

---

Trabajo de Fin de Grado

---

# **Análisis de alternativas para el uso de sales generadas en la neutralización de gases refrigerantes**

---

Grado en Ingeniería Química Industrial

---

**Autora:** Valeria Olvina Jorge Gutiérrez

**Tutores:** Juan Manuel Rodríguez Sevilla, Luisa M.<sup>a</sup> Vera Peña

**Curso:** 2019-2020

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología

Universidad de La Laguna

## Índice

Índice de tablas .....	4
Índice de figuras .....	6
Agradecimientos .....	8
0. Resumen/Abstract.....	9
1. Introducción.....	12
1.1 Definición de Refrigerantes .....	13
1.2 Clasificación de los fluidos refrigerantes.....	13
1.2.1 HC .....	14
1.2.2 CFC .....	14
1.2.3 HFC .....	15
1.2.4 HCFC .....	15
1.3 Problemática ambiental de los gases refrigerantes .....	15
1.4 Plantas de tratamiento de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) .....	18
2. Objetivos.....	21
3. Descripción de la planta .....	23
3.1 Descripción de la planta.....	24
3.1.1 Fases .....	24
3.2 Alternativas de usos para las sales generadas .....	38
4. Revisión bibliográfica .....	39
4.1 Reutilización directa .....	40
4.2 Reutilización por disolución de las sales y su uso como absorbente líquido .....	46
4.3 Obtención/Fabricación de absorbente de CO <sub>2</sub> por impresión 3D .....	52
5. Análisis de alternativas .....	55

5.1 Reutilización directa .....	56
5.2 Reutilización por disolución de las sales y su uso como absorbente líquido .....	56
5.3 Obtención/Fabricación de absorbente de CO <sub>2</sub> por impresión 3D .....	57
6. Materiales y metodología .....	59
6.1 Métodos analíticos .....	60
6.1.1 Análisis por vía húmeda .....	60
6.1.2 Análisis por vía seca .....	62
6.2 Caracterización de las sales .....	68
6.2.1 Análisis por vía húmeda .....	68
6.2.2 Análisis por vía seca .....	71
7. Resultados y discusión .....	74
7.1 Ensayo de reutilización directa .....	75
8. Solución propuesta y viabilidad técnica .....	85
8.1 Solución propuesta .....	86
8.2 Viabilidad técnica .....	86
8.2.1 Medidores de HCl y HF .....	86
8.2.2 Segunda línea de alimentación .....	88
9. Conclusiones/Conclusions .....	89
10. Referencias bibliográficas .....	93
11. Anexo I .....	98
12. Anexo II .....	104

## Índice de tablas

Tabla 1. Conversión de los gases contaminantes. ....	31
Tabla 2. Condiciones de operación de un lavador de lecho relleno. ....	57
Tabla 3. Comparación de las concentraciones iónicas principales, en miligramos por litro (mg/L), en diferentes muestras de sales. ....	69
Tabla 4. Comparación de las concentraciones iónicas principales, en miliequivalentes por litro (meq/L), en diferentes muestras de sales. ....	70
Tabla 5. Resultados obtenidos del SES para las sales y el bicarbonato de sodio comercial. ....	71
Tabla 6. Comparación de los principales iones en miligramo por litro (mg/L) presentes en las muestras del ensayo de neutralización con bicarbonato fresco (muestras 2-4) y de sales residuales (muestras 5-7). ....	76
Tabla 7. Concentraciones en miliequivalente por litro de las muestras del ensayo de recirculación. ....	83
Tabla 8. Análisis de muestra 1 (2016). ....	99
Tabla 9. Análisis de muestra 2 (2016). ....	100
Tabla 10. Análisis de muestra 3 (2016). ....	100
Tabla 11. Análisis de muestra 4 (2016). ....	101
Tabla 12. Análisis de muestra 5 (2016). ....	101
Tabla 13. Componentes mayoritarios (2016). ....	101
Tabla 14. Concentración de las 4 muestras al disolver 1000 mg de sal en 1 litro de agua pura (2018). ....	102
Tabla 15. Peso de las muestras, 2019. ....	102
Tabla 16. Análisis del bicarbonato de sodio (2019). ....	103
Tabla 17. Análisis muestra 1 (2019). ....	103
Tabla 18. Peso de las muestras en el ensayo de recirculación de las sales. ....	105
Tabla 19. Análisis de la muestra 1 (24/06/2020). ....	106
Tabla 20. Análisis de la muestra 2 (24/06/2020, 7:45 a.m.). ....	106
Tabla 21. Análisis de la muestra 3 (26/06/2020, 7:40 a.m.). ....	107

Tabla 22. Análisis de la muestra 4 (30/06/2020, 11:30 a.m.).....	107
Tabla 23. Análisis de la muestra 5 (01/07/2020, 7:30 am).....	108
Tabla 24. Análisis de la muestra 6 (03/07/2020, 8:40 a.m.).....	108
Tabla 25. Análisis de la muestra 7 (07/07/2020, 10:00 a.m.).....	109

## Índice de figuras

Figura 1. Evolución del agujero en la capa de ozono sobre la Antártida en octubre entre 1979 y 2017, (NASA/GSFC). .....	16
Figura 2. Evolución de los HCFC consumidos a nivel mundial, (UNEP, 2018). .....	17
Figura 3. Evolución de las emisiones de los distintos gases de efecto invernadero (GHG) medidos en Gt de CO <sub>2</sub> equivalentes (IPCC, 2014). .....	17
Figura 4. Generación mundial de residuos electrónicos, (United Nations University, 2017). .....	19
Figura 5. Diagrama de flujo de la Fase 3. ....	25
Figura 6. Aspiración general. ....	26
Figura 7. Medidores de CFC y ciclopentano. ....	26
Figura 8. Primer punto de extracción de los gases refrigerantes. ....	27
Figura 9. Segundo punto de extracción de los gases refrigerantes. ....	27
Figura 10. Tercer punto de extracción de los gases refrigerantes. ....	28
Figura 11. Aspiración proveniente de aires acondicionados (en desuso). ....	28
Figura 12. Cámara de combustión regenerativa de 3 torres. ....	30
Figura 13. Diagrama de bloques de la fase II. ....	31
Figura 14. Reactor de mezcla perfecta. ....	32
Figura 15. Proceso SOLVAir. ....	33
Figura 16. Filtro de mangas. ....	34
Figura 17. Diagrama de bloques de la fase III. ....	34
Figura 18. Filtro Carbón Activo. ....	35
Figura 19. Intercambiador de calor regenerativo. ....	36
Figura 20. Scrubber. ....	36
Figura 21. Diagrama de bloques de la fase IV. ....	37
Figura 22. Lavador de relleno fibroso, (Documento BREF, 2009). ....	47
Figura 23. Lavador de lecho empacado o con relleno, (Documento BREF, 2009). ....	47
Figura 24. Lavadores de columna de platos, (Documento BREF, 2009). ....	48
Figura 25. Torres de rociado, (Documento BREF, 2009). ....	49

Figura 26. Esquema de instalación por vía húmeda sin efluentes líquido, (Vehlow J., 2015).....	51
Figura 27. Absorbente de carbonato de sodio que fueron (A) extruidos a mano desde una punta de 410 $\mu\text{m}$ de diámetro y (B) impresos con tinta directa desde una punta de 580 $\mu\text{m}$ de diámetro, (Murialdo M. y cols. 2020). ....	53
Figura 28. Imágenes SEM del absorbente. (Murialdo M. y cols. 2020). ....	53
Figura 29. Conductímetro inoLab Cond 720.....	61
Figura 30. METHROM 882 Compact IC plus. ....	61
Figura 31. Gemini V.....	64
Figura 32. Analizador térmico simultáneo (TG/DSC) Discovery SDT 650. ....	65
Figura 33. Comparación entre la TG y la DTG.....	66
Figura 34. Esquema de una celda de DSC de flujo de calor. ....	67
Figura 35. Análisis térmico del bicarbonato de sodio. ....	72
Figura 36. Análisis térmico del residuo de sales. ....	73
Figura 37. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 2 (24/06/2020, 7:45 a.m.) después de la neutralización. ....	78
Figura 38. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 3 (26/06/2020, 7:40 a.m.) después de la neutralización. ....	78
Figura 39. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 4 (30/06/2020, 11:30 a.m.) después de la neutralización. ....	79
Figura 40. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 5 (01/07/2020, 7:30 a.m.) después de la neutralización. ....	79
Figura 41. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 6 (03/07/2020, 8:40 a.m.) después de la neutralización. ....	80
Figura 42. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 7 (07/07/2020, 10:00 a.m.) después de la neutralización. ....	80
Figura 43. Valores promedios de $\text{Cl}^-$ y $\text{F}^-$ en las muestras del ensayo de recirculación. ....	84
Figura 44. Filtro de mangas indicando el lugar de los medidores de HCl y HF. ....	87
Figura 45. A la izquierda el modelo GM700, GM700 y a la derecha el GME700. ....	87
Figura 46. Caja de protección a replicar.....	88

## Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios que siempre me acompaña en cada paso del camino. Por haberme ayudado a llegar a la meta, y darme las fuerzas para el viaje que decidí emprender.

Ante las circunstancias especiales de este año, me gustaría darles las gracias a mis tutores Juan Manuel Rodríguez Sevilla y Luisa M.<sup>a</sup> Vera Peña, porque sin su apoyo no hubiese sido posible la realización del trabajo. Además, de la ayuda prestada por EWASTE Canarias, S.L., puesto que su colaboración fue indispensable, así como también, al técnico de Laboratorio del Departamento de Aguas, Rai.

Quiero agradecer a la hermosa familia que tengo, en especial a mis padres, Oscar y Rosa, por enseñarme lo que es la perseverancia y a siempre apoyarme por muy difícil que sea la situación; sin su amor y comprensión no lo hubiese logrado. También, a mis abuelos que desde el cielo me guían. A mi Abuelita Amada, tíos y primos por darme su apoyo y palabras de ánimo cuando las necesitaba.

A mi Paquito, por siempre estar ahí impulsándome con todo su amor y paciencia, eres el mejor.

Y todo este camino no hubiese sido el mismo, sin mis amigas. Gracias chicas, porque nos hemos convertido en familia, nos hemos apoyado hasta llegar aquí, donde culmina una linda etapa.

---

## **0. Resumen/Abstract**

---

## Resumen

En las últimas décadas, la cantidad de residuos de aparatos electrónicos y eléctricos generados por parte de la población ha creado un grave problema en el momento de su tratamiento, debido a los gases refrigerantes presentes en dichos equipos. Estos gases son los principales responsables de la destrucción de la capa de ozono y contribuyen al efecto invernadero junto con otros gases, por lo que precisan de tratamiento en las plantas de tratamiento de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE).

EWASTE es una de las plantas que trata dichos gases *in situ* en España, está ubicada en las Islas Canarias, concretamente en Tenerife. Los gases que se descontaminan son: CFC, HCFC, HFC y HC. Estos se encuentran presentes en los circuitos de refrigeración de aires acondicionados o equipos de refrigeración como neveras o frigoríficos (domésticos o industriales). En cuanto al funcionamiento de la planta de tratamiento de gases en EWASTE, esta tiene cuatro etapas: recuperación de gases, conversión, neutralización de gases y filtro de carbón activo.

En la tercera etapa, ocurre la conversión de gases ácidos, por medio de un reactor mezcla perfecta que funciona con una inyección por vía seca de bicarbonato de sodio. Con la neutralización de los gases, se produce un residuo de sales de sodio, cloruro y fluoruro. Dicho residuo generado, necesita de un tratamiento de disposición final o reutilización que permita darle salida y evitar su continua acumulación.

De esta necesidad surge realizar el presente trabajo de fin de grado (TFG). En primer lugar, se caracterizaron las sales y el bicarbonato de sodio original, por medio de técnicas de cromatografía iónica (CI), análisis termogravimétrico (TG) y análisis de superficie específica de sólido (SES). Asimismo, se realizó una revisión bibliográfica para establecer un estado del arte de las distintas alternativas. Finalmente, se propone reutilizar las sales de forma directa en el reactor por vía seca, a partir de un breve estudio de viabilidad técnica.

## Abstract

In recent decades, the amount of waste generated from electronic and electrical equipment by the population has produced a serious due to the refrigerant gases contained into such devices. These gases are responsible of ozone layer depletion and also are greenhouse gases effects on global warming. Therefore, there is it has become the need to treat these gases in Treatment Plants for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE).

EWASTE is WEEE treatment with an associated gases treatment facility in situ located in Canary Islands, Spain. The gases to be decontaminated are: CFC, HCFC, HFC and HC. They are present in refrigeration circuits of air conditioners or refrigeration devices such as domestic and industrial refrigerators. Regarding to operation of the plant, it is carried out in four sequential phases: gas recovery, conversion, gas neutralization and activated carbon filter.

In stage 3, acid gases conversion is developed through a continuous stirred tank reactor that involves a dry injection of sodium bicarbonate. Gases neutralization produces, a waste of sodium, chloride and fluoride salts which needs an appropriate disposal.

This is the genesis of the current TFG. Ending study works which comprises the following steps: first, salts and original sodium bicarbonate were characterized by ion chromatography, thermogravimetric analysis and solid specific surface area analysis. Likewise, a bibliographic review was carried out to find different alternatives. Finally, it was proposed direct reuse of salts in reactor by dry injection and a, brief study of technical viability was developed.

---

# 1. Introducción

---

## **1. Introducción**

### **1.1 Definición de Refrigerantes**

Un refrigerante se puede definir como cualquier sustancia que ejerce como agente de enfriamiento, absorbiendo calor de otro cuerpo. Aunque, en cuanto a la refrigeración por compresión mecánica, el refrigerante es el medio para transportar calor desde donde lo absorbe al evaporarse (a baja temperatura y presión), hasta donde lo desprende al condensarse (a temperatura y presión alta).

Los refrigerantes son los fluidos vitales en cualquier sistema de refrigeración mecánica. En función del rango de presiones y temperaturas al que haga los cambios mencionados anteriormente, tendrá una aplicación diferente para cada sector comercial/industrial (Plazas, 2012).

### **1.2 Clasificación de los fluidos refrigerantes**

Los fluidos refrigerantes se pueden clasificar en refrigerantes naturales como el amoníaco, el dióxido de carbono o los hidrocarburos (HC), así como también en compuestos sintéticos a base de carbono, flúor, hidrógeno y cloro como los clorofluorocarbonos (CFC), los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), los hidrofluorocarbonos (HFC) o las más recientes las hidrofluorolefinas (HFO).

Asimismo, existen mezclas de refrigerantes que tienen como ventaja conseguir unas propiedades únicas. La mezcla se considera azeotrópica si, en un rango de operación, el cambio de fase ocurre a temperatura prácticamente constante, o no azeotrópica si existe una diferencia de temperatura en el cambio de fase de la mezcla (Rodríguez de Arriba, 2018).

A continuación, se van a describir algunos refrigerantes según Plazas (2012), que son de interés para este trabajo en particular.

### 1.2.1 HC

Están formados por carbono e hidrógeno con diferentes tipos de enlace. Tienen buenas características como refrigerante. No son corrosivos, sin embargo, presentan serios problemas de seguridad debido a su alta inflamabilidad. Por consiguiente, se sustituyen los átomos de hidrógeno por halógenos, para garantizar la seguridad del sistema.

### 1.2.2 CFC

El clorofluorocarburo, clorofluorocarbono o clorofluorocarbonados es cada uno de los derivados de los hidrocarburos saturados obtenidos mediante la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de flúor y/o cloro principalmente. Éstos han sido altamente utilizados como líquidos refrigerantes, agentes extintores y propelentes para aerosoles, por su nula toxicidad y alta estabilidad fisicoquímica.

#### *1.2.2.1 R-11*

El tricloromonofluorometano es un gas pesado dentro del grupo de los CFCs. Presenta un alto potencial de agotamiento del ozono (ODP = 1). Por ello, según el protocolo de Montreal desde enero de 1996, se detuvo su producción. Es insoluble en agua, permitiendo una proporción de humedad en masa no mayor que 0,0025%. La temperatura de ebullición normal es de 23,8 °C. En general, el refrigerante deshidratado actúa en forma neutra frente a todos los metales, pero esto cambia con las aleaciones que tienen más de un 20% de Magnesio. El efecto refrigerante volumétrico del R-11 es bajo, por ello fue usado en máquinas de refrigeración bajo temperatura de ebullición por encima de -20°C, como en aires acondicionados industriales, compresores de turbinas de potencia media y alta.

#### 1.2.2.2 R-12

El diclorodifluorometano representa a los CFC. Es un gas claro y pesado con un olor específico. Se mezcla en aceites, no conduce la corriente eléctrica y se disuelve poco en agua. Tiene como características un ODP igual a 1 y un elevado potencial de calentamiento global (GWP = 8500). Es un refrigerante seguro porque no es explosivo. No obstante, a una temperatura superior a 330 °C se descompone con formación de cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno anhidro y trazas del gas venenoso llamado fosgeno. Para obtener temperaturas medias en los equipos de refrigeración, el R-12 fue ampliamente usado.

#### 1.2.3 HFC

Son derivados halogenados que no contienen cloro en su molécula, por lo cual, se oxidan con gran rapidez en capas bajas de la atmósfera. Son considerados no dañinos para la capa de ozono, pero tienen un ligero efecto en el calentamiento global. Son empleados en los sistemas de refrigeración nuevos, así como también, se usan como remplazo de los CFC y los HCFC. En este tipo de refrigerantes se encuentran el R-134a y el R-124.

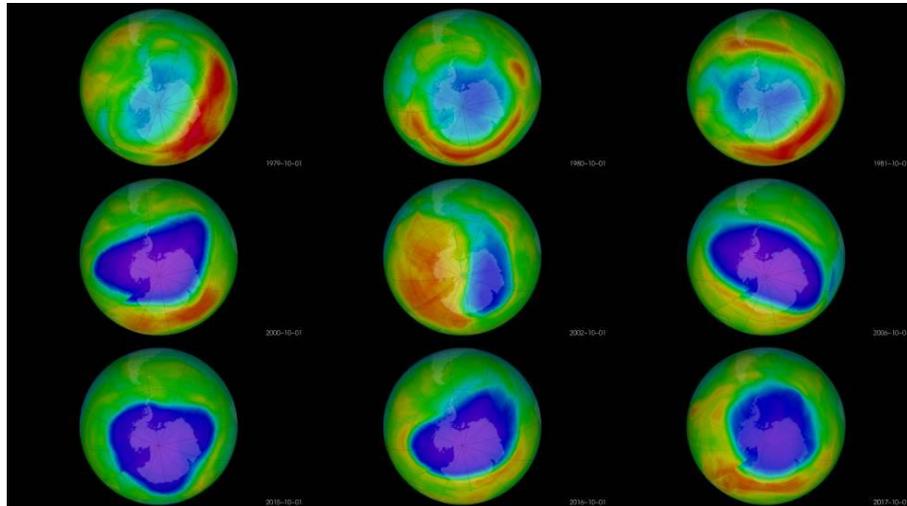
#### 1.2.4 HCFC

Son hidrocarburos halogenados que contienen un átomo de hidrógeno en su molécula, con lo cual se oxidan con mayor rapidez en la parte baja de la atmósfera y por ello, su poder de destrucción de la capa de ozono es menor. Algunos de este tipo son el R-22 y el R-123.

### 1.3 Problemática ambiental de los gases refrigerantes

En las últimas décadas, la observación de la capa de ozono muestra como ha ido disminuyendo (*Figura 1*). Su reducción provocará el aumento de los casos de cataratas en los ojos, de cáncer de piel, supresión del sistema inmunológico en humanos y en otras especies. Para preservar la capa de ozono, y de esta forma tratar de minimizar estos daños,

se debe disminuir completamente el uso de compuestos químicos talas como: los clorofluorocarbonos (CFC) y fungicidas de suelo.



*Figura 1. Evolución del agujero en la capa de ozono sobre la Antártida en octubre entre 1979 y 2017, (NASA/GSFC).*

De esta forma, la producción y uso de los CFC y los HCFC se encuentran en un avanzado proceso de reducción, en base al protocolo de Montreal y el Reglamento Europeo 1005/2009, de 16 de septiembre de 2009, sobre sustancias que agotan la capa de ozono (SAO). Esta normativa prohíbe la venta e instalación de equipos que contengan estas sustancias (incluidos los de segunda mano). Por lo cual, lo único permitido es seguir usando los equipos hasta el fin de su ciclo de vida. En ese momento, se deben recuperar los CFC y después proceder a la destrucción de los aparatos.

Con relación a los HCFC, los equipos se podían mantener hasta 2015, recargando el circuito frigorífico con HCFC reutilizado o reciclado, pero nunca con gas virgen. Por ello, se optó a la sustitución progresiva de estas sustancias por HFC (principalmente R-134a). No obstante, en la *Figura 2* se puede observar el consumo de los HCFC a nivel mundial a partir de datos de la UNEP (2018).

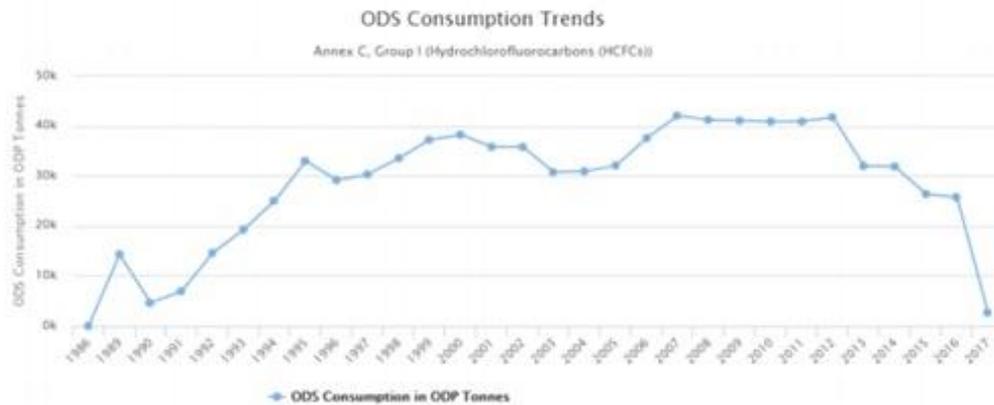


Figura 2. Evolución de los HCFC consumidos a nivel mundial, (UNEP, 2018).

Si bien es cierto que los HFC no afectan a la capa de ozono, junto con los CFC y HCFC, presentan elevados potenciales de calentamiento atmosférico. Los HFC están regularizados por el protocolo de Kioto y su emisión a la atmósfera se registra en el inventario de gases de efecto invernadero (GEI), la cual se puede observar en la Figura 3. Esto afecta al cumplimiento de los compromisos nacionales de reducción de dichas emisiones. Asimismo, están regulados por el Reglamento Europeo 842/2006 sobre determinados gases fluorados de efecto invernadero. Esta regulación obliga a su recuperación, reutilización, reciclaje y destrucción, como última medida.

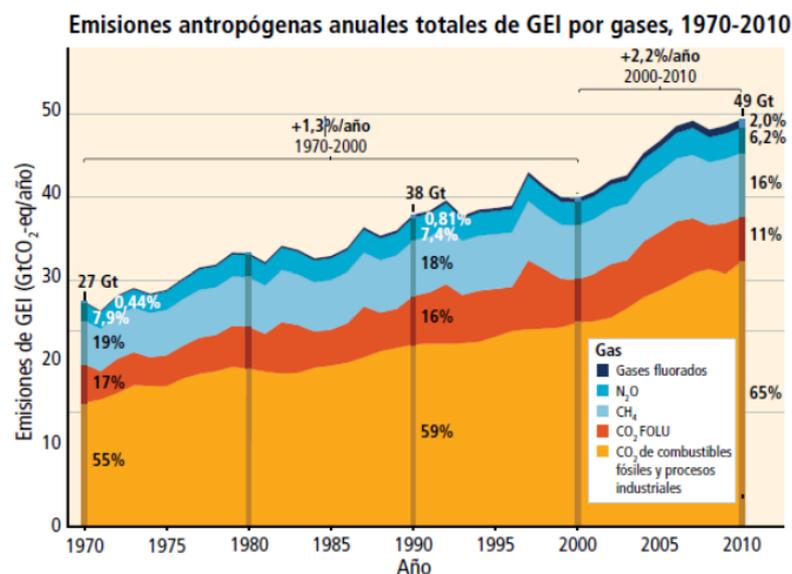


Figura 3. Evolución de las emisiones de los distintos gases de efecto invernadero (GHG) medidos en Gt de CO<sub>2</sub> equivalentes (IPCC, 2014).

Dada la problemática de todos estos gases fluorados, se ha reemplazado su empleo en neveras y similares por hidrocarburos simples considerados compuestos orgánicos volátiles (COVs). Éstos poseen un potencial nulo de destrucción de la capa de ozono y un poder de calentamiento global inferior a 11. En cuanto a sus características, se pueden mencionar: baja viscosidad, alta conductividad térmica y estabilidad química, miscibles en aceites, etc. Sin embargo, son inflamables y algunos de ellos explosivos.

Los HC más utilizados en los circuitos de refrigeración son el isobutano (R-600a), el propano (R-290) y el ciclopentano principalmente en las espumas. En cuanto, al isobutano, es una sustancia tóxica extremadamente inflamable y explosiva en ciertas mezclas en forma de vapor/aire. Por último, el ciclopentano es un líquido tóxico altamente inflamable y las mezclas vapor/aire son explosivas. Por lo cual, ambas son consideradas sustancias peligrosas (Ministerio del medio ambiente y medio rural marino, 2011).

#### **1.4 Plantas de tratamiento de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE)**

El aumento de los residuos eléctricos y electrónicos es el resultado de diferentes circunstancias. Por ejemplo, la innovación, la eficiencia y el desarrollo socioeconómico impulsados por la rapidez del progreso tecnológico. En 2017, prácticamente la mitad de la población en el mundo utilizaba Internet y la mayor parte tenían acceso a servicios móviles. Además, la mayoría de las personas poseen más de un dispositivo con tecnología de la información y la comunicación (TIC). Pero no sólo eso, sino que se están acortando los ciclos de sustitución de los teléfonos móviles, así como la de otros dispositivos y equipos. Igualmente, con el aumento de la renta disponible en muchos países en desarrollo, y la economía consumista se gasta mucho más en equipos eléctricos y electrónicos, lo que conlleva a la generación de más residuos (*Figura 4*) (Baldé, 2017).

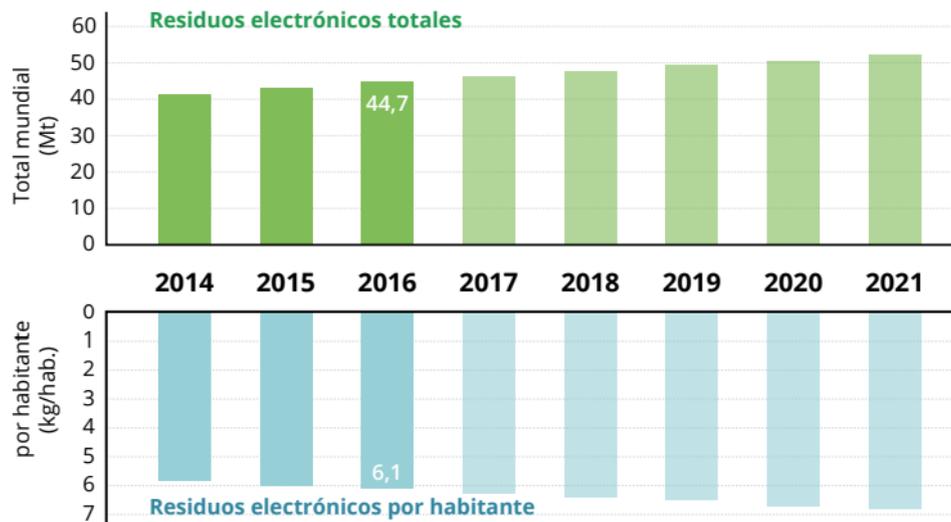


Figura 4. Generación mundial de residuos electrónicos, (United Nations University, 2017).

Es por todo ello, que surge la necesidad del tratamiento y reciclaje de los RAEE, así como también un especial cuidado en los procesos de recogida, almacenamiento y transporte. De esta forma, surge la creación de las plantas de tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Aunque, su funcionamiento es muy diverso puesto que depende de:

- Variedad de productos.
- Asociación de diferentes materiales y componentes.
- Contenido de sustancias peligrosas.

Generalmente, este tipo de plantas se centra en tratar alguno de estos aspectos, y el resto se lleva a gestores autorizados. No obstante, las etapas típicas en este tipo de empresas de acuerdo con ECOLEC (2020) son las siguientes:

- *Transporte y recogida.*
- *Recepción del material.* Los aparatos electrónicos y eléctricos se recogen para su tratamiento de acuerdo con la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Aunque, cada planta tiene su procedimiento habitual.
- *Almacenaje.* Se lleva a cabo en las instalaciones de forma adecuada, por lo cual se debe tener un pavimento impermeable y zonas cubiertas (dotadas de sistemas de recogida de derrames).

- *Pesado.* Los residuos deben ser pesados, con el fin de llevar un control de las cantidades tratadas en cada instalación.
- *Tratamiento previo.* El objetivo de este tipo de tratamiento es incrementar el porcentaje de recuperación de materiales de la instalación. Por ello, se separarán aquellos materiales que posteriormente no vayan a ser recuperados, y que se puedan encontrar en cantidades suficientes, para su posterior tratamiento.
- *Tratamiento primario.* El tratamiento que reciban los aparatos será el adecuado para la obtención de diferentes fracciones de materiales que puedan ser recuperados. Pueden ocurrir operaciones como el cizallado o la fragmentación de los aparatos.
- *Tratamiento secundario o terciario.* Después de la separación en diferentes fracciones de los materiales contenidos en los aparatos desechados, algunas fracciones pueden ser recuperadas directamente. Un ejemplo de ello es su uso en fundiciones o plantas de reciclado de plásticos. Aunque, algunos materiales no han sido todavía separados de forma que su recuperación sea posible. Por ello, se deben hacer tratamientos posteriores de recuperación.

Ahora bien, si se habla de España específicamente, existe una planta de conversión y valorización de gases refrigerantes ubicada en las Islas Canarias: EWASTE Canarias S.L. La misma está capacitada para descontaminar y convertir los gases refrigerantes en sales de flúor y cloro. Sin embargo, es necesario aumentar la vida útil de dichas sales, para poder cerrar el ciclo y cumplir con los principios de la economía circular. De ahí, la necesidad de realizar el presente trabajo.

---

## **2. Objetivos**

---

## 2. Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar las diferentes alternativas de posibles usos, del residuo de sales generado después de la neutralización de los gases refrigerantes en una planta de tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (EWASTE). Para ello, se desarrollará una revisión bibliográfica y una caracterización tanto de las sales, como del bicarbonato de sodio comercial, a través de diferentes tipos de análisis por vía húmeda y por vía seca. Además, se realizará un ensayo experimental *in situ* de recirculación directa de las sales en la planta de EWASTE. Con toda esta información, se podrá escoger la solución más viable y elaborar un breve estudio sobre su viabilidad técnica.

---

## **3. Descripción de la planta**

---

## 3. Descripción de la planta

### 3.1 Descripción de la planta

EWASTE Canarias es una empresa ubicada en el Polígono Industrial del Reciclaje localizado en el Complejo Ambiental de Tenerife de Arico, Santa Cruz de Tenerife. Es la primera planta de reciclaje y conversión de gases refrigerantes de efecto invernadero en España, especializándose en la descontaminación y tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).

En cuanto al funcionamiento de la planta, los gases refrigerantes se gestionan in situ y a un menor coste. Por lo que, se evita el envío de estos residuos peligrosos a otros países europeos, reduciendo así la contaminación y el riesgo ambiental inherente al transporte. Dichos gases (CFC, HCFC, HFC y HC) se encuentran presentes en los circuitos de refrigeración de aires acondicionados o equipos de refrigeración como neveras o frigoríficos, ya sean domésticos o industriales.

Por otra parte, la empresa para cumplir las directrices del Plan Territorial de Ordenación de Residuos de Tenerife (PTEOR), formó una iniciativa con el Cabildo Insular de Tenerife, que consiste en utilizar como fuente de energía biogás, generado en las celdas de vertido del complejo ambiental de Tenerife.

#### 3.1.1 Fases

Para tratar los gases refrigerantes anteriormente mencionados, se dispone de un proceso por fases, que se explicarán a continuación:

- Fase I: Etapa de recuperación de gases.
- Fase II: Conversión.
- Fase III: Neutralización de gases (se adjunta el diagrama de flujo como *Figura 5*).
- Fase IV: Filtro de carbón activo.

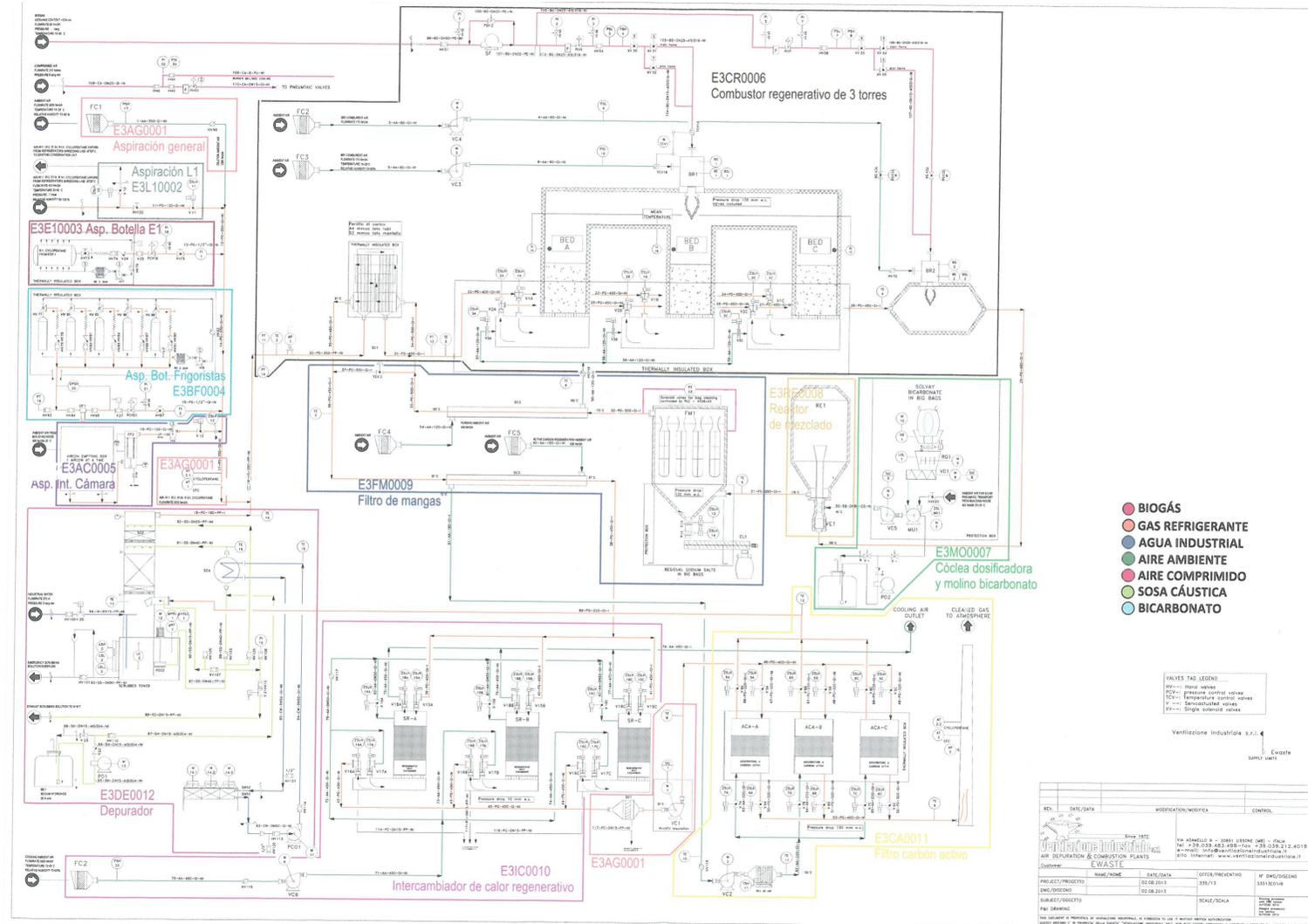


Figura 5. Diagrama de flujo de la Fase 3.

### 3.1.1 Fase I: Etapa de recuperación de gases

La planta cuenta con una aspiración general de aire ambiente, que siempre es necesaria para alguno de los equipos de la misma (Figura 6). También, posee medidores de ciclopentano y los CFC, para asegurarse que no exista una atmósfera explosiva (Figura 7).

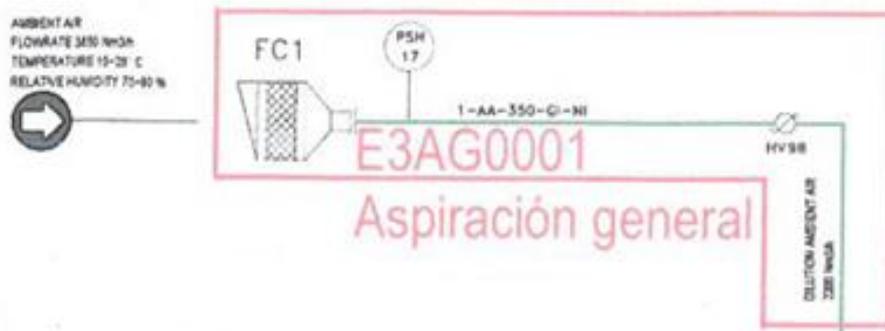


Figura 6. Aspiración general.

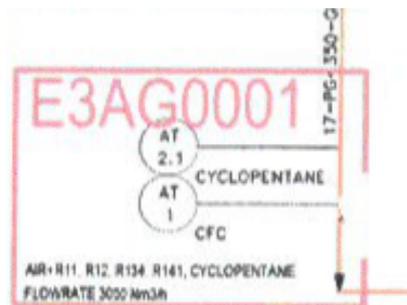


Figura 7. Medidores de CFC y ciclopentano.

Los gases refrigerantes se extraen en la línea de tratamiento de equipos frigoríficos. Luego, se bombean directamente por tubería desde tres puntos diferentes de la instalación. El primer punto de extracción se denomina etapa I (Figura 8), el cual se encarga de descontaminar los gases refrigerantes de impurezas y aceites, mediante una punción en el circuito de refrigeración que permite extraer, para luego separar de forma automática, la mezcla de aceite y gas refrigerante. De esta forma, se logra la extracción del 25-30% de los gases refrigerantes que contienen los aparatos, correspondiente a la proporción que puede alcanzar el compresor.

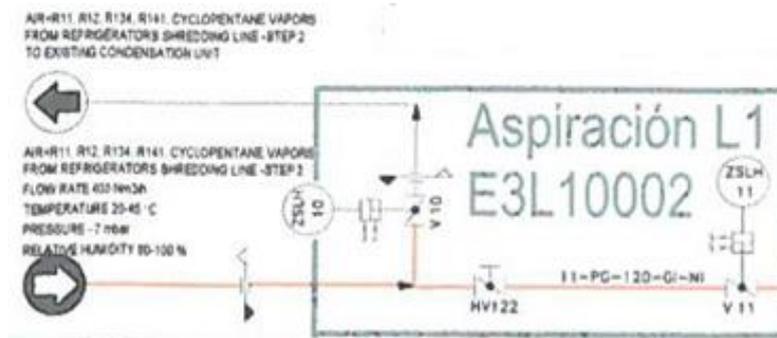


Figura 8. Primer punto de extracción de los gases refrigerantes.

El segundo punto de extracción (Figura 9) proviene de la trituración del equipo frigorífico y de la compactación con peletizadora industrial. Esto ocurre, a través, de un filtro de manga que elimina el polvo de poliuretano (PUR) dejando una mezcla de gases compuesta por CFC, HCFC, HFC y HC, conteniendo el 70% de los gases refrigerantes a tratar.

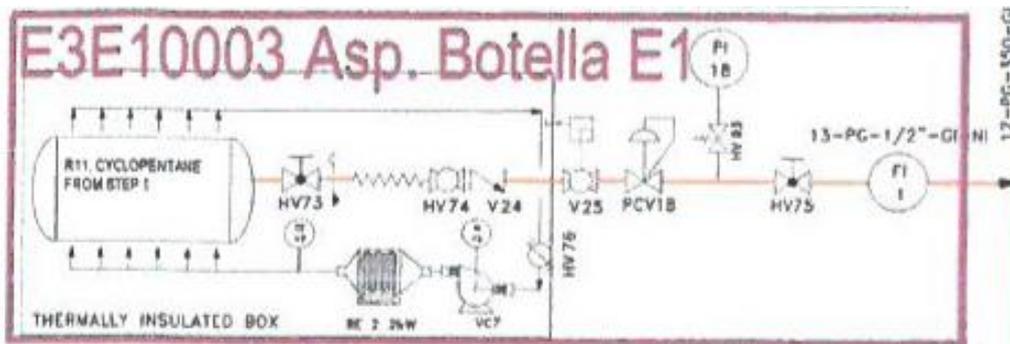


Figura 9. Segundo punto de extracción de los gases refrigerantes.

Ahora bien, en la etapa III se licuan los gases provenientes de la línea de frío, para poder ser almacenados en cilindros a presión para su posterior envío a eliminación. Además, para el tratamiento de los gases que provengan de otros productores se realiza la conexión directa de botellas para su introducción en el circuito (Figura 10).

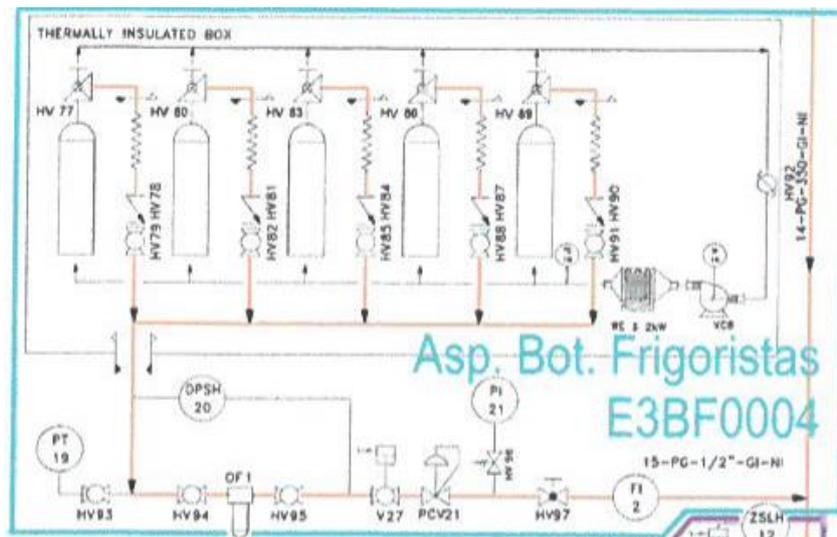


Figura 10. Tercer punto de extracción de los gases refrigerantes.

Posteriormente, los equipos ya sin gases refrigerantes se destinan a la torre de trituración, que se encuentra inertizada con  $N_2$  en estado gaseoso para evitar explosiones, debido a que el refrigerante posee una determinada concentración de ciclopentano, un gas altamente inflamable.

Antiguamente, en la planta se disponía de otra cámara donde se almacenaba el gas extraído de los aires acondicionados (Figura 11). Sin embargo, en la actualidad este equipo de extracción no está en funcionamiento.

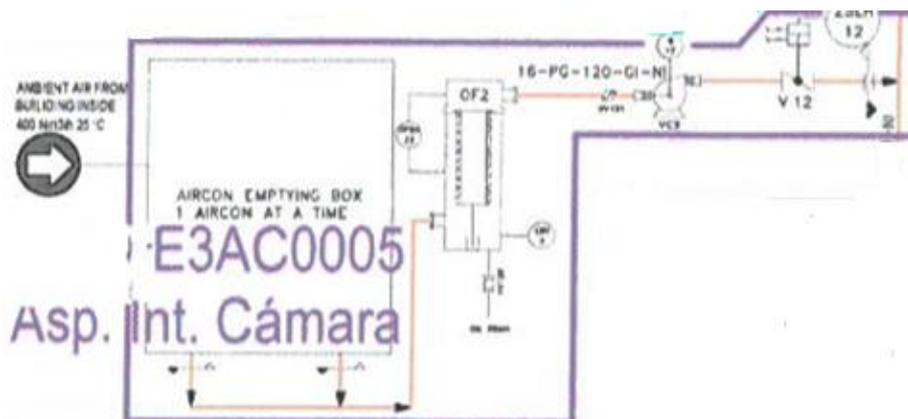


Figura 11. Aspiración proveniente de aires acondicionados (en desuso).

### 3.1.2 Fase II: Conversión

La conversión de gases consiste en la introducción de los mismos en una cámara de conversión térmica. Esta está diseñada para limitar las pérdidas energéticas y optimizar los costes de explotación de la planta, utilizando como fuente de energía térmica el metano contenido en el biogás del vertedero del Complejo Ambiental de Tenerife. Igualmente, dicha cámara cuenta con tres torres de precalentamiento o recuperación de calor, hechas de acero al carbono y forradas internamente con material cerámico de grosor y densidad óptima (de acuerdo al fabricante). A su vez, cada torre de precalentamiento contiene un lecho de un material inerte cerámico de alta calidad que permite lograr una masa con las características térmicas deseadas. Además, éstas poseen un revestimiento interno con otro tipo de material cerámico de 200 mm de espesor.

Asimismo, el funcionamiento de la cámara de conversión es cíclico, operando con un caudal máximo de aire de 4.000 Nm<sup>3</sup>/h. También, usa alternativamente la capacidad térmica de cada lecho para calentar el gas en la entrada, logrando recuperar al mismo tiempo el calor acumulado por efecto de la oxidación de las sustancias orgánicas volátiles.

En esta cámara tiene lugar un Cracking Térmico, controlándose a través de sensores térmicos y de concentración de gases para asegurarse el correcto tratamiento de los gases. Primeramente, el quemador de biogás BR1 (denominado así por la planta) trabajando con una potencia de 170 kW, suministra la energía necesaria para la eliminación de las sustancias orgánicas volátiles, garantizando así una temperatura superior a 950 °C (pudiendo alcanzar hasta 1200 °C). En segundo lugar, los gases permanecen al menos a 1,5 segundos a dicha temperatura, garantizando de esta forma, que las sustancias orgánicas presentes se oxiden completamente hasta formar dióxido de carbono, agua, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico. Cabe destacar que dichos productos se separarán después en las siguientes etapas del proceso.

Por una parte, la inyección del biogás se logra mediante una electroválvula modulante comandada en continuo, con una señal eléctrica en función de la temperatura. Así pues, la planta de tratamiento de gases, por medidas de seguridad, está conectada eléctricamente

con la planta de generación de biogás del vertedero del Complejo Ambiental de Tenerife. Por ello, en caso de emergencia, se desactiva el suministro de biogás.

Por otra parte, la dirección del flujo de gas en la cámara de conversión térmica se invierte durante intervalos regulares de 60 a 90 segundos. De este modo, los tres lechos intercambian la función de precalentamiento y recuperación de calor, accionando las válvulas de entrada y salida de cada torre alternativamente. El flujo de aire limpio entra en los 3 lechos de material cerámico. Se opera en continuo, para que dos de ellos reciban gas refrigerante, mientras que el tercer lecho se mantiene en modo de espera; para recibir un flujo de aire limpio, logrando así regenerar el aire contaminado capturado durante el ciclo anterior.

Este diseño garantiza una alta tasa de eficiencia de separación entre los elementos que componen las diferentes sustancias orgánicas volátiles que entran al sistema, incluso durante el cambio de válvulas. La instalación está dotada de varios sensores que reportan la información en continuo al sistema de control distribuido de la planta, permitiendo así asegurar un funcionamiento fiable y optimizado del proceso.

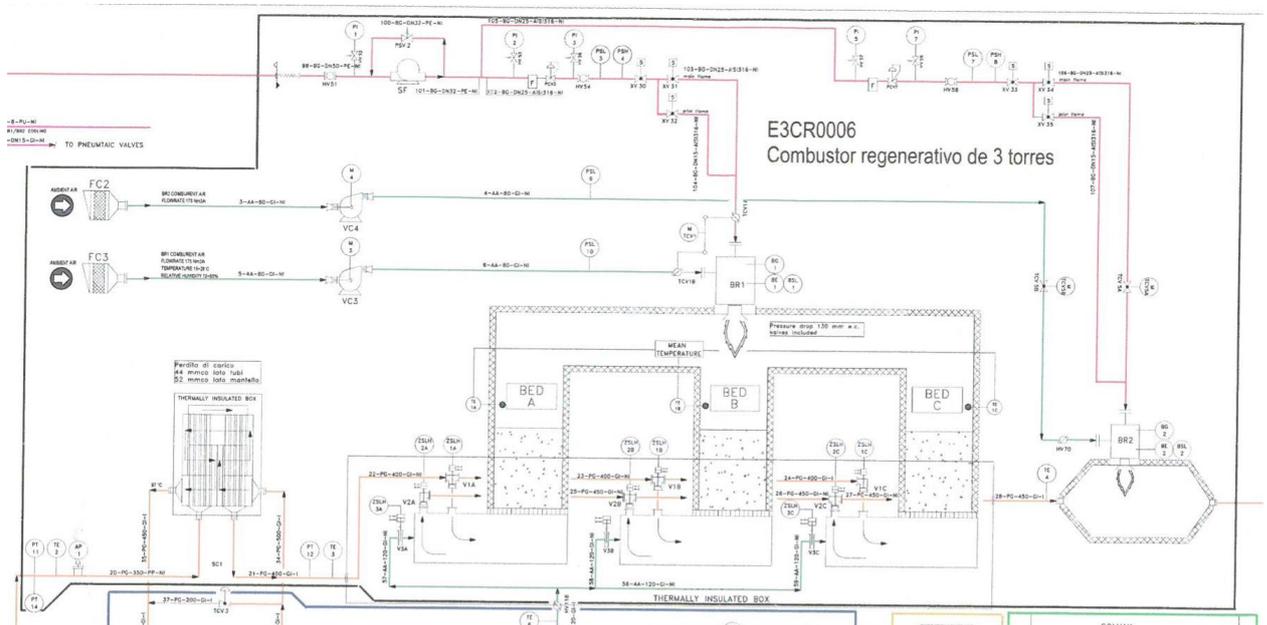


Figura 12. Cámara de combustión regenerativa de 3 torres.

A continuación, se muestra la conversión de los gases usando metano como combustible auxiliar:

Tabla 1. Conversión de los gases contaminantes.

Contaminante		Conversión
Halogenados - CFC	R11 (CCl <sub>3</sub> F)	$\text{CCl}_3\text{F} + 2\text{CH}_4 + 4\text{O}_2 \rightarrow 3\text{HCl} + \text{HF} + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	R12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	$\text{CCl}_2\text{F}_2 + 2\text{CH}_4 + 4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 2\text{HF} + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Halogenados - HCFC	R22 (CHClF <sub>2</sub> )	$\text{CHClF}_2 + \text{CH}_4 + 2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + 2\text{HF} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Halogenados - HFC	R134a (F <sub>3</sub> C - CH <sub>2</sub> F)	$\text{F}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{F} + \text{CH}_4 + 4,5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{HF} + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Ciclopentano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	$\text{C}_5\text{H}_{10} + 7,5\text{O}_2 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$

En forma general, se describe toda esta fase en la *Figura 14*.

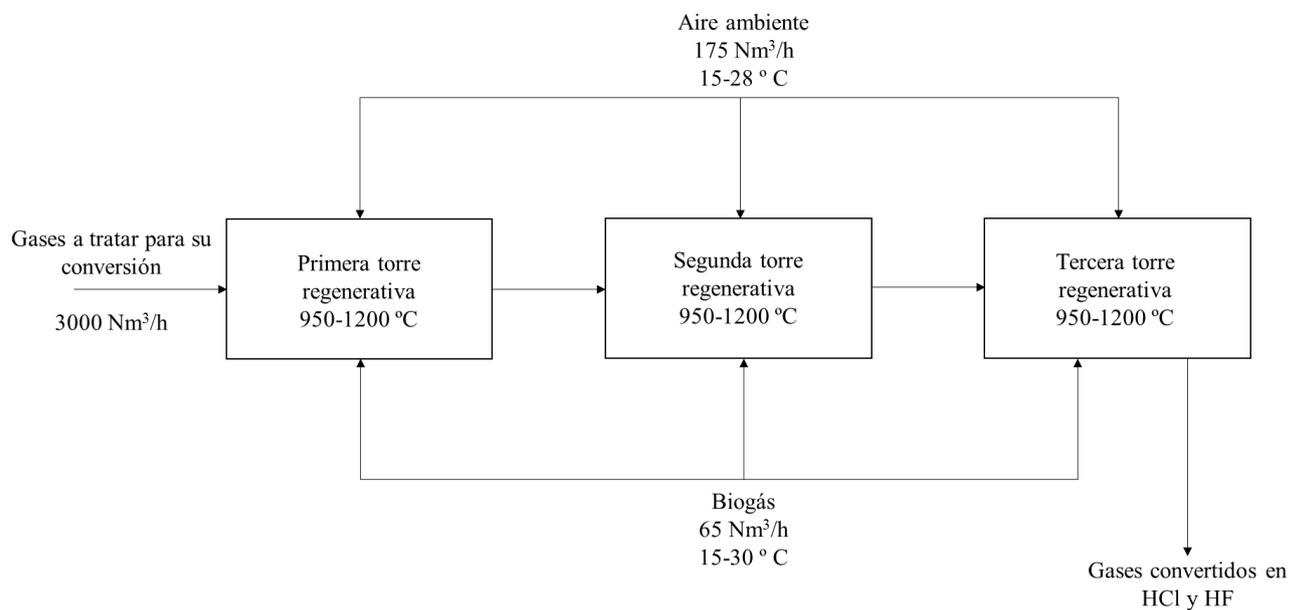


Figura 13. Diagrama de bloques de la fase II.

### 3.1.3 Fase III: Neutralización de gases

Los gases producidos en el cracking térmico, provenientes de la cámara de conversión, generan ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico. Para poder neutralizarlos, el gas se envía a un sistema de conversión de gases ácidos. Dicha neutralización se lleva a cabo en un reactor de mezcla, empleando polvo de bicarbonato de sodio; contando también con un sistema de aislamiento de lana de roca de 80 mm de grosor.

Por su parte, el reactor de mezcla (*Figura 14*) logra el contacto íntimo de los gases con el bicarbonato de sodio sólido, logrando la neutralización de los vapores ácidos y formando a partir de éstos, las sales de sodio, cloruro y fluoruro. Sin embargo, para que la reacción ocurra, se necesita un tiempo adecuado de contacto y unas determinadas condiciones de temperatura, estas últimas proporcionadas por un segundo quemador, alimentado de biogás y con una potencia estimada 92 kW.



*Figura 14. Reactor de mezcla perfecta.*

Las reacciones químicas que ocurren en esta etapa son las siguientes:

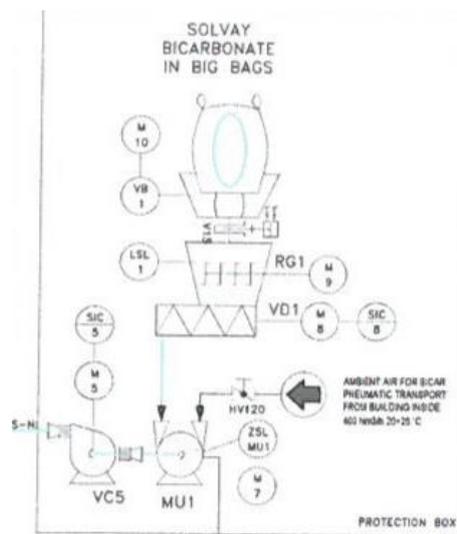




Es importante resaltar que, se produce también la activación térmica del bicarbonato de sodio, formándose carbonato de sodio:



El bicarbonato está almacenado en *big bags* de 1200 kg y se dosifica mediante un tornillo sinfín; el cual dispone de un molino especial que microniza el polvo con el objetivo de aumentar la superficie de contacto, facilitando así la reacción. No obstante, la tecnología y los parámetros de la reacción han sido diseñados en colaboración con la multinacional del sector químico Solvay, por lo cual se hace uso de un proceso patentado, denominado SOLVAir® (*Figura 15*). Es un sistema de fácil implementación, basado en la inyección de bicarbonato de sodio sobre la corriente de gases a tratar, de tal forma que permite eliminar el cloruro de hidrógeno (HCl) y el fluoruro de hidrógeno (HF).



*Figura 15. Proceso SOLVAir.*

Además, el sistema posee un filtro de mangas (*Figura 16*) para la recolección de las sales obtenidas luego de la reacción, éstas se almacenan en una gran bolsa o *big bag* dispuesta en la parte inferior de dicho filtro. Las mangas tienen una longitud de 3 metros con un diámetro de 0,125 metros.

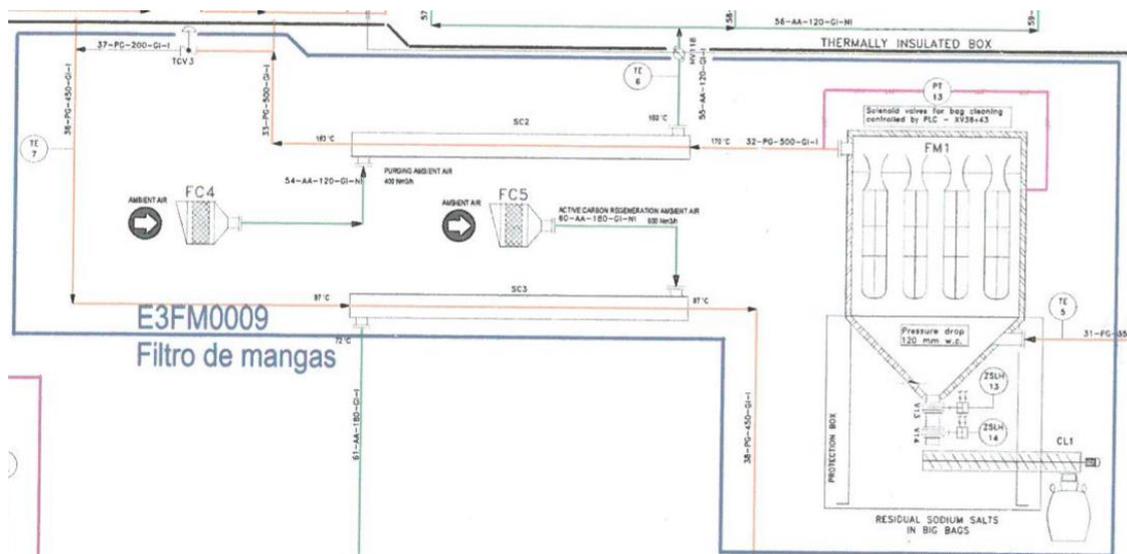


Figura 16. Filtro de mangas.

La filtración se realiza desde el exterior hacia el interior de las mangas. El filtro de mangas está equipado con un sistema automático de limpieza con chorros de aire comprimido, que se activa de acuerdo con el grado de obstrucción de las mangas. Para su activación, se mide la diferencia de presión entre el punto inicial y el punto final.

A continuación, se expone el diagrama de bloques de esta fase (Figura 17).

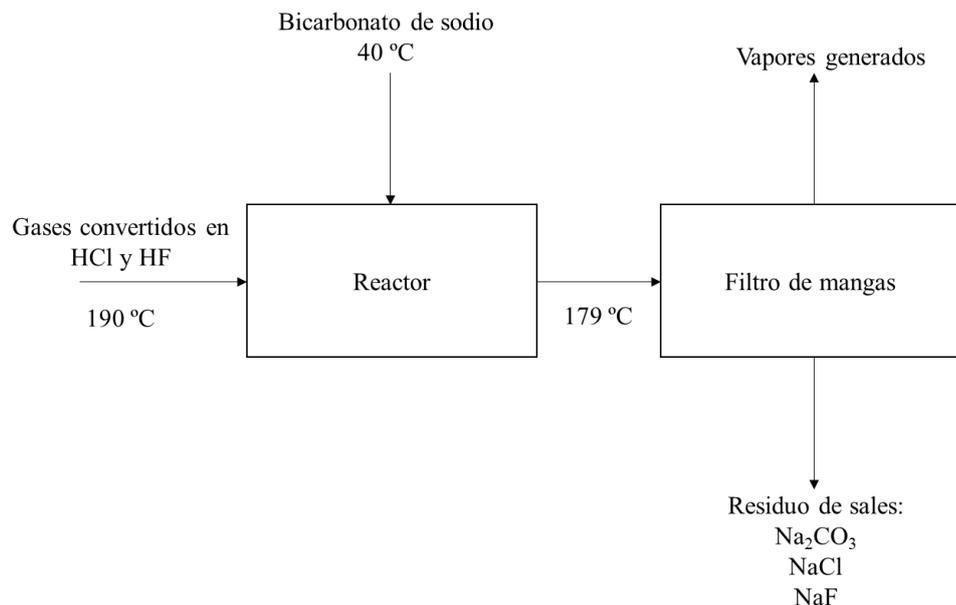


Figura 17. Diagrama de bloques de la fase III.

### 3.1.4 Fase IV: Filtro de carbón activo

Los vapores generados en el sistema de neutralización se envían al filtro de carbón activo (*Figura 18*), el cual está provisto de 2310 kg de material filtrante que se auto regenera, a través, de un sistema de regeneración *in situ* de aire caliente a 80-90 °C. El ventilador de regeneración del carbón activo, opera con un flujo de aire de 900 Nm<sup>3</sup>/h. A pesar de ello, el material filtrante ha de ser reemplazado cada 12.000 horas aproximadamente. Además, el filtro de carbón activo está equipado con un sistema de regeneración por aire caliente *in situ* (*Figura 19*). Finalmente, se cuenta con una torre absorbidora o *scrubber* (*Figura 20*), donde ocurre un lavado en contracorriente de los gases procedentes de la regeneración de los lechos de carbón activo.

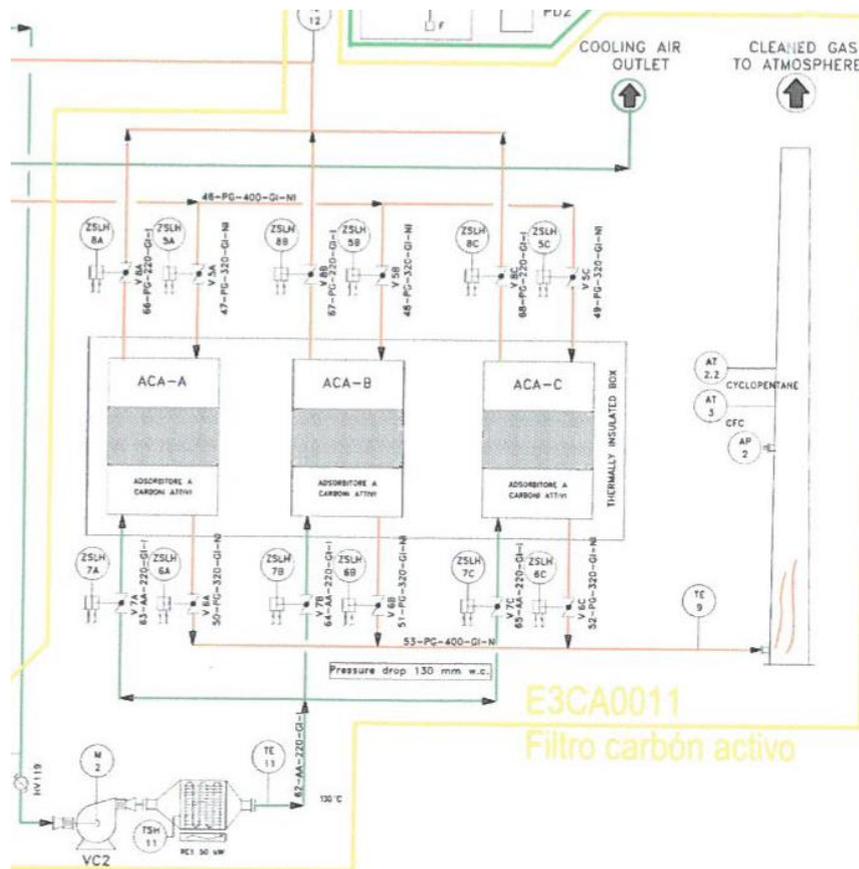


Figura 18. Filtro Carbón Activo.

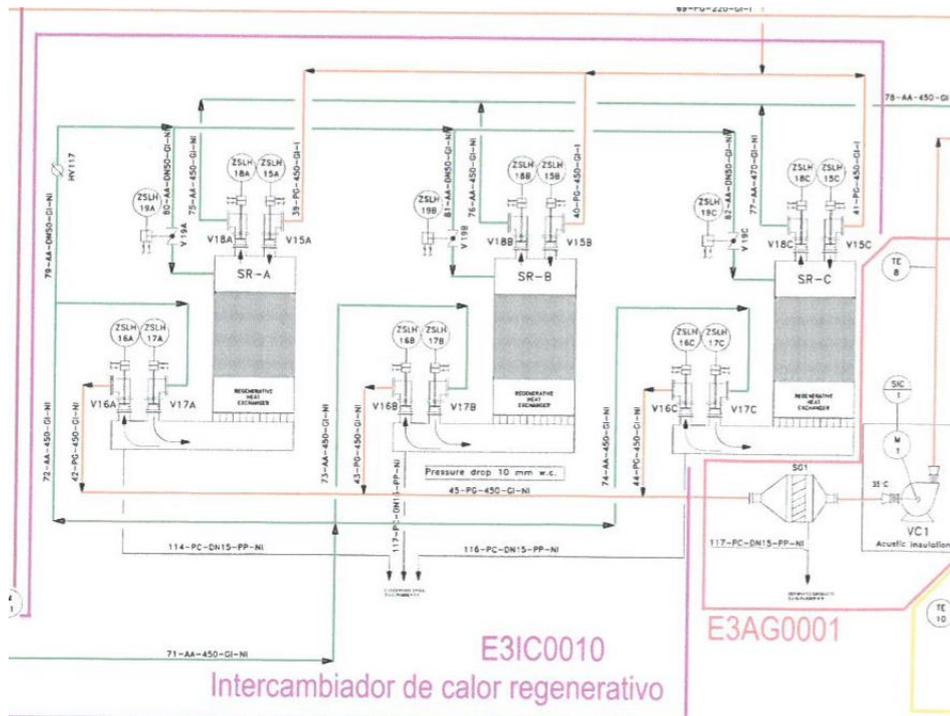


Figura 19. Intercambiador de calor regenerativo.

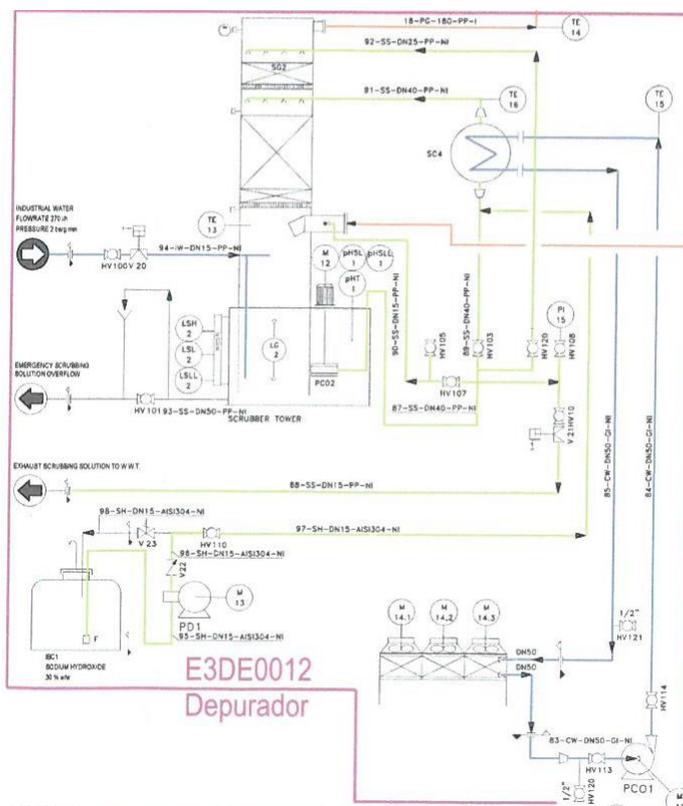
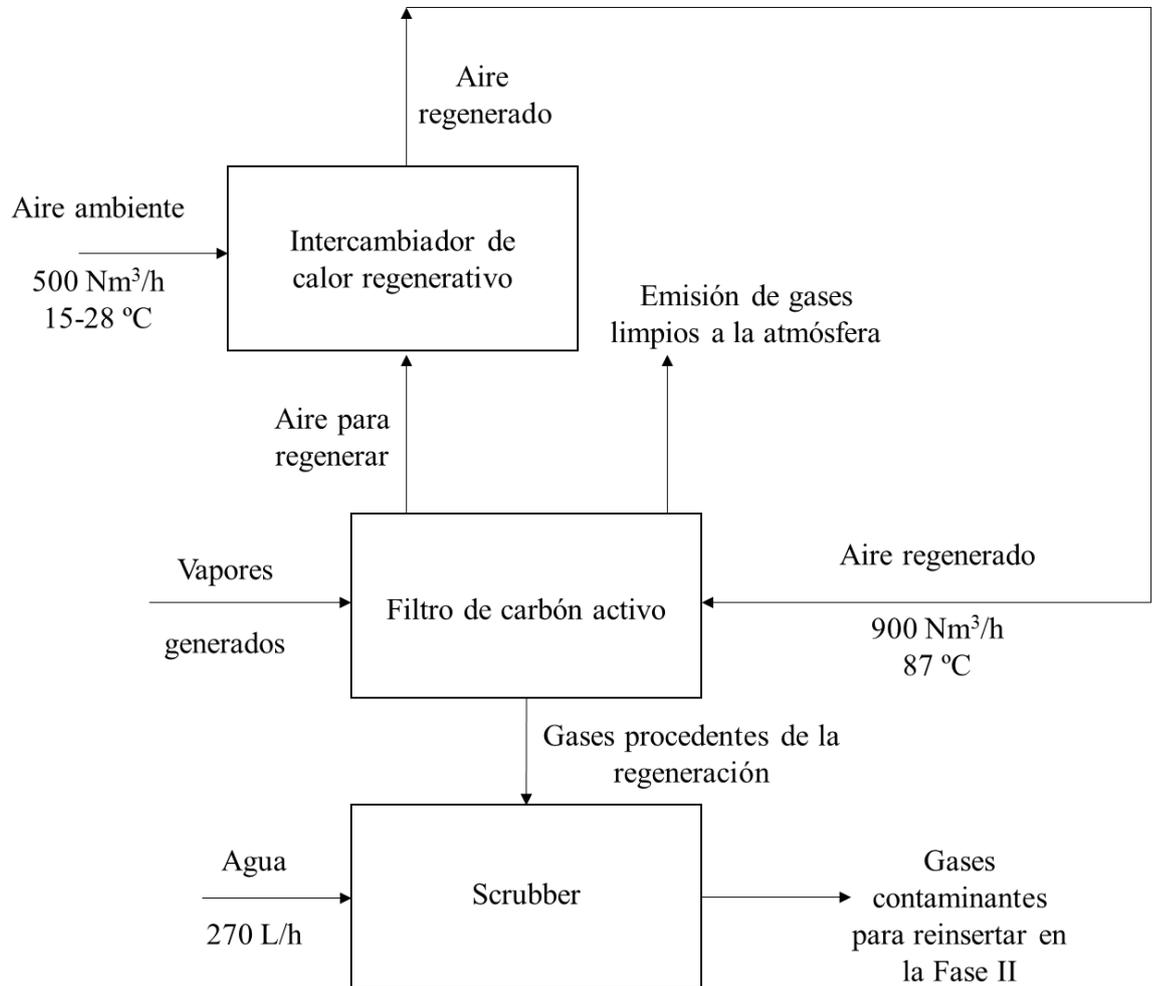


Figura 20. Scrubber.

Por último, en la *Figura 21*, se observa el diagrama de bloques de esta fase.



*Figura 21. Diagrama de bloques de la fase IV.*

### 3.2 Alternativas de usos para las sales generadas

Las sales generadas (más adelante se estudiará su caracterización), contienen en su mayoría carbonato sódico por la descomposición térmica del bicarbonato de sodio. De esta forma, este compuesto en particular tiene una gran variedad de aplicaciones:

- Agente neutralizador en productos farmacéuticos o industriales (por ejemplo, en síntesis de materiales tipo hidrotalcita y para proveer un medio alcalino)
- En la composición de jabones y detergentes, así como también, es usado en general como agente de limpieza y desengrasador.
- Producción de vidrio (como fundente).
- Cerámica.
- Industria petrolera (tratamiento de emisiones gaseosas y refino del petróleo).
- En el tratamiento de aguas duras, para ablandar su dureza y modificar su pH.
- En la fabricación de sosa cáustica, sulfatos, sulfitos y fosfatos.
- Industria de papel (procesos semi-químicos en la industria de la pulpa).
- Industria textil (para fijar colorantes, teñir tejidos, o en la conservación de pieles como el cuero o también se usa como blanqueante textil).
- Pesticidas.
- Industria siderúrgica y metalúrgica (para fundir el cromo y disminuir el contenido de azufre y fósforo en la fundición del acero).
- Disolución de las sales y su recristalización, para obtener de nuevo el bicarbonato sódico (incorporación en grandes plantas de tratamientos de gases ácidos, como en el caso de centrales térmicas).

Sin embargo, este TFG se centrará en analizar tres posibles soluciones, debido a que ellas se adaptan mejor de acuerdo con la composición de las sales. De hecho, se ha realizado una revisión bibliográfica enfocada en estudiar dichas alternativas.

---

## **4. Revisión bibliográfica**

---

## 4. Revisión bibliográfica

### 4.1 Reutilización directa

Una de las alternativas propuestas para tratar el residuo procedente de la fase III es reutilizar las sales en el sistema de inyección de la planta. Para ello y según investigaciones de diferentes autores que sustentan dicha solución, los aspectos más importantes a considerar son el área BET, el volumen del poro y la reactividad del carbonato.

Dal Pozzo y cols. (2017) propusieron utilizar una inyección en seco de un agente absorbedor sólido, como puede ser el hidróxido cálcico o el bicarbonato sódico, que neutraliza el gas ácido de las reacciones involucradas en el proceso de una planta de incineración de residuos.

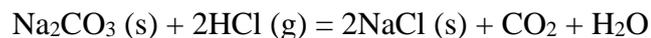
Estos investigadores sostienen que la inyección de bicarbonato de sodio permite eliminar gases contaminantes como HCl y HF de los gases de combustión. Luego, se capturan los residuos sólidos en un filtro y un segundo filtro recolecta los residuos separados de las cenizas generadas en la cámara de combustión. De esta forma, se pueden enviar los residuos de sodio a una planta dedicada a la regeneración de bicarbonato, reciclando así hasta un 85% de los mismos. Además, se afirma que este proceso es eficaz y económicamente viable.

Dal Pozzo y cols. (2019) también estudiaron esta alternativa desde el punto de vista de la reactividad del  $\text{NaHCO}_3$  hacia el HCl según un rango de temperaturas entre 120 y 300 °C, demostrando así que un factor determinante en la reactividad del absorbente es su activación térmica.

En este trabajo se estudió la activación térmica y el efecto que tiene en el absorbente. Se llega a la conclusión de que el aspecto más importante de la activación térmica es su efecto en la morfología del absorbente. Muestra de ello es que el bicarbonato de sodio es un sólido no poroso al inicio del proceso, pero durante la descomposición de éste en agua y dióxido de carbono, se forma carbonato sódico con una estructura porosa. Para

temperaturas entre 150 y 180 °C, esta estructura se observa claramente en las muestras de microscopía electrónica de cada una de ellas; pero para 300 °C se observan poros menores.

Las reacciones que ocurren en la descomposición térmica del bicarbonato de sodio, según estos autores son las siguientes:



Todo ello indica que, a mayor área de superficie, mayor la capacidad de absorción del carbonato sódico. En definitiva, el efecto de la activación térmica se debe al incremento de la porosidad y a su vez del área de superficie específica del absorbente, causado por la liberación de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> y no por la química natural del producto de activación, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Esto se confirmó comparando la reactividad del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> obtenido por la activación térmica del NaHCO<sub>3</sub> respecto a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comercial. Así, en condiciones isotermas a 150 °C alimentando 1000 ppm de SO<sub>2</sub> mezclado en un reactor de lecho fijo, se observó que el reactivo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no mostraba porosidad, mientras que el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> proveniente de la activación térmica del NaHCO<sub>3</sub>, desarrolló una extensa estructura porosa. Concretamente, se midió un área de superficie específica para el primero de 0,7 m<sup>2</sup>/g, y para el segundo, de 3,8 m<sup>2</sup>/g. Esto está estrechamente relacionado con la capacidad del carbonato sódico de absorber los gases.

En el caso del HCl, la reactividad del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (activado térmicamente) aumenta en el rango de temperaturas de 120 a 210 °C. Lo cual argumenta el rango de temperaturas de operación de las plantas de tratamiento de gases ácidos, por vía seca.

Asimismo, de acuerdo con la termodinámica de las reacciones no debería haber limitaciones de temperatura para eliminar el ácido. No obstante, este estudio demuestra que realmente lo que está ocurriendo es más bien una adsorción física en lugar de las reacciones químicas, debido a que suceden cambios morfológicos en la estructura del absorbente. Es por ello, que para temperaturas más altas se obtiene menor grado de

conversión. Así pues, las altas temperaturas destruyen la porosidad, lo que se traduce en menor área de superficie y menor absorción del gas.

La conclusión de esta investigación es que es necesaria una descomposición térmica para formar las estructuras porosas en el carbonato sódico activado, lo cual promueve su capacidad reactiva. Por lo que, un rango de temperaturas de trabajo óptimo es desde 150 hasta 180 °C.

Siguiendo con esta línea de investigación, Verdone y cols. (2006), en un reactor multicapa de lecho fijo, estudiaron la eficiencia del carbonato sódico respecto al HCl, bajo diferentes rangos de temperaturas y diferentes concentraciones del gas. Los datos experimentales se trataron con el “modelo de grano de partícula”.

En dicho estudio se emplearon partículas tamizadas del absorbente de dos tamaños, 120 y 209  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Antes del uso, el bicarbonato sódico se descompuso térmicamente en su forma de carbonato, calentándolo a 110 °C durante un periodo de tiempo que asegura su descomposición. Con un porosímetro Carlo Erba Sorpotomatic 1900 se midió el área BET y el volumen del poro del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , teniendo como resultados  $3,38 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$  y  $3,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ , y  $3,78 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$  y  $6,21 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  para el absorbente de 120 y 209  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Además, Verdone y cols. también llegaron a la conclusión de que encontrar una temperatura óptima de trabajo es esencial para una completa utilización del absorbente y en consecuencia un ahorro económico para la planta. En su caso, se obtuvieron los mejores resultados en un rango de temperaturas entre 400 y 500 °C, donde se logró una conversión hasta de un 95% del carbonato de sodio en cloruro de sodio.

De esta forma, se comprobó que la reacción entre el  $\text{Na}_2\text{CO}$  y el HCl es independiente de la concentración y la cantidad de vapor de agua en el gas de alimentación, de la concentración del gas y de la velocidad espacial impuesta para cada temperatura. Sin embargo, lo que sí influye es disminuir el tamaño de la partícula, aumentando la capacidad del carbonato de sodio. Asimismo, se pudo demostrar con el “modelo de grano de partícula” basado en modelos matemáticos que puede ser considerada una reacción de primer orden.

Por otra parte, Hartman y cols. (2014) abordaron un estudio basado en dos experimentos: uno utilizando un reactor de lecho fijo diferencial y otro un reactor de lecho fijo integral a temperatura ambiente y a 500 °C, ambos para determinar la proporción de clorhidrización con el bicarbonato de sodio. En el transcurso de las reacciones el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se transformó en  $\text{NaCl}$ . La fase sólida expandió su volumen, lo cual se describió con un modelo estructural simple. Además, la porosidad del sólido (29%) disminuyó respecto a la que tenía inicialmente (45%). Se puede decir que la reacción es de primer orden, de acuerdo a la conversión del sólido y del tiempo de reacción. La reacción entre el  $\text{HCl}$  (g) y el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (s) absorbente es rápida, con lo cual se puede optimizar la utilización del absorbente.

Respecto a las características estructurales de los sólidos, análisis microscópicos mostraron que el bicarbonato de sodio estaba compuesto por una gran densidad de microgranos de tamaño de 0.1–0.01 mm. Los sólidos se convirtieron en porosos al calcinar el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con un diámetro de partícula de  $3 \times 10^{-4}$  mm, un área BET de  $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$ , un diámetro medio de poro de 200 nm y un volumen de poro de  $0,325 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

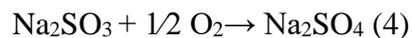
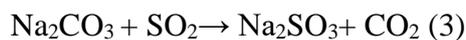
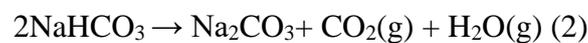
Por su parte, Pajdak y cols. (2017) discutieron que los distintos compuestos de sodio incluyendo el bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) son bastante empleados para la purificación de gases generados en plantas de incineración de residuos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ , etc.). Para lo cual, se utilizan reactores de lechos fluidizados. No obstante, existen diferentes factores que entran en juego en la eficiencia de dichos compuestos como: la reactividad, el tamaño o la porosidad del grano. Para reducir su tamaño, se transforman mecánicamente con un pulverizador. De esta forma, con partículas más pequeñas se aumenta el área de la superficie y hay un mejor contacto con el contaminante, reaccionando más rápido y de forma más eficiente que con partículas más grandes.

Por otra parte, para aumentar el tamaño del poro se emplea la modificación térmica. A altas temperaturas, el  $\text{NaHCO}_3$  se descompone en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En condiciones industriales, esa descomposición se genera después de hacer la inyección en seco del absorbente en una columna donde salen los gases de combustión. Para eliminar el  $\text{SO}_2$ , se debe trabajar en un rango de temperaturas entre 140 °C y 300 °C. En el rango de temperaturas entre 70-

120 °C es de acuerdo con el modelo directo, es decir, que el bicarbonato de sodio no poroso de una baja superficie específica reacciona con los compuestos de azufre sólo en la superficie, según la siguiente reacción:



Por encima de la temperatura de 120 °C, ocurre el modelo indirecto (el carbonato de sodio poroso con una superficie activa desarrollada se genera como resultado de la descomposición térmica del bicarbonato de sodio) y el directo en menor medida, de acuerdo a las siguientes reacciones:



El bicarbonato sódico muestra gran reactividad hacia el HCl. Pero, dependiendo de la temperatura ocurre de forma directa o indirecta, según las reacciones 5 y 6 respectivamente.



Experimentalmente se observaron algunas cuestiones: a medida que el tamaño de la partícula del bicarbonato sódico disminuye, su reactividad aumenta y asciende también el área de la superficie para aumentar la superficie de contacto. Por lo cual, se realiza la pulverización que logra también disminuir la temperatura de la descomposición. Por ejemplo, para una muestra pulverizada esta temperatura fue de 141 °C, mientras que para una sin pulverizar fue de 158 °C.

Se puede decir que para eliminar el SO<sub>2</sub>, el factor del tamaño de la partícula y la cantidad del absorbente, influyen en el proceso de absorción. Entre más pequeña es la partícula, hay mayor absorción. Si el radio molar aumenta, así lo hace la eficiencia de

purificación del proceso. En cuanto a la eliminación del HCl, no se observó ninguna influencia ni del tamaño de la partícula ni de la cantidad de absorbente, en la eficacia del proceso.

Cabe destacar que Hartman y cols (2013) se centraron en los aspectos relacionados con la descomposición del  $\text{NaHCO}_3$  en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Por lo cual, ésta se determinó con la pérdida de peso en un ambiente nitrogenado, a presión ambiente y a elevadas temperaturas desde 120 hasta 230 °C. Se eliminaron los productos gaseosos de forma eficiente logrando descartar posibles restricciones en el equilibrio. Esta reacción es de primer orden, lo cual se verificó con datos experimentales trabajando a temperaturas constantes.

Esta correlación hace posible determinar que la reacción es función de la temperatura y del grado de descomposición de la misma. Esto es algo muy importante a la hora de diseñar el proceso de descomposición. Además, medidas experimentales mostraron que la porosidad del sólido continuó durante el proceso de calcinación. Por ello, se cree que esa alta porosidad y alcalinidad es ideal para la absorción de gases ácidos, como es el caso del HCl y el HF.

Los cristales monoclinicos no porosos o los pequeños gránulos porosos de  $\text{NaHCO}_3$  se hacen altamente porosos al calcinarlos. Las medidas experimentales muestran que las partículas parentales no se encogen y su volumen de poro original persiste durante el proceso de calcinación. La mayor porosidad medida del sólido descompuesto ascendió a al 50% ( $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) aproximadamente. La densidad de partículas necesaria, por ejemplo, en los cálculos de fluidización, disminuye con el progreso de la reacción de 2,21 a  $1,27 \text{ g/cm}^3$ .

Aunque la calcinación tiene lugar a temperaturas bastante bajas, en concreto por debajo del punto de Tammann (aprox. 465 °C), la sinterización del carbonato de sodio naciente es significativa. Elevar la temperatura de calcinación de 120 a 230 °C aumenta el diámetro de poro de 180 a 210 nm, aumenta el tamaño medio del micrograno de 260 a 310 nm y disminuye el área de superficie específica de 9 a  $7,6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 4.2 Reutilización por disolución de las sales y su uso como absorbente líquido

Otra de las posibles alternativas a la reutilización de las sales es realizar una disolución de estas, para reincorporarlas en el ciclo de la planta por vía húmeda. Luego, se procedería a una absorción, es decir, a una transferencia de materia entre un gas soluble (HCl y HF) y un disolvente (las sales disueltas) cuando entran en contacto entre sí.

Es por ello, que se realizó una investigación en diferentes fuentes. Una de ellas es el Documento BREF (2009). En este documento se afirma que se pueden utilizar soluciones alcalinas (sales diluidas), para eliminar componentes ácidos como el HCl y HF por medio de lavados. Para lograrlo se pueden emplear varios tipos de absorbedores:

- *Lavador de relleno fibroso*

Este tipo de absorbedor consta de una cámara con entrada y salida de gas, conteniendo planchas de material de relleno fibroso (vidrio, plástico o acero) que se rocían con líquido. El flujo de gas puede ser horizontal o vertical. Funciona de forma adecuada para eliminar HCl y HF.

Es importante resaltar que, generalmente se dispone de un filtro previo para poder eliminar las partículas grandes. Asimismo, las corrientes de gases residuales se suelen enfriar antes de entrar en lavadores de relleno fibroso para poder condensar la mayor cantidad posible de líquido del caudal, así como para aumentar el tamaño de las partículas de aerosol existentes a través de la condensación.

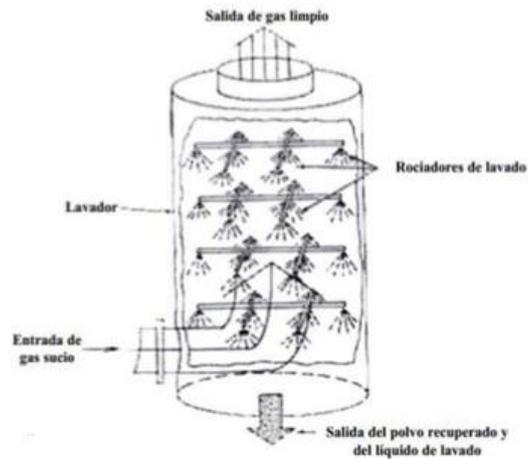


Figura 22. Lavador de relleno fibroso, (Documento BREF, 2009).

- *Lavadores de lecho empacado o con relleno*

Este lavador consiste en una carcasa externa que contiene un lecho de materiales de relleno de diversas formas dispuestos sobre rejillas soporte, distribuidores de líquido, entradas y salidas de gas y de líquido y un eliminador de neblina. El gas fluye a contracorriente del líquido en las columnas rellenas. Son los absorbedores más utilizados para neutralizar los cloruros y fluoruros.

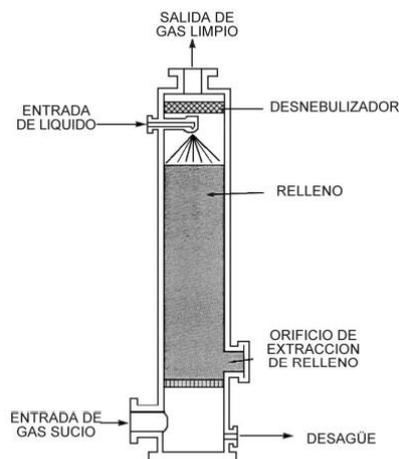


Figura 23. Lavador de lecho empacado o con relleno, (Documento BREF, 2009).

- *Lavadores de columna de platos*

Los lavadores de columna de platos presentan una columna vertical con varios platos perforados horizontales apilados en la misma. Existen pantallas situadas a una corta distancia encima de las aberturas de los platos. La aplicación típica de este absorbedor es la neutralización de ácidos como HCl y HF. Poseen una alta eficacia y un fácil mantenimiento.

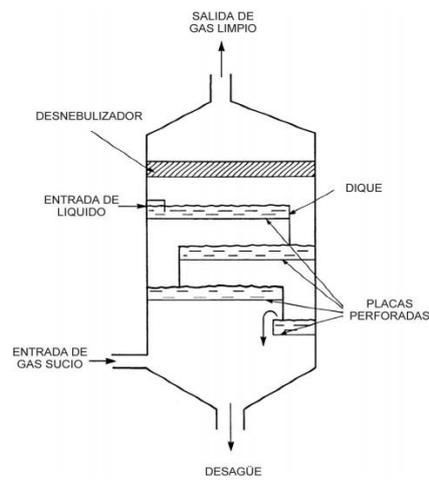


Figura 24. Lavadores de columna de platos, (Documento BREF, 2009).

- *Torres de rociado*

Las torres de rociado tienen boquillas de rociado en la parte superior de la torre, a través de las cuales entra el líquido de lavado, y una entrada de gas cerca del fondo. Por norma general, el gas a tratar entra a contracorriente del líquido. De igual forma, se puede utilizar para la eliminación de gases ácidos como HCl y HF.

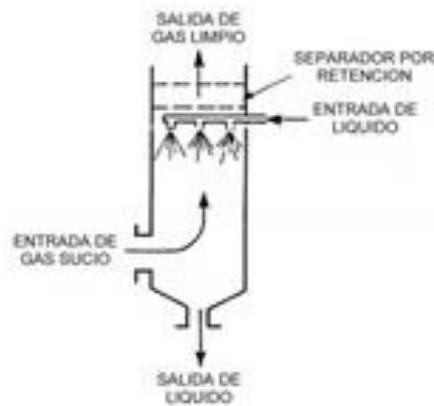


Figura 25. Torres de rociado, (Documento BREF, 2009).

Cabe destacar que aplicar este tipo de método de neutralización de gases depende de:

- El valor de recuperación del contaminante, que para este caso no es importante, pues no es necesario recuperar los gases.
- El coste de desecho del agua residual es un factor importante, debido a que la planta no cuenta con un tratamiento de aguas residuales, porque no se generan.
- La eficacia de eliminación requerida.
- La concentración de contaminante en el gas residual de entrada. Sin embargo, en esta planta varía mucho, porque no siempre entra el mismo tipo de contaminante.
- La disponibilidad de un disolvente/reactivo químico adecuado. Esto no es un problema, porque las sales diluidas tienen la capacidad necesaria para absorber los gases.

Asimismo, este método se puede mejorar con factores como:

- Mayor superficie de contacto.
- Mayores relaciones líquido-gas.
- Mayores concentraciones en la corriente de gas.
- Menor temperatura.

Finalmente, se pueden resumir de forma general algunas ventajas y desventajas.

### Ventajas

- Eficacia muy alta.
- Permite neutralizar gases corrosivos.
- Mantenimiento simple.
- Tecnología simple y robusta.

### Desventajas

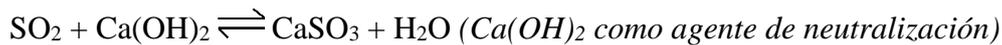
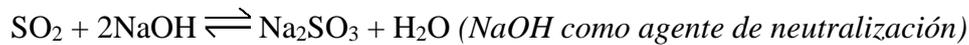
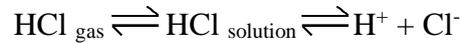
- Se requiere agua o agentes químicos diluidos para la restitución del agua purgada y de las pérdidas por evaporación.
- El agua residual generada por la sustitución del líquido de lavado requiere tratamiento.
- El polvo, separado como lodo, debe ser tratado para su reutilización o desecho.
- Potencial de corrosión.

Por otra parte, Vehlow (2015) hace una revisión sobre los diversos métodos que se pueden utilizar para neutralizar los gases contaminantes. Es por ello, que menciona el lavado húmedo. Afirma que se puede realizar en al menos dos etapas: un primer lavado con ácido para separar HCl, HBr y HF y luego, uno neutro para la separación de SO<sub>2</sub>. No obstante, para el presente caso, se realizaría un único lavado con las sales diluidas, porque no se necesita eliminar SO<sub>2</sub>.

A pesar de que existen diversos tipos de lavadores, tal y como se explicó anteriormente, Vehlow (2015) hace hincapié en los lavadores de lecho relleno. Estos funcionan en modo contracorriente con el líquido goteando a través del relleno y el gas alimentado desde el fondo. Este tipo es el que se utiliza para plantas de tratamiento de gases refrigerantes.

En cuanto a la neutralización de los gases, el primer lavador con agua se encargaría de la eliminación de gases como HCl, HBr y HF y de Hg. Luego, existiría un segundo depurador para la reducción de SO<sub>2</sub>. En el cual, se mantendría un régimen de pH ligeramente ácido de 5,5 a 6,5 para evitar que el CO<sub>2</sub> se coprecipite. El agente de

neutralización es NaOH o Ca(OH)<sub>2</sub>. A continuación, se observan las reacciones de neutralización:



No obstante, un aspecto a tener en cuenta son los efluentes del lavador. Para el primer lavador, son principalmente ácido clorhídrico, algunos compuestos metálicos y una pequeña cantidad de partículas finas. En el segundo, los desechos son sulfatos de Na o Ca, dependiendo del agente neutralizante. Los efluentes son tratados por separado, si por ejemplo el cloro o los sulfatos son recuperados, o si se combinan para un tratamiento posterior.

A pesar de ello, se puede lograr una instalación por vía húmeda, sin obtener efluentes líquidos incluyendo los siguientes equipos: una torre Venturi y otra de lecho relleno (2 etapas ácidas), seguidas de un lavador neutral, tal y como se muestra en la *Figura 26*. Debido a su estequiometría ideal, la absorción por vía húmeda es la estrategia más económica en cuanto al consumo del agente neutralizante. Sin embargo, esto debe ser sopesado con las regulaciones administrativas del tratamiento de aguas residuales en la planta.

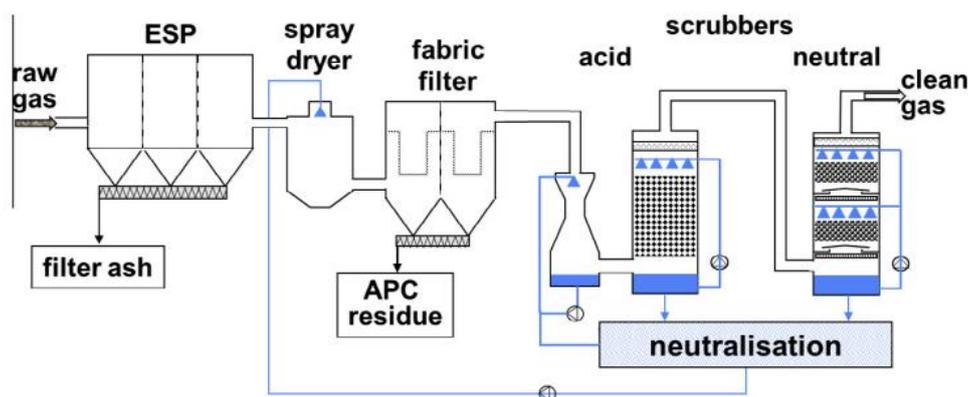


Figura 26. Esquema de instalación por vía húmeda sin efluentes líquido, (Vehlow J., 2015).

### 4.3 Obtención/Fabricación de absorbente de CO<sub>2</sub> por impresión 3D

La tercera alternativa para dar uso a las sales, más novedosa, es incrustarlas junto con un polímero, para crear un absorbente de CO<sub>2</sub> purificador del biogás en biometano. Esta idea fue estudiada por Murialdo M. y cols. (2020). Ellos han desarrollado una nueva silicona hecha de carbonato de sodio incrustada con polímeros a base de polidimetilsiloxano (PDMS) que presenta alta selectividad para capturar el CO<sub>2</sub> del biogás. La razón principal de escoger este polímero es su capacidad de impresión 3D y su alta permeabilidad al CO<sub>2</sub>.

Este compuesto no es tóxico y se puede imprimir en 3D a bajo coste, además se puede regenerar con una columna de aire sin gastar mucha energía. Además, este absorbente combina la alta selectividad de los absorbentes líquidos con las altas tasas de absorción, regeneración a baja energía y gran superficie de área efectiva de los absorbentes sólidos; así como también cuenta con propiedades tolerantes al agua.

En este estudio se caracterizó el compuesto con tomografía computarizada de rayos X, barrido electrónico microscópico (SEM) y difracción de rayos X (XRD). Asimismo, se midió la capacidad de absorción de hasta 0,62 mol de CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>, y se registraron las curvas de avance en un reactor de lecho fijo de flujo continuo que utiliza biogás simulado y biogás industrial de origen local. Se llevaron a cabo pruebas adicionales del absorbente compuesto con CO<sub>2</sub> puro en un aparato de caída de presión sellado. Estos datos experimentales se utilizaron para validar un modelo numérico de la configuración y para simular un proceso de mejora de biogás a escala industrial. Finalmente, se realizó un estudio de viabilidad económico preliminar para este proceso de mejora, arrojando que este absorbente puede mejorar biogás a un costo menor (~ \$ 0.97 por GJ) que otras técnicas implementadas actualmente.

La obtención de esta silicona (*Figura 27*) se logró a través de la mezcla de polvo de carbonato de sodio (molido y tamizado) con silicona SE 1700 obtenido de Dow Chemical. El compuesto fue extruido para producir una estructura de alta superficie y después del curado, recubierto con una fina capa de barrera de Sylgard 184 (obtenido de Dow Chemical). Después de una segunda etapa de curado, la estructura del material se empapó

en una solución al 7% en peso de carbonato de sodio/agua desionizada para lograr un nivel adecuado de hidratación.

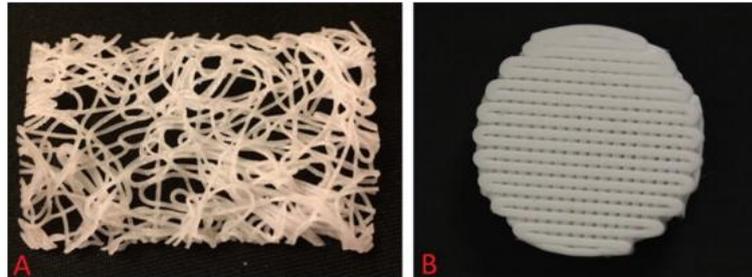


Figura 27. Absorbente de carbonato de sodio que fueron (A) extruidos a mano desde una punta de  $410\ \mu\text{m}$  de diámetro y (B) impresos con tinta directa desde una punta de  $580\ \mu\text{m}$  de diámetro, (Murialdo M. y cols. 2020).

En cuanto a los análisis SEM (Figura 28), éstos muestran en una sección transversal del compuesto que la topología interna tiene cierta rugosidad a microescala debido a las bolsas de carbonato de sodio. Estos bolsillos absorben agua, hinchando la estructura general durante la hidratación.

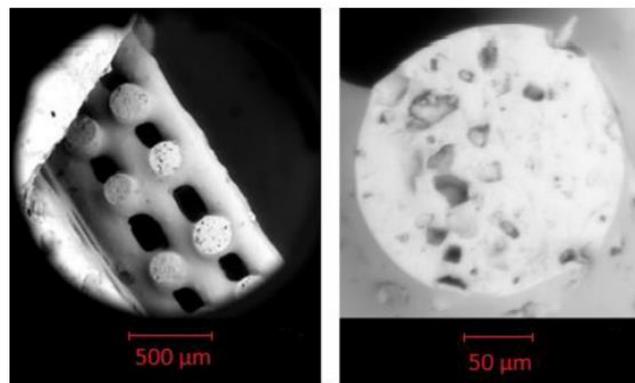


Figura 28. Imágenes SEM del absorbente. (Murialdo M. y cols. 2020).

Experimentalmente, se observó que alterar la carga de masa del carbonato de sodio en cada compuesto produce un rango de tasas de absorción de  $\text{CO}_2$ , alcanzando su punto máximo para compuestos entre 20 y 30 en peso % de carbonato de sodio. También, disminuir el tamaño de partícula (al menos en dos dimensiones) de cientos de micrómetros (sin moler y carbonato de sodio sin filtrar) a  $<50\ \mu\text{m}$  (molido y tamizado carbonato de sodio) produce un aumento en la tasa de sorción de  $\text{CO}_2$  de  $\sim 50\%$ .

Otro dato importante, es que el nivel de hidratación de la muestra impacta significativamente en la tasa media de absorción de CO<sub>2</sub>. La tasa específica de absorción de CO<sub>2</sub> aumenta con el nivel de hidratación hasta al menos 50-60% de hidratación, aproximadamente. Igualmente, el absorbente se regeneró haciendo fluir aire a temperatura ambiente a través del reactor a velocidades de flujo seleccionadas entre 0,14 y 2,0 LPM.

---

## **5. Análisis de alternativas**

---

## 5. Análisis de alternativas

### 5.1 Reutilización directa

Esta solución propone reutilizar las sales, que contienen principalmente carbonato de sodio y, en menor medida, cloruro y fluoruro de sodio, para neutralizar el HCl y el HF procedente del craqueo térmico de los gases de refrigeración. Es decir, una vez usado el bicarbonato de sodio, en un primer ciclo de operación, se introducirían, en un segundo ciclo, las sales ya usadas, para aprovechar el carbonato sódico activado térmicamente en el ciclo anterior. Esto se llevaría a cabo en el mismo equipo, a través, de una inyección en seco.

Las principales ventajas de esta alternativa es que la planta seguiría trabajando con sus mismas condiciones de operación (caudal de gas, temperatura, presión), el ahorro sería considerable en bicarbonato de sodio y la reincorporación de las sales en el propio ciclo productivo de la planta permitiría cumplir con el principio de la economía circular.

### 5.2 Reutilización por disolución de las sales y su uso como absorbente líquido

Esta alternativa propone, en primer lugar, disolver las sales. Para ello, se puede seguir el mismo procedimiento que se realizó al caracterizar las mismas por vía húmeda. Una vez disueltas, se utilizarían como agente neutralizante para un lavador de lecho relleno, porque contienen mayoritariamente carbonato de sodio. Se escogería este tipo de lavador, porque la construcción de la columna puede ser de fibra de vidrio, PVC u otros materiales resistentes a la corrosión de menor coste. En cambio, las columnas de platos cuando se trata de ácidos, como es este caso, tienen un coste aún mayor. Por su parte, las torres de rocío tampoco se consideran adecuadas por tener una menor capacidad de transferencia de materia.

La ventaja primordial del lavado húmedo es su excelente ratio estequiométrico, el ratio del agente neutralizante (sales diluidas) consumido a la demanda de neutralización química, que es cercana a 1 para HCl así como para el SO<sub>2</sub>. El del HF, al ser un ácido más débil debe ser mayor. Como la concentración del HF en el gas de combustión de las plantas donde se tratan residuos refrigerantes es típicamente <math><10 \text{ mg} / \text{m}^3</math>, la eficiencia de eliminación es lo suficientemente alta como para garantizar el cumplimiento de los límites de emisión del orden de 1 mg/m<sup>3</sup>.

Aunque, el mayor problema de esta alternativa son los efluentes líquidos generados. Pero, ello se puede resolver con un esquema de instalación similar mostrado en la *Figura 27*, propuesto por J. Vehlow (2015).

Otra opción, sería diseñar un único absorbedor, porque sólo se necesita un único lavado con las sales diluidas al no existir la presencia de SO<sub>2</sub>. Posteriormente, se pueden tratar los efluentes líquidos reinsertándolos de nuevo en el sistema. Con esta alternativa, al emplear las sales diluidas en lugar del bicarbonato de sodio proporcionado por el fabricante, el ahorro económico a la larga se verá amortizado.

Por último, en la *Tabla 2*, se detallan las condiciones de operación de esta alternativa, según el Documento BREF (2009).

*Tabla 2. Condiciones de operación de un lavador de lecho relleno.*

<b>Caudal de gas (Nm<sup>3</sup>/h)</b>	900-130000
<b>Temperatura (°C)</b>	4-38
<b>Presión</b>	atmosférica
<b>Partículas (mg/N m<sup>3</sup>)</b>	450

### 5.3 Obtención/Fabricación de absorbente de CO<sub>2</sub> por impresión 3D

Esta opción consiste en crear un absorbente de CO<sub>2</sub> purificador del biogás con las sales incrustadas en un polímero a base de polidimetilsiloxano (PDMS). Para ello, se pueden recrear las condiciones descritas en el artículo de Murialdo M. y cols. (2020) en los Laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Farmacéutica.

En caso, de no poder encontrar exactamente el mismo polímero del estudio mencionado, se puede buscar uno que también tenga propiedades de impresión 3D y alta permeabilidad al CO<sub>2</sub>. Posteriormente, se puede imprimir en 3D la silicona porque la Universidad de La Laguna cuenta con este tipo de impresoras. Además, también existen líneas de investigación en el departamento sobre biogás e impresión 3D.

---

## **6. Materiales y metodología**

---

## 6. Materiales y metodología

### 6.1 Métodos analíticos

#### 6.1.1 Análisis por vía húmeda

Los análisis se realizaron por vía húmeda en el Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de La Laguna. Estos análisis los designaremos como Análisis Iónico en Disolución (AID). Para ello, las muestras de sales se disolvieron en agua desionizada y se determinaron las concentraciones de los diferentes iones (aniones y cationes) mediante métodos normalizados. Así como también, se midió su pH y conductividad.

##### *6.1.1.1 pH*

La medida del pH se ha realizado en el laboratorio, según el método electrométrico 4500-H+ (ALPHA, 2005). El pHmetro empleado consta de un potenciómetro, un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un termopar. Los cuales son de la marca Metrohm.

##### *6.1.1.2 Conductividad*

La medida de la conductividad se lleva a cabo de acuerdo al método normalizado 2510 B (ALPHA, 2005). El conductímetro utilizado es el inoLab Cond 720, un dispositivo compacto con un amplio rango de medida (0,0 a 500 mS/cm) y una precisión del  $\pm 0,05$ .



Figura 29. Conductímetro inoLab Cond 720.

Además, cabe destacar que:

- Posee una gran pantalla de cristal líquido multifunción.
- Indica simultáneamente la temperatura, llegando a compensar automáticamente la misma.
- La temperatura de referencia se puede fijar entre 20 y 25 °C.

#### 6.1.1.3 Cationes

La determinación de cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) se ha llevado a cabo siguiendo la Norma Española UNE-EN ISO 14911 (2000) sobre la Calidad del agua. "Determinación de los iones  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  disueltos por cromatografía iónica. Método aplicable al agua y agua residual". Estas determinaciones se han realizado con el cromatógrafo METHROM 882 Compact IC plus.



Figura 30. METHROM 882 Compact IC plus.

Este cromatógrafo presenta las siguientes características:

- Monitorizar y optimizar sus funciones.
- Diseño compacto.
- Sus componentes están ordenados, de tal forma que se puede acceder a ellos fácilmente.
- Bajo nivel de ruido.
- Posee el software MagIC Net™, el cual permite total control y automatización del proceso.

#### *6.1.1.4 Aniones*

La determinación de aniones ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) se realizó según la Norma Española UNE-EN ISO 10304-1 (2009) sobre la Calidad del agua. “Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Parte 1”. Determinación de bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato (ISO 10304-1:2007). Estos análisis se han realizado en el cromatógrafo METHROM 882 Compact IC plus, explicado anteriormente.

### **6.1.2 Análisis por vía seca**

#### *6.1.2.1 Superficie específica y porosidad del sólido (SEPS)*

El área superficial y la porosidad son propiedades físicas que afectan la calidad y el carácter de los materiales en fase sólida. Asimismo, se puede observar que, aunque dos materiales tengan las mismas dimensiones físicas, pueden mostrar perfiles de rendimiento completamente diferentes según las variaciones físicas en el área superficial. Es por ello, que dicho análisis es altamente empleado en diferentes aplicaciones de la industria, por ejemplo: catalizadores, zeolitas, baterías, absorbentes, huesos artificiales, productos farmacéuticos y polvos metálicos para la fabricación aditiva.

Por una parte, el análisis BET suministra una evaluación precisa de la superficie específica de los materiales mediante la medida de la adsorción de nitrógeno en función de la presión relativa. Para caracterizar esta área superficial, se calcula la cantidad de gas adsorbido formando una capa monomolecular en la superficie del material. La técnica abarca evaluaciones de área externa y área de poros para determinar el área superficial específica total, tanto en materiales microporosos como mesoporosos.

Por otra parte, el modelo de adsorción de Langmuir, según Ortega y Nuñez (2012), supone que la superficie es homogénea, tiene un número específico de sitios donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura). Además, el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento y todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas.

El equipo utilizado para dichos análisis está ubicado en el laboratorio del SEGAI de la Universidad de La Laguna: Gemini V Micromeritics. Este dispositivo cuenta con un procesado innovador de muestras con tubos de equilibrio. Debido a que, estos tubos son idénticos en todos los aspectos, incluyendo las presiones y el entorno térmico, pues se les hace un baño criogénico durante el análisis. Por lo tanto, las condiciones dentro de un tubo se reproducen exactamente en el otro. A su vez, cada tubo está conectado por una válvula a un depósito de precisión que suministra gas de análisis presurizado, según sea necesario.

También la muestra y los depósitos de referencia son físicamente idénticos y al inicio son cargados a la misma presión. Durante un análisis, la presión diferencial entre depósitos se supervisa, para asegurar que cualquier presión diferencial se deba únicamente a la adsorción de la muestra y no a factores que puedan conducir a variaciones en el espacio libre durante un análisis.

Algunas de las ventajas de este equipo son:

- Operación completamente automática.
- Alto rendimiento.
- Capacidad de medición en materiales de baja superficie.

- Software en ámbito Windows.
- Elección del modo de análisis (escanear o equilibrar).
- Sin exceso de presión.
- En modo standard, los efectos de error por espacio libre son nulos.
- Sin errores de difusión térmica.
- Opciones de idioma en inglés, francés, alemán, italiano y español.
- Opción de software 21 CFR Parte 11.
- Servicio de validación IQ / OQ (opcional).



*Figura 31. Gemini V.*

#### *6.1.2.2 Análisis térmicos*

El análisis térmico consiste en un grupo de técnicas que miden las propiedades físicas de un material en función de la temperatura, sometiendo las muestras a un programa de temperatura controlado.

Estas técnicas se realizaron en el SEGAI de la Universidad de La Laguna, por medio de un analizador térmico simultáneo (TG/DSC) Discovery SDT 650 TA INSTRUMENTS. Tiene las siguientes ventajas y características:

- Diseño de brazo dual horizontal para mediciones de flujo de calor y peso superiores.
- Modo TGA (thermogravimetric analysis) de muestra doble para duplicar la productividad.

- Diseño de equilibrio de desviación ultra baja para un buen desempeño de la estabilidad de líneas base, sensibilidad y resolución.
- DSC® modulado (MDSC®) para la mejor determinación de calor específico.
- TGA Hi-Res™ para la mejor separación de pérdidas de peso superpuestas.
- TGA™ modulado (MTGA™) para una mayor productividad en estudios de cinética.
- Automuestreador lineal y seguro con posiciones de bandeja programables para una operación sin problemas todo el año a cualquier hora, con la programación de experimentos más flexible y rutinas de calibración y verificación automatizadas.
- Cuenta con una pantalla táctil de estilo de aplicación, One-Touch-Away™, mejorando su uso y facilitando la obtención de datos.



*Figura 32. Analizador térmico simultáneo (TG/DSC) Discovery SDT 650.*

En este estudio se emplearon algunas técnicas que ofrece el analizador térmico para caracterizar tanto el bicarbonato de sodio como las sales obtenidas como residuo después de la neutralización de gases. Por ello, a continuación, se explica en qué consiste cada una.

- *Termogravimetría (TG)*

Proporciona un registro continuo en las variaciones de la masa de una muestra, en condiciones de atmósfera controlada, en función de la temperatura (experimento dinámico) o del tiempo (experimento isoterma). En este caso, se llevan a cabo experimentos dinámicos.

La representación de la masa (o porcentaje de masa) en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Éstas son características de un material debido a la secuencia única de las transformaciones físicas y químicas que tienen lugar sobre intervalos definidos de temperatura. Las velocidades de estos procesos térmicamente inducidos son función de la estructura molecular. Los cambios de masa resultan de la formación y ruptura de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles que conllevan a un cambio en la masa de la muestra.

Cabe destacar que, la TG es una técnica poderosa por sí misma, pero es más valiosa cuando se complementa con otros métodos térmicos, debido a que los procesos en los que existen cambios de peso absorben o liberan energía midiéndose con DTG o DSC, aunque no todos los procesos con cambios de energía tienen también un cambio de peso.

- *Termogravimetría diferencial (DTG)*

En la termogravimetría diferencial (DTG) se representa la derivada primera de la variación de la masa en función del tiempo. Se emplea para diferenciar con mayor facilidad los puntos de la pérdida de peso.

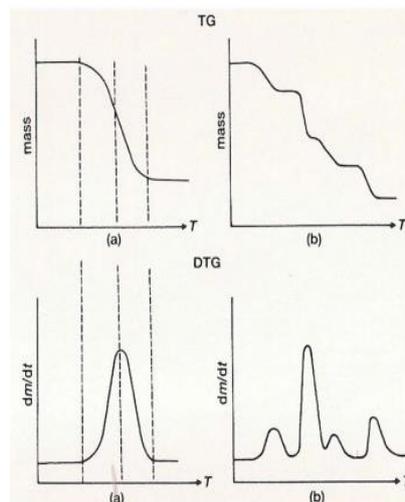


Figura 33. Comparación entre la TG y la DTG.

- *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

En esta técnica tanto la muestra como la referencia están sujetas a un cambio de temperatura programado con precisión. Además, se añade energía térmica cuando ocurre una transición térmica (a la muestra o a la referencia), para poder mantener las dos a la misma temperatura. Así pues, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición, porque la energía transferida es exactamente equivalente, en magnitud, a la energía absorbida o producida en la transición. De esta forma, el DSC mide directamente tanto la temperatura como la entalpía de una transición o el calor de reacción.

Para el caso que nos ocupa, se utilizó específicamente el DSC de flujo de calor (también llamado DTA calorimétrico). En él, los termopares no están colocados directamente sobre la muestra y la referencia. Esto permite que la salida de la señal sea menos dependiente de las propiedades térmicas de la muestra, aunque se obtiene una respuesta más lenta.

También se puede establecer que, la relación entre la cantidad de calor en las dos cazoletas es directamente proporcional a la diferencia en la salida de los termopares. En DSC, los picos endotérmicos son hacia arriba y los exotérmicos hacia abajo.

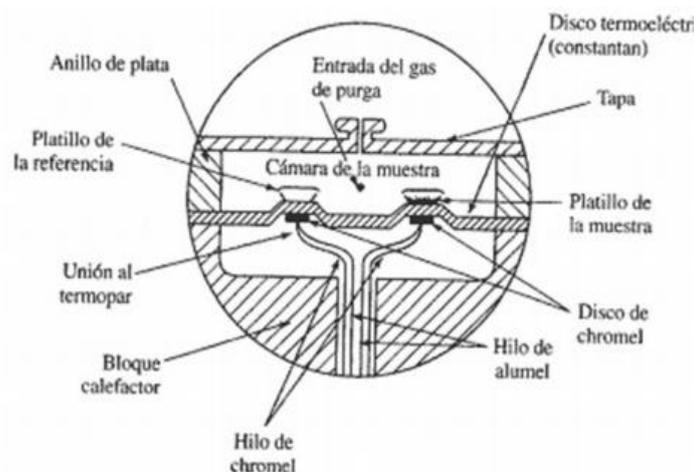


Figura 34. Esquema de una celda de DSC de flujo de calor.

## 6.2 Caracterización de las sales

### 6.2.1 Análisis por vía húmeda

El sistema de conversión de sales está formado por una combinación entre un sistema de oxidación térmica regenerativa; en la que los CFC reaccionan químicamente con el oxígeno del aire para dar ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico, y una etapa de neutralización de los ácidos obtenidos que precipitarán como sales de sodio, al añadir el bicarbonato sódico. Se obtiene como subproducto una mezcla en estado sólido compuesta mayoritariamente por NaCl, NaF y NaHCO<sub>3</sub>. El producto se almacena en contenedores o *big bags* de 1200 kg.

A continuación, se resumen los resultados de análisis iónicos realizados en diferentes periodos de funcionamiento de la planta. Los correspondientes a los años 2016 y 2018 han sido suministrados por la empresa; los del año 2019 se realizaron con carácter preliminar en el marco del presente trabajo. Estos análisis permiten caracterizar la composición química de las sales resultantes del proceso de neutralización. La *Tabla 3* muestra la concentración de los iones más significativos, en mg/L. Los resultados completos se pueden encontrar en el *Anexo I*.

Tabla 3. Comparación de las concentraciones iónicas principales, en miligramos por litro (mg/L), en diferentes muestras de sales.

Muestras	mg/L								
	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Muestra 1, 2016	11,2	1956	50	197	133	1868	0	0	0
Muestra 2, 2016	11,2	2605	55	185	77	2287	0	0	4,2
Muestra 3, 2016	11,2	2549	60	192	60	2209	0	27	0
Muestra 4, 2016	11,1	2392	153	389	302	2632	0	0	0
Muestra 5, 2016	10,3	895	721	590	900	2397	10,4	6,3	8,2
Muestra 1, 2018	10,9	523	0	14	6	441	3	0	0
Muestra 2, 2018	10,9	518	23	14	5	439	1	0	0
Muestra 3, 2018	11,0	538	5	13	5	443	1	0	0
Muestra 4, 2018	10,9	528	0	12	4	430	0	0	0
Muestra 1, 2019	10,6	509	85	11	26,4	483	0,3	0,6	0,2
Bicarbonato de sodio comercial, 2019	8,3	13	727	0	0	292	0,1	0,6	0,3

A partir de aquí puede establecerse el grado en que se ha consumido el absorbente sólido (NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ya que, el porcentaje de absorbente no reaccionado puede estimarse mediante la expresión:

$$\% (NaHCO_3 + Na_2CO_3) \text{ no reaccionado} = \frac{CO_3 + HCO_3, \text{ meq/L}}{CO_3 + HCO_3 + Cl + F, \text{ meq/L}} \cdot 100 \quad (1)$$

Las concentraciones de cada ion son expresadas en miliequivalentes/litro (meq/L). Los miliequivalentes de una especie se obtienen dividiendo su masa, en mg, por el peso equivalente. El peso equivalente de un ion es igual a su peso molecular dividido por su valencia (1 para iones monovalentes: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>; y 2 para los divalentes: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Se obtienen de esta forma los datos que se recogen en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Comparación de las concentraciones iónicas principales, en miliequivalentes por litro (meq/L), en diferentes muestras de sales.

Muestras	meq/L						% no reaccionado
	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	
Muestra 1, 2016	11,2	65,2	0,8	5,55	7	81,3	84,0%
Muestra 2, 2016	11,2	86,8	0,9	5,21	4,05	99,5	90,4%
Muestra 3, 2016	11,2	85	1	5,41	3,16	96,1	90,9%
Muestra 4, 2016	11,1	79,7	2,5	10,96	15,89	114,5	75,4%
Muestra 5, 2016	10,3	29,8	11,8	16,62	47,37	104,3	39,4%
Muestra 1, 2018	10,9	17,4	0,00	0,39	0,32	19,2	96,1%
Muestra 2, 2018	10,9	17,3	0,38	0,39	0,26	19,1	96,4%
Muestra 3, 2018	11,0	17,9	0,08	0,37	0,26	19,3	96,6%
Muestra 4, 2018	10,9	17,6	0,00	0,34	0,21	18,7	97,0%
Muestra 1, 2019	10,6	17,0	1,39	0,31	1,39	21,0	91,5%
Bicarbonato sódico comercial, 2019	8,3	0,4	11,92	0,00	0,00	12,7	100,0%

En las *Tablas 3 y 4* se pueden apreciar un salto de los valores de concentración entre las muestras de 2016 y las restantes, que se atribuye a un cambio en la dilución del sólido a la hora de realizar los análisis. Por su parte, la *Tabla 4* muestra que en la mayor parte de los casos hay un alto porcentaje de absorbente sin reaccionar, principalmente en forma de carbonato, lo cual permite plantear la posibilidad de reutilizar dichas sales en el propio proceso de depuración, con el consiguiente ahorro de reactivos. Sólo la muestra 5 de 2016 indica un bajo porcentaje de absorbente. Dado que las muestras se toman en momentos puntuales del proceso de tratamiento, este bajo porcentaje debe obedecer a una situación de alta producción de HCl y HF, como se pone de manifiesto por las altas concentraciones de iones Cl<sup>-</sup> y F<sup>-</sup> mostradas.

## 6.2.2 Análisis por vía seca

### 6.2.2.1 Superficie Específica del Sólido (SES)

Se analizó una muestra de sal usada y una muestra del bicarbonato de sodio comercial, empleado originalmente en el proceso de neutralización. Los resultados obtenidos se compararon con los de la bibliografía, mostrándose todos ellos en la *Tabla 5*.

*Tabla 5. Resultados obtenidos del SES para las sales y el bicarbonato de sodio comercial.*

Tipo de muestras	Parámetros			Autores
	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)*10 <sup>3</sup>	Diámetro medio de poro (nm)	
Muestra 1, 2019	4,61	13,41	21,22	Este trabajo
Bicarbonato de sodio comercial, 2019	5,08	9,19	21,41	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> comercial	0,70	---	---	Dal Pozzo y cols. (2019)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por activación térmica del NaHCO <sub>3</sub>	3,80	---	---	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por activación térmica del NaHCO <sub>3</sub> (120 μm)	3,38	0,311	---	Verdone y cols. (2006)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por activación térmica del NaHCO <sub>3</sub> (209 μm)	3,78	6,21	---	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por activación térmica del NaHCO <sub>3</sub> (120 °C)	9,00	390	180	Hartman y cols. (2013)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por activación térmica del NaHCO <sub>3</sub> (230 °C)	7,60		210	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por activación térmica del NaHCO <sub>3</sub>	7,90	325	200	Hartman y cols. (2014)

Se puede observar que los resultados del bicarbonato de sodio comercial y el residuo de sales son similares. Asimismo, los valores del área BET se encuentran en el intervalo

dado por la bibliografía para el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  obtenido por activación térmica del  $\text{NaHCO}_3$  y son muy superiores al del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comercial, recogido por Del Pozzo y cols. (2019). De acuerdo con la bibliografía consultada, esta diferencia en la porosidad del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  activado térmicamente es el factor que determina la reactividad del sólido hacia los gases ácidos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ , ...), lo que apoya la posibilidad de que el carbonato sódico contenido en el residuo mantenga todavía su capacidad absorbente y, por tanto, que sea susceptible de reutilización directa. En cuanto al volumen y al diámetro medio de poro, las diferencias entre los valores mostrados en la tabla son notables y requeriría un estudio más detallado.

### 6.2.2.2 Análisis Térmicos

Las Figuras 36 y 37 muestran gráficamente los resultados del análisis térmico realizado a la muestra de bicarbonato de sodio comercial y a la de sales usadas (muestra 1, 2019).

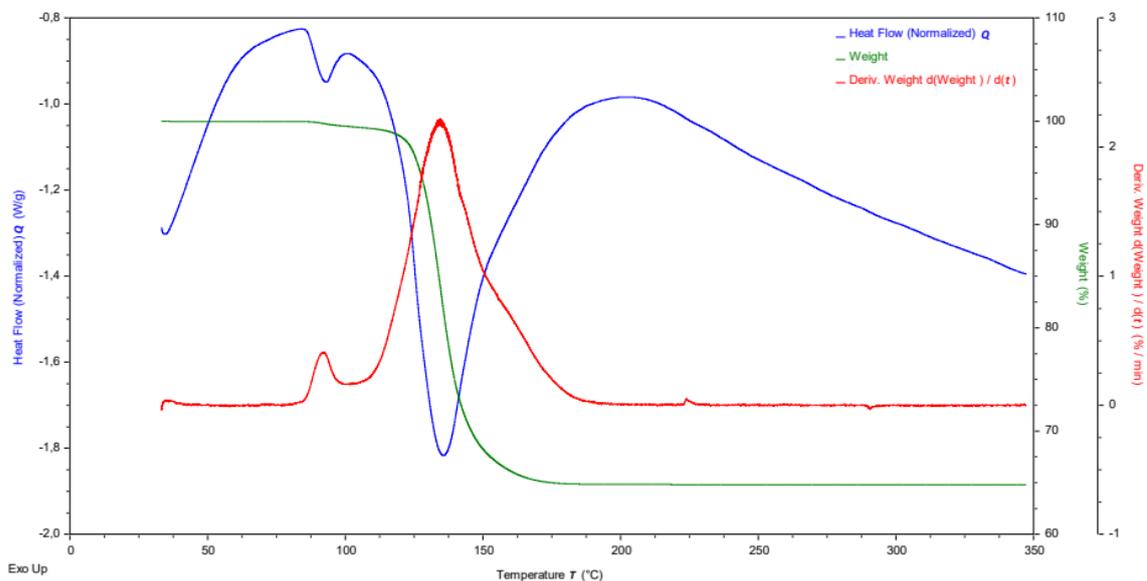


Figura 35. Análisis térmico del bicarbonato de sodio.

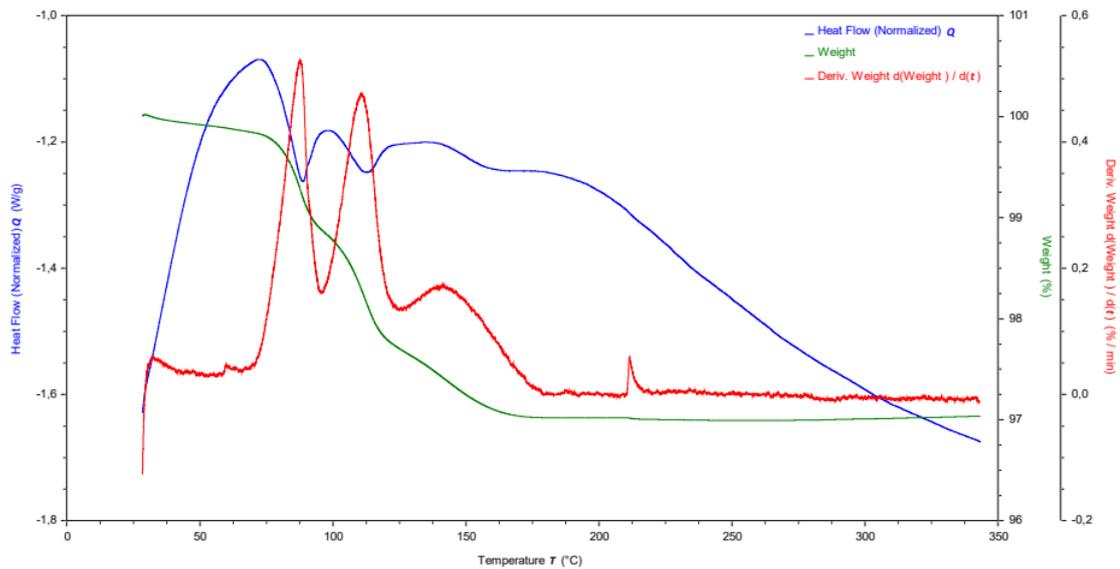


Figura 36. Análisis térmico del residuo de sales.

Tanto para la *Figura 35* como para la *Figura 36*, la línea verde representa la termogravimetría (TG), la termogravimetría diferencial (DTG) corresponde a la línea roja y, por último, la línea azul la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Si se analiza el bicarbonato de sodio (*Figura 35*) se evidencia que pierde la humedad a 100 °C, luego se mantiene estable en cuanto al peso hasta los 120 °C aproximadamente, y posteriormente comienza a perder peso significativamente hasta que se mantiene estable alrededor de 160 °C. Esto es debido a su transformación en carbonato de sodio y el desprendimiento de CO<sub>2</sub>.

En cambio, el residuo de sales (*Figura 36*), responde a un diagrama típico de carbonato de sodio también, pero con mayor hidratación que el bicarbonato de sodio original. Esto puede explicarse, porque los residuos se encuentran almacenados en *big bags* en el exterior, durante un largo período de tiempo, con lo cual va absorbiendo más humedad. En cuanto a las temperaturas no son tan diferentes del bicarbonato: la primera pérdida de humedad ocurre a los 95 °C, pierde el agua de cristalización hasta 120 °C y ya se estabiliza en 170 °C. Esto quiere decir, que, de igual forma, aunque haya más hidratación las sales residuales pueden servir para la neutralización de los gases, ya que, la temperatura a la salida del reactor es de 170 °C, aproximadamente.

---

## **7. Resultados y discusión**

---

## 7. Resultados y discusión

### 7.1 Ensayo de reutilización directa

A partir de la información previa obtenida de la revisión bibliográfica y de la caracterización de las sales, se procedió a realizar un ensayo de reutilización directa de las sales, en la propia instalación, con la colaboración de la empresa EWASTE. A continuación, se adjuntan de forma resumida los análisis en disolución por cromatografía iónica; los resultados completos se encuentran en el *Anexo II*.

En este ensayo se analizaron 7 muestras (*Tabla 7*), que fueron tomadas de la siguiente forma:

- **Muestra 1 (24/06/2020):** bicarbonato de sodio original empleado en el proceso de neutralización de gases.
- **Muestra 2 (24/06/2020, 7:45 a.m.):** primera muestra de las sales procesadas utilizando el bicarbonato inicial.
- **Muestra 3 (26/06/2020, 7:40 a.m.):** segunda muestra de sales, tomadas de la misma saca que la muestra 2, procesadas utilizando el bicarbonato inicial. Esta muestra fue tomada aproximadamente con la saca medio llena.
- **Muestra 4 (30/06/2020, 11:30 a.m.):** tercera muestra de la misma saca usando bicarbonato inicial. Esta muestra se tomó ya con la saca llena.
- **Muestra 5 (01/07/2020, 7:30 am):** primera muestra con inyección de sales residuales. Se recirculan las sales obtenidas después de llenarse la saca al terminar la neutralización con las muestras anteriores. Luego, se recoge esta muestra en una bolsa nueva.
- **Muestra 6 (03/07/2020, 8.40 a.m.):** segunda muestra con las sales recirculadas. Se toma la muestra con la saca medio llena.
- **Muestra 7 (07/07/2020, 10:00 a.m.):** tercera muestra con las sales recirculadas. Se toma la última muestra con la saca llena.

Tabla 6. Comparación de los principales iones en miligramo por litro (mg/L) presentes en las muestras del ensayo de neutralización con bicarbonato fresco (muestras 2-4) y de sales residuales (muestras 5-7).

Muestras	mg/L								
	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Muestra 1	8,4	118	5966	0	0	2626	0	1,4	0,7
Muestra 2	11,2	3446	103	111	186	3904	0	2,3	0,9
Muestra 3	10,6	2266	943	533	1580	4330	0	1,2	0,9
Muestra 4	10,9	2810	451	758	1028	4164	0	1,2	0,8
Muestra 5	11,0	4126	422	462	539	3926	0	1,9	0,8
Muestra 6	10,7	2814	915	1027	1441	4529	0	0,9	0,5
Muestra 7	6,4	0	3666	1326	2760	4932	0	0,4	0,1

Algunos datos que se deben considerar, con relación a las condiciones durante el ensayo son los siguientes:

- *Capacidad de un big bag de bicarbonato (saca):* 1200kg.
- *Dosificación de bicarbonato:* 30 kg/hora. Se consumen unos 1200kg en 40 horas de producción.
- *Caudal de aire que se suministra para el transporte neumático de las sales hacia el pulverizador:* a pesar de que es un dato que no se puede conocer tal y como está el sistema, se sabe que la entrada de aire del ventilador es de 400 m<sup>3</sup>/hora y tiene una válvula manual posterior que se regula para ajustar la dosificación.
- *Presión:* alrededor de 140 y 180 Pa, correspondiente a la diferencia de presión antes y después del filtro de mangas.
- *Temperatura:* el único sensor disponible en esta zona es el sensor TE5, a la salida del reactor, obteniéndose una temperatura de entre 160 °C y 170 °C.

EWASTE cuenta con sensores de tipo extractivo de los contaminantes R-11 y R-12, en la entrada de la Fase 3; los cuales toman medidas cada 5 segundos. Por lo cual, fue posible disponer de los datos para realizar los siguientes gráficos de las entradas de R-11 y R-12 antes de la neutralización de los gases.

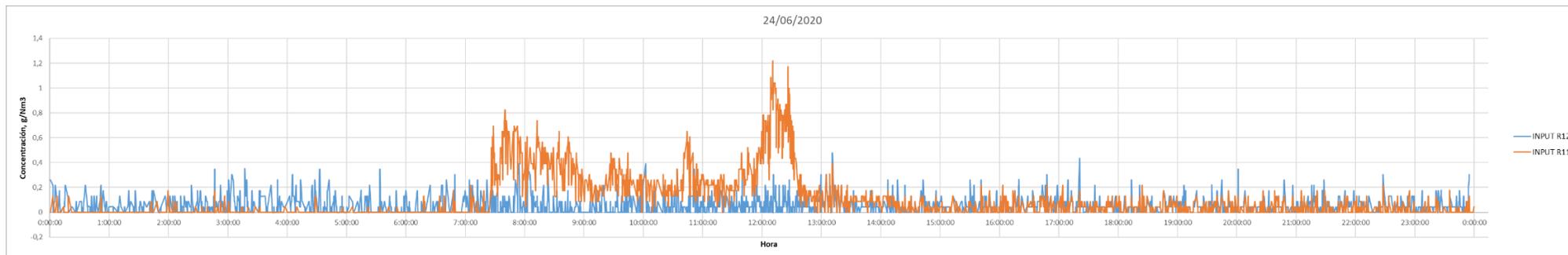


Figura 37. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 2 (24/06/2020, 7:45 a.m.) después de la neutralización.

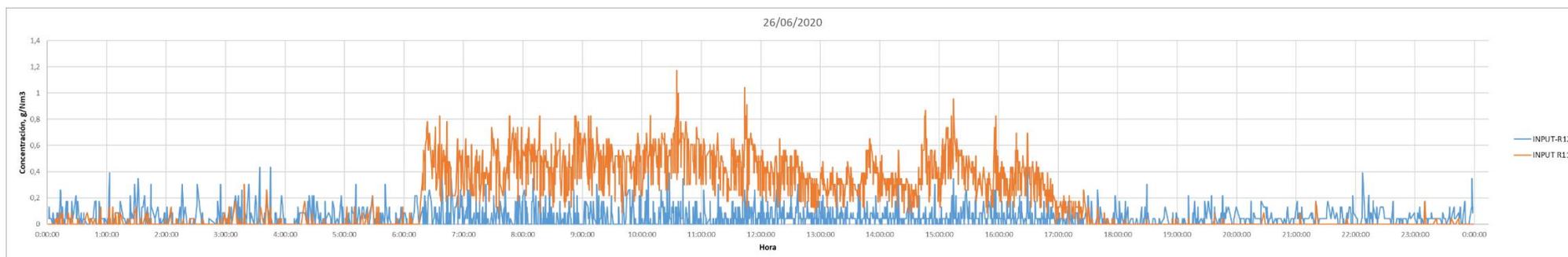


Figura 38. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 3 (26/06/2020, 7:40 a.m.) después de la neutralización.

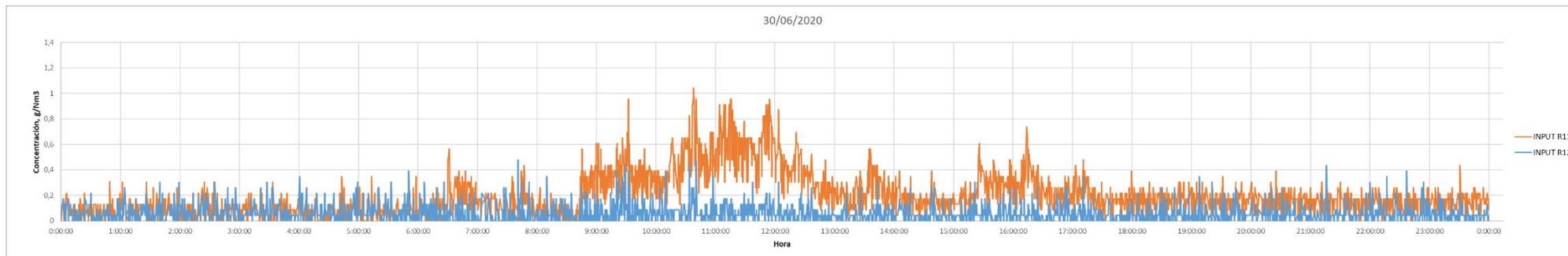


Figura 39. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 4 (30/06/2020, 11:30 a.m.) después de la neutralización.

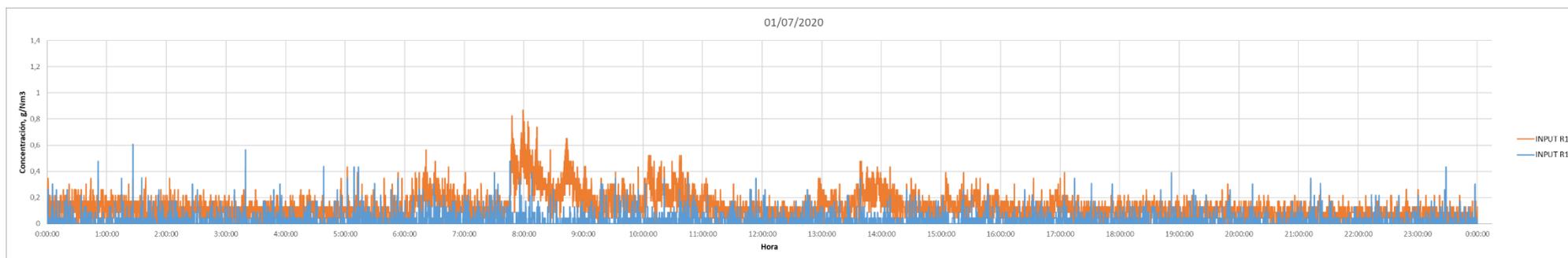


Figura 40. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 5 (01/07/2020, 7:30 a.m.) después de la neutralización.

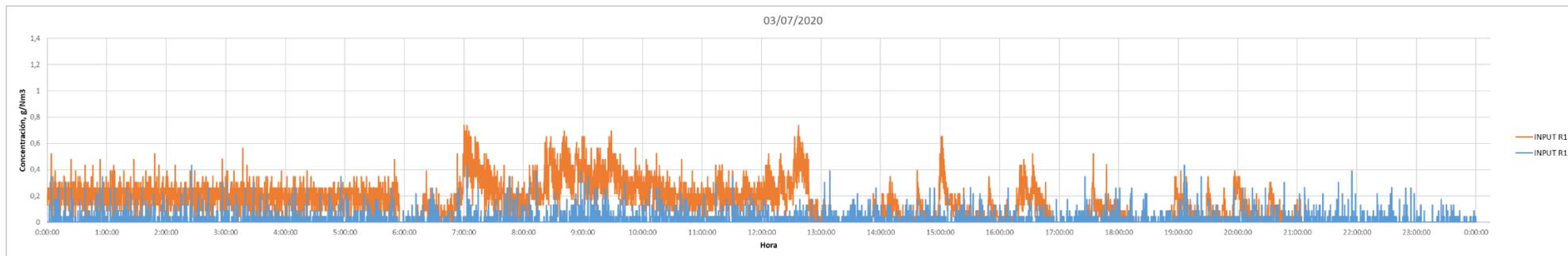


Figura 41. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 6 (03/07/2020, 8:40 a.m.) después de la neutralización.

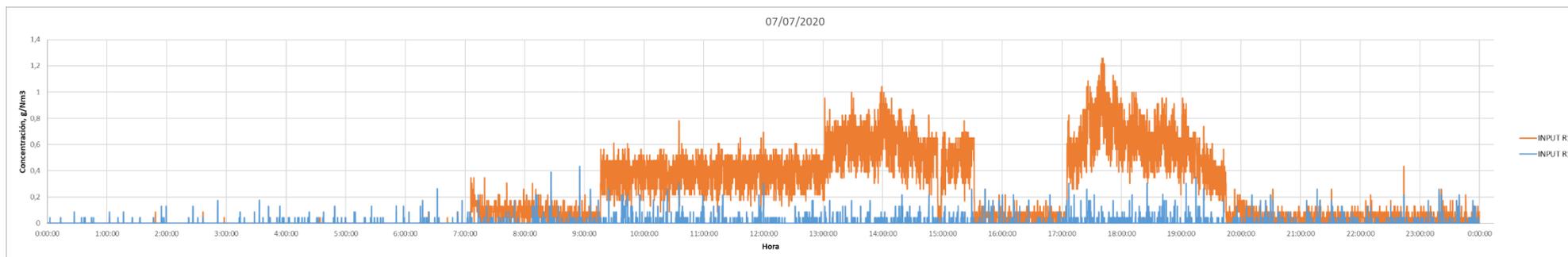


Figura 42. Gráfico de las entradas de R-11 y R-12 a la Fase 3, correspondiendo a la Muestra 7 (07/07/2020, 10:00 a.m.) después de la neutralización.

En las *Figuras 37 a 42* se representa la entrada de R-11 (línea naranja) y R-12 (línea azul) (ambos en concentración  $\text{g/Nm}^3$ ) a la neutralización de los gases durante 24 horas. Mientras, los datos de la *Tabla 7* corresponden a muestras puntuales que se recogieron a las horas señaladas, después de la neutralización y que se caracterizaron iónicamente en el Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de La Laguna.

Como puede observarse el flujo de contaminantes que entran a la planta es muy variable, pues todo depende de los equipos refrigerantes a tratar en un momento determinado. Esto se ve reflejado en los resultados obtenidos en las muestras, puesto que ninguna es igual a la anterior, y depende incluso de la hora puntual en que fue tomada. No obstante, cabe hacer alguna interpretación preliminar de los resultados, cuyos aspectos más relevantes se comentan a continuación.

En primer lugar, hay que destacar que la planta opera en régimen discontinuo, es decir, comienza a las 6:00 ó 7:00 a.m. hasta las 10:00 p.m. Sin embargo, la misma está diseñada para trabajar en continuo, con lo cual, siempre queda un flujo remanente menor o mayor, dependiendo de la entrada de contaminantes. Es por ello, que en las gráficas se observa un flujo de R-11 y R-12, aun cuando la planta no está en funcionamiento.

Se observa que la muestra de bicarbonato de sodio comercial (*Tabla 7*), presenta las mismas características que cuando ya se analizó anteriormente (*Tabla 3*) y corresponde con la ficha técnica otorgada por el fabricante. Seguidamente, se empleó este bicarbonato de sodio para la neutralización de los gases; logrando como resultado las Muestras 2, 3 y 4.

La Muestra 2 fue tomada a las 7:45 a.m. del 24/06/2020, una hora en la que la concentración de R-11 y R-12 no es de las más altas, llegando hasta 0,8 y 0,2  $\text{g/Nm}^3$ , respectivamente, con un flujo no continuo (*Figura 37*). Los resultados de la *Tabla 7* muestran que, el bicarbonato de sodio original se encuentra en baja proporción (103 mg/L), ya que, se habría activado térmicamente, formándose carbonato de sodio (3446 mg/L). Se aprecia la neutralización del HCl y del HF por la presencia de los cloruros (111 mg/L) y fluoruros (186 mg/L), y la disolución de esta sal tendría un pH básico de 11,2.

Asimismo, la Muestra 3 fue recogida a las 7:40 a.m. del 26/06/2020 procediendo de una concentración de R-11 de  $0,8 \text{ g/Nm}^3$  y de R-12 un poco mayor a  $0,2 \text{ g/Nm}^3$ , aunque ese día se observa un flujo más constante en la *Figura 38*. Ahora bien, si se observa la *Tabla 7*, se ha logrado la neutralización de los cloruros y fluoruros con una concentración de 533 y 1580 mg/L, respectivamente. Son resultados mayores que los de la Muestra 2, lo cual se debe al mayor flujo de R-11 y R-12 en este día. El pH en disolución es menor (10,6), aunque sigue manteniendo su carácter básico, por lo que el equilibrio iónico en disolución está más desplazado hacia el bicarbonato que en la Muestra 2, resultando menor concentración de carbonato (2662 mg/L) y mayor de bicarbonato 943 mg/L.

Por su parte, la Muestra 4, tomada a las 11:30 a.m. del 30/06/2006, corresponde con un alto valor R-11, llegando prácticamente a  $1 \text{ g/Nm}^3$ , mientras que el R-12 es un poco menor de  $0,2 \text{ g/Nm}^3$  (*Figura 39*). A pesar del gran flujo del R-11, se logra una neutralización con un pH de 10,9, fluoruros 1028 mg/L y cloruros de 758 mg/L.

A continuación, después de llenarse el *big bag* con el residuo de sales que se obtuvo después de la neutralización; se procedió a utilizar éstas en la línea de alimentación para valorar si realmente en la práctica se lograban la neutralización eficaz de los gases contaminantes, tal y como ocurrió en las Muestras 2, 3 y 4 con el bicarbonato de sodio original.

La Muestra 5 tomada a las 7:30 a.m. del día siguiente 01/07/2020, corresponde a un momento en el cual la concentración de R-11 es muy baja llegando a poco más de  $0,2 \text{ g/Nm}^3$ , mientras que el R-12 es de  $0,4 \text{ g/Nm}^3$  (*Figura 40*). Se logra la neutralización, ya que, aunque las cantidades de cloruro (462 mg/L) y fluoruros (539 mg/L), no son altas, éstas son mayores que las de muestra 2 y la disolución mantiene con un pH básico de 11,0 (*Tabla 7*). La comparación con la Muestra 2 es pertinente porque ésta fue tomada al principio del ciclo de neutralización con el bicarbonato original y, si no existiera mezcla en el contenedor de recogida, se correspondería aproximadamente con la fracción que se estaría introduciendo en el reactor cuando se está tomando la Muestra 5.

La Muestra 6 se toma a las 8:40 a.m. del 03/07/2020 con una concentración de R-11 mayor a  $0,6 \text{ g/Nm}^3$  y en el caso del R-12 alrededor de  $0,2 \text{ g/Nm}^3$  (*Figura 41*). La

disolución muestra una concentración alta de fluoruros (1441 mg/L) y cloruros (1027 mg/L) y un pH básico de 10,7.

Por último, la Muestra 7 fue tomada a las 10:00 a.m. del 07/07/2020, con un flujo bastante constante de R-11, con una concentración en torno a 0,5 g/Nm<sup>3</sup> y un flujo muy bajo de R-12 con una concentración de 0,2 g/Nm<sup>3</sup> (*Figura 42*). Sin embargo, como esta muestra fue tomada con la saca llena, y se correspondería con una entrada al reactor caracterizada aproximadamente por la muestra 4, tomada al final del ciclo anterior, de la neutralización con el bicarbonato original. La muestra 4 ya presentaba altas concentraciones de cloruro y fluoruro (758 y 1028 mg/L, respectivamente) y estas se ven incrementadas aún más en la muestra 7 (1326 y 2760 mg/L, respectivamente). El pH en disolución es ligeramente ácido de 6,4, lo que puede indicar una limitada capacidad de neutralización de la sal y un riesgo de que no todo el HCl y el HF hayan sido eliminados de los gases.

Si se expresan las concentraciones en meq/L y se obtiene el porcentaje de absorbente no reaccionado, tal como se hizo en el *Apartado 6.2.1*, resultan los valores que se muestran en la *Tabla 7*.

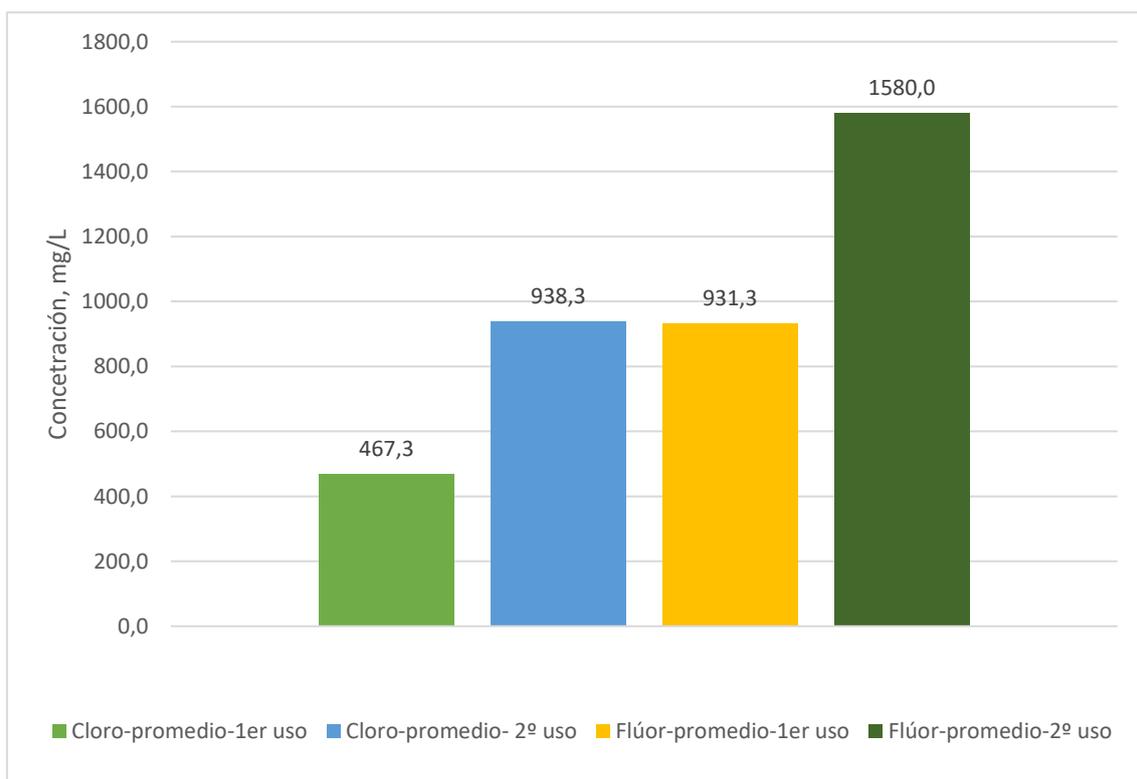
*Tabla 7. Concentraciones en miliequivalente por litro de las muestras del ensayo de recirculación.*

Muestras	meq/L						% no reaccionado
	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	
Muestra 2	11,2	114,9	1,7	3,1	9,8	169,7	90%
Muestra 3	11,2	75,5	15,5	15,0	83,2	188,3	48%
Muestra 4	11,2	93,7	7,4	21,4	54,1	181,0	57%
Muestra 5	11,0	137,5	6,9	13,0	28,4	170,7	78%
Muestra 6	10,3	93,8	15,0	29,0	75,8	196,9	51%
Muestra 7	10,9	0,0	60,1	37,4	145,3	214,4	25%

Se observa que mientras que el porcentaje de absorbente no reaccionado se mantenga por encima del 50%, aproximadamente, el pH de la sal en disolución estará por encima de 10,6 y es de esperar que la sal mantenga su capacidad de neutralización. Por debajo de

este porcentaje, puede haber riesgo de acidificación de la sal y que no se neutralicen completamente los gases ácidos de la corriente tratada. De esta manera, una medida del pH de la sal en disolución podría ser un indicativo rápido de la capacidad neutralizadora de la sal. No obstante, esta interpretación es preliminar y requeriría de un mayor muestreo, así como de la medida *in situ* de HCl y HF en la corriente de salida del reactor, para confirmar esta conclusión.

Por último, se han calculado los valores promedios de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$  en las muestras correspondientes al primer uso de la sal (muestras 2, 3 y 4) y a la sal reutilizada (muestras 5, 6 y 7). El resultado se indica en la *Figura 43*. Se aprecia un importante incremento de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$  en la sal reutilizada, lo que indica que después de un primer uso, la sal residual sigue manteniendo capacidad para absorber más HF y HCl. De nuevo la medida *in situ* de HCl y HF, en algún punto de la salida del reactor, podría confirmar si esta capacidad de absorción es total o si persiste una concentración residual de HCl y/o HF, que pueda ser superior a los niveles de tolerancia de la instalación.



*Figura 43. Valores promedios de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$  en las muestras del ensayo de recirculación.*

---

## **8. Solución propuesta y viabilidad técnica**

---

## **8. Solución propuesta y viabilidad técnica**

### **8.1 Solución propuesta**

La solución escogida para el aprovechamiento de las sales residuales es la reutilización directa de las mismas en el sistema de inyección en seco de la planta. Dicha alternativa está justificada con los resultados obtenidos en la caracterización de sales, a través, de los diferentes análisis realizados y su respectiva comparación con la bibliografía consultada.

Asimismo, el ensayo llevado a cabo en la planta ha demostrado que efectivamente, las sales se pueden reutilizar, tal y como pusieron de manifiesto los resultados favorables de las Muestras 5 y 6 (*Tabla 7*), que revelan, la neutralización de los cloruros y los fluoruros, alcanzando un pH básico en las disoluciones, con la presencia de carbonatos y bicarbonatos.

### **8.2 Viabilidad técnica**

Sin embargo, para poder aplicar dicha solución a esta planta en concreto se necesitan realizar algunas modificaciones que se mencionan a continuación.

#### **8.2.1 Medidores de HCl y HF**

Primeramente, es necesario instalar medidores de HCl y HF para poder conocer en tiempo real si las sales reutilizadas están neutralizando completamente los gases. Se ubicarían en el círculo rojo de la *Figura 44*, debido a que es allí donde ya está circulando el “gas limpio”, de tal forma, que si los medidores detectan HCl o HF se puede saber rápidamente que algo va mal en el proceso. Además, en principio se podrán recircular las sales residuales 1 ó 2 veces como máximo, para poder garantizar la neutralización de los gases.

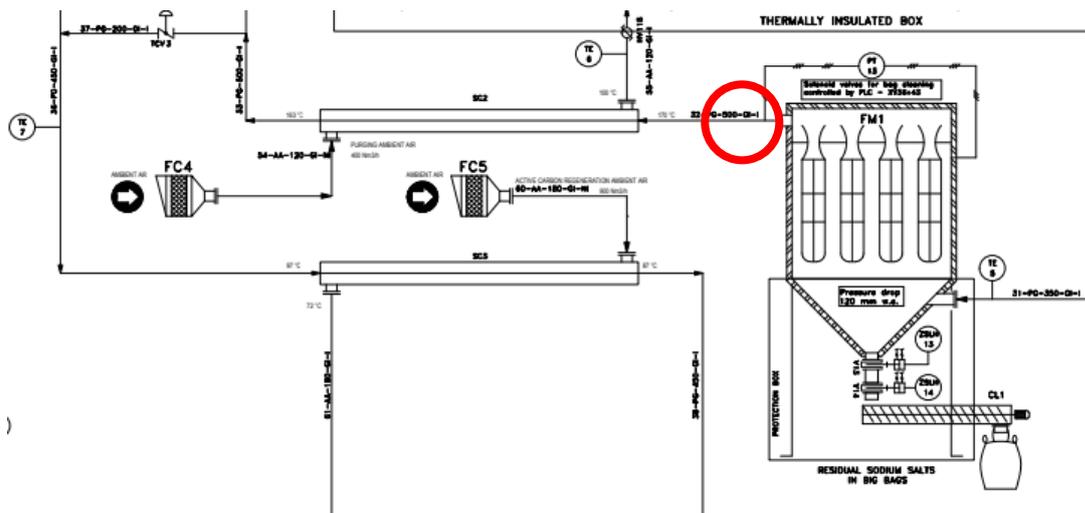


Figura 44. Filtro de mangas indicando el lugar de los medidores de HCl y HF.

Una casa comercial que elabora y distribuye este tipo de sensores es SICK bajo dos tipos de aplicación: *in situ* y extractivos. En el caso del primero, se puede hablar de los modelos GM700 o GM700 Ex; para el segundo, el indicado es el GME700.



Figura 45. A la izquierda el modelo GM700, GM700 y a la derecha el GME700.

La diferencia entre estas tecnologías es que en el caso de los sensores *in situ* se pueden instalar directamente en el conducto por el que fluye el gas, por lo cual, tienen tiempos de respuesta muy cortos y un mantenimiento mínimo. En cambio, los extractivos, tal y como su nombre indica extraen un flujo parcial del gas, a través, de sondas seleccionadas, luego, es preparado y alimentado al analizador en condiciones constantes. Es un sistema de diseño óptimo.

### 8.2.2 Segunda línea de alimentación

En segundo lugar, sería recomendable una segunda línea de alimentación de los sólidos. Esto es debido, a que en caso de que se detecte que las sales reutilizadas no están neutralizando los gases, se pueda activar el bicarbonato original. Incluso, si son gases con grandes cantidades de contaminantes como R-11 o R-12, se puede conectar la línea del bicarbonato original antes de que lleguen a la Fase III, para asegurar la neutralización.

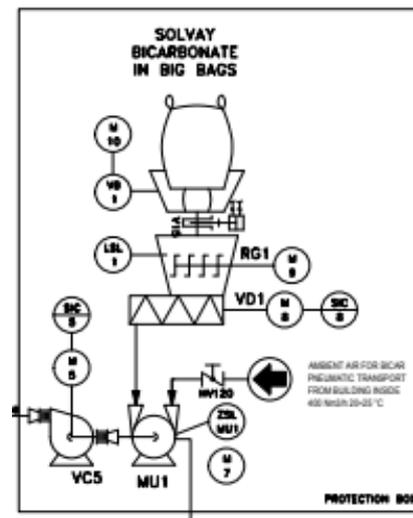


Figura 46. Caja de protección a replicar.

El equipo principal es el molino dosificador, el cual está disponible en la casa comercial STM, pudiendo emplearse el modelo Compact 280. Este funciona básicamente con un disco giratorio de 360°, provocando el proceso de molienda. También, se necesitaría añadirle la estructura con la tolva superior y el cerramiento de la misma. Además, se precisaría un sistema de cambio de flujo, para poder introducir al reactor el bicarbonato de sodio original o el residuo de sales.

---

## **9. Conclusiones/Conclusions**

---

## Conclusiones

Este trabajo de fin de grado analizó alternativas viables para el residuo de sales procedentes de la línea de neutralización de gases refrigerantes de una planta de tratamiento de RAEE. Se realizó una revisión bibliográfica actualizada, así como, la caracterización tanto del bicarbonato de sodio comercial como de las sales generadas. Las principales conclusiones que se pueden extraer después de la realización de este proyecto son las siguientes:

- 1) Se caracterizó el residuo de sales, junto con el bicarbonato de sodio comercial, obteniendo resultados similares. Por ejemplo, de las sales los componentes mayoritarios son sodio (44%), carbonatos (40%) y en menor medida bicarbonato (4%), cloruro (6%) y fluoruros (6%). Esto quiere decir, que el bicarbonato de sodio original se activa térmicamente durante la neutralización de los gases, generando el carbonato de sodio.
- 2) Después de realizar la revisión bibliográfica, se encontraron tres posibles alternativas para las sales residuales: reutilización directa, reutilización por disolución de las sales y su uso como absorbente líquido y obtención/fabricación de absorbente de CO<sub>2</sub> por impresión 3D. Asimismo, se analizó cómo podrían adaptarse estas alternativas a este residuo en concreto.
- 3) La opción escogida es la reutilización directa del residuo de sales, a través, del propio proceso de inyección en seco ya instalado. Es una alternativa que conlleva un ahorro considerable del reactivo: bicarbonato de sodio. Asimismo, es una forma de reintegrar el residuo al ciclo productivo de la planta; con lo cual se contribuye a los principios la economía circular.
- 4) A pesar de la viabilidad técnica inicial de la solución elegida, se necesitan hacer más ensayos de recirculación de las sales. Esto podría verificar con exactitud el número de veces que se pueden recircular y las condiciones de operación del proceso.

5) Por otra parte, sería recomendable realizar un estudio económico en profundidad, que verificase la viabilidad económica de la solución elegida. Todo ello con el fin, de comparar los costes de adaptar la planta a esta opción con la cantidad de bicarbonato de sodio que se consume anualmente. De esta forma, se puede tomar la mejor decisión para la empresa con mayor nivel de información objetiva.

## Conclusions

This final degree project aims to search for viable alternatives for waste salts from the refrigerant gas neutralization line of a waste treatment plant for electrical and electronic equipment. A bibliographic review has been carried out, as well as the characterization of both original sodium bicarbonate and the salts generated. The main conclusions to be drawn after completion of this project are the following:

- 1) Salt residue was characterized, together with the original sodium bicarbonate, obtaining similar results. For example, salts residue major components are sodium (44%), carbonates (40%) and to a lesser extent bicarbonate (4%), chloride (6%) and fluorides (6%). This means that original sodium bicarbonate was thermally activated during gases neutralization process, generating sodium carbonate.
- 2) After bibliographic review, three possible alternatives for waste salts were found: direct reuse, as liquid absorbent after dissolving and obtaining/making of CO<sub>2</sub> absorbent by 3D printing. Also, how these alternatives could be adapted to these wastes were analyzed.
- 3) The chosen solution has been the direct reuse of waste salts, through the dry injection process already installed. This alternative involves a considerable saving of reagent: sodium bicarbonate. Likewise, it is a way of reintegrating the waste into the plant contributing to circular economy principles.
- 4) Despite, initial technical feasibility of chosen solution, more tests of recirculation of salts would be necessary. This could accurately verify number of times they can be recirculated and process operating conditions.
- 5) In another way, an in-depth economic study is needed to verify the economic viability of chosen solution. All this could allow comparing the costs of adapting the plant to this solution with the amount of sodium bicarbonate consumed annually, so, the best decision for the company is well supported.

---

## **10. Referencias bibliográficas**

---

## 10. Referencias bibliográficas

Álvarez, R. J. A. Sistema de extracción de gases refrigerantes de unidades de aire acondicionado. Trabajo de Fin de Grado. Grado en Ingeniería Química Industrial. Universidad de La Laguna, San Cristóbal de La Laguna. 2016.

Área de superficie. Micromeritics <https://www.micromeritics.com/product-showcase/Surface-Area.aspx> (acceso 3 de mayo, 2020).

Baldé, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P. Observatorio mundial de los residuos electrónicos 2017. United Nations University. 2017.

Bañón, B.I.P, Camacho, S. C., González, L. E., Gutiérrez G. L. Diseño de una planta para el tratamiento de RAEEs. Proyecto fin de máster. Escuela de negocios, España. 2009.

Bohorque, B. R. A., Sánchez, R. R. D. Estudio comparativo de procesos de membrana de ultrafiltración en el tratamiento terciario de aguas residuales. Proyecto fin de carrera. Universidad de La Laguna, España. 2014.

Curiel, A. S., Estudio del estado del arte de las tecnologías de desulfuración mediante inyección de absorbente seco. Evaluación del retrofitting en una central térmica. Trabajo fin de máster. Universidad de Sevilla, Sevilla. 2017.

Dal Pozzo A., Guglielmi D., Antonioni G., Tugnoli A., Cozzani V., Environmental assessment of combined acid gas emission control with alternative dry sorbent injection systems, *Chemical Engineering Transactions*, 57, 763-768. DOI: 10.3303/CET1757128. 2017.

Dal Pozzo A., Moricone R., Tugnoli A., Cozzani V., Experimental investigation of the reactivity of sodium bicarbonate toward hydrogen chloride and sulfur dioxide at low temperatures, *American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 6316–6324, 2019.

Documento BREF. Mejores técnicas disponibles de referencia europea sistemas de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales en el sector químico. 2009

Ewaste» Contacto. <http://www.ewaste.es/contacto/> (acceso 9 de abril, 2020).

Fortuna, A. Presentación técnica. Planta de depuración de CFC, Aplicado a un proceso de eliminación de gases refrigerantes. Italia. 2014.

Hartman, M., Svoboda K., Pohorely M., Šyc M., Thermal decomposition of sodium hydrogen carbonate and textural features of its calcines., American Chemical Society Ind. Eng. Chem. Res. 52, 10619–10626. 2013.

Hartman, M., Svoboda K., Pohorely M., Šyc M., Skoblia S., Chen P., Reaction of hydrogen chloride gas with sodium carbonate and its deep removal in a fixed-bed reactor, American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 19145–19158, 2014.

Laboquimia.<http://www.laboquimia.es/catalogo/producto.php?codigo=20446638104&na=conductimetrodesobremesainolabwtw>. (acceso 10 de mayo, 2020).

Martín, D. L. Solicitud de convenio de colaboración. Departamento de innovación E-Waste Canarias. 2018.

Metrohm. <https://www.metrohm.com/es/productos/28820020#>. (acceso 10 de mayo, 2020).

Micromeritics.[https://www.micromeritics.com/pdf/products/Gemini\\_Series\\_Brochure.pdf](https://www.micromeritics.com/pdf/products/Gemini_Series_Brochure.pdf) (acceso 3 de mayo, 2020).

Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural Marino. Nota técnica sobre el tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos que contengan clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), hidrofluorocarbonos (HFC) o hidrocarburos (HC). NT-T1-V1. 2011.

Morales, O. L. El vidrio en la edificación. Propiedades, aplicaciones y estudios de fracturas en casos reales. Trabajo de fin de grado. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona. 2017.

Murialdo M., Goldstein M. H., Stolaroff K. J., Nguyen D. T., McCoy S. T., Bourcier W. L., Cerón M. R., Knipe J. M., Worthington M. A., Smith M. M., Aines R. D., Baker E. S.

Three-dimensional printable sodium carbonate composite sorbents for efficient biogas upgrading. *Environ. Sci. Technol.* 54, 6900–6907. 2020.

Norma Española UNE-EN ISO 10304-1. Calidad del agua. “Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Parte 1”. 2009. Determinación de bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato (ISO 10304-1:2007).

Norma Española UNE-EN ISO 14911. Calidad del agua. "Determinación de los iones  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  disueltos por cromatografía iónica. Método aplicable al agua y agua residual (ISO 14911:1998). 2000.

Ocaña, Z. M. A., Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid. 2005.

Ortega N, Nunez O. Adsorción de aldehídos insaturados sobre  $\text{TiO}_2$ . *Av. Cien. Ing.* 3(1):81-91. 2012.

Pajdak A., Walawska A., Szymanek A., The effect of structure modification of sodium compounds on the  $\text{SO}_2$  and HCl removal efficiency from fumes in the conditions of Circulating fluidised Bed. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 31 (3) 261–273, 2017.

Plazas, M. P. J. Los refrigerantes y el medio Ambiente. Proyecto fin de carrera. Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona. 2012.

Procesos de reciclaje. ECOLEC. <https://www.ecolec.es/informacion-y-recursos/procesos-de-reciclaje/> (acceso 25 de agosto, 2020).

Rodríguez, A. E. P. Fluidos refrigerantes: análisis de la situación Actual. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Sevilla, Sevilla. 2018.

SDT 650. *TA Instruments*. <https://www.tainstruments.com/sdt-650/?lang=es>. (acceso 03 de mayo de 2020).

SICK. Process measurement technology. <https://www.sick.com>. (acceso 20 de agosto, 2020).

STM. <https://www.stmimpianti.com/prodotto/compact-millimpact-mill/>. (acceso 26 de agosto, 2020).

Torres B. M. E., Yanes H. A. C., Castillo V. J. Técnicas de obtención y caracterización de materiales. Grado en física, facultad de física, Departamento de física básica, Universidad de La Laguna.

Vehlow J. Air pollution control systems in WtE units: an overview. *Waste Management* 37 58–74. 2015.

Verdone N., De Filippis P., Reaction kinetics of hydrogen chloride with sodium carbonate, *Chemical Engineering Science*, 61 7487 – 7496, 2006.

Works, E. Planta de tratamiento y conversión de gases refrigerantes de Ewaste Canarias. artículos y reportajes <https://www.retema.es/articulo/planta-de-tratamiento-y-conversion-de-gases-refrigerantes-de-ewaste-canarias-rfOns> (acceso 7 de abril, 2020).

---

## **11. Anexo I**

---

## 11. Anexo I

A continuación, se adjuntan los análisis en disolución por cromatografía iónica completos, que se resumieron en el *Apartado 6.2.1*.

- Análisis de muestras (2016)

Se analizaron 5 muestras del residuo en cuestión.

*Tabla 8. Análisis de muestra 1 (2016).*

<b>Muestra 1</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	<0,02	Carbonatos	1956
Magnesio	<0,02	Bicarbonatos	50
Potasio	<0,009	Sulfatos	<0,08
Sodio	1868	Cloruros	197
		Nitratos	<0,1
		Nitritos	<0,1
		Fosfatos	<0,3
		Fluoruros	133
<b>Total</b>	1868	<b>Total</b>	2336
pH		11,2	

Tabla 9. Análisis de muestra 2 (2016).

<b>Muestra 2</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	<0,02	Carbonatos	2605
Magnesio	4,2	Bicarbonatos	55
Potasio	<0,009	Sulfatos	<0,08
Sodio	2287	Cloruros	185
		Nitratos	<0,1
		Nitritos	<0,1
		Fosfatos	<0,3
		Fluoruros	77
<b>Total</b>	2291	<b>Total</b>	2922
pH		11,2	

Tabla 10. Análisis de muestra 3 (2016).

<b>Muestra 3</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	27	Carbonatos	2549
Magnesio	<0,02	Bicarbonatos	60
Potasio	<0,009	Sulfatos	<0,08
Sodio	2209	Cloruros	192
		Nitratos	<0,1
		Nitritos	<0,1
		Fosfatos	<0,3
		Fluoruros	60
<b>Total</b>	2236	<b>Total</b>	2861
pH		11,2	

Tabla 11. Análisis de muestra 4 (2016).

<b>Muestra 4</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	<0,02	Carbonatos	2392
Magnesio	<0,02	Bicarbonatos	153
Potasio	<0,009	Sulfatos	<0,08
Sodio	2632	Cloruros	389
		Nitratos	<0,1
		Nitritos	<0,1
		Fosfatos	<0,3
		Fluoruros	302
<b>Total</b>	2632	<b>Total</b>	3236
pH		11,1	

Tabla 12. Análisis de muestra 5 (2016).

<b>Muestra 5</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	6,3	Carbonatos	895
Magnesio	8,2	Bicarbonatos	721
Potasio	10,4	Sulfatos	<0,08
Sodio	2397	Cloruros	590
		Nitratos	<0,1
		Nitritos	<0,1
		Fosfatos	<0,3
		Fluoruros	900
<b>Total</b>	2422	<b>Total</b>	3106
pH		10,3	

Tabla 13. Componentes mayoritarios (2016).

<b>Componentes Mayoritarios (mg/L)</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Sodio</b>	<b>Carbonatos</b>	<b>Bicarbonatos</b>	<b>Cloruros</b>	<b>Fluoruros</b>
Valor medio	2279	2079	208	311	294
%	44,1	40,2	4,0	6,0	5,7

- Análisis de muestras (2018)

En esta ocasión, se analizaron 4 muestras de sales procedentes de la neutralización de gases.

*Tabla 14. Concentración de las 4 muestras al disolver 1000 mg de sal en 1 litro de agua pura (2018).*

Muestras	mg/L								
	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Muestra 1	10,9	523	0	14	6	441	3	0	0
Muestra 2	10,9	518	23	14	5	439	1	0	0
Muestra 3	11,0	538	5	13	5	443	1	0	0
Muestra 4	10,9	528	0	12	4	430	0	0	0

- Análisis de muestras (2019)

En este estudio se analizaron 2 muestras, en el marco del presente TFG. La primera correspondiente al bicarbonato de sodio, utilizado para el proceso de neutralización de sales y la segunda correspondiente al residuo después de dicho proceso. La disolución empleada en el laboratorio para la muestra 1 fue de 0,5 g en 0,5 L y para la muestra 2 fue 1 g en 1 L. En la *Tabla 15*, se adjuntan los pesos para cada muestra.

*Tabla 15. Peso de las muestras, 2019.*

Peso de las muestras (g)	
Muestra bicarbonato de sodio, 2019	0,5043
Muestra 1, 2019	1,0155

Tabla 16. Análisis del bicarbonato de sodio (2019).

<b>Bicarbonato de Sodio</b>					
<b>Cationes</b>			<b>Aniones</b>		
	meq/L	mg/L		meq/L	mg/L
Calcio	0,03	0,6	Carbonatos	0,4	13
Magnesio	0,02	0,3	Bicarbonatos	11,9	727
Potasio	0,00	0,1	Sulfatos	0	2
Sodio	12,7	292	Cloruros	0	<0,08
			Nitratos	0	<0,1
			Nitritos	0	<0,1
			Fosfatos	0	<0,1
			Fluoruros	0	<0,1
<b>Total</b>	<b>12,8</b>	<b>293</b>	<b>Total</b>	<b>12,4</b>	<b>742</b>
pH				8,3	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)				973	
<b>Fiabilidad</b>				<b>98,5</b>	

Tabla 17. Análisis muestra 1 (2019).

<b>Residuo de sales</b>					
<b>Cationes</b>			<b>Aniones</b>		
	meq/L	mg/L		meq/L	mg/L
Calcio	0,03	0,6	Carbonatos	17	509
Magnesio	0,02	0,2	Bicarbonatos	1,4	85
Potasio	0,01	0,3	Sulfatos	0,4	19
Sodio	21,0	483	Cloruros	0,3	11
			Nitratos	0	0,3
			Nitritos	0,004	0,2
			Fosfatos	0	<0,1
			Fluoruros	1,39	26,4
<b>Total</b>	<b>21,1</b>	<b>484</b>	<b>Total</b>	<b>20,4</b>	<b>650</b>
pH				10,6	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)				1827	
<b>Fiabilidad</b>				<b>98,6</b>	

---

## **12. Anexo II**

---

## 12. Anexo II

Seguidamente, se pueden observar los resultados completos de los análisis en disolución por cromatografía iónica, resumidos en el *Apartado 7.1*. El factor de dilución empleado fue de 1 g en 100 mL. En la *Tabla 18*, se exponen los pesos para cada una de las muestras.

*Tabla 18. Peso de las muestras en el ensayo de recirculación de las sales.*

<b>Peso de las muestras (g)</b>	
Muestra 1	1,0106
Muestra 2	1,0023
Muestra 3	1,0113
Muestra 4	1,0049
Muestra 5	1,0031
Muestra 6	1,0059
Muestra 7	1,0005

Tabla 19. Análisis de la muestra 1 (24/06/2020).

<b>Muestra 1</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	1,4	Carbonatos	118
Magnesio	0,7	Bicarbonatos	5966
Potasio	<0,009	Sulfatos	0,6
Sodio	2626	Cloruros	<0,1
		Nitratos	<0,1
		Nitritos	<0,1
		Fosfatos	<0,1
		Fluoruros	<0,1
<b>Total</b>	<b>2628</b>	<b>Total</b>	<b>6084</b>
pH		8,4	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)		8370	
<b>Fiabilidad</b>		<b>94,2</b>	

Tabla 20. Análisis de la muestra 2 (24/06/2020, 7:45 a.m.).

<b>Muestra 2</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	2,3	Carbonatos	3446
Magnesio	0,9	Bicarbonatos	103
Potasio	<0,009	Sulfatos	2,6
Sodio	3904	Cloruros	111
		Nitratos	0,5
		Nitritos	1,9
		Fosfatos	<0,1
		Fluoruros	186
<b>Total</b>	<b>3907</b>	<b>Total</b>	<b>3851</b>
pH		11,2	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)		13470	
<b>Fiabilidad</b>		<b>86,5</b>	

Tabla 21. Análisis de la muestra 3 (26/06/2020, 7:40 a.m.).

<b>Muestra 3</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	1,2	Carbonatos	2266
Magnesio	0,9	Bicarbonatos	943
Potasio	<0,009	Sulfatos	3,6
Sodio	4330	Cloruros	533
		Nitratos	1,2
		Nitritos	0,5
		Fosfatos	<0,1
		Fluoruros	1580
<b>Total</b>	4333	<b>Total</b>	5327
pH		10,6	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)		14440	
<b>Fiabilidad</b>		<b>99,8</b>	

Tabla 22. Análisis de la muestra 4 (30/06/2020, 11:30 a.m.).

<b>Muestra 4</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	1,1	Carbonatos	2810
Magnesio	0,8	Bicarbonatos	451
Potasio	<0,009	Sulfatos	9,4
Sodio	4164	Cloruros	758
		Nitratos	1,9
		Nitritos	2,8
		Fosfatos	<0,1
		Fluoruros	1028
<b>Total</b>	4166	<b>Total</b>	5060
pH		10,9	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)		14310	
<b>Fiabilidad</b>		<b>98,8</b>	

Tabla 23. Análisis de la muestra 5 (01/07/2020, 7:30 am).

<b>Muestra 5</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	1,9	Carbonatos	118
Magnesio	0,8	Bicarbonatos	5966
Potasio	<0,009	Sulfatos	2,6
Sodio	3927	Cloruros	462
		Nitratos	0,6
		Nitritos	2,8
		Fosfatos	<0,1
		Fluoruros	539
<b>Total</b>	3929	<b>Total</b>	7090
pH		11,1	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)		13800	
<b>Fiabilidad</b>		<b>93,8</b>	

Tabla 24. Análisis de la muestra 6 (03/07/2020, 8:40 a.m.).

<b>Muestra 6</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	0,9	Carbonatos	2814
Magnesio	0,5	Bicarbonatos	915
Potasio	<0,009	Sulfatos	34,5
Sodio	4529	Cloruros	1027
		Nitratos	1,2
		Nitritos	1,2
		Fosfatos	<0,1
		Fluoruros	1441
<b>Total</b>	4530	<b>Total</b>	6234
pH		10,7	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)		15230	
<b>Fiabilidad</b>		<b>95,8</b>	

Tabla 25. Análisis de la muestra 7 (07/07/2020, 10:00 a.m.).

<b>Muestra 7</b>			
<b>Cationes</b>		<b>Aniones</b>	
	mg/L		mg/L
Calcio	0,4	Carbonatos	<0,25
Magnesio	0,1	Bicarbonatos	3666
Potasio	<0,009	Sulfatos	5,7
Sodio	4932	Cloruros	1326
		Nitratos	1,3
		Nitritos	<0,1
		Fosfatos	<0,1
		Fluoruros	2760
<b>Total</b>	4933	<b>Total</b>	7759
pH		6,4	
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 20°C)		16070	
<b>Fiabilidad</b>		<b>93,8</b>	