

APROVECHAMIENTO DEL RESIDUO DE OVH EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

(1) A. Filhola, (1) J.J. Blanca, (2) S. Navarrob, (2) S. Grellierb, (3) D. Cretenotc, (4) A. Kunegeld, (5) J.R. Prevoste

(1) Société Française de Céramique (SFC), Paris, Francia.

(2) VEOLIA Environnement Research & Development, Limay, Francia

(3) VEOLIA Water, St Maurice, Francia

(4) French Environment and Energy Management Agency (ADEME),
Angers, Francia

(5) DESVRES Tiles, Longfossé, Francia

RESUMEN

La oxidación hidrotérmica (OVH: "Oxydation par Voie Humide" o oxidación por vía húmeda) es una tecnología innovadora usada en la depuración de las aguas residuales, que se presenta como alternativa al esparcimiento y a la incineración de los lodos de aguas negras. Este proceso genera un producto derivado de mineral de grano fino ($D_{50} = 2 \mu\text{m}$) que es muy útil para la industria cerámica debido a su elevado contenido en elementos arcillosos, cuarzo, fosfato, y carbonato de calcio.

Por tanto, este trabajo proporciona una descripción del proceso de reciclaje de este residuo de OVH en la industria cerámica, y más concretamente en la fabricación de azulejos de pasta calcárea.

Se puede combinar el residuo con una pasta de azulejo calcárea hasta un contenido del 7% sin que se produzca un deterioro colorimétrico significativo y, si se aumenta hasta el 15%, es posible sustituir por completo la caliza triturada, algo del cuarzo y, además, reducir el alto coste de las arcillas vitrificadas de importación en un 6%. El soporte desarrollado supera los requisitos de la normativa (modulo de ruptura: + 40%; dilatación por humedad y calidad del esmalte), lo que significa que se podría prever una reducción de 20°C en la temperatura de cocción.

Un ensayo piloto a nivel industrial, de 1500 kg, llevado a cabo por los directores de las instalaciones de DESVRES con 100 m² de baldosas (formato: 15 x 20 cm) confirmó estos resultados de laboratorio, validando, en particular, la ausencia de una perturbación de la barbotina y la inocuidad del material incorporado en la calidad de maduración del esmalte. Además, la naturaleza de los gases emitidos durante el ensayo cumplió con la normativa vigente, y el producto acabado no sobrepasó los umbrales de tolerancia definidos por la Normativa Europea para la clasificación de los residuos inertes

1. INTRODUCCIÓN

Ante el problema que implicaba el esparcimiento agrícola de los lodos de aguas negras procedentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, el grupo medioambiental de VEOLIA desarrolló un tratamiento original para este lodo, el cual, al someter este lodo a una presión hasta 250 bar en una atmósfera de oxígeno, genera un residuo mineral rico en elementos arcillosos, cuarzo y carbonato de calcio.

Este producto derivado, que presenta un gran atractivo por su genuina finura natural (D50: 2µm), ha demostrado ser una materia prima real para la industria cerámica, y más particularmente, para la producción de pastas calcáreas de azulejo.

Tras una breve presentación del proceso ATHOS (el proceso original para el tratamiento de aguas residuales), este artículo se centra en el estudio del residuo llevado a cabo por la SFC (en su Centro Técnico Industrial para la Cerámica) con el respaldo de ADEME.

2. EL PROCESO ATHOS

El proceso ATHOS (figura 1) utiliza el principio de la oxidación hidrotérmica (OVH), una operación de oxidación en un medio líquido que consiste en calentar hasta una elevada temperatura un efluente presurizado en presencia de un gas comburente (aire u oxígeno) ([1], [2], [3] mencionado en [4]). ATHOS es un concepto que combina la oxidación hidrotérmica con el tratamiento biológico que mineraliza el material orgánico en un lodo a una temperatura de aproximadamente 250°C y a una presión de 50 bar en una atmósfera de oxígeno puro. Genera 3 productos derivados:

- Una emisión gaseosa.
- Un líquido orgánico biodegradable.
- Un mineral básicamente sólido al que nos referiremos como "residuo de OVH".

El residuo de OVH sale del tanque de sedimentación en forma de lodo muy líquido, con una materia seca de aproximadamente 6%. Este lodo se deshidrata a continuación por medio de una prensa de filtro. Al final, se obtiene un residuo en forma de torta, con materia seca de aproximadamente 70%. Por cada tonelada de lodo de una planta de tratamiento, se obtiene un residuo de OVH de entre 10 y 20 kilos.

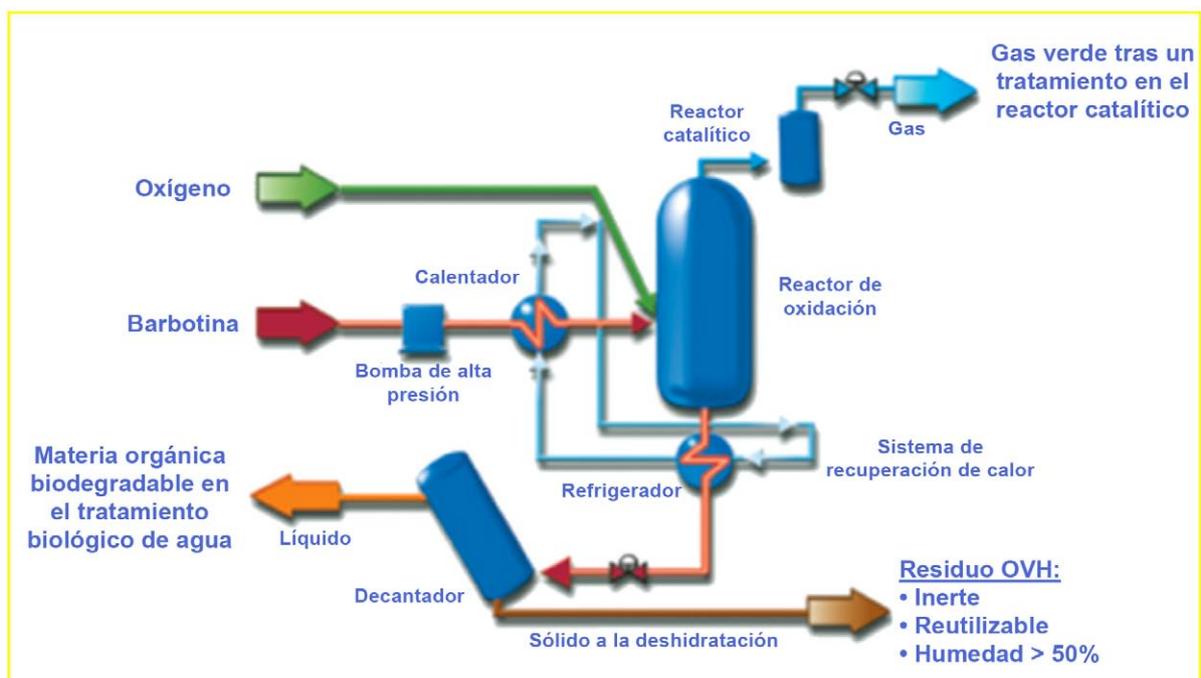


Figura 1. Diagrama del proceso ATHOS.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Caracterización del residuo de OVH.

Con un 80% de partículas inferior a $10\ \mu\text{m}$ (D_{50} : $2\ \mu\text{m}$), el residuo de OVH es similar a un mineral arcilloso húmedo ($\approx 50\%$ de extracto seco) rico en caliza, cuarzo y fosfato (véase la figura 2). Su finura, así como la presencia de elementos arcillosos como la esmectita, le da una característica plástica y cohesiva muy buena, y esto es esencial para la conformación de la cerámica. De todas formas, es importante tener en cuenta el alto contenido en óxido de hierro (sobre un 4%), un óxido que colorea a la cerámica.

Óxidos	Residuo % en peso
ppc	19.2
SiO ₂	31.5
Al ₂ O ₃	7.4
TiO ₂	0.6
Fe ₂ O ₃	3.7
CaO	22.8
MgO	1.4
K ₂ O	1.0
Na ₂ O	0.3
P ₂ O ₅	7.1

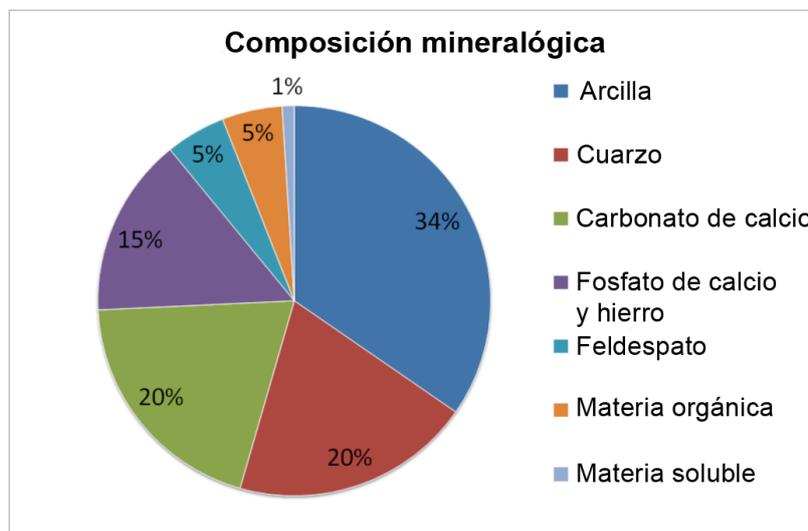


Figura 2. Composiciones químicas y mineralógicas del residuo de OVH.

3.2. Mezclas de ensayo.

Debido al alto contenido de carbonato de calcio y a las características presentadas anteriormente, este residuo de OVH fue incorporado en una pasta calcárea blanca para azulejos, a la vez que se mantenía la composición de la pasta de referencia. Se eliminó toda la caliza y algo de la arcilla y del cuarzo en favor del 15% de residuo, el cual aportaba:

- 1) 6% de elementos arcillosos.
- 2) 3% de cuarzo.
- 3) 6% de caliza (es decir, 3.5% de CaO).

Materias primas	Composición (%)		
	Referencia	TS 15	TS 7
Cantidad producida	10 kg (SFC)	10 kg (SFC)	1.5 T (fábrica piloto)
Arcillas	49	43	46
Feldespatos	24	24	24
Arena	12	9	11
Caliza	6	-	3
Varios	9	9	9
Residuo de OVH	-	15	7
Total	100	100	100

Tabla 1. Composiciones de ensayo.

En el laboratorio de la SFC, las composiciones anteriores (tabla 1) se prepararon vía húmeda:

Tras triturar las materias primas en un molino de bolas (Alsing), la barbotina resultante ($d=1700$ g/l; 3% de residuo a $63 \mu\text{m}$; Copa Ford de $\varnothing 4$ mm viscosidad 18s) se cerró en un molde de yeso y, a continuación, se secó la pasta obtenida hasta un nivel de humedad de aproximadamente 10%.

Después de la granulación FREWITT a 1 mm (y el secado controlado a un nivel de humedad por debajo del 6%), se prensaron baldosas con un formato de 100x100x5 mm con una presión de 20 MPa.

Tras el secado en el horno a 110°C , las baldosas se cocieron en una celda de gas a una temperatura de 1100°C (calentamiento a 2000°C/h durante 20 minutos). También se realizó una cocción a una temperatura más baja.

Se llevó a cabo un ensayo piloto sobre 1.5 T de pasta con una adición del 7%, debido a la coloración de la pasta blanca en el laboratorio cuando se añadía un 15% (coloración debida a la presencia de óxido de hierro; véase la figura 2).

Además de la diferencia de escala, el proceso difirió en lo referido a la atomización de la barbotina resultante; además de un ciclo de cocción más breve: el soporte se coció a 1150°C durante 35 min + el esmalte se coció a 1110°C durante 31 mins.

Se esmaltaron unas baldosas con unas dimensiones de 150x200 mm, elaboradas en fábrica, para verificar el acoplamiento entre el esmalte y el soporte.

Las baldosas elaboradas de esta forma han sido clasificadas de acuerdo con las normas actuales:

- Contracción por cocción.
- Color $L^*a^*b^*$.

- Resistencia a la flexión.
- Textura porosa (absorción de agua PEA + densidad aparente DA).
- Dilatación por humedad.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. En el laboratorio.

		Escala de laboratorio		
		Referencia	TS15	
Temperatura de cocción		1100°C	1100°C	1080°C
Contracción de cocción (%)		0.1	1.8	1.1
Textura porosa	PEA (%)	15.4	14.5	15.9
	DA	1.88	1.9	1.86
Resistencia a la flexión (MPa)		12	17	14
Color del soporte	L*	86	66	69
	a*	4	17	16
	b*	15	28	26
Dilatación por humedad (mm/m)		0.41	0.28	0.32

Tabla 2. Resultados del ensayo a escala de laboratorio.

La adición de un 15% de residuo de OVH a la pasta de azulejo calcárea genera un material más coloreado (naranja-rojo), que es menos poroso y más resistente (véase la figura 3 y la tabla 3).

Por tanto, la alta reactividad del residuo de OVH queda de manifiesto ya que se desarrolla una baldosa más densa, con un nivel de contracción mayor, pero que presenta unas propiedades mecánicas mejoradas.

Estos resultados, obtenidos a 1100°C nos han llevado a reducir la temperatura de cocción de la pasta en unos 20°C (a 1080°C) para obtener una textura comparable a la de referencia, a la vez que se mantiene una mejora mecánica.



Figura 3. Aspecto de las baldosas no esmaltadas (Ref. TS7 y TS15).

NB: Hay que tener en cuenta que el desarrollo de un color rosa, que es una desventaja en las pastas calcáreas francesas para azulejos (que son blancas), no parece ser un problema en la producción de las baldosas españolas (y las italianas) de pasta roja.

4.2. Escala industrial.

		Escala industrial	
		Referencia	TS7
Contracción de cocción (%)		0.2	0.6
Textura porosa	PEA (%)	19.0	17.1
	DA	/	/
Resistencia a la flexión (MPa)		12	16
Color del soporte	L*	87	82
	a*	2	5
	b*	11	15
Dilatación por humedad (mm/m)		0.37	0.28

Tabla 3. Resultados del ensayo a escala industrial.

Las mejoras observadas en el laboratorio han sido confirmadas a escala industrial (resistencia mecánica, densidad aparente...), incluso al reducir el nivel de la adición al 7%.

Además, esta reducción pudo minimizar el impacto colorimétrico debido a la presencia de elementos férricos (véase la figura 3).

El recubrimiento de esmalte desarrollado presentó un buen acoplamiento, y la ausencia de defectos (como los pinchados del esmalte) avala la buena compatibilidad del residuo.

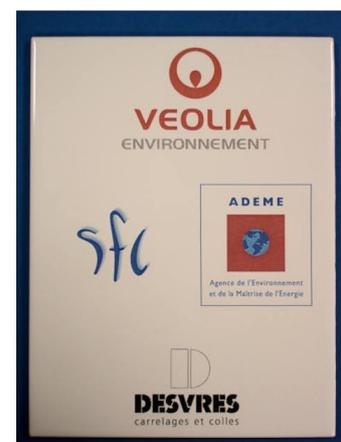


Figura 4. Cocción de las baldosas (200x150 mm) en un horno industrial.

4.3. Análisis de los humos.

Los humos extraídos del horno durante la cocción industrial de baldosas se analizaron por medio de espectroscopia de infrarrojos de la transformada de Fourier (FTIR): controlando los gases N₂O, NO, NO₂, NH₃, SO₂, HCl, HF, H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₂.

Durante el proceso de cocción, algunos gases de concentración del soporte se vieron incrementados cuando se incorporó el residuo de OVH en el horno (CH₄, NH₃ y NOx); sin embargo, estos aumentos no fueron significativos y las concentraciones medidas siguieron estando por debajo de los valores establecidos por la Orden Prefectural, y por la Directiva Europea sobre la incineración de residuos del 2 de diciembre del año 2000.

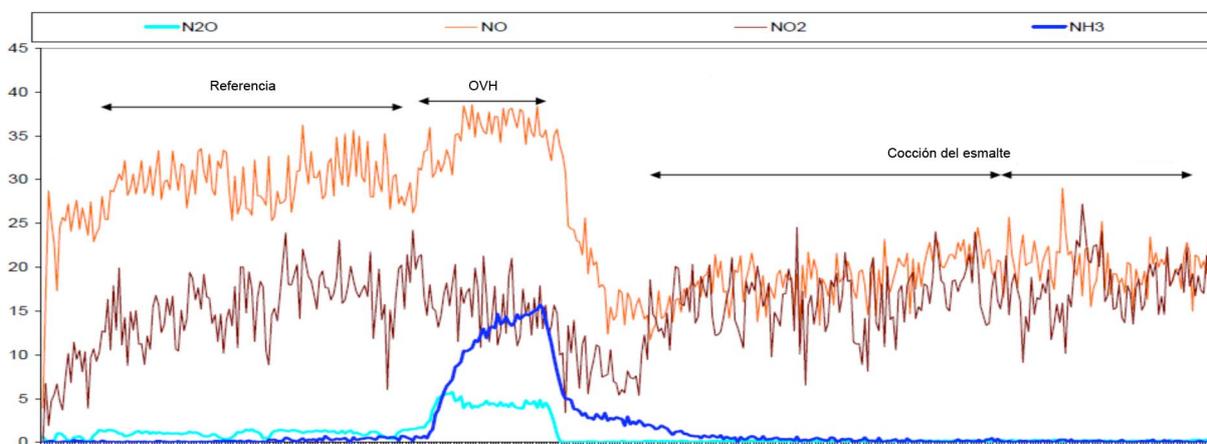


Figura 5. Emisión de gases durante la cocción industrial.

Gases	REF (mg/Nm ³)	TS7 (mg/Nm ³)	Limit * (mg/Nm ³)
HCl		≈10	10
HF		≈25	50**
SO ₂		≈15	50
NO ₂		≈15	200
N ₂ O	1	5	200
NH ₃	1	15	/
CH ₄	3	8	/

* de acuerdo con la Directiva Europea sobre la incineración de residuos

** de acuerdo con la Orden Prefectural

Tabla 4.

4.4. Impacto medioambiental.

Las baldosas esmaltadas, con y sin residuos, fueron sometidas a ensayos de lixiviación de acuerdo con la norma NF EN 12457-2 para evaluar el impacto ambiental de la incorporación del residuo de OVH. Estos ensayos demuestran que las

baldosas con un 7% de residuo de OVH son similares al residuo inerte de acuerdo con la Orden 2006/03/15 que establece una lista de productos permitidos en las instalaciones de almacenamiento de residuo inerte.

4.5. Informe industrial

La posibilidad y los beneficios del uso del residuo de OVH en las pastas para azulejos se confirmaron, pues, a escala industrial con la fabricación de 1.5 toneladas de baldosas de 150x200 mm con una calidad superior. La ausencia de perturbaciones reológicas, impactos medioambientales (gases y lixiviación de las baldosas) y la inocuidad del producto incorporado sobre la calidad de maduración del esmalte le da a este material el perfil de un producto respetuoso con el medio ambiente para la industria cerámica.

5. CONCLUSIÓN

Como demuestra este estudio, la incorporación del residuo de OVH en la industria cerámica es posible.

El residuo de OVH estudiado ha demostrado ser un buen candidato como materia prima para la industria cerámica y, en particular, en lo que se refiere a la producción de azulejos de pasta calcárea.

Su composición, en combinación con su finura natural (una ventaja innegable en lo referido al coste de trituración) asegura una reducción significativa que equivale al 7% de materias primas, más o menos caras, sin que se produzca un deterioro colorimétrico significativo; una reducción que puede verse incrementada hasta en un 15% en el caso estudiado, con una ligera coloración del soporte.

La alta reactividad de este producto genera una densificación del producto, con una mayor resistencia mecánica, que debería hacer posible una reducción de la temperatura de cocción en unos 20°C.

Es el deseo de los fabricantes y operarios de VEOLIA que las plantas de tratamiento de lodo equipadas con OVH se conviertan en un emplazamiento para la producción de un producto derivado que tenga una estabilidad química suficiente para incorporarse en la producción moderna de baldosa.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zimmermann F.J., Wet air oxidation of hazardous organic in wastewater. US Patent 2,666,249, 1950.
- [2] Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B., Wet air oxidation. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34, 2-48.

- [3] Kolaczowski S.T., Plucinski P., Beltran F.J., Rivas F.J., McLurgh D.B., Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. Chem. Eng. J., 1999, 73, 143-160.
- [4] Aymonier C., Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux. Données pour le dimensionnement d'installations industrielles et concepts innovants de réacteurs sonochimique et électrochimique. Tesis doctoral de la Universidad de Bordeaux I, 2000, 192p.
- [5] Ekonomakou A., Geralis A., Stournaras C.J., Waterworks sludge into commercial ceramic products, Tile&Brick international, vol 17, nº6, 12/2001, p398-401.
- [6] Oliveira E.M.S., Sampato V.G., Holanda J.N.F., Valtazione dell'idoneità degli scarti provenienti da impianti idrici pubblici, come materie prime per la produzione di mattoni rossi, C+CA, nº1, 04/2006, p15-20.
- [7] Paixao L.C.C.C., Yoshimura H.N., Espinosa D.C.R., Efeitoda incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro en cerâmica argilosa, Cerâmica, vol. 329, nº54, 01-03/2008, p63-76.
- [8] Oliveira E.M.S., Holanda J.N.F., Influência de adição de residuo (lodo) de estação de tratamento de aguas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha, Cerâmica, vol. 330, nº54, 04-06/2008, p167-173.
- [9] Societa Ceramica Italiana, Effetti del riciclo di acque reflue e scarti di lavorazione sulla reologia delle barbotine ceramiche, Ceramica informazione, vol. 358, 01-02/1996, p19-23.
- [10] Blanc J.J., Roumezi C., Influence des sels dissous d'une eau recyclée sur la défloculation de barbotines sanitaires, L'industrie Céramique et Verrière, nº959/05, 07/2000.
- [11] Blanc J.J., Roumezi C., Quand les céramiques valorisent les sédiments de carrière, Mines et Carrières, vol. 80, 02/98, p18-20.