

CARACTERIZACIÓN DE DOS ESCORIAS PROVENIENTES DEL PROCESO DE GALVANIZADO EN CALIENTE Y EVALUACIÓN DE SU LIXIVIABILIDAD ESTÁTICA EN PRESENCIA DE ELEVADOS CONTENIDOS DE MATERIA ORGÁNICA

Pedro Delvasto ^{1*}, Orianna González-Jordán ¹, Julio Andrés Casal-Ramos ¹, José Domínguez ²

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Lab. de Espectroscopía Atómica, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

* e-mail: delvasto@usb.ve

RESUMEN

Se caracterizaron dos escorias residuales, denominadas escoria “A” y “B”, provenientes de diferentes procesos de galvanizado por inmersión en caliente. Ambas escorias presentaron contenidos de zinc por encima del 70 % en peso. En las dos escorias se identificaron las fases Zn y ZnO, no obstante, la escoria “B” presentó además las fases ZnCl₂ y Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O. Posteriormente, se estudió la lixiviabilidad estática del residuo en columnas suelo. Para simular un suelo con alto contenido de materia orgánica, se utilizó una mezcla de compost y arena silíceas, la cual se combinó con la escoria. La columna se irrigó con agua destilada periódicamente durante 20 días. Bajo esas condiciones, se extrajeron 230,3 y 30,3 mg de Zn de las columnas con las escorias “B” y “A”, respectivamente.

Palabras Claves: galvanizado por inmersión en caliente, escoria de galvanizado, lixiviabilidad estática, materia orgánica.

CHARACTERIZATION OF GALVANISING ASH FROM TWO DIFFERENT HOT-DIP PROCESSES AND EVALUATION OF ITS LEACHABILITY IN CONTACT WITH ORGANIC MATTER

ABSTRACT

Two residual galvanizing ash samples from two different hot-dip processes were characterized. The samples were called ash “A” and ash “B”, and both contained above 70 wt% of Zn. Both ash samples showed Zn and ZnO phases, however, ash “B” also contained ZnCl₂ and Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O. The leachability of both residues was studied in a simulated soil column. The column was made of organic compost, silica sand and the galvanizing ash. The column was periodically irrigated with distilled water during 20 days. Within those conditions, 230,3 mg and 30,3 mg of Zn were extracted from the columns containing ash “B” and ash “A”, respectively.

Keywords: Hot-dip galvanizing, galvanizing ash, static leachability, organic matter.

1. INTRODUCCIÓN

Al igual que todo proceso industrial, la industria metalúrgica y, en particular, la industria de galvanizado por inmersión en caliente, no se encuentra exenta de generar residuos ambientalmente dañinos. Entre los desechos sólidos generados en una galvanizadora en caliente se encuentran los polvos, las matas y las escorias ^[1]. Estos residuos pueden llegar a ser incorporados al medio ambiente de manera controlada, sin embargo, si esta disposición final se efectúa sin control alguno, se puede producir un riesgo ecológico de importancia, debido a las altas cantidades de metales pesados que contienen estos desechos industriales ^[2].

Con base a lo anteriormente expuesto, se propuso en el presente trabajo estudiar uno de los tipos de residuos sólidos citados en el párrafo previo: las escorias. Para lograr este objetivo, se caracterizaron inicialmente, de manera química y mineralógica, dos escorias provenientes de procesos distintos de galvanizado por inmersión en caliente. La primera escoria se denominó como “A” y provino de una industria que emplea en su proceso una cuba de acero para contener al zinc fundido, el cual se encuentra a una temperatura aproximada de 450 °C. Por otro lado, la segunda escoria, que se denominó como “B”, fue obtenida de una planta que emplea una cuba recubierta con refractario cerámico de alta densidad, para mantener al zinc líquido a una temperatura que oscila entre 470-650 °C.

Con el fin de estimar el comportamiento de este residuo cuando entra en contacto con un suelo rico en materia orgánica, se realizaron experimentos de lixiviación estática en columnas constituidas por mezclas controladas de compost, arena silícea y escoria, para cada uno de los residuos estudiados.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización inicial de las escorias de galvanizado

Para obtener la composición química elemental de las escorias de galvanizado, se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380, para poder aplicar las técnicas de Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) y Espectroscopía de Emisión Atómica (AES) a muestras del residuo previamente llevadas a solución acuosa. Mediante AAS se cuantificó a los elementos Zn, Fe, Mn, Pb, y Ca. Por otro lado, se implementó la técnica de AES para conocer la cantidad de Na presente.

Por otro lado, las fases cristalinas presentes en las escorias se detectaron mediante Difracción de rayos-X (XRD). El estudio se realizó en un difractómetro XPERT Pro marca Phillips, empleando como radiación incidente la del Co ($K\alpha=1,78897 \text{ \AA}$), un rango de barrido comprendido entre $2\theta=0^\circ$ y $2\theta=140^\circ$, una resolución de $0,01 \text{ } 2\theta/\text{s}$, un voltaje de 40 kV y un amperaje de 20 mA . La identificación de las fases se realizó por comparación directa con las fichas estándar correspondientes, disponibles en la base de datos PDF-ICDD (*Powder Diffraction File-International Centre for Diffraction Data*).

2.2 Estudio de la lixiviabilidad estática de los residuos en mezclas de compost – arena lavada – escoria

Se realizó un montaje en columnas de acrílico para cada escoria estudiada. Cada columna contenía los siguientes elementos: malla difusora, una mezcla de 700 g de compost, 200 g de arena lavada y 100 g de la respectiva escoria y un filtro basal constituido por cuentas esféricas de vidrio y lana de vidrio. La configuración de cada columna se muestra en la figura 1. Se destaca la utilización de un compost maduro, obtenido mediante un proceso de compostaje en caliente, humidificación y mineralización a base de desechos orgánicos, estiércol de gallina, cascarilla de arroz y polienzimas para acelerar la descomposición.

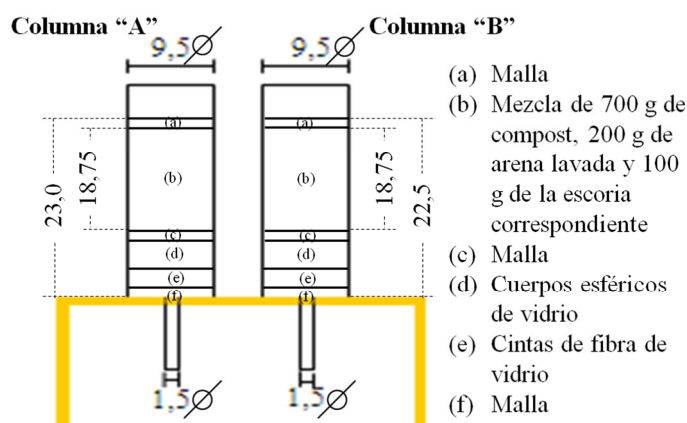


Figura 1. Montaje experimental del experimento de lixiviabilidad estática de las mezclas compost – arena – escoria. En la columna “A” se empleó la escoria “A”, mientras que en la columna “B” se utilizó la escoria “B”. Medidas en centímetros (cm).

Siguiendo los parámetros de pluviosidad del Estado Aragua, Venezuela, se determinó que cada columna sería irrigada con 600 mL de agua destilada, vertidos por la sección circular superior. Dicha cantidad de agua fue añadida tres veces por semana, durante 20 días consecutivos. Luego de cada irrigación, el lixiviado obtenido era recogido en un envase de vidrio situado por debajo de la sección inferior de las columnas.

Posteriormente, se filtró el lixiviado para luego medir su pH utilizando un pH-metro Digimed DM-23. Luego se realizó un nuevo filtrado empleando un filtro de café e inmediatamente, por dos veces consecutivas, un papel

de filtro ADVANTEC N° 1. El líquido se almacenó en un contenedor de vidrio de alta temperatura con tapa roscada. Consecutivamente, se le añadieron tres gotas de HCl 37% m/m, se agitó y se autoclavó durante 40 min a 121 °C y 2 atm. Para finalizar, se dejó enfriar la solución con el fin de realizar una cuantificación de la cantidad de Zn presente mediante AAS, empleando el mismo espectrofotómetro de la sección 2.1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización inicial de las escorias de galvanizado

La tabla 1 muestra la composición química de cada escoria obtenida por AAS y AES. Se aprecia un predominio del Zn en ambos residuos, a pesar de que la escoria “B” presenta un contenido de este elemento ligeramente mayor que la escoria “A”. Es de interés remarcar la notoria superioridad de Fe y Mn en la escoria “B” en comparación con la “A”. Esta desigualdad puede atribuirse a la elevada temperatura del zinc fundido en el proceso que origina la escoria “B” (470-650 °C), en comparación con la temperatura del baño en el proceso que genera la escoria “A” (450 °C). Las altas temperaturas promueven mayor movimiento atómico por difusión, lo que conlleva al desplazamiento masivo de los átomos de Fe, Mn y otros aleantes, desde las piezas de acero que desean ser recubiertas con Zn, hasta el baño de zinc fundido, impactando directamente en la composición química de la escoria “B”. Cabe destacar, que la suma de todos los elementos en ambas escorias no alcanza el 100%, por lo que se atribuye el porcentaje restante para llegar a dicha cifra, principalmente al oxígeno enlazado con los elementos cuantificados. No obstante, tal como indicarán los resultados de XRD, otros elementos químicos se encuentran presentes en las escorias, aunque siempre en bajas proporciones.

Tabla 1. Composición química elemental, obtenida por AAS y AES, de las escorias estudiadas. Unidades en % en peso.

	Zn	Fe	Mn	Na	Ca	Pb
Escoria “A”	71 ± 4	0,30 ± 0,01	0,021 ± 0,002	0,077 ± 0,003	0,027 ± 0,003	0,020 ± 0,001
Escoria “B”	75 ± 2	8,3 ± 0,4	1,3 ± 0,1	0,037 ± 0,003	0,029 ± 0,003	0,000378 ± 0,000003

Se puede observar en la figura 2, que la escoria “A” está mayoritariamente formada por una mezcla bifásica de Zn y ZnO. Por su parte, la escoria “B” está constituida, adicionalmente, por ZnCl_2 y $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuya presencia puede relacionarse con las reacciones químicas entre el baño de zinc fundido y compuestos residuales de los procesos de limpieza de las piezas de acero, realizados previamente al proceso de recubrimiento. No obstante, como los análisis por AAS y AES indican la presencia de otros elementos químicos, se intuye la existencia de otras fases en proporciones minoritarias, no detectadas por XRD, que contengan a los mismos.

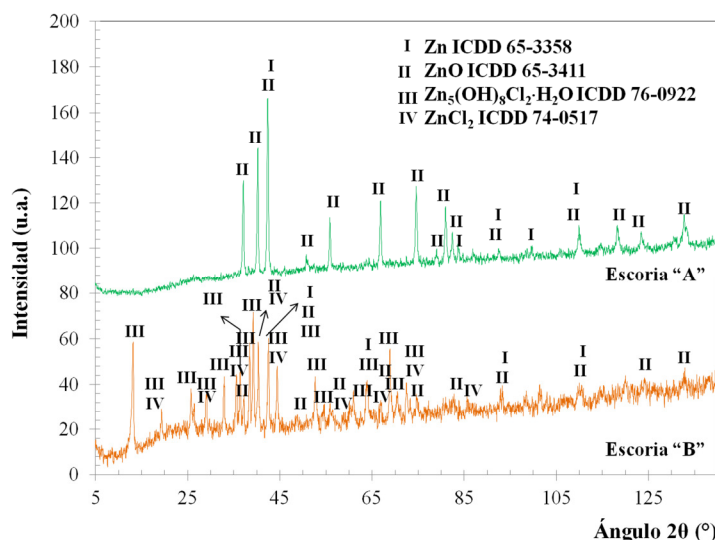


Figura 2. Difractogramas de la (A) escoria “A” y la (B) escoria “B”, obtenidos mediante la aplicación de XRD. Los números romanos identifican las fases encontradas luego del análisis.

3.2 Estudio de la lixiviabilidad estática de los residuos en mezclas de compost – arena lavada – escoria

En la figura 3-A se observa que el agua que percoló por la columna “B” logró una extracción de 230,3 mg de Zn, una cantidad mucho mayor que los 30,3 mg de Zn extraídos de la columna “A” al transcurrir los 20 días del experimento. La diferencia tan notable de cantidades de zinc removidas entre las dos escorias, se cree que se debe a la presencia de sales de zinc solubles en agua en la escoria “B”, tal como mostraron anteriormente los resultados de XRD. El lixiviado proveniente de la columna “A” logra estabilizarse a partir del octavo día, lo que indica que el agua no puede seguir interactuando con las fases presentes en la mezcla de manera de continuar removiendo zinc. Por otra parte, el lixiviado de la columna “B” no logra estabilizarse sino hasta el décimo octavo día y presenta un salto abrupto en cuanto a la cantidad de zinc removida entre el cuarto y el octavo día, probablemente debido a que en esos días las fases solubles presentes en la escoria “B” se expusieron mayormente al contacto con el agua destilada.

Por otro lado, la figura 3-B muestra la relación entre la concentración de zinc en los lixiviados en función del volumen añadido. La concentración máxima alcanzada por los lixiviados provenientes de la columna “A” fue de 17 mg/L, mientras que para los de la columna “B” fue de 146,5 mg/L. Los picos de concentración en determinadas adiciones de agua destilada pueden ser explicados de la misma manera descrita en el párrafo previo. Tomando en cuenta los máximos de concentración observados en la figura 3-B y comparándolos con los límites de concentración permitidos para diversos cuerpos de agua por normas nacionales e internacionales, como el Decreto 883 (Venezuela) y la resolución 357 del Consejo Nacional de Medio Ambiente, CONAMA (Brasil), se llega a la conclusión que cualquiera de las dos escorias produce efectos altamente contaminantes para cualquier cuerpo de agua, según las condiciones estudiadas en la presente investigación, ya que la concentración máxima de zinc permitida por los organismos ya citados, es de 10 mg/L en efluentes industriales.

Cabe destacar, que la medida de los volúmenes añadidos que se muestra en las abscisas de las figuras 3-A y 3-B, no es más que una forma de representar en función del volumen de la columna, la cantidad de volumen de agua añadido, por ello es adimensional.

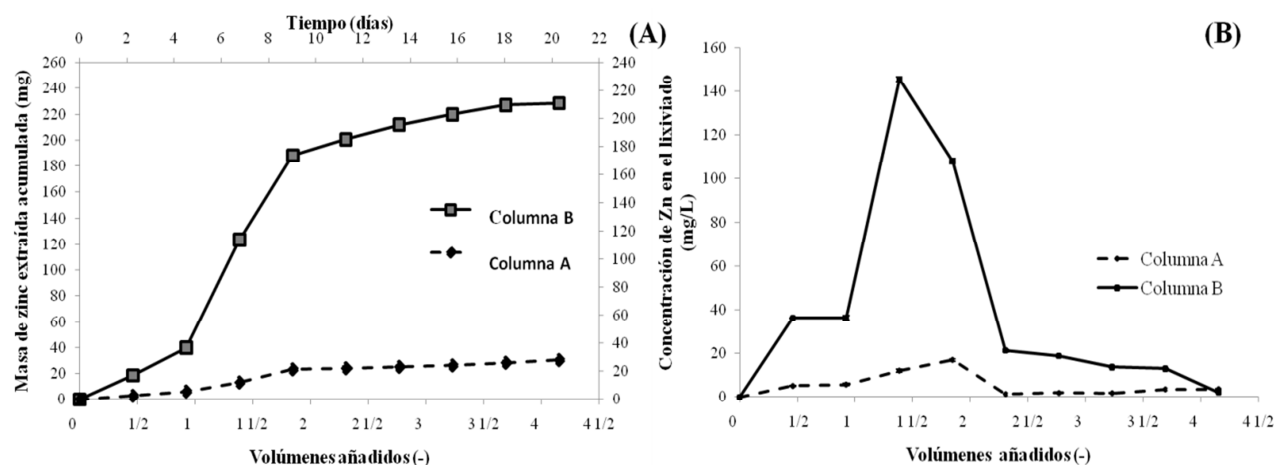


Figura 3. (A) Curva de la masa de zinc extraída en cada columna de lixiviación vs volúmenes añadidos en el tiempo. (B) Curva de la concentración de zinc en los lixiviados en función de los volúmenes añadidos en el tiempo.

Para finalizar, en la figura 4 se muestra que los lixiviados provenientes de ambas columnas tienen una tendencia inicial de ser alcalinos. Estos resultados van ligados a la presencia de ZnO en las escorias, el cual pudo hidratarse al estar en contacto con el agua destilada, dando como consecuencia la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. De esta manera, se puede relacionar el incremento del pH con el aporte de iones oxhidrilo por parte del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ formado debido a la hidratación de las moléculas de ZnO [3]. En los últimos días de la experimentación, el pH se mantiene por valores cercanos a la neutralidad, por lo que se piensa que se extrajeron en su totalidad el ZnO fácilmente removible de la escoria en los días previos, trayendo como consecuencia la

imposibilidad de formar $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y, por lo tanto, no es posible un aumento del pH de la solución por contribución de los iones hidroxilo.

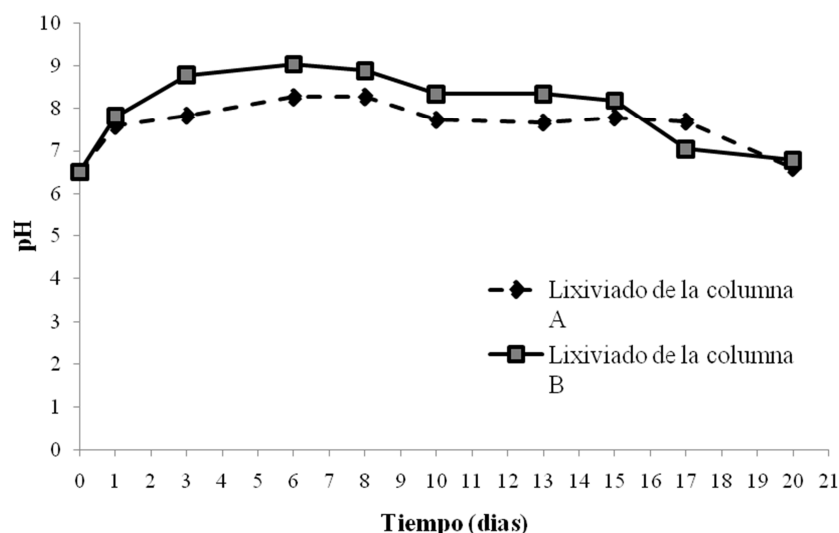


Figura 4. Variación del pH de los lixiviados extraídos de las columnas de lixiviación en función del tiempo.

4. CONCLUSIONES

Las escorias estudiadas presentaron una elevada cantidad de Zn en su composición y diferencias notables en las magnitudes de algunos aleantes como Fe y Mn, principalmente debido a la diferencia de temperaturas entre los procesos generadores de las diferentes escorias. La escoria “B” presentó ZnCl_2 y $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en su composición, además de las fases Zn y ZnO, también presentes en la escoria “A”. Se obtuvo que la columna con la escoria “B” liberó mucho más Zn (230,3 mg) que la columna con la escoria “A” (30,3 mg), principalmente debido a la presencia de sales de zinc solubles en agua. Adicionalmente, se determinó que según diferentes normativas, nacionales e internacionales, las escorias estudiadas según las condiciones experimentales impuestas, son altamente contaminantes para cualquier cuerpo de agua, por lo que no se recomienda su disposición en suelos sin tomar medidas preventivas, debido a que podría ocasionar una alto grado de contaminación a las aguas subterráneas y adyacentes.

5. REFERENCIAS

- [1]. Delvasto P, Casal-Ramos JA, González-Jordán O, Durán-Rodríguez, NZ, Domínguez JR, Moncada P. Rev. Metal. Madrid. 2012; 48 (1): 33-44.
- [2]. Casal-Ramos JA, Domínguez JR, Delvasto P. Avances en Química. 2011; 6(2): 47-54.
- [3]. González-Jordán O. Caracterización y Efectos Contaminantes de la Escoria de Zinc Proveniente del Proceso de Galvanizado en Caliente, Proyecto de Grado en Ingeniería de Materiales. Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2011.