

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**VALORIZACIÓN DE EFLUENTES DE DECAPADO
ÁCIDO METÁLICO. RECUPERACIÓN DE ZINC**

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR HENAR SAMANIEGO PEÑA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

Directoras de tesis:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. M^a Fresnedo San Román San Emeterio

Junio 2006

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, las sociedades desarrolladas se caracterizan por la explotación de recursos naturales no renovables y la generación de residuos a gran escala, con un alto nivel de contaminación hacia el medio natural. La compleja integración e interdependencia entre el desarrollo y la conservación de la naturaleza se perfila en un modelo de crecimiento ambientalmente sano, económicamente viable, socialmente equilibrado y justo, que se expresa con el término de desarrollo sostenible.

El Informe Bruntland, también conocido como "Nuestro Futuro Común" (Comisión Mundial para el Desarrollo del Medio Ambiente de las Naciones Unidas, 1987) define el desarrollo sostenible como "el desarrollo que satisface las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades" (Barba et al., 2004). La integración de este concepto en el sector industrial pasa por el planteamiento de una nueva mentalidad para la sustitución de los hoy en día predominantes sistemas de tratamiento de residuos a final de tubería por prácticas de minimización de residuos (reducción en origen y reciclaje interno o reutilización) y valorización (reciclaje externo y valorización energética). Una política medioambiental correcta solamente tomará en consideración los tratamientos al final de línea y/o gestión de la corriente residual cuando se hayan analizado y/o aplicado las opciones de minimización viables para la empresa. Además de las mejoras ambientales que se consiguen, la implementación de una política de prevención de la contaminación repercute en una disminución del coste de gestión ambiental, en el diseño de las instalaciones de tratamiento de las corrientes residuales con un correcto dimensionamiento, en la mejora de la imagen y en la aportación de un nivel de protección superior de las personas y del medio ambiente. Teniendo en cuenta las cada vez más estrictas regulaciones ambientales, la mayor vigilancia y control, junto a la sensibilidad social y evolución de los mercados, una buena gestión medioambiental es un factor estratégico en la lucha por la competitividad.

En relación con la protección ambiental, merece mención especial la Directiva 96/61 relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación,

más conocida como Directiva IPPC. Tiene como objetivo la protección del medio ambiente a través de medidas que eviten o al menos reduzcan las emisiones y residuos de las actividades incluidas en su ámbito de aplicación, para alcanzar un nivel óptimo de protección ambiental teniendo en cuenta las mejores técnicas disponibles y las características técnicas de la instalación, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente. Según la Directiva IPPC, las mejores técnicas disponibles (MTD's), conocidas también como BAT's (Best Available Techniques), son aquellas que para cada proceso productivo son técnicamente relevantes por su eficacia, comercialmente disponibles, caracterizadas por:

- Reducir el uso de materias primas
- Usar sustancias menos peligrosas
- Aumentar la eficacia del consumo de energía
- Generar pocos residuos
- Fomentar la recuperación
- Prevenir o reducir el mínimo al impacto global de las emisiones y los riesgos para el medio ambiente
- Disminuir el riesgo de accidentes o reducir sus consecuencias para el medio ambiente

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental el desarrollo de un proceso de separación que tras su aplicación a un efluente de elevada complejidad y toxicidad - resultante de la mezcla de distintas corrientes procedentes de etapas de galvanizado en caliente - posibilite la recuperación del componente metálico con mayor valor añadido (el zinc).

1.1. GALVANIZADO DE PIEZAS METÁLICAS

Las industrias de tratamiento superficial se ocupan de limpiar las superficies metálicas, protegerlas contra la corrosión, y mejorar el aspecto superficial.

El acero es hasta el momento el metal más comúnmente utilizado hoy en día en el mundo. Satisface la mayor parte de las demandas de las principales industrias en términos de calidad técnica y económica. Sin embargo, existen una serie de limitaciones. Así, los aceros comunes no son resistentes a la corrosión. Las estructuras de acero no protegidas aparecerán cubiertas de óxido en varios días, e incluso horas después de su exposición a la humedad. Generalmente, la función de las estructuras de acero es la de soporte de la carga, por lo que una exposición prolongada puede dar lugar a daños en la integridad de la estructura con el consiguiente coste de reparación y/o sustitución.

El término de galvanizado se utiliza casi exclusivamente para describir la formación de un recubrimiento de zinc sobre piezas de acero o hierro fundido, sumergiéndolas en un baño de zinc fundido. El galvanizado ha alcanzado, en el campo de la protección del acero contra la corrosión, una importancia especial al garantizar una protección a largo plazo, con necesidades muy reducidas de mantenimiento. Sin embargo, en función de las características que deba presentar la protección anticorrosiva, se aplican diferentes técnicas de protección a base de zinc:

Galvanizado por inmersión en caliente: las piezas a tratar se sumergen, habiendo sido limpiada previamente su superficie, en un baño de zinc fundido que suele estar a una temperatura de 445°C-465°C. El zinc fundido puede contener otros metales, bien porque ya estén presentes en el zinc como impurezas o bien que hayan sido añadidos directamente al baño como material de aleación. Las principales impurezas que pueden encontrarse, son hierro, plomo, aluminio, magnesio, níquel, cobre y cadmio. El zinc reacciona con el hierro o el acero para formar una serie de capas de aleación sobre la superficie, dependiendo su extensión, del tipo de acero y de los aditivos del baño de zinc. La capa más externa suele ser de zinc dúctil no aleado. Además, el zinc se une

metalúrgicamente al metal base para formar un recubrimiento protector que posee una excelente resistencia a la corrosión (IHOBE S.A., 1997).

Galvanizado o zincado electrolítico: Esta técnica consiste en depositar sobre la pieza una capa de zinc mediante corriente continua a partir de una solución salina que contiene zinc. El proceso se utiliza para proteger piezas pequeñas, cuando requieren un acabado más uniforme que el que provee el galvanizado en caliente.

Sheradización: Las piezas preparadas de hierro o acero se calientan con una mezcla de polvo de zinc y arena en tambores rotatorios a temperatura por debajo del punto de fusión del zinc (380-400°C), hasta que el zinc forma un recubrimiento cerrado sobre la superficie de la pieza. El recubrimiento es muy uniforme. El proceso, que da a las piezas un aspecto mate-gris, se utiliza principalmente para piezas pequeñas, debido a la dificultad de calentamiento uniforme de grandes piezas.

Recubrimientos con polvo de zinc: En esta clase de recubrimiento se emplea un polvo de zinc muy fino que se halla en suspensión en un aglutinante orgánico o inorgánico. Las técnicas de aplicación de este tipo de revestimientos son similares a las empleadas para la aplicación de laca. Las capas de polvo de zinc presentan una conductividad limitada, ya que el zinc no se encuentra en contacto con el material base por toda la superficie.

Protección anticorrosiva catódica: Un metal en estado de corrosión se disuelve anódicamente. Esto se consigue disponiendo un elemento de cortocircuito compuesto del material de la pieza a proteger y de una aleación metálica menos noble; estos dos materiales presentan una conexión conductora metálica. Al sumergir la pareja de materiales en un electrolito (por ejemplo, agua de mar), se disuelve el metal menos noble, disociándose en iones y electrones. Los iones pasan al electrolito, mientras que los electrones pasan a través de la conexión metálica a la superficie del metal más noble. La protección anticorrosiva catódica se utiliza por ejemplo como protección exterior de las partes sumergidas de barcos marítimos, pasarelas, muelles, etc. En la tabla 1-1 se presenta un resumen de las propiedades del recubrimiento en función de la técnica que se utilice (IHOBE S.A., 1997).

Tabla 1-1. Propiedades del recubrimiento en función de la técnica utilizada

	Galvanizado por inmersión	Galvanizado por proyección	Galvanizado electrolítico	Sheradización	Recubrimientos con polvo de zinc
Características del recubrimiento	Formación de capa de aleación Fe-Zn. El recubrimiento está unido al acero	Buen entrelazado mecánico, tras un adecuado pretratamiento de inyección de polvo	Buena, comparativamente al resto de recubrimientos	Buena, la difusión del recubrimiento provee de unión metalúrgica	Buena, se puede mejorar mediante inyección de polvo previa
Continuidad y uniformidad	Buena. Posibles discontinuidades a simple vista. Exceso de zinc en puntos de drenaje de la pieza y esquinas	Depende de la aptitud del operador. Recubrimiento poroso rápidamente relleno con productos de la corrosión de zinc	Uniforme, con limitaciones de acuerdo a la solubilidad del baño	Continua y muy uniforme, incluso en partes irregulares	Buena, algunos poros, recubiertos con productos de reacción
Espesor	50-125 µm para tubos 10-50 µm para láminas y filamentos 5-10 µm para piezas	Espesores variables, entre 100-150 µm. Puede llegar a superar los 500 µm	Variable, entre 2.5-5 µm. Posibilidad de espesores superiores a costa de menor rentabilidad	Variable, entre 15-30 µm	Superior a 40 µm
Conformidad y propiedades mecánicas	Recubrimientos convencionales aplicados a piezas, no conformables. Capa de aleación resistente a la abrasión. Rigidez a la flexión	Aplicado a piezas terminadas, no se requiere conformado. Admite soldadura, pero es preferible realizar previamente soldadura y llevar a cabo el tratamiento posteriormente	El acero galvanizado electrolíticamente tiene excelente conformabilidad y puede ser soldado mediante soldadura por punto	Es aplicada a artículos terminados. No es necesaria la conformabilidad. Excelente resistencia a la abrasión	Resistencia a la abrasión mejor que la de las pinturas

Las principales ventajas de los recubrimientos galvanizados en caliente pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Duración excepcional
- Resistencia mecánica elevada
- Protección integral de las piezas (interior y exteriormente)
- Doble protección: barrera física, protección electroquímica
- Ausencia de mantenimiento
- Fácil de pintar

Siendo sus principales aplicaciones:

- Edificación: estructuras, carpintería, escaleras, barandillas...
- Grandes estructuras: puentes, túneles, torres y mástiles.
- Armaduras galvanizadas para hormigón: estructuras, construcciones portuarias, tableros de puentes...
- Esquivamientos de carreteras: pasarelas, pórticos de señalización, barreras de seguridad...
- Mobiliario urbano: farolas, semáforos, contenedores, marquinas, bancos...
- Electricidad y comunicaciones: torres y subestaciones eléctricas, antenas de telefonía...
- Instalaciones industriales: naves, estructuras, depósitos y tuberías
- Automoción: chasis, carrocerías, y piezas diversas de automóviles y camiones.
- Agricultura y ganadería: invernaderos, silos, establos y corrales,...
- Elementos de unión: tortillería, clavos, fijaciones, y accesorios de tuberías.
- Transporte: catenarias de ferrocarril, estaciones, terminales, construcción naval...
- Deporte y tiempo libre: estadios, piscinas, telesillas....

En la tabla 1-2 se muestra los porcentajes de las piezas galvanizadas que demandan los distintos sectores

Tabla 1-2. Principales sectores que demandan piezas galvanizadas

PRINCIPALES SECTORES QUE DEMANDAN PIEZAS GALVANIZADAS	
Materiales para carretera y mobiliario urbano	25%
Producción y distribución de electricidad	25%
Industria de la construcción	15%
Agricultura y ganadería	10%
Equipos industriales	10%
Transporte	8%
Otros	7%

1.1.1. FUNDAMENTOS DEL GALVANIZADO POR INMERSIÓN

Las principales ventajas a la hora de utilizar el zinc en el proceso de galvanizado en caliente son, su bajo punto de fusión (alrededor de 420 °C) y el hecho de que el zinc es anódico respecto al acero, es decir, cuando se pone en contacto con el hierro o acero en presencia de un electrolito, el zinc se corroe con preferencia frente al hierro o el acero (IHOBE, S.A 1997; CAR/PL, 2000).

El zinc y sus aleaciones tienen una excelente resistencia a la corrosión en la atmósfera. La propiedad que da al zinc esta resistencia es su habilidad para formar una capa protectora que consiste en una mezcla de óxido de zinc(II), hidróxido de zinc(II) y varias sales básicas, dependiendo de la naturaleza del medio. Cuando se han formado las capas protectoras y se ha cubierto por completo la superficie del metal, la velocidad a la que tiene lugar la corrosión se reduce considerablemente.

En aire seco, inicialmente se forma una película de óxido de zinc(II) por influencia del oxígeno atmosférico, que pronto se convierte en hidróxido de zinc(II), carbonato básico de zinc y otras sales básicas de zinc, dióxido de carbono e impurezas químicas presentes en la atmósfera. La solubilidad en agua de los óxidos y carbonatos de zinc es muy baja, por lo que la superficie de zinc continúa corroyéndose, pero muy lentamente.

Durante el proceso de galvanización del acero se forma en la interfase acero-zinc diferentes capas de aleación Zn-Fe. Dicha formación es debida a la difusión bidireccional del zinc líquido con la superficie del acero, que conforma la estructura estratificada del recubrimiento de zinc. De esta forma queda garantizada la adherencia del recubrimiento sobre la superficie del acero. Si la reacción ha sido adecuadamente controlada, en la superficie externa de la pieza habrá una capa de zinc de la misma composición que la del baño de zinc fundido.

La calidad y espesor total de un recubrimiento depende de:

- La calidad del aire
- La temperatura del baño de galvanizado
- Tiempo de inmersión de la pieza
- Velocidad de extracción de la pieza del baño de zinc

El zinc fundido puede contener otros metales, bien porque ya estén presentes en el zinc como impurezas o bien que hayan sido añadidos directamente al baño como material de aleación. Las principales impurezas que pueden encontrarse, son hierro, plomo, aluminio, magnesio, níquel, cobre y cadmio.

1.1.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO PRODUCTIVO

Durante el galvanizado por inmersión, el zinc fundido produce mediante un ataque químico, una serie de capas de aleaciones (Zn-Fe) de gran adherencia con la superficie. La capa de Zn-Fe, dura y relativamente quebradiza, sirve de protección galvánica frente a la corrosión del metal base. Para que una pieza esté correctamente galvanizada, es necesario que la superficie del hierro o acero se limpie a fondo, hasta la obtención de una superficie brillante, de tal forma que el hierro pueda reaccionar con el zinc fundido. Por este motivo, las piezas que han de

ser galvanizadas son sometidas a una serie de tratamientos previos comenzando por el pretratamiento mecánico, cuyo objetivo es eliminar las asperezas y defectos de la superficie, así como los restos de aceites, grasas, óxidos y restos de finos de mecanizado, acondicionando la pieza para el proceso galvánico propiamente dicho. Aunque esta fase puede formar parte del propio proceso productivo, normalmente se considera previa a éste. El tratamiento previo al galvanizado dentro del proceso productivo como tal, consiste, por lo general, en las etapas de desengrasado, decapado, lavado, mordentado y secado.

La tabla 1-3 muestra los tratamientos específicos en función de las sustancias a eliminar de la superficie.

Tabla 1-3. Tipos de tratamientos en función de las impurezas o defectos

Impurezas defectos en la superficie	Tipo de tratamiento previo	Sustancias empleadas
Asperezas, Defectos en la superficie	Recificado, Pulido, Chorreado	Abrasivos
Grasas, aceites	Desengrase	Álcalis Silicatos Emulsionantes Tensoactivos Disolventes orgánicos
Óxidos, sales	Decapado, Mordentado	Ácidos

La figura 1-1 muestra el diagrama de flujo del proceso de galvanizado en caliente.

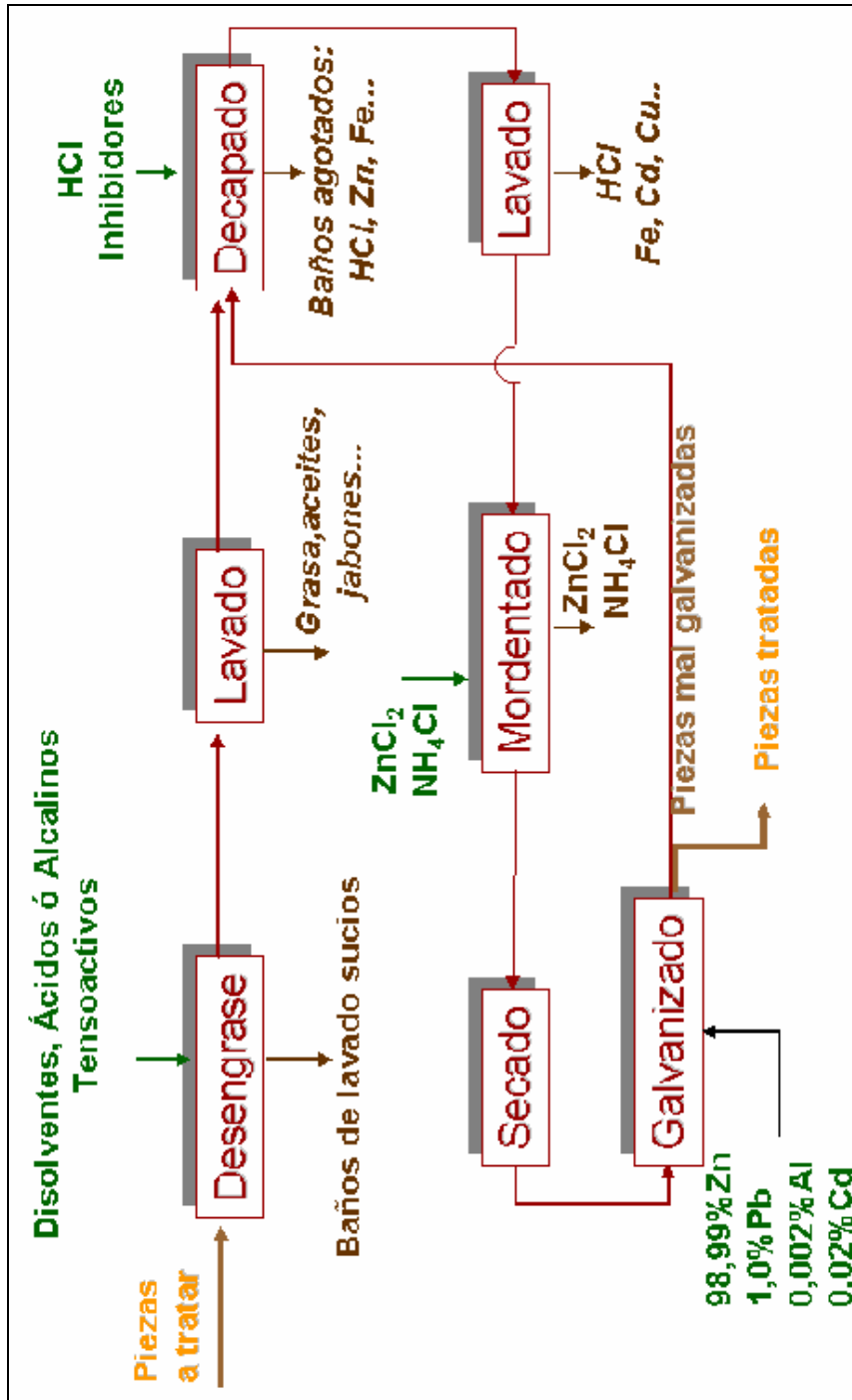


Figura 1-1. Diagrama de flujo del proceso de Galvanizado en caliente por inmersión.

Las etapas del proceso de la figura 1-1 se describen a continuación (IHOBE S.A., 1997; CAR/PL, 2000):

1. Desengrasado

Normalmente es necesario realizar un tratamiento de desengrasado para eliminar los residuos de aceites y grasas de la superficie de la pieza. Para ello se introducen las piezas en baños desengrasantes que contienen agentes tensoactivos cuya eficacia depende de la concentración del desengrasante, la temperatura del baño y la duración del tratamiento.

Un buen desengrasado evita el arrastre de aceites y grasas a las fases de tratamiento posteriores, facilitando además la valorización de los residuos/subproductos obtenidos.

2. Lavado

Suele ser aconsejable realizar un lavado intermedio de las piezas antes de que éstas pasen a la siguiente etapa de decapado. En caso contrario, la disolución de desengrasado que arrastran las piezas conteniendo aceites, grasas y componentes del propio baño de desengrasado, se incorporarían al baño posterior de decapado, acortando su vida. Además, la aparición de restos de aceites y grasas en los baños agotados de decapado dificulta su tratamiento y disminuye las posibilidades de minimización y/o reutilización.

En caso de que el desengrasado no haya sido completamente eficaz y queden restos de aceites y grasas adheridos a las piezas, éstos se eliminarán al introducirse en el baño de zinc como gases que serán captados en el sistema de captación de humos.

3. Decapado

El decapado es el método mediante el cual se elimina el óxido y la cascarilla de la superficie de la pieza mediante disoluciones ácidas. El objetivo de este proceso es la eliminación de la cascarilla sin que se llegue a atacar la superficie del acero. Para ello es necesaria la adición de inhibidores para que no haya prácticamente ataque al metal base. Los factores más importantes que influyen a la hora de

mantener el baño de decapado son: la concentración de ácido, la temperatura del baño, y la duración del tratamiento.

En los procesos de galvanizado se utilizan fundamentalmente como ácidos de decapado el ácido clorhídrico (HCl) y en mucha menor proporción el ácido sulfúrico (H₂SO₄).

La concentración del baño de decapado es de un 14-16% en peso en caso de utilizar ácido clorhídrico y de un 10-14% en peso para el ácido sulfúrico, siendo la temperatura de trabajo de 60-80°C.

La actividad del baño de decapado va disminuyendo al aumentar su concentración en hierro, por lo que es necesario realizar adiciones periódicas de ácido para mantenerla. Así mismo, será necesario reponer las pérdidas producidas tanto por evaporación como por arrastre de las piezas, compensándose estas pérdidas mediante la adición de agua. Este sistema puede mantenerse así hasta que se alcanza el límite de solubilidad del cloruro ferroso (FeCl₂) en el propio ácido clorhídrico, por lo que una vez que se ha llegado a este límite (~150 g/L), el baño de decapado estará agotado siendo necesaria su renovación.

4. Desgalvanizado

Las piezas mal galvanizadas o aquellas cuyo recubrimiento de zinc debe ser renovado es necesario que previamente a su introducción en el baño de zinc, su superficie metálica esté brillante, por lo que será necesario eliminar esta capa de zinc en el baño de decapado. Por lo general, tanto las piezas previamente galvanizadas como las no galvanizadas se decapan en el mismo baño, por lo que los baños de decapado agotados pueden contener cantidades no despreciables de zinc (a veces puede incluso superar los 60 g/L). La valorización y eliminación de los baños agotados es más complicada que la del resto de baños similares, debido a los elevados contenidos de los dos metales zinc y hierro.

5. Lavado

Seguido del baño de decapado es necesario realizar una etapa de lavado de las piezas, con el fin de evitar que éstas arrastren ácido y sales de hierro a las etapas posteriores de mordentado y al baño de zinc. El arrastre de hierro al baño de zinc fundido provoca la formación de las denominadas matas de zinc,

consumiéndose de esa forma una mayor cantidad de este metal. Teóricamente, por cada gramo de hierro que se arrastre y llegue al baño se forman 20 gramos de mata de zinc, por lo que es indispensable que esta etapa de lavado sea lo suficientemente eficaz. Estos baños de lavado pueden utilizarse en la preparación de nuevos baños de decapado o de desengrasado.

6. Mordentado

El mordentado es necesario para disolver y absorber cualquier resto de impurezas que queden sobre la superficie metálica y para asegurar que la superficie limpia de hierro o acero se pone en contacto con el zinc fundido. La función del mordentado es la eliminación de las últimas impurezas y mantener limpia la superficie hasta que la pieza se sumerja en el baño de zinc. Los mordientes, que contienen cloruro de amonio, también provocan un efecto de decapado suplementario sobre la superficie de la pieza.

Normalmente suelen utilizarse mordientes a base de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y cloruro de amonio (NH_4Cl), con una proporción del 60% de $ZnCl_2$ y 40% de NH_4Cl , siendo el contenido de sales en estos baños de unos 400g/L. La presencia de NH_4Cl provoca la formación de humos al sumergir las piezas en el baño de zinc fundido, pudiéndose sustituir en algunos casos por cloruro potásico (KCl) para disminuir la producción de humo.

El efecto decapante de los mordientes que contienen cloruro de amonio es debido a la liberación de ácido clorhídrico en el baño de zinc, dicha liberación tiene lugar de manera creciente al descomponerse el cloruro de amonio a temperaturas superiores a los 200°C. Este efecto decapante se acentúa más entre 250-300°C, dependiendo de la composición del mordiente. En este intervalo de temperatura el equilibrio de la reacción química de la descomposición del cloruro de amonio está totalmente desplazado hacia la derecha.

El baño de mordentado suele mantenerse, según los procesos, dentro de un rango de temperaturas entre 25 y 70°C. Así mismo, el pH del baño debe ajustarse en torno a un valor de 4-5 (el valor recomendado suele ser 4,5), para que, por una parte, los iones de hierro arrastrados de etapas anteriores puedan precipitarse como hidróxido de hierro; mientras que por otra parte, debe mantenerse el poder

decapante del baño de mordentado. De esta forma se descarta prácticamente la posibilidad de que se arrastren iones de hierro al baño de zinc fundido, evitándose la formación de las matas de zinc.

7. Secado

La etapa posterior al baño de mordentado consiste en un secado de las piezas. De esta forma se minimizan las salpicaduras de zinc que se producen por la inmediata evaporación del agua que las piezas puedan tener adheridas, al introducir éstas en el baño de zinc fundido, a una temperatura de alrededor de 450°C.

8. Galvanizado

Un adecuado desengrase, decapado y mordentado, permite que el zinc fundido reaccione químicamente con la superficie de acero de una pieza sumergida, produciendo capas de Zn-Fe de composición y espesor variable en la interfase. Si la reacción entre el zinc y la superficie del acero ha sido controlada adecuadamente, la parte externa de la superficie de la pieza tendrá la misma composición que la del baño de zinc. Como se ha mencionado anteriormente, la calidad y espesor total de un recubrimiento depende de: la calidad del aire, la temperatura del baño de galvanizado, tiempo de inmersión de la pieza, velocidad de extracción de la pieza del baño de zinc.

La temperatura normal de galvanizado es de 445-465°C, siendo al comienzo la velocidad de reacción muy rápida. El espesor principal del recubrimiento se forma durante este periodo inicial por lo que suele ser difícil obtener una capa fina de recubrimiento. Posteriormente la reacción se ralentiza y el espesor del recubrimiento no aumenta en gran medida. El tiempo de inmersión suele ser de uno o dos minutos.

La velocidad de extracción de la pieza debe ser lenta, de lo contrario pueden producirse gotas y grumos en el recubrimiento. Velocidades muy lentas de extracción permiten que el zinc no aleado que queda sobre la superficie reaccione con el sustrato de acero y se formen más compuestos Zn-Fe.

De la misma forma, la velocidad de inmersión debe ser lo mas rápida posible sin que ocasione salpicaduras, con objeto de exponer al mismo tiempo toda la pieza y darle un espesor uniforme.

Antes de la introducción de las piezas en el baño de zinc, así como antes de extraerlas, es necesario eliminar con rasquetas la capa de óxido de zinc que se forma sobre la superficie del baño (ceniza de zinc), para evitar su deposición sobre las piezas y que se produzcan galvanizados defectuosos.

Para eliminar el zinc sobrante tras el galvanizado, las piezas pequeñas se sacuden o centrifugan en tambores o cestos, mientras que para las piezas grandes el zinc sobrante se extrae mediante rascadores o por vibración.

La temperatura de las paredes del baño no debe superar los 480-490°C, ya que se produciría el ataque del zinc líquido a las paredes de hierro del recipiente, produciéndose grandes cantidades de matas de zinc, reduciéndose además mucho la vida útil del recipiente en el que tiene lugar el galvanizado.

El tamaño del tanque de galvanizado va a depender del tipo, tamaño y número de piezas a galvanizar, siendo su geometría tal que la exposición de zinc fundido a la atmósfera sea la mínima posible.

Las piezas pequeñas se galvanizan a temperaturas superiores, alrededor de 530-550°C. En este caso esta mayor temperatura es necesaria debido a que este tipo de piezas requiere que los baños de galvanizado tengan una menor viscosidad. Los baños para este proceso a mayor temperatura son cubetas cerámicas.

9. Enfriamiento

Las piezas deben dejarse enfriar al aire o ser enfriadas en un baño de agua. Este último método se utiliza para un enfriamiento rápido que evite que las capas de Zn-Fe sigan creciendo en las piezas que conserven el calor. Es de especial interés para piezas grandes de fundición que acumulan importantes cantidades de calor.

Estos baños de enfriamiento pueden utilizarse para la preparación de nuevos baños de decapado o de desengrasado, ó para compensar las pérdidas por evaporación y arrastre en los baños activos.

1.2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL

La actividad de tratamiento de superficies y en particular los procesos de galvanización producen fundamentalmente efluentes líquidos de dos tipos. Por un lado, aparecen cargas contaminantes altas, en volúmenes relativamente pequeños, (efluentes generados en los baños de proceso), y por otro lado, efluentes con cargas contaminantes diluidas en grandes volúmenes de agua (efluentes procedentes de los enjuagues o lavados).

La generación de desechos sólidos o semisólidos son el siguiente problema en importancia después de los vertidos líquidos. Los principales residuos resultantes de la actividad son: disoluciones viciadas, lodos con contenido en metales pesados procedentes del tratamiento de las aguas residuales, aceites y grasas procedentes de la separación de aceites de los baños de desengrasado, etc. La tabla 1-4 resume los principales impactos de cada etapa del proceso (IHOBE S.A., 2002),

Tabla 1-4. Impactos medioambientales asociados a cada etapa del proceso de galvanizado en caliente.

ETAPA	PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL TIPO DE CONTAMINACIÓN	AFECCIÓN
DESENGRASE	Atmosférica	Vapores
	Residuos	Baños agotados, lodos de cubas
DECAPADO	Atmosférica	Vapores ácidos
	Residuos	Baños agotados, lodos de cubas
MORDENTADO	Atmosférica	Vapores y humos de amonio
	Residuos	Baños agotados, lodos de cubas
GALVANIZACIÓN	Atmosférica	Gases (ClH, NH ₃), humos, (NH ₄ Cl, ZnCl ₂) y polvos
	Residuos	Matas, salpicaduras y cenizas de zinc

Este trabajo está enfocado a la gestión ambiental de los efluentes líquidos residuales procedentes del proceso productivo del galvanizado por inmersión en caliente, por lo que a continuación se describen los efluentes residuales generados (IHOBE 1997; CAR/PL, 2000; IHOBE 2002).

1. Baños de desengrasado que contienen aceites y grasas

La eliminación de los aceites y grasas adheridos a las piezas es una operación necesaria. En caso de que el baño de desengrasado no sea regenerado periódicamente, la concentración de aceites y grasas aumentará en el tiempo, de forma que el desengrasado perderá progresivamente eficacia.

La vida del baño de desengrasado, así como la cantidad de aguas residuales varían de empresa a empresa dependiendo entre otras cosas del rendimiento del baño, grado de suciedad de las piezas, presencia de otras sustancias extrañas, etc.

La composición de los baños de desengrasado agotados es: ácido clorhídrico y/o fosfórico diluidos, emulsionantes, agentes anticorrosivos y aceites y grasa, tanto libres como emulsionados.

Los baños de desengrasado agotados deben ser retirados y tratados por un gestor autorizado. El tratamiento de eliminación que reciben estos baños agotados se efectúa en instalaciones depuradoras de tratamiento físico-químico, en donde inicialmente se produce la rotura de las emulsiones, obteniéndose dos fases, una fase acuosa pobre en aceite que recibe un tratamiento posterior (por lo general una precipitación, neutralización, etc.), y otra fase rica en aceite que requiere un tratamiento específico debido a su composición.

2. Baños de decapado agotados

Si se parte de disolución nueva de decapado, a medida que transcurre el proceso va aumentando la concentración de hierro y metales, mientras disminuye la concentración de ácido, manteniéndose constante la concentración de cloruro. El ácido puede ir reponiéndose hasta cierto punto, pero llega un momento en que se alcanza el límite de solubilidad del hierro en la disolución, alrededor de 150 g/L, por lo que será necesario la renovación del baño.

La composición fundamental de estos baños de decapado agotados es: ácido residual libre, cloruros de hierro y de zinc, componentes de la aleación de los aceros e inhibidores de decapado. En caso de que el desengrasado de las piezas se realice en el propio baño de decapado mediante sustancias desengrasantes decapantes, también tendrán en su composición una cantidad considerable de aceites y grasas libres y emulsionados.

Generalmente, para la preparación de los baños de decapado se utiliza ácido clorhídrico técnicamente puro. Éste, dependiendo de cuál haya sido su origen y su porceso de producción, puede contener diferentes cantidades de metales pesados. Estas sustancias adicionales no repercuten por lo general en el proceso de decapado.

Algunas empresas disponen de cubas separadas para la realización del decapado, por una parte para las piezas normales de producción, por otra, para aquellas piezas mal galvanizadas o que por envejecimiento del recubrimiento sea necesario eliminarlo para volver a galvanizarlas. En este tipo de empresas se genera dos tipos de residuos de baños agotados de decapado: i) baños agotados con alto contenido en hierro y con pequeñas cantidades de zinc, y ii) baños agotados con alto contenido en zinc y pequeñas cantidades de hierro. Éstos últimos suelen contener además inhibidores de decapado. La tabla 1-5 muestra la composición media de los baños de decapado agotados según su utilización, distinguiendo entre aquellos en los que se decapan todo tipo de piezas (decapados agotados de mezcla), aquellos que decapan sólo las piezas normales de proceso (decapados agotados de hierro) y por último aquellos que se utilizan para el decapado de piezas con recubrimiento previo de zinc que es necesario eliminar (decapados agotados de zinc).

Tabla 1-5. Composición media de los baños de decapado agotados procedentes del proceso de galvanizado por inmersión en caliente.

	Decapados agotados de mezcla	Decapados agotados de hierro	Decapados agotados de zinc
Hierro	<140 g/L	>140 g/L	<15 g/L
Zinc	20-40 g/L	5-10 g/L	160-200 g/L
HCl (ácido residual libre)	30-50 g/L	30-50 g/L	<10 g/L
Inhibidor	50 mg/L	50 mg/L	50 mg/L
Cloruros	220-260 g/L	220-260 g/L	220-260 g/L

Los baños de decapado agotados constituyen actualmente el mayor problema de eliminación en los talleres de galvanizado por inmersión. Debe distinguirse entre baños de decapado puros de zinc y de hierro, procedentes de empresas que practican una gestión separada de los ácidos, y baños de decapado de mezcla, procedentes de empresas que no practican una dicha gestión. Los baños de decapado de mezcla, son con diferencia, los más cuantiosos del total de baños de decapado agotados generados. La mayoría de la empresas generan efluentes de decapado agotados de mezcla que son entregados a gestores para su tratamiento, el cual consiste en una depuración físico-química, por lo que no suele realizarse valorización alguna (IHOBE, 2002)

3. Baños de mordentado agotados

El mantenimiento del baño de mordentado requiere comprobar periódicamente el contenido en ácido libre, la gravedad específica y la inspección visual para comprobar la formación de lodos, lo cual indica que hay un alto contenido en sales de hierro. Todo ello reduce, a partir de ciertas concentraciones, de forma considerable el efecto del baño de mordentado. En algunos casos estos baños se regeneran mientras que en otros se desechan, decisión que depende fundamentalmente de las circunstancias económicas de la empresa. Así y todo, cada cierto tiempo será necesario la eliminación de baños regenerados, debido a que sustancias como los aceites y las grasas también van a disminuir su eficacia.

La vida de baños de mordentado, cuando se realiza su regeneración de forma periódica, suele ser de unos 5 ó 6 años, tiempo tras el cual deben ser desechados debido a la acumulación de hierro y sustancias ajenas al proceso. Estos baños de mordentado agotados, se componen fundamentalmente de disoluciones salinas ácidas que suelen contener cloruro de amonio, cloruro de zinc y/o cloruro potásico. Estos baños deben ser retirados por un gestor autorizado para su tratamiento en sistemas de depuración físico-químicos.

En la actualidad, es habitual que los efluentes residuales procedentes de las etapas de lavado junto a los baños de desengrasado y de decapado ácido, sean mezclados y posteriormente gestionados mediante tratamientos convencionales consistentes en retirar los metales mediante una operación de neutralización-precipitación, generando un lodo en el que están presentes los metales pesados.

A la vista de las características del efluente de partida, uno de los posibles objetivos de la gestión de este tipo de aguas residuales son:

- Reducir o eliminar la cantidad de contaminante
- La posibilidad de recuperar materia de alto valor añadido

Desde esta perspectiva, este trabajo está dirigido a la recuperación de zinc a partir de efluentes mezclados del proceso de galvanización en caliente, de tal forma que sea posible su reutilización posterior, siendo una de sus posibles aplicaciones los baños electrolíticos. Como alternativa a los tratamientos convencionales, en este trabajo se emplearán tecnologías de membranas selectivas para llevar a cabo las etapas de depuración del efluente y de recuperación de zinc.

1.3. PROCESOS DE EXTRACCIÓN EN CONTACTORES DE MEMBRANAS SELECTIVAS

La extracción líquido-líquido es un proceso de separación ampliamente aplicado, que consiste en la separación o transporte de uno o varios componentes disueltos en una fase acuosa hasta una fase orgánica inmiscible con la acuosa. De forma general, una fase acuosa de alimentación es puesta en contacto con un extractante de naturaleza orgánica por medio de una agitación mecánica, en equipos de tipo columnas empaquetadas o tanques agitados para obtener un buen contacto entre las dos corrientes. Las principales desventajas de la extracción líquido-líquido convencional en equipos tipo torre o contactores de mezcla se asocian a los fenómenos de coalescencia y dispersión, que dificultan la necesaria etapa de decantación después de la extracción, lo que hace que la operación en modo continuo sea difícil (Abellán, 2005).

La utilización de membranas huecas microporosas como forma de contacto entre las fases líquidas puede evitar muchos de los problemas que tienen lugar en la extracción líquido-líquido convencional. En estos sistemas la membrana no actúa bajo el sentido tradicional de medio de transporte selectivo sino que únicamente impide la dispersión de una fase en la otra.

Los contactores líquido-líquido consisten en un conjunto de membranas, de geometría cilíndrica denominadas fibras huecas, dispuestas en una configuración de carcasa y tubos. En estos contactores la interfase de contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica se establece en la pared de la membrana porosa. El material de las fibras puede ser hidrofóbico o hidrofílico. Cuando se emplean fibras de material hidrófobo, los poros de la membrana se impregnan de la fase orgánica extractante, por ello se aplica una presión mayor a la fase acuosa de alimentación. De esta forma la fase orgánica está presente en los poros de la membrana pero no penetra en la fase acuosa y se establece una interfase estable acuosa-orgánica en la boca de los poros de la membrana.

Las fibras son tubos de pequeño diámetro interno (normalmente inferior a 0,5 mm), dimensiones que generan una de las ventajas principales de estos contactores de membrana que es la alta relación entre el área superficial de

contacto entre fases y el volumen del equipo. Por otro lado, el sistema de contacto evita la mezcla de las fases de manera que la posterior separación no es necesaria. También facilita el cambio de escala debido al diseño modular. En el caso de este estudio se trabaja con módulos pequeños de laboratorio, que incorporan 10000 fibras y un área de contacto de $1,4 \text{ m}^2$, pero también se comercializan módulos de aplicación en planta piloto de 20 m^2 y a nivel industrial con un área de contacto de 220 m^2 .

Sin embargo, las membranas huecas microporosas presentan desventajas. Así, se introduce una nueva resistencia al transporte de materia frente a los equipos de extracción convencionales: el transporte de materia en la membrana. Consiste en una resistencia adicional al transporte del soluto debido a la estructura microporosa de la membrana. La geometría de la membrana perjudica la velocidad de transporte a través de propiedades como la porosidad, tortuosidad, y espesor, que intervienen directamente en el coeficiente de transferencia de materia en la membrana (Kiani et al., 1984; Calzada, 2000). Por otro lado, la geometría de la membrana a menudo induce a un flujo laminar de las fases externas a ella, lo que se traduce en un aumento de la resistencia difusional a través de las fases.

Los módulos de fibras huecas tienen aplicación en diversas tecnologías de separación, como las membranas líquidas soportadas (SLM), las membranas líquidas contenidas (CLM), la extracción líquido - líquido no dispersiva (NDSX), y la pertracción en emulsión (EPT).

La tecnología de **membranas líquidas soportadas (SLM)**, consiste en inmovilizar en el interior de los poros de un soporte microporoso la fase orgánica o extractante, las fibras microporosas se impregnan y por el exterior de estas fibras se hacen circular las fases acuosas. Como se muestra en la figura 1-2, por una parte de la fibra se hace circular la fase acuosa de la que se necesita extraer el soluto, y por la otra cara se hace circular la fase de reextracción en la que se recoge el soluto extraído. De esta manera, las operaciones de extracción y reextracción se llevan a cabo en un único módulo de membranas (Abellan, 2005).

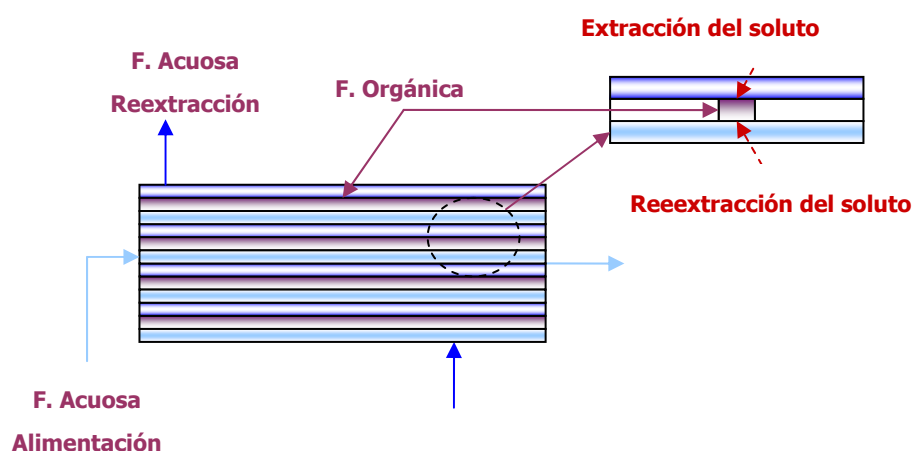


Figura 1-2. Esquema del sistema de membranas líquidas soportadas en fibras huecas microporosas (SLM).

Existe un gran número de referencias sobre el empleo de esta tecnología. Cabe destacar los primeros trabajos realizados por Babcock et al., (1980) sobre transporte por metales pesados y radionucleidos, seguido por el impulso de los estudios de Danesi et al., (1984a, 1984b, 1984c). Otras aplicaciones son la separación-concentración de compuestos orgánicos (Urriaga et al., 1992a, 1992b); la recuperación de metales procedentes de la industria del acabado de superficies metálicas (Van de Voorder, 2004; Alguacil, 2002a; Marchese y Campderrós, 2004), y la separación de metales preciosos (El Aamrani et al., 1998, Sastre et al., 1998; Kumar et al., 2000, Alguacil, 2002b, Alguacil et al., 2005; Rovira y Sastre, 1998).

El agotamiento y la estabilidad de las membranas líquidas soportadas son los principales inconvenientes de esta tecnología en su aplicación industrial (Alonso et al., 1993). He et al., (2004) proponen el empleo de membranas compuestas que mejoran la estabilidad del sistema de las membranas líquidas soportadas aplicado a la extracción de cobre.

Una tecnología que permite mejorar la estabilidad de las membranas líquidas soportadas es la tecnología de **membranas líquidas contenidas (HFCLM)**. En este caso el módulo o contactor está constituido por dos tipos de fibras microporosas entremezcladas y empaquetadas en un módulo. Por un conjunto de

fibras se hace pasar la fase acuosa que contiene el soluto a extraer, mientras que por el otro conjunto de fibras se hace circular la fase que constituye el agente de reextracción. Por el exterior de ambas se hace circular la fase orgánica que impregna los poros constituyendo una membrana orgánica que se estabiliza aplicando una presión inferior a la de las fases acuosas. Un esquema de esta técnica se muestra en la figura 1-3 (Abellán, 2005).

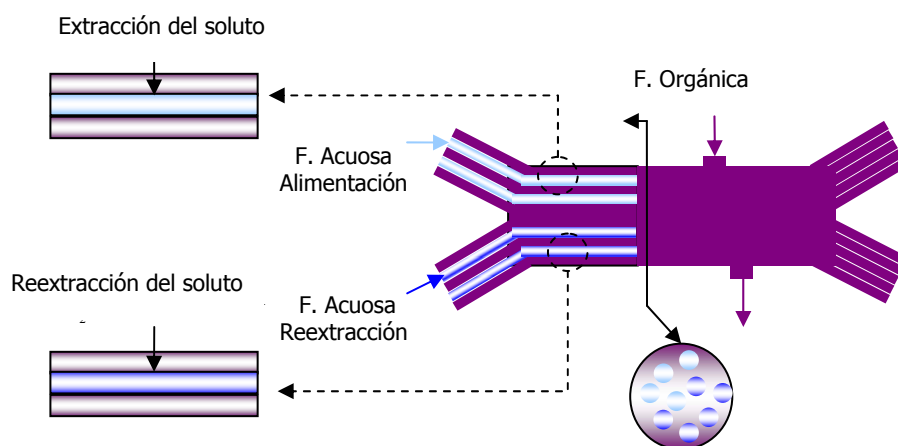


Figura 1-3. Esquema del sistema de membranas líquidas contenidas en fibras huecas microporosas (HFCLM).

Con esta tecnología de membranas se han desarrollado aplicaciones en el campo de la industria farmacéutica (Basu y Sirkar, 1992, Dai et al., 2000), en la separación de mezclas líquidas (Mandal et al., 1998), la eliminación de compuestos orgánicos volátiles de aguas contaminadas (Yang et al., 1995; Sengupta et al., 1988), separación de metales (Yang et al., 1996a), etc.

Otra tecnología en la que se emplean módulos de fibras huecas para llevar a cabo las etapas de extracción y reextracción de un soluto es la denominada **extracción-reextracción líquido – líquido no dispersiva (NDSX)**. La figura 1-4 muestra un esquema del sistema NDSX aplicado a la separación-concentración de cationes zinc a partir de disoluciones acuosas. En un primer módulo de membranas

se contacta la fase acuosa que contiene el soluto a recuperar con la fase orgánica extractante. Como resultado el soluto es transferido a la fase orgánica. La regeneración de la fase orgánica se realiza en un segundo módulo de membranas donde se produce la etapa de reextracción, en la que se contacta la fase orgánica cargada con una fase acuosa de reextracción que recoge y concentra el soluto transferido.

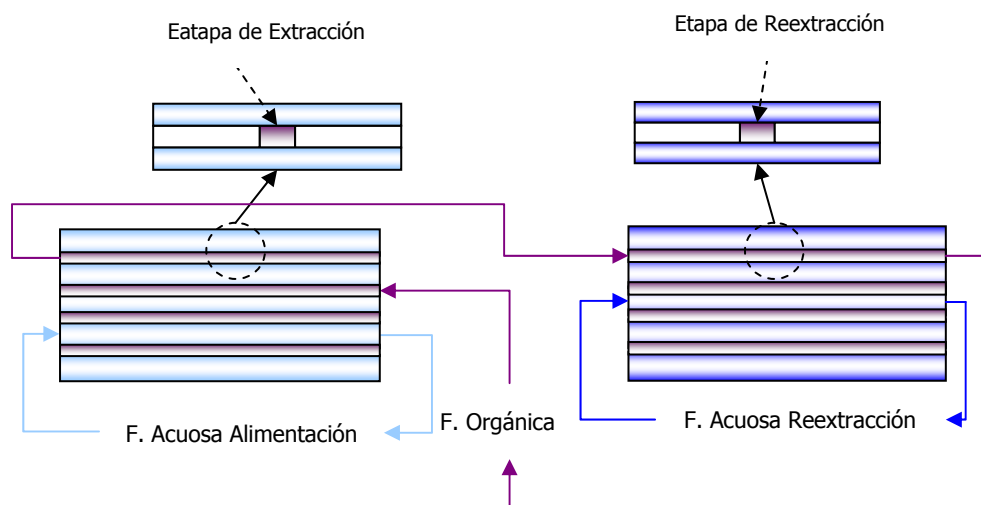


Figura 1-4. Esquema del sistema de extracción-reextracción no dispersiva en módulos de fibras huecas (NDSX).

Algunas ventajas de la tecnología NDSX son:

- Evita la dispersión de fases por lo que posibilita manejar sistemas que se emulsionen fácilmente.
- No es necesario la existencia de diferencias de densidades entre las fases.
- No hay limitaciones de caudales debidas a problemas de inundaciones y por lo tanto son posibles variaciones de caudales en ambas fases independientemente.
- Alta selectividad.

- Altas relaciones de área interfacial/volumen, siendo habituales relaciones 30 veces superiores a las que presentan torres de relleno y 10 veces superiores a los extractores comerciales (Galán, 1994; Dahuron y Cussler, 1988).
- Facilidad en el cambio de escala ya que se trata de un sistema en el cual se conoce el área de contacto.
- Disponibilidad del área de transferencia incluso para caudales muy bajos.
- Diseño modular, lo cual permite una sencilla adecuación del tamaño del equipo a variaciones del proceso (Klaaszen y Janse, 2001; Calzada 2000).

Se han desarrollado un amplio abanico de aplicaciones de separación de compuestos orgánicos utilizando la extracción no dispersiva, como la separación de L-fenilalanina, (Escalante et al., 1998), la separación de la mezcla racémica de leucina en los isómeros *d* y *l* (Ding et al., 1992), la eliminación a partir de efluentes acuosos de los contaminantes orgánicos prioritarios como el fenol, 2-clorofenol, nitrobenzeno, tolueno y acronitrilo (Yun et al., 1992), la separación de ácido cítrico y ácido láctico (Juang et al., 2000), la extracción de ácidos carboxílicos heterocíclicos (Kubisová et al., 2002), la recuperación de aromas en efluentes de la industria alimentaria, (Pierre et al., 2001, 2002), la recuperación de fenilalanina (Kertesz et al., 2005), etc.

En cuanto a la separación de compuestos inorgánicos, destacan las aplicaciones dirigidas a la extracción y reextracción de especies metálicas contenidas en fases acuosas, tanto en el ámbito hidrometalúrgico como en el tratamiento de residuos y aguas contaminadas con metales (Sholdenhof et al., 2005; Venkateswaran et al., 2005; Yun et al., 1993; Yang y Cussler, 2000; Juang y Huang, 2002; Lin y Juang, 2000, 2001, 2002). También se han desarrollado aplicaciones en sectores de alto valor añadido, como es el caso de la hidrometalurgia aplicada al refinado de metales preciosos (Alexander y Callahan, 1987; Kumar et al., 2004).

En este apartado se puede citar la intensa actividad desarrollada en el seno de la Universidad de Cantabria por el grupo de investigación Procesos Avanzados de

Separación, dirigida al análisis y modelado de procesos de extracción no dispersiva aplicados a:

- i) La separación de cromo hexavalente (Alonso et al., 1993, 1994, 1996, 1997a; Galán, 1994) que ha alcanzado un nivel de desarrollo a escala de planta piloto en sus aplicaciones al tratamiento de aguas residuales industriales y de aguas subterráneas contaminadas (Alonso et al., 1999; González, 1998; Galán et al., 2006);
- ii) La eliminación de cadmio en etapas de purificación de ácido fosfórico (Alonso et al., 1997b; Ortiz et al. 2001a; Urtiaga et al., 2000a);
- iii) La separación del cadmio de mezclas concentradas de Ni/Cd (Galán et al., 1998; Ortiz et al., 2001b, 2002; San Román, 1999);
- iv) La separación-concentración de cobre (Abellán, 2005);
- v) La separación selectiva de Zn procedente de baños agotados de diferentes etapas del proceso de galvanizado (Ortiz et al., 2004).

La tecnología de **pertracción en emulsión** o **membranas en emulsión soportadas en módulos de fibras huecas (EPT)** es otra tecnología que intenta superar los inconvenientes de las membranas líquidas en emulsión. El esquema se muestra en la figura 1-5 (Abellán, 2005). En este caso se emplea un único contactor en el que se hace circular por el interior de las fibras huecas la fase acuosa de alimentación que contiene el soluto a separar, que contacta en la boca de los poros con una fase emulsión, constituida por el extractante orgánico y el agente de reextracción acuoso. De esta forma se realizan de forma simultánea las etapas de extracción y de reextracción. Los poros de la membrana no se inundan con la fase interna de la emulsión, por lo que la fase de reextracción nunca se sitúa en la proximidad de la fase acuosa de alimentación. Este efecto humectante, junto con la ausencia de velocidades de agitación altas elimina el goteo de la fase interna de reextracción.

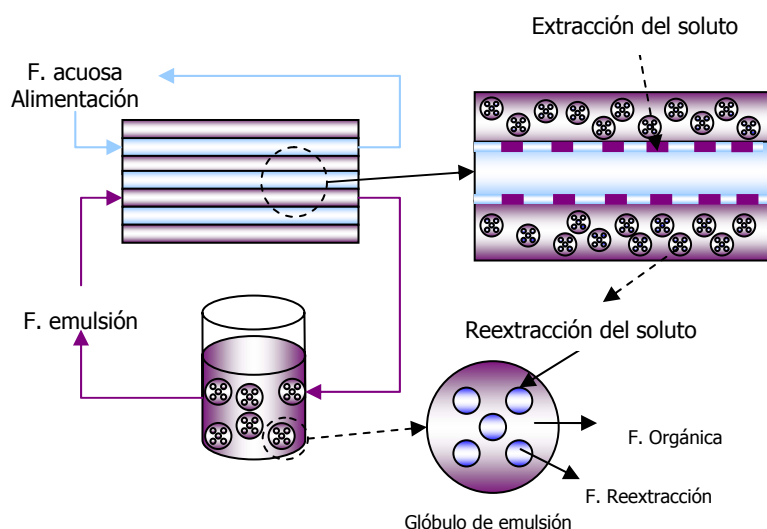


Figura 1-5. Esquema del sistema de pertracción en emulsión (EPT).

Cabe destacar entre sus aplicaciones más importantes la recuperación de metales de efluentes acuosas (Bringas et al., 2006; Urtiaga et al., 2005; Klaassen y Jansen 2004; Ho et al., 2001; Ho y Poddar 2001; Walsh and Monbouquette, 1993; Klaassen et al., 1994).

Por último, en la literatura técnica sobre tecnología de membranas se puede citar un grupo de monografías que incluyen capítulos dedicados a los procesos de extracción líquido-líquido asistidos por membranas, entre los que destacan los trabajos de Mulder (1994), Cussler (1997) y Baker (2004) así como los libros coordinados por Flett (1983), Ho y Sirkar (1992) y Noble (1995).

1.4. ENFOQUE Y OBJETIVOS

Esta Tesis se ha dirigido al estudio de un proceso eficaz de separación que posibilite la recuperación de zinc(II) de efluentes procedentes de la mezcla de aguas residuales de diferentes etapas de galvanizado en caliente y con elevado contenido en grasas, jabones, caracterizado por una extremada acidez y elevada concentración de zinc y hierro(II), además de cantidades minoritarias de otros metales como manganeso, plomo, etc., en un medio cloruro. Para ello se ha seleccionado la tecnología de extracción líquido-líquido no dispersiva como tecnología limpia con elevada eficacia tanto en la etapa de separación como en la de concentración del zinc separado y con bajo requerimiento energético.

En el trabajo se han planteado los siguientes objetivos:

- Selección del sistema físico-químico constituido por los agentes de extracción y reextracción adecuados para la separación del zinc del efluente de partida y posterior concentración.
- Evaluación de la viabilidad técnica de la extracción líquido-líquido no dispersiva, utilizando contactores de fibras huecas para la separación-concentración del zinc del efluente de partida.
- Análisis de los equilibrios de las reacciones de extracción y reextracción considerando la complejidad del efluente inicial.
- Análisis y modelado cinético del proceso de separación determinando los parámetros característicos del sistema.

