

5
2ej.

SOLUCION AL PROBLEMA DE
"CONTAMINACION CAUSADO POR LOS DESECHOS
CONFINADOS DE UNA PLANTA PRODUCTORA
DE CROMATOS"

T E S I S

PRESENTADA A LA DIVISION DE
ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA
FACULTAD DE INGENIERIA
DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA AMBIENTAL
EDITH EMIKO MIYASAKO KOBASHI

CIUDAD UNIVERSITARIA
MEXICO, D.F. OCTUBRE 1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

RESUMEN	i
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	v

PAGINA.

CAPITULO 1	INTRODUCCION. GENERALIDADES. OBJETIVOS Y ALCANCE	
1.1)	Generalidades	1
1.1.1)	Historia	1
1.1.2)	Problema	3
1.1.3)	Estudios del impacto al ambiente por cromo en Tultitlán Estado de México	3
1.2)	Objetivos	6
1.2.1)	Objetivo general	6
1.2.2)	Objetivos específicos	6
1.3)	Alcance y limitaciones	7
CAPITULO 2	ANTECEDENTES DEL CROMO Y REVISION DE LA LITERATURA	
2.1)	Efectos tóxicos del cromo	13
2.1.1)	Ciclo del cromo	13
2.1.2)	Química del cromo	14
2.1.3)	El cromo en el metabolismo del hombre	15
2.1.4)	Contaminación y legislación del cromo	16

2.2)	Procesos para el tratamiento del cromo hexavalente	26
2.2.1)	Reducción química	26
2.2.2)	Otros procesos	31
2.3)	Estudios anteriores	32
2.4)	Resultados de la primera y segunda etapa del proyecto	33

CAPITULO 3

ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA EL TRATAMIENTO QUIMICO DE LOS DESECHOS

3.1)	Selección del proceso	40
3.2)	Metodología del tratamiento	44
3.3)	Reacciones químicas principales del tratamiento	46
3.4)	Caracterización del efluente residual ácido de AHMSA	47
3.5)	Características físicas y químicas de las muestras.	48
3.6)	Pruebas de molienda y análisis granulométrico	51
3.7)	Relación sólido-agua para la disolución	54
3.8)	Tiempo de agitación durante la disolución	55
3.9)	Mediciones después de la disolución	56

3.10)	Cantidad de efluente ácido AHMSA para la reducción del cromo hexavalente	57
3.11)	Tiempo de retención	58
3.12	Mediciones después de la reducción química	58
3.13)	pH óptimo para la precipitación	59
3.14	Medición después de la precipitación.	60
3.15	Medición del tiempo de sedimentación.	61
3.16	Pruebas de filtración.	64
3.17	Tratamiento del efluente residual del proceso de estabilización.	65
CAPITULO 4.	ANALISIS Y COMENTARIOS DE LOS RESULTADOS	88
CAPITULO 5.	DISEÑO DE LA PLANTA PILOTO	
5.1)	Generalidades	97
5.2)	Descripción general del proceso	103
5.3)	Balance de materiales	107
5.4)	Relación de equipo	108
5.5)	Características del reactor y equipos principales	109
CAPITULO 6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	114
-	OBRAS CONSULTADAS	119

APENDICE A.

TECNICAS Y METODOS ANALITICOS.

A.1	Preparación de las muestras del residuo sólido.	124
A.2	Análisis de las muestras sólidas.	124
A.3	Determinación del volumen ácido de AHMSA estequiométrico requerido para la reducción química.	125
A.4	Determinación de sulfatos solubles.	126

RESUMEN

Los desechos industriales de la Planta Cromatos de México S.A., (clausurada en 1978) se encuentran en el confinamiento anexo a la empresa en Tultitlán, Edo. de México. Dichos residuos están confinados directamente sobre el suelo sin provisión para recuperar los líquidos. Estos desechos contienen cromo hexavalente (tóxico y muy soluble) que está lixiviándose, contaminando consecuentemente a los mantos freáticos de la zona.

En este trabajo se presenta un estudio a nivel laboratorio para estabilizar dichos desechos y el diseño de una planta piloto para su tratamiento. La planta piloto tendrá como objetivo verificar la factibilidad técnico-económica del proceso y la información obtenida durante su funcionamiento servirá para desarrollar la ingeniería de una planta a escala industrial.

La planta piloto ha sido diseñada de manera modular para que pueda utilizarse con mínimas modificaciones para el tratamiento de desechos similares. Se diseñó para procesar lotes de 125 kg (500 kg por turno de 8 h) y deberá construirse junto al confinamiento para tratar directamente estos desechos.

El proceso utiliza como agente reductor el efluente ácido residual con sulfato ferroso de la planta Altos Hornos de México, S.A. (vecina al confinamiento). Este efluente ácido es contaminante, por lo que se resuelve el problema de contaminación temporalmente al usarlo como reactivo para la reducción química del cromo hexavalente.

El proceso de estabilización visto en forma integral trata al desecho confinado con 1) agua de la red municipal 2) efluente ácido residual de AHMSA y 3) óxido de calcio para producir un producto sólido inerte, estable e insoluble que contiene hidróxidos de cromo, aluminio, hierro, magnesio, calcio, potasio, estroncio y titanio; y un líquido que contiene sulfato de sodio que por su concentración no debe disponerse en la red municipal. Con objeto de evitar esta fuente de contaminación se incluyó equipo para procesar este efluente y producir sulfato de sodio sólido, evaporando toda el agua a la atmósfera.

LISTA DE TABLAS

		PAGINA
Tabla 2a	Localización de puntos muestreados (1986)	
Tabla 2b	Resultados promedio de los análisis	37
Tabla 3a	Localización de los puntos del - muestreo (3-02-88)	77
Tabla 3b	Características del efluente ácido AHMSA	48
Tabla 3c	Características físicas de las muestras	49
Tabla 3d	Composición química de las muestras	50
Tabla 3e	Análisis Granulométrico	52
Tabla 3f	Distribución de tamaños de partícula	53
Tabla 3g	Mediciones después de la disolución	56
Tabla 3h	Mediciones después de la reducción - química	58
Tabla 3i	Comparación de costos de agentes - caústicos comerciales	60
Tabla 3j	Mediciones después de la precipitación química	61
Tabla 3k	Resultados promedio del tiempo de sedimentación después del proceso de estabilización	63
Tabla 3l	Caracterización del efluente residual del proceso de estabilización	65
Tabla 3m	Contenido del sulfato de sodio (% en peso) en el efluente	66
Tabla 3n	Resultados promedio del experimento A después de la extracción en agua	68
Tabla 3o	Resultados promedio del experimento A después de la reducción química	69

Tabla 3p	Resultados promedio del experimento B después de la reducción química	70
Tabla 3q	Resultados promedio del experimento C después de la reducción	71
Tabla 3r	Resultados promedio del experimento D después de la reducción química utilizando 1 vez la relación estequiométrica del reductor	72
Tabla 3s	Resultados promedio del experimento D después de la reducción química utilizando 2 veces la relación estequiométrica del reductor	73
Tabla 3t	Resultados promedio del experimento E después de la reducción química utilizando 1 vez la relación estequiométrica del reductor	74
Tabla 3u	Resultados promedio del experimento E después de la reducción química utilizando 2 veces la relación estequiométrica del reductor	75
Tabla 4a	Clasificación del material confinado según análisis de la tabla 2b	89
Tabla 4b	Resultados promedio de las pruebas de molienda	9
Tabla 4c	Distribución de tamaños de partícula	90
Tabla 4d	Mediciones después del proceso disolución-reducción-precipitación	90
Tabla 4e	Resultados promedio de los tiempos de sedimentación después del proceso de estabilización	91
Tabla 4f	Características del efluente residual del proceso	93
Tabla 4g	Resumen de resultados	94

LISTA DE FIGURAS

	PAGINA
Fig. 1a	Localización de la zona en estudio 9
Fig. 1b	Croquis de localización de la planta 10
Fig. 1c	Diagrama de bloques del proceso 11
Fig. 1d	Diagrama del proceso y uso de agua de la planta 12
Fig. 2a	Ciclo biogeoquímico del cromo 37
Fig. 2b	Efecto de pH en el tratamiento y tiempo de conversión de cromo hexavalente a trivalente 27
Fig. 2c	Ciclo del cromo depositado en suelos 38
Fig. 2d	Localización de los puntos del muestreo (1986) 39
Fig. 3a	Diagrama de bloques del proceso de esterilización química 76
Fig. 3b	Localización de los puntos muestreados (3-02-88) 78
Fig. 3c	Diagrama de bloques del experimento A 78
Fig. 3d	Diagrama de bloques del experimento E 80
Fig. 3e	Diagrama de bloques del experimento C 81
Fig. 3f	Diagrama de bloques del experimento D 82
Fig. 3g	Diagrama de bloques del experimento E 83
Fig. 3h	Tiempos de disolución vs. concentraciones de cromo hexavalente 84
Fig. 3i	Tiempos de retención vs. conversión de cromo hexavalente a trivalente 85
Fig. 3j	Tiempos de sedimentación vs. altura 86
Fig. 3k	Gráfica de solubilidad del Na_2SO_4 en H_2O 87
Fig. 3l	Redisolución del Cr^{+3} 87
Fig. 5a	Diagrama de flujo del proceso 112
Fig. 5b	Plano de localización de los equipos 113

CAPITULO 1. INTRODUCCION. GENERALIDADES, OBJETIVOS Y ALCANCE.

1.1 Generalidades

1.1.1 Historia

La empresa Cromatos de México, S.A. inició sus actividades en 1958 en un edificio situado en la calle Francisco I. Madero # 30 en la colonia Lechería, municipio de Tultitlán, estado de México (ver Figs. 1a y 1b).

Esta fábrica se dedicaba a la producción de dicromato de sodio a partir de la cromita mineral, con una producción promedio de 12 toneladas al día (ver Figs. 1c y 1d). Esta planta empleaba a 160 trabajadores (Diseños Hidráulicos y Tecnología Ambiental S.A. 1975), a los cuales en 1977 se les realizó un estudio para evaluar los daños a la salud provocados por la exposición al cromo.

A partir de 1975 se iniciaron reclamaciones por parte de los afectados. En junio de 1978 la sociedad de padres de familia de la escuela Reforma situada junto a la planta pidió al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM que realizara un estudio.

Dicho centro demostró que tanto la población humana como los vegetales habían acumulado cromo por encima de los niveles normales.

En septiembre de 1978 los Servicios Coordinados de Salud de

la Secretaría del Mejoramiento del Ambiente clausuraron la planta (Tristán, L. A. 1984.)

En 1980 se inició la búsqueda de una solución a la disposición de los residuos sólidos y se propusieron las siguientes alternativas:

- a) El traslado de los residuos a Lomas de Cartagena.
- b) Trasladar los residuos a un terreno vecino, abrir una caja en el predio previa impermeabilización con arcilla y confinar los residuos en ésta caja cubriéndola con asfalto
- c) Confinamiento in-situ con muros de concreto de impermeabilización superior con arcilla y pavimento.
- d) Reutilización industrial.

No es sino hasta 1991 que el predio que ocupaba la planta, embargado por las autoridades fué rematado a sus actuales propietarios en \$2,070,000.00 cantidad que sirvió para el pago de las indemnizaciones a los empleados que desde hacía 3 años habían quedado sin empleo.

Ante la imposibilidad legal de obligar a los dueños a reparar el daño causado se creó una comisión donde participaban los

Servicios Coordinados de Salud Pública del Estado de México, la Secretaría de Salubridad y Asistencia, la actual Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología y la Dirección de Obras del Estado de México para construir un confinamiento industrial que pudiera alojar los desechos de la planta. (Tristán, L.A. 1984).

1.1.2 Problema

Actualmente el predio contiene algunas instalaciones de la vieja planta y un confinamiento que contiene los desechos de la planta mezclado con tepetate, reposando éstos directamente sobre el suelo natural sin provisión para recuperar los líquidos, bajo el residuo o por los muros de contención.

El problema de contaminación no estaba resuelto ya que empezaron a aparecer en los alrededores de la planta pozos contaminados con cromo hexavalente, presente en los desechos confinados.

1.1.3 Estudios del impacto al ambiente por cromo en Tultitlán Estado de México.

Los habitantes de la zona y trabajadores de la planta experimentaron los efectos de la contaminación del aire debida al cromo, que provocó enfermedades respiratorias.

desde irritaciones hasta lesiones serias al septo nasal, así como conjuntivitis crónica.

En 1977 se llevó a cabo un estudio con la participación de 19 empleados administrativos, 140 obreros de la planta y con una muestra de 948 personas residentes cerca de la planta. El 46.4% de los obreros resultó con perforación del tabique nasal y el 15.8% de los empleados administrativos, quienes no tenían ningún contacto directo con el proceso. El 22.9% de los obreros y el 21% de los empleados administrativos tenían conjuntivitis crónica. De la muestra de población de Lechería 197 tenían manifestaciones relacionadas con la exposición al cromo (Tristán L. A. 1984).

Las emisiones de polvos al ambiente se efectuaban por la única chimenea que estaba a 15 metros de altura. Se determinaron concentraciones promedio de cromo de $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de diferentes tamaños de partícula que varió desde 0.4 a $11 \mu\text{m}$ (Rosas I. 1984).

Durante varios años se hicieron análisis de concentraciones de cromo en el agua de lluvia. En 1978 se observó en la zona industrial $298 \mu\text{g}/\text{L}$ y $4 \mu\text{g}/\text{L}$ en la zona testigo y éstas concentraciones se redujeron a $25 \mu\text{g}/\text{L}$ y $2.4 \mu\text{g}/\text{L}$ respectivamente en 1981. (Tristán, L. A. 1984)

Para el agua potable se obtuvieron concentraciones desde 0.11 mg/L en depósitos de agua de lluvia a 2.8 mg/L en bebederos de la escuela CETIS 95 contra el límite permisible por el reglamento de 0.05 mg/L (Tristán L.A. 1984).

Los muestreos de suelo se hicieron en capas superficiales de parcelas de cultivo de maíz. Se detectaron concentraciones que varían de 72 a 857 ppm de cromo en cuatro estaciones de muestreo de la zona industrial y de 7 ppm en el área testigo (Rosas I.1984)

Se encontró una concentración de cromo de 238 a 893 mg/g en plantas de la zona industrial contra 5 mg/g en la zona testigo (Rosas I. 1984)

La población humana se estudió por medio de un muestreo de 32 viviendas del área industrial, tomando 163 muestras de orina y 91 de cabello, en el área testigo se hicieron 87 muestras de orina y otras tantas de cabello en habitantes de 50 viviendas. Los resultados son notablemente distintos, para el caso de la orina se encontraron niveles de cromo de 21.4 a 172 ng/mL para personas de la zona industrial contra 9.8 a 7.1 ng/mL en la zona testigo. Para el cabello de 5.1 mg/g en personas de la zona industrial y 0.68 mg/g en la zona testigo

(Rosas I. 1984).

En junio de 1978 el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM demostró que tanto la población humana como los vegetales habían acumulado cromo por encima de los niveles normales.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

El objetivo consiste en plantear la solución al problema causado por el confinamiento inadecuado de los desechos de una planta productora de cromatos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Analizar la información sobre soluciones similares a este tipo de problema.
- Buscar que la tecnología sea económica y acorde a las condiciones sociales y políticas de la zona.
- Llevar a cabo pruebas de laboratorio para definir el proceso de tratamiento químico que insolubilice y establezca al elemento contaminante.
- Diseñar una planta piloto para tratar los residuos confinados.

1.3 Alcances y limitaciones

La fábrica Altos Hornos de México, S.A. (AHMSA) es vecina al confinamiento y desecha un efluente que contiene ácido sulfúrico y hierro II que son los reactivos esenciales para el proceso de reducción química del cromato.

Utilizar este efluente ácido AHMSA presenta las siguientes ventajas:

- El proceso no requiere gastar en reactivos para la reducción química del cromo hexavalente.
- La reacción es favorable. Los tiempos de retención bajos y el control analítico sencillo.
- El proceso es económico y no deteriora el ambiente.

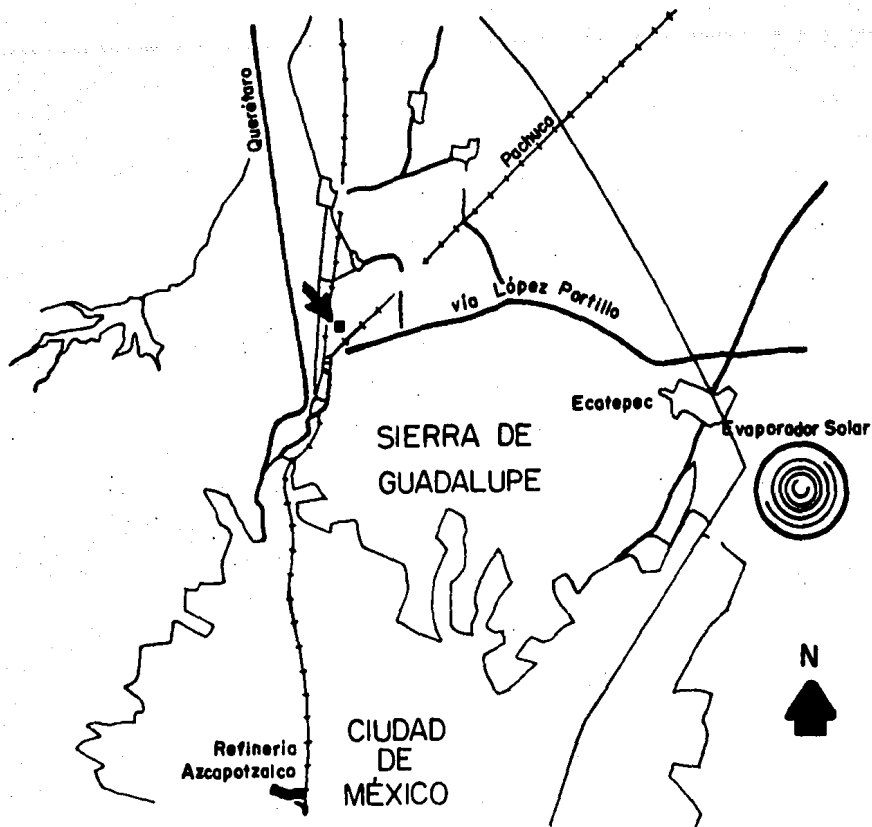
El utilizar este efluente residual ácido de Altos Hornos de México S.A. como reactivo sólo resuelve temporalmente el problema de disposición en el cuerpo receptor de dicho efluente.

El desecho confinado es tratado con agua de la red municipal, con el efluente ácido AHMSA y con óxido de calcio para producir un sólido inerte, estable e insoluble.






El efluente residual del tratamiento contiene sulfato de sodio que por su concentración no debe disponerse en la red municipal, razón por la cual se incluye equipo para producir sulfato de sodio sólido.

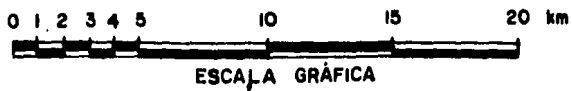
Durante la operación de la planta piloto se verificará la factibilidad técnico-económica del proceso y la información obtenida durante su funcionamiento servirá para desarrollar la ingeniería de una planta a escala industrial.

Con el fin de evitar un problema de contaminación y riesgo al transportar los residuos confinados se sugiere construir la planta junto al confinamiento.



REFERENCIAS

- Centro de la zona de estudio
-  Asentamiento de población
-  Via de Ferrocarril
-  Autopista
-  Carretera
-  Curso fluvial



FUENTE: Carta Ciudad de México. 1: 250,000. INEGI. SPP

Fig 1a LOCALIZACION DE LA ZONA EN ESTUDIO

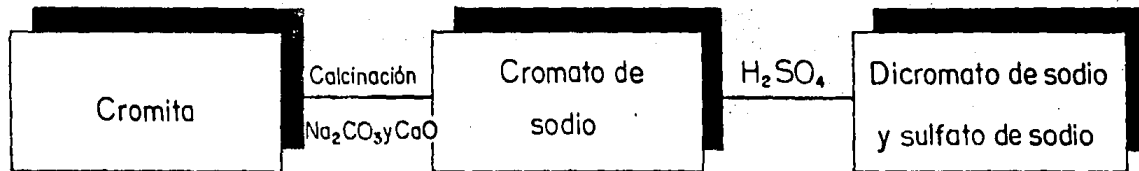


Fig. 10 Diagrama de bloques del proceso

Kirk and Othmer (1979)

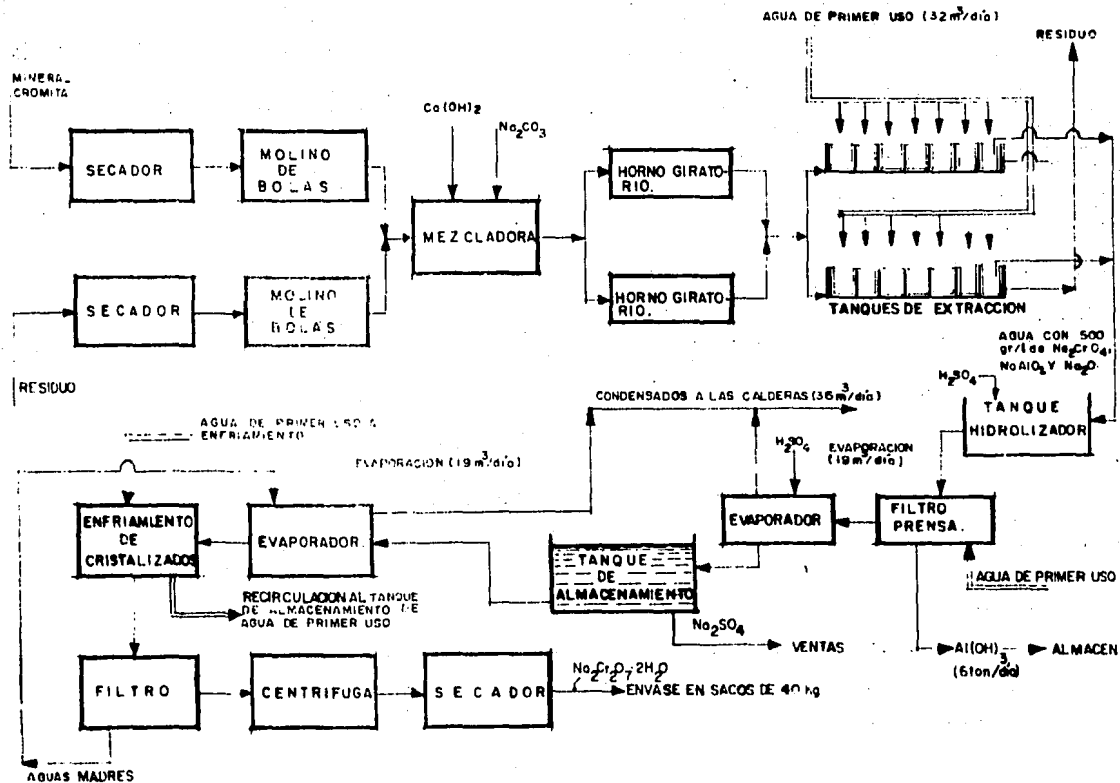


Fig 1d **DIAGRAMA DE PROCESO Y USO DEL AGUA EN CROMATOS DE MEXICO, S.A.**
(Diseños Hidráulicos y Tecnología Ambiental S.A. 1975)

CAPITULO 2. ANTECEDENTES. TOXICIDAD DEL CROMO Y REVISION DE LITERATURA.

2.1 Efectos tóxicos del cromo

2.1.1 Ciclo del cromo

Existe información acerca de la entrada de algunos metales pesados a la atmósfera, provenientes del espacio interplanetario. Estos datos indican que en el espacio exterior existen partículas de $1\mu\text{m}$ a las que están asociados los metales pesados que se consideran desechos espaciales de asteroides, cometas, meteoritos, meteoros y polvo zodiacal (Rosas I. A, 1984).

El cromo se encuentra en el ambiente aunque no existan fuentes antropogénicas.

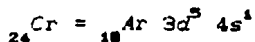
Los datos que se presentan en el ciclo (Fig 2a) no reflejan el aspecto cuantitativo pero dan una idea de la magnitud en cada una de las etapas.

El cromo no se bioacumula significativamente en los sistemas acuáticos el metal es acumulado en los sedimentos sin hacerse evidente el proceso de la bioacumulación.

2.1.2 Química del cromo

El cromo es un elemento del sexto grupo del sistema periódico.

Su configuración electrónica es:



Puede presentar estados de oxidación del 0 al VI. los más comunes son el 0, III y VI. el I, IV, y V son transitorios en solución acuosa y el II. es un agente muy reductor y muy inestable en solución acuosa. El estado III es el más estable, su estabilidad la explica la teoría del campo cristalino.

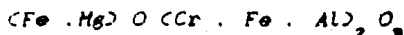
Al añadir álcali a soluciones acuosas de Cr(III) precipita el óxido hidratado $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ que se confunde con $\text{Cr}(\text{OH})_3$, el exceso de base provoca la redisolución del Cr(III) y formación de cromitos $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$.

Otro estado de oxidación importante es el VI, en donde el Cr pierde todos sus electrones de valencia por lo que es un fuerte agente oxidante y menos estable que el 3.

En soluciones acuosas alcalinas se encuentra como ión CrO_4^{2-} de color amarillo y estructura tetraédica. A pH ligeramente menor de 7 empieza a formarse las especies HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de color naranja y finalmente a valores de pH muy ácidos aparece el H_2CrO_4 .

Las energías de las transiciones electrónicas del cromo se encuentran en la región visible del espectro y de allí la gran variedad de colores en sus diferentes estados de oxidación y el origen de su nombre que en griego significa color (Cotton F.A, 1973).

El mineral más importante del cromo es la cromita $FeO \cdot Cr_2O_3$, la relación Fe/Cr es muy variable debido a que el Fe puede estar sustituido por magnesio y el Cr por hierro (III) o aluminio su fórmula general es:



Los tres tipos de minerales de cromita son: la metalúrgica, con alto contenido de cromo, la química alta en hierro y la refractaria abundante en aluminio (Kirk, Othmer, 1979).

El cromo en estado metálico tiene peso específico 7.2 g/cm^3 , 1890°C temperatura de fusión, 2680°C temperatura de ebullición.

2.1.3 El cromo en el metabolismo del hombre

La información sobre el comportamiento del cromo en su interacción con biomoléculas que regulan patrones metabólicos lo señalan como un elemento esencial para los organismos.

Se ha podido establecer que el metal interviene en la estabilización de la estructura terciaria de los ácidos nucleicos y de algunas proteínas. También es capaz de incrementar la actividad de ciertas enzimas o de satisfacer los requerimientos de un metal cofactor (como el caso de la fosfoglucomutasa).

El papel más importante de Cr(III) lo realiza al formar parte de la molécula que constituye el "factor de tolerancia a la glucosa" (FTG) Desde el punto de vista nutricional, se considera a éste, complejo esencial para los mamíferos y se ha convertido en inquietud de distintos investigadores.

Se ha observado que el cromo y la insulina actúan conjuntamente influyendo sobre diversas funciones biológicas tales como la incorporación de los aminoácidos a las proteínas presentes en los alimentos.

En estudios de obstetricia relacionados con el cromo, encuentran que el cromo inorgánico es incapaz de cruzar la placenta en cantidades significativas, mientras que el cromo en forma de FTG es rápidamente transportado para concentrarse en el hígado del feto Las concentraciones de cromo en el pelo de niños recién nacidos son mayores que las que se detectan en el pelo de la madre (974 contra 382 ng/g

respectivamente) lo que sugiere que los fetos extraen el cromo de fuentes maternas (Rosas I. A, 1984).

2.1.4 Contaminación y Legislación del Cromo

Contaminación del aire por cromo

La contaminación del aire por cromo y sus componentes proviene, principalmente, de los procesos industriales y del uso de ciertos productos. El 57% de la cromita ($FeOCr_2O_3$) es utilizada en las industrias metalúrgicas y el 30% en las productoras de materiales refractarios y el 13% en las químicas.

1) Industria metalúrgica

La materia prima es el mineral cromita y está destinado a la producción de aleaciones con las que se obtiene gran variedad de aceros. Más del 60% del cromo es utilizado en la obtención de acero inoxidable. Los compuestos de cromo emitidos a la atmósfera por esta industria se presentan en los estados III o cero.

2) Industria productora de materiales refractarios

La cromita también es utilizada en la manufactura de material refractario, debido al alto punto de fusión que muestra este metal ($2023\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las emisiones de este tipo de fábrica

contamina con cromo el aire de las zonas circunvecinas.

Existe información acerca de la distribución del cromo que asocia a partículas de 0.22 a 0.28 μm en las áreas de trabajo de estas fábricas.

3) Industria química

Los cromatos y dicromatos de sodio son obtenidos directamente de la cromita y constituyen la materia prima para la producción de otros compuestos de importancia en la industria química.

El proceso básico para la elaboración de cromatos es el mismo en todas las fábricas y consiste en la calcinación de la cromita previamente molida con carbonato de sodio o con carbonato y cal viva.



Se forma el cromato de sodio que es soluble en agua y convertido por el acidulación a dicromato de sodio cristalino (fig.2).

Los cromatos son usados para la oxidación de materiales orgánicos durante la producción de pigmentos, sacarinas, ácido benzoico, fibras sintéticas etc.. Las propiedades oxidantes de los cromatos han determinado su amplio uso como

agentes limpiadores y en reacciones inorgánicas.

Las evaluaciones de cromo del polvo de atmósferas intramuros indican que existen alrededor de $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en muestras de aire de salidas de extractores se han encontrado hasta $148,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de cromatos.

En las cromadoras, el ácido crómico utilizado puede ser fácilmente liberado a la atmósfera, mediante las burbujas que salen de la solución electrolítica, en forma de aerosol.

El empleo de productos que contienen cromo pueden contaminar el aire en diversas formas entre las más importantes y las más comunmente utilizadas están; fungicidas, conservadores de madera y papel, inhibidores de corrosión, gasolina (como antidetonante, principalmente en aviación), asbestos y cementos, etc.

Contaminación del suelo por cromo

Los residuos sólidos que contienen cromo son ubicados en los suelos, ya sea mediante el depósito seco o bien por la práctica agrícola de la fertilización.

En ocasiones grandes cantidades de escoria conteniendo 2 a 6% de Cr proveniente de la producción de ferrocromo o de cromo metálico, son colocadas en el suelo, la forma en que se encuentra el cromo (Cr_2O_3) no está disponible para su

incorporación a las plantas y a los microorganismos.

Los desechos de la manufactura de cromatos contienen considerables cantidades de Cr(VI) lo que ha causado graves problemas de contaminación en el suelo.

Contaminación del agua por cromo

La contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por cromo es debida a las descargas por parte de las industrias que utilizan durante sus procesos diferentes compuestos de cromo. Entre las industrias más importantes están; las de electrodeposición, tenerías, tinturas, textiles, torres de enfriamiento, etc.

En EUA, los efluentes de estas fábricas descargan altas concentraciones de cromo a los sistemas acuáticos y éstas emisiones no han sido controladas.

Las termoeléctricas requieren de grandes volúmenes de agua 37,853 l/min aprox. las cuales se mantienen recirculando, de este proceso resulta una descarga con un flujo de 378 l/min cuyo contenido de cromo Cr(VI) vá de 30 a 35 ppm.

Las tenerías también contribuyen en gran medida a la contaminación del agua debido a que su efluente contiene alto porcentaje de Cr(III) .

Durante la explotación de los pozos petroleros se utilizan de 2 a 5×10^3 ppm Cr(VI) para reducir la corrosión del material utilizado durante el dragado, trayendo como consecuencia la contaminación de aguas subterráneas (Rosas I. A. 1984).

Ocupaciones con exposición potencial al cromo

Ocupaciones con exposición alta

Cromadores

Trabajadores de cromatos

Trabajadores de cromo

Terminadores de cuero

Curtidores

Ocupaciones con exposición mediana

Trabajadores de alumbre de cromo

Electro galvanizadores

Fotograbadores

Fotógrafos

Procesadores de pieles

Fabricantes de pigmentos

Fabricantes de productos químicos fotográficos

Ocupaciones con exposición baja

Fabricantes de aleaciones

Trabajadores de aleaciones de cromo

Trabajadores de cemento

Trabajadores de construcción (cemento)
Fabricantes de colorantes
Fabricantes de colorantes para madera
Fabricantes de colores
Fabricantes de colores secos
Fabricantes de fuegos de artificio
Trabajadores de inhibidores de corrosión
Trabajadores de inhibidores de oxidación
Joyeros
Trabajadores de laboratorios químicos
Perforadores de pozos de petróleo
Fabricantes de pinturas
Trabajadores de pirotecnia
Empaquetadores de vidrio
Fabricantes de vidrio
Fabricantes de vidrios coloreados (Galvão, L.A. 1987)

Toxicidad y límites de exposición ocupacional ambiental y de tolerancia biológica.

Toxicidad

La vía más rápida de ingreso del cromo al organismo es la vía respiratoria.

El 50% aproximadamente del cromo inhalado se absorbe

dependiendo del tamaño de la partícula, de la solubilidad y de la forma química. Los compuestos hexavalentes son más rápidamente absorbidos en el pulmón que los trivalentes. La absorción por vía digestiva es ineficaz y no alcanza más del 6% de lo ingerido. Gran parte del cromo inhalado queda depositado en el pulmón.

La presencia de compuestos orgánicos en el organismo humano tiene un papel muy importante en numerosas reacciones enzimáticas se requiere 1 μg de cromo absorbible (Cr^{+3}) para mantener normal el metabolismo de la glucosa y de los lípidos.

El aspecto clínico de la intoxicación por cromo tiene su mayor importancia en las exposiciones ocupacionales causadas por el contacto directo de los compuestos de cromo con la piel, por la inhalación y por la ingestión.

Contacto

La piel y las mucosas oculares y nasofaríngeas desarrollan proceso irritativo crónicos intensivos ante el contacto prolongado de cromo trivalente o hexavalente.

Inhalación

La inhalación de polvos de cromo hexavalente afecta al septo nasal y provoca laringitis, bronquitis crónicas, fibrosis pulmonar y cáncer pulmonar.

Ingestión

La ingestión de cromo hexavalente puede producir irritación gastrointestinal, úlcera gastroduodenal, hepatitis y nefritis.

Límites ocupacionales.

El establecimiento de un contenido límite de cromo en el aire de los ambientes de trabajo no implica que con concentraciones por debajo de este valor no se produzcan efectos adversos en el personal expuesto sino que dicho valor debe considerarse como guía o referencia para proteger a los trabajadores.

Aun cuando se han establecido límites de exposición para la presencia del cromo en el ambiente, las diferentes formas de presentación química pueden hacer variar el riesgo efectivo para la salud que representa una exposición. Existen formas relativamente poco tóxicas como son los compuestos insolubles y los trivalentes.

Para cromo y sus sales solubles: (el significado de las siglas se presenta al final del párrafo).

TWA = 0.5 mg/m³ (OSHA)
TWA = 0.025 mg/m³ (NIOSH)
C = 0.050 mg/m³ (para cromo hexavalente no carcinogénico, tales como monocromatos y dicromatos de hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y amonio, y óxido de cromo (VI) (NIOSH).
C = 1 ug/m³ (para cromo hexavalente carcinogénico) (NIOSH).
STEL = 0.05 mg/m³ (ACGIH).

Para cromo metálico y sus sales insolubles:

TWA = 1 mg/m³ (OSHA)

SIGLAS

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA).

C: Sigla del término en inglés Ceiling, es un valor que nunca debe de ser sobrepasado durante la jornada de trabajo, este valor se utiliza para compuestos particularmente tóxicos o que tienen efectos carcinogénicos, teratogénicos o mutagénicos.

LTB: Límite de tolerancia biológica.

NIOSH National Institute for Occupational Safety and Health (USA)

OMS: Organización Mundial de la Salud.

OSHA: Occupational Safety and Health Administration (Labor Department, USA)

STEL: Short Term Exposure Limit (Valor de exposición corta)

TWA: Time Weighted Average (Valor promediado en el tiempo)

2.2 Procesos para el tratamiento del cromo hexavalente.

2.1.1 Reducción química

El tratamiento del cromo hexavalente por reducción consiste en bajar el pH del residuo a 3 o menos con ácido sulfúrico y convertir el cromo hexavalente a trivalente mediante una reducción química utilizando compuestos tales como dióxido de azufre, bisulfito, metabisulfito o hidrosulfito de sodio o sulfato ferroso. El cromo trivalente es removido por precipitación con cal (CaO).

La reducción de cromo hexavalente a trivalente no es 100% efectiva y la cantidad de cromo hexavalente no reducido depende del tiempo de reacción, del pH de la mezcla y de la concentración y tipo del compuesto reductor empleado. La interdependencia de algunas de estas variables se muestra en la Fig. 2b.

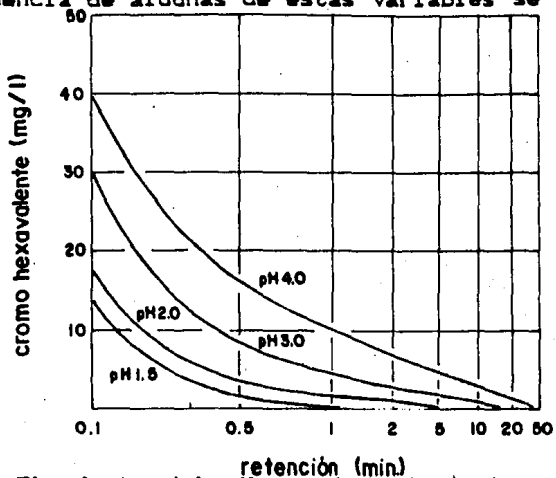


Fig. 2b. El efecto del pH en el tratamiento y tiempo de conversión de cromo hexavalente a trivalente (Beever, M. 1972).

Reducción con dióxido de azufre.

El dióxido de azufre es el agente reductor más usado en el tratamiento de residuos de cromo por ser relativamente barato (Stone E.H. 1972)

Shink, C.A. (1968) presenta el tratamiento de efluentes residuales contaminados con 40 mg/L de ácido crómico o con 1 mg/L de cromo hexavalente. Para estos casos se requiere un pH de 2.5 y tiempos de reacción entre 20 y 30 minutos.

Hansen, N.A. (1959) trató efluentes con 1300 mg/L de Cr^{+6} ajustando el pH a 2 con ácido sulfúrico y dejando 90 minutos para que la reacción se lleve a cabo.

Teer, E. (1972) estimó que el costo de operación para efluentes con niveles de cromato de 2.3 a 1.5 mg/L fué de 0.89 dólares/1000 galones de agua tratada.

Lacy, W. (1968) informa que el dióxido de azufre imparte una demanda de oxígeno al efluente residual cuando se pasa aire a través de él.

Beevers, M. (1972) calcula que la cantidad de dióxido de azufre requerido para la conversión de cromo hexavalente a cromo trivalente es de 2 lb/lb de cromo hexavalente.

Bisulfito de sodio

Efluentes con concentraciones de 140 mg/L de cromo hexavalente fueron tratados por Avrutskii, P. (1969) con bisulfito de sodio como agente reductor.

Martín, J. (1973) maneja la reducción en dos etapas; en la primera etapa se usa bisulfito de sodio o metabisulfito de sodio (también se puede usar dióxido de azufre.) Es seguida

por una segunda etapa de reducción con hidrazina combinada con sosa para precipitar hidróxido crómico.

En la primera etapa se usa bisulfito a un pH entre 2.5 y 4.5 y concentración de bisulfito de 1000 a 2500 mg/L. La concentración de hidrazina en la segunda etapa debe ser de 50 - 200 mg/L y sosa para lograr un pH entre 7 y 8.5

Metabisulfito de sodio

El empleo de metabisulfito de sodio como agente reductor ha sido usado en muchas plantas de tratamiento y se ha logrado reducir el nivel de cromo inicial de 31.4 mg/L a concentraciones menores de 0.5 mg/L.

Werner, H. (1972) llevó a cabo la reducción a un pH de 2, obtenido con la adición de ácido sulfúrico. La cantidad utilizada de metabisulfito de sodio fué de 4.2 lb/lb Cr. Según Mac Dougall, H. (1954) esa cantidad representa un 75% de exceso sobre la cantidad teórica requerida.

Después del tratamiento se obtienen niveles de cromo hexavalente entre 0.025 y 0.050 mg/L.

Hidrosulfito de sodio

El hidrosulfito de sodio también se utiliza para la reducción del cromato, sin embargo su manejo es complicado ya que se descompone en contacto con el aire. Martín, J. (1973) informa que para uso práctico no se utilice el hidrosulfito de sodio y recomienda que se sustituya por el uso de bisulfito-hidrazina.

Sulfato ferroso

Donovan, E. (1970), Heynike, J. (1969) y Stoner, L. (1971) recomiendan el uso del sulfato ferroso como agente reductor para cromato.

Germain, J. (1968) informa que el sulfato ferroso tiene la ventaja de ser efectivo independiente del pH. Sin embargo, Bennett, J. (1972) establece que la reducción con sulfato ferroso se lleva a cabo en 30 minutos a un pH entre 2 y 3 y que a pH entre 4 y 10 requiere una hora. El uso de sulfato ferroso produce mayor cantidad de lodos que cuando se usa el dióxido de azufre o bisulfitos.

Yuronis, D. (1968) estima que el costo del tratamiento completo de residuos de cromato por reducción incluyendo el ajuste de pH, la reducción, neutralización y remoción de

chromo trivalente oscila entre 55 y 100 dólares/día y que estos rangos dependen del costo del agua municipal. Las bases de estos costos es el tratamiento de un flujo residual de 100 gpm con 120 mg/L de chromo.

2.2.2 Otros procesos

Proceso de precipitación

El ión cromato forma sales insolubles con el bario, la plata y el plomo. El bario y la plata son muy caros como para aplicarlos en el tratamiento de residuos.

Utilizar el plomo no es recomendable desde el punto de vista de impacto al ambiente ya que el cromato de plomo puede bajo un cambio de condiciones de pH (aumento fuerte de la acidez) disolverse y en caso de suceder este fenómeno serían dos contaminantes disponibles muy peligrosos para el ambiente.

Proceso de intercambio iónico

Esta técnica ha aumentado sus aplicaciones en los últimos años y es muy usada en la industria metalúrgica para purificación y recuperación de las soluciones del proceso.

Este método se aplica a soluciones con concentraciones relativamente bajas de cromato.

2.3 Estudios anteriores

Con el objeto de evaluar la magnitud del problema la Dirección General de Residuos Sólidos de la SEDUE solicitó en 1984 a la UNAM por medio del Instituto de Geografía y de la Facultad de Química la realización de un proyecto de evaluación con el fin de proponer soluciones al problema de la contaminación por cromo en la zona.

El proyecto con la UNAM se planteó de manera interdisciplinaria de la siguiente manera:

- 1) La primera parte consistió en evaluar la magnitud de la contaminación por cromatos en la zona y el proyecto se denominó "Monitoreo y Evaluación del Cementerio Industrial de Cromatos, 1era. Etapa".
- 2) En la segunda parte se caracterizaron los residuos confinados en el cementerio industrial y se propusieron soluciones viables al problema. El proyecto se llamó "Monitoreo y Evaluación del Confinamiento Industrial 2da. Etapa"
- 3) La tercera etapa del proyecto consistió en llevar a cabo pruebas de laboratorio para definir el tratamiento químico de los residuos confinados y diseñar una planta piloto

con el objeto de desarrollar la ingeniería de una planta de tratamiento de los residuos a escala industrial. El proyecto se denominó "Proyecto Ejecutivo para la Estabilización de los Residuos de Cromatos de México en Tultitlán Estado de México".

Este trabajo forma parte de la tercera etapa del proyecto.

2.4 Resultados de la primera y segunda etapa del proyecto

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE LA PRIMERA ETAPA DEL PROYECTO

- Contaminación del suelo

El área afectada por el relleno con los residuos de Cromatos de México, S.A. no rebasa las 35 hectáreas. Se estima que los residuos contenidos en el confinamiento son 75,000 toneladas (Gutiérrez, et. al. 1985).

No hay evidencias de desplazamientos laterales ni a estratos inferiores del cromo, sin embargo, como una consecuencia de la evaporación del agua causada por la alternancia de estaciones seca y húmeda, el cromo soluble viaja hacia la superficie de donde puede ser transportado a la atmósfera por el viento y producir daños a la salud de los habitantes.

animales y plantas, además puede causar problemas en las construcciones (Gutiérrez, et. al. 1985).

- Contaminación del agua

El cromo está viajando lentamente a los estratos más profundos debido a que el suelo contiene amorfos y arcillas. Mientras se mantengan las condiciones actuales de explotación de los mantos acuíferos, la probabilidad de que el cromo viaje a mantos más profundos es baja. (Gutiérrez, et. al. 1985.)

El confinamiento in-situ fué una solución acertada, los problemas se deben a que no se tomó en cuenta la composición ni el comportamiento químico del residuo, ni se aisló de la humedad y del subsuelo ya que el confinamiento no cuenta con un colector de lixiviados.

Con base en la información se propone un ciclo para el cromo que fué depositado en el confinamiento (ver Fig. 2c) (Gutiérrez, et. al. 1985).

La hipótesis que se plantea indica que el cromo está localizado preferentemente en el confinamiento y en los primeros 50 metros de material arcilloso del subsuelo; que está desplazándose hacia pozos vecinos con alto gasto.

Se estima que los pozos de la CFE están succionando 5 toneladas de cromo al año. (Gutiérrez et. al. 1995).

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE LA SEGUNDA ETAPA DEL PROYECTO.

- Caracterización de los desechos confinados.

Villalobos, P.M. (1987) presenta con detalle la caracterización de los desechos confinados. Después de realizar un diseño estadístico para llevar a cabo el muestreo del confinamiento de la planta de Cromatos de México, y dada la incosteabilidad del mismo, se decidió realizar un muestreo preliminar a juicio. Se muestrearon sitios de fácil acceso y que estuvieran distribuidos en las dos zonas del confinamiento (parte alta y baja).

Las muestras analizadas fueron 15 y pertenecen a 8 puntos del muestreo (ver tabla 2a y figura 2d). Adicionalmente se tomó una muestra de los "pellets" utilizados en el proceso de producción de cromatos y de un suelo de la zona en estudio no contaminado con cromo.

Con base en los resultados cualitativos de fluorescencia de rayos X se decidió realizar un análisis cuantitativo por triplicado de sodio, potasio, cromo, aluminio, calcio,

magnesio, hierro, manganeso y níquel.

Todos los resultados de análisis del sólido están expresados en base seca y se resumen en la tabla 2b.

Los valores de pH y conductividad eléctrica son los de la solución obtenida al disolver el sólido en 5 partes de agua.

De acuerdo con un análisis de la tabla 2 se pueden distinguir dos tipos representativos de muestras:

Tipo A: Este material presenta reacción básica (pH > 8), alta conductividad eléctrica, concentración alta de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cromato de sodio (Na_2CrO_4), baja concentración de Cl^- , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ti^{+4} , Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Cr^{+3} .

Tipo B: Este material presenta reacción básica (pH 9) baja conductividad eléctrica, concentración alta de Cr^{+3} , Al^{+3} , Si^{+4} , Fe^{+3} , Ti^{+4} , Ca^{+2} y Co^{+2} . Baja concentración de sulfato de sodio Cl^- , Cr^{+6} , P^{+5} , Mg^{+2} y N_t .

Las muestras de tipo A pertenecen a la parte alta del confinamiento y las de tipo B a la zona baja.

FUENTES EXTRATERRESTRES

$3 \times 10^8 \text{ g/año}$

ATMÓSFERA
 $5 \times 10^9 \text{ g/año}$

PRECIPITACIÓN
CONTINENTAL
 $6 \times 10^{11} \text{ g/año}$

SUELO

$9.1 \times 10^{10} \text{ g/año}$

PLANTAS
 $4.6 \times 10^{11} \text{ g}$

ANIMALES
 $3 \times 10^8 \text{ g}$

PRECIPITACIÓN
AL OCEANO
 $1.5 \times 10^{12} \text{ g/año}$

OCEANO
 $1.7 \times 10^{14} \text{ g}$

$3.9 \times 10^9 \text{ g/año}$

BIOTA
 $2.2 \times 10^{10} \text{ g}$

$3.9 \times 10^{11} \text{ g/año}$

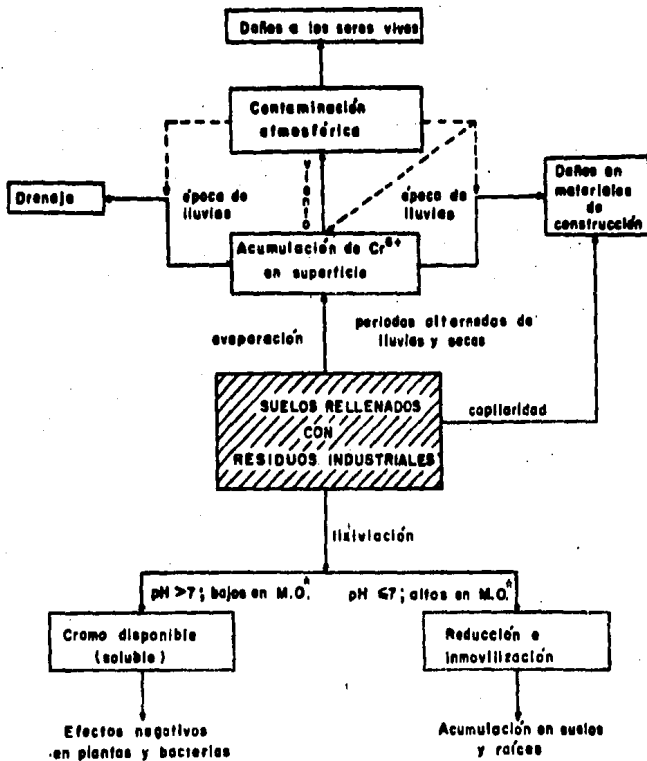
SEDIMENTOS
DEPOSITADOS

Fig 2a CICLO BIOGEOQUÍMICO DE CROMO
(National Research Council, Canadá, 1976).

TABLA 20 PROMEDIOS DE LOS RESULTADOS GENERALES DE LOS ANALISIS REALIZADOS

EN LAS MUESTRAS DEL CONFINAMIENTO

No.	POZO	PROF. (m)	CO ₃ ²⁻	pH (CaCl ₂) 1:5	CONDUCT. -1 -1 mΩ cm 1:5	Na ⁺ soluble %	K ⁺ soluble %	Ca ²⁺ (ppm) soluble	Mg ²⁺ (ppm) soluble	Cr H ₂ O (ppm)	Cr acet (ppm)	Cr acet (ppm)	Cr TOTAL (ppm)	Ca TOTAL %	Mg TOTAL %	Al TOTAL %	Fe TOTAL %	Mn TOTAL (ppm)	Ni TOTAL (ppm)
1	I	0.4	no	8.65	73.0	17.10	25.3	97	14.3	5000	4080	4080	6700	0.01	0.01	2.70	0.05	n.d.	n.d.
2	I	0.6	no	7.54	95.1	24.20	83.6	200	34	5900	-	-	6000	0.03	0.03	0.75	0.20	33	n.d.
3	I	1.0	no	8.34	84.8	19.30	187.0	340	182	3800	3400	3400	3800	0.09	0.14	3.40	0.72	136	n.d.
4	II	1.5	no	8.75	59.1	13.20	204.0	250	14.9	8300	10,000	10,000	-	0.06	0.07	11.82	0.27	49	n.d.
5	II	2.0	no	8.23	79.1	18.20	29.7	130	10.9	7900	7200	7200	9600	0.02	0.01	0.47	0.02	n.d.	n.d.
6	III	0.5	no	8.98	89.0	25.90	71.0	286	27.0	5700	4740	4740	7000	0.10	0.02	0.47	0.10	n.d.	n.d.
7	III	1.0	no	7.75	130.8	27.50	82	190	30.0	10,100	14,300	14,300	-	0.04	0.01	0.46	0.04	n.d.	n.d.
8	IV	0.2	si	9.28	42.0	7.32	286	560	84	2640	2400	2400	16800	6.6	2.67	4.4	6.38	642	370
9	V	0.2	si	8.66	1.5	0.07	74.3	1870	7.4	825	810	810	14200	7.82	2.42	13.40	5.33	672	360
10	V	0.5	si	9.17	2.1	0.22	45.1	790	1.54	825	700	700	11000	10.40	3.14	25.90	6.23	644	340
11	V	1.0	si	9.18	2.9	0.27	28.1	1540	2.31	960	920	920	13700	8.11	2.78	16.35	5.70	560	350
12	V	1.5	si	9.27	2.4	0.26	30.8	1500	3.15	1050	730	730	16200	11.04	3.76	13.50	9.18	970	460
13	VI	1.0	si	9.89	30.8	5.34	380	1140	12.1	16200	15000	15000	16750	2.40	0.8	14.89	2.53	298	n.d.
14	VII	0.5	si	8.96	1.4	0.27	64.4	1670	9.02	1760	1750	1750	25400	11.24	4.31	8.09	9.7	1210	570
15	VIII	1.0	si	8.06	1.8	0.24	253	2200	88	680	650	650	2000	0.6	0.87	7.18	3.34	602	n.d.
16	pel.	sup.	si	-	-	-	-	10300	6.2	1980	-	-	37300	7.03	4.38	4.91	20.34	1100	1070
17	sue.	0.8	si	7.90	0.2	0.10	95.2	130	47	n.d.	-	-	80.5	0.20	0.06	-	3.29	478	n.d.



*M.O. = materia orgánica

Fig. 2c. Ciclo del cromo depositado en suelos (Gutiérrez *et al* 1986)

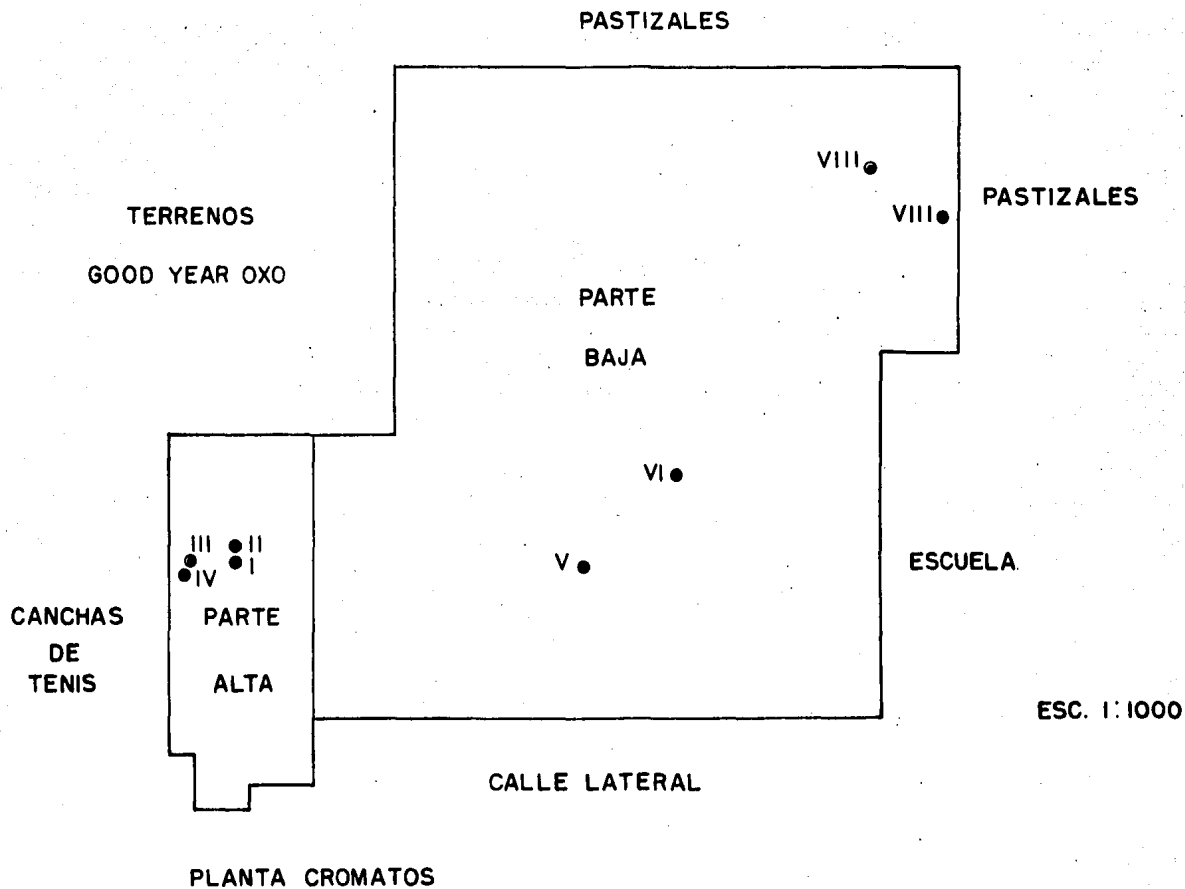


Fig 26 Localización de los pozos muestreados en el confinamiento.

CAPITULO 3. ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA EL TRATAMIENTO QUIMICO DE LOS DESECHOS

3.1) Selección del proceso

Dada la crisis por la que atraviesa el País, la implantación de la solución definitiva al problema de contaminación causado por la planta productora de cromatos, depende en gran medida del costo de la tecnología seleccionada. Por lo que en primer término se buscó implementar una buena solución que fuera económica.

Se analizó la información sobre soluciones a este tipo de problema y con base en ella, se plantearon las siguientes alternativas:

1. El establecimiento de una planta para la obtención de cromatos e hidróxido de aluminio, a partir de los residuos.
2. La reconstrucción del confinamiento actual, con el fin de evitar la entrada de agua y la percolación de los lixiviados.
3. La reducción química de material, utilizando aguas residuales municipales.
4. La reducción química utilizando el SO_2 producido por la termoeléctrica Jorge Luque.

5. La reducción química utilizando el efluente ácido residual procedente del decapado de la varilla de hierro de Altos Hornos de México, S. A.

Respecto a cada alternativa de solución se puede decir lo siguiente:

Alternativa 1

El establecimiento de una planta para producción de cromatos y sales de aluminio, no es aplicable desde un punto de vista económico, ya que el material no contiene la concentración mínima de cromo y aluminio necesaria para que la planta sea rentable (Tristán, L.A. 1984).

Alternativa 2

La remodelación resulta la más sencilla de aplicar a corto plazo, pero presenta muchos problemas a largo plazo. Es decir, para que el confinamiento funcione se requiere impermeabilizar perfectamente la capa superior y establecer un sistema de recolección de lixiviados. Ambos procesos requieren de un alto grado de mantenimiento, lo cual la hace inadecuada.

Las alternativas 3, 4 y 5 son muy parecidas, pues en todos los casos se trata de una reducción química del cromato, ya sea con residuos domésticos o industriales. Sin embargo, los agentes químicos son diferentes, y por lo tanto el tratamiento de los residuos confinados con cada uno de ellos no es el mismo.

Alternativa 3

Las aguas residuales municipales de la zona son de origen doméstico e industrial, por lo tanto su manejo es muy difícil y peligroso, razón por lo que esta solución fué desechada.

Alternativa 4

El uso del SO_2 , procedente de la termoeléctrica, resultaba atractiva ya que, en caso de utilizarlo, se podría coadyuvar a disminuir los niveles de ese gas en la atmósfera de la Ciudad de México, sin embargo su uso presentaba varios problemas entre ellos:

- El costo del proceso aumentaba, pues el manejo de fases gaseosas y líquidas es complejo.
- Se puede en el futuro carecer de la fuente de SO_2 pues la Comisión Federal de Electricidad, junto con Petróleos Mexicanos, han planeado cambiar el tipo de combustible que actualmente utiliza la termoeléctrica para disminuir

drásticamente la contaminación atmosférica por SO_2 , debido a la presión de las autoridades y sociedad civil.

- Se requeriría comprar el ácido y la base, reactivos esenciales para el proceso, ya que el ácido sulfuroso ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) no es suficientemente fuerte para acidificar el residuo del confinamiento.

Alternativa 5.

Finalmente se analizó la última alternativa que se refiere a la posibilidad de utilizar el ácido residual de Altos Hornos de México (AHMSA) que resulta del proceso de decapado de la varilla de hierro, pues contiene principalmente ácido sulfúrico y hierro II, ambos reactivos esenciales para la reducción del cromato.

De todas las alternativas analizadas, se consideró que esta solución era la óptima, ya que el modelo tecnológico conforma un prototipo de proceso barato y que no deteriora el ambiente.

El proceso de estabilización química del material confinado comprende las operaciones siguientes: (ver Fig. 3a)

- Molienda
- Disolución
- Reducción Química
- Precipitación
- Filtración
- Cristalización

3.2 Metodología del tratamiento

El muestreo se efectuó al azar, en los sitios de fácil acceso, el 3 de febrero de 1988. En la tabla 3a y figura 3b se indica la localización de los puntos muestreados.

De las 5 muestras elegidas, dos provienen de la parte alta del confinamiento (desecho tipo A) y las otras tres pertenecen a la parte baja (desecho tipo B).

El trabajo experimental fue planeado para determinar los siguientes parámetros:

- a) Tamaño de partícula
- b) Relación sólido-agua para la disolución
- c) Tiempo de agitación
- d) Cantidad de ácido AHMSA para la reducción química
- e) Tiempo de retención
- f) pH óptimo para la precipitación
- g) Velocidad de sedimentación

- h) Tiempo de filtración
- i) Cristalización del sulfato de sodio

Las pruebas de laboratorio se efectuaron en el siguiente orden:

- 1) Tratamiento químico para la estabilización de los desechos.
 - 2) Obtención de los parámetros para el diseño de la planta piloto, incisos a, g, h, i.
- 1) El tratamiento químico para la estabilización de los desechos consistió en llevar a cabo pruebas de laboratorio para:
- Determinar la cantidad de agua mínima para disolver el sólido a tratar.
 - Determinar el tiempo de agitación para lograr la disolución.
 - Encontrar una técnica para calcular el ácido AHMSA necesario para llevar a cabo la reducción química del cromo hexavalente.
 - Determinar el tiempo en el que se lleva a cabo la reacción (tiempo de retención).
 - Determinar el pH óptimo para precipitar el cromo trivalente así como los demás metales, utilizando óxido de calcio (CaO).

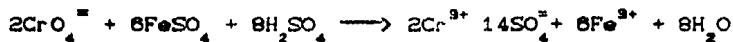
2) Los parámetros para el diseño de la planta piloto fueron determinados en muestras de 25 kg y las pruebas de laboratorio sirvieron para:

- Determinar el tamaño de partícula mediante la molienda realizada en molino de discos y molino de bolas.
- Determinar la velocidad de sedimentación, así como el tiempo promedio.
- Determinar el tiempo de filtración.
- Diseñar el tipo de evaporador.

3.3 Reacciones químicas principales del tratamiento

La estabilización comprende la reducción química del cromo hexavalente seguida de una precipitación con óxido de calcio.

La reacción de reducción con el efluente ácido de AHMSA es:



cromo hexavalente efluente AHMSA cromotriivalente

Para el proceso de reducción química son factores importantes, el tamaño de partícula del sólido a tratar, la relación sólido-agua, el tiempo de agitación, la concentración del agente reductor, el pH y el tiempo de retención.

Tabla 3b. Características del Efluente Acido AHMSA

Densidad	1.2 g/cm ³
Viscosidad	2 c.p.s.
Olor	H ₂ SO ₄
Color	azul verde
Temperatura	31 °C
pH	0.5
Conductividad eléctrica	241 m Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Gasto mínimo	130 litros/segundo
Gasto máximo	608 litros/segundo
Sólidos suspendidos	no tiene
Aceites y grasas	no tiene
Composición química	2500 mg/l de Fe ⁺² , 970 mg/l Fe ⁺³

3.5 Características Físicas y Químicas de las Muestras

En la tabla 3c se presentan algunas características físicas de estas muestras. El tamaño original del sólido a tratar varía desde polvo fino hasta terrones y rocas.

Tabla 3c Características físicas de las muestras

muestra NO.	color	olor	dureza mohe	densidad aparente g/cm ³
5	am	--	2	0.70
8	am	--	2	0.75
12	cafe g	--	5	0.98
13	cafe	--	3	0.90
15	am	azufre	2	0.83

Tabla 3d Composición química de las muestras

muestra No.	Cr tot ppm	Cr(III) ppm	Cr(VI) ppm	Al tot %	Fe tot %	Na ⁺ sol %	Ca tot %	Mg tot %
5	9800	1700	7900	0.5	0.02	18.20	0.02	0.01
8	16800	14160	2640	4.4	6.40	7.30	6.60	2.70
12	16200	15150	1050	13.5	9.20	0.30	11.00	3.70
13	16750	550	16200	14.9	2.50	5.30	2.40	0.80
15	2000	1320	680	7.2	3.30	0.20	0.60	0.70

Villalobos, P.M. (1987)

3.6 Pruebas de molienda y análisis granulométrico

El tamaño de partícula de las muestras varió desde polvo hasta terrones por lo que se debe efectuar una molienda previa al tratamiento. El diámetro promedio del material antes de molerse es de 25.1 mm, las muestras se secaron al aire en cajas de cartón antes de molerse.

La molienda se llevó a cabo en un molino de discos tipo pulverizador. Los parámetros utilizados fueron los siguientes:

- Separación de discos 35 mm
- Masa de la muestra molida 6 kg
- Tiempo empleado para moler 8 min.

Se practicó un análisis granulométrico al polvo tomando muestras de 60 g. El muestreo se realizó al azar después de llevar a cabo la molienda.

Los tamices empleados siguen la clasificación Tyler. Los tiempos de tamización fueron de 12 min. en todos los casos.

El polvo obtenido tuvo las siguientes características:

Tabla 3e Análisis Granulométrico

Método Diferencial	Muestra 4	Mezcla (todas las muestras)
Área por unidad de masa	400 cm ² /g	400 cm ² /g
Número partículas por unidad masa.	1.56 x 10 ⁶	1.80 x 10 ⁶ part/g
Diámetro promedio de part.	0.29 mm	0.30 mm
Método Acumulativo		
Área por unidad de masa.	411 cm ² /g	410 cm ² /g
Número partículas por unidad de masa.	1.8 x 10 ⁶ part/g	2.10 x 10 ⁶ part/g
Diámetro promedio de partícula.	0.29 mm	0.29 mm

Tabla 3f Distribución de tamaños de partículas

malla	Distribución de tamaños		
	apertura (mm)	rechazo muestra 4 (g)	rechazo mezcla (g)
35	0.417	36.95	34.89
48	0.208	6.30	4.7
65	0.208	7.55	5.15
100	0.147	0.5	0.4
150	0.105	3.35	3.55
200	0.074	4.95	5.9

Como se puede apreciar las muestras presentan homogeneidad. La determinación de la densidad aparente se realizó en probeta graduada y después de 10 golpes para las muestras secas.

Resultados de la caracterización

Densidad aparente (Da)

Da = 1.03 g/ml para mtra 4.

Da = 1.08 g/ml para mezcla de muestras.

Humedad (h)

h = 30%

Diam. promedio antes de moler = 25.1 m m

Las pruebas se llevaron a cabo con muestras procesadas molidas en un molino de discos tipo pulverizador dando un material que tiene un diámetro promedio de partícula de 0.3 mm.

Posteriormente se efectuaron pruebas de molienda en un molino de bolas y se obtuvieron partículas cuyo tamaño fué menor a 0.074 mm (todas las partículas pasaron la malla 200 de clasificación Tyler).

El tamaño de partícula de las muestras tratadas en el molino de bolas es menor que el de las muestras tratadas en el molino de discos.

El molino de discos presentó el problema de obtener una pasta en lugar de un polvo.

3.7 Relación sólido-agua para la disolución.

Para determinar la cantidad mínima de agua necesaria, para disolver el desecho sólido, se planearon una serie de experimentos a los que debería dárseles el tratamiento completo (disolución-reducción-precipitación) para tener la información global de la influencia del agua en los resultados al final del tratamiento.

Debido a que algunos autores recomiendan relaciones sólido-agua, 1:10 y 1:5 para extracciones acuosas es decir una parte de sólido y diez partes de agua y una parte de sólido y cinco de agua respectivamente éstas se tomaron como referencia para seleccionar la 1:2 es decir una parte en peso del sólido y dos partes en peso de agua como la más adecuada para el proceso.

Las relaciones sólido-agua que se probaron fueron 1:10, 1:5, 1:2. (Ver Figs. 3c,3d,3e,3f y 3g)

También se efectuaron pruebas tratando al sólido sin agregarle agua (1:0) pero no dió buen resultado.

La idea de utilizar la menor cantidad de agua en la disolución, se debe al costo del proceso ya que al efluente residual se le debe evaporar toda el agua para obtener el sulfato de sodio sólido, es decir al final del proceso se obtienen dos productos sólidos, uno que contiene todos los metales precipitados como hidróxidos y el otro es sulfato de sodio con trazas de cloruros.

3.8 Tiempo de agitación durante la disolución

Se efectuaron pruebas de agitación para la disolución, con agitadores mecánicos a la temperatura ambiente, durante 24h, 2h, 1h, 30 min, 10 min, 5 min, y 1 min. El tamaño promedio de partícula de las muestras fue de 0.15 mm y el tiempo de agitación seleccionado fué de 10 minutos (ver Fig. 3h).

3.9. Medición de parámetros después de la disolución

Después de la molienda, el sólido a tratar se disuelve en dos partes de agua por una de sólido, se agita durante 8 ó 10 minutos aproximadamente y se le mide pH, densidad en g/cm³, la viscosidad en cp y concentración de sólidos en por ciento en volumen. En la tabla 3g se observan dichas mediciones.

Tabla 3g. Mediciones después de la disolución

muestra No.	masa sólido kg	masa H ₂ O kg	pH	viscosidad cp	sólidos % vol.	densidad g/cm ³
1	0.2	0.4	8.8	2.1	13	1.1
2	0.2	0.4	8.7	1.8	12	1.1
3	0.2	0.4	9.3	1.6	20	1.2
4	0.2	0.4	8.0	1.6	23	1.1
5	0.2	0.4	8.8	1.7	15	1.1
mezcla	0.2	0.4	8.6	1.7	20	1.1

Se toma una muestra de 50 ml para cuantificar el ácido residual AHMSA necesario para llevar a cabo la reducción química. Se filtra o centrifuga y el líquido filtrado se titula con el ácido de AHMSA utilizando el bariosulfonato de difenilamina como indicador hasta lograr el vire a verde. De acuerdo con el ácido utilizado se calcula la cantidad necesaria para reducir al cromo hexavalente en el lote.

3.10 Cantidad de efluente ácido AHMSA para la reducción del cromo hexavalente

La cantidad de ácido AHMSA para llevar a cabo la reducción química del Cr^{+6} a Cr^{+3} se calculó de dos maneras 1) estequiométricamente 2) mediante titulación utilizando el bariosulfonato de difenilamina como indicador.

1) Se probó con la relación estequiométrica y no fue suficiente por lo que fue necesario duplicar la relación (ver figs. 3f y 3g)

2) Debido a que el ácido AHMSA es muy variable en concentración de Fe^{+2} así como el lote del sólido a tratar lo es en Cr^{+6} y al cuantificar Fe^{+2} y Cr^{+6} llevaría más tiempo, se decidió determinar la cantidad de ácido AHMSA para la reducción química de la siguiente manera:

- Tomar una muestra de 50 ml del tanque de disolución
- Clarificarla
- Agregar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado
- Agregar 5 ml de bariosulfonato de difenilamina como indicador y titular con el ácido AHMSA hasta que se produzca el viré a verde.

Vol. litros	Vol. litros	Vol. ml	
Acido AHMSA	Tanque de	Acido AHMSA	o
para red.	Reacción	gastado en	— 50
		titulación	o

3.11 Tiempo de retención

El tiempo en que se lleva a cabo la reacción de reducción química varía en función del pH y la concentración de Cr^{+6} , en estos casos es muy baja, el tiempo promedio de reacción es de 10 min (ver gráfica 3i).

3.12 Medición de parámetros después de la reducción química

En la tabla 3h se presentan las mediciones de pH, concentración de sólidos, viscosidad y densidad después de la reducción química del cromo hexavalente contenido en los residuos de las muestras extraídas del confinamiento.

Tabla 3h. Mediciones después de la reducción química

muestra No.	Acido AHMSA ml	pH	sólidos % vol.	viscosidad c p	densidad g/cm ³
1	47	5.2	11	2.1	1.1
2	64	5.3	10	1.8	1.1
3	32	5.7	20	1.8	1.2
4	38	5.0	20	2.0	1.1
5	37	5.6	13	2.0	1.1
mezcla	42	4.6	15	1.9	1.1

Se agrega el ácido residual AHMSA y se agita durante 10 ó 20 minutos que es el tiempo necesario para llevar a cabo la reducción del cromo hexavalente.

3.13 pH óptimo para la precipitación

Según la bibliografía el agente caústico adecuado para el proceso es el óxido de calcio aunque el hidróxido de sodio produce una menor cantidad de lodos, su precio es más alto (ver tabla 3i). Se seleccionó el óxido de calcio por las ventajas que ofrece y se efectuaron pruebas a pH 6, 7, 7.5, 8.5, y 10.5. (ver Figs. 3c,3d,3e,3f y 3g)

El pH óptimo resultó ser 8.5 pues a mayor de 10 el cromo trivalente se redisuelve (ver Fig. 3l)

En las figuras 3c,3d,3e,3f y 3g se presentan los diagramas de bloques de los experimentos y en las tablas 3n, 3o, 3p, 3q, 3r, 3s, 3t y 3u se encuentran los resultados de los experimentos, A,B,C,D, y E.

Tabla 31. Comparación de costos de agentes cáusticos comerciales.

Agente	fórmula química	precio (\$/ton)	factor basicidad
Hidróxido de sodio.	NaOH	50.00	0.887
Carbonato de sodio.	Na ₂ CO ₃	30.00	0.507
Hidróxido de Calcio.	Ca(OH) ₂	12.00	0.710
Dolomita	Ca(OH) ₂ .MgO	12.00	0.912
Oxido de Calcio	CaO	10.00	0.941
Carbonato de Calcio	CaCO ₃	4.00	0.489

El factor basicidad para cada agente indica la efectividad del tratamiento basado en la unidad de costo para CaO.

3.14. Mediciones después de la precipitación

Para efectuar la precipitación fué necesario agregar CaO como agente cáustico para obtener un pH entre 8 y 9 ya que el óptimo para la remoción del cromo trivalente, es 8.5.

En la tabla 3j se presentan medidas de pH, concentración de sólidos en % en volumen, viscosidad y densidad. Estas mediciones se efectuaron 30 minutos después de haber agregado el CaO.

Tabla 3j. Mediciones después de la precipitación química

muestra No.	CaO g	pH	sólidos % vol.	viscosidad c.p.	densidad g/cm ³
1	12	8.5	28	2.5	1.2
2	21	8.5	17	2.0	1.2
3	8	8.7	30	1.8	1.3
4	12	9.0	34	2.2	1.1
5	12	9.0	28	2.2	1.1
mezcla	15	9.0	30	2.1	1.1

3.15 Medición del tiempo de sedimentación

Una probeta de un litro se llena con la muestra tratada (después de la reducción y precipitación) perfectamente mezclada. Se deja reposar permitiendo que los sólidos se asienten y se observa la altura de la interfase sólido-líquido en función del tiempo. En la tabla 3j se presenta esta altura para diferentes tiempos para cada una de las cuatro primeras muestras. En la figura 3 se presentan estos mismos resultados con la altura graficada como altura total menos la altura de la interfase. La pendiente de estas líneas es la velocidad de sedimentación. El tiempo promedio de sedimentación es aquel para el cual ya no se observa un

aumento en la sedimentación de los sólidos. De la figura 3j se observa que el tiempo promedio de sedimentación es de 100 min. Los sólidos sedimentados ocupa en promedio el 45% de la altura total.

Tabla 3k Resultados promedio del tiempo de sedimentación después del proceso de estabilización.

muestra	1		2		3		4	
	tiempo min	altura (cm)	tiempo min	altura (cm)	tiempo min	altura (cm)	tiempo min	altura (cm)
	0.5	42	0	42.5	0	35.5	0	40
	17.4	40	3.8	42.0	3.7	34.0	10.0	38
	28.7	38	15.2	40.0	20.1	28.0	20.0	36
	40.6	36	28.5	38.0	35.8	26.0	30.2	34
	52.0	34	44.2	36.0	43.7	24.0	40.0	32
	63.4	32	60.0	34.0	51.2	22.0	99.5	30
	74.5	30	74.3	32.0	58.7	20.0	59.5	28
	85.2	28	90.7	30.0	66.2	18.0	69.5	26
	95.2	26	102.7	28.0	78.6	16.0	78.5	24
	105.2	24	112.2	26.0	318	13.5	88.0	22
	115.5	22	123.4	24.0			328	20
	125.6	20	150.0	22.8				
	365.0	17	390.0	22.0				

3.16 Pruebas de filtración

Se hicieron experimentos con lotes de 5 kg en un minifiltro prensa a 1.5 kg/cm^2 de presión manométrica. La torta filtrada tuvo 40% de humedad.

Posteriormente se repitieron las pruebas de filtración en lotes de 21.2 y 25 kg en un filtro prensa de 6 placas (28 x 28 x 25) cm^3 y se filtró a 0.4 kg/cm^2 y a 0.8 kg/cm^2 obteniendo en ambos casos una torta con 45% de humedad.

A continuación se presentan algunas características de la torta.

pH	8.7
% humedad	45 %

Se efectuaron análisis de fluorescencia de rayos X a la torta filtrada para determinar cualitativamente los elementos químicos además del cromo.

Los elementos que aparecen en el fluorograma de rayos X en orden decreciente de intensidad relativa son:

Al, Ca, K, Fe, Ti, Sr, Zn y Ni. Es importante hacer notar que la torta no contiene sodio.

3.17 Tratamiento del efluente residual del proceso de estabilización

El efluente residual del proceso contiene sulfato de sodio en concentración variable dependiendo del lote de procedencia según los resultados de los análisis presentados en la tabla 31. Es conveniente hacer notar que este efluente no contiene cromo, hierro ni aluminio.

Tabla 31. Caracterización del efluente residual del proceso de estabilización.

muestra No.	Cr ⁺⁶ ppm	Al ⁺³ ppm	Fe ⁺² ppm	Na ⁺ %	SO ₄ ⁼ % ⁴
1	n. d	n. d	n. d	4.0	9.8
2	n. d	n. d	n. d	4.0	6.7
3	n. d	n. d	n. d	0.8	1.5
4	n. d	n. d	n. d	0.8	1.4
5	n. d	n. d	n. d	5.0	9.6

* n. d = no detectado (el límite de detección es 0.05 ppm)

En el fluorograma de rayos X aparecen en orden decreciente de intensidad relativa el Na, S, y Cl.

En la interpretación del análisis de difracción de rayos X se encuentra Na_2SO_4 .

También a cada muestra del efluente se le determinó sulfato de sodio (Na_2SO_4) y se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 3m. Contenido de sulfato de sodio (% en peso) en el efluente.

muestra No.	% Na_2SO_4 (peso)
1	14.0
2	11.0
3	2.5
4	2.5
5	14.0
mezcla	10.0

* mezcla de las 5 muestras

Como dicho efluente no se puede disponer en el cuerpo receptor debido a que rebasa los límites de tolerancia, de las normas establecidas por la SEDUE fue necesario efectuar pruebas para la remoción del sulfato de sodio.

Para dicha remoción se efectuaron pruebas de evaporación, concentración y cristalización en recipiente enchaquetado con agitación. La muestra que se utilizó fué la mezcla de las 5 muestras, que contiene 10% en peso de Na_2SO_4 . Esta muestra se calentó hasta su punto de ebullición de 94°C a la presión atmosférica de la Ciudad de México.

Se mantuvo la ebullición hasta que el volumen se redujo a la quinta parte, para este estado parte del Na_2SO_4 ya había cristalizado. Se enfrió la solución y se dejó durante dos días expuesto al aire para terminar la evaporación del agua, logrando que el residuo fuese Na_2SO_4 sólido.

Del análisis de la gráfica de solubilidad del Na_2SO_4 figura 3k se observa que el Na_2SO_4 comienza a cristalizar al alcanzar una concentración del 30% en peso a 94°C . La solubilidad disminuye al bajar la temperatura del 29% a 30°C y del 21.9% a 25°C .

Tabla 3n Resultados promedio del experimento A después de la extracción en agua

Muestra No.	pH	romo(VI) ppm	aluminio(III) ppm	hierro(III) ppm	sodio ppm
5	8.2	7700	n. d	n. d	182000
8	9.3	2640	n. d	n. d	71000
12	9.3	1000	n. d	n. d	2600
13	9.8	16200	n. d	n. d	53000
15	8.0	670	n. d	n. d	2300

n. d : no detectado

lim. detección : 0.05 ppm

Tabla 30 Resultados promedio del experimento A, después de la reducción química

muestra No.	pH	romo(VI) ppm	aluminio(III) ppm	hierro(III) ppm	sodio ppm $\times 10^4$	sulfato ppm $\times 10^4$
5	7	n. d	0.7	0.7	18.0	36.20
	8.5	n. d	0.3	0.1	16.0	32.30
	9.5	0.1	0.4	0.1	16.0	32.0
8	7	n. d	0.8	0.1	7.0	14.6
	8.5	n. d	0.4	0.1	7.0	14.3
	9.5	n. d	1.0	0.1	7.1	14.5
12	7	n. d	n. d	n. d	0.26	0.5
	8.5	n. d	n. d	0.1	0.26	0.6
	9.5	n. d	n. d	n. d	0.26	0.6
13	7	n. d	0.4	0.8	5.0	10.3
	8.5	n. d	0.2	n. d	5.3	11.0
	9.5	n. d	0.35	0.1	5.2	11.0
15	7	n. d	0.3	0.1	0.23	0.47
	8.5	n. d	0.1	0.1	0.23	0.50
	9.5	n. d	0.3	0.1	0.23	0.47

n. d : no detectado

lim. detección : 0.05 ppm

ppm $\times 10^4$ = %

Tabla 3p Resultados promedio del experimento B después de la reducción química

muestra No.	pH	Fe(III) ppm	Cr(VI) ppm	Al(III) ppm	Na ⁺ ppm x 10 ⁴	SO ⁴ ppm x 10 ⁴
5	ext. H ₂ O	7000	480	13	18.0	37.1
	7	880	n.d	n.d	18.0	33.0
	8.5	10	n.d	n.d	18.0	32.7
8	ext. H ₂ O	3000	80	55	7.1	14.6
	7	80	n.d	n.d	7.0	14.3
	8.5	0.2	n.d	n.d	7.0	14.3
12	ext. H ₂ O	1090	0.2	n.d	0.28	0.68
	7	330	n.d	n.d	0.25	0.64
	8.5	0.4	0.1	n.d	0.25	0.65
13	ext. H ₂ O	3000	590	48	5.2	10.3
	7	170	n.d	n.d	5.1	10.1
	8.5	0.9	n.d	n.d	5.0	10.0
15	ext. H ₂ O	130	n.d	48	0.23	0.65
	7	20	n.d	n.d	0.22	0.65
	8.5	6.3	n.d	n.d	0.21	0.64

n. d : no detectado

lim. detección : 0.05 ppm

ppm x 10⁴ = %

Tabla 3q Resultados promedio del experimento C después de la reducción

muestra No.	pH	chromo(VI) ppm	aluminio(III) ppm	hierro(III) ppm	sodio ppm $\times 10^4$	sulfato ppm $\times 10^4$
5	6	0.2	1.0	1010	18.2	37.0
	7.5	n.d	1.0	1010	17.0	35.0
	10.5	n.d	1.0	500	17.0	34.7
8	6	0.2	1.0	330	7.1	14.5
	7.5	n.d	1.0	41	7.1	14.6
	10.5	n.d	n.d	40	7.2	15.0
12	6	0.1	n.d	0.7	0.26	0.54
	7.5	n.d	0.2	0.1	0.26	0.53
	10.5	n.d	7.0	0.1	0.26	0.53
13	6	0.1	n.d	50	5.3	10.8
	7.5	n.d	n.d	20	5.3	11.0
	10.5	n.d	n.d	20	5.2	10.0
15	6	0.1	n.d	3.7	0.23	0.43
	7.5	n.d	n.d	n.d	0.23	0.43
	10.5	n.d	n.d	n.d	0.23	0.42

n.d : no detectado
 lím. detección : 0.05

ppm $\times 10^4$ = %

Tabla 3r. Resultados promedio del experimento D después de la reducción química utilizando 1 vez la relación estequiométrica del reductor

muestra No.	chromo(VI) ppm	hierro(III) ppm	aluminio(III) ppm	sodio ppm $\times 10^4$	sulfato ppm $\times 10^4$
5	170	0.1	n. d	18.3	36.8
8	480	0.1	n. d	7.2	14.6
12	280	0.1	2.0	0.28	0.7
13	170	0.1	n. d	5.2	10.8
15	n. d	n. d	n. d	0.22	0.39

n. d : no detectado

lim. detección : 0.05 ppm

ppm $\times 10^4$ = %

Tabla 3s Resultados promedio del experimento D después de la reducción química utilizando 2 veces la relación estequiométrica del reductor

muestra No.	chromo(VI) ppm	hierro(III) ppm	aluminio(III) ppm	sodio ppm $\times 10^4$	sulfatos ppm $\times 10^4$
5	n.d	0.2	n.d	18.1	37.0
8	n.d	0.1	n.d	7.1	14.0
12	n.d	0.1	n.d	0.26	0.60
13	n.d	n.d	n.d	5.25	11.0
15	n.d	n.d	n.d	0.22	0.45

n.d : no detectado

lim. detección : 0.05 ppm

ppm $\times 10^4$ = %

Tabla 3t Resultados promedio del experimento E, después de la reducción química utilizando 1 vez la relación estequiométrica del reductor

muestra No.	chromo(VI) ppm	hierro(III) ppm	aluminio(III) ppm	sodio ppm $\times 10^4$	sulfatos ppm $\times 10^4$
5	160	0.1	n. d	18.0	38.0
8	350	n. d	n. d	7.3	14.6
12	290	n. d	n. d	0.26	0.45
13	200	n. d	n. d	5.3	11.0
15	n. d	n. d	n. d	0.21	0.40

n. d : no detectado

lim. detección : 0.05 ppm

ppm $\times 10^4$ = %

Tabla 3u Resultados promedio del experimento E después de la reducción química, utilizando 2 veces la relación estequiométrica del reductor

muestra No.	romo(VI) ppm	hierro(III) ppm	aluminio(III) ppm	sodio ppm $\times 10^4$	sulfatos ppm $\times 10^4$
5	n. d	0.2	n. d	18.5	37.4
8	n. d	n. d	n. d	7.3	15.0
12	n. d	0.1	n. d	0.26	0.61
13	n. d	n. d	n. d	5.2	10.6
15	n. d	n. d	n. d	0.21	0.43

n. d : no detectado

lim. detección : 0.05 ppm

ppm $\times 10^4 = \%$

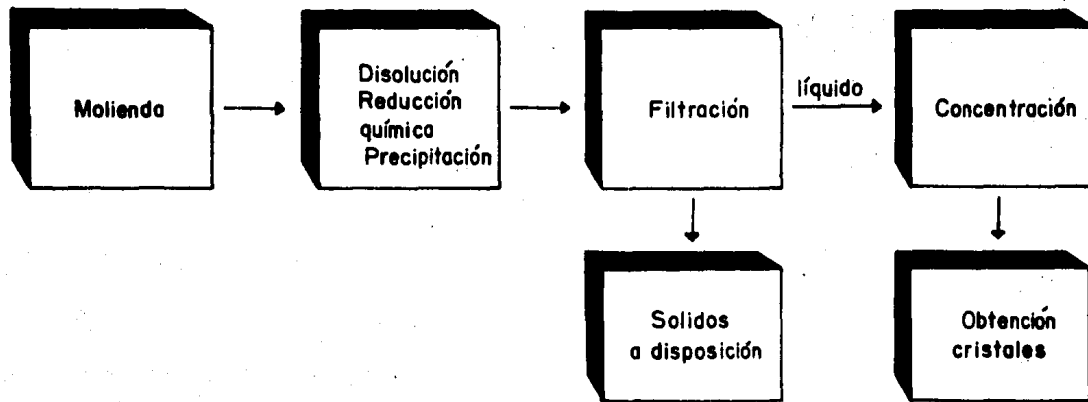
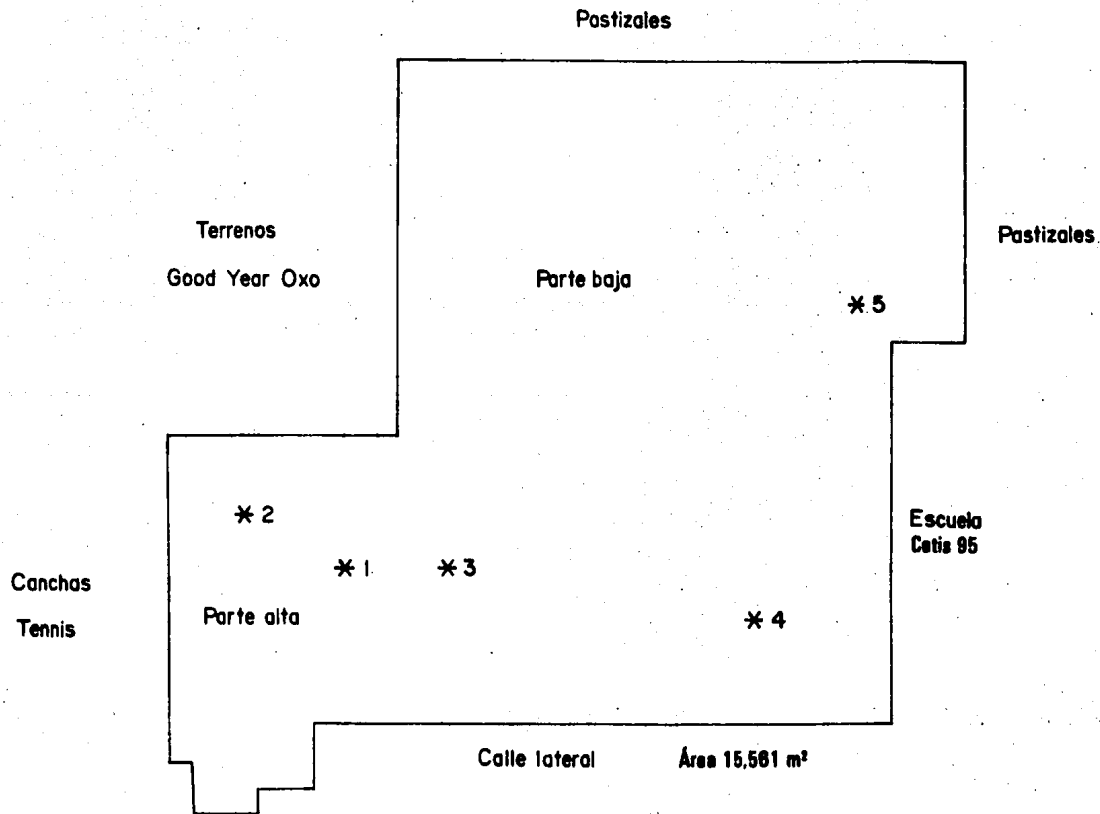


Fig 3a Diagrama de bloques del proceso de estabilización.

Tabla 3a Localización de los puntos de muestreo (3- 02- 88)

Muestra No.	Localización	Profundidad (m)
1	25.9m de canchas de tenis 26.7m de terrenos Good Year	1.0
2	4.7m de canchas de tenis 24.0m de terrenos Good Year	1.0
3	26.5m de la calle lateral 56.0m de la escuela	1.3
4	9.0m de la calle lateral 16.5m de la escuela	1.0
5	9.7m de pastizales-escuela 39.6m pastizales Good Year	1.5



Planta Cromatos de México, S. A.

Fig 3b CONFINAMIENTO INDUSTRIAL DE LA PLANTA DE CROMATOS DE MÉXICO, S. A.

Experimento A

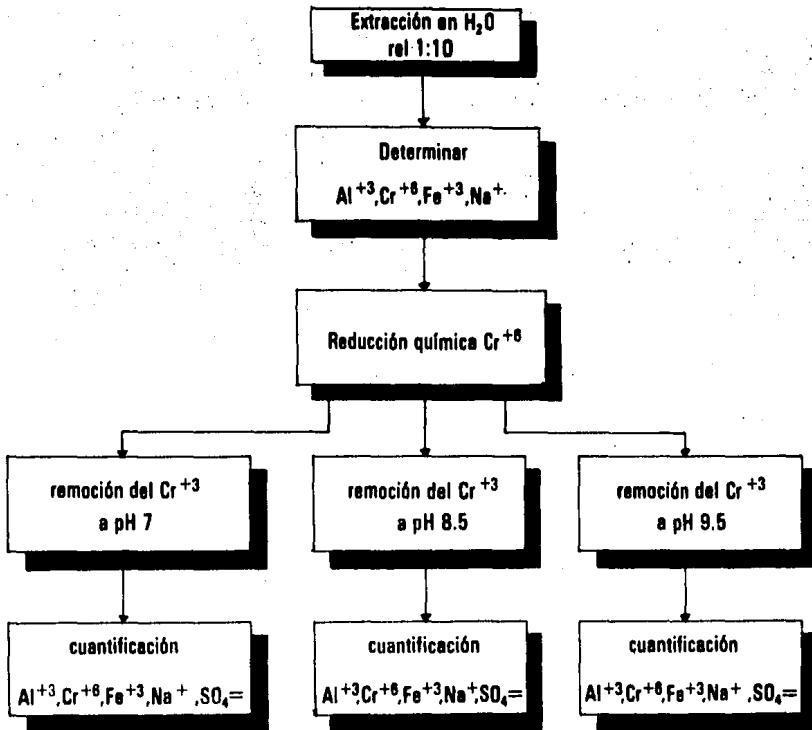


Fig 3c. Diagrama de bloques del experimento A

Experimento B

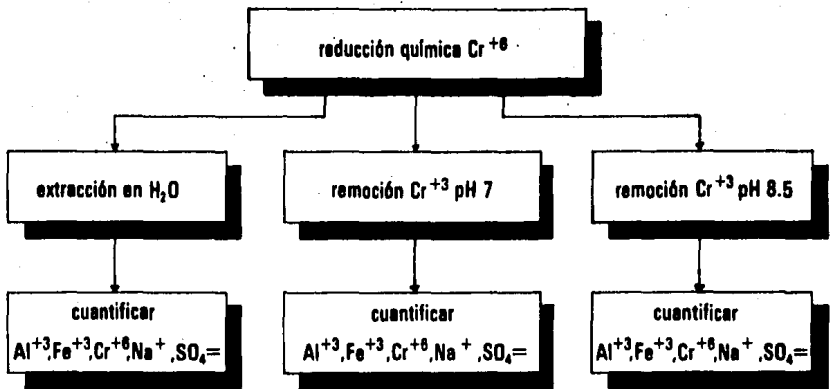


Fig 3d Diagrama de bloques del experimento B

Experimento C

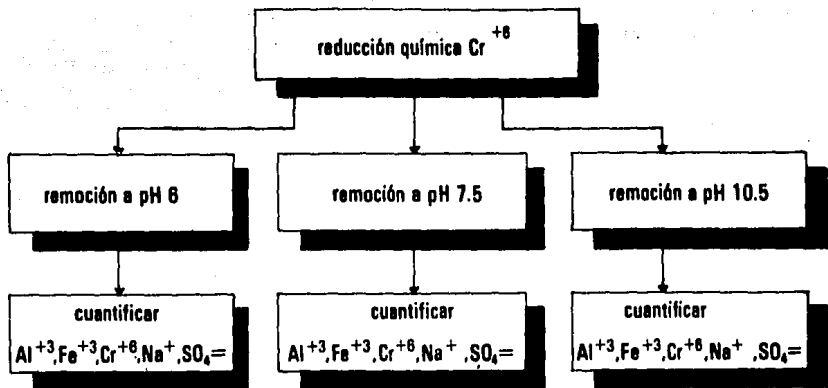


Fig 3e Diagrama de bloques del experimento C

Experimento D

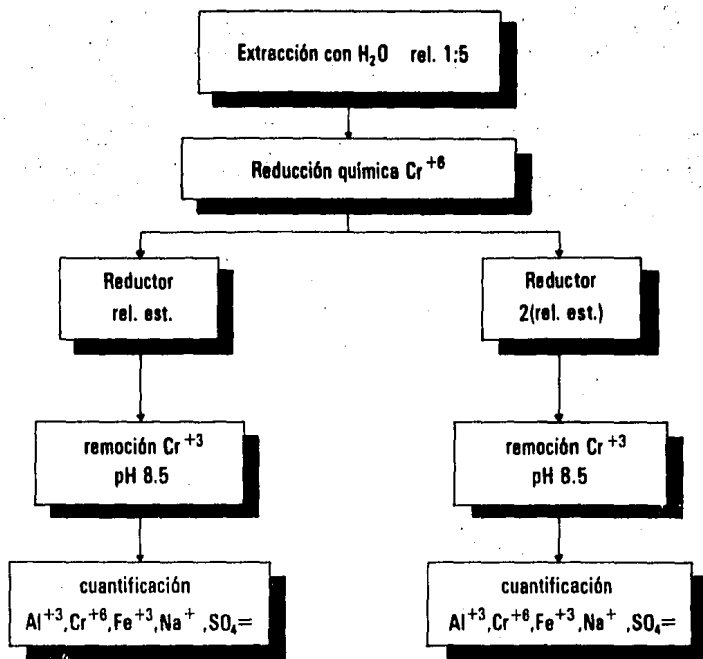


Fig. 3f Diagrama de bloques del experimento D

Experimento E

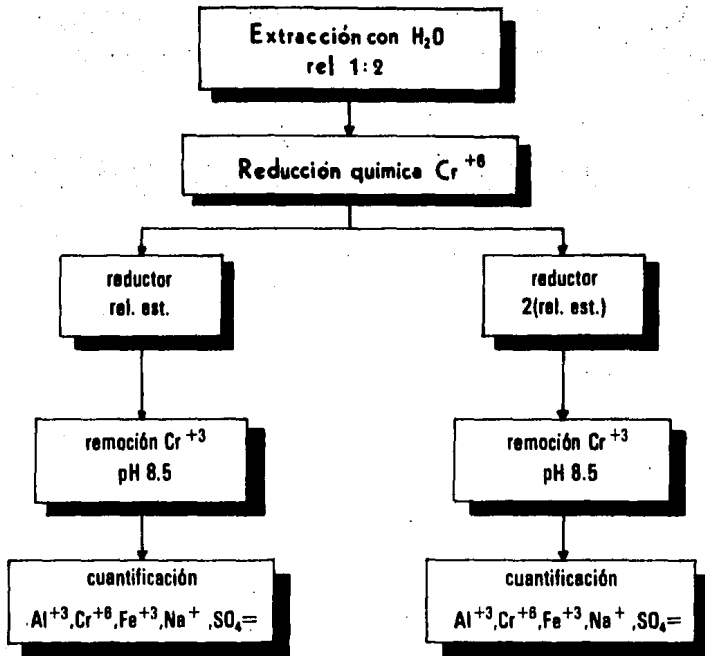
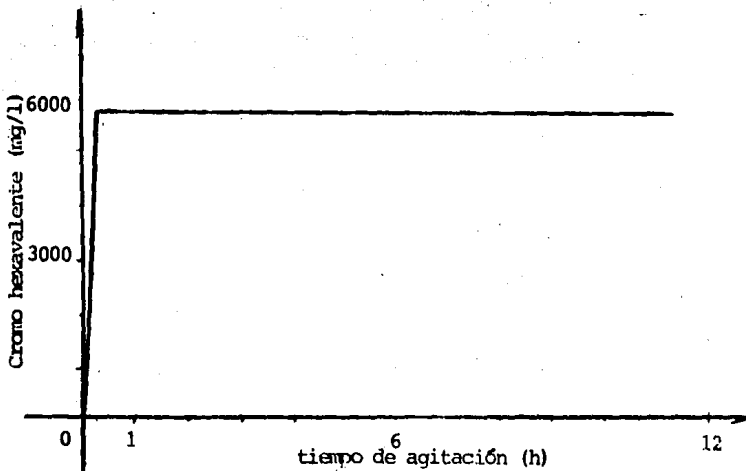
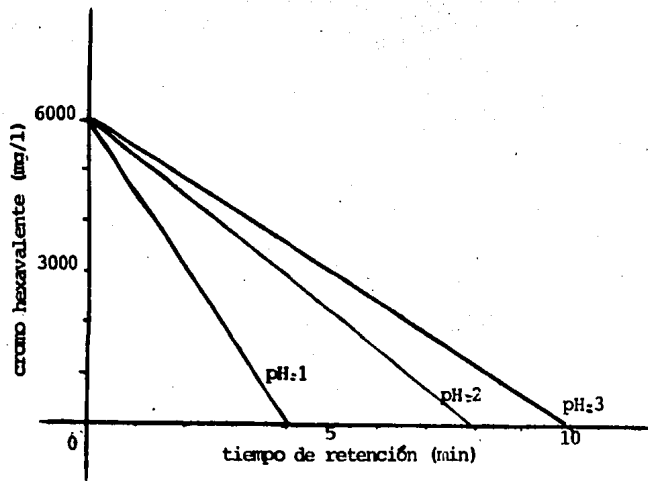


Fig 30 Diagrama de bloques del experimento E



tiempo de agitación (min.)	concentración Cr ⁺⁶ (ppm)
1	0
5	2000
10	5000
30	5600
60	5600
120	5600
1440	5600

Fig 3b Tiempos de disolución vs. concentraciones de cromo hexavalente



pH=1		pH=2		pH=3	
tiempo min	Cr ⁺⁶ mg l	tiempo min	Cr ⁺⁶ mg l	tiempo min	Cr ⁺⁶ mg l
1	4300	1	5200	1	5400
2	3000	2	4400	2	4800
3	1400	3	3600	3	4200
4	0	4	3000	4	3100
		5	2200	5	3000
		6	1500	6	2400
		7	800	7	1800
		8	0	8	1200
				9	600
				10	0

Fig 3| Tiempos de retención vs. conversión de cromo hexavalente a trivalente

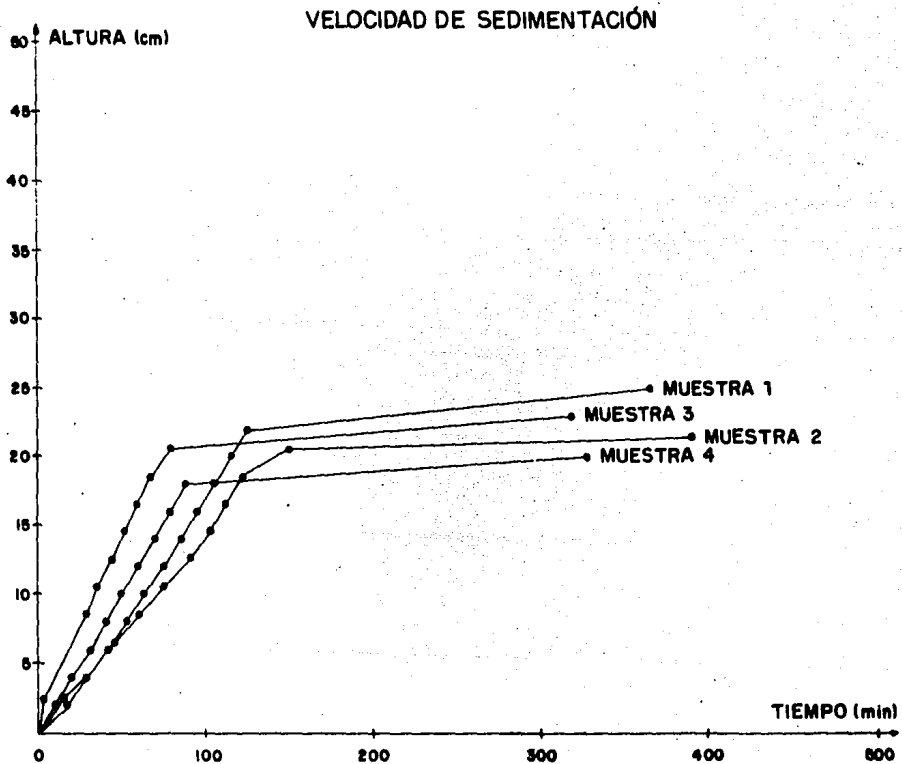


FIG 31. Tiempos de sedimentación

Solubilidad del sulfato de sodio en agua

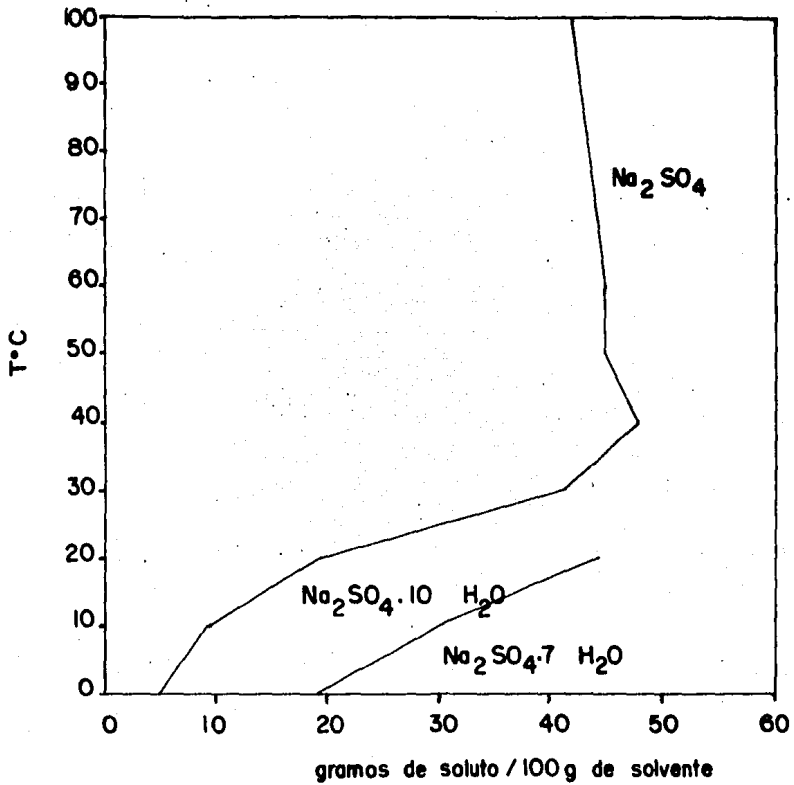


Fig. 3k Gráfica de solubilidad del sulfato de sodio en agua

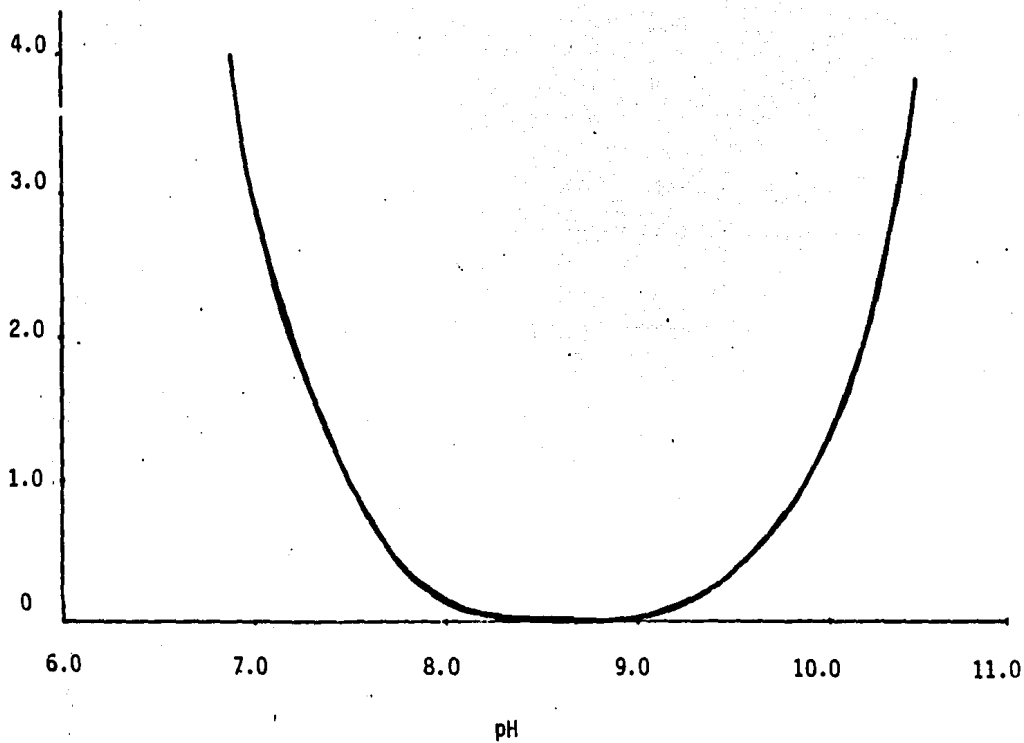


Fig. 31 Efecto del pH en la solubilidad del cromo trivalente
(National Lime Association)

Capítulo 4. ANALISIS Y COMENTARIOS DE LOS RESULTADOS.

El problema de contaminación causado por los residuos confinados de la planta Cromatos de México, S.A. decidió resolverse mediante un tratamiento químico, para la estabilización de los desechos y el diseño de una planta piloto para su tratamiento.

Para definir el proceso fué necesario conocer la composición química del material y con base en ella establecer la metodología del tratamiento.

Analizando los resultados de la composición química de los desechos los clasificamos en dos tipos, A y B.

El tipo A, se encuentra distribuido en la parte alta del confinamiento y esta área corresponde a la que durante el periodo activo de la planta, eran los patios de almacenamiento.

El tipo B, se localiza en la parte baja del confinamiento y esta parte fué construida después de la clausura de la planta.

Presentamos la clasificación del material confinado en la tabla 4a.

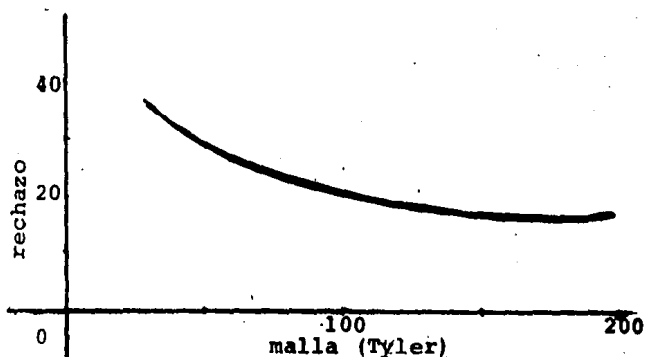
Tabla 4a. Clasificación del material confinado según análisis de la tabla 2b.

MATERIAL CONFINADO

	TIPO A	TIPO B
CO ₃ ²⁻	NO	SI
pH	8.0	9.0
conductividad eléctrica mohm ⁻¹ cm ⁻¹	81.0	6.0
Na ⁺ soluble %	19.0	0.9
K ⁺ soluble ppm	121	110
Ca ⁺² soluble ppm	244	153
Mg ⁺² soluble ppm	49	5.8
Cr H ₂ O ppm	61500	31600
Cr acet ppm	6587	2937
Cr total ppm	8310	14178
Ca total %	0.86	7.37
Mg total %	0.37	2.56
Al total %	3.05	14.1
Fe total %	0.97	6.0
Mn total ppm	107	708
Ni total ppm	48	416

Tabla 4c. Distribución de tamaños de partículas.

mallá	abertura (mm)	rechazo (g)
35	0.417	35.0
48	0.295	5.0
65	0.208	5.0
100	0.147	0.4
150	0.105	3.6
200	0.074	6.0



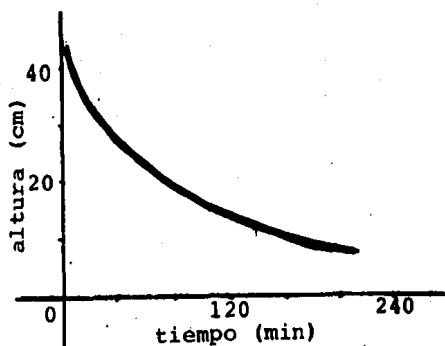
Tamaño de distribución de partículas en diferentes tamices Tyler

Tabla 4d Mediciones después del proceso
Disolución-Reducción-Precipitación

	Disolución	Reducción	Precipitación
masa sólido (Kg)	0.2	—	—
masa agua (Kg)	0.4	—	—
pH	8.7	4.6	9.0
viscosidad cp	1.7	1.9	2.1
sólidos % vol _s	17.1	15	30.0
densidad g/cm ³	1.1	1.1	1.1
ácido AHMSA (ml)	—	42	—
CaO (g)	—	—	15

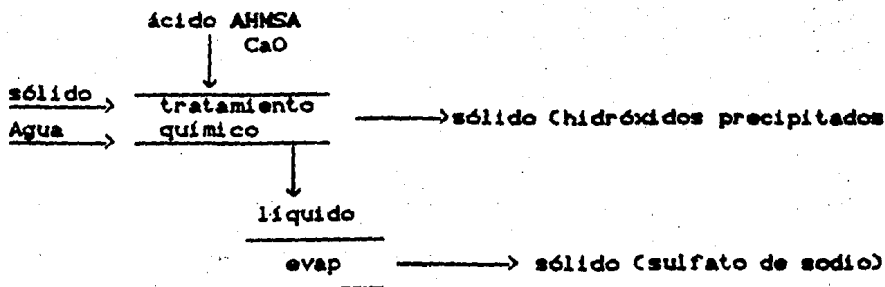
Tabla 14e Resultados promedio de tiempo de sedimentación después del proceso de estabilización.

tiempo (min)	altura (cm)
0	42
16	40
28	38
42	36
56	34
68	32
80	30
93	28
104	26
114	24
130	22
225	20



Tiempos de sedimentación después del proceso de estabilización

Los productos finales del tratamiento son dos sólidos, uno que contiene los hidróxidos precipitados y el otro sulfato de sodio con trazas de cloruros.



Una vez establecido el tratamiento químico se procedió al diseño de la planta piloto.

La planta se diseñó con la flexibilidad para que pueda operar en tratamientos de residuos similares.

El diseño de esta planta es modular y podrá aumentar su capacidad de procesamiento en función del equipo crítico, del número de lotes que se procesen durante el día y de los trenes que se implementen en paralelo.

Los materiales del equipo fueron seleccionados para soportar la agresividad de las sustancias a manejar, principalmente el residuo ácido de AHMSA.

La torta filtrada es un sólido inerte, estable e insoluble que contiene hidróxidos de cromo, aluminio, hierro, magnesio, calcio, potasio, estroncio y titanio.

Dicho sólido puede disponerse en el confinamiento o extraérsele el aluminio que es el elemento que se encuentra en mayor proporción.

El sulfato de sodio contenido en las aguas del filtrado rebasa la concentración permitida por la SEDUE para disposición a la red municipal, por tal razón se efectúa una evaporación concentración-cristalización) (Tabla 29).

Tabla 4f. *Caracterización del efluente residual del proceso.*

Cr ⁺⁶	n. d
Al ⁺³	n. d
Fe ⁺³	n. d
Na ⁺	3.2 %
SO ₄ ⁻²	6.7 %

La muestra que es la mezcla de 5 muestras contiene 10% en peso de Na₂SO₄, la muestra se calentó hasta 94°C a la presión atmosférica de la Ciudad de México.

De la gráfica de solubilidad del Na_2SO_4 se observa que el sulfato de sodio comienza a cristalizar hasta alcanzar una concentración del 30 % en peso a 94°C .

Los resultados de los experimentos A,B,C,D, y E los podemos resumir en la siguiente tabla.

Tabla 4g. Resumen de resultados.

Tamaño de partícula	menor de 0.3 μ m		
cantidad sólido agua	1 - 2		
tiempo de agitación	10 min		
cantidad de agente reductor AHMSA en litros.	Vol. litros tanque reacción	Vol. ml ac. AHMSA gastado en titulaciones	$\frac{0}{0}$ 50
tiempo de retención	10 min		
pH de la reacción	2 - 3		
pH de la precipitación.	8.5		

Comentarios de los experimentos.

Después de agitar las muestras a los diferentes tiempos ya mencionados se seleccionó el tiempo promedio de 10 minutos (ver gráfica 2).

Comparando los resultados del experimento A con los del B (tablas 10.1 y 11) se pueden observar a condiciones iguales que en el experimento B se insolubilizaba menor cantidad de hierro. Esto se puede deber a que en el inicio fue muy difícil controlar el pH y el vire al trabajar con suspensiones en lugar de soluciones, y por lo tanto se agregó más hierro II del necesario. Se concluyó que era necesario calcular con mayor precisión la relación Fe^{2+}/CrO_4 . (Referirse a los experimentos D y E).

Al conjuntar los resultados del experimento B con el C (tabla 9 y 10), se puede analizar el efecto del pH sobre la eficiencia de la insolubilización de óxidos e hidróxidos de metales. A excepción del contenido de hierro del experimento B, que como ya se comentó se agregó en exceso, el resto de los elementos se insolubilizan a pH 7. En el experimento C se puede observar que a pH 8.5 también precipita el hierro, por lo tanto se seleccionó este valor como el ideal para el proceso. La bibliografía consultada coincide con este criterio (Bennett, 1972).

Resumiendo se puede decir que:

- El agua se debe añadir en relación 1:2, sólido:agua.
- El tiempo de agitación mínimo durante la reducción debe ser de 10 minutos.
- La reducción se debe llevar a cabo en la suspensión.
- La cantidad de ácido AHMSA, debe de proveer de una cantidad de Fe II mayor que la relación estequiométrica, se recomienda duplicarla.
- Con base en la bibliografía (Bennett, J. 1972), se recomienda que el pH de la reacción de reducción no sea mayor a 4. En los experimentos se alcanzó un pH igual a 2, al añadir la cantidad necesaria de ácido calculada con base en su contenido de Fe II.
- Para asegurar una precipitación total de los metales contenidos en los lodos en tratamiento (a excepción de sodio), debe alcanzarse un pH final entre 8 y 9, con un valor óptimo de 8.5.
- El agua final únicamente contiene sulfato de sodio, que debe recuperarse mediante un proceso de cristalización. La concentración de esta sal rebasa las normas establecidas para disposición del efluente en el cuerpo receptor (drenaje municipal).

CAPITULO 5. DISEÑO DE LA PLANTA PILOTO

5.1 Generalidades

El diseño de esta planta piloto servirá para desarrollar la ingeniería de una planta a escala industrial.

Se diseñará para trabajar un turno diario durante 330 días al año (0.9 factor de servicio). La capacidad de diseño será para procesar 500 kg de desecho sólido al día en un turno de 8 horas es decir 125 kg de desecho sólido por lote que en un turno de 8 horas, se podrán procesar de 3 a 4 lotes lo que conforma su capacidad nominal.

La planta piloto contará con las siguientes características:

- Deberá tener el equipo mínimo.
- Se diseñará para poder operarse con sólidos que provengan de diferentes áreas del confinamiento con variaciones mínimas en la operación pero no en la secuencia del proceso.
- Deberá requerir el mínimo de servicios auxiliares.
- Podrá ser ampliada en capacidad si se tiene un diseño de tipo modular por trenes.
- No podrá operar a falla de agua de proceso ni de energía eléctrica.

El diseño de esta planta será modular y podrá aumentar su capacidad de procesamiento en función del equipo crítico que es el tanque de disolución-reducción-precipitación, del número de lotes que se procesen durante el día y de los trenes que se implementen en paralelo del equipo crítico.

El tanque de disolución que es el equipo crítico del proceso tendrá la flexibilidad suficiente para que en él se realicen las operaciones siguientes:

- Disolución del residuo sólido.
- Reducción química con ácido residual de AHMSA.
- Precipitación con óxido de calcio.

Especificaciones, condiciones y elementos de seguridad para las alimentaciones y producto.

Especificaciones de las alimentaciones

Desecho sólido

Se cuenta con dos áreas principales donde los residuos están confinados de acuerdo con la figura 2d, variando su composición y características.

COMPOSICION	AREA I (Parte Alta)	AREA II (Parte Baja)
Muestra Tipo		
Cromo (total) ppm	9800	16200
Cromo Hexavalente (Cr^{+6}) ppm	7900	1050
Carbonatos (CO_3^{-2}) ppm	No	Si
Sodio soluble (Na^+) %	18.0	0.28
Potasio soluble (K^+) %	29.0	31.0
Calcio Total (Ca^{+2}) %	0.2	11.0
Magnesio Total (Mg^{+2}) %	0.1	3.7
Densidad g/cm^3	0.75-0.78	0.80-0.91
pH	8.2	9.2
Conductividad Eléctrica. ($\text{mohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	79.1	2.4
Humedad. (%peso)	21.0	8.9
Color	amarillo-café	café claro

Especificaciones de los productos

Efluente líquido

Después de la precipitación del cromo trivalente se obtiene un efluente líquido con las siguientes características:

Composición		Mín/Máximo
Sodio (Na^+) %		0.21/16.3
Sulfatos (SO_4^{-2}) %		0.4/37.1
Hierro	ppm	0.0/0.1
Aluminio	ppm	0.0/0.1
Cromo	ppm	0.0/0.0
pH		8.7

Producto sólido

El producto sólido después de la precipitación tiene la siguiente composición:

Hidróxidos de: cromo, magnesio, aluminio y calcio.
estroncio, titanio y níquel.

Concentración sólidos % Vol 32
pH 8.7

Alimentaciones a la planta.

Condiciones de las alimentaciones

Alimentación	Estado Físico	Presión	Temperatura C	Forma de Recibo
Desecho sólido (Cromatos de México).	Sólido	Atmosférica.	Ambiente	Granel
Acido de AHMSA	Líquido	Atmosférica.	25	Tambores
Cal (CaO)	Sólido	Atmosférica.	Ambiente	Sacos

Elementos de seguridad en las alimentaciones

Alimentación	Problemática	Elemento de seguridad
Desecho sólido	Tóxico	Protección de dispersión por viento y contacto al humano (cutáneo y vías respiratorias)
Efluente líquido	Corrosivo	Protección al manejo y contacto al humano (cutáneo y mucosas)
Cal	Irritante	Protección de dispersión por viento y contacto al humano (cutáneo, vías respiratorias y ojos)

Condiciones de los productos

Producto	Edo. Físico	Presión	Temperatura	Forma de entrega
Sulfato de sodio	sólido	atmosférica	ambiente	granel
Hidróxidos de Cr, Fe, Ca, etc. (1)	sólido	atmosférica	ambiente	granel

(1) Se depositará manualmente al confinamiento original

Elementos de seguridad en los productos

Los productos sólidos son inócuos que no requieren ningún elemento de seguridad especial.

Requerimientos de servicios auxiliares.

1.- Agua.

Agua de la red municipal y consumo 10 L/min máximo en forma intermitente.

2.- Energía eléctrica

Fuente de suministro de la Comisión Federal de Electricidad, corriente alterna 220 volts 3 fases, 60 Hertz consumo máximo 20 KW/hr.

3.- Aceite de calentamiento.

El aceite de calentamiento tiene como finalidad proporcionar carga térmica al concentrador del filtrado mediante un horno a fuego directo en un circuito cerrado y deberá tener una capacidad máxima de 50,000 K cal/ hr. a una temperatura de 260°F y el tipo de aceite deberá ser Dowtherm o similar.

4.- Combustible

El combustible proporcionará la carga térmica al horno de aceite de calentamiento y será de tipo Diesel y su capacidad será de 500 L.

5.2 Descripción general del proceso

El desecho sólido del confinamiento deberá ser acondicionado para introducirlo al proceso mediante las operaciones siguientes:

- Excavación que consiste en la extracción manual mediante pico y pala del residuo sólido del confinamiento.
- Reducción del tamaño del sólido a tratar ya que la extracción es manual, el tamaño de los trozos no es uniforme y mediante procedimientos manuales deberán reducirse de tamaño hasta partículas de aproximadamente 50 mm de diámetro.
- Secado al ambiente, debido a que el sólido contiene humedad habrá que secarlo a la atmósfera antes de pasarlo a la mollienda.

El sólido ya molido será envasado en tambores cubicados con el objeto de evitar el pesaje y la contaminación por dispersión ya que es muy tóxico.

En la Fig. 5a se presenta el diagrama de flujo del proceso y en la Fig. 5b se encuentra el plano general de los equipos.

a) Disolución del desecho sólido.

Al residuo sólido extraído manualmente mediante pico y pala del confinamiento se le reducirá manualmente de tamaño y se secará a la intemperie luego se alimentará al

molino ML-001 de una capacidad de 1.5 kg/min mediante maniobra manual, con el objeto de reducir el tamaño de las partículas alimentadas a una granulometría homogénea hasta 0.3 mm en promedio.

El sólido homogéneo se alimentará manualmente previa cuantificación al tanque FB-004, para un lote (125 kg) al tanque de disolución FA-001 que tiene una capacidad de 520 litros donde se pondrá en contacto con agua proveniente del tanque de almacenamiento FB-002 AB mediante la bomba vertical móvil GA-001 (capacidad de 3.785 L/min) en relación de 2:1 en peso. Se agitará continuamente durante aproximadamente 10 min hasta disolución máxima de los sólidos solubles mediante el agitador GD-001, obteniéndose así la solubilización del cromo hexavalente contenido en el residuo sólido alimentado.

Las operaciones mencionadas se llevarán a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente.

b) Reducción química

La solución resultante con algunos sólidos insolubles en suspensión de la etapa anterior y contenida en el tanque FA-001 se pondrá en contacto con la corriente de ácido residual de AHMSA proveniente del tanque de almacenamiento FB-001, alimentándose al tanque de disolución FA-001.

mediante la bomba GA-001, en una relación tal que permita que se produzca la reducción total del cromo hexavalente.

La cantidad de ácido residual AHMSA a agregar deberá seguir los pasos mencionados en el capítulo 2 inciso 2.9.

La operación de reducción se efectuará agitando constantemente mediante agitador GD-001 durante la adición de la corriente de ácido residual y un tiempo adicional mínimo de 10 minutos.

La operación de reducción química se efectuará a presión atmosférica y a temperatura ambiente obteniéndose un aumento promedio de 3°C durante la operación.

c) *Precipitación*

La solución resultante de la segunda etapa contenida en el tanque FA-001 con algunos sólidos insolubles, y con agitación constante mediante el agitador GD-001 se le agrega manualmente y lentamente cal hasta un pH de 8 a 9 siendo el ideal para la precipitación del cromo trivalente de 8.5.

Los pasos a seguir son:

1) Agregar óxido de calcio sólido al tanque de reacción lentamente hasta lograr un pH de 7. El control del pH se hará con papel indicador tomando una muestra del tanque.

2) Mantener la agitación en el tanque de reacción durante 10 minutos y verificar.

3) Si el pH no ha alcanzado el valor de 8.5 agregar óxido de calcio lentamente hasta lograrlo, teniendo cuidado de no sobrepasarlo.

Los lodos obtenidos (formados principalmente por hidróxidos de cromo, magnesio, aluminio y calcio) y los sólidos insolubles se mantienen en agitación y se envían al filtro FD-001 mediante la bomba GA-002X que forma parte del paquete de filtración al vacío.

Los sólidos obtenidos del filtro FD-001 se lavan con agua (que podrá recuperarse y utilizarse en la primera etapa del proceso) se recolectan del dispositivo de almacenamiento del filtro en forma manual a una área libre con el objeto de secarlos a condiciones ambientales para posteriormente disponerlos al confinamiento.

Los líquidos obtenidos durante la filtración efectuada en el filtro FD-001 se recolectan en el tanque de concentración del filtrado FA-002 AB para cristalizar el sulfato de sodio.

5.3 Balance de materiales

CORRIENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9
COMPONENTE	SOLIDOS INICIALES	AGUA	ACIDO CAL	LODOS	TORTA	FILTRADO	CONCENTRADOS	SULFATOS	
FLUJO Kg/DIA (1)	500	1000	100	37.5	1637.5	687.5	950	190	94.8
LOTE Kg (2)	125	250	25	9.3	409.3	171.8	237.5	47.5	23.7
DENSIDAD kg/m ³	900	1000	1170	---	1100	---	---	---	---
VISCOSIDAD CP	---	1	20	---	21	---	15	---	---
pH	---	7	0.5	12.5	8.5	8.5	8.5	8.5	---
% HUMEDAD	16	---	---	---	---	40	---	73	0
% SOLIDOS	---	---	---	---	26	60	7.5	27	100

5.4 Relación de Equipo

CLAVE	SERVICIO	CARACTERISTICAS
FA-001	TANQUE DE DISOLUCION	CAP = 0.5 m ³
FA-002 AB	TANQUE DE CONCENTRACION DE FILTRADO.	CAP = 0.9 m ³
FB-001	TANQUE DE ACIDO RESIDUAL AHMSA	CAP = 0.2 m ³
FB-002 AB	TANQUE DE AGUA DE PROCESO	CAP = 0.2 m ³
FB-003	SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE SOLIDOS A MOLIENDA	CAP = 1.0 Ton
FB-004	TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE SOLIDO RESIDUAL MOLIDO	CAP = 0.2 m ³
FD-001	FILTRO ROTATORIO (Ø)	950 L/h
GA-001	BOMBA DE ALIMENTACION DE ACIDO RESIDUAL AHMSA	CAP = 37.85 lpm
GA-002	BOMBA DE ALIMENTACION AL FILTRO	CAP = 15.8 lpm.
GC-001 AJ	CHAROLA DE CRISTALIZACION	CAP = 0.047 m ³
GD-001	AGITADOR DE SUSPENSION	POT. = 0.2 HP
GD-002	AGITADOR DE CONCENTRACION DE FILTRADO	POT. = 0.2 HP
ML-001	MOLINO DE SOLAS	CAP = 200 Kg/lote

5.5 Características del reactor y equipos principales

Molino de alimentación (ML-001)

Molino de bolas con 91 cm de diámetro interior X 106 cm de longitud interior del cilindro de acero equipado con motor de 10 H.P., carga de bolas de acero de alta aleación de 2" y 1.5" de diámetro, transmisión por medio de poleas y bandas trapezoidales múltiples en dos trenes, tapa de carga ciega y de descarga con rejilla, tolva periférica adecuada, manufactura total en acero al carbón con capacidad de carga útil de 200 kg. El interior del molino con forro de acero al carbón A-36 de 19 mm.

Tanque reactor FA-001

Tanque cilíndrico de acero inoxidable 316 con capacidad de 525 L, altura de la parte recta 1.35 m, altura total 1.45 m diámetro 70 cm, espesor placa de 1/4", montaje 4 patas de tubo de 40 cm con fondo toriesférico en placa de 1/4" con niple de 1" de diámetro incluye un soporte para agitador de pinza transversal.

Agitador de suspensión GD-001

Agitador portátil de pinza, tipo marino de 3 hojas de acero inoxidable 316 con 1750 r.p.m. de entrada y 420 r.p.m. de salida, peso aproximado del equipo 25 kg con capacidad de bombeo de 623 gal/min. accionado con motor eléctrico 220 volts 3 fases, 60 Hz, potencia 1/4 H.P.

Filtro rotatorio FD-001

La masa velocidad es 210.5 L/hr/ft^2 con 25% de sumergencia del 25% del tambor en la tina para un flujo de 950 L/hr se tiene una área efectiva de filtración en un filtro rotatorio de vacío de 3' de diámetro por 2' de cara con área de filtración de 1.75 m^2 .

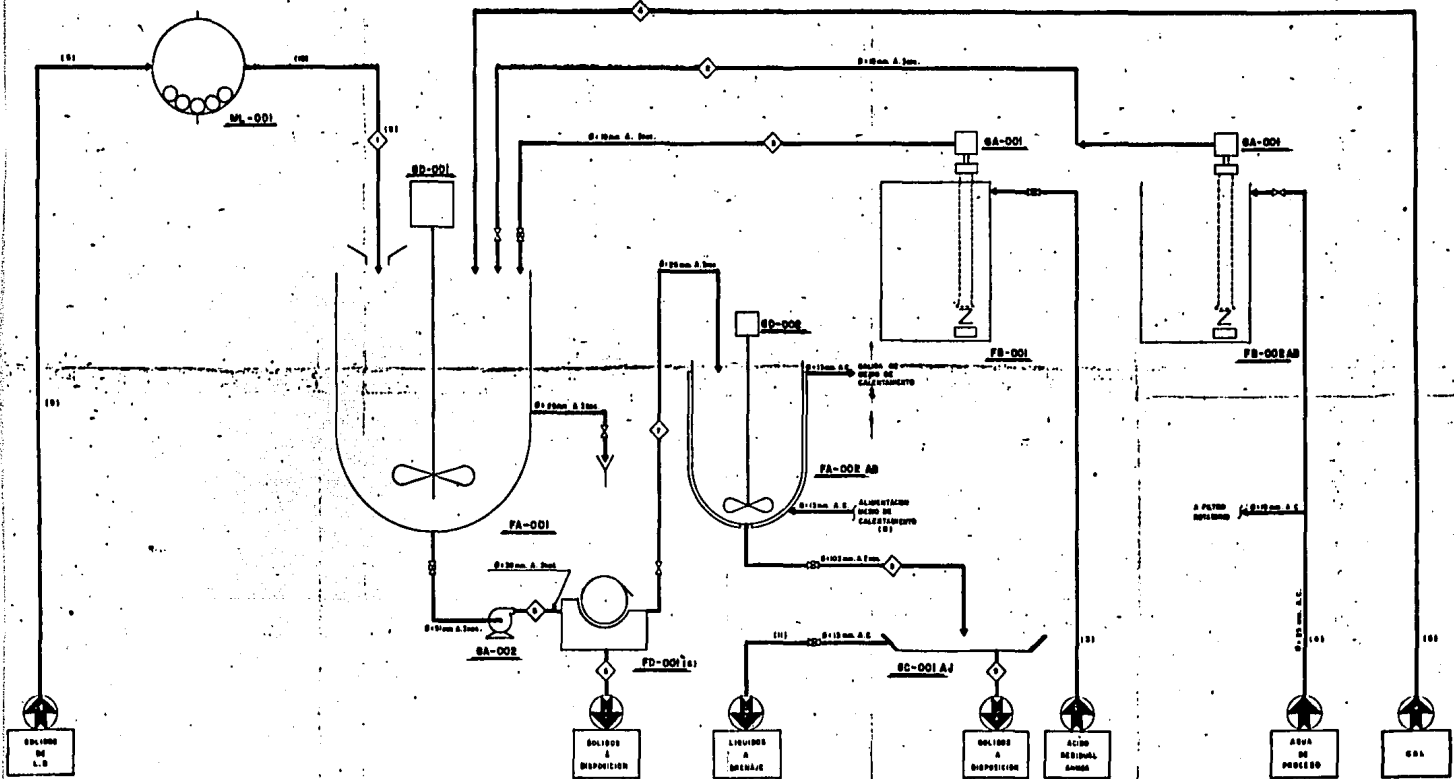
El filtro rotatorio de vacío tiene un largo total de 1.6 m de ancho total 1.5 m y altura total de 1.78 m, el diámetro del tambor 0.014 m, cara del tambor 0.61 m, peso máximo 1545 kg. El filtro comprende tambor, tanque de suspensión, válvulas rotatorias, sistema de agitación, sistema motriz, medio filtrante, sistema de descarga y tubería de lavado.

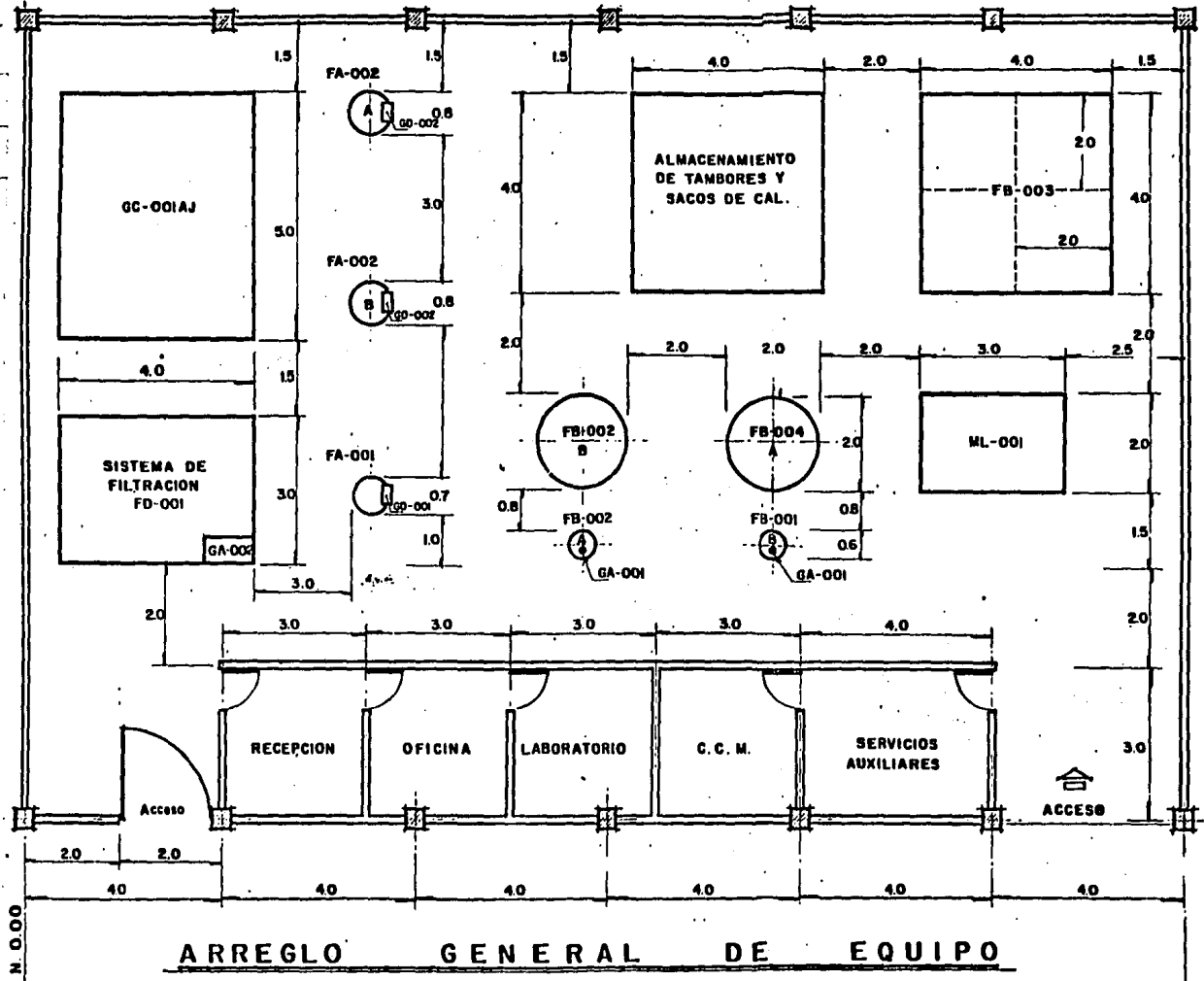
Tanque de concentración de filtrado FA-002

Temperatura de operación 94°C, de diseño 110°C, capacidad total 315 L con aislamiento externo, con chaqueta de 15 mm, diámetro del tanque 0.80 m, longitud 0.5 m, con agitador tipo propela. Se tendrán dos chaquetas construidas en acero al carbón, fondo cónico, con cuatro patas de acero estructural.

Agitador del concentrador de filtrado.

Tipo propela de 3 hojas, velocidad 800 r.p.m. con capacidad de 330 gal/min, material acero al carbón accionado con motor eléctrico, 220 volts, 3 fases, 60 Hz con potencia 1/4 H.P.





ARREGLO GENERAL DE EQUIPO

N. O. 00

Capítulo 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Los residuos sólidos del confinamiento pueden ser estabilizados por reducción química utilizando un efluente residual proveniente del decapado de la varilla de hierro de la fábrica Altos Hornos de México, S.A.
2. La planta no genera ningún residuo contaminante y permite eliminar dos problemas de contaminación.
3. Los resultados de las pruebas de laboratorio permiten escalar el proceso a planta piloto.

La operación de la planta piloto permitirá procesar 120 Ton al año. Una planta industrial para procesar las 75000 Ton del confinamiento requeriría una capacidad 200 veces mayor que la planta piloto, si se quiere estabilizar los residuos sólidos en 3 años.

Los resultados de la planta piloto serán indispensables para el diseño de la planta a escala industrial.

4. Las operaciones involucradas son simples y requieren solo los siguientes pasos:

- a) La extracción del residuo sólido del confinamiento será manual, con pico y pala.
- b) Como el tamaño de los trozos no es uniforme, mediante procedimientos manuales deberán reducirse de tamaño hasta partículas de 50 mm de diámetro aproximadamente.
- c) Debido a que el sólido contiene humedad, antes de molerlo habrá que secarlo a la atmósfera.
- d) El residuo sólido ya seco y reducido de tamaño se alimentará al molino de capacidad 1.5 kg/min mediante maniobra manual.
- e) El sólido ya molido será envasado en tambores cubicados con el objeto de evitar el pesaje y la dispersión del polvo que es tóxico.
- f) El sólido ya molido, para un lote de 125 kg se alimentará manualmente al tanque de disolución que tiene una capacidad de 520 litros en donde se pondrá en contacto con el agua que proviene de un tanque de almacenamiento a 3.785 L/min en relación 1 parte en peso de sólido por 2 partes en peso de agua y se agitará durante 10 min.

g) A la suspensión anterior se le agregará el ácido AHMSA calculado de la siguiente manera:

- 1) Tomar una muestra de 50 ml del tanque de disolución.
- 2) Clarificarla
- 3) Agregar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado
- 4) Agregar 5 ml de bariosulfonato de difenilamina como indicador y titular con el ácido AHMSA hasta producir el vire a verde o morado.

La cantidad de ácido AHMSA a agregar se calcula así:

$$\begin{array}{l} \text{Volumen litros} \\ \text{de ácido AHMSA} \\ \text{a agregar} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Vol. en litros} \\ \text{que hay en el} \\ \text{tanque} \end{array} \times \begin{array}{l} \text{Vol. en ml} \\ \text{de ácido AHMSA} \\ \text{necesario en la} \\ \text{titulación} \end{array} \frac{0}{0} 50$$

Se agrega la cantidad calculada y se continúa agitando durante un tiempo mínimo de 10 min.

h) A la solución anterior se le agrega manualmente cal hasta pH 8-9. Para lograr el pH óptimo, los pasos a seguir son:

- 1) Agregar la cal hasta lograr pH 7, este control se hará con papel indicador.
- 2) Mantener la agitación 10 minutos más y verificar el pH.

Si el pH no ha alcanzado el valor de 8.5 agregar cal hasta lograrlo teniendo cuidado de no sobrepasarlo.

- i) Los lodos se envían al filtro en donde se lavan y se recolectan en forma manual para secarlos a condiciones ambientales y disponerlos posteriormente al confinamiento.
- j) Los líquidos obtenidos durante la filtración se recolectan en un tanque de concentración para cristalizar el sulfato de sodio.

Recomendaciones.

1. Se sugiere que la planta sea construida junto al confinamiento para evitar el transporte que además de ser elevado su costo, existe la posibilidad de contaminación, por dispersión del cromo hexavalente.
2. La planta piloto fué diseñada para usarse en el tratamiento de residuos similares.
3. Se recomienda construir la planta piloto para que la información obtenida durante su funcionamiento sirva para la construcción de la planta a escala industrial.
4. Al producto sólido que contiene todos los metales precipitados como hidróxidos habría que efectuarle un estudio posterior para su uso o la extracción de aluminio y algunos otros elementos que lo hicieran rentable.
5. El sulfato de sodio sólido, se puede obtener de las aguas de filtrado mediante evaporación solar a cielo abierto o a cielo cerrado si se quisiera recuperar el agua.

Como el manejo de lodos también produce un alto costo es urgente plantear la solución para su disposición o reuso.

OBRAS CONSULTADAS

Avrutskii, P. I. (1961) "Liquid SO₂ in New Reduction Role," *Ind. Ind. Eng.* 53, 29A-30A.

Avrutskii, P. I. (1969) "Control of Chromium (VI) Concentration in Waste Waters," *Chem. Abstr.* 70, 206-207.

Beavers, M. (1972) "Chlorine and Sulfur Dioxide on the Treatment of Cyanide and Chromium Wastes," *Metal Finish. J.* 18 (211).

Cotton, F.A. y Wilkinson G. (1973) *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa-Wiley, México.

Bennett, J. R. (1972) "The Treatment of Effluents from Metal Cleaning and Finishing Processes," *Metal Finishing J.* 18 (212), 272-276.

Diseños Hidráulicos y Tecnología Ambiental S.A. Uso del Agua en la Industria Química informe julio-diciembre 1975 para SRH. Dirección General de Usos del Agua y Prevención de la Contaminación. Enero 1976.

Donovan, E. J. Jr. (1970) "Treatment of Wastewater for Steel Cold Finishing Mills," *Water Wastes Eng.*, (November), F22-F25.

Galvão, L. A. Corey, G. (1987). Cromo Organización Mundial de la Salud., Metepec México pp 4-5., 39-43, 43-46.

Germain, J., C. Vath and C. Griffin. (1988) "Solving Complex Waste Disposal Problems in the Metal Finishing Industry," Presented at Georgia Water Poll. Central Assoc. meeting, September.

Gutiérrez M. E., Castillo S. y Bocco G. (1985) Estudio de monitoreo y evaluación del cemeterio industrial de cromatos de México S.A., en Tultitlán Edo. de México, primera etapa. Instituto de Geografía Facultad de Química, UNAM. México p. 8-9 49-52, 14-15, 81-83.

Gutiérrez M. E. Bocco G. y Castillo S. (1986). Contaminación por cromo en el norte de la Ciudad de México. Un enfoque interdisciplinario. Boletín del Instituto de Geografía UNAM México 16, 77-125.

Hansen, N. H. and W. Zabban. (1959) "Design and Operation Problems of a Continuous Automatic Plating Waste Treatment Plant at the Data Processing Division, IBM, Rochester, Minnesota," *Proc. 14th Purdue Ind. Waste Conf.*, pp. 227-249.

Heynike, J. J. C. and F. V. K. von Reiche. (1969) "Water and Pollution Control in the Iron and Steel Industry. with Special Reference to the South African Iron and Steel Industrial Corporation," *Water Poll. Cont. (London)* 569-573.

José, N.C. (1987) Estudio de la Oxidación de Azufre Inorgánico y Azufre Microbiológico Comercial en Suelos Básicos de la Cuenca de México. México. Tesis Licenciatura Q.F.B. UNAM.

Kirk, Othmer. 1979. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd. Ed. John Wiley, New York. Vol. 6.

Lacy, W. J. and A. Cywin. (1968) "The Federal Water Pollution Control Administration's Research and Deevlopment Program: Industrial Pollution Control, " *Plating* 55, 1299-1301.

MacDougall, H. (1954) "Waste Disposal at a Stell Plant: Treatment of Sheet and Tin Mill Wastes," *ASCE proc. Separate* No. 493.

Martin, J. J. Jr. (May,1973) "Chemical Treatment of Plating Waste for Removal of Heavy Metals," U.S. Environmental Protection Agency, EPA-R2-72-004.

Ortiz, H.L. (1980) Manual de Técnicas y Procedimientos para Análisis Físicos y Químicos del Suelo. Tesis UAEM, Morelos, México.

Rosas, I.A. (1984) Aspectos Ecotoxicológicos del Cromo en una Zona Industrial del Estado de México, UNAM. (Tesis de Doctorado) México.

Shink, C. A. (1988) "Plating Wastes: A Simplified Approach to Treatment," *Plating* 55, 1302-1305.

Stone, E. H. F. (1972) "Treatment of Non-Ferrous Metal Process Wastes," *Metal Finish. J.* 18 (212), 280-290.

Stoner, L. B. (1971) "Waste Treatment Facilities for Jones and Laughlin Steel Corporation, Hennepin Works," *Proc. 26th Ind. Waste Conf.* 26, 761-765.

Teer, E. H. and L. V. Russell. (1972) "Heavy Metal Removal from Wood Preserving Wastewater," Presented at 27th Ind. Waste Conf., Purdue University,.

Tristan L. A. (1984). Estudio general del proyecto sulfato de aluminio (reciclado de los desechos de la planta Cromatos de México, S.A.) CINADI México pp 19-20, 26-27.

Villalobos P.M. (1987). Métodos para análisis de cromo y su aplicación en la caracterización de residuos sólidos industriales. México. Tesis (Licenciatura en química) UNAM p. 53-57.

Werner, H. W. (1972) "Treatment of Metal Finishing Wastes by Robertshaw Controls Company." presented at 27th Ind. Waste Conf., Purdue University.

Yuronis, D. (1968) "Metal Finishing Waste Treatment: Comparative Economics," *Plating* 55, 1071-1074.

APENDICE A. TECNICAS Y METODOS ANALITICOS.

Técnicas y Métodos.

A.1 Preparación de las muestras del residuo sólido.

Para el proceso de estabilización se requiere una molienda previa hasta alcanzar un tamaño promedio de partícula menor de 0.3 mm.

A.2 Análisis de las muestras sólidas.

Fluorescencia de rayos X.

Las muestras se muelen secan y se pasan por un tamiz de 2.00 mm, adicionalmente, una parte de las muestras tamizadas se muele en un mortero de ágata y se hace pasar por un tamiz de 0.250 mm.

Se determinan los aspectos de las muestras, empastilladas y aglutinadas con celulosa, en portamuestras de aluminio y se determinan elementos pesados y ligeros a 40 mA y 40 Kw.

pH CONDUCTIVIDAD Y CARBONATOS

Se hacen extracciones acuosas de las muestras en relación 1:5, de acuerdo con Ortiz (1986), y se mide el pH, utilizando un pH-Metro Conductronic, modelo pH20, con un electrodo Sargent-Welch S30072. La conductividad eléctrica de las muestras se mide por medio de un puente de conductividad Cole-Parmer 1481-00. El pH también se determinó utilizando CaCl_2 0.01 M(40). En las muestras sólidas se hace el ensayo de carbonatos añadiendo unas gotas de HCl al 30% y observando la aparición de burbujeo.

A.3 Determinación del volumen de ácido de AHMSA estequiométrico requerido, para la reducción química.

El método analítico se tomó del trabajo de Ortiz, 1986. Se coloca un gramo de material sólido (residuo) finamente molido en un matraz Erlenmeyer de 250mL (se preparan por triplicado), se añaden 10 mL de agua destilada a cada matraz y se agita mecánicamente durante 10 minutos. Se adicionan 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y 0.5 mL, (aproximadamente 5 gotas) de bario sulfonato de difenilamina. La suspensión resultante debe ser violeta, si no se puede observar ese color claramente, se debe diluir la muestra. Entonces se titula con ácido de AHMSA hasta que vire a verde o incoloro.

Se anota el volumen gastado. Este volumen es el requerido para la reducción química y se hacen los cálculos respectivos, de acuerdo a la cantidad de material sólido que se desee procesar.

A.4. Determinación de sulfatos solubles (José, 1987).

Se toma un volumen de 20 mL de la solución final del proceso de estabilización (reducción + neutralización). Se le añade 10 mL de FeCl_3 y 10 mL de NaOH al 40%.

Se preparan soluciones estándar de 1, 5, 10, 20, 40 y 60 ppm de azufre a partir de una solución de 100 ppm de azufre. Se toma una alícuota de 20 mL de cada una de las soluciones anteriores y se agregan a matraces aforados de 25 mL. Se añaden a los estándares y a las muestras 1 g de BaCl_2 . Se agita durante un minuto y posteriormente se agrega 1 mL de solución de goma de acacia a 0.25% (para concentraciones mayores de 20 ppm de azufre, se añaden 2 mL). Finalmente se aforan a 25 mL con agua destilada, se agitan durante 1 minuto y se determina la absorbancia en un espectrofotómetro visible, marca Zeiss PMZK, a una longitud de onda de 480 nm.

Se compara el valor de absorbancia de las muestras con los datos de la curva estándar (obtenida graficando concentración vs. absorbancia).