

Caracterización Físico-Química y Radiactiva del Inatacado de Ilmenita para su Valorización

/ MANUEL GÁZQUEZ (1*), JUAN PEDRO BOLIVAR (1), FEDERICO VACA (1), RAFAEL GARCÍA-TENORIO (2)

(1) Universidad de Huelva, Avda de las Fuerzas Armadas S/N, Campus de El Carmen, 21071, Huelva, (España)
 (2) Universidad de Sevilla, Avda Reina Mercedes, Departamento de Física aplicada II, Sevilla, (España)

INTRODUCCIÓN

Cualquier proceso industrial que requiera el uso de materias primas y aplique transformaciones físicas y/o químicas, generan residuos. Por ello, la valorización de los mismos es objeto de una profunda investigación, sin dejar de lado los posibles beneficios económicos (Deydier et al., 2005). La minimización en la producción de residuos, evitando su liberación directa al medio ambiente, genera no sólo beneficios ambientales sino también la obtención de ciertos co-productos (Chen et al., 2002).

Una etapa previa a la valorización de los residuos consiste en su exhaustiva caracterización, con objeto de evaluar las implicaciones medioambientales y de salud en los futuros usos comerciales del mismo. En nuestro caso, hemos realizado el estudio en una industria NORM (Natural Occurring Radioactive Materials), situada en la provincia de Huelva, dedicada a la producción de pigmento de dióxido de titanio (TiO_2). Esta planta lo produce por la "vía sulfato" utilizando como principales materias primas un mineral denominado ilmenita (Fe_2TiO_3), Slag (Ilmenita fundida) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 al 98 %). Un esquema general del proceso de producción se muestra en la Fig 1.

El material a caracterizar es el primer residuo que se genera en el proceso industrial, "lodos inatacados", compuesto por los materiales refractarios e inatacados del proceso de digestión ácida inicial. Una vez separados los "inatacados", se realiza la precipitación por hidrólisis del dióxido de titanio. En el proceso de separación por precipitación del TiO_2 se generan una serie de efluentes ácidos, realizándose un filtrado y lavado de la pulpa de dióxido de titanio para eliminar los restos de acidez (Fig 1).



fig 1. Esquema del proceso industrial de obtención de TiO_2 .

A continuación, la etapa de calcinación, donde se elimina la hidratación del dióxido de titanio, acondicionando el producto mediante molienda, revestimiento y micronizado, hasta la obtención del pigmento comercial. Del sobrenadante de la precipitación del TiO_2 se obtiene una disolución ácida, con sulfatos metálicos en disolución, que es tratada para obtener, la caparrosa, ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). La solución remanente se concentra, precipitando el Sulfafer® ($\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$). Finalmente, nos queda un ácido sulfúrico que se recicla en el proceso, como ácido débil necesario en la activación de la digestión ácida.

Anualmente, se generan unas 30000 t de inatacados (LODOS), que hasta la actualidad no han tenido utilidad alguna, siendo destinados a vertedero

MATERIALES Y METODOS

Las materias primas (ILM y SLAG) y residuo (LODO), se recogieron en 5 muestreos durante un mes, para analizar la posible variabilidad temporal en su composición. Las muestras se secan a 105°C hasta peso constante, procediéndose a su molienda y tamizado.

Se realizó una identificación de las distintas fases minerales por difracción

de rayos-X (DRX), usando el método de polvo desorientado en un difractor Bruker, empleando la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu, mediante su excitación con una corriente de 30 mA de intensidad y 40 kV de tensión. Además, se empleó la microscopía electrónica de barrido, usando un sistema JEOL JSM-5410 a 20 kV, equipado con un espectrómetro de rayos X dispersados. Para el análisis químico de los elementos mayoritarios, se aplicó la técnica de fluorescencia de rayos X, utilizando para ello un espectrómetro marca Bruker S4 Pioneer, provisto con tubo de rodio y detectores de flujo y centelleo.

Las concentraciones de los radionúclidos por espectrometría gamma fueron medidas con detectores de germanio de alta resolución y bajo fondo. Las concentraciones de isótopos de U y Th se determinaron mediante espectrometría alfa, utilizando detectores semiconductores de Si de implantación iónica. Para estas medidas se usó un método radioquímico, el cual permite el aislamiento secuencial y posterior electrodeposición de los isótopos de uranio y de torio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de FRX, tabla 1, muestran que en la ilmenita (ILM), la concentración de Fe (44%) y Ti (50%), son las esperables (Chernet, 1999). El slag (SLAG), resultado de la fundición térmica de la ilmenita (Pourabdoli et al., 2006), muestra una notable reducción de Fe, 10 %, enriqueciéndose de otros elementos, 75 % de TiO_2 y 5 % de MgO. En cuanto a los lodos, cabe destacar el contenido elevado de Ti insoluble (53%), lo que se corresponde con un 5 % del Ti total que entra en el proceso. Además, presenta niveles apreciables de FeO_T (13.7 %), SiO_2 (16.8 %) y ZrO_2 (1.65 %) (Vilches et al, 2003).

palabras clave: Residuo NORM, Dióxido de titanio, Caracterización de residuos, Inatacados de ilmenita. **key words:** NORM waste, Titanium dioxide, Characterization waste, Ilmenite undissolved muds.

	SiO ₂	FeO _T	ZrO ₂	MgO	SO ₃	TiO ₂
ILM	0.71±0.30	44±2	0.15±0.03	0.33±0.16	<0.01	50±1
SLAG	2.5±0.1	10.7±0.3	0.05±0.01	5.06±0.06	0.17±0.02	75.3±0.4
LODO	16.8 ±1.6	13.7 ± 0.9	1.65±0.06	1.33 ± 0.02	6.1 ± 1.6	51.2±1.1
Soll *	66.6	5.04	-	2.48	-	0.64

Tabla 1. Concentración (%) de elementos mayoritarios medidos por FRX en las materias primas y el lodo. FeO_T es la composición total de hierro. * Composición media de suelos naturales (Rudnick y Gao, 2003).

En cuanto a la mineralogía, las muestras de ILM presentan tres fases; ilmenita (FeTiO₃), rutilo (TiO₂) y pseudorutilo (Fe³⁺₂Ti₃O₉), tabla 2. En el slag, la fase mayoritaria es la armalcolita ((Mg,Fe²⁺)Ti₂O₅), con cierta presencia de rutilo. Por último, en los lodos, la fase cristalina mayoritaria es el rutilo, además de fases minerales no encontradas con anterioridad zircón, cuarzo y óxidos de Fe y Ti, tabla 2, debido a la concentración que sufren los minerales de la materia prima.

Estas fases minerales se pueden observar en la Fig 2, donde la partícula 1 es una partícula de zircón, la 2 y 3 son cuarzo y la 4 y 5 ilmenita, como se observa en los espectros de la Fig 2.

En cuanto al contenido radiactivo, la ilmenita está enriquecida en radionucleidos naturales de la serie del torio y del uranio (Mc Nulty, 2007), con concentraciones alrededor de 90 y 400 Bq/kg de ²³⁸U y ²³²Th y descendientes, respectivamente, tabla 3. El lodo, es considerado material NORM, presentando una concentración de ²²⁶Ra y ²²⁸Ra, de 800 y 2500 Bq/kg, respectivamente. Este resultado es esperable teniendo en cuenta la insolubilidad del radio en forma de sulfato, tal y como se produce en el digestor (Landa, 2007). Podemos afirmar que casi la totalidad del radio que entra en el proceso asociado a la materia prima, queda en el residuo. Este

hecho ha de ser tenido en cuenta para la futura valorización del residuo.

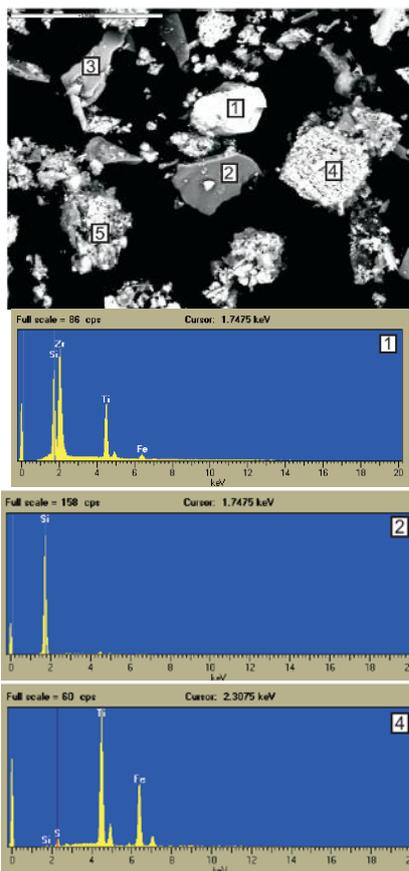


Fig 2. Análisis puntuales de partículas en la muestra LODO, y los espectros de los análisis químicos por EDX.

	ILM	SLAG	MUD
Ilmenita (FeTiO ₃)	71 ± 11	N.D.	22 ± 3
Rutilo(TiO ₂)	7.0 ± 2.4	8.4 ± 2.4	34 ± 4
Pseudo-rutilo (Fe ³⁺ ₂ Ti ₃ O ₉)	20 ± 7	N.D.	N.D.
Armalcolita ((Mg,Fe ²⁺)Ti ₂ O ₅)	N.D.	91 ± 3	N.D.
Zircón(ZrSiO ₄)	N.D.	N.D.	12 ± 2
Cuarzo (SiO ₂)	N.D.	N.D.	13 ± 3
Oxidos de Fe y Ti (Fe ₃ Ti ₃ O ₁₀)	N.D.	N.D.	18 ± 2

Tabla 2. Composición mineralógica (5 muestras) (%) de las materias primas y el lodo. N.D. No detectado.

	H.R.	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	⁴⁰ K
Ilm	3.0	95±10	110±10	420±15	440± 30	30±5
Slag	3.2	5.9±0.6	6.1±0.3	14±1	9.0±0.4	N.D.
Lodo	42	212±26	815±30	353±25	2584±60	284±11.

Tabla 3. Concentraciones medias de actividad, Bq/kg, de diversos radionúclidos naturales en las materias primas y residuo en el proceso de producción de dióxido de titanio. (H.R. Humedad relativa %). N.D., no detectado).

CONCLUSIONES

El presente trabajo se ha centrado en la caracterización de un residuo (lodo) generado por la industria de TiO₂. El objetivo principal es conocer en profundidad dicho residuo para una posible futura valorización. Los resultados indican que en este residuo quedan concentrados los minerales refractarios e insolubles presentes en la materia prima, por ejemplo, el rutilo, zircón y cuarzo. Por otro lado, presentan una concentración significativa de TiO₂ (51%), equivalente al 5% del Ti que entra en el proceso.

El principal riesgo para la salud en el uso de este tipo de residuos, es su alto contenido en isótopos de radio (especialmente ²²⁸Ra), lo que hace necesario incluir una evaluación radiológica para los diversos materiales fabricados con este tipo de residuos.

REFERENCIAS

Chen G., Lee H., Young K.L., Yue P.L., Wong A, T. Tao, And K.K.Choi. (2002): Glass recycling in cement production: and innovative approach". *Waste Manage*, **22** 747-753.

Chernet T., (1999): *Applied mineralogical studies on australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulphate process. Mineral Engineering*, 12(5), 485-495

Deydier E., Guillet R., Sarda S, P. Sharrock (2005): *Physical and chemical characterization of crude meat and bone meal combustion residue: waste or raw material?. J. Hazard. Mat.*, **B121**, 141-148.

Landa R. *Naturally occurring radionuclides from industrial sources: characteristics and fate in the environment, Radioactiv. Environm.* (2007), volume 10 ISSN 1569-4860.

McNulty G.S. (2007). *Production of titanium dioxide. Plenary lecture.NORM V International Conference Sevilla, Spain.*

Pourabdoli M., Raygan S., Abdizadeh H., Hanaei K. (2006): *Production of high titania slag by electro-slag crucible melting (ECSM) process. Int. J. Miner. Process.*, **78**, 175-181.

Rudnick R.L. y Gao S. (2003): *Composition of the Continental Crust, Treatise of Geochemistry, Elsevier, The Crust*, **3**, 1-64.

Vilches L., Fernández-Pereira C., Olivares del Valle J., Vale J. (2003). *Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products. Chem. Eng. J.*, **95**, 155-161.