



Valorización de baños de decapado agotados procedentes de la industria de galvanización en caliente mediante la recuperación electrolítica de Zn

Autor: Francisco Bosch Mossi

Institución: AIMME (Instituto Tecnológico Metal-Mecánico)

Otros autores: D. Sanz-Escribano, A. Valero-Gómez, A. Pérez Torres

Resumen

El presente estudio desarrolla una alternativa tecnológica para la valorización de los baños de decapado agotados generados en la industria de galvanización en caliente. Dichos baños tienen una composición aproximada de 80 g/l de Fe y 40 g/l de HCl, junto con cantidades variables de Zn, desde unidades a decenas de g/l, dependiendo fundamentalmente si el baño decapante se utiliza también para desgalvanizar piezas defectuosas. El principal objetivo perseguido es recuperar el zinc como componente de mayor valor añadido en el residuo líquido, utilizando para ello una secuencia de tratamiento que incluye la tecnología de retardo iónico como sistema de separación del Fe y un proceso posterior de electrólisis para la recuperación de Zn en forma metálica. La utilización de una etapa de oxidación/precipitación como pretratamiento de la electrólisis es necesaria para asegurar la ausencia de impurezas metálicas de Fe y obtener elevados rendimientos farádicos.

Los resultados obtenidos indican que para baños de decapado agotados con una composición de 40 g/l de HCl, 80 g/l de Fe y 40/100 g/l de Zn, la tecnología de retardo iónico permite la eliminación del Fe en un porcentaje superior al 90 %, pasando de una relación de partida Zn/Fe = 0.5-1.25 a un valor de 5.5-13. El tratamiento electrolítico de Zn consigue una recuperación final entorno al 75 % del Zn contenido en el decapado agotado, con rendimientos máxicos de 98 % y farádicos del 70 %.

1. INTRODUCCIÓN

Una vez agotados, los baños ácidos de decapado representan el mayor volumen de residuos generado en las plantas de galvanización [1]. De acuerdo con la Directiva 91/689/CEE, son catalogados como residuos peligrosos, de modo que estos baños ácidos deben ser retirados y tratados por un gestor autorizado. El tratamiento común que aplica el gestor es una oxidación del hierro y la neutralización del ácido para la precipitación de los hidróxidos metálicos. Sin embargo, este proceso ocasiona un problema ambiental, generando grandes cantidades de lodos de carácter peligroso que deben ser eliminados como residuos especiales, con altos costos y sin recuperación del ácido y/o los metales presentes en el mismo.

Este hecho ha motivado que en las últimas décadas se hayan desarrollado diversas técnicas de tratamiento con el objetivo de reducir el impacto ambiental provocado por dicho residuo, y a la vez, recuperar el ácido para su reutilización en el propio proceso de decapado [2]. Entre estas técnicas se encuentran: la cristalización, la descomposición térmica, la precipitación electrolítica, la separación mediante membrana o el retardo iónico.

En el presente trabajo se ha utilizado una combinación de retardo iónico-oxidación/precipitación-electrólisis como secuencia de trabajo para la recuperación del cinc contenido en el residuo a tratar.

El retardo iónico se utiliza como tecnología de separación del Fe. Es una técnica basada en la adsorción a través de resinas aniónicas de intercambio iónico. En el caso estudiado, los baños de decapado agotados procedentes de la industria de galvanización en caliente contienen elevadas cantidades de zinc que al encontrarse en medio muy ácido ($\text{pH} < 0$) forma clorocomplejos de carga negativa (ZnCl_3^- y ZnCl_4^{2-}) [3-5]. Estos complejos son retenidos parcialmente en la resina aniónica junto con el Cl^- del ácido que lo formula. El Fe^{+2} es eluído sin retención. Para favorecer la formación de los clorocomplejos y mejorar la separación se ha modificado el proceso tradicional de retardo mediante la introducción de una cierta cantidad de HCl nuevo entre la inyección del decapado agotado y el agua de regeneración. En estudios anteriores [4 - 6] se demostró que la inyección de ácido no contaminado después de eluir el decapado agotado provocaba un cambio brusco de pH en el interior de la columna, produciéndose una mayor separación entre Fe y Zn. Este planteamiento permite obtener tres corrientes de salida, cada una de ellas rica en uno de los componentes del decapado.

La corriente rica en Zn se lleva a recuperación electrolítica, eliminando previamente restos de Fe que pudiera permanecer disuelto. Para ello, se aplica un tratamiento de oxidación con H_2O_2 y precipitación posterior. A continuación se aplica la electrólisis con celda abierta para la recuperación del Zn metálico.

2. EXPERIMENTAL

3.1. Equipamiento y material

- Retardo iónico

El equipamiento utilizado para aplicar la técnica del retardo iónico se compone de una columna de vidrio rellena de resina de intercambio iónico, cuatro depósitos de metacrilato y bomba peristáltica para impulsión. El dimensionado es el siguiente:

Volumen de la columna = 256 ml
Diámetro interno = 27,5 mm
Altura relleno de la resina = 300 mm
Volumen de resina introducido (BV) = 165mL

Se utilizó la resina Lewatit VPOC 107, resina aniónica fuertemente aniónica.

- Oxidación/precipitación

Se utilizó un reactor de vidrio con agitación mecánica. Los reactivos se dosificaron mediante buretas dosificadoras hasta la dosis o pH preestablecidos.

Reactivo oxidación : H_2O_2 33%
Reactivo precipitación : NaOH 8 M. $\text{Ph}_{\text{final}} \approx 4.5$
Floculante: polimérico no-iónico

- Electrólisis

El equipamiento utilizado para la técnica de electrodeposición consiste en una celda abierta con un volumen útil de 7 litros. Se empleó un cátodo de acero inoxidable y dos ánodos DSA.. La superficie del cátodo era de 4.1 dm^2 . Se empleó un rectificador monofásico de 10 V-10 A.

2.2. Análisis

Los métodos analíticos para el control y seguimiento del Zn, Fe y ácido fueron los siguientes:

Zn: Determinación espectrofotométrica por formación del complejo rojo-anaranjado con 4-(2pyridilazo)-resorcinol.

Fe: Valoración redox utilizando KMnO_4 0.01 M como valorante, actuando también de indicador.

HCl: Valoración ácido/base utilizando Na_2CO_3 0.025 M como valorante, y naranja de metilo como indicador.

2.3. Metodología

El estudio se realizó con muestras sintéticas de decapado agotado, tanto para estudiar la separación de Zn/Fe con la tecnología de retardo iónico como para la recuperación de Zn vía electrolítica. Las muestras fueron preparadas de forma individual para cada ensayo, manteniendo fija en los dos casos tanto la acidez: 40 g/l como la $[Fe^{+2}] = 80$ g/l y con dos concentraciones de Zn^{+2} , 40 y 100g/l,

En el caso de la recuperación electroquímica la muestra de ensayo se obtuvo formulando el decapado agotado a una concentración de 40 g/l de Zn^{+2} y tratándolo posteriormente con retardo iónico y oxidación/precipitación para eliminar el Fe. La muestra de trabajo se obtuvo después de realizar el número de ciclos de retardo-oxidación/precipitación necesarios para acumular los 7 l de volumen de trabajo de la celda electroquímica.

Finalmente, para validar el estudio se realizó un ensayo completo de retardo-oxidación/precipitación-electrólisis con una muestra real suministrada por una empresa dedicada a la galvanización en caliente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Separación de Zn y Fe con retardo iónico

La secuencia de tratamiento de retardo iónico incluye la elución secuencial y cíclica de tres corrientes: decapado agotado, ácido nuevo y agua. El ácido nuevo se formuló a 40 g/l, siendo el objetivo mejorar la separación entre hierro y cinc. Se toma como unidad de referencia de volumen inyectado el volumen del lecho de resina (BV). La relación de volúmenes entre las corrientes inyectadas a través de la columna se fijó en base a la capacidad de retención de la resina y estudios preliminares al presente trabajo, encontrando que la relación óptima para la separación es particular para concentración de Zn y cada muestra. Para los dos casos objeto de estudio dichas relaciones fueron las siguientes:

- $[Zn^{+2}] = 40$ g/l
2.1 BV decapado agotado:0.4 BV HCl (40 g/l):3.9 BV H_2O

- $[Zn^{+2}] = 100$ g/l
0.6 BV decapado agotado:1.0 BV HCl (40 g/l):3.2 BV H_2O

Tras el paso de las tres corrientes se produce el proceso de separación entre el Zn y el Fe que forman el decapado agotado. El ciclo se repite tres veces. Analizando el proceso (figuras 1 y 2) se pueden establecer tres tramos: A,B y C, cada uno de ellos enriquecido en uno de los componentes. A continuación se muestran las pruebas realizadas para decapados con 40 y 100 g/l de Zn.

- $[Zn]$: 40 g/l

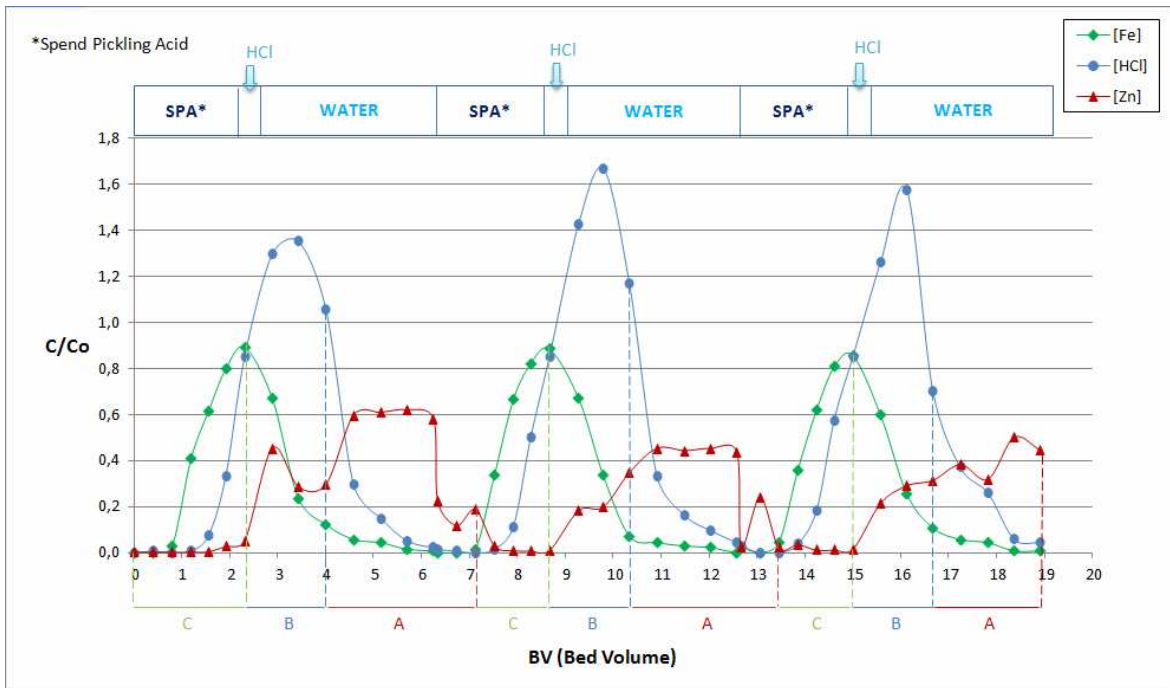


Figura 1. Concentraciones relativas de Fe, Zn y HCl a la salida del retardo respecto al volumen inyectado. $[Zn]_{inicial} : 40 \text{ g/l}$

Tramo	Componente mayoritario	$C_{media} \text{ (g/l)}$			%		
		Zn	Fe	HCl	Zn	Fe	HCl
A	Zn	14,3	2,6	9,1	71%	4%	17%
B	HCl	7,5	47,0	48,7	27%	54%	69%
C	Fe	0,5	42,2	11,6	2%	42%	14%
TOTALES					100	100	100

Tabla 1. Concentraciones y porcentajes de Fe, Zn y HCl en las corrientes de salida correspondientes los tramos de interés A, B y C.

De los resultados obtenidos se destaca que se alcanzaron porcentajes de recuperación de Zn entrono al 70 %. Por otro lado, el rendimiento de eliminación del Fe se situó en un 94 % del Fe total introducido en la columna, y la relación Zn/Fe paso del 0.5 inicial a 5.5 después del tratamiento de retardo iónico (corriente A).

- $[Zn] : 100 \text{ g/l}$

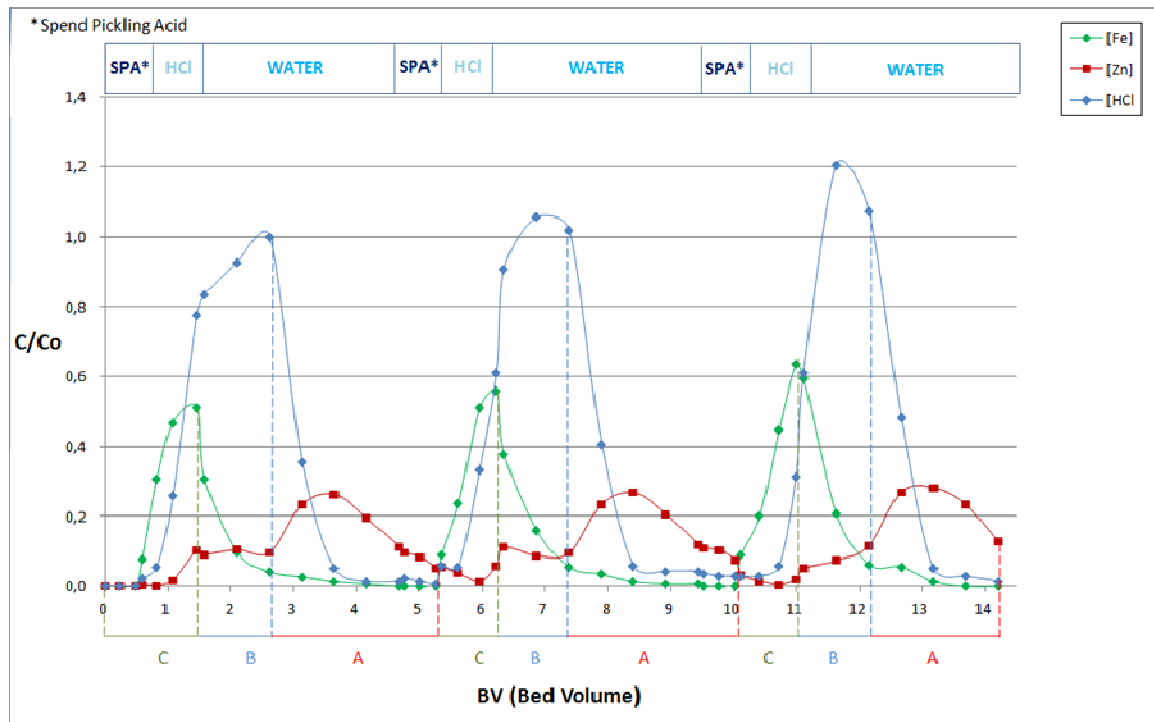


Figura 2. Concentraciones relativas de Fe, Zn y HCl a la salida del retardo respecto al volumen inyectado. $[Zn]_{inicial} : 100 \text{ g/l}$

Analizando la figura 2 se observan existen tres corrientes de salida: una corriente rica en HCl (B), otra con alto contenido en hierro (C) y una tercera que acumula la mayor parte del zinc (A). Los valores de concentraciones y porcentajes correspondientes a dicha gráfica aparecen detallados en la tabla 2.

Tramo	Componente mayoritario	$C_{media} \text{ (g/l)}$			%		
		Zn	Fe	HCl	Zn	Fe	HCl
A	Zn	16,7	1,3	9,0	76,4	6,0	32,7
B	HCl	8,8	24,1	33,9	18,5	50,7	56,7
C	Fe	2,60	22,04	6,84	5,1	43,3	10,7
TOTALES							
					100	100	100

Tabla 2. Concentraciones y porcentajes de Fe, Zn y HCl en las corrientes de salida correspondientes los tramos de interés A, B y C.

De los resultados obtenidos se destaca que se alcanzaron porcentajes de recuperación de Zn del 76%. Por otro lado, el rendimiento de eliminación del Fe, se situó en un 94% del Fe total introducido en la columna y la relación Zn/Fe paso de 1.25 inicial a 12.8 después del tratamiento de retardo iónico (corriente A).

3.2. Recuperación de Zn vía electroquímica

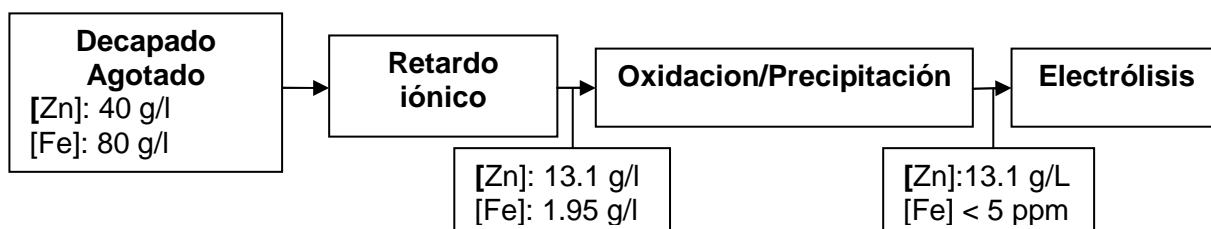
3.2.1. Preparación de la muestra: Retardo + Oxidación/precipitación

El proceso de recuperación electrolítica de Zn se realizó con dos muestras. Una sintética simulando un decapado agotado y otra real procedente de una empresa de galvanizado en caliente. Las dos muestras fueron procesadas mediante un proceso de retardo iónico para la separación de la mayor parte del Fe. Durante el proceso de retardo se realizaron el número suficiente de ciclos para acumular el volumen necesario de muestra para ser procesada electrolíticamente.

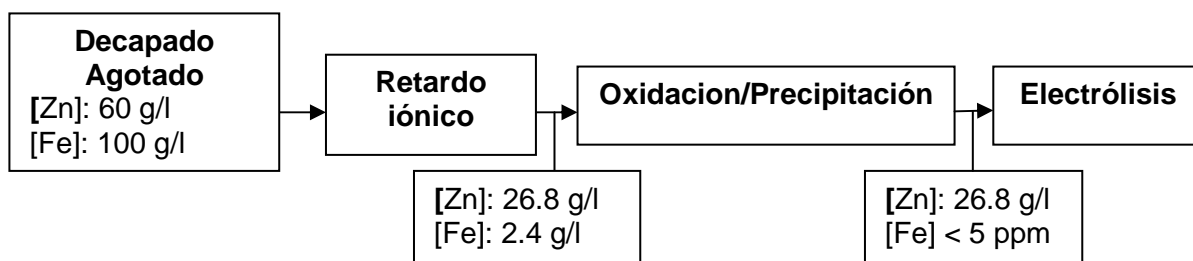
Antes del proceso de recuperación electrolítica del Zn procedente del retardo iónico es necesario aplicar un tratamiento para eliminar el Fe remanente, de aproximadamente 2 g/l. Su eliminación es necesaria ya que interfiere en la electrodeposición de Zn. Para ello se somete la disolución a un proceso de oxidación/precipitación. La oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} se lleva a cabo con agua oxigenada, alcalinizando posteriormente el medio con NaOH hasta un pH aproximado de 4.5. El hierro se elimina por precipitación en forma de hidróxido férrico, separándolo por decantación. El efluente sobrenadante es el que será tratado en la celda electrolítica para recuperar el cinc en forma metálica.

La evolución de las concentraciones de Zn y Fe a lo largo de la secuencia de tratamiento es la siguiente:

- Muestra sintética



- Muestra real



En la etapa de retardo iónico se realizaron un número de ciclos tal en que permitiera acumular el volumen de trabajo de la celda electrolítica. A continuación se muestran los gráficos de evolución de concentración de los tres componentes del baño real en uno de los ciclos de la secuencia (ciclo nº 4)

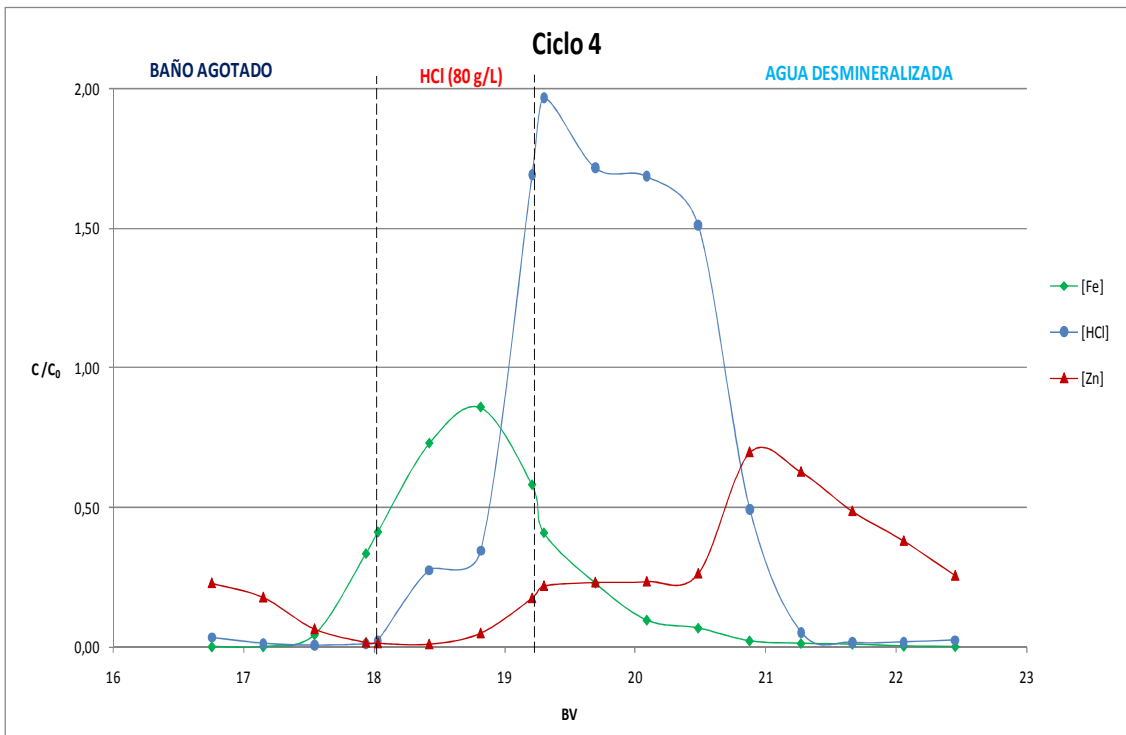


Figura 4. Evolución de las concentraciones relativas de cada componente del decaído en función de los volúmenes de elución

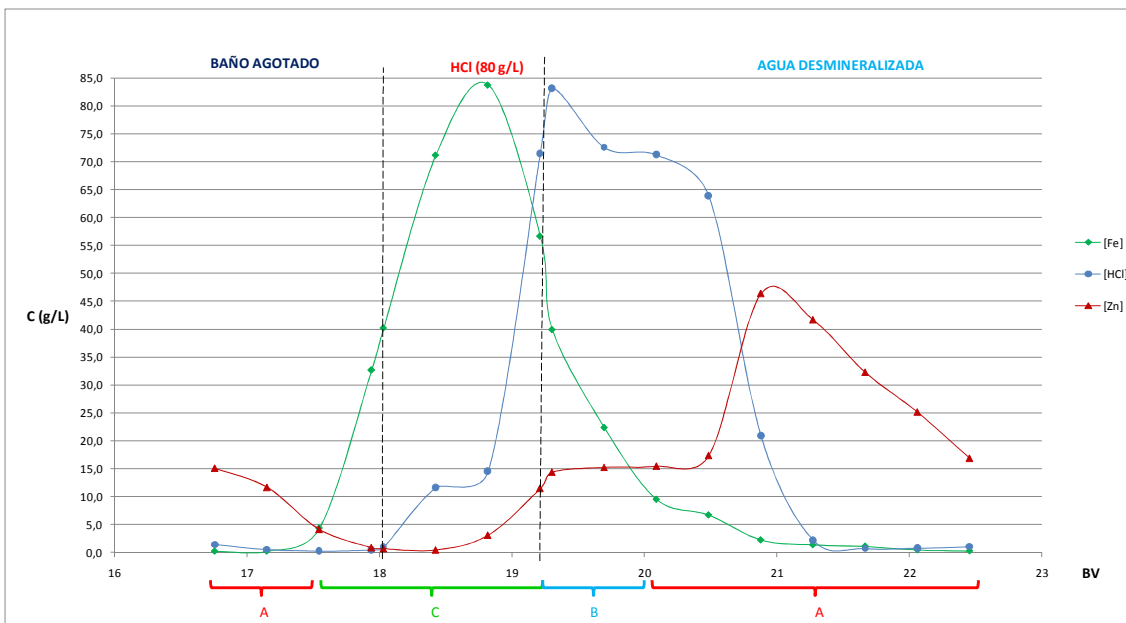


Figura 5. Evolución de las concentraciones absolutas de cada componente del decaído en función de los volúmenes de elución

3.2.2. Recuperación electrolítica

La recuperación electrolítica de Zn se realizó a densidad de corriente límite, obtenida a partir de curvas V-I.

- **Muestra sintética**

Densidad corriente (A/m ²)	Voltaje (V)	Intensidad (A)
220	3.7-5.3	2.5

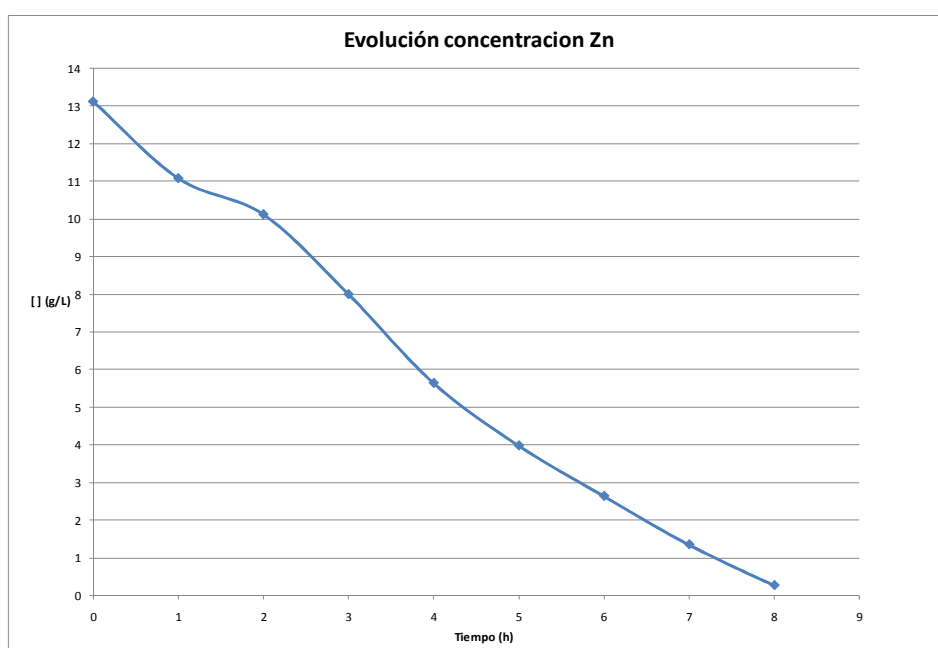


Figura.6. Evolución de la concentración de Zn en función del tiempo de ensayo

Los resultados alcanzados son los siguientes:

[Zn ⁺²] _{inicial} (g/l)	[Zn ⁺²] _{final} (g/l)	Velocidad de deposición (g/hm ²)	Rendimiento másico (%)	Rendimiento farádico (%)
13.1	0.27	224.4	97.9	71.1

- **Muestra real**

Densidad corriente (A/m ²)	Voltaje (V)	Intensidad (A)
220	2.8-2.5	2.5

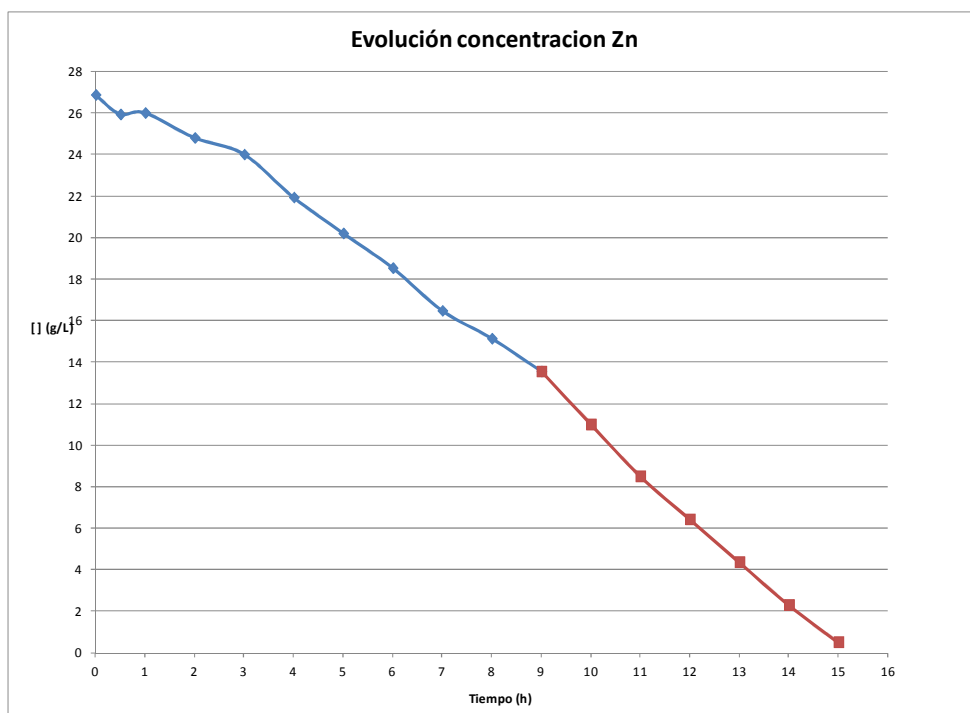


Figura 7. Evolución de la concentración de Zn en función del tiempo de ensayo

El resumen de los resultados obtenidos con la muestra real son los siguientes:

[Zn ²⁺] _i (g/l)	[Zn ²⁺] _f (g/l)	Velocidad de deposición (g/hm ²)	Rendimiento másico (%)	Rendimiento farádico (%)
26.9	0.51	191.9	98.1	81

Respecto al control del proceso se incluye un gráfico (figura 8) donde se representa la evolución del pH frente al tiempo y el rendimiento másico. Se observa que se mantiene estable entre 2-2.5 a lo largo de todo el proceso de recuperación, indicando que los procesos ácido-base electroquímicos están equilibrados. Únicamente cuando la concentración de Zn remanente es baja el pH sube súbitamente como consecuencia de que predomina la reducción del agua en el cátodo, provocando una alcalinización del medio. El pH es por tanto un sistema óptimo para el control del proceso de recuperación.

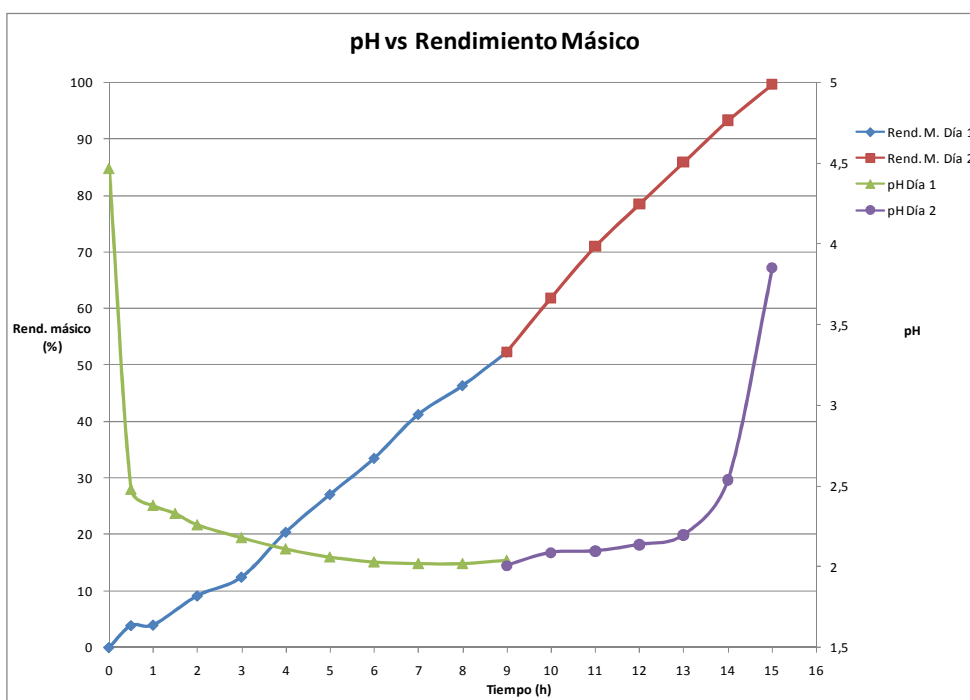


Figura 8. Evolución del pH y el rendimiento másico a 220 A/m^2 en muestra real durante los dos días de ensayo.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha desarrollado una nueva metodología para la recuperación electrolítica del Zn contenido en baños de decapado agotados. El proceso se basa en un tratamiento secuencial de retardo iónico y electrólisis. El retardo actúa como sistema de separación del Fe contenido en el decapado. Para su óptimo rendimiento se eluye ácido nuevo entre la inyección del decapado agotado y el agua, consiguiendo con ello que la eliminación del Fe alcance porcentajes $> 90 \%$. El proceso de electrólisis recupera el 98% del Zn separado en el retardo iónico con rendimientos farádicos de $70-80 \%$. La recuperación global del Zn se sitúa entorno al 70% del Zn contenido en el decapado

La metodología genera dos corrientes adicionales, una rica en HCl y otra en Fe^{+2} . Por la proporción de componentes en cada corriente el ácido puede ser reciclado en la propia planta para formular baño nuevo, mientras que la solución rica en Fe es susceptible de valorizarse como coagulante ya que está formulada principalmente por FeCl_2 .

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al IMPIVA la financiación del proyecto dentro del programa de I+D para institutos tecnológicos, a través de los fondos FEDER, proyecto IMIDIC/2010/51.

REFERENCIAS

- [1] Regel-Rosocka M., J. of Hazardous Materials, 177, 57-69 (2010).
- [2] Agrawal A. and Sahu K.K., J. of Hazardous Materials, 171, 61-75 (2009).
- [3] Kerney U., Resources, Conservation and Recycling, 10, 145-151(1994)
- [4] Marañón E., Fernandez Y., Suarez F.J., Alonso F.J., Sastre H., Ind. Eng. Chem. Res., 39, 3370-3376 (2000).
- [5] Miesiac I., Ind. Eng. Chem. Res., 44, 1004–1011 (2005).
- [6] Csicsovszki G., Kékesi T., Török T.I. Hydrometallurgy, 77, 19-28 (2005).