5M, 10% de agua regia, y ácido cítrico 0,94M.

En el lado opuesto, con una muy baja extracción de Zn se encuentran el ácido fórmico 2,7 M, ácido oxálico 1,6M, ácido oxálico 0,16M, ácido fórmico 0,27M, ácido sulfúrico 18M, entre otros.

Tabla 3. Porcentaje de extracción de Fe empleando distintos métodos de lixiviación.

Medio lixiviación	% extracción Fe
Ácido clorhídrico 12M	100
Agua Regia 100%	100
Ácido nítrico 15M	88
Ácido oxálico 1,6M	87
Ácido sulfúrico 1,8M	86
Ácido fosfórico 19,2M	18
Ácido cítrico 0,94M	17
Ácido nítrico 1,5M	16
Ácido cítrico 0,09M	16
Ácido fórmico 0,27M	15
Ácido acético 17,5M	15
Ácido acético 1,75M	8
Ácido fórmico 2,7M	5
Agua regia 10%	5
Ácido clorhídrico 1,2M	5
Ácido sulfúrico 18M	2
Ácido fosfórico 1,92M	1
Ácido oxálico 0,16M	1
Hidróxido de potasio 20M	0
Hidróxido de sodio 24M	0
Hidróxido de potasio 10M	0
Etilenglicol	0
Hidróxido de sodio 12M	0
Amoniaco 25%	0
Etanol	0
Acetona	0
Agua destilada	0

En la tabla 3 se representa el porcentaje de extracción de Fe en función del medio de lixiviación empleado. Al igual que ocurría con el Zn, el ácido clorhídrico 12M y el agua regia 100% son los que extraen mayor cantidad.

Sin embargo, el objeto de este estudio es encontrar aquel medio de lixiviación que extraiga la menor cantidad de Fe posible y la mayor de Zn y Pb, de modo que estos medios no resultan de interés. Aquellos medios que extraen menor cantidad de Fe y que pueden resultar de interés por el porcentaje de Zn que extraen son ácido cítrico 0,94M, ácido nítrico 1,5M, ácido fosfórico 12,9M entre otros.

Otro aspecto fundamental para la elección del medio de lixiviación es el porcentaje de extracción de Pb.

Tabla 4. Porcentaje de extracción de Pb empleando distintos medios de lixiviación.

<b>Medio de lixiviación</b>	<b>% extracción Pb</b>
<b>Ácido clorhídrico 12M</b>	100
<b>Agua regia 100%</b>	100
<b>Ácido acético 1,75M</b>	60
<b>Ácido clorhídrico 1,2M</b>	50
<b>Ácido cítrico 0,94M</b>	50
<b>Agua regia 10%</b>	49
<b>Ácido acético 17,5M</b>	36
<b>Ácido nítrico 15M</b>	34
<b>Ácido fórmico 0,27M</b>	28
<b>Ácido oxálico 1,6M</b>	22
<b>Hidróxido de sodio 12M</b>	19
<b>Ácido nítrico 1,5M</b>	17
<b>Hidróxido de potasio 24M</b>	15
<b>Ácido sulfúrico 18M</b>	10
<b>Ácido fosfórico 19,2M</b>	8
<b>Hidróxido de potasio 20M</b>	4
<b>Etilenglicol</b>	3
<b>Ácido sulfúrico 1,8M</b>	1
<b>Ácido cítrico 0,09M</b>	1
<b>Ácido fórmico 2,7M</b>	1
<b>Ácido fosfórico 1,92M</b>	0
<b>Ácido oxálico 0,16M</b>	0
<b>Amoniaco 25%</b>	0
<b>Etanol</b>	0
<b>Acetona</b>	0
<b>Agua destilada</b>	0



En la tabla 4 se observa al igual que anteriormente que el ácido clorhídrico 12M y el agua regia 100% son los que extraen mayor cantidad, aproximadamente el 100%.

Además, hay otros medios que también extraen una elevada cantidad de Pb como pueden ser ácido cítrico 1.75M, ácido clorhídrico 1.2M, ácido cítrico 0.94M entre otros.

De todos los medios considerados, va a ser objeto de estudio el ácido cítrico puesto que proporciona resultados aceptables y no tiene propiedades contaminantes ni de peligrosidad.

### 2.5. Ácido cítrico.

El ácido cítrico (ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico) es un ácido orgánico que puede ser natural o sintetizado vía laboratorio. [Frank,H,2015]. Está presente en casi todos los tejidos animales y vegetales, como ácido de frutas en el limón, mandarina, piña, ciruela etc. y en los huesos, músculos y sangre de animales.

Se considera un ácido carboxílico versátil y es ampliamente usado en el sector de la alimentación, en productos farmacéuticos y en cosmética.

El grupo funcional de los ácidos carboxílicos es el grupo carboxilo. [<https://www.lifeder.com/acido-citrico/>]

Por su parte, la estructura general de los ácidos carboxílicos se muestra en la figura 4, pudiendo tener R características alifáticas o aromáticas.

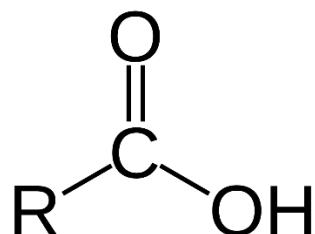


Figura 4. Estructura química ácido carboxílico.

El ácido cítrico tiene la estructura química mostrada en la figura 5:

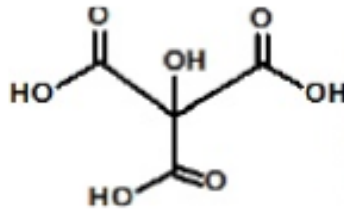


Figura 5. Estructura química del ácido cítrico.

Como puede observarse, el ácido cítrico se compone de 3 grupos  $\text{-COOH}$  que son donadores de iones  $\text{H}^+$ . Estos tres grupos se sitúan a la derecha, izquierda y parte inferior. El  $\text{OH}^-$  ubicado en la parte superior de la estructura, también es capaz de perder un protón por lo que en total serían  $4\text{H}^+$ . Sin embargo, este último requiere de una base muy fuerte, de modo que su aporte a la acidez característica es mucho menor comparada con los otros grupos.

A medida que pierde  $\text{H}^+$ , otros cationes ocupan su lugar de manera iónica, es decir, las cargas negativas de los grupos  $\text{-COO}^-$  atraen otras especies de carga positiva. A medida que el ácido va perdiendo protones, aumentan los cationes que tendrán sus derivados a los que se denomina citratos.

Además, los  $\text{H}^+$  de los grupos  $\text{-COOH}$  pueden ser sustituidos por especies enlazadas de forma covalente, como por ejemplo cadenas laterales.

En la figura 6 se representa el porcentaje de cada especie derivada del ácido cítrico según el valor del pH.

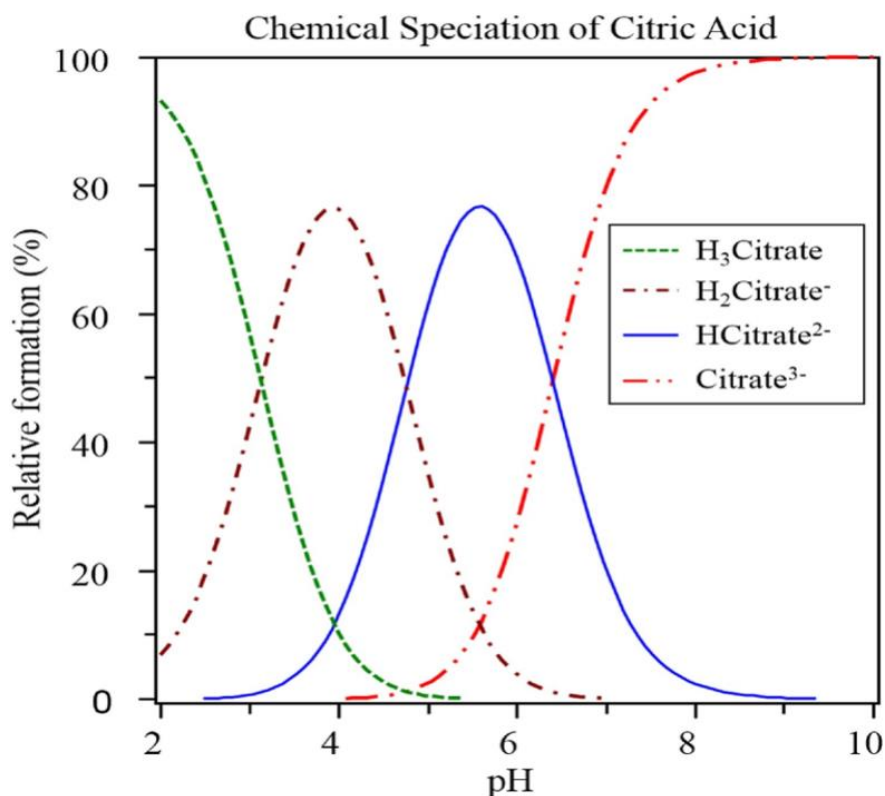


Figura 6. Diagrama de especiación del ácido cítrico.

En primer lugar, H<sub>3</sub> citrato corresponde al propio ácido cítrico debido a que posee sus 3 protones. Esta especie deja de ser estable a partir de un pH de aproximadamente 4,5-5, procediendo a su descomposición.

A la vez que se descompone el H<sub>3</sub> citrato, se comienza a formar H<sub>2</sub> citrato<sup>-</sup> que en este caso tiene un protón menos que en el caso anterior. Esta especie comienza a ser estable aproximadamente a un pH de 4,5-5 y deja de serlo a partir de un pH de 6,5-7. Justo en ese instante empieza su descomposición.

A continuación, se forma H citrato<sup>2-</sup>, teniendo en este caso 2 protones menos que el H<sub>3</sub> citrato, el cual deja de ser estable a un pH entre 8 y 9.

Como es obvio, a medida que desaparecen los protones H<sup>+</sup> disminuye el carácter ácido de la especie.

Finalmente, el citrato<sup>3-</sup> no tiene ningún protón excepto el grupo OH situado en la parte superior de la estructura, como se vio en la figura 5. Esta especie comienza a ser estable a partir de un pH entre 4 y 6 y es la única especie presente a partir de un pH igual a 8.

En este estudio se emplea el ácido cítrico, de modo que el pH oscilará entre 2 y 3. [<https://www.lifeder.com/acido-citrico/>]

## 2.6. Procesos de fabricación del ácido cítrico.

Una de las ventajas de emplear ácido cítrico como agente lixivante es que se trata de un ácido sencillo de producir y económico. En general, la producción de ácido cítrico es llevada a cabo por fermentación por el microorganismo *Aspergillus niger*. En este estudio se contempla la producción de ácido cítrico a partir de melazas de remolacha.

Producción ácido cítrico a partir de melazas de remolacha. [Rivada Nuñez,F.J, 2008].

En un proceso de producción de ácido cítrico es fundamental disponer de una fuente de carbono para llevar a cabo la fermentación. En este caso se emplea la sacarosa que se encuentra en la melaza de la remolacha. Este método es muy beneficioso porque por cada tonelada de remolacha tratada se producen alrededor de 240 kg de melaza, que es un subproducto.

Por otra parte, para el desarrollo del microorganismo se necesitan diversos nutrientes, y la melaza puede aportarlos, siendo por tanto ideales como medio de cultivo. Además, se requiere la presencia de agua y aire.

Lo siguiente que debe considerarse es que debe encontrarse un microorganismo que produzca elevadas cantidades de ácido cítrico en las condiciones apropiadas. El más común y empleado en la industria es el *Aspergillus niger* debido a que puede crecer en medio de cultivos muy baratos.

Este proceso de obtención de ácido cítrico consta de los siguientes pasos [Rivada Nuñez,F.J, 2008]:

### Fermentación.

Una vez que el medio de cultivo ha sido acondicionado y esterilizado en el interior del equipo donde se llevará a cabo la fermentación, se introduce el inóculo que empezará a

crecer en un medio que, además de aportarle los nutrientes necesarios, está adecuadamente aireado y agitado para favorecer el correcto crecimiento del cultivo.

Una vez que el microorganismo alcanza la fase terminal de desarrollo, se da la mayor producción de ácido cítrico. Como es obvio, siempre se buscan aquellas condiciones donde se maximice la producción de ácido cítrico y para ello es necesario controlar parámetros como pH, nivel de agitación, temperatura etc.

### Separación.

Tras finalizar el proceso de fermentación, se obtiene un líquido post-fermentación a partir del cual debe separarse el ácido cítrico del resto de componentes.

En primer lugar, se realiza un proceso de filtración para eliminar las células muertas de *Aspergillus niger*. A continuación, se lleva a cabo un proceso denominado cal-sulfúrico que consiste en mezclar el líquido post-fermentación con una lechada de cal, originando que se forme la sal de calcio del ácido cítrico, citrato cálcico, que va a precipitar y se separa filtrando de nuevo.

Cuando se mezcla el citrato cálcico con ácido sulfúrico, el ácido cítrico queda libre. Finalmente se obtiene un residuo sólido de sulfato cálcico que se elimina mediante filtración.

### Purificación.

Tras los dos procesos anteriores, se tiene el ácido cítrico ya separado pero disuelto en una gran cantidad de agua, lo que no interesa porque se requiere el producto sólido. Para ello se realiza un proceso de evaporación y recristalización.

El ácido cítrico pasa por un evaporador que retira el agua necesaria para lograr que en el cristizador la disolución llegue al punto de saturación y se formen los cristales de ácido cítrico. Para retirar la humedad que permanece en los cristales, se realiza una centrifugación y posteriormente un secado del producto.

Las melazas de remolacha son un residuo industrial procedente de la industria azucarera, de modo que este método de producción de ácido cítrico no solo es bastante económico, sino que además aprovecha este residuo para darle un uso apropiado.

### 3. OBJETIVO.

El objetivo del presente trabajo es la valorización de un residuo de acería mediante lixiviación empleando ácido cítrico como agente lixivante. Se estudian las condiciones más favorables para conseguir una mayor extracción de Zn y Pb y minimizar la de Fe.

### 4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.

#### 4.1 Polvo de acería.

En el siguiente trabajo va a ser objeto de estudio el residuo proporcionado por la empresa Siderúrgica Sevillana, al que se denomina polvo de acería.

Debido a la composición de este polvo es imposible reincorporarlo al proceso productivo in situ, de modo que para poder reutilizarlo debe ser tratado previamente. Los principales metales que impiden esto son el Pb y el Zn así que debe hallarse la manera de extraer la mayor cantidad posible de ambos.

En la actualidad este residuo no se reutiliza, ni se recicla ni valoriza, sino que se inertiza y se deposita finalmente en un vertedero.

La composición del polvo de acería suministrado por esta empresa se recoge en la tabla 5.

Tabla 5. Composición polvo de acería suministrado por Siderúrgica Sevillana

<b>Pb</b> <b>(%)</b>	<b>Fe</b> <b>(%)</b>	<b>Zn</b> <b>(%)</b>	<b>Al</b> <b>(%)</b>	<b>Mn</b> <b>(%)</b>	<b>Na</b> <b>(%)</b>	<b>Ca</b> <b>(%)</b>	<b>K</b> <b>(%)</b>	<b>Cu</b> <b>(%)</b>	<b>Cr</b> <b>(%)</b>
1,9	25,3	24,1	0,6	2,1	4,16	4,9	1,7	0,3	0,2

Este polvo se genera durante las operaciones de fusión y afino del acero que se explicaron anteriormente. Durante ambos procesos se alcanzan temperaturas muy elevadas generándose residuos sólidos y cenizas volantes que posteriormente son recogidos en el sistema de tratamiento de gases. [Señas,L.2003].

La extracción de Pb, Zn y Fe se realiza a partir de un proceso hidrometalúrgico como es la lixiviación y se emplea como agente lixivante el ácido cítrico.

Para realizar un estudio más exhaustivo se va a analizar la composición química y mineralógica del residuo.

#### 4.2. Ácido cítrico.

El agente lixivante que se emplea es el ácido cítrico, en particular se emplea el ácido cítrico anhidro (Guinama S.L.U.)

Físicamente se presenta como un polvo cristalino blanco en forma de anhidro.

Las principales características del ácido cítrico anhidro comercial son:

- Peso molecular: 192,13 g/mol.
- Solubilidad en agua: 162 g/100 mL a 25°C.
- Pureza:99.89%.
- Humedad: 0.06%.

Para la realización de este estudio se realizan diferentes disoluciones en agua, variando la concentración de ácido cítrico empleada.

A continuación, se selecciona aquella disolución cuya concentración de ácido cítrico proporciones mejores resultados y se estudia como varían los resultados en función de la temperatura, manteniendo la concentración de ácido cítrico constante.

#### 4.3. Caracterización química.

Para analizar la composición química se realiza una digestión a partir del polvo de acería para favorecer el paso de los metales a disolución, empleando como agente agua regia. El agua regia no es un compuesto estable, sino que se descompone rápidamente formando  $\text{Cl}_2$  y cloruro de nitrosilo.

En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se introduce 1 gramo de polvo de acería, 30 mL de agua regia (1  $\text{HNO}_3$ :3 HCl) y en una placa calefactora se lleva a casi sequedad. El fin de llevar la disolución a sequedad es eliminar el agua regia, el nítrico y que finalmente solo quede medio cloruro.

Para asegurar el ataque completo, se repite la adición de agua regia y se vuelve a llevar a sequedad, añadiéndose, a continuación, una pequeña cantidad (aproximadamente 15 mL) de 1 HCl:4  $\text{H}_2\text{O}$  (se emplea la proporción 1:4 porque si no precipita el Pb) para disolver ese residuo sólido que queda, y se lleva a punto de ebullición. Posteriormente se deja enfriar y se filtra esta disolución empleando un embudo con papel de filtro por gravedad.

Este análisis se realiza por duplicado en ambos matraces Erlenmeyer.

A continuación, se lleva a un volumen conocido con 1:4 HCl usando un matraz aforado.



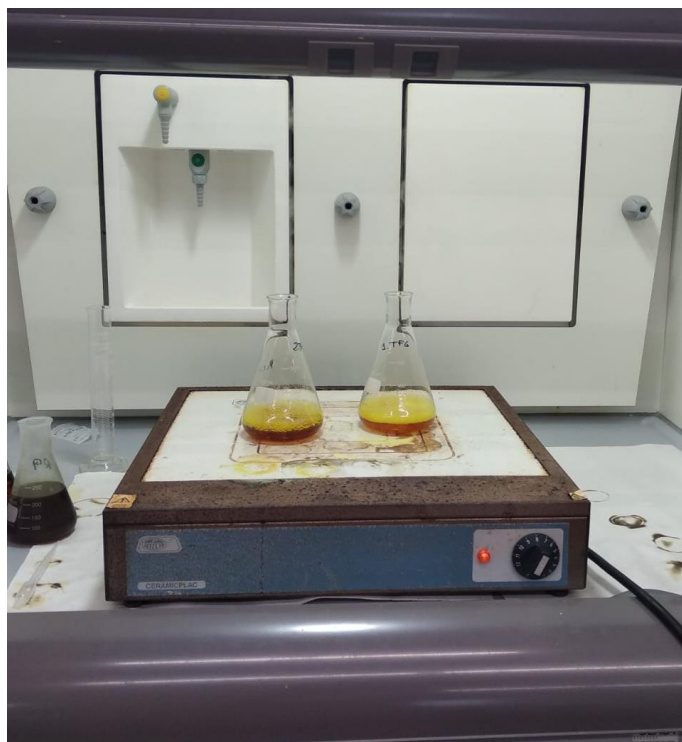


Figura 7. Matracas en placa calefactora durante la digestión.

Para conocer la composición química de este residuo se parte de las disoluciones resultantes de la digestión.

Para poder llevar estas disoluciones al espectrofotómetro de absorción atómica, y que se pueda medir correctamente la composición química, hay que preparar las diluciones que sean necesarias para que los elementos a medir entren dentro del rango lineal de medida del espectrofotómetro de absorción atómica.

Con respecto al Zn, el equipo no mide con exactitud más allá de 1ppm (partes por millón), sin embargo, suponiendo que se recupera el 50% aproximadamente, tendríamos 1200ppm, algo que es imposible de medir. La dilución que nos permite detectar el Zn es una dilución 1:2000.

Si nos fijamos en el Fe, el equipo no mide más allá de 5 ppm y el Pb no mide más de 20 ppm. Para poder medir ambos elementos la dilución debe ser 1:100.

Para la preparación de las diluciones 1:100 se coge 1 mL de los matracas resultantes de la digestión, se vierten en otro matraz aforado, y se enrasa hasta 100 mL con HCl 1,5%.

Para la dilución 1:2000, se cogen 5 mL de la dilución 1:100 preparada anteriormente y se enrasan hasta 100 mL con HCl 1,5% en un matraz aforado de 100mL.

#### 4.4. Caracterización mineralógica.

Para conocer las especies presentes en el polvo de acería se realiza un estudio de difracción de rayos X. A partir del espectro obtenido se analizan las especies mineralógicas en que se presenta los diferentes componentes del residuo analizado.

El estudio se lleva a cabo en el Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla.

#### 4.5. Influencia de la concentración de ácido cítrico en la lixiviación.

Para estudiar si la variación de concentración de ácido cítrico afecta al proceso de lixiviación se realiza un estudio a 30°C en el que se preparan distintas disoluciones en matraces aforados con concentraciones de ácido cítrico que oscilarán desde 0,1 M hasta 1 M, empleando una densidad de pulpa del 1% a partir de 1 gramo de residuo en un volumen de 100 mL de disolución.

En primer lugar, teniendo en cuenta la concentración de la disolución que se quiere preparar se pesa la cantidad de ácido cítrico correspondiente. Se emplea aproximadamente 1 gramo de polvo y se enrasa con 100 mL de agua.

Cuando están preparadas las disoluciones se mide el pH correspondiente a cada una de ellas y posteriormente se introducen en el incubador orbital a 180 rpm y a 30°C. Al cabo de una hora se sacan los matraces y se pesan y se mide el pH. Posteriormente vuelven a introducirse hasta alcanzar las 24 horas, que entonces se sacan los matraces, se pesan y se vuelve a medir el pH.

A continuación, se filtra el contenido de los matraces, guardando el sólido obtenido tras la filtración y recogiendo el líquido en tubos de ensayos.

Una vez que se tienen los tubos de ensayos de todas las concentraciones estudiadas, hay que realizar las diluciones adecuadas para poder medir la cantidad de Zn, Pb y Fe disueltas de forma correcta.

#### 4.6. Estudio cinético.

Una vez seleccionada la concentración de ácido cítrico más favorable, se realiza un estudio cinético del proceso de lixiviación. Se realiza el estudio cinético a 30°C.

Para llevarlo a cabo se prepara una disolución de 0,2 M de ácido cítrico empleando un volumen de 250 mL con una densidad de pulpa del 1%. A partir de estos datos se calcula la cantidad de polvo de acería que hay que añadir y el peso de ácido cítrico a emplear.

Una vez que la disolución esté preparada se lleva al agitador magnético y se calienta hasta alcanzar la temperatura adecuada.



Figura 8. Disolución colocada en agitador magnético para estudio cinético a 30°C.

Además, para realizar este estudio se prepara un vaso de precipitado, un tubo flexible y una jeringuilla para extraer cada cierto tiempo una cantidad determinada de muestra. Deben prepararse tubos de ensayo, uno para cada tiempo en el cual se coja muestra. Se necesitan además filtros Millipore de jeringa de 0,45 micras para introducir el filtrado de la muestra recogida en los tubos de ensayo. Cada 5 o 10 minutos se recoge muestra. La duración total del ensayo es de 100 minutos.



Figura 9. Conjunto de jeringa, vaso de precipitado y tubo flexible más muestra recogida.

Tras este estudio se tiene información acerca de la cantidad de sólido recogido a la temperatura a la que se esté realizando el ensayo y en un instante de tiempo determinado.

Al finalizar el estudio cinético se preparan diluciones con todos los tubos de ensayos para poder medir el Zn, Pb y Fe disueltos en el espectrofotómetro de absorción atómica.

#### 4.7. Influencia de la temperatura en el proceso de lixiviación.

Para conocer cómo influye la temperatura en el proceso de lixiviación se realizan estudios cinéticos a diferentes temperaturas. Ya se realizó el estudio a 30°C, de modo que a continuación se hará a 50 y 70°C.

La concentración de ácido cítrico empleada se mantiene en 0,2M en un volumen de 250 mL y una densidad de pulpa del 1%. La cantidad de polvo a pesar es de 2,5 g.

Se prepara la disolución llevándola al agitador magnético y calentándola hasta alcanzar la temperatura deseada. Igual que se realizó anteriormente, se emplea una jeringa, un tubo flexible y un vaso de precipitado para la recogida de muestras cada 5-10 min. Luego se filtra la muestra y se coloca en un tubo de ensayo.

Por último, esos tubos de ensayos se llevan al espectrofotómetro de absorción atómica para medir la cantidad de Zn, Fe y Pb disuelto.

### 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 5.1. Caracterización del residuo.

Para llevar a cabo este estudio se parte del polvo de acería, que es un residuo derivado de la producción de acero mediante horno de arco eléctrico suministrado por la empresa Siderúrgica Sevillana.

##### 5.1.1. Composición química.

Una vez que todas las diluciones están preparadas se llevan al espectrofotómetro de absorción atómica y se mide la cantidad de Fe, Zn, Pb y de otros elementos minoritarios disueltos en cada una de ellas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Composición real polvo acería estudiada con espectrofotómetro de absorción atómica.

<b>Pb</b> <b>(%)</b>	<b>Fe</b> <b>(%)</b>	<b>Zn</b> <b>(%)</b>	<b>Al</b> <b>(%)</b>	<b>Mn</b> <b>(%)</b>	<b>Na</b> <b>(%)</b>	<b>Ca</b> <b>(%)</b>	<b>K</b> <b>(%)</b>	<b>Cu</b> <b>(%)</b>	<b>Cr</b> <b>(%)</b>
8,08	22,63	23,31	0,6	2,1	4,16	4,9	1,7	0,3	0,2

### 5.1.2. Composición mineralógica.

Para la determinación de la composición mineralógica se realiza difracción de rayos X.

Las condiciones bajo las que se realiza esta técnica son:

$$\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1,5418\text{\AA} \quad 2\theta = 3,0-70,0^\circ$$

El resultado es el espectro mostrado en la figura 10 donde se indica la presencia de Zn, que se encuentra mayoritariamente como ferrita ( $\text{Fe}_2\text{ZnO}_4$ ). También se detecta la presencia de óxido de Zn pero con intensidades muy bajas.

El Fe se identifica en gran parte como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) en forma de solución con ferrito de Zn.

Por último, el Pb se encuentra como  $\text{Pb}(\text{SO}_4)\text{O}$  (sulfato básico de plomo IV).

Estos son los compuestos mayoritarios por eso esta técnica es útil para su identificación, el resto de los compuestos debido a su baja proporción no pueden detectarse.

# CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE ACERÍA

Espectro de difracción de rayos X

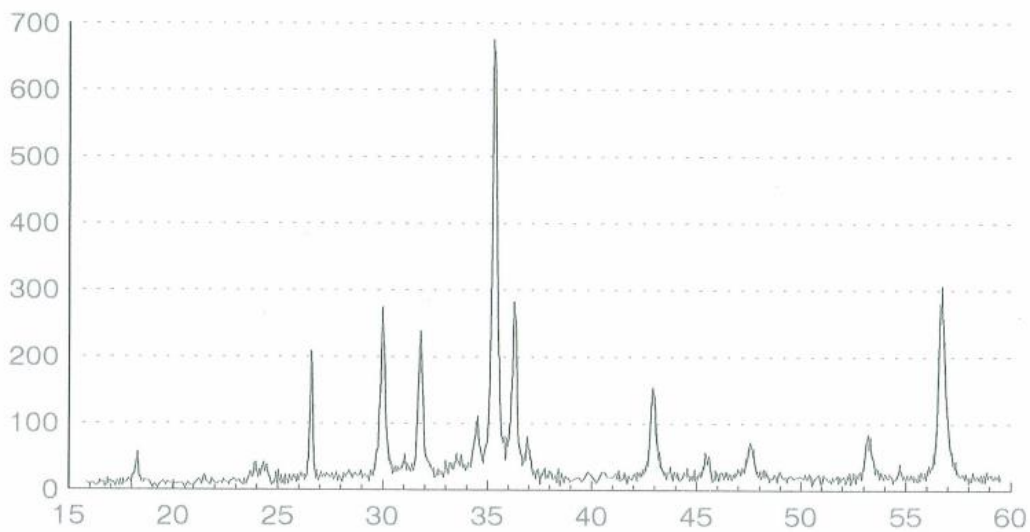


Figura 10. Espectro de DRX del polvo de acería.

## 5.2. Influencia de la concentración de ácido cítrico en la lixiviación.

Para estudiar cómo varía la cantidad de Fe, Zn y Pb disuelta durante la lixiviación al variar la concentración de ácido cítrico, hay que preparar distintas disoluciones en las que varía la cantidad de ácido presente.

Considerando que el volumen empleado es 100 mL, que la masa molecular del ácido cítrico es 192 g/mol y que las distintas concentraciones que vamos a estudiar son: 0.1 M, 0.2M, 0.3M, 0.4M, 0.5M, 0.6M, 0.7M, 0.8M, 0.9M y 1, la cantidad de ácido y polvo de acería a emplear, con densidad de pulpa es del 1% y volumen de 100mL, viene dada por la tabla 7.

Tabla 7. Cantidad ácido cítrico y polvo de acería pesada para conseguir las concentraciones de ácido indicadas.

<b>Concentración ácido cítrico (M)</b>	<b>Cantidad ácido cítrico (g)</b>	<b>Cantidad polvo de acería (g)</b>
<b>0,1</b>	1,92	1,00
<b>0,2</b>	3,84	1,06
<b>0,3</b>	5,76	0,99
<b>0,4</b>	7,68	1,01
<b>0,5</b>	9,60	1,00
<b>0,6</b>	11,52	0,99
<b>0,7</b>	13,44	0,98
<b>0,8</b>	15,36	0,98
<b>0,9</b>	17,28	1,01
<b>1</b>	19,20	1,04

Se coge un matraz Erlenmeyer para cada concentración, se introduce la cantidad de ácido cítrico correspondiente y se enrasa con agua hasta 100 mL.

Al matraz con el ácido cítrico disuelto y el polvo de acería se le coloca un algodón para taparlo y llevarlo al agitador orbital, donde permanecerá al menos 24 horas.

Transcurridas las 24 horas se recoge el matraz y se separa el sólido del líquido mediante filtración con filtro Millipore a vacío. Como resultado se obtiene un líquido de tono amarillento, que se lleva a los tubos de ensayo, y un sólido de tonalidad marrón.

Es importante destacar cómo varía el pH de cada una de las disoluciones según la concentración de ácido cítrico empleada. Puede observarse que, a medida que aumenta la concentración de ácido, el pH es cada vez menor, teniendo valores de pH de 1,59 para una concentración de 1M y 2,6 para una concentración 0,1M.



Los 10 tubos de ensayos que contienen las disoluciones de distinta concentración de ácido son los usados para realizar las diluciones 1:100 para medir Pb y Fe y las diluciones 1:2000 para poder medir Zn en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Los resultados obtenidos son los que se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. % Zn, Pb y Fe disueltos a diferentes concentraciones de ácido cítrico, densidad pulpa 1% y tiempo 24h.

<b>Concentración [M]</b>	<b>Zn disuelto(%)</b>	<b>Fe disuelto(%)</b>	<b>Pb disuelto(%)</b>
<b>0,1</b>	73,81	8,18	82,50
<b>0,2</b>	81,79	12,94	88,69
<b>0,3</b>	79,22	13,40	86,22
<b>0,4</b>	78,65	13,58	83,74
<b>0,5</b>	73,82	10,13	80,00
<b>0,6</b>	69,78	8,58	81,90
<b>0,7</b>	67,49	8,13	78,23
<b>0,8</b>	66,63	8,61	76,60
<b>0,9</b>	72,35	9,33	79,87
<b>1</b>	77,58	11,06	81,73

Para analizar los resultados obtenidos hay que tener en cuenta cual era el objetivo del presente trabajo. Se quiere extraer la mayor cantidad posible de Zn y Pb y la menor cantidad posible de Fe. Atendiendo a esto, se puede observar que el mejor resultado corresponde a una concentración de ácido cítrico de 0,2 M debido a que se extrae la mayor cantidad de Zn y de Pb y la cantidad de Fe extraída no es muy alta.

Por tanto, para el resto de las pruebas y estudios que se van a realizar se empleará una concentración de ácido cítrico 0,2M.

### 5.3. Estudio cinético.

La concentración de ácido cítrico a emplear es 0,2 M y el volumen empleado son 250 mL con una densidad de pulpa del 1%, de modo que la cantidad de residuo a pesar son 2,5 gramos.

Se prepara la disolución y se lleva al agitador magnético donde se calentará hasta que alcance la temperatura a la que se va a llevar a cabo el estudio (30°C). Una vez alcanzada la temperatura se añade el sólido.

Se emplea un cronómetro para coger muestra cada 10 minutos. Los resultados del estudio cinético se recogen en las tablas 9, 10 y 11.

Tabla 9. Resultados estudio cinético para Zn.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>A.A. ppm</b>	<b>Zn [mg/L]</b>	<b>% extracción</b>
<b>0</b>	0	0	0
<b>10</b>	0,77	1545	66,3
<b>20</b>	0,76	1520	65,2
<b>30</b>	0,82	1640	70,4
<b>40</b>	0,85	1705	73,1
<b>50</b>	0,86	1730	74,2
<b>60</b>	0,80	1610	69,1
<b>70</b>	0,84	1690	72,5
<b>80</b>	0,88	1770	75,9
<b>90</b>	0,91	1830	78,5
<b>100</b>	0,91	1830	78,5

Tabla 10. Resultados estudio cinético para Fe.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>A.A. ppm</b>	<b>Fe [mg/L]</b>	<b>% extracción</b>
<b>0</b>	0	0	0
<b>10</b>	1,62	162,75	7,2
<b>20</b>	1,43	143,75	6,3
<b>30</b>	1,44	144,75	6,4
<b>40</b>	1,64	164,50	7,2
<b>50</b>	1,78	178,50	7,9
<b>60</b>	1,95	195,25	8,6
<b>70</b>	2,14	214,00	9,4
<b>80</b>	2,35	235,75	10,4
<b>90</b>	2,39	239,00	10,5
<b>100</b>	2,41	241,00	10,7

Tabla 11. Resultado estudio cinético para Pb.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>A.A. ppm</b>	<b>Pb [mg/L]</b>	<b>% extracción</b>
<b>0</b>	0	0	
<b>10</b>	7,2	720	89,1
<b>20</b>	6,85	685	84,7
<b>30</b>	6,92	692,5	85,7
<b>40</b>	6,85	685	84,7
<b>50</b>	6,85	685	84,7
<b>60</b>	7,025	702,5	86,9
<b>70</b>	6,9	690	85,4
<b>80</b>	6,97	697,5	86,3
<b>90</b>	7,02	702,5	86,9
<b>100</b>	6,87	687,5	85,1

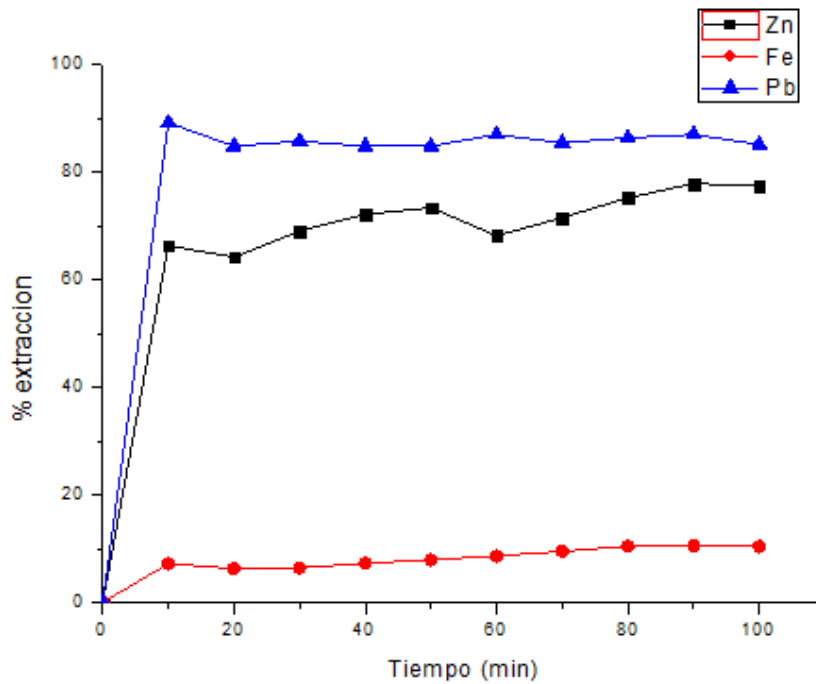


Figura 11. Representación del % extracción de Fe, Zn y Pb frente al tiempo a 30°C

Se observa cómo la extracción de Fe se mantiene en un bajo porcentaje a lo largo del ensayo, lo cual nos interesa. Mientras que el Pb se disuelve prácticamente todo al comenzar el ensayo. Por su parte, va incrementándose la cantidad de Zn que se disuelve a medida que aumenta el tiempo del ensayo.

Los resultados obtenidos pueden estar justificados porque en el residuo existen compuestos de Zn y Fe, de modo que es necesario sacrificar parte del Fe para que salga el Zn necesario.

#### 5.4. Influencia de la temperatura en la extracción de Zn, Fe y Pb.

Una vez estudiado cómo varía la extracción de Fe, Zn y Pb del residuo con el tiempo a 30°C, se va a estudiar la influencia de la temperatura realizando ensayos a 50 y 70°C.

En primer lugar, se realiza el estudio cinético a una temperatura de 50°C.

Al igual que en el estudio a 30°C, la concentración de ácido cítrico a emplear es 0,2 M y el volumen empleado son 250 mL con una densidad de pulpa del 1%, de modo que la cantidad de residuo a pesar son 2,5 gramos.

Se prepara la disolución y se lleva al agitador magnético donde se calienta hasta que alcance la temperatura a la que se va a llevar a cabo el estudio (50°C).

Empleando un cronómetro se coge muestra cada 10 minutos. Los resultados se muestran en las tablas 12, 13 y 14.

Tabla 12. Resultado estudio cinético del Zn a 50°C.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>A.A. ppm</b>	<b>Zn [mg/L]</b>	<b>% extracción</b>
<b>0</b>	0	0	0
<b>5</b>	0,84	1693,3	72,6
<b>10</b>	0,84	1680,1	72,1
<b>20</b>	0,86	1726,6	74,1
<b>30</b>	0,86	1726,6	74,1
<b>50</b>	0,86	1733,3	74,4
<b>70</b>	0,84	1693,3	72,6
<b>90</b>	0,93	1860,1	79,8
<b>110</b>	0,93	1860,1	79,8

Tabla 13. Resultado estudio cinético del Fe a 50°C.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>A.A. ppm</b>	<b>Fe [mg/L]</b>	<b>% extracción</b>
<b>0</b>	0	0	0
<b>5</b>	1,67	167,3	7,4
<b>10</b>	1,80	180,6	7,9
<b>20</b>	2,09	209,3	9,2
<b>30</b>	2,38	238,6	10,5
<b>50</b>	2,49	249,3	11,0
<b>70</b>	2,62	262,1	11,5
<b>90</b>	2,63	263,1	11,6
<b>110</b>	2,80	280,6	12,4

Tabla 14. Resultado estudio cinético del Pb a 50°C.

Tiempo (min)	A.A. ppm	Pb [mg/L]	% extracción
0	0	0	0
5	0,84	167,3	88,7
10	0,84	180,6	85,4
20	0,86	209,3	84,9
30	0,86	238,6	90,3
50	0,86	249,3	88,7
70	0,84	262,1	87,4
90	0,93	263,1	92,8
110	0,93	280,6	92,0

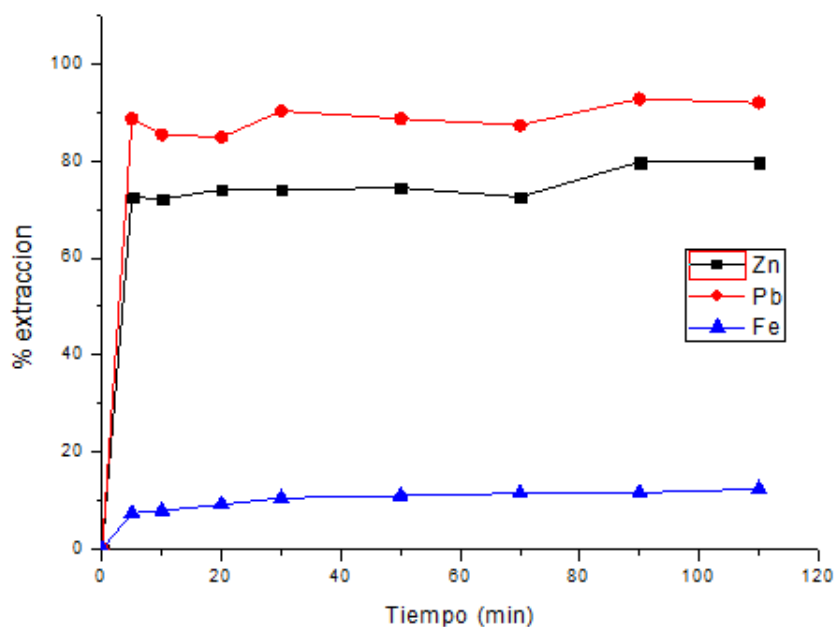


Figura 12. Representación del % extracción de Fe, Zn y Pb frente al tiempo a 50°C.

Al igual que ocurría en el estudio cinético realizado a 30°C, al inicio del ensayo se disuelve la mayor parte del Zn y Pb. Por su parte, el Fe se disuelve lentamente y en cantidades bajas.

A continuación, se realiza el estudio cinético a una temperatura de 70°C.

Se prepara la disolución igual que anteriormente y se lleva al agitador magnético donde se calienta hasta que alcance la temperatura a la que se va a realizar el estudio (70°C).

Empleando un cronómetro se coge muestra cada 10 minutos. Los resultados se muestran en las tablas 15, 16 y 17.

Tabla 15. Resultado estudio cinético del Zn a 70°C.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>A.A. ppm</b>	<b>Zn [mg/L]</b>	<b>% extracción</b>
<b>0</b>	0	0	0
<b>5</b>	0,78	1560	67,5
<b>10</b>	0,80	1600	69,2
<b>20</b>	0,82	1640	70,9
<b>30</b>	0,81	1620	69,5
<b>50</b>	0,81	1620	69,8
<b>70</b>	0,82	1640	70,3
<b>90</b>	0,84	1680	72,1
<b>110</b>	0,87	1740	74,6

Tabla 16. Resultado estudio cinético del Fe a 70°C.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>A.A. ppm</b>	<b>Fe [mg/L]</b>	<b>% extracción</b>
<b>0</b>	0	0	0
<b>5</b>	3,2	320,0	14,1
<b>10</b>	3,28	328,6	14,5
<b>20</b>	3,75	375,3	16,5
<b>30</b>	3,80	380,6	16,8
<b>50</b>	4,14	414,3	18,3
<b>70</b>	4,46	446,6	19,7
<b>90</b>	4,59	459,3	20,3
<b>110</b>	4,80	480,0	21,2

Tabla 17. Resultado estudio cinético del Pb a 70°C.

Tiempo (min)	A.A. ppm	Pb [mg/L]	% extracción
0	0	0	0
5	0,81	650,0	81,2
10	0,81	660,0	81,6
20	0,82	666,7	82,5
30	0,81	660,0	81,6
50	0,83	673,3	83,3
70	0,84	683,3	84,5
90	0,85	686,7	84,9
110	0,87	703,3	87,0

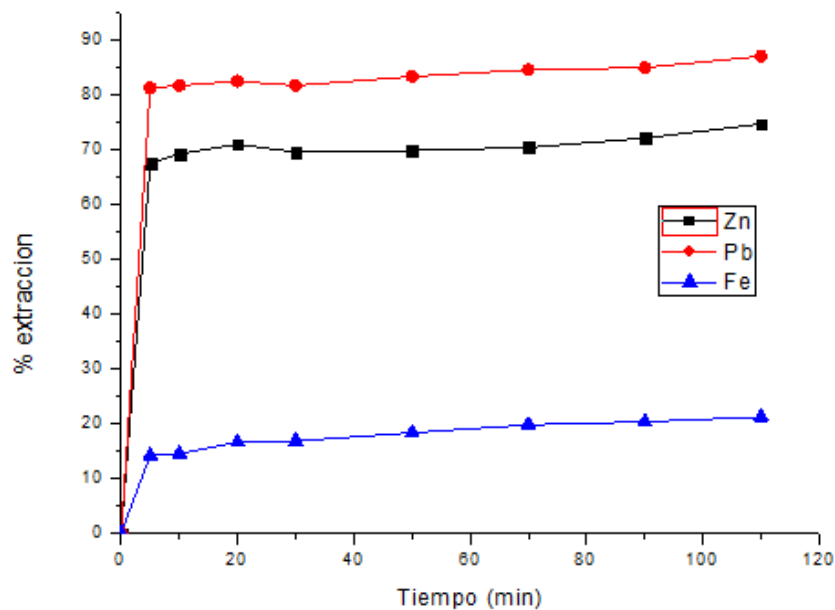


Figura 13. Representación del % extracción de Fe, Zn y Pb frente al tiempo a 70°C.

A diferencia de lo que ocurría cuando se realizaba el ensayo a temperaturas de 30 y 50°C, la extracción de Zn y Pb es más progresiva, al contrario que ocurría en los otros casos, donde la mayor cantidad de Zn y Pb salía al comienzo del ensayo.

Sin embargo, la cantidad extraída de Fe es superior que en los casos anteriores, hecho que supone una importante desventaja a la hora de reincorporar este polvo de acería al proceso de producción de acero.



Para poder observar de forma más directa cómo influye la temperatura en el proceso de extracción de Zn, Pb y Fe, se va a representar la extracción de cada uno de ellos a las diferentes temperaturas.

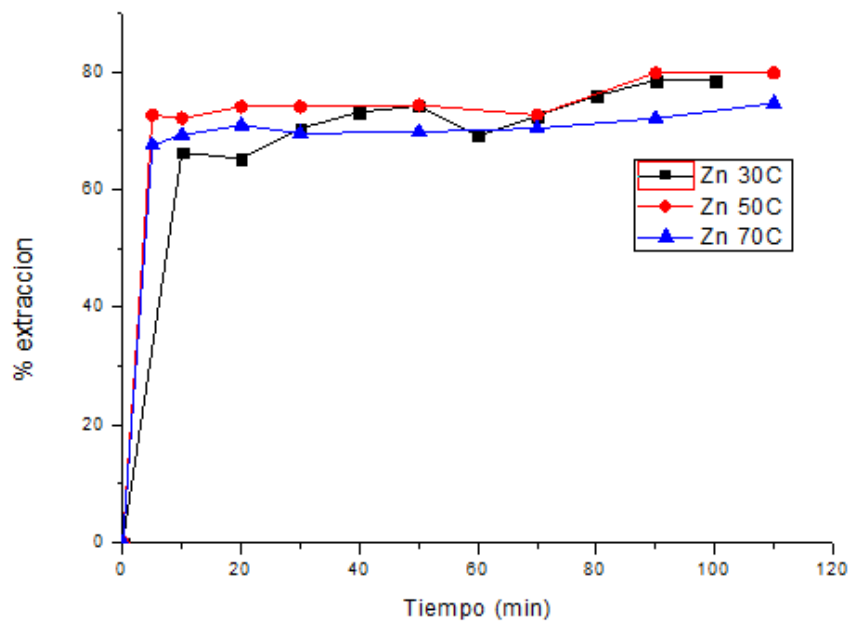


Figura 14. Representación % extracción Zn a 30, 50 y 70°C

De la figura 14 puede concluirse que a la temperatura de 50°C el proceso de lixiviación para el Zn es el más eficiente ya que logra extraer la mayor cantidad de este.

En la figura 15 se muestra el porcentaje de extracción de Fe para cada temperatura. A una temperatura de 70°C la cantidad de Fe extraída es excesivamente grande, lo cual no interesa puesto que no se podría emplear ese polvo de acería nuevamente.

De modo que, con respecto al Fe, la temperatura que proporciona mejores resultados es a 30°C.

A diferencia de lo que ocurre con el Zn, en el caso del Fe puede apreciarse claramente un efecto de activación térmica, puesto que la cantidad de Fe extraída sufre un notable incremento a medida que aumenta la temperatura.

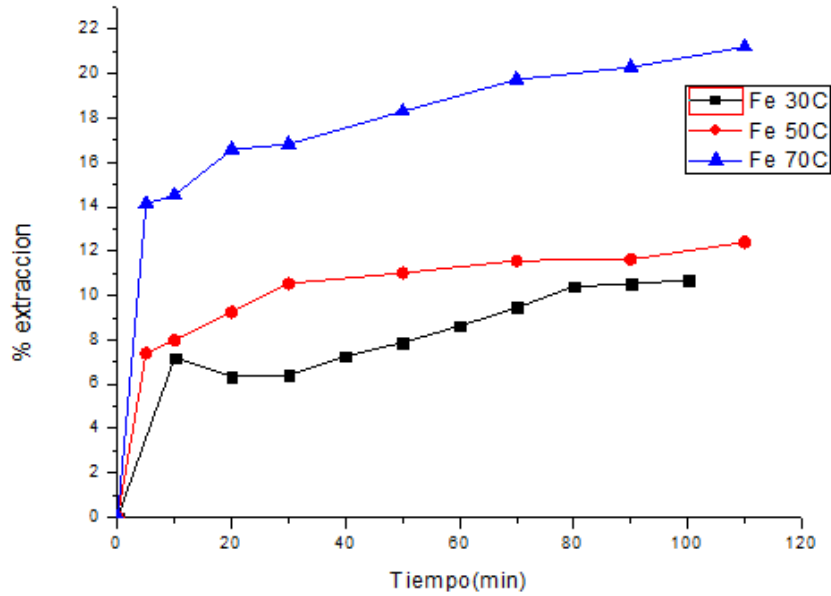


Figura 15. Representación % de extracción de Fe a 30,50 y 70°C

Por último, en la figura 16 se representa el % de extracción de Pb a las diferentes temperaturas.

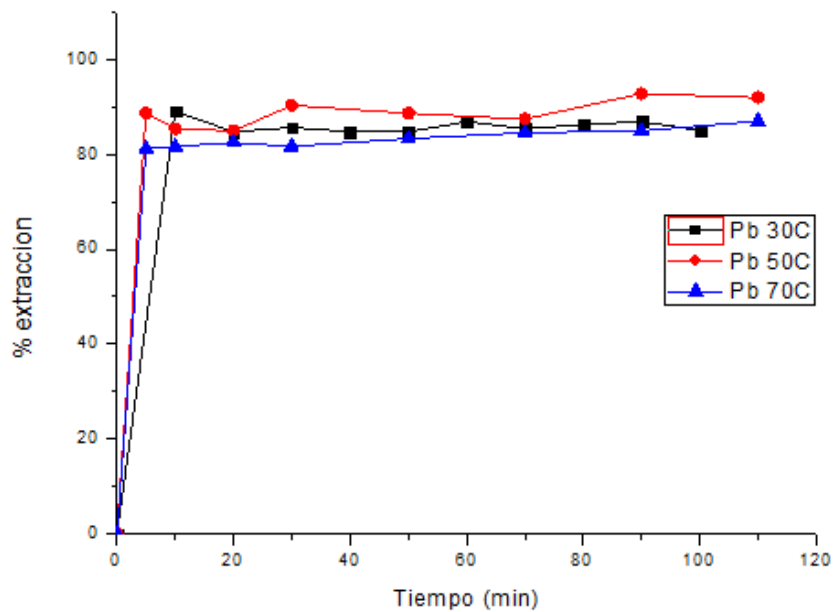


Figura 16. Representación del % de extracción de Pb a 30,50 y 70°C.

La mayor extracción de Pb se realiza a 30°C, aunque los resultados son muy parecidos para las distintas temperaturas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, puede afirmarse que la temperatura óptima para llevar a cabo el objetivo del estudio oscila entre los 30-50°C. A una temperatura de 70°C los resultados son peores tanto para el Zn como el Fe y el Pb.

#### 5.5. Estudio tiempo óptimo de ensayo.

Como la cinética del Zn y el Pb es muy rápida, y la mayor cantidad de ambos es extraída prácticamente en los primeros 20 minutos de ensayo, resulta interesante estudiar cuánto Zn, Fe y Pb sale a una temperatura determinada durante un tiempo menor de lo que hemos ensayado.

Pese a que se han realizado los ensayos durante 110 minutos, quizá una duración más corta de los mismos puede generar la extracción de una elevada cantidad de Zn y Pb y una menor cantidad de Fe que dejándolo durante todo ese tiempo.

#### Estudio cinético a 30°C durante 40 minutos.

Empleando como referencia la figura 11 puede deducirse que, para el ensayo a 30°C, es más favorable que la duración de éste sea de 40 minutos, debido a que la cantidad extraída de Fe se mantiene en valores muy bajos, mientras que el porcentaje de extracción de Zn y Pb es muy elevado. Si se continúa con el ensayo, como puede observarse, la cantidad de Zn y Pb disuelta no varía mucho mientras que la de Fe sube de forma notable, lo cual no interesa.

#### Estudio cinético a 50°C durante 40 minutos.

En este caso, como puede observarse en la figura 12, a partir de 40 minutos de ensayo la cantidad de Pb y Zn apenas se incrementa mientras que la de Fe experimenta un aumento algo más notable. Teniendo esto en cuenta se llega la conclusión de que no aporta ningún beneficio alargar la duración del ensayo hasta 110 minutos, puesto que en 40 minutos el resultado obtenido es bastante adecuado.

Por último, se estudia este aspecto en el ensayo realizado a 70°C.

#### Estudio cinético a 70°C durante 30 minutos.

En el ensayo a 70°C el porcentaje de Fe extraído es excesivamente alto, como puede observarse en la figura 13, y se puede deducir que a medida que aumenta el tiempo de ensayo, la cantidad de Fe extraída aumenta considerablemente, lo que es desfavorable.

Por otra parte, la extracción de Zn y Pb no experimenta ningún aumento considerable a partir de los 30 minutos de ensayo.

Teniendo en cuentas esto, el tiempo más adecuado de ensayo a una temperatura de 70°C es de 30 minutos.

#### 5.6. Caracterización de la disolución final.

Tras realizar el proceso de lixiviación, se obtiene la disolución de lixiviación final. A partir de ésta se han analizado tanto elementos principales como elementos minoritarios como Cu, Cr y Mn. En la tabla 18 se recogen los valores de la concentración de éstos junto con la de los elementos de interés en este trabajo, así como los porcentajes de recuperación de los mismos.

Tabla 18. Composición disolución final y % extracción.

Elemento	Concentración (mg/L)	% extracción
Cu	16	53
Cr	6,1	31
Mn	11,5	5
Zn	1560	66,9
Fe	231,3	10,2
Pb	716,6	88,1

Una parte importante de los elementos minoritarios (Cu, Cr y Mn) pasan a la disolución y otra parte quedaría en el sólido a reciclar al horno, lo cual hay que tener en cuenta en futuros estudios.

#### 5.7. Recuperación de Zn, Fe y Pb.

Una vez que se ha realizado el proceso de lixiviación en las condiciones más adecuadas, se obtiene una disolución final en la cual se encuentran diferentes metales disueltos, entre los que están Zn, Pb y Fe.

Al encontrarse todos los metales en disolución no se puede reutilizar el Fe ni obtener beneficio económico del Zn y Pb. De modo que la forma de obtenerlos en estado sólido es provocando la precipitación de estos.

Es necesario retirar el Zn y el Pb del residuo y separar el Fe para una correcta valorización, por lo que debemos separarlos individualmente. Como el sistema es muy dependiente del pH se realiza mediante precipitación fraccionada.

Este proceso habría que comprobarlo experimentalmente, pero se hace empleando diagramas de estabilidad como primera aproximación. Para la realización de la precipitación fraccionada se añade de forma controlada sosa o cal, ambas de carácter básico, para aumentar el pH de la disolución.

Tal y como se comentó en otro apartado del presente trabajo, en todo momento se ha trabajado a pH de aproximadamente 2,5-3, de modo que para provocar la precipitación de los 3 metales se procederá a aumentar el pH de la disolución.

A partir del estudio de las especies que estén presentes según el pH al que se encuentre la disolución, podrá deducirse el pH requerido para que precipite cada especie.

Para conocer a qué valor de pH precipita cada uno de los metales se emplean los siguientes diagramas de estabilidad, considerados a 25°C. [Puigdomènech, I. 2010]

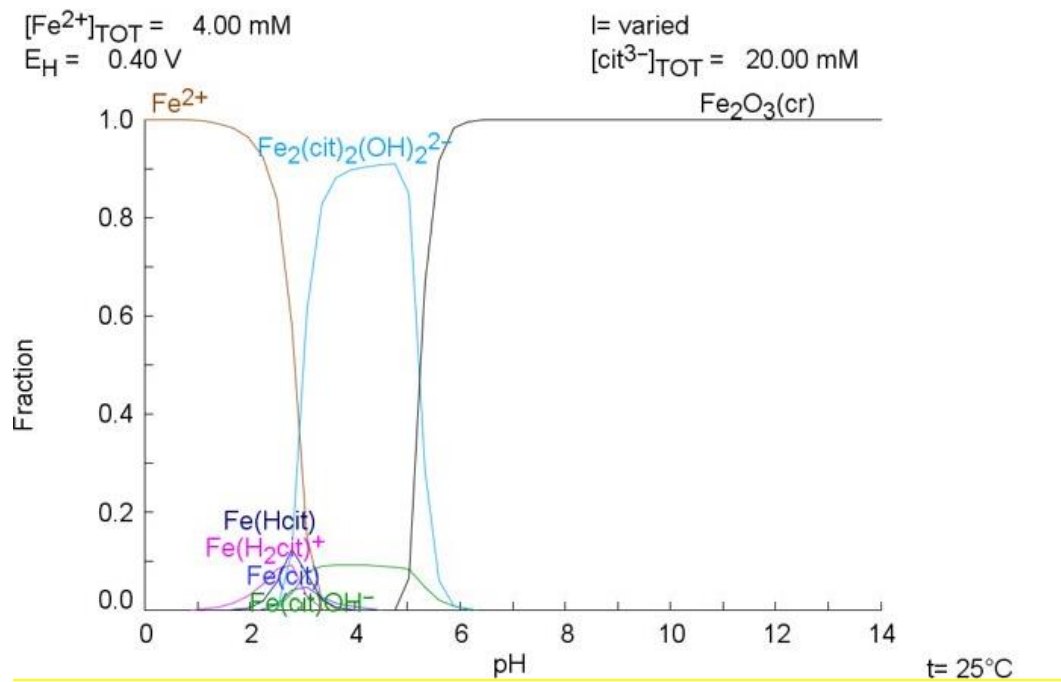


Figura 17. Diagrama de estabilidad del Fe.

Según la figura 17, a un pH de 2,5 el Fe se presenta en la disolución en forma de complejo, que es nuestro caso. Para que se de la precipitación de este metal debe adoptar la forma de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), lo que se consigue a un pH igual a 6. Es el primer metal que va a precipitar ya que lo hace a un pH más bajo que el resto. Una vez precipitado se procedería a la filtración y finalmente se obtendría el Fe en polvo.

A continuación, se procede a aumentar aún más el pH para provocar la precipitación de Zn.

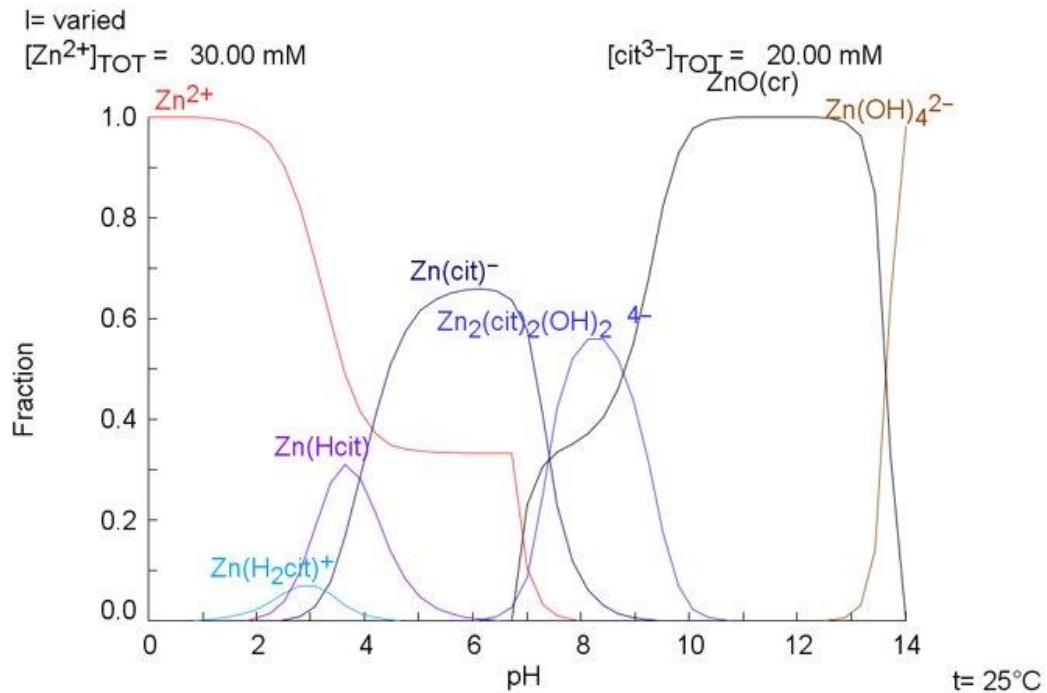


Figura 18. Diagrama de estabilidad del Zn.

Como se observa en la figura 18, tras haber precipitado el Fe, el Zn es el siguiente metal que lo hará. La disolución actualmente se encuentra a un pH de 5. Para lograr la precipitación del Zn debemos alcanzar un valor de 7. Precipitará como óxido de zinc (ZnO). Al igual que se hizo anteriormente con el Fe, se filtra la disolución y se obtiene el Zn en polvo.

Por último, se procede a la precipitación del Pb, para lo cual hay que alcanzar un valor de pH 11, según lo representado en la figura 19.

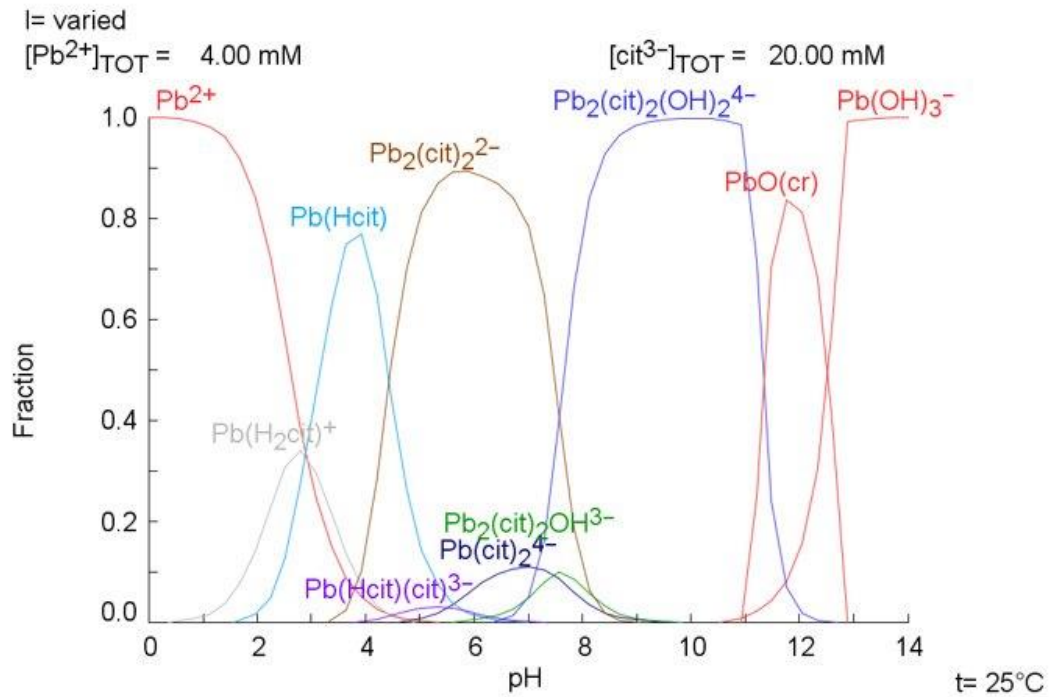


Figura 19. Diagrama de estabilidad de Pb

Precipitará a un valor de pH 11 en forma de óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ).

Y finalmente se realiza una filtración para obtener el  $\text{PbO}$  sólido en forma de polvo.



## 6. CONCLUSIONES.

- El proceso de lixiviación empleando ácido cítrico como agente lixivante es un buen método para la gestión del residuo generado por las industrias productoras de acero.
- La lixiviación con ácido cítrico permite extraer aproximadamente el 70% Zn, el 10% Fe y 80% Pb, aunque estos valores varían en función de la concentración de ácido cítrico empleada y la temperatura a la que se realiza el ensayo.
- Emplear una concentración de ácido cítrico 0,2 M aporta mejores resultados que el resto de las concentraciones estudiadas, consiguiendo un 81,79% Zn, 12,94%Fe y 88,69%Pb. Aunque el porcentaje de extracción de Fe es más elevado de lo deseable, el conjunto de todas las extracciones hace que la concentración de 0,2 M sea la opción más favorable.
- La temperatura óptima para conseguir una elevada extracción de Zn y Pb y una baja extracción de Fe oscila entre 30-50°C. Los resultados obtenidos para una temperatura de 70°C no son favorables.
- El tiempo de ensayo que proporciona mejor resultado oscila entre 30-40 minutos, puesto que la cinética de extracción de Zn y Pb es muy rápida y la mayor parte de ambos se disuelve al comienzo del ensayo. Por su parte, el porcentaje de extracción de Fe desde el inicio del ensayo hasta los 40 minutos es mucho menor que a partir de este tiempo.

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

Halli,P., Hamuyuni,J.,Leikola,M., & Lundström,M. (2018) “Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnance dust via organic acid leaching”. Mineral Engineering. Vol (124). pp 1-9.

De La Torre,E., Guevara,A., & Espinoza,C. (2013) “Valorización de polvos de acería, mediante recuperación de zinc por lixiviación y electrólisis”. Revista politécnica.” (Vol. 32) pp 15-16.

Señas,L., Maiza,P., Marfil,S., & Valea,J. (2003). “Enviromental impacto of Steel industry dust from cement”. Jornadas SAM/CONAMET/ Simposio Materia.

Halli,P .,Hamuyuni,J ., Revitzer,H ., Lundström,M. (2017) “Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnance dust.” Journal of Cleaner Production (Vol 164) pp 265-276.

Doronin I.E. & Svyazhi.A.G. (2011) “Commercial methods of recycling dust from steelmaking.” Metallurgist (Vol 54) pp 9-10.

Muñoz-Villa,A ., Sáenz-Galindo,A ., López-López,L ., Cantú-Sifuentes,L .,& Barajas-Bermudez,L. (2014) “Ácido cítrico: compuesto interesante.” Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila (Vol 6 Nº 12). pp 18-23.

Papadaki,E., & Mantzouridou,F. (2019) “Citric acid production from the integration of Spanish-style green olive processing wastewaters with white grape pomace by *Aspergillus niger*” Bioresource Technology (Vol.280) pp59-69.

Rivada,F.J. (2008) Proyecto Fin de Carrera de Ingeniería Química “Planta industrial de producción de ácido cítrico a partir de melazas de remolacha”. Universidad de Cádiz.

European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, Published by the Environmental Protection Agency, Ireland, valid from 1 January 2002.

Puigdomènech, I., (2010). Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA). Software Version 18 February 2004. Inorganic Chemistry Department, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. Available from: <http://web.telia.com/~u15651596/>.

Dutra, A.J., Paiva, P.R.P., Tavares, L.M., (2006). Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Miner. Eng.* 19(5), 478-485.

Medina Romero, L. (2006). Tesina "Análisis de la viabilidad económica y ambiental del uso de armaduras corrugadas de acero inoxidable en elementos de hormigón armado sometidos a clases de exposición agresiva. Aplicación a elementos en contacto con aguas residuales agresivas" Capítulo 5. Universitat Politècnica de Catalunya.

"El ácido cítrico en síntesis" ( <https://iquimicas.com/el-acido-citrico-en-sintesis/> )

Consultado 25/05/19

Gabriel Bolívar. Ácido cítrico: estructura, propiedades, producción y usos. <https://www.lifeder.com/acido-citrico/> Consultado 25/05/19