

Estudio del comportamiento térmico del polvo de aluminio estabilizado con el yeso

A. López-Delgado*, J. Medina**, P. Alonso**, H. Tayibi*, C. Pérez* y F.A. López*

Resumen

El polvo de aluminio (pAl) es un residuo peligroso procedente de la metalurgia secundaria del aluminio. Con objeto de reducir la reactividad del mismo, en el CENIM se ha desarrollado un proceso de estabilización/solidificación mediante su fraguado con yeso. En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento térmico del pAl estabilizado con el yeso, con el fin de establecer la influencia del residuo en las reacciones de hidratación/deshidratación del yeso durante el proceso del fraguado, a saber: deshidratación parcial del sulfato cálcico dihidrato, deshidratación del hemihidrato, deshidratación del hidróxido de aluminio y transformación de anhidrita soluble en anhidrita insoluble. Asimismo se ha estudiado la cinética asociada a cada una de las reacciones anteriormente mencionadas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido.

Palabras clave

Polvo de aluminio. Estabilización/solidificación. Residuo peligroso. Análisis térmico. Cinética.

Study of the thermal behavior of the aluminium dust stabilized with gypsum

Abstract

The aluminium dust is a hazardous waste from the secondary aluminium remelting industry. A stabilization/solidification process was developed at CENIM with the aim of decreasing its reactivity. Gypsum was used as a binder material. This work summarizes the study of the thermal behavior of the aluminium dust stabilized with gypsum, in order to establish the influence of the residue in the reactions of hydration/dehydration of the gypsum during the hardening process, namely: partial dehydration of calcium sulphate dihydrate, dehydration of calcium sulphate hemi-hydrate, dehydration of aluminium hydroxide and anhydrite soluble/anhydrite insoluble transformation. The activation energy associated to all those reactions was determined by Differential Scanning Calorimetry.

Keywords

Aluminium dust. Stabilisation/solidification. Hazardous waste. Thermal analysis. Kinetics.

1. INTRODUCCIÓN

El reciclado de aluminio, así como de otros metales, se ha convertido en una necesidad económica en todos los países industrializados, habiéndose incrementado en los últimos años la obtención de los mismos mediante los procesos de metalurgia secundaria. No obstante, la obtención de los metales a partir del reciclado de la chatarra conlleva diversos problemas económicos y medioambientales -como por ejemplo el tratamiento de sus residuos- que es necesario resolver^[1]. Uno de ellos, el denominado polvo de aluminio, procedente de los sistemas de

captación de finos, generados en las operaciones de molienda y clasificación de escorias generadas en los procesos de fusión de chatarra, se considera un residuo peligroso debido a su elevada reactividad, en especial, en presencia de agua o humedad ambiental con la que reacciona produciéndose desprendimiento de gases (NH₃, H₂, H₂S, CH₄, etc).

La composición de este residuo es compleja, consistiendo fundamentalmente, en una mezcla de aluminio metálico, óxidos de aluminio (alúmina y espinelas), nitruros y sulfuros de aluminio, silicio metálico, sílice, otros metales y sales (cloruros y fluoruros)^[2].

(*) Dpto. De Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Fac. CC. Químicas. Universidad de Valladolid.

(**) Dpto. Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid. alopezdelgado@cenim.csic.es

Con objeto de disminuir la reactividad de este residuo, se ha desarrollado un procedimiento de estabilización/compactación del pAl mediante su fraguado con yeso^[3]. Como resultado, se obtiene un material aglomerado de elevada consistencia y de muy baja reactividad, debido a la disminución de los contenidos en Al_{metálico}, AlN y Al₂S₃. En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento térmico de los aglomerados obtenidos por este procedimiento, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido y Difracción de Rayos X con el fin de establecer la influencia del polvo de aluminio en las reacciones de hidratación/deshidratación del yeso durante el proceso de fraguado. Asimismo, se ha llevado a cabo el estudio de la cinética asociada a las reacciones mencionadas anteriormente^[4].

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio del comportamiento térmico de los materiales aglomerados obtenidos a través del procedimiento de estabilización/solidificación del pAl con yeso se ha llevado a cabo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo METTLER, modelo DSC-50, en crisoles abiertos de platino, en atmósfera de aire, hasta 500 °C y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se analizaron las muestras cuyas proporciones pAl/yeso fueron (en %): 0/100 (Y100), 50/50 (P50), 65/35 (P65), 80/20 (P80) y, a diferentes tiempos de fraguado: 1, 6, 13 y 36 d. El estudio de la cinética asociada a los diferentes efectos que tienen lugar durante el tratamiento térmico se efectuó en la muestra P50, variando la velocidad de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min. Para ello, se ha empleado el método isoconvensional *Model Free Kinetics*^[5]. Las energías asociadas a los diferentes efectos se han calculado por determinación del área correspondiente de los picos. La determinación de las fases mineralógicas presentes en los aglomerados se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro PHILIPS, modelo PW170.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Comportamiento térmico del polvo de aluminio estabilizado con yeso

Mineralógicamente, los aglomerados obtenidos mediante la estabilización del pAl con yeso consisten en sulfato cálcico dihidratado, hidróxido de aluminio, espinela, corindón, cuarzo, (aluminio y silicio),

fundamentalmente. Las curvas DSC de los aglomerados, a diferentes relaciones pAl/yeso, para un período de fraguado de 1 y 36 d, se recogen en la figura 1 a) y b), apreciándose la existencia de varios efectos endotérmicos y de un efecto exotérmico.

En la figura 1 se puede observar que el primer efecto endotérmico (1), insignificante en la muestra Y100, se extiende desde temperatura ambiente hasta 110 °C, con un máximo centrado a ~91 °C y se debe a la pérdida de humedad del material. Este efecto es de poca relevancia y no ha sido considerado en las determinaciones de energía. Sí se observa que el valor de la energía asociada al mismo es muy superior, en el caso de la mezcla P50, esto puede deberse a que en el amasado de esta muestra se adicionó una mayor cantidad de agua que en la preparación de las otras mezclas.

En segundo lugar, se observan dos efectos endotérmicos que se solapan (2) y que corresponden a la deshidratación del yeso según las reacciones^[6]:

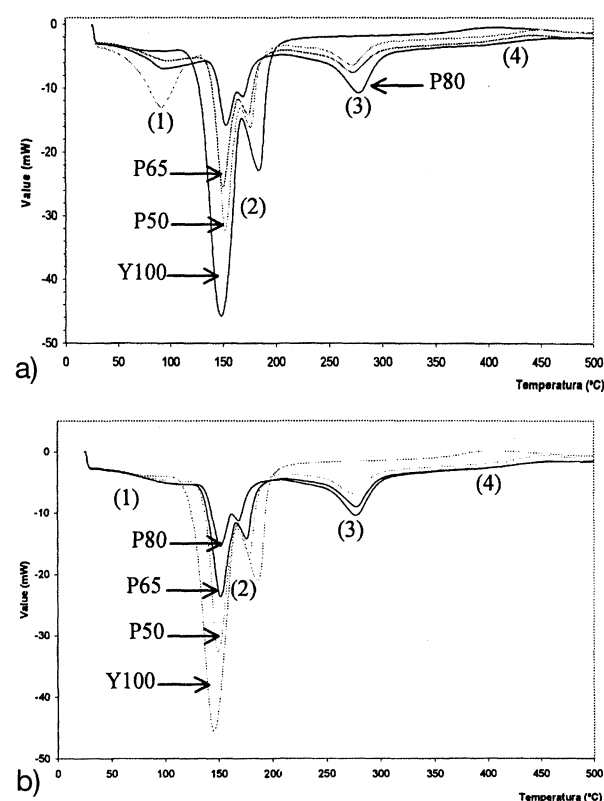
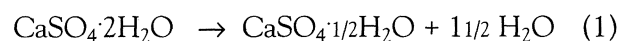


Figura 1. Curvas DSC de los aglomerados Y100, P50, P65 y P80 a) A 1 día y b) 36 días de fraguado.

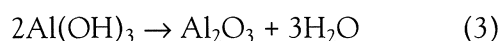
Figure 1. DSC curves of the agglomerates Y100, P50, P65 and P80 at a) 1 day and b) 36 days of the hardening process.

Se destaca que a medida que aumenta el contenido de pAl en el aglomerado, el intervalo en el cual se produce la deshidratación total del yeso disminuye considerablemente; así, para la mezcla de P80, el intervalo es de tan sólo 69 °C frente a 151 °C calculado para la muestra Y100.

La primera de las reacciones (1), correspondiente a la pérdida de 1½ H₂O, para formar la fase hemihidrato del sulfato cálcico, presenta un máximo a, aproximadamente, 150 °C, desplazándose hacia temperatura más alta a medida que aumenta el contenido en pAl en el aglomerado; mientras que para la segunda reacción (2), que corresponde a la pérdida de ½ H₂O para formar la fase β-anhidrita III o anhidrita soluble, la energía asociada a este efecto disminuye con el aumento de pAl, y el máximo de temperatura se desplaza hacia valores más altos en sentido inverso al contenido en pAl. Así, se obtienen máximos centrados a 185, 177, 174 y 172 °C para las muestras Y100, P50, P65 y P80, respectivamente.

Ambos efectos han sido considerados de manera conjunta para el cálculo del intercambio energético. Es decir, se ha considerado la reacción de deshidratación total.

El efecto endotérmico (3), con máximo entre 272-276 °C, está asociado a la deshidroxilación del Al(OH)₃ presente en el pAl, según la reacción:



En este caso, a medida que aumenta el contenido en pAl, se adelanta el inicio de la reacción y el rango de temperatura en el que se produce la deshidroxilación del hidróxido de aluminio aumenta. Así, se observan intervalos de 119, 120 y 135 °C para las mezclas P50, P65 y P80, respectivamente.

El pico exotérmico (4), con máximos centrados entre 404-452 °C, corresponde a la transformación:



Se observa que este efecto se retrasa con el aumento del contenido en pAl, pasando de 313 °C para la muestra Y100 a 380 °C para P80. En este caso, el rango de temperatura en el que transcurre la transformación disminuye de 170 °C para Y100 a 116 °C para P80. Se puede apreciar que las curvas de DSC obtenidas después de 36 d de fraguado (Figura 1b), no presentan ningún cambio significativo en comparación con los fenómenos observados después de un día de fraguado, a excepción del primer efecto endotérmico debido a la pérdida de

humedad del material, que va desapareciendo como consecuencia de su progresivo secado con el paso del tiempo.

3.2. Influencia del tiempo de fraguado en la variación de la energía asociada a los diferentes procesos

La influencia del tiempo de fraguado en la variación de la energía asociada a las transformaciones (2), (3) y (4) en los diferentes aglomerados se muestra en la figura 2 a), b) y c), respectivamente.

Se puede destacar que la energía asociada a la deshidratación del sulfato cálcico, (2), no presenta variaciones significativas con el tiempo de fraguado; sólo se observa, como se indicó con anterioridad, una disminución de la misma con el aumento del contenido en pAl. En el caso de la transformación (3), correspondiente a la deshidroxilación del hidróxido de aluminio, tampoco hay que reseñar modificaciones significativas con el tiempo de fraguado. Respecto al intercambio energético correspondiente a la transformación (4), es decir, a la transformación de β-anhidrita III (soluble) en β-anhidrita II (insoluble) y, especialmente, para las mezclas P50 y P65 se aprecia una disminución de dicha energía con el tiempo de fraguado.

3.3. Cinética asociada a los diferentes efectos

A partir del método isoconversional *Model Free Kinetics*^[5], se obtuvieron las variaciones de la energía de activación y el grado de conversión de las reacciones (2), (3) y (4), en modo gráfico. En la figura 3 se muestra la variación de la energía de activación (E_a) para cada tipo de transformación que tiene lugar durante el proceso de fraguado.

El análisis del efecto (2) (Fig. 3a) pone de manifiesto que, el valor de E_a va disminuyendo a medida que va progresando la reacción, con lo que se produce una aceleración de la misma. El hecho de no obtener un valor de E_a constante a lo largo de toda la reacción es debido a que en las reacciones en que intervienen fases sólidas existen varias transformaciones que tienen lugar en la reacción global, produciendo cada una de ellas una aceleración o ralentización de la transformación. En este caso, el valor de E_a más alto se produce para grados de conversión más bajos; esto, puede ser asignado a un crecimiento de núcleos de pequeño tamaño^[5]. Es decir, al comienzo del experimento, cuando el grado de conversión o la velocidad de descomposición es cero, se inicia un calentamiento hasta que

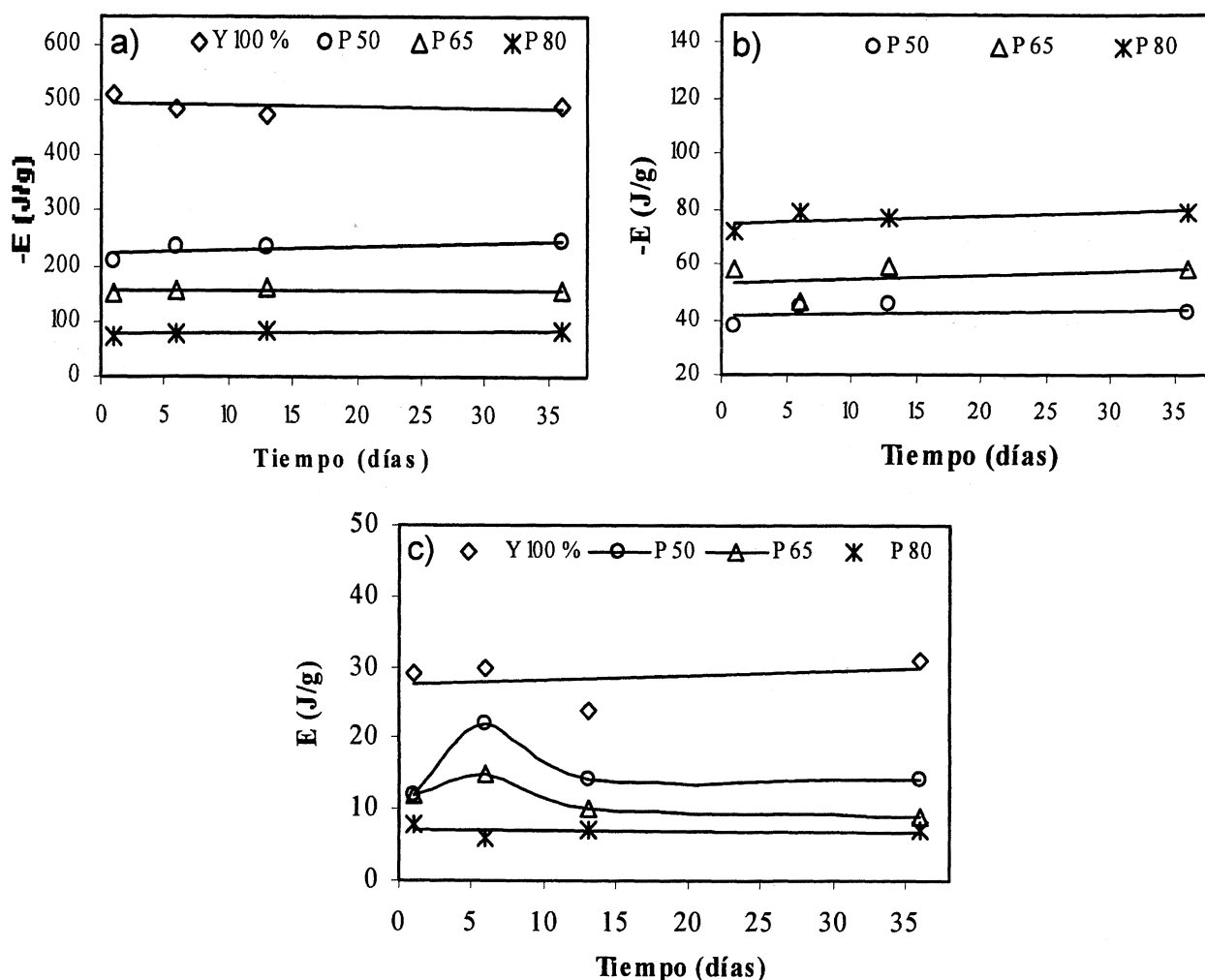


Figura 2. Variación de la energía asociada en función del tiempo de fraguado en los aglomerados Y100, P50, P65 y P80 para las reacciones: a) (2), b) (3) y c) (4).

Figure 2. Variation of the associated energy against hardening time for the agglomerates Y100, P50, P65 and P80 for the reactions: a) (2), b) (3) and c) (4).

la temperatura alcanzada es suficiente para empezar la nucleación. Posteriormente, estos núcleos crecen a alta velocidad, requiriendo un menor valor de E_a . El valor máximo de E_a es de 171 kJmol^{-1} .

La variación de E_a con el grado de conversión del efecto (3) se muestra en la figura 3b), donde se pone de relieve que la energía de activación aumenta bruscamente hasta llegar, aproximadamente, al 40 % de la transformación para, posteriormente, aumentar discretamente hasta un valor máximo que se localiza en el 57 %, produciéndose, a partir de ese momento, una disminución de la misma con lo que se acelera la reacción. Puede decirse, por lo tanto, que la reacción es lenta desde valores bajos de conversión hasta que alcanza una conversión próxima al 50 %, donde se obtiene un valor de 131 kJmol^{-1} ; a continuación, se acelera la reacción hasta su finalización.

Finalmente, para la transformación (4), se observa que, a medida que avanza la reacción aumenta el valor de E_a , dificultándose la progresión de la misma, con lo que la reacción se va haciendo más lenta a medida que se van transformando los reactivos. Es de destacar que, a partir del 65 % de la conversión, la curva de E_a tiene más pendiente, lo que indica que la reacción se va haciendo más lenta hasta llegar al máximo de la energía, en torno al 89 % de la transformación. A partir de ese punto, la energía de activación cae bruscamente, completándose la reacción rápidamente. El valor máximo E_a obtenido para esta reacción es de 411 kJmol^{-1} .

4. CONCLUSIONES

La influencia del pAl en las reacciones de hidratación/deshidratación del yeso durante el proceso

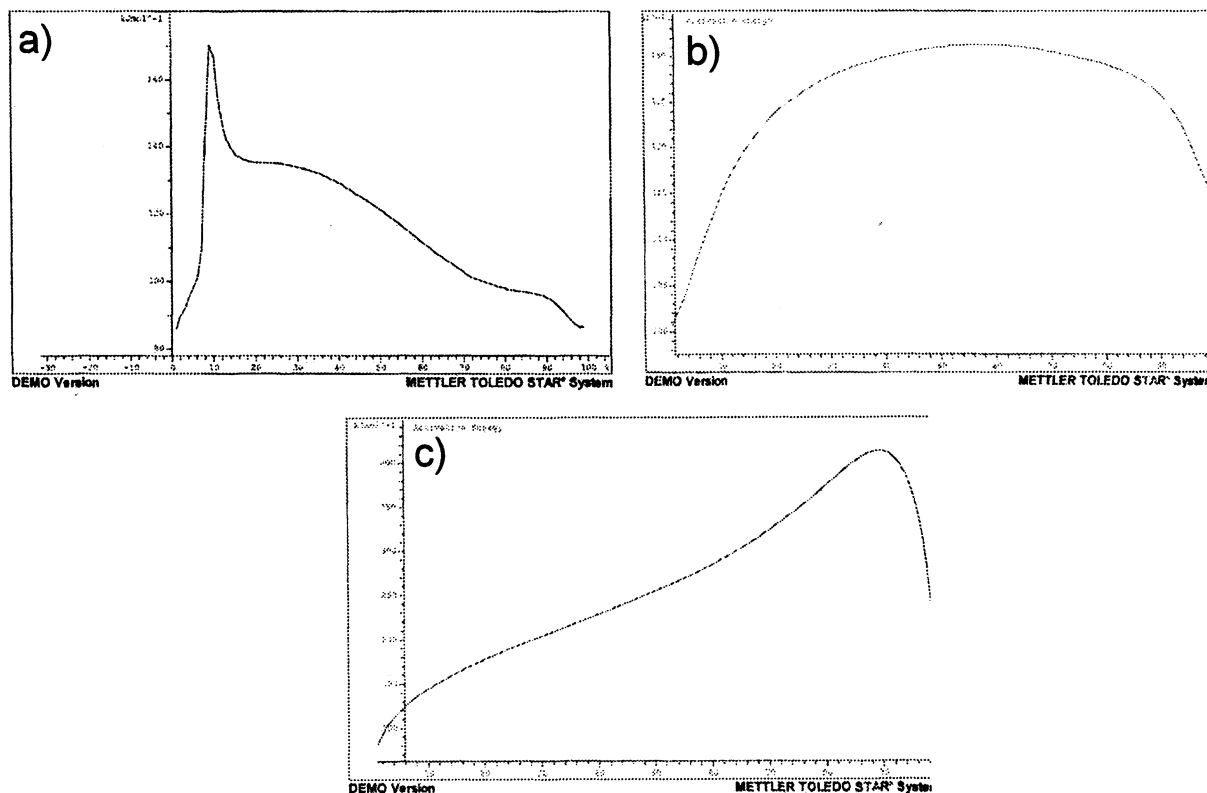


Figura 3. Variación de la energía de activación para las reacciones: a) (2), b) (3) y c) (4).

Figure 3. Variation of the activation energy for the reactions: a) (2), b) (3) and c) (4).

del fraguado ha sido estudiada mediante DSC. El aumento en el contenido en polvos en los aglomerados pAl/yeso estudiados origina un desplazamiento de las temperaturas, de los máximos correspondientes a la deshidratación del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hacia valores más altos, a medida que aumenta el contenido en pAl. La energía asociada a esta transformación no sufre variaciones con el tiempo de fraguado pero disminuye con el contenido en polvo de aluminio. Para la reacción de la transformación de anhidrita soluble a anhidrita insoluble se observan variaciones similares a las descritas para la reacción de la deshidratación. El aumento de la velocidad de calentamiento produce un aumento de las temperaturas de los máximos correspondientes a todas las transformaciones sin afectar a la energía asociada a cada una de ellas. El estudio del proceso cinético se realizó mediante el método del modelo libre, como consecuencia de que la energía de activación no se mantiene constante durante el proceso, verificándose para cada uno de los efectos, la dependencia de la E_a con el progreso de la reacción correspondiente

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid la financiación del proyecto (07M/0136/2000) y a la empresa Recuperación y Reciclaje Román por el apoyo a esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] J.C. ESCOBEDO, J.F. HERNÁNDEZ, S. ESCOBEDO, A. FLORES Y D.A. CORTÉS, *Rev. Metal. Madrid*, 39 (2003) 172-182.
- [2] F.A. LÓPEZ, C. PEÑA Y A. LÓPEZ-DELGADO, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51 (2001) 903-912.
- [3] F.A. LÓPEZ Y A. LÓPEZ-DELGADO, Patente 200200313, 8 de Febrero de 2002.
- [4] P. ALONSO, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Valladolid, 2002.
- [5] M.S. KELSEY, *Am. Lab.* 51 (1996) 724-783.
- [6] B. MATEO-SANZ, *Ing. Civ.* 77 (1990) 67-77.