

1. Resumen Ejecutivo (*Breve análisis de los aspectos más importantes del proyecto: descripción, objetivos, impactos económicos-financieros, ventajas, estructura del proyecto, etc.*)

2. Resumen general del proyecto

Se propone ensayar a escala piloto e industrial el tratamiento desarrollado por el grupo Tar a nivel de laboratorio para recuperar aguas acidas de baños electrolíticos con sistemas naturales de alta velocidad, a base de subir pH, con residuos cálcicos y luego seguir subiendo pH y potencial redox por la acción conjunta de algas y plantas de ribera, papiros y enneas.

Se va a trabajar inicialmente a nivel de laboratorio y luego se hará el ensayo piloto en cámaras a escala de la de realidad. A partir de los resultados obtenidos de la planta piloto, diseñar una planta industrial con la finalidad de verificar su viabilidad técnica desde el laboratorio a la realidad industrial con una inversión inferior respecto a las instalaciones tradicionales.

2.1. Descripción y Conceptualización del Proyecto

Se adaptara la experiencia del grupo Tar en la recuperación de aguas acidas de minería de sulfuros al tratamiento de aguas acidas de baños electrolíticos de fabricación de piezas de aeronáuticas. De manera que se consumen menos cantidades de reactivos para llegar a vertidos dentro de los niveles legales con la ventaja añadida de una reducción enorme de los costes de tratamiento.

En los últimos años se han investigado diversos métodos de tratamiento pasivo que han obtenido buenos rendimientos en la eliminación de metales pesados y en la neutralización del pH. Además, son métodos que requieren poco mantenimiento y presentan un bajo coste.

Los métodos de tratamiento activos de aguas ácidas tienen un coste elevado.

Los métodos de tratamiento pasivo se basan en los mismos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales naturales, en donde se modifican favorablemente ciertas características de las aguas contaminadas, consiguiendo la eliminación de metales y la neutralización del pH.

1. Tratamiento con Residuos cálcicos:

1. 1. Cenizas volantes.

De acuerdo a la norma UNE-EN 450-1 (2013), la ceniza volante se define como un “polvo fino con partículas principalmente esféricas, cristalinas, originadas por la combustión de carbón pulverizado, con o sin materiales de cocombustión que tienen propiedades puzolánicas y que está compuesto fundamentalmente de SiO_2 y Al_2O_3 ”. Su composición química depende fundamentalmente del tipo de carbón utilizado como combustible, de la composición del mismo y de su granulometría, aunque también depende de las condiciones de operación de las instalaciones de la central donde se originan, y su factor de generación se estima en 25kg/t de carbón.

Conforme a la Lista Europea de Residuos elaborada por la Comisión Europea, las cenizas volantes se clasifican como residuos no peligrosos procedentes de procesos térmicos (01) con origen en plantas eléctricas y otras plantas de combustión (02). Su código LER es 10 01 02: cenizas volantes del carbón.

El uso de las cenizas volantes procedentes de centrales térmicas está muy extendido. Las cenizas empleadas en los ensayos previos realizados para las aguas ácidas de minería procedían de la Central térmica de Los Barrios y fueron cedidas por el departamento de ingeniería química y ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla. La Central térmica de Los Barrios es una central térmica convencional que produce energía eléctrica a partir de la combustión de hullas ($\text{H/C}=0.72-0.45$ y $\text{O/C}=0.06-0.02$) de importación procedentes principalmente de Colombia y Sudáfrica. En la combustión de la hulla pulverizada en la cámara de combustión, y tras la oxidación y volatilización de la fracción orgánica, la materia mineral es transformada en unos subproductos residuales sólidos: las cenizas volantes y las escorias. Debido a su pequeño tamaño, las cenizas volantes no caen en el fondo de la caldera como las escorias, y son arrastradas por el flujo de gases que se genera durante la combustión. En concreto, en esta central, las cenizas volantes se recogen en dos precipitadores electrostáticos desde donde son transportadas a dos silos para su almacenamiento y posterior evacuación.

1.2. Carbocal

Las espumas de carbonatación o carbocal es un residuo recogido en la Lista Europea de Residuos con el código 02 04 02: carbonato cálcico fuera de especificación, y que se genera en el proceso de la producción de azúcar. La extracción de los azúcares de la remolacha con

agua caliente en difusores tiene como resultado un jugo azucarado que además de azúcar contiene una serie de impurezas que hacen necesaria su depuración. Los componentes no azucarados que se encuentran en disolución o en solución coloidal se remueven del jugo mediante la adición de cal apagada (Ca(OH)_2) y dióxido de carbono (CO_2) en etapas sucesivas. Como resultado de este proceso se obtiene por una parte un jugo de más pureza (se pasa de un 85 a un 91% aprox.) y por otra, un precipitado formado por carbonato cálcico (CaCO_3) y por las impurezas anteriormente mencionadas. Mediante procesos de filtración y prensado de los precipitados se preparan las denominadas espumas de carbonatación o carbocal. Su factor de generación se estima en 0.24 t/ t de azúcar producido.

El residuo carbocal se emplea como corrector y fertilizante de suelos. Al ser un producto altamente alcalino, corrige la acidez excesiva aumentando el pH.

Los ensayos realizados en los trabajos previos se realizaron con un carbocal comercial de Azucarera Ebro.

1.3. Concha de mejillón

La concha de mejillón es un residuo de la industria conservera que podría catalogarse según el código LER de la siguiente manera: 02 03 04 materiales inadecuados para el consumo o la elaboración. El procesado del mejillón en la industria conservera implica la separación de la concha del molusco, operación que se realiza por vibración tras el desgranado (separación de los individuos) y la cocción (apertura de las valvas) del mismo. Como resultado se obtienen importantes cantidades de este residuo. En España la mayor parte de la producción de mejillón se concentra en Galicia. De acuerdo a datos suministrados por la Consejería de Medio rural y Marino de la Xunta de Galicia, en el año 2014 la producción de mejillón en Galicia fue de 235.459 T, de las cuales un 40.79% se destinaron a la industria conservera.

Las conchas de mejillón molidas (CMM) empleadas en el trabajo previo fueron suministradas por el departamento de ingeniería química y ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla, procedentes de la empresa Abonomar S.L.

2. *Cyperus Alternifolius*

En los ensayos llevados a cabo en este trabajo se utilizaron ejemplares de *Cyperus Alternifolius* procedentes de la piscihuerta de Blanco White de la Escuela internacional del agua en el complejo educativo provincial de la Diputación de Sevilla. Principalmente se eligió esta especie por su disponibilidad y por la capacidad demostrada que posee para oxigenar el medio. *Cyperus Alternifolius* (Linneus, 1767), más conocida como paragüita, es una planta de

la familia de las Cyperaceae natural de Madagascar. Se trata de una planta acuática (macrófita) emergente ya que habita suelos anegados permanente o temporalmente, dejando una parte de su estructura vegetativa fuera del agua y otra dentro.

Es una planta perenne y sus hojas están dispuestas simétricamente a modo de paraguas. Su tallo, de 4-7 mm, tiene un tamaño que varía entre los 50-150 cm de altura. Presenta un rizoma bastante corto y horizontal.

3. Microalgas

Las microalgas son organismos unicelulares eucariotas fotosintéticos capaces de realizar fotosíntesis oxigénica transformando la energía luminosa en energía química con una eficiencia cuatro veces superior a la de las plantas. Su importancia radica en su papel como productores primarios de la cadena trófica, que las constituyen en las primeras formadoras de materia orgánica. Por su tamaño reducido y variado (5–50 μm en promedio) son de fácil captura y digestión por multitud de organismos que se alimentan en forma directa del fitoplancton. (Abalde, 2004). Además debido a que realizan fotosíntesis oxigénica se consideran una importante fuente de oxígeno disuelto en el medio acuático. En condiciones normales todas las clases de microalgas poseen invariablemente la clorofila-a que confiere el color verde a las algas y al menos un pigmento accesorio, que puede enmascarar en ocasiones a la clorofila a (Moreno Bayón J.P. 2010). Las condiciones óptimas de temperatura, intensidad luminosa, salinidad, nutrientes y pH para el crecimiento de microalgas, varían ampliamente de una especie a otra. El nitrógeno es el nutriente más importante para las microalgas (después del carbono) y se incorpora como nitrato (NO_3^-) o como amonio (NH_4^+) (Hernández-Pérez, A. 2014). Recientemente, investigadores de la Universidad de Huelva, han aislado en las aguas del Río Tinto, aguas con pHs que oscilan entre 1.7 y 1.3, con altas concentraciones de metales pesados y de ácido sulfúrico en disolución, un microalga con un carotenoide enriquecido (*Coccomyxa* sp. (cepa onubensis)) resistente a estas extremas condiciones ambientales.

Las microalgas empleadas en este trabajo son de crecimiento espontáneo y proceden de tanques de laboratorio que el grupo TAR tiene en la Escuela Politécnica Superior de Sevilla.

4. Fangos Mixtos

En el proceso de depuración de las aguas residuales y como resultado de los diferentes tipos de tratamientos, se producen los fangos de depuración. En el tratamiento primario, una vez que se ha eliminado del agua los sólidos gruesos, las arenas y las grasas (pretratamiento), se separan los sólidos en suspensión por decantación dando lugar a los fangos primarios. Las

partículas más finas y disueltas que no sedimentan en el proceso anterior pasan al reactor biológico (fangos activos) donde son fijadas y metabolizadas por las bacterias en presencia de oxígeno. A continuación se separa la biomasa bacteriana del agua en el decantador secundario dando lugar a los fangos secundarios o biológicos. La parte de estos que nos se recircula puede mezclarse con los fangos primarios dando lugar a los fangos mixtos. Los lodos de depuración se consideran un residuo y según la lista Europea de Residuos publicada por la Orden MAM/304/2002, están catalogados con el código 19 08 05: Lodos del tratamiento de aguas residuales urbanas.

En el trabajo realizado se emplearon fangos mixtos procedentes de la E.D.A.R. Copero propiedad de la empresa pública EMASESA S.A. La generación de este residuo, según fuentes del Registro Estatal de emisiones y fuentes contaminantes, en las instalaciones de la planta, ascendió a 27.000 t en el 2013, de las cuales la mitad fueron valorizadas en el tratamiento de suelos (R10) y la otra mitad empleadas en el reciclado o recuperación de sustancias orgánicas que no se utilizan como disolventes (incluidas las operaciones de formación de abono y otras transformaciones biológicas) (R3). (PRTREspaña, 2013).

2.2 Antecedentes

El tratamiento de las aguas acidas se basan en la adición de álcalis en plantas de tratamiento, con el fin de conseguir la neutralización del ácido y alcanzar las condiciones adecuadas para la precipitación de los metales pesados.

Basándonos en el estudio realizado por el Grupo TAR de recuperación de aguas acidas podemos concluir que es posible la neutralización de aguas acidas con sistemas naturales, cuanto mayor es la cantidad de carbonato cálcico en los residuos mayor es el aumento de ph y el resultado económico es muy favorable en cuanto a costes. Este planteamiento y la experiencia obtenida permiten la investigación y desarrollo de una alternativa para la depuración de las aguas procedentes de los tratamientos superficiales de piezas aeronáuticas que se llevaran a cabo en las nuevas instalaciones de Sofitec.

2.3 Estructura y gestión del proyecto

Primeramente es necesario la recogida de agua, posteriormente se procederá a montar en el laboratorio un sistema de columnas de ensayo. La elección de la zona de montaje principalmente tiene que ver con la presencia de luz directa, ya que la actividad de las plantas y de las algas se ve influenciada directamente por está. Sobre un soporte metálico se colocaran

siete columnas de ensayo, seis de ellas se rellenaron de agua ácida, y una que servirá como punto de control para referenciar las medidas tomadas. Se colocaron dos medidores multiparamétricos ajustados también al soporte metálico para facilitar la medición de los parámetros.

Adición de residuos cálcicos Con la finalidad de aumentar el pH de las muestras, en las seis columnas de ensayo montadas (a excepción de la columna control), se adicionaron diferentes residuos cálcicos, hecho que sirvió para codificarlas. La subida de pH se relaciona con el aumento de los iones hidroxilos. La adición de los diferentes residuos se realizara de forma gradual y se encaminado a determinar la efectividad de cada uno de ellos en el aumento del pH de las muestras.

Adición de microalgas Las microalgas (AG) se añadieran en todas las columnas, excepto en la columna de control, debido a su capacidad de liberar oxígeno en el medio, y con la finalidad de ver la contribución de éstas de manera independiente, en el aumento del OD. Se realizara una única adición de microalgas en cada columna.

Adición de microalgas y Cyperus Alternifolius La especie de macrofitas *Cyperus Alternifolius*, tiene la capacidad de liberar oxígeno por la raíz de manera que su presencia, al igual que la de las microalgas, determinaría un aumento del OD. Esta planta no se añadirá, para evaluar la eficacia de la acción conjunta de plantas y microalgas en el aumento de OD.

Adición de lodos mixtos de depuradora Las condiciones para que puedan arrancar las poblaciones de microalgas y plantas son la presencia de nitrógeno, fósforo y materia orgánica. Por este motivo y debido a sus características se adicionaran los lodos mixtos (LM) de depuración en todas las columnas (excepto en la columna de control).

En cada tratamiento realizado se hará una medición de pH, OD y Eh, antes y después del mismo.

3. Objetivos del proyecto

3.1 Objetivos Generales

El objetivo es el estudio de la adición de diferentes residuos cálcicos conjuntamente con el empleo de técnicas de fitorremediación para la recuperación de aguas ácidas, en el contexto del desarrollo de tecnologías orientadas a la reutilización de los residuos y el aprovechamiento de las cualidades de los recursos naturales.

El presente proyecto responde al reto social de la eficiencia en los tratamientos a favor del medio ambiente, ya que se trata de un proceso industrial más eficiente que necesita de un menor consumo de energía y a su vez utiliza en su proceso sustancias menos nocivas para la salud y el medioambiente.

3.2 Objetivos Específicos

4. Descripción técnica

4.1 Estado actual de la técnica

La opción más extendida para la depuración de las aguas procedentes de los lavados y los baños es el tratamiento físico químico consistente en una neutralización y posterior precipitación.

El tratamiento de lodos se realiza en un filtro prensa.

Actualmente existen alternativas al tratamiento físico-químico para la depuración de las aguas, los sistemas más empleados son resinas de intercambio iónico, electrodiálisis, evaporación, microfiltración, ultrafiltración y osmosis inversa.

Estos sistemas tienen como ventaja, que podemos llegar a reutilizar el agua y la minimización de vertidos y como inconveniente su elevado coste de instalación, su mantenimiento y consumo energético.

Los metales fijados en las resinas se encuentran en altas concentraciones y pueden recuperarse por destilación, precipitación u otros procesos de recuperación.

Resina de intercambio iónico

Esta tecnología se utiliza con éxito para el tratamiento de las aguas de lavado y para el tratamiento conjunto de las aguas de los baños concentrados y aguas de lavado.

Las impurezas deben ser eliminadas antes de que el flujo atraviese las resinas, los sólidos en suspensión se eliminan mediante un filtro de arena y los compuestos orgánicos mediante filtro de carbón.

Electrodiálisis

Consiste en la separación de los elementos iónicos presentes en una disolución mediante la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico.

El proceso se realiza en una celda en la que se sitúan alternativamente membranas catódicas y aniónicas entre dos electrodos.

Evaporación

Separamos el agua del resto de los componentes del fluido residual. Se utiliza para la concentración de baños agotados. Como resultado del proceso se generan dos flujos, un concentrado en metales que representa de un 5 a un 10% del fluido tratado y un flujo de agua que necesitara un post tratamiento para su vertido a cauce público o su tratamiento como agua industrial.

Conseguir la concentración de los residuos facilita y abarata su gestión y retirada. La inversión y la gestión son costosos.

La evaporación de un agua residual presenta muchos problemas, el mayor problema es la formación de incrustaciones depositadas en la superficie de calefacción, disminuyendo el coeficiente de transmisión de calor, reduciendo el rendimiento del equipo.

Este método de tratamiento es aplicable tanto a las aguas de los lavados como a los baños concentrados obteniéndose resultados muy aceptables.

Se generan dos corrientes una concentrada en iones reutilizable en el tratamiento superficial (de la misma concentración que la inicial si se realiza una recirculación de la solución concentrada) y una diluida que según la calidad requerida se puede realizar como agua de aporte.

Se necesita un pretratamiento para eliminación de los sólidos en suspensión y de materias orgánicas, así como las sales de sustancias alcalinas con tendencia a precipitar.

Micro y Ultrafiltración

El fundamento de ambos procesos consiste en la aplicación de una fuerza impulsora que conduce la disolución hasta la membrana en la que se producen la retención de uno o de varios de los componentes presentes en la mezcla. El tamaño de poro de la membrana de UF es menor que la empleada en la microfiltración.

Los mejores resultados se obtienen en el tratamiento de soluciones alcalinas como los baños de desengrase para la limpieza de metales.

Osmosis Inversa

Con la aplicación de este tratamiento se consigue concentrar el agua residual, produciendo simultáneamente agua reutilizable en los procesos de lavado y un concentrado con contenido en metales que pueden ser potencialmente recuperables.

4.2 Progreso con respecto al estado de la técnica

El método desarrollado implica una disminución significativa del consumo de reactivos. Asimismo, el equipamiento requerido se simplifica enormemente. En definitiva los costes son más reducidos, y es menos nociva para la salud y el medioambiente. Estas ventajas tienen impacto sobre el coste económico del proceso.

5. Descripción detallada plan de trabajo (*dividir el proyecto en paquetes de trabajo, tareas y subtareas, indicando el objetivo de cada una de ellas y la correspondiente descripción*)

5.1 Estructura general del proyecto

El proyecto comenzará con un primer estudio de los procesos de una instalación para tratar superficialmente piezas de aluminio para el sector aeronáutico en Sofitec.

Basándonos en la experiencia del grupo Tar en la recuperación de aguas ácidas de minería de sulfuros, se adapta la experiencia al tratamiento de aguas ácidas de baños electrolíticos que se realizarán en Sofitec.

Una vez adaptada la propuesta se validan los resultados en el laboratorio, para una posterior realización de una planta piloto donde se determinan los parámetros cinéticos.

Todo ello con el objeto final del diseño de un reactor industrial, que reduzca tanto los costes de explotación como los costes de mantenimiento y mejore de la gestión medioambiental.

5.2 Descripción de las actividades técnicas del proyecto

5.3 Cronograma

ESTUDIO\ MESES	1-3	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24
Estudio de procesos de baños electrolíticos de Sofitec.								
Estudio de solución convencional.								
Estudio minas Tar.								
Propuesta de Tar aguas ácidas baños.								
Validación resultados en laboratorio.								
Planta piloto. Determinación de parámetros cinéticos. Diseño reactor industrial.								

5.4 Subcontratación a centros (Caso EIA y Universidad de Sevilla)

6. Innovación tecnológica del proyecto

Mediante la combinación de residuos cálcicos y por la acción conjunta de algas y plantas de ribera, papiros y enneas, se consigue subir el pH sin necesidad de recurrir a reactivos químicos, y se consigue simplificar y abaratar enormemente el proceso, lo que tendrá un impacto en el futuro mercado. El hito fundamental de este proyecto es la oportunidad de implantar un proceso de tratamiento de agua ácida sin necesidad de una inversión inicial elevada, aprovechando la disponibilidad de residuos calcáreos en nuestra región, que podrá ser utilizado como materia.

7. Presupuesto (EIA)

8. Capacidad técnica y económica del consorcio

8.1 Descripción general y capacidad económica (Descripción EIA)

9. Proyección Internacional

9.1 Participación en Proyectos Europeos de I+D+I

9.2 Participación en Programas bilaterales y multilaterales

9.3 Participación en Comités, Asociaciones, Organismos Internacionales y Plataformas tecnológicas

9.4 Capacidad para la apertura de mercados internacionales de la entidad

10. Explotación de resultados esperados y orientación al mercado

10.1 Características generales del mercado objetivo

10.2 Capacidad para la explotación de resultados

10.3 Puntos susceptibles de protección

CRITERIOS DE VALORACIÓN/EVALUACIÓN CDTI

CRITERIO DE EVALUACIÓN CDTI.

A. Excelencia técnica, innovadora y económica del proyecto. 30 puntos.

A.1 Adecuada definición de objetivos científico-tecnológicos. **6 puntos.**

A.2 Valoración de la metodología, plan de trabajo y entregables. **6 puntos.**

A.3 Grado de innovación del proyecto, incrementos científico-tecnológicos. **12 puntos.**

A.4 Colaboración con Universidades, Centros Públicos de I+D, y Centros Tecnológicos y de Apoyo la Innovación Tecnológica. **3 puntos.**

A.5 Adecuación del presupuesto a los objetivos del proyecto. **3 puntos.**

CRITERIO DE EVALUACIÓN CDTI

B. Capacidad técnica y económica del consorcio. 15 puntos.

CRITERIO DE EVALUACIÓN CDTI

C. Proyección internacional. 20 puntos.

- C.1 Participación en proyectos europeos de I+D+i. 9 puntos.
- C.2 Participación en programas bilaterales y multilaterales de I+D+i. 3 puntos.
- C.3 Participación en comités/asociaciones/organismos internacionales. 2 puntos.
- C.4 Capacidad para la apertura de mercados internacionales. 6 puntos.

CRITERIO DE EVALUACIÓN CDTI

D. Explotación de resultados esperados y orientación al mercado. 20 puntos.

- D.1 Mercado potencial. 12 puntos.
- D.2 Adecuación del consorcio a la explotación de resultados y capacidad frente a la competencia. 6 puntos.
- D.3 Patentes y propiedad industrial. 2 puntos.