

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

Esta tesis es el resultado del trabajo y apoyo de muchas personas a las que quiero agradecerse muy especialmente.

A mis Directoras, Dra. Inmaculada Ortiz y Dra. M^a Fresnedo San Roman sin las cuales este trabajo no hubiera sido posible; gracias por vuestra dedicación y esfuerzo.

Al Dr. José Manuel Navarro por su interés y por la información técnica aportada.

A M.José, Eugenio y Nazely, que deciros que no sepaís, gracias por vuestra ayuda y apoyo en todo momento, gracias por no ser sólo "mis compañeros del 530".

A todos mis compañeros de doctorado, en especial a Cris y Bego, por todos los buenos momentos que hemos pasado: ya los echo de menos.

A Elena y Felix, mil gracias por vuestra colaboración en este trabajo y no sólo técnicamente hablando. A Gema, por la amabilidad con la que siempre me ha tratado.

Muy especialmente, quiero dedicar este trabajo a mi familia, a "toda ella", a todos los que os sabeis mi familia, gracias por vuestro imprescindible apoyo en todo momento, en especial a mi madre por estar siempre a mi lado pase lo que pase, y a Chus, por animarme, aguantarme y no dejarme tirar la toalla en los momento difíciles; gracia por estar siempre donde os he necesitado.

Publicaciones derivadas de esta Tesis:

Artículos en revistas:

- *Membrane processes for the efficient recovery of anionic pollutants.* Ortiz, I., Bringas, E., Samaniego, H., San Román, M.F., Urtiaga, A. Desalination. **2003**, 193, 17.
- *Modelling of the extraction and back-extraction equilibria of zinc from spent pickling solutions.* Samaniego, H., San Román, M.F., Ortiz, I. Sep. Sci. & Tech. **2006**, 41(4), 757.
- *Valorisation of zinc contained in spent pickling effluents. Kinetics of metal separation by means of non-dispersive solvent extraction.* Samaniego, H., San Román, M.F., Ortiz, I. Enviado a la revista Ind. Eng. Chem. Res. Junio **2006**.

Comunicaciones a congresos:

- *Membrane-based solvent extraction for the recovery of zinc from spent pickling solutions.* Samaniego, H. *Comunicación oral.* Libro de resúmenes 6th Network Young Membranes (NYM6), 22 – 24 Septiembre, **2004**, Hamburgo (Alemania).
- *Clean technologies in the treatment of waste effluents. Recovery of metallic pollutants.* Bringas, E., Samaniego, H., San Román, M.F., Ortiz, I. *Poster.* Libro de resúmenes 7th World Congress of Chemical Engineering (WCEE7), 10 – 14 Julio, **2005** Glasgow (Escocia).
- *Membrane processes for the efficient recovery of anionic pollutants.* Ortiz, I., Bringas, E., Samaniego, H., San Román, M.F., Urtiaga, A. *Comunicación oral.* Libro de resúmenes International Congress on Membrane and Membrane Processes 2005 (ICOM 2005), 21-26 Agosto, **2005**, Seul (Korea).

ÍNDICE

RESUMEN	VII
1. INTRODUCCIÓN	- 3 -
1.1. GALVANIZADO DE PIEZAS METÁLICAS	- 5 -
1.1.1. FUNDAMENTOS DEL GALVANIZADO POR INMERSIÓN	- 9 -
1.1.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO PRODUCTIVO	- 10 -
1.2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL	- 18 -
1.3. PROCESOS DE EXTRACCIÓN EN CONTACTORES DE MEMBRANAS SELECTIVAS	- 23 -
1.4. ENFOQUE Y OBJETIVOS	- 31 -
2. MÉTODO EXPERIMENTAL	- 35 -
2.1. REACTIVOS	- 35 -
2.1.1. FASE ACUOSA DE ALIMENTACIÓN	- 35 -
2.1.2. FASE ORGÁNICA	- 37 -
2.1.3. FASE DE REEXTRACCIÓN	- 38 -
2.2. SISTEMA EXPERIMENTAL	- 39 -
2.2.1. EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO EN CONTACTOR ROTATORIO	- 39 -
2.2.2. EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO NO DISPERSIVA	- 39 -
2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	- 47 -
2.3.1. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO EN CONTACTOR ROTATORIO	- 47 -
2.3.2. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO NO DISPERSIVA	- 47 -
2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS	- 49 -
2.4.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	- 49 -
2.4.2. CROMATOGRAFÍA IÓNICA	- 51 -
2.4.3. ESPECTROSCOPIA ICP (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA)	- 52 -
2.4.4. ESPECTROSCOPIA MOLECULAR DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE	- 53 -
2.5. SIMULACIÓN DE PROCESOS	- 55 -
2.5.1. DESCRIPCIÓN DEL SOFTWARE GPROMS	- 56 -
2.5.2. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	- 60 -

3. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO	- 63 -
3.1. DEFINICIÓN DEL SISTEMA DE SEPARACIÓN	- 63 -
3.1.1. FORMACIÓN DE COMPLEJOS ANIÓNICOS EN LA FASE ACUOSA DE ALIMENTACIÓN	63 -
3.1.2. SELECCIÓN DEL AGENTE DE EXTRACCIÓN	- 71 -
3.1.3. SELECCIÓN DEL AGENTE DE REEXTRACCIÓN	- 104 -
3.1.4. FORMULACIÓN DE LA FASE ORGÁNICA	- 107 -
3.2. ANÁLISIS Y MODELADO DE LOS EQUILIBRIOS	- 109 -
3.2.1. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL	- 109 -
3.2.2. ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN	- 113 -
3.2.3. ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO DE REEXTRACCIÓN	- 118 -
4. EXTRACCIÓN-REEXTRACCIÓN DE ZINC(II) EN MFH	- 123 -
4.1. ANÁLISIS DE VIABILIDAD DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ZINC(II)	- 123 -
4.2. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN-REEXTRACCIÓN DE ZINC(II) EN MÓDULOS DE FIBRAS HUECAS	- 130 -
4.3. MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN-REEXTRACCIÓN DE ZINC(II)	- 140 -
4.3.1. BALANCES DE MATERIA EN LOS CONTACTORES DE FIBRAS HUECAS	- 141 -
4.3.2. BALANCES DE MATERIA A LOS TANQUES AGITADOS	- 147 -
4.3.3. CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MATERIA EN LOS CONTACTORES DE FIBRAS HUECAS	- 148 -
4.3.4. PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE MATERIA	- 166 -
5. CONCLUSIONES	- 183 -
6. NOMENCLATURA.....	- 191 -
7. BIBLIOGRAFÍA.....	- 195 -
ANEXO	- 219 -

A1. FICHAS DE SEGURIDAD DEL TBP	- 219 -
A2. PROGRAMAS DE GPROMS	- 223 -
A3. ARTÍCULOS Y CONGRESOS	- 237 -

RESUMEN

RESUMEN

Este trabajo ha estado dirigido al estudio de una alternativa tecnológica limpia y de bajo requerimiento energético que tras su aplicación a la gestión de efluentes industriales de elevada toxicidad y contenido metálico, posibilite la separación para la posterior valorización de los componentes metálicos de mayor valor añadido. El caso de estudio seleccionado ha consistido en el tratamiento de efluentes procedentes de un proceso de galvanizado en caliente por inmersión, y resultantes de la mezcla de las aguas residuales de las etapas de lavado junto con los baños de desengrasado y decapado ácido, que en la actualidad son gestionados mediante tratamientos convencionales. El efluente residual considerado tiene elevado contenido en grasas y jabones; está caracterizado por una extremada acidez y elevada concentración de zinc(II) y hierro(II), además de cantidades minoritarias de otros metales como manganeso, plomo, cadmio, cobre etc., en medio cloruro.

Una vez planteado el problema y considerando la experiencia del grupo de investigación "Procesos Avanzados de Separación" de la Universidad de Cantabria", en el que se ha realizado la tesis doctoral, en la investigación y desarrollo de procesos eficaces para la recuperación de metales de efluentes acuosos mediante la utilización de membranas selectivas, se ha definido como principal objetivo de este trabajo, el análisis y modelado de un proceso de extracción L-L asistido por membranas que posibilite la separación selectiva del zinc de efluentes de decapado ácido de elevada toxicidad, así como su posterior concentración en una fase de características físico-químicas adecuadas para posibilitar su reciclado en baños electrolíticos. De acuerdo a este planteamiento las etapas en las que se ha estructurado el trabajo han sido:

1. Selección del sistema físico-químico, agente selectivo de extracción y agente de reextracción, así como del sistema de contacto, módulos de fibras huecas, más adecuados para alcanzar los objetivos planteados. En esta etapa ha tenido un papel fundamental el estudio de antecedentes en el tema, incluidos los del

propio grupo de investigación. Finalmente con el agente extractante seleccionado, tributil fosfato, y utilizando agua de red como fase receptora se realizó un estudio de viabilidad comprobando la consecución de los objetivos planteados.

2. Análisis y modelado de las reacciones químicas entre el metal y el agente extractante, así como entre la especie organometálica formada y el agente de re-extracción. Tras un diseño experimental dirigido a la caracterización de las isothermas de equilibrio, en esta etapa ha sido imprescindible considerar la elevada complejidad del efluente de partida, así como la existencia de reacciones homogéneas entre el zinc y los iones cloruro presentes en elevada concentración.
3. Estudio y modelado cinético del proceso de separación-concentración del zinc contenido en el efluente de decapado ácido. En esta etapa se realizó un diseño experimental dirigido a la caracterización del flujo de transporte de zinc desde el efluente de partida hasta una fase acuosa receptora cuya finalidad es ser reciclada a celdas electrolíticas.

Siguiendo las pautas desarrolladas en trabajos anteriores se plantearon los balances de materia para la especie transportada en todas las fases fluidas presentes en el sistema, definiendo como parámetro característico del sistema el coeficiente de transporte de materia en la membrana, y evaluando el valor del mismo a través de la comparación de los datos experimentales con los determinados por el modelo matemático propuesto.

Finalmente se destaca que el desarrollo del trabajo se ha realizado en el marco de los proyectos BQU 2002 – 03357 y CTQ 2005 – 02583 financiados por el Plan Nacional de I + D +i.