

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 5: CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Este trabajo ha tenido como objetivo principal la contribución a la investigación y desarrollo de tecnologías limpias que tras su aplicación al tratamiento de efluentes de elevada toxicidad, ofrezcan una valiosa alternativa a su gestión reduciendo el carácter tóxico a la vez que posibiliten la recuperación de los compuestos de mayor valor añadido. Con este objetivo fundamental se ha seleccionado la recuperación de zinc(II) de un efluente de elevada problemática y actualidad como es el resultante de la mezcla de las aguas residuales de distintas etapas del proceso de galvanizado en caliente por inmersión, con contenido en grasas, jabones, caracterizado por una extremada acidez y elevada concentración de zinc(II) y hierro(II), además de cantidades minoritarias de otros metales como manganeso, plomo, etc., en medio cloruro.

La tecnología considerada en base a la experiencia del grupo de investigación, Procesos Avanzados de Separación (PAS) de la Universidad de Cantabria, en cuyo seno se ha realizado el trabajo de esta Tesis Doctoral, ha sido la extracción L-L asistida con membranas.

Tras un profundo estudio de la bibliografía relacionada se seleccionó el agente extractante TBP, y agua de red como agente de reextracción, lo que ofrece un especial atractivo al proceso estudiado. La forma de contacto entre las fases fluidas fue la extracción L-L no dispersiva utilizando módulos de fibras huecas de la casa comercial Liqui-Cel de elevada área interfacial y sencillo cambio de escala. A lo largo del trabajo y tras una etapa previa dirigida a la evaluación de la viabilidad técnica del proceso, se caracterizaron experimentalmente las reacciones responsables de las etapas de extracción y reextracción, así como la cinética del proceso de separación, para a continuación plantear el modelo matemático y determinar los parámetros característicos del sistema. Como resultado del trabajo se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. Caracterización del sistema objeto de estudio:

Efluente de alimentación

De acuerdo a la bibliografía relacionada, y considerando las características del efluente de partida ($1200 \text{ mol/m}^3 \text{ Zn}^{2+}$, $1700 \text{ mol/m}^3 \text{ Fe}^{2+}$, $6400 \text{ mol/m}^3 \text{ Cl}^-$, y trazas de otros componentes), se consideraron las reacciones homogéneas entre el zinc(II) y el anión cloruro, concluyendo:

- Para concentraciones de zinc(II) y de cloruro en los intervalos (300-1200) mol/m^3 y (1600-6400) mol/m^3 respectivamente, la mayor parte del zinc(II) presente en el sistema está formando el complejo aniónico ZnCl_4^{2-} .
- Para intervalos de concentración menores, de acuerdo a la bibliografía no se puede asegurar que sea ZnCl_4^{2-} el complejo aniónico mayoritario.
- El hierro (II) se encuentra en forma catiónica como Fe^{2+} o FeCl^+ .
- En el caso de la oxidación del hierro(II) a hierro(III), éste se encontraría en forma de las especies catiónicas Fe^{3+} , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ y como especie neutra FeCl_3 , estando esta última favorecida a altas concentraciones de cloruros ($>3,5 \text{ mol/L}$).

Fase orgánica de extracción y fase de re-extracción

Del estudio de antecedentes se seleccionó tributilfosfato, TBP, como agente extractante y agua de red como reextractante.

Una vez seleccionado el TBP se procedió a la formulación de la fase orgánica. En base a la revisión bibliográfica y la acidez del efluente, y teniendo en cuenta que la tecnología que se va a utilizar es la extracción L-L no dispersiva, se utilizó TBP al 100% (v/v) como formulación más apropiada y eficaz.

2. Análisis y modelado de los equilibrios de extracción y reextracción

Se realizó un diseño experimental trabajando con diferentes concentraciones iniciales de zinc(II) en la fase ácida de alimentación, mediante dilución del efluente de partida. En el diseño experimental se consideró la posible influencia de la concentración de cloruros en los resultados de separación de zinc(II) y se planificaron experimentos con adición de HCl.

Etapas de extracción

Partiendo de alimentaciones en las que la concentración de zinc(II) variaba en el intervalo (300-1200) mol/m³ y la de cloruros en el intervalo (1,6-6,4) mol/L, se determinó la isoterma de equilibrio a temperatura ambiente. En el diseño de experimentos se tuvo en cuenta, la posible influencia de la concentración de cloruro en los resultados. Por ello se diseñaron experimentos específicos con adición de HCl. Por lo tanto el modelado de los equilibrios de extracción y reextracción se realiza para concentraciones de cloruros comprendidas entre 1600 y 6400 mol/m³.

Para altas concentraciones de zinc(II) (>600 mol/m³) el equilibrio de extracción con TBP puede ser descrito por medio de la expresión de equilibrio



siendo $K_{\text{EX}} = 1,37 \times 10^{-11}$ (mol/m³)⁻⁴ a 298 K, mientras que a elevada acidez ($[\text{Cl}^-]_a \geq 1,6$ mol/L), y para bajas concentraciones de zinc(II) ($[\text{Zn}^{2+}]_a \leq 600$ mol/m³), es más adecuado describirlo mediante el coeficiente de distribución:

$$D_{\text{EX}} = \frac{[\text{Zn}]_{\text{org}}}{[\text{Zn}]_{\text{aq}}} = 3,37$$

Para la etapa de reextracción

Partiendo de las fases orgánicas obtenidas en los experimentos de extracción y mediante contacto con el agente reextractante (agua de red), se obtuvieron los datos de equilibrio de la etapa de reextracción que se ajustan a una isoterma lineal de la forma,

$$[\text{Zn}]_{\text{aq}} = 1,44 \cdot [\text{Zn}]_{\text{org}}$$

siendo $K_{\text{REEX}}=1,44$ [-] a 298 K.

3. Análisis y modelado cinético de la extracción y reextracción de zinc(II) en MFH.

Análisis cinético del proceso de separación-concentración

En primer lugar se comprobó la viabilidad técnica de la separación-concentración de zinc(II) del efluente de partida, para su uso posterior en baños electrolíticos, mediante la realización de experimentos con el efluente inicial y las fases orgánica y de reextracción seleccionadas.

A continuación se planificó un estudio experimental con objeto de analizar la influencia de la concentración inicial de zinc(II) y de los cloruros contenidos en el efluente en la velocidad del proceso de extracción y reextracción, obteniendo las siguientes conclusiones:

- No existe una clara influencia de la concentración inicial de zinc(II) en los porcentajes máximos de extracción para la concentración de cloruros en el intervalo 1,6-6,4 mol/L, oscilando estos entre el 85 y el 92%. Sin embargo, para concentraciones menores de cloruros (0,8 mol/L) y una misma concentración inicial de zinc(II) (aproximadamente 150 mol/m³), el porcentaje de extracción disminuye hasta el 62% .
- Respecto a los porcentajes máximos de reextracción, tampoco se observa una tendencia clara de la influencia de la concentración inicial de zinc(II). Sin embargo, el porcentaje de reextracción se ve favorecido por la baja concentración de cloruros en la fase de alimentación.

- En el intervalo de concentración de cloruros ($1600-6400 \text{ mol/m}^3$), no existe influencia de la concentración inicial de zinc en la velocidad de extracción y reextracción.
- Cuando la concentración de cloruros es menor que 1600 mol/m^3 , tanto la velocidad de extracción como la de reextracción disminuyen debido a un cambio de mecanismo provocado por un cambio de especie en la alimentación.

Modelado matemático del proceso de separación-concentración

Se ha desarrollado un modelo matemático para describir el flujo de transporte del zinc desde la alimentación hasta la fase acuosa receptora; partiendo de las hipótesis utilizadas en trabajos previos realizados por el grupo de investigación, sobre la separación de especies metálicas utilizando contactores de membrana, se ha considerado que la principal resistencia al transporte de materia corresponde a la difusión del complejo organometálico a través de la fase orgánica contenida en los poros de la membrana, caracterizada mediante el parámetro k_m . Asimismo se considera que las reacciones químicas interfaciales son instantáneas y están gobernadas por el equilibrio químico modelado previamente.

Como resultado del planteamiento de los balances de materia en estado no estacionario se ha obtenido el conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas en variables distribuidas que describen la respuesta dinámica de la concentración de cationes zinc en las tres fases fluidas que intervienen, tanto en el modulo de extracción como en el de re-extracción.

El valor del parámetro k_m se determinó siguiendo un procedimiento de estimación basado en la comparación mediante el criterio de mínimos cuadrados de los valores simulados y los datos experimentales obtenidos en el estudio de influencia de variables, resultando el valor $k_m=3,9 \times 10^{-4} \text{ m/h}=1,08 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ a 298K.

De la comparación de los resultados experimentales y simulados se obtuvieron valores de la desviación estándar para los datos de extracción

comprendidos entre el 3,5% y el 11,2% y para los datos de re-extracción comprendidos entre el 2,3% y el 18,1%.

Se considera por lo tanto que el modelo desarrollado y los 3 parámetros obtenidos en este trabajo, 2 parámetros de equilibrio, K_{EX} y K_{REEX} , de las reacciones químicas que tienen lugar en las interfases entre las especies de zinc(II) y los agentes de extracción y reextracción respectivamente, y el coeficiente de transporte de materia del complejo organometálico a través de la membrana líquida, K_m , describen de manera satisfactoria la velocidad del proceso de recuperación de zinc(II) desde el efluente tóxico - procedente de diferentes etapas del proceso de galvanizado en caliente por inmersión - hasta una fase acuosa de características físico-químicas adecuadas para ser reutilizada en un proceso electrolítico.