

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Carrera

**ANÁLISIS DE MEJORAS TÉCNICAS Y DEL
CAMBIO DE ESCALA DE UN PROCESO PARA
LA GESTIÓN DE BAÑOS AGOTADOS DE
DECAPADO**

**(Technical analysis and scale-up of a process
for the management of spent pickling
solutions)**

Para acceder al Título de

INGENIERO QUIMICO

**Autor: Marta Herrero González
Octubre – 2014**

1. PLANTEAMIENTO.....	8
1.1. Industria del acabado superficial.....	8
1.2. El zinc.....	9
1.3. Proceso de galvanizado en caliente.....	10
1.4. Problemática medioambiental.....	12
1.4.1. <i>Gestión de baños de decapado agotados.</i>	12
1.4.2. <i>Tecnología de membranas líquidas selectivas en contactores de membranas como alternativa a la gestión de baños de decapado agotados.</i>	13
1.4.3. <i>Estudios previos.</i>	15
1.5. Objetivos y tareas.....	16
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
2.1. Definición del sistema físico-químico.....	19
2.1.1. <i>Fase de alimentación.</i>	19
2.1.2. <i>Fase de reextracción.</i>	20
2.1.3. <i>Fase orgánica.</i>	20
2.2. Experimentos NDSX a escala laboratorio con adición y purga de reextractante.....	21
2.2.1. <i>Estudio de sensibilidad paramétrica usando diferentes caudales de purga utilizando Aspen CustomModeler.</i>	21
2.2.2. <i>Descripción del sistema experimental</i>	23
2.2.3. <i>Procedimiento y diseño experimental.</i>	25
2.3. Experimentos en planta piloto.....	26
2.3.1. <i>Descripción de la planta piloto y sus componentes.</i>	26
2.3.2. <i>Puesta a punto de la planta piloto. Incidencias y soluciones.</i>	29
2.3.3. <i>Procedimiento y diseño experimental.</i>	30
2.4. Métodos analíticos.....	31
2.4.1. <i>Determinación de las concentraciones de zinc y hierro.</i>	31
2.4.2. <i>Determinación de las concentraciones de hierro (II), hierro (III) y cloruros.</i>	32
2.4.3. <i>Determinación de la acidez libre.</i>	34
3. RESULTADOS.....	35
3.1. Resultados aplicación de la purga.....	35

3.1.1. Simulación utilizando Aspen Custom Modeler.	35
3.1.2. Experimentos NDSX con adición y purga de fase de reextracción.	36
3.2. Resultados planta piloto.	41
3.2.1. Experimentos NDSX.	41
3.2.2. Evaluación preliminar del consumo energético.	52
4. CONCLUSIONES.	54
5. BIBLIOGRAFÍA.	56
6. ANEXOS.	58

Índice de figuras.

Figura 1.1. Plantas galvanizadoras en Europa [1].	8
Figura 1.2. Evolución anual del precio del zinc, octubre 2007 – octubre 2013.	9
Figura 1.3. Usos del zinc [3].	10
Figura 1.4. Esquema del proceso de galvanización por inmersión en caliente.	11
Figura 1.5. Esquema de contacto entre las fases orgánica y acuosa en una membrana hidrófoba.	14
Figura 1.6. Esquema de los objetivos globales del proyecto.	17
Figura 2.1. Esquema del sistema experimental del laboratorio.	23
Figura 2.2. Contactor de fibras huecas LiquiCel® Extra-Flow 2.5x8.	24
Figura 2.3. Planta piloto de extracción líquido-líquido no dispersiva.	26
Figura 2.4. Esquema de la planta piloto NDSX	27
Figura 2.5. Espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 3110B.	32
Figura 2.6. Espectrofotómetro de absorción ultravioleta - visible modelo SPECTROQUANT® Pharo 100, MERCK.	33
Figura 3.1. Evolución de la concentración del zinc en las fases de extracción y reextracción a diferentes caudales de purga. Nomenclatura: Qp caudal de purga, EX extracción, y BEX reextracción.	35
Figura 3.2. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en la reextracción (<i>stripping</i>), en el experimento EXP1 con purga.	36
Figura 3.3. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en la alimentación y en la reextracción (<i>stripping</i>), en el experimento EXP1 con purga.	37
Figura 3.4. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en la reextracción (<i>stripping</i>), en el experimento EXP2 con purga.	37

Figura 3.5. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en la alimentación y en la reextracción (<i>stripping</i>), en el experimento EXP2 con purga.....	38
Figura 3.6. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación en los experimentos con purga (EXP1 y EXP2) y sin purga a escala laboratorio.....	38
Figura 3.7. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en el stripping en los experimentos con purga (EXP1 y EXP2) y sin purga a escala laboratorio.....	39
Figura 3.8. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en el stripping en los experimentos con purga (EXP1 y EXP2) y sin purga a escala laboratorio.....	39
Figura 3.9. Comparación de la evolución con el tiempo de la concentración del zinc en la alimentación y en la reextracción en la simulación y en el laboratorio.....	41
Figura 3.10. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP1-PP en planta piloto.....	42
Figura 3.11. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP1-PP en planta piloto.....	42
Figura 3.12. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP2-PP en planta piloto.....	43
Figura 3.13. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP2-PP en planta piloto.....	43
Figura 3.14. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP3-PP en planta piloto.....	44
Figura 3.15. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en el stripping en el experimento EXP3-PP en planta piloto.....	44

Figura 3.16. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación en los experimentos en planta piloto (EXP1-PP-EXP3-PP) y en laboratorio.	45
Figura 3.17. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en el stripping en los experimentos en planta piloto (EXP1-PP-EXP3-PP) y en laboratorio.	45
Figura 3.18. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en el stripping en los experimentos en planta piloto (EXP1-PP-EXP3-PP) y en laboratorio.	46
Figura 3.19. Evolución con el tiempo de la concentración de cloruros en el stripping en el experimento EXP3-PP en planta piloto.	51
Figura 3.20. Evolución con el tiempo de la concentración de protones en el stripping en el experimento EXP3-PP en planta piloto.	51

Índice de tablas.

Tabla 1. Caracterización de los ácidos agotados de decapado.....	¡Error!
Marcador no definido.	
Tabla 2. Características de los contactores de fibras huecas LiquiCel® Extra-Flow 2.5x8.	24
Tabla 3. Condiciones de los experimentos de adición y purga en laboratorio.	26
Tabla 4. Características de los contactores de fibras huecas LiquiCel Extra Flow 4x28.....	27
Tabla 5. Condiciones de los experimentos de la planta piloto.....	31
Tabla 6. Reynolds en las diferentes fases fluidas a escala de laboratorio y planta piloto.....	48
Tabla 7. Estimación del consumo energético y coste de la planta piloto, correspondientes al ensayo EXP3-PP de 8,5 horas de duración.	52
Tabla A - 1. Concentraciones de zinc en las fases de alimentación y reextracción a diferentes caudales de purga, obtenidos mediante simulación.	58
Tabla A - 2. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de laboratorio EXP1.....	59
Tabla A - 3. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de laboratorio EXP2.....	60
Tabla A - 4. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de planta piloto EXP1-PP.	61
Tabla A - 5. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de planta piloto EXP2-PP.	62
Tabla A - 6. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de planta piloto EXP3-PP.	63
Tabla A - 7. Concentraciones de cloruros y protones en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de planta piloto EXP3- PP.	64

1. PLANTEAMIENTO.

1.1. Industria del acabado superficial.

La industria del acabado superficial incluye una gran variedad de tratamientos y procesos orientados a la modificación de las propiedades superficiales de componentes metálicos o plásticos, tanto en términos de resistencia a la corrosión y al desgaste, como en aspecto.

Dentro de la amplia variedad de procesos englobados en la industria de tratamientos de superficies, el galvanizado es el más utilizado debido a que garantiza una protección a largo plazo y unas necesidades muy reducidas de mantenimiento.

Europa cuenta con más de 650 plantas de galvanización general. Todas ellas localizadas en las proximidades de fábricas de artículos/construcciones de acero. En la figura 1.1 se muestra el número de plantas galvanizadoras en Europa, según el país.



Figura 1.1. Plantas galvanizadoras en Europa [1].

En cuanto a España, cuenta con unas 51 plantas de galvanizado general, las cuales en su mayoría son pequeñas y medianas empresas (PYMEs), siendo su escala de proceso de tamaño taller. Dichos talleres emplean el galvanizado por inmersión en caliente, por lo cual requerirán una gestión de los residuos generados por los baños agotados.

La producción de acero galvanizado en España, en el año 2010, ascendió a 612.731 toneladas, incrementándose la producción con respecto al año anterior (2009) un 6,26%. [1]

1.2. El zinc.

El zinc es un metal de elevado valor añadido, en torno a 2.000 US\$/tonelada, el cual es ampliamente utilizado, llegando a producirse alrededor de 11 millones de toneladas al año en el mundo. La evolución del precio del zinc se puede observar en la figura 1.2. [2]

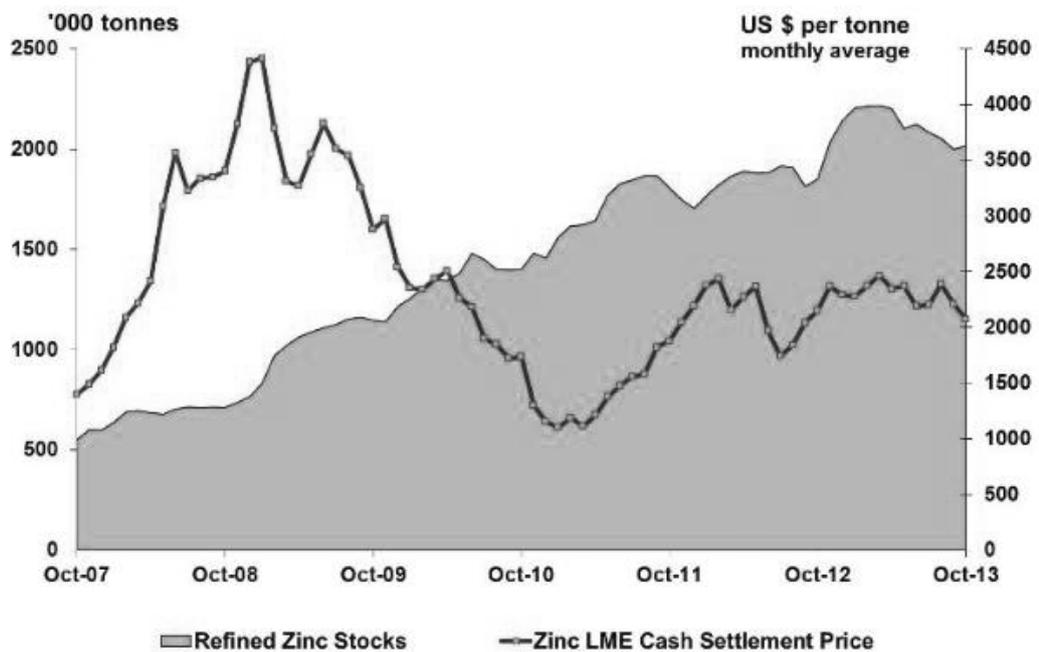


Figura 1.2. Evolución anual del precio del zinc, octubre 2007 – octubre 2013.

Posee una gran diversidad de aplicaciones (ver figura 1.3), siendo su principal uso el tratamiento de superficies (50% del zinc producido). El uso del zinc en el tratamiento de superficies se justifica por el tipo de protecciones que aporta. Aporta tanto una protección de tipo barrera (pues recubre toda la superficie evitando la exposición del acero), como una protección electroquímica (pues posee un mayor potencial electroquímico).

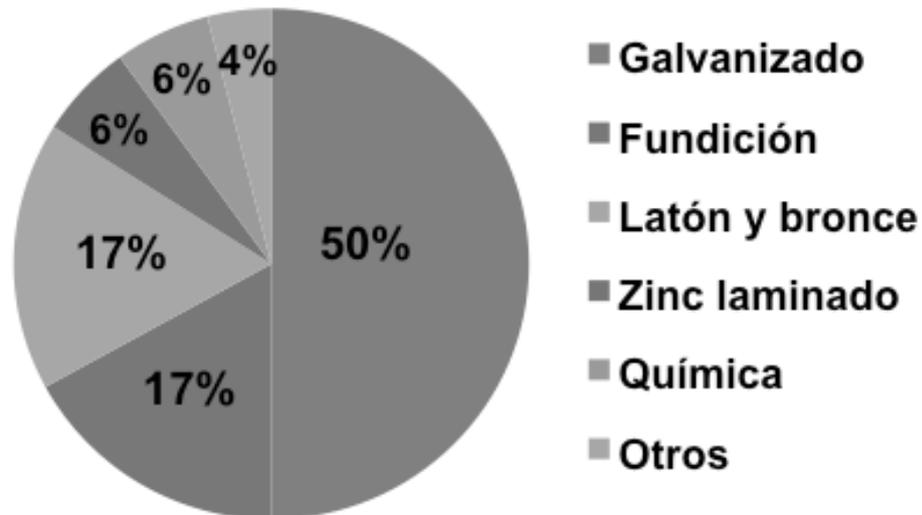


Figura 1.3. Usos del zinc [3].

La capa de zinc formada en la superficie de la pieza galvanizada será la responsable de su aspecto brillante, lo cual, además de dotar a la pieza de propiedades protectoras, lo dota de propiedades estéticas.

1.3. Proceso de galvanizado en caliente.

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 evitando así su oxidación.

En función de las características que deba presentar la protección anticorrosiva se aplican diferentes técnicas de protección a base de zinc. Los más utilizados son el galvanizado por inmersión en caliente y el galvanizado electrolítico.

La figura 1.4 muestra un esquema de las etapas del proceso de galvanizado en caliente.

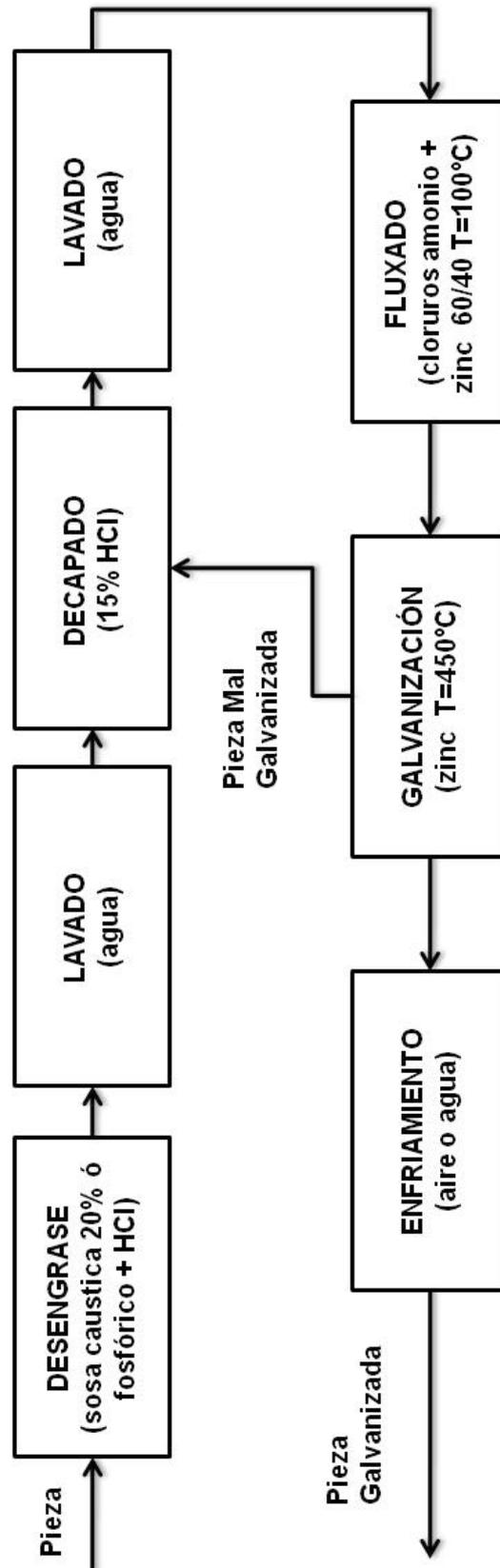


Figura 1.4. Esquema del proceso de galvanización por inmersión en caliente.

- Desengrase: es la etapa en la cual se produce la eliminación de aceites y grasas de la superficie de la pieza. Existen diversos tipos de desengrase: el alcalino, el más común, que emplea sosa caustica al 20%, y el ácido, que emplea ácido fosfórico junto con ácido clorhídrico.
- Lavado: es necesario la realización de un lavado en agua previo a la siguiente etapa (decapado), pues así se evita la contaminación, debida a los arrastres, con componentes orgánicos del baño de decapado.
- Decapado: la finalidad de esta etapa es la eliminación de la capa metálica externa a la pieza, es decir, la eliminación de los óxidos de hierro presentes. El baño empleado consiste en una solución de ácido clorhídrico al 15%, a temperatura ambiente.
- Lavado: es necesario la realización de un lavado en agua previo a la siguiente etapa (fluxado), pues así se evita la contaminación, debida a los arrastres de Fe^{2+} .
- Fluxado: es la etapa en la cual se activa la capa superficial del acero y mejora la mojabilidad por el zinc, es decir, prepara la superficie de la pieza. Como baños se emplean soluciones de cloruros de amonio y zinc en proporción de 60/40 en peso, a una temperatura de 80-100°C.
- Galvanización: en esta etapa se produce la inmersión de la pieza en zinc fundido a aproximadamente 450°C. En la superficie de la pieza, y gracias al pretratamiento recibido en etapas anteriores, se produce la difusión del zinc en el acero, formándose aleaciones zinc-hierro en diferentes capas, siendo la más superficial un recubrimiento de zinc.
- Enfriamiento: por último, es necesario disminuir la temperatura de la pieza, este enfriamiento se puede producir en agua o aire.

1.4. Problemática medioambiental.

1.4.1. *Gestión de baños de decapado agotados.*

Con el transcurso del proceso de decapado de componentes metálicos la concentración de hierro e impurezas metálicas aumenta, mientras que la concentración de ácido libre disminuye, manteniéndose constante la concentración de cloruro. El ácido clorhídrico puede ser repuesto, a medida que se consume, hasta alcanzarse el límite de solubilidad del hierro en la

solución (entorno a 150 g/L), lo cual provoca una pérdida de eficacia en el proceso de decapado. Esta pérdida de eficacia conlleva una sustitución del baño de decapado.

La necesidad de sustitución del baño de decapado da lugar a la generación de un residuo de composición compleja (ácido residual libre, cloruros de hierro y de zinc, componentes de la aleación de los aceros e inhibidores de decapado) que es necesario gestionar mediante un gestor autorizado. El método usual de tratar estos baños es neutralizar con lechada de cal, con lo que se producen unos lodos que se envía a vertedero.

Los productores europeos de aceros aleados y acero inoxidable afirman que el volumen total de baños agotados producido en Europa es de 300.000 m³/año y el residuo acumulado tras la neutralización se estima en una 150.000 t/año. Conocidos estos datos, se plantea una necesidad de desarrollar nuevos procesos integrados para tratar los baños agotados del decapado de aceros tratando de resolver los problemas existentes o, al menos, reducir su impacto.

Actualmente, el mayor volumen de ácido de decapado que se genera corresponde al residuo denominado en el contexto industrial “cloruro ferroso”, cuyos constituyentes mayoritarios son ácido clorhídrico, anión cloruro y hierro (II), y es por lo tanto el mayor mercado disponible de cara a la consolidación de un proceso de valorización.

1.4.2. Tecnología de membranas líquidas selectivas en contactores de membranas como alternativa a la gestión de baños de decapado agotados.

La extracción líquido-líquido es un proceso ampliamente aplicado que consiste en la separación o transporte selectivo de uno o varios componentes disueltos en una fase acuosa hasta una fase orgánica inmiscible con la acuosa. Es decir, una fase de alimentación acuosa es puesta en contacto con un extractante de naturaleza orgánica mediante agitación mecánica para obtener un buen contacto entre las dos corrientes.

Este hecho presenta una serie de desventajas asociadas a los fenómenos de coalescencia y dispersión, los cuales dificultan la necesaria etapa de

decantación posterior a la extracción, dificultando o, incluso, impidiendo el modo de operación en continuo.

El uso de membranas huecas microporosas como forma de contacto entre las fases líquidas se presenta como una alternativa para 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, actuando como soporte de las fases, siendo su contacto en los poros de la membrana.

Los contactores líquido-líquido consisten en un conjunto de membranas, de geometría cilíndrica, de diámetro reducido, denominadas fibras huecas, dispuestas en una configuración de carcasa y tubos. La interfase de contacto entre las diferentes fases, acuosa y orgánica se establece en la pared de la membrana porosa. El material de las fibras puede ser hidrofóbico o hidrófilo. Cuando se emplean fibras de material hidrofóbico los poros de la membrana se impregnan de la fase orgánica extractante, por ello es necesario aplicar una presión mayor en 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 (ver figura 1.5).

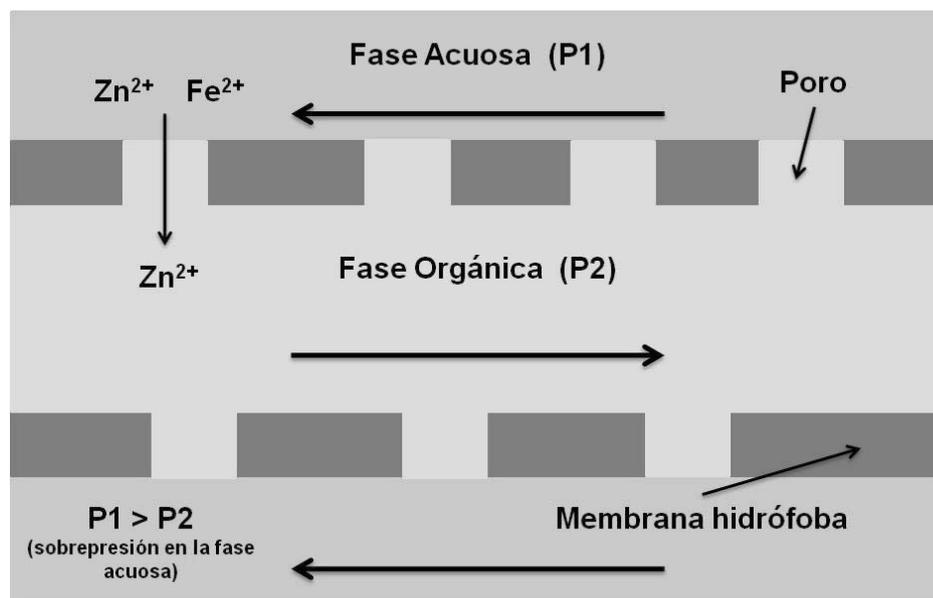


Figura 1.5. Esquema de contacto entre las fases orgánica y acuosa en una membrana hidrofóbica.

Las fibras son tubos de pequeño diámetro (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, no siendo necesaria una etapa posterior de separación. También facilita el cambio de escala debido al diseño modular. Sin embargo también presentan desventajas: se introduce una nueva resistencia al transporte de materia, el transporte de materia en la membrana. Además, la geometría de las membranas perjudica la velocidad de transporte.

Los módulos de fibras huecas pueden ser aplicados en la tecnología de extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX), para la cual serán necesarios dos módulos: en el primero se pondrá en contacto la fase acuosa de alimentación con el extractante orgánico, y en el segundo, el extractante orgánico con una fase acuosa de reextracción (stripping).

Por otra parte, se encuentra la tecnología de pertracción en emulsión (EPT) para la cual sólo sería necesaria la utilización de un módulo de fibras huecas, pues el contacto se realizaría entre la fase acuosa de alimentación y una emulsión formada por el extractante (orgánico) y la fase acuosa de reextracción. Esta emulsión facilitaría el transporte de materia de la fase de reextracción, pero se vuelve a la problemática de los sistemas convencionales, requiriéndose una etapa de separación de fases (decantado) posterior.

1.4.3. Estudios previos.

Las potenciales ventajas de la tecnología de membranas líquidas en su aplicación a la gestión de baños agotados de decapado han sido estudiadas desde el año 2004 por investigadores del grupo de investigación "Procesos Avanzados de Separación" de la Universidad de Cantabria. [4] [5] [6]

En la Tesis Doctoral realizada por Henar Samaniego en 2006 [7] se llevó a cabo el estudio de la recuperación de zinc(II) de un efluente de elevada problemática 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 trazas de otros metales. La tecnología considerada fue la extracción L-L no dispersiva. Se realizó un profundo estudio de la bibliografía relacionada y se seleccionó el agente extractante tri-butilfosfato (TBP), y agua de red como agente de reextracción. A lo largo del trabajo 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.

Por otro lado, Carrera et al., 2009, [8] realizó el estudio de las cinéticas de recuperación de zinc de ácidos de decapado agotados utilizando la tecnología de pertracción en emulsión (EPT) con el fin de utilizar el metal en procesos electrolíticos. Al igual que Samaniego (2006) [6], se utilizó el tri-butilfosfato como agente extractante y el agua de red como agente de reextracción. Se realizó un modelo matemático y se obtuvieron los valores de los coeficientes de transferencia de materia. Por último se realizó una comparativa entre las tecnologías EPT y NDSX con el fin de evaluar las ventajas y desventajas de ambas configuraciones.

Laso, J. 2013 [9], en su Trabajo Fin de Carrera, realiza un estudio en el que se analiza la influencia de i) el modo de contacto entre las fases (NDSX/EPT), ii) la concentración del extractante selectivo, y iii) la relación de volúmenes entre las fases implicadas en el proceso de separación selectiva con el fin de obtener las condiciones de proceso más favorables para la separación selectiva zinc/hierro.

A continuación se describen los objetivos específicos del presente TFC que tiene como reto avanzar en el diseño de un proceso basado en la tecnología de membranas líquidas para la gestión sostenible de baños de decapado agotados.

1.5. Objetivos y tareas.

El presente trabajo fin de carrera (TFC) se ha realizado en el grupo de investigación de la Universidad de Cantabria “Procesos Avanzados de Separación” (PAS) en el marco de un proyecto de investigación realizado en

colaboración con la empresa gestora de residuos LUNAGUA S.L. situada en Guarnizo (Cantabria).

Partiendo de los resultados obtenidos en estudios anteriores en los que se empleó TBP y agua como agentes extractante y reextractante respectivamente [7] [8] [9], el objetivo general del proyecto se dirige al estudio de un proceso de separación selectiva basado en la tecnología de membranas líquidas empleando contactores de fibras huecas para llevar a cabo la valorización de ácidos agotados de decapado con el fin de obtener dos corrientes bien diferenciadas (ver figura 1.6):

- Corriente 1: con elevada concentración de hierro y baja concentración de zinc.
- Corriente 2: con elevada concentración de zinc y baja concentración de hierro (impurezas metálicas), la cual será valorizada mediante vía electrolítica obteniéndose zinc metal.

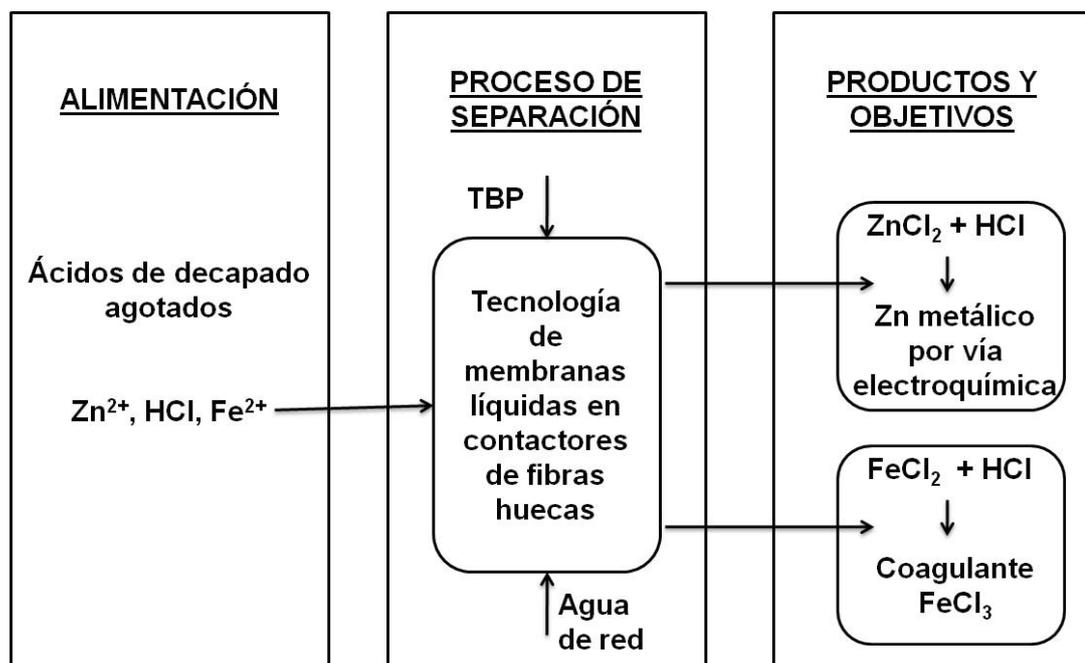


Figura 1.6. Esquema de los objetivos globales del proyecto.

Laso (2013) [9] observó que aumentando la relación de volúmenes entre la fase de alimentación y la fase de reextracción y entre la fase orgánica y la fase de reextracción se producía un incremento del porcentaje del zinc extraído, pero el sistema alcanzaba el equilibrio y se paraba el proceso de separación. Para aumentar el volumen de fase de reextracción de un mado

continuo se propone la realización de experimentos con la implementación de un sistema de adición y purga en la fase de reextracción de manera que se consiga desplazar los equilibrios de extracción y reextracción.

En base a las conclusiones obtenidas por Laso (2013) [9], en este proyecto se plantean dos objetivos:

- 1) Uso de la configuración NDSX con la implementación de un sistema de adición y purga de la fase de reextracción que permita incrementar el aprovechamiento de zinc. De esta manera, se conseguirá un mayor porcentaje de extracción de zinc.
- 2) Análisis del cambio de escala del proceso de separación con membranas orientado al diseño del proceso industrial de valorización de ácidos de decapado agotados.

Para alcanzar los objetivos planteados se requiere el cumplimiento de las siguientes tareas:

- Objetivo 1:

Tarea 1: Simulación utilizando Aspen Custom Modeler de la introducción del sistema de adición y purga. Estudio de sensibilidad paramétrica utilizando distintos caudales de purga.

Tarea 2: Comparación de los resultados obtenidos mediante simulación con los obtenidos en el laboratorio.

- Objetivo 2:

Tarea 3: Puesta a punto de la planta piloto NDSX.

Tarea 4: Viabilidad preliminar del cambio de escala. Comparación de los resultados obtenidos en planta piloto con los realizados a escala laboratorio.

Tarea 5: Evaluación preliminar de consumo energético.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2.1. Definición del sistema físico-químico.

A lo largo del proceso de extracción-reextracción líquido-líquido intervienen tres diferentes fases: la fase de alimentación (ácidos agotados provenientes de la etapa de decapado), la fase de reextracción (stripping) y la fase orgánica (contiene el agente extractante selectivo).

2.1.1. Fase de alimentación.

La fase acuosa de alimentación está compuesta por lotes de baños de decapado del proceso de galvanizado en caliente suministrado por la empresa LUNAGUA S.L. Cabe destacar que al tratarse de un efluente de un proceso industrial existirán variaciones en la composición de los diferentes lotes.

La caracterización de los ácidos agotados empleados se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de los ácidos agotados de decapado.

Parámetro	Ácido laboratorio		Ácido planta piloto		Técnica Medida
	Valor (g/L)	Valor (mol/L)	Valor (g/L)	Valor (mol/L)	
pH	0	0	0	0	pH metro
Acidez libre [H⁺]		1,07±0,04		0,85±0,05	Valoración con NaOH
Zn	122±3	1,87	105,0±2,1	1,6±0,04	Absorción atómica
Fe_{total}	95,6±3	1,71	72,3±8,9	1,3±0,16	Absorción atómica
Fe_{total}	101	1,81	61,1	1,1	UV-VIS

Fe²⁺	97,8	1,75	60,6	1,08	UV-VIS
Fe³⁺	3,0	0,054	0,57	0,01	UV-VIS
Cl⁻	301±15	8,48	266,9±7	7,5±0,2	UV-VIS
TOC	1,43		2,76		TOC-V CPH Shimadzu

Se puede concluir que las especies mayoritarias en los baños de decapado agotados son el zinc y el hierro, encontrándose aproximadamente en proporciones equimolares. El hierro se encuentra principalmente en forma Fe²⁺, frente a la forma Fe³⁺.

La caracterización física de los ácidos de decapado permite conocer la concentración de las diferentes especies elementales en disolución. En presencia de elevadas concentraciones de cloruros (como es el caso) el zinc forma clorocomplejos aniónicos: ZnCl₄²⁻ (mayoritariamente) y ZnCl₃⁻, o neutros: ZnCl₂, mientras que el Fe²⁺ se encuentra presente como catión o en forma de clorocomplejo catiónico, mientras que el Fe³⁺ en forma de clorocomplejos cationicos o cloruro férrico. [7] [9]

2.1.2. Fase de reextracción.

La fase de reextracción (stripping) consistirá en agua de red. [4] [5] [6] [7] [8] [9]

2.1.3. Fase orgánica.

Como extractante se ha empleado fosfato de tributilo (TBP) debido a los excelentes valores de selectividad obtenidos en su aplicación a la separación zinc (II)/hierro (II). [6] [9]

En base a los resultados obtenidos por Laso (2013) el extractante se empleó en disolución en el disolvente alifático Shellsol D70, a una concentración del 50% (v/v). [9]

2.2. Experimentos NDSX a escala laboratorio con adición y purga de reextractante.

2.2.1. *Estudio de sensibilidad paramétrica usando diferentes caudales de purga utilizando Aspen CustomModeler.*

Partiendo del modelo planteado por Samaniego et. al [4], se realizaron diferentes simulaciones, a diferentes caudales de purga en la reextracción (stripping). De la aplicación de la purga se espera una mejora del proceso de extracción.

De los resultados obtenidos se tomará el valor del caudal que optimiza el proceso. Con ese valor de caudal de purga será con el cual se realizarán los experimentos de laboratorio.

El modelo planteado en la simulación de Aspen Custom Modeler tiene como base las expresiones que se detallan a continuación:

Balances de materia en los módulos de fibras huecas:

Módulo de extracción:

Fase de alimentación:

$$\frac{dC_a}{dz} = \frac{-A}{L \cdot Q_a} \cdot k_m^{EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{EX}); \quad z = 0 \quad C_a = C_a^T \quad (1)$$

Fase orgánica:

$$\frac{dC_o^{EX}}{dz} = \frac{A}{L \cdot Q_o} \cdot k_m^{EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{EX}); \quad z = 0 \quad C_o^{EX} = C_o^T \quad (2)$$

Módulo de reextracción:

Fase de reextracción:

$$\frac{dC_s}{dz} = \frac{-A}{L \cdot Q_s} \cdot k_m^{BEX} \cdot (C_{o,i}^{BEX} - C_o^{BEX}); \quad z = 0 \quad C_s = C_s^T \quad (3)$$

Fase orgánica:

$$\frac{dC_o^{BEX}}{dz} = \frac{A}{L \cdot Q_o} \cdot k_m^{BEX} \cdot (C_{o,i}^{BEX} - C_o^{BEX}); \quad z = 0 \quad C_o^{BEX} = C_o^{EX,x=L} \quad (4)$$

Balances de materia en los tanques agitados:

Tanque de alimentación:

$$V_a^T \frac{dC_a^T}{dt} = Q_a \cdot (C_a^{x=L} - C_a^T); \quad t = 0 \quad C_a^T = C_a^T(0) \quad (5)$$

Tanque de orgánica:

$$V_o^T \frac{dC_o^T}{dt} = Q_o \cdot (C_a^{x=L} - C_o^T); \quad t = 0 \quad C_o^T = C_o^T(0) \quad (6)$$

Tanque de reextracción:

$$V_s^T \frac{dC_s^T}{dt} = Q_s \cdot (C_s^{x=L} - C_s^T) - Q_p \cdot C_s^P; \quad t = 0 \quad C_s^T = C_s^T(0) \quad (7)$$

Se han realizado también las siguientes consideraciones:

Coeficientes de reparto:

$$C_o^{EX} = H_{EX} \cdot C_a; \quad H_{EX} = 1,3 \quad (8)$$

$$C_o^{BEX} = C_s/H_{BEX}; \quad H_{BEX} = 100 \quad (9)$$

Concentración de la fase de purga:

$$C_s^P = C_s^T \quad (10)$$

Igualdad de constantes cinéticas:

$$k_m^{EX} = k_m^{BEX} = 3,89 \cdot 10^{-4} \text{ m/h} \quad (11)$$

donde:

A: área efectiva de la membrana (m²).C: concentración de zinc (mol/m³).Q: caudal (m³/h).k_m: coeficiente de transferencia de materia a través de la membrana (m/h).

L: longitud efectiva de la fibra (m).

V: volumen (m³)

z: distancia axial, (m).

Subíndices:

a: fase de alimentación.

o: fase orgánica.

o,i: interfase orgánica.

s: fase de reextracción (stripping).

Superíndices:

T: tanque.

P: purga.

EX: extracción.

BEX: reextracción.

2.2.2. Descripción del sistema experimental

El sistema utilizado se muestra en la figura 2.1.

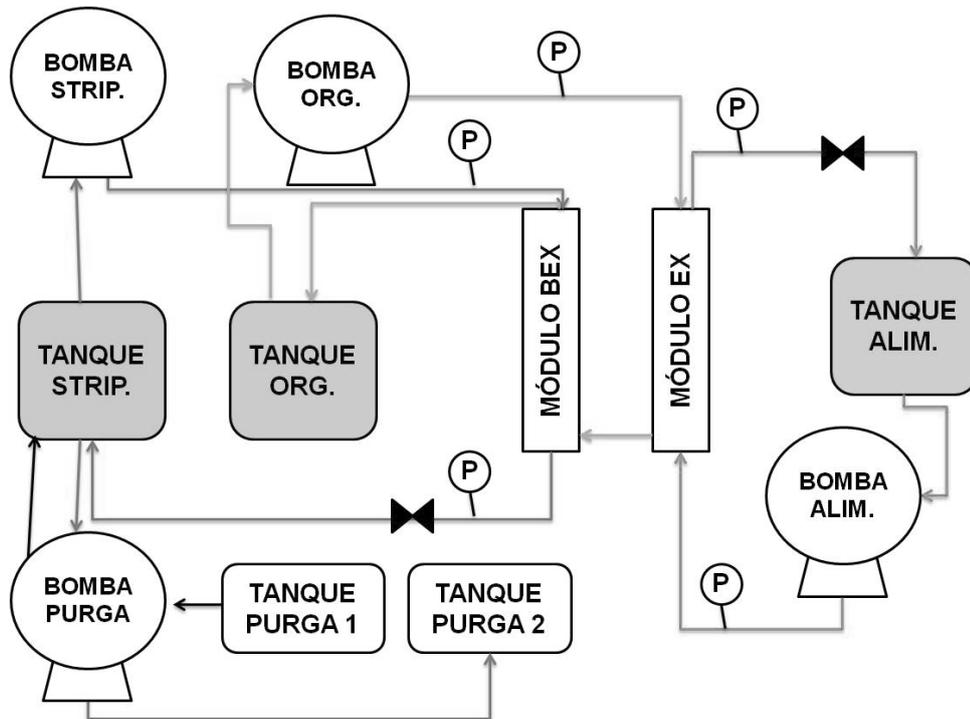


Figura 2.1. Esquema del sistema experimental del laboratorio.

Los componentes principales del sistema empleado son:

- Tres bombas impulsoras de las diferentes fases y una bomba multicanal que permite la introducción y extracción simultánea de la fase de reextracción (purga).
- Seis manómetros que permiten el seguimiento de las diferentes fases a la entrada y a la salida de los módulos de fibras huecas.
- Dos contactores de fibras huecas LiquiCel® Extra-Flow 2.5x8 (ver figura 2.2) con las características detalladas en la tabla 2.
- Tubería y valvulería.
- Agitadores.



Figura 2.2. Contactor de fibras huecas LiquiCel® Extra-Flow 2.5x8.

Tabla 2. Características de los contactores de fibras huecas LiquiCel® Extra-Flow 2.5x8.

Parámetro	Valor
Material de la fibra	Polipropileno
Material carcasa	Polipropileno
Tipo de fibra	X-50
Diámetro interno de la fibra	240 μm
Espesor	30 μm
Tamaño medio de poro	0,04 μm

Porosidad	40%
Longitud efectiva	0,15
Área interfacial	1,4 m ²
Número de fibras	1000

2.2.3. Procedimiento y diseño experimental.

A continuación se expondrá el procedimiento a realizar para la correcta realización de la experimentación prevista.

Se introducen los volúmenes de fase de alimentación, fase orgánica, fase de extracción, y fase de purga en sus tanques, con la agitación requerida. Se comprueba que los acumuladores del sistema y los contactores de membrana estén totalmente vacíos, evitándose así la contaminación de la muestra inicial. En este punto, el sistema se encuentra listo para su arranque.

El arranque comienza con el encendido de las bombas que impulsan las fases acuosas, hasta alcanzar una presión a la salida de los contactores de 0,5-0,6 bar. Estabilizado el sistema se toma una muestra inicial de la alimentación. Posteriormente se procede al encendido de la bomba impulsora de la fase orgánica que alcanza un valor de 0,3-0,4 bar de presión consiguiendo una diferencia de presión transmembranal de unos 0,2 bares que permita estabilizar la interfase de contacto en la boca de los poros y evitando la dispersión de fases. Simultáneamente se debe conectar también el sistema de bombeo de la purga. A distintos intervalos de tiempo se toman muestras de 2 mL del tanque de alimentación y del tanque de reextracción para su posterior análisis y seguimiento de la evolución del proceso.

La parada del sistema se realiza en orden opuesto al de arranque. Se detendrá la bomba de la purga. Se interrumpe la circulación de la fase orgánica hasta el vaciado de las tuberías y los contactores, a continuación se operan de manera análoga con las fases acuosas.

Finalmente se hace circular agua (carcasa) y fase orgánica de lavado (interior de las fibras) para limpiar los contactores. Una vez limpios y vacíos se hace pasar aire para secarlos y volver a utilizarlos en sucesivos experimentos.

Por último se preparan las muestras recogidas durante el experimento para el análisis de zinc, hierro, cloruro y acidez libre diluyendo con agua desionizada ultrapura obtenida de un equipo MILLI-Q PLUS (MILLIPORE) hasta los niveles de concentración requeridos por la técnica analítica.

En cuanto a las condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de los experimentos de adición y purga en laboratorio.

Experimento	Fase orgánica	V _a (L)	V _o (L)	V _s (L)	Q purga (L/h)
EXP 1	50% v/v TBP/Shellsol D70	0,5	1	1	0,2
EXP 2					0,22
Sin purga					0

2.3. Experimentos en planta piloto.

2.3.1. Descripción de la planta piloto y sus componentes.

Las figuras 2.3 y 2.4 muestran una fotografía actual y un diagrama de flujo de la planta piloto NDSX.



Figura 2.3. Planta piloto de extracción líquido-líquido no dispersiva.

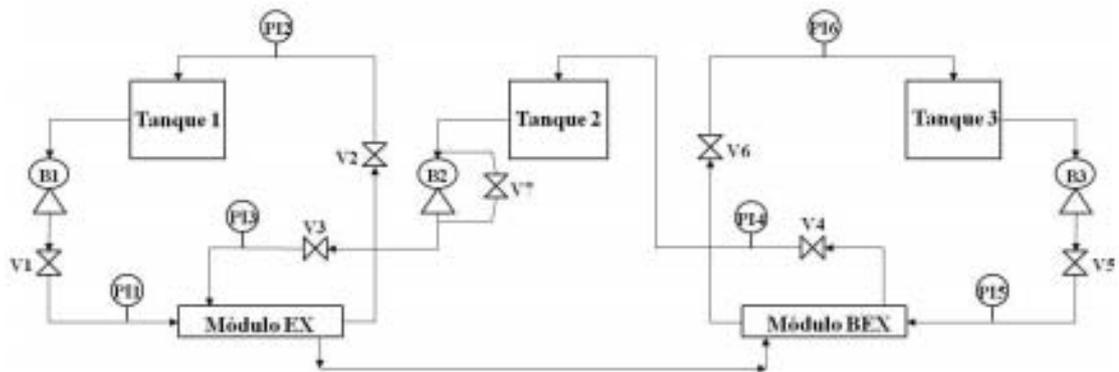


Figura 2.4. Esquema de la planta piloto NDSX

A continuación se describen los principales componentes de la planta piloto NDSX:

- Módulos de fibras huecas:

Se emplea un módulo para la etapa de extracción (Módulo EX) en el que se ponen en contacto el ácido agotado y la fase orgánica y otro módulo para la etapa de reextracción (Módulo BEX) en el que contactan la fase orgánica y la fase de reextracción. Ambos módulos son contactores de membrana con configuración de fibras huecas, referencia LiquiCel Extra Flow 4x28 comercializados por la empresa Membrane. En la tabla 4 se muestran sus principales características.

Tabla 4. Características de los contactores de fibras huecas LiquiCel Extra Flow 4x28.

Parámetro	Valor
Material de la fibra	Polipropileno
Material carcasa	Polipropileno
Tipo de fibra	X-50
Diámetro interno de la fibra	240 μm
Espesor	30 μm
Tamaño medio de poro	0,04 μm

Dimensiones del módulo (DxL)	11,6 cm x 88,9 cm
Flujo	1-6,8 m ³ /h
Área eficaz de la membrana	20 m ²
Número de fibras	32500

El flujo de las fases en el interior de los módulos se produce a contra corriente, circulando las fases acuosas por la carcasa y la orgánica por el interior de las fibras.

Debido a que las fibras huecas son hidrófobas, se debe mantener una sobrepresión en el lado de la acuosa de 0.15-0.2 bar con respecto a la presión de la fase orgánica, para evitar el paso de la fase orgánica a través de los poros de la membrana.

- Tanques:

La planta piloto tiene tres tanques, uno para cada fase que interviene en el proceso, con su respectivo agitador que asegura una situación de mezcla perfecta. Los tres tanques son de polietileno, siendo las capacidades de los tanque de la fase de alimentación y orgánica de 120 L de capacidad, y 60 L el de la fase de reextracción.

- Bombas:

La planta cuenta con 4 bombas: tres de ellas para impulsar las fases fluidas involucradas en el proceso y otra para realizar el llenado y vaciado de los tanques.

Las bombas B1 y B3 empleadas para impulsar las fases acuosas de alimentación (ácido agotado) y de reextracción (agua de red), respectivamente, son bombas dosificadoras de la marca Alldos Eichler GmbH serie Primus. Aportan un caudal máximo de 250 L/h a una contrapresión máxima de 6 bar mediante un Motor Siemens 0,18 kW. La bomba B2 empleada para impulsar la fase orgánica es una bomba centrífuga de la marca Kitt con una potencia de 0,37 kW.

Para realizar el llenado y vaciado del tanque de alimentación se ha utilizado una bomba neumática.

- Filtro:

Para evitar que las fibras huecas de los contactores se obstruyan, la alimentación debe ser filtrada con el objetivo de eliminar materia en suspensión. Para ello, se ha utilizado un cartucho de microfiltración Millipore.

- Instrumentos de control:

La planta piloto cuenta con 6 manómetros para controlar la presión, dos por cada fase, a la entrada y salida de los módulos. También cuenta con válvulas a la entrada y salida de los módulos.

- Tubería:

Los diferentes elementos de la planta están conectados mediante tubo de PVDF con un diámetro externo de 12 mm y 10 mm de diámetro interno.

- Panel eléctrico:

El panel eléctrico está formado por un interruptor de encendido/apagado y por los actuadores de encendido y de apagado (uno para cada bomba y para cada agitador). Así como un botón de parada de emergencia.

2.3.2. Puesta a punto de la planta piloto. Incidencias y soluciones.

Previo a la realización de los experimentos es necesaria la realización de varias pruebas para detectar las posibles fugas y evaluar la estabilidad de la planta:

- Circulación de agua por los circuitos de las fases de alimentación, orgánica y reextracción. Se detectaron fugas en juntas y codos que fueron reparados satisfactoriamente. Durante esta prueba se regularon las válvulas y los caudales para garantizar presiones de trabajo que varían entre 0.8-1 bar para las fases acuosas y 0.6-0.7 bar para la fase orgánica.
- Los contactores fueron limpiados en profundidad mediante la circulación de una disolución ácida.

- Circulación de agua en los circuitos de las fases de alimentación y de reextracción y disolvente Shellsol en el circuito de fase orgánica para determinar la estabilidad del sistema. No se detecta mezclado de fases, lo cual confirma el buen estado de las fibras huecas en términos de hidrofobidad.

A lo largo de la puesta en marcha y funcionamiento de la planta piloto se han producido una serie de incidencias que han dificultado considerablemente la realización de ensayos y que se han resuelto satisfactoriamente:

- Incidencia 1: fugas en codos del sistema de tuberías.
Solución 1: reparación de fugas y sustitución de elementos dañados.
- Incidencia 2: no funcionamiento de la bomba de llenado y vaciado del tanque del tanque de alimentación.
Solución 2: sustitución de la bomba por una bomba neumática.
- Incidencia 3: instalación incorrecta de las conexiones.
Solución 3: modificación de las conexiones.
- Incidencia 4: Bajo caudal aportado por la bomba impulsora de la fase orgánica.
Solución 4: sustitución de la bomba por otra que aporte un caudal mayor.
- Incidencia 5: fuga en el tanque de acero inoxidable (fase orgánica) debida a un poro en la base.
Solución 5: sustitución por un tanque de polietileno. Este cambio implica un cambio de agitador y su conexión con el panel eléctrico.
- Incidencia 6: problemas en el autocebado de la bomba de la fase orgánica debido al cambio del tanque.
Solución 6: la bomba fue cebada de forma manual.

2.3.3. Procedimiento y diseño experimental.

El procedimiento a seguir para la realización de los experimentos es análogo al procedimiento para el laboratorio.

En cuanto a las condiciones experimentales se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de los experimentos de la planta piloto.

	Volumen (L)			Caudal (L/h)			Duración (h)
	V _a	V _o	V _s	Q _a	Q _o	Q _s	
	Planta Piloto (Área de membrana: 2x20 m²)						
EXP1-PP							5
EXP2-PP	20	40	40	235	50	250	5
EXP3-PP							8,5
	Laboratorio (Área de membrana: 2x1,4 m²)						
Laboratorio	0,5	1	1	160	43	130	4

2.4. Métodos analíticos.

2.4.1. *Determinación de las concentraciones de zinc y hierro.*

La determinación de las concentraciones de zinc y hierro, tanto en las fases de alimentación como en la de reextracción, es realizada mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Se trata de una técnica de emisión de llama en la que se emplea una lámpara de cátodo hueco específica para el metal a determinar (en el caso a tratar serán necesarias una lámpara específica para el zinc y otra específica para el hierro).

El equipo empleado es un equipo PERKIN ELMER 3110B (figura 2.5). Emplea aire suministrado por un compresor a 4 bares como comburente y como combustible acetileno.



Figura 2.5. Espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 3110B.

Se realiza una recta de calibrado, en la cual se emplean como patrones disoluciones con concentraciones de 0,25 mg/L, 0,50 mg/L, 0,75 mg/L y 1 mg/L para el zinc y 1 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L y 5 mg/L para el hierro en medio ácido nítrico, y como blanco se emplea agua ultrapurata también en medio ácido nítrico.

La concentración de las muestras analizadas se obtiene mediante la comparación con la recta de calibrado.

2.4.2. Determinación de las concentraciones de hierro (II), hierro (III) y cloruros.

El equipo empleado para la determinación de las concentraciones de hierro (II), hierro (III) y cloruros es un espectrofotómetro de absorción ultravioleta-visible SPECTROQUANT® Pharo 100, MERCK (figura 2.6).



Figura 2.6. Espectrofotómetro de absorción ultravioleta - visible modelo SPECTROQUANT® Pharo 100, MERCK.

Esta técnica se basa en el principio de absorción de la luz emitida por una disolución coloreada. Un rayo de luz al atravesar una solución coloreada pierde intensidad, es decir, la luz es absorbida por la solución. En función de la sustancia, esta absorción tiene lugar a la longitud de onda específica.

En el SPECTROQUANT® Pharo 100 las funciones de calibración de todos los kits de ensayo están almacenadas electrónicamente (no es necesario un calibrado previo). Esto se debe a que los kits de medida de los diferentes elementos contienen un código de barras que el equipo es capaz de leer seleccionando así el calibrado correspondiente a dicho elemento.

- Para la determinación de hierro (II) y hierro (III) se utilizó el test en cubetas, Ref.: 1.00796.0001 MERCK. Este kit permite la determinación de hierro (II) y hierro total, pudiendo calcular hierro (III) por diferencia de las concentraciones anteriores. El intervalo de medida en el cual se puede considerar que existe una relación lineal entre concentración y absorbancia es de 1 a 5 mg/L.
- Para la determinación de cloruros se utilizó el test en cubetas, Ref.: 1.14897.0001 MERCK. El intervalo de medida en el cual se puede considerar que existe una relación lineal entre concentración y absorbancia es de 1 a 250 mg/L.

2.4.3. Determinación de la acidez libre.

La determinación de la concentración de protones $[H^+]$ se ha realizado mediante una valoración ácido/base, empleando como indicador azul de bromofenol y como agente valorante disoluciones de NaOH 0,1 N para la fase de alimentación y 0,01 N para la fase de reextracción.

3. RESULTADOS.

3.1. Resultados aplicación de la purga.

3.1.1. Simulación utilizando Aspen Custom Modeler.

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos tras la realización de la simulación del proceso de eliminación/recuperación de zinc con la implementación del sistema de adición y purga de la fase de reextracción. En la figura 3.1 se muestra la evolución con el tiempo de la concentración de zinc en las fases de extracción (EX) y reextracción (BEX).

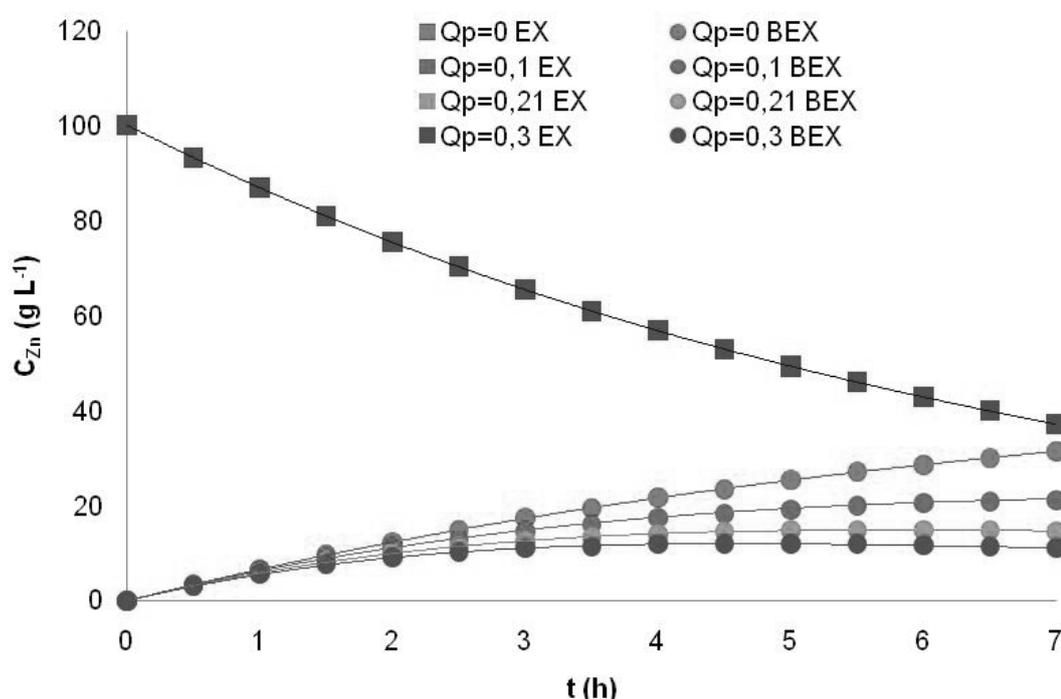


Figura 3.1. Evolución de la concentración del zinc en las fases de extracción y reextracción a diferentes caudales de purga. Nomenclatura: Q_p caudal de purga, EX extracción, y BEX reextracción.

Del análisis de los resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Sobre la separación de zinc: no se observa ninguna influencia del caudal de purga sobre la extracción de zinc. La concentración final de zinc en los ácidos de decapado es de 37,3 g/L para los caudales de purga estudiados, lo que supone un porcentaje de extracción de zinc del 62,8%.

Sobre la recuperación de zinc: las concentraciones finales de zinc en la fase de reextracción varían desde 11,1 g/L hasta 31,4 g/L cuando el caudal

de la purga aumenta desde 0.1 L/h hasta 0.3 L/h. En los experimentos con un caudal de purga de 0.21 l/h y 0.3 L/h puede observarse que entre las 5 y 6 horas de operación la concentración de zinc en el stripping comienza a disminuir debido a que la introducción en el sistema de fase de reextracción nueva provoca su dilución.

3.1.2. Experimentos NDSX con adición y purga de fase de reextracción.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los experimentos NDSX con adición y purga de la fase de reextracción realizados a escala de laboratorio (figuras 3.2 a 3.5) y su comparación con los resultados obtenido sin purga (figuras 3.6 a 3.8). Las condiciones experimentales se recogen en la tabla 3. Los experimentos se realizaron empleando los ácidos de decapado cuya composición se recoge en la tabla 1 y el caudal de purga que se ha utilizado es 0,2 L/h.

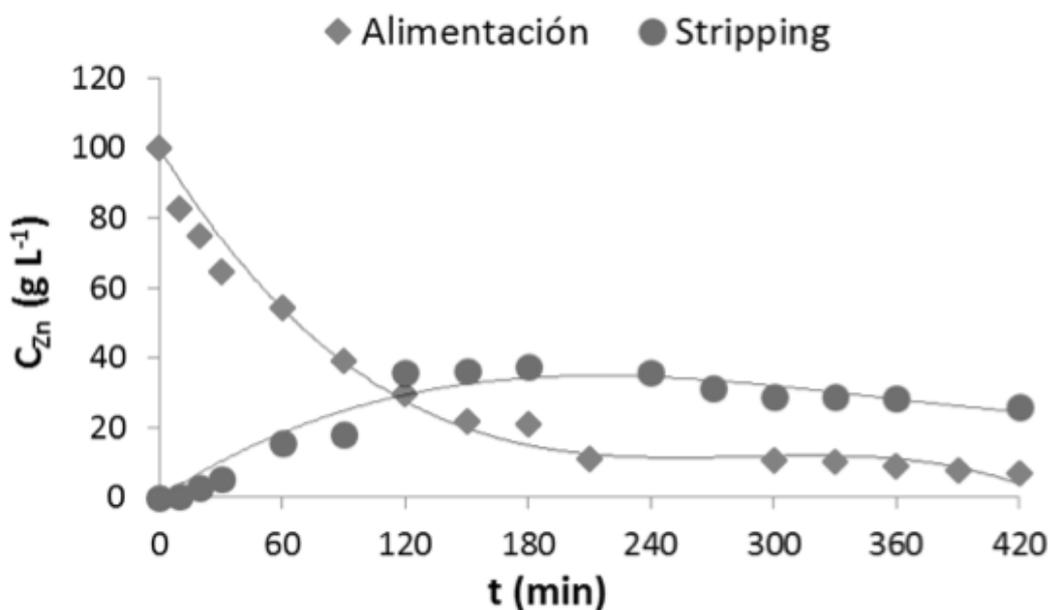


Figura 3.2. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en la reextracción (*stripping*), en el experimento EXP1 con purga.

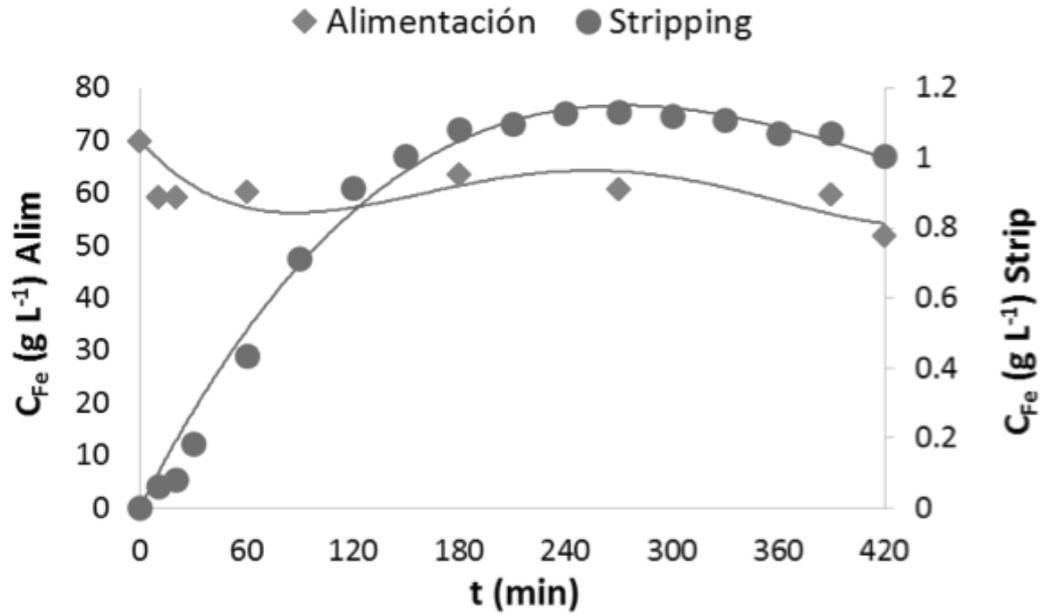


Figura 3.3. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en la alimentación y en la reextracción (*stripping*), en el experimento EXP1 con purga.

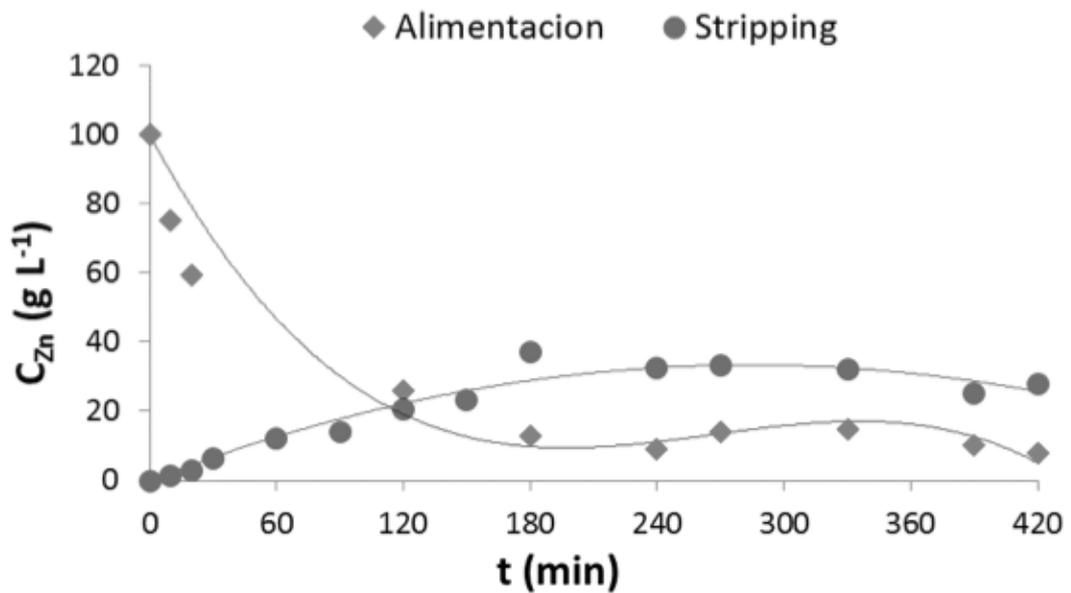


Figura 3.4. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en la reextracción (*stripping*), en el experimento EXP2 con purga.

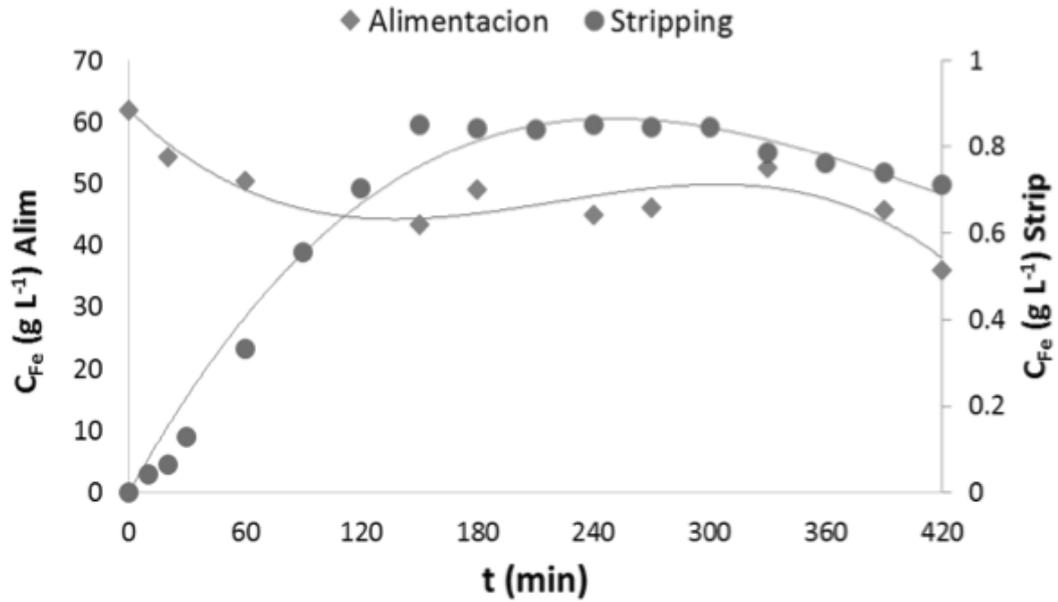


Figura 3.5. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en la alimentación y en la reextracción (*stripping*), en el experimento EXP2 con purga.

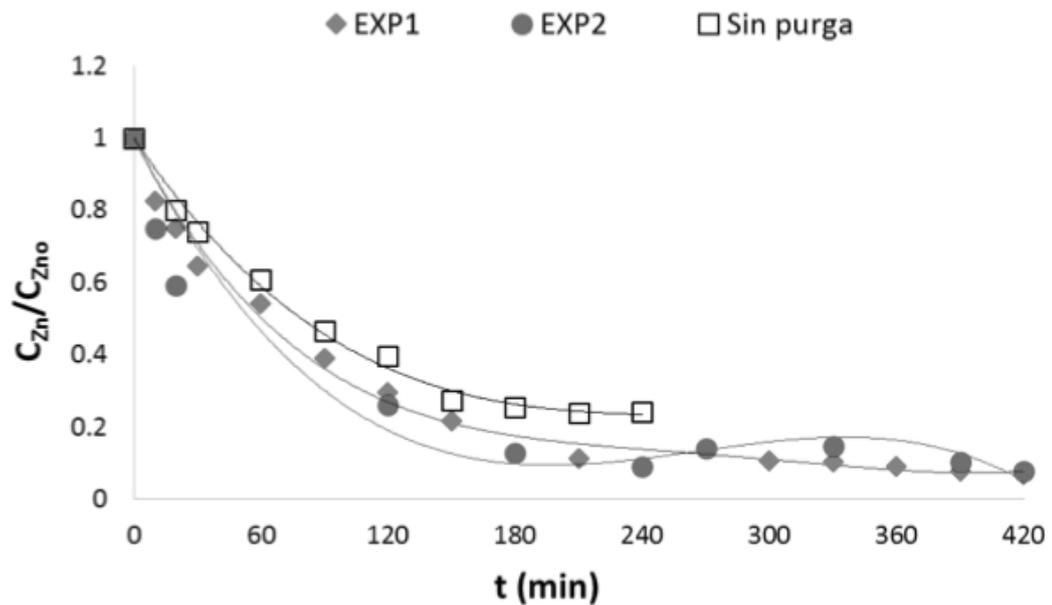


Figura 3.6. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación en los experimentos con purga (EXP1 y EXP2) y sin purga a escala laboratorio.

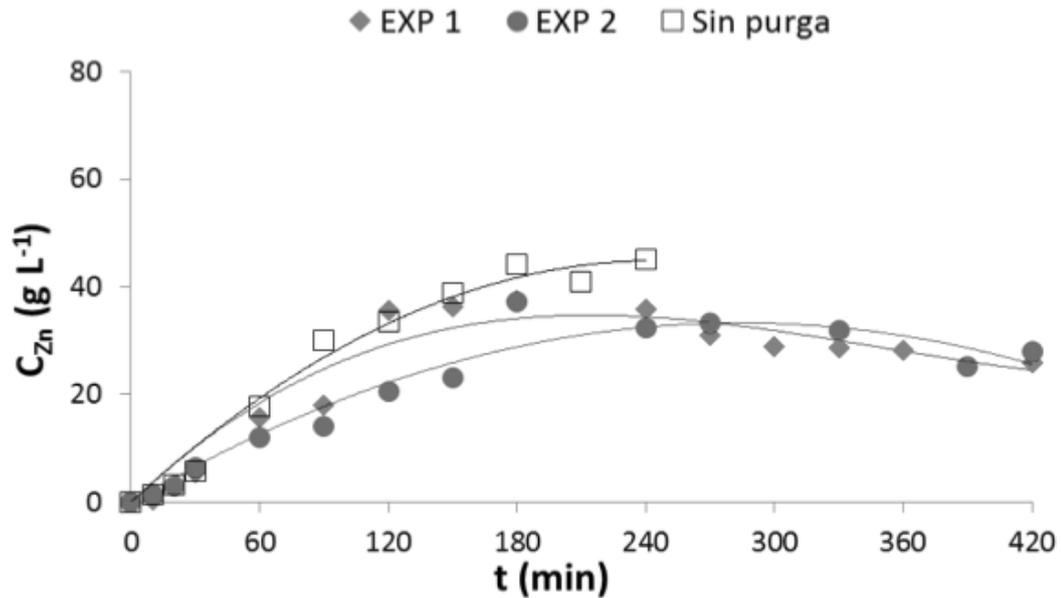


Figura 3.7. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en el stripping en los experimentos con purga (EXP1 y EXP2) y sin purga a escala laboratorio.

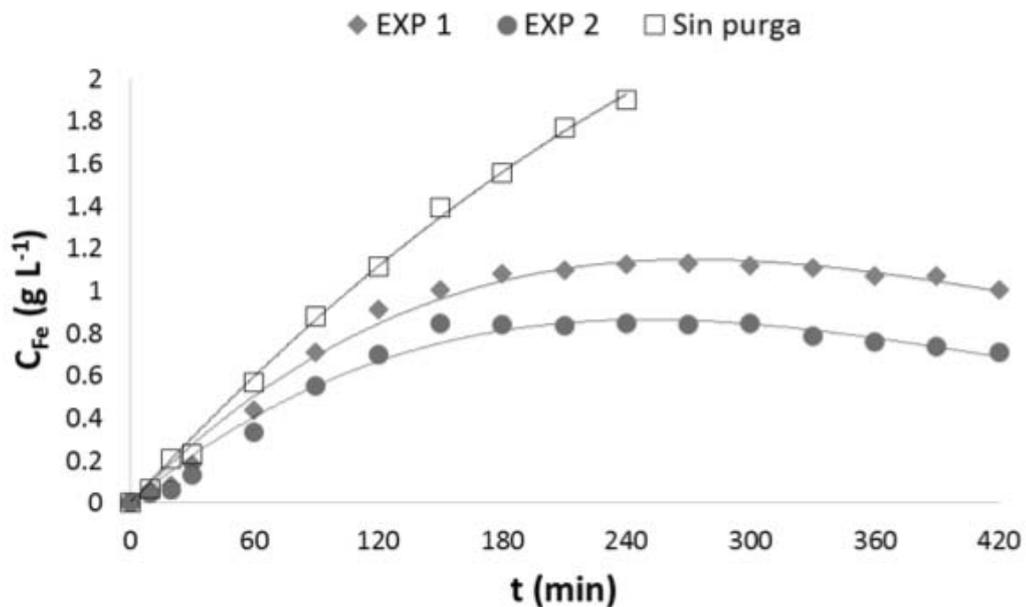


Figura 3.8. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en el stripping en los experimentos con purga (EXP1 y EXP2) y sin purga a escala laboratorio.

Del análisis de los resultados obtenidos se pueden tomar las siguientes conclusiones:

Sobre la separación de zinc: Los porcentajes finales de extracción de zinc en los experimentos con purga son del 94,4% (EXP1) y 93,5% (EXP2) siendo las concentraciones finales de zinc en el ácido de decapado tratado

de 6,8 y 7,9 g/L, respectivamente. En el caso del experimento realizado sin purga, el porcentaje de extracción de zinc fue del 75,1% siendo la concentración final de zinc en la fase de alimentación de 28,8 g/L. En el experimento sin purga la extracción de zinc se para debido a que el sistema alcanza un equilibrio químico a las 3 horas de operación, y no es posible conseguir un mayor aprovechamiento de zinc. Sin embargo, la implementación de un sistema de adición de agua y purga de fase de reextracción permite romper ese equilibrio y obtener porcentajes de extracción de zinc mayores. Se puede observar que al cabo de 6 horas de operación no se alcanza el equilibrio y un mayor tiempo de operación hubiera permitido incrementar la cantidad de zinc extraída, y por tanto acercarse más al objetivo de obtener una corriente de retenido purificada en hierro.

Sobre la recuperación de zinc: Las concentraciones finales de zinc en la fase de reextracción fueron 25,9 (EXP1) y 27,9 g/L (EXP2) obteniéndose porcentajes de reextracción próximos al 100%. En el caso del experimento realizado a escala de laboratorio sin purga, la concentración final de zinc en la fase de alimentación de 45,1 g/L. En los experimentos con purga puede observarse que entre las 3 y 4 horas de operación, la concentración de zinc en el stripping comienza a disminuir debido a la introducción en el sistema de fase de reextracción nueva que provoca su dilución. No obstante, esta disminución en la concentración de zinc en el stripping es necesaria si se desea desplazar el equilibrio para conseguir disminuir la concentración de zinc en la alimentación.

Sobre la recuperación de hierro: Las concentraciones finales de hierro en los experimentos realizados con adición y purga de stripping fueron de 1 g/L (EXP1) y 0,71 g/L (EXP2). El valor final obtenido a escala de laboratorio fue de 1,9 g/L. En este sentido, el modo de operación con purga de stripping es favorable desde el punto de vista del objetivo de disminuir la concentración de hierro en el permeado enriquecido en zinc y que será posteriormente llevado a una etapa electroquímica de electrodeposición. Al igual que sucede con el zinc, al cabo de aproximadamente 4 horas de

operación la concentración de hierro en la fase de reextracción comienza a disminuir debido a efecto de la purga.

En la figura 3.9 se muestra una comparativa de los resultados obtenidos en la simulación y los resultados experimentales. Se observa que la simulación no se ajusta a los resultados experimentales, pero si aproxima el comportamiento de la purga. En cuanto a las diferencias observadas en la comparación se pueden deber a que tanto la constante de transferencia de materia, como los coeficientes de reparto no estén bien estimados.

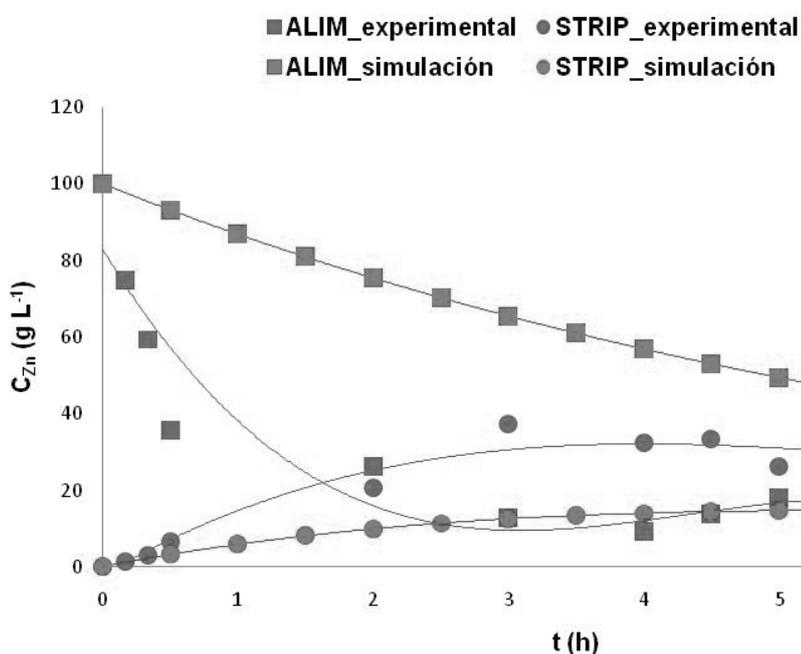


Figura 3.9. Comparación de la evolución con el tiempo de la concentración del zinc en la alimentación y en la reextracción en la simulación y en el laboratorio.

3.2. Resultados planta piloto.

3.2.1. Experimentos NDSX.

Se han realizado tres experimentos en planta piloto cuyas condiciones experimentales se recogen en la tabla 5. Los resultados se han comparado con los obtenidos en condiciones similares empleando la instalación de laboratorio. Los experimentos en planta piloto se realizaron utilizando los ácidos de decapado cuya composición se recoge en la tabla 1. Se empleó la misma fase orgánica para los tres experimentos tras un lavado con agua al final de cada ensayo para favorecer la descarga de metales.

A continuación se muestran los resultados obtenidos relativos a la extracción y reextracción de zinc y hierro en los experimentos realizados (figuras 3.10 a 3.15) y su comparación con los resultados obtenidos a escala laboratorio (figuras 3.16 a 3.18).

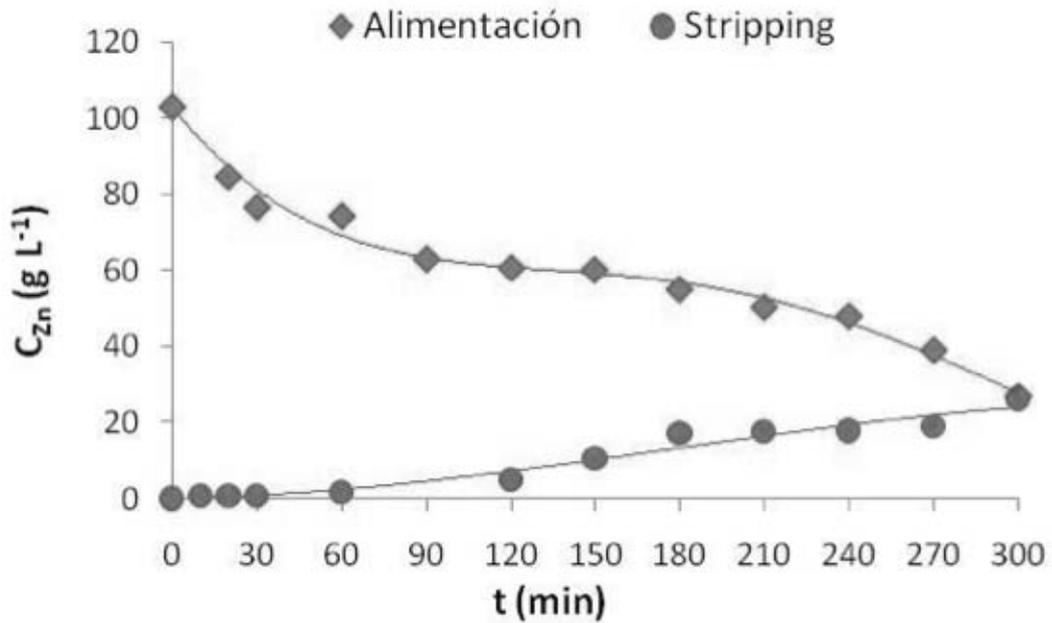


Figura 3.10. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP1-PP en planta piloto.

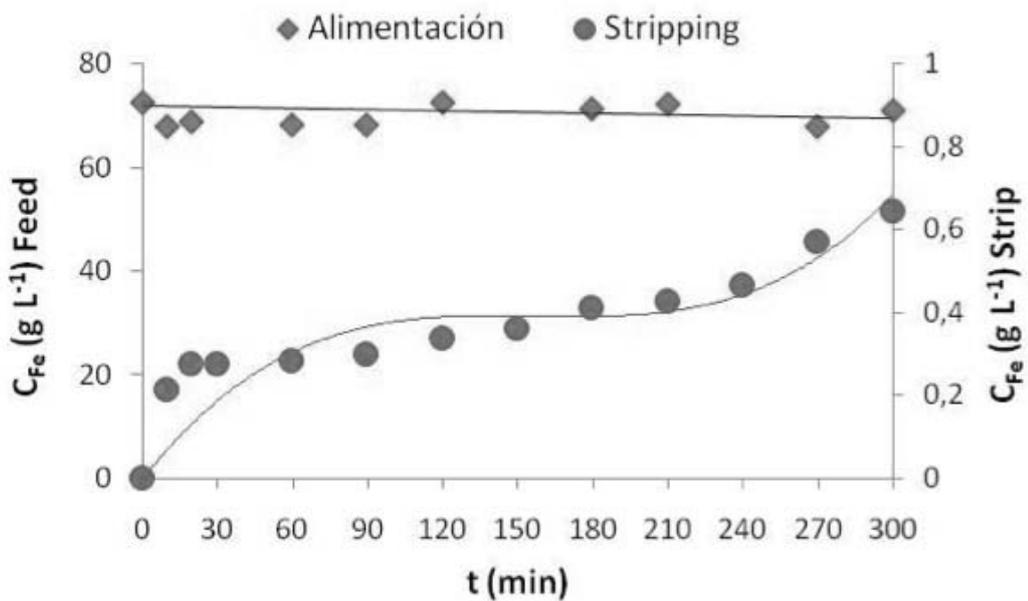


Figura 3.11. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP1-PP en planta piloto.

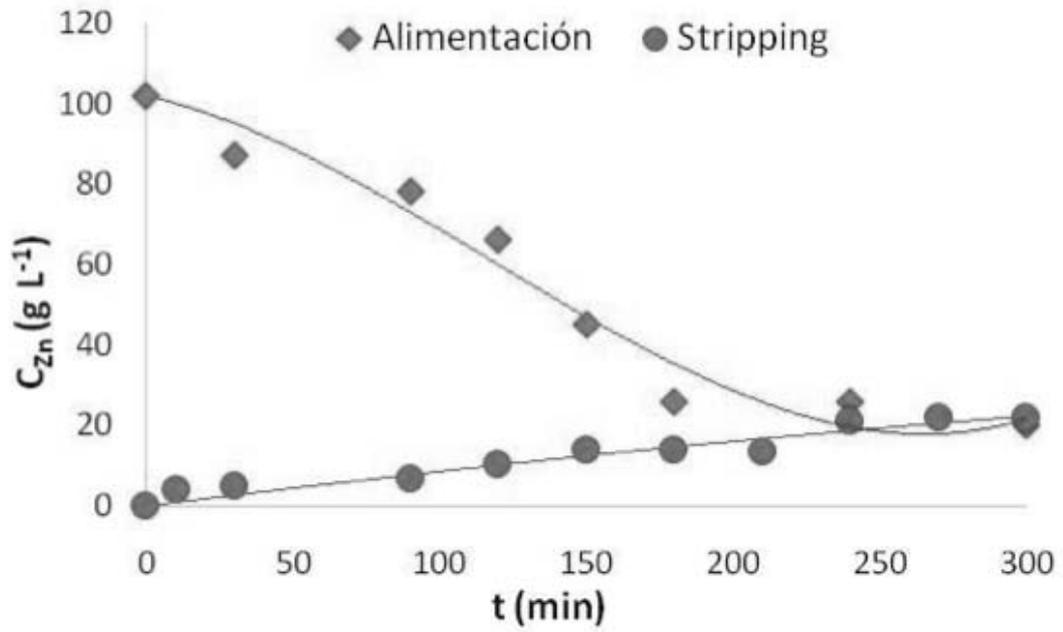


Figura 3.12. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP2-PP en planta piloto.

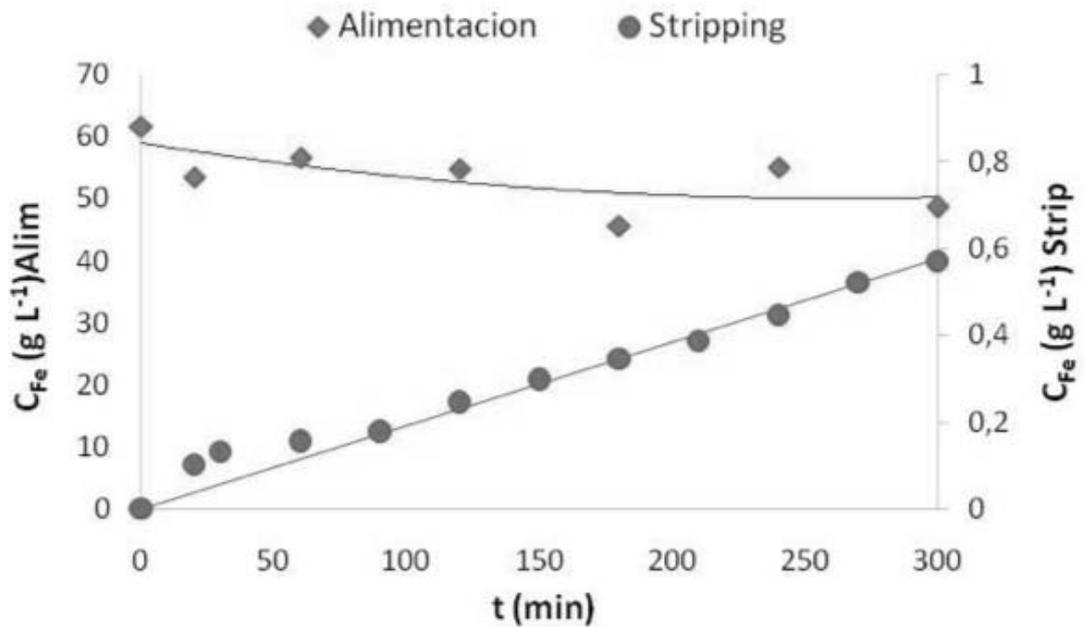


Figura 3.13. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP2-PP en planta piloto.

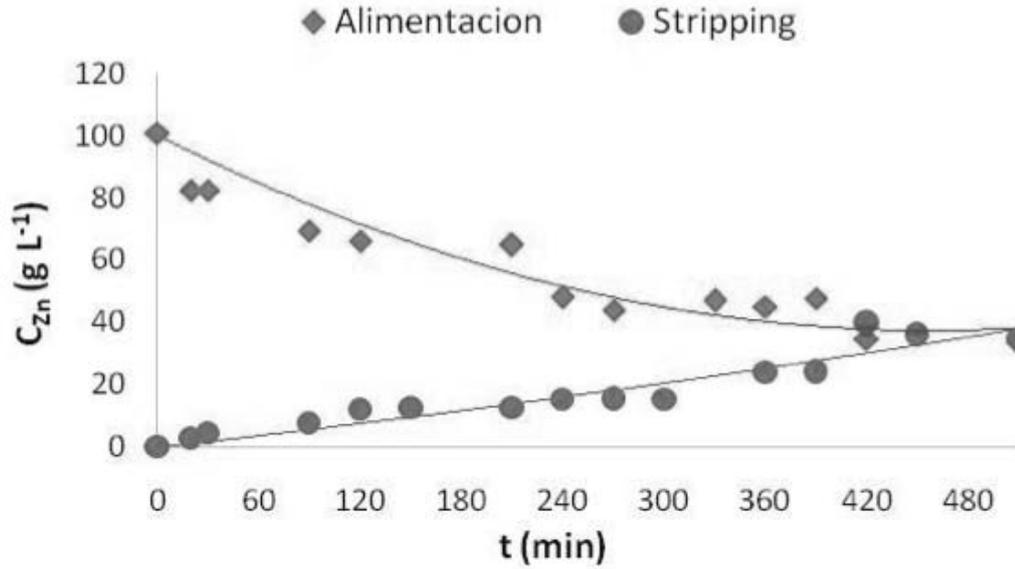


Figura 3.14. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación y en el stripping en el experimento EXP3-PP en planta piloto.

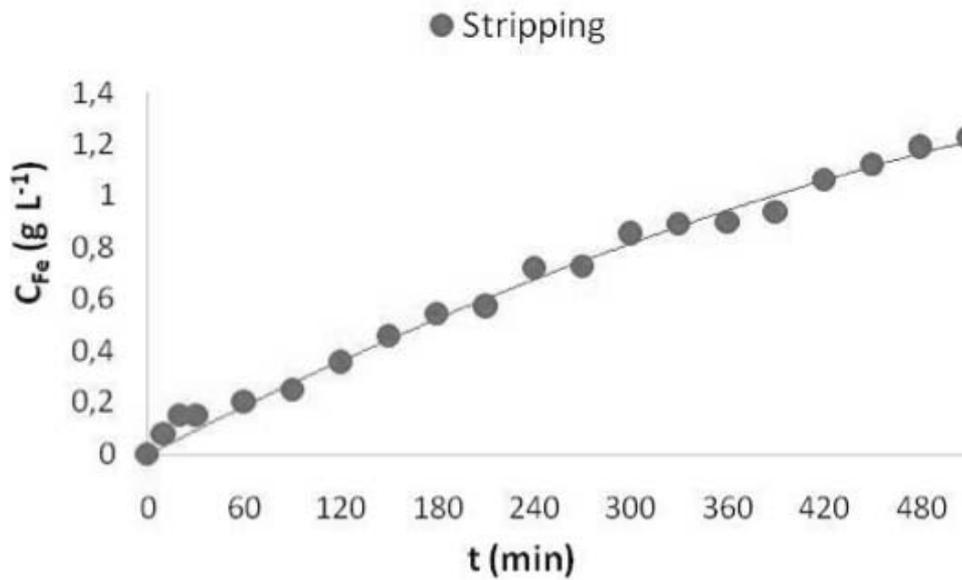


Figura 3.15. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en el stripping en el experimento EXP3-PP en planta piloto.

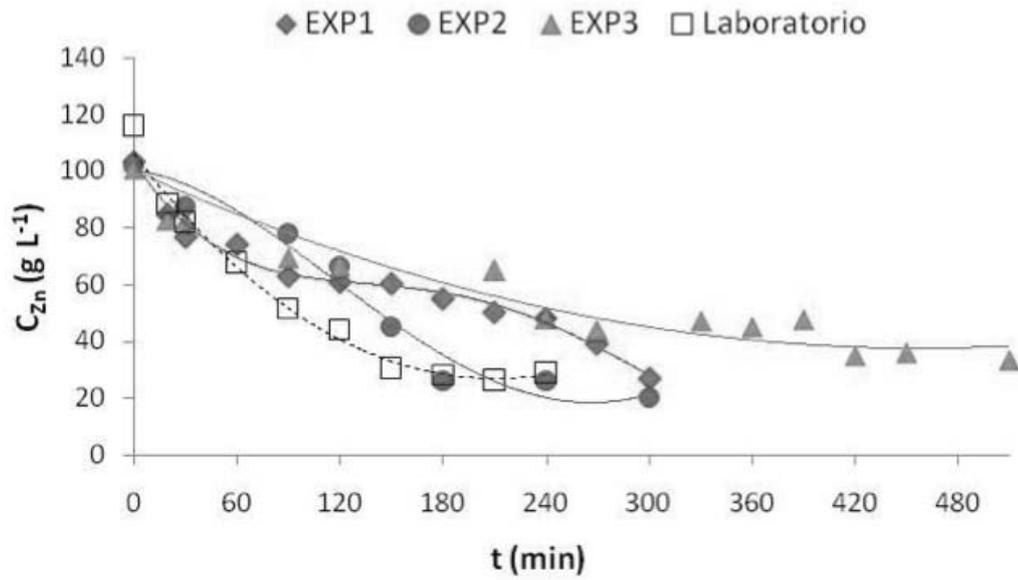


Figura 3.16. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en la alimentación en los experimentos en planta piloto (EXP1-PP-EXP3-PP) y en laboratorio.

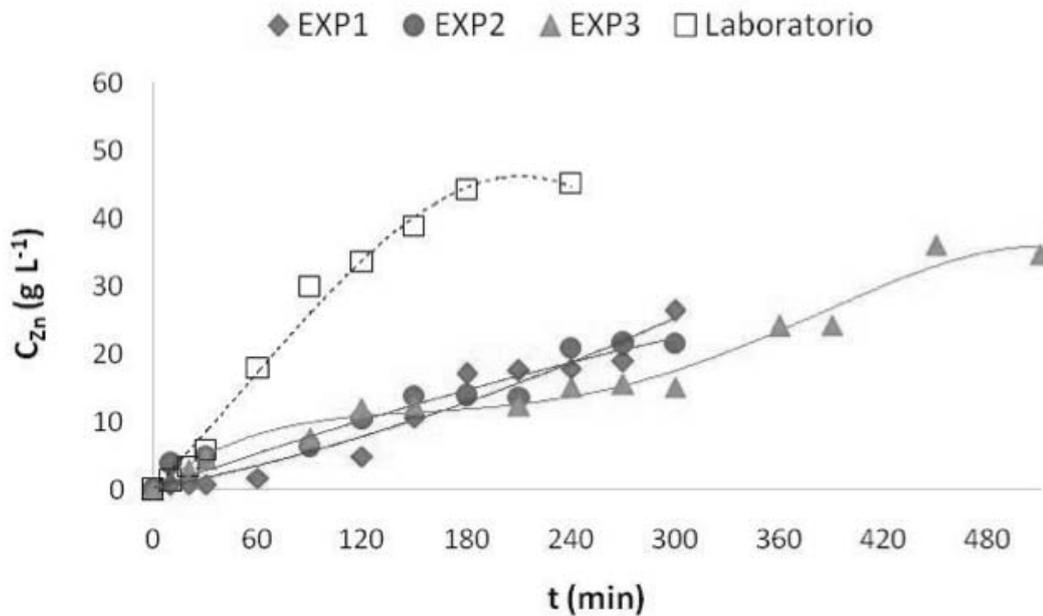


Figura 3.17. Evolución con el tiempo de la concentración de zinc en el stripping en los experimentos en planta piloto (EXP1-PP-EXP3-PP) y en laboratorio.

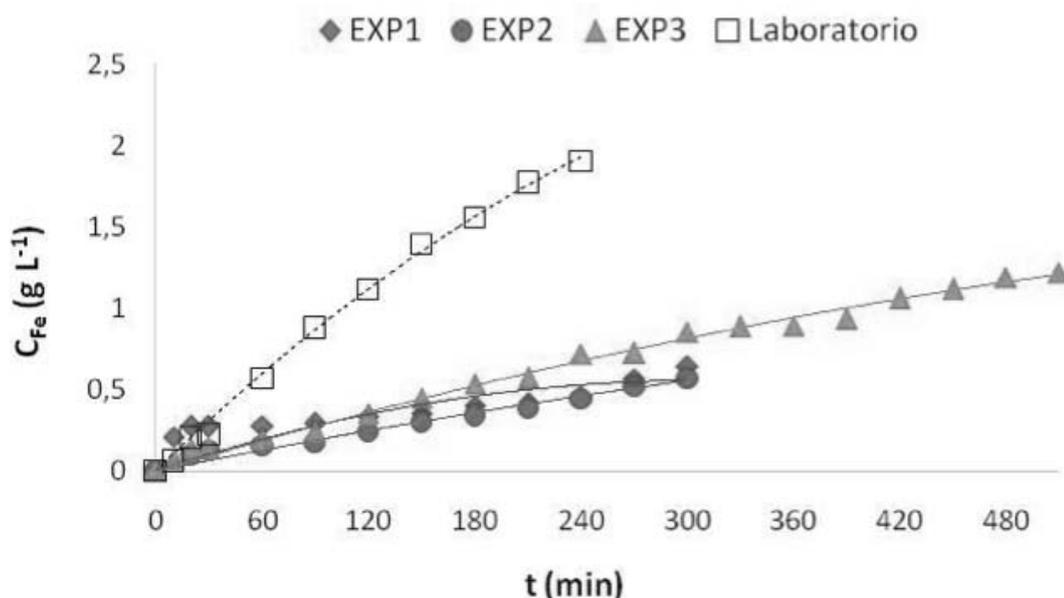


Figura 3.18. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro en el stripping en los experimentos en planta piloto (EXP1-PP-EXP3-PP) y en laboratorio.

Del análisis de los resultados obtenidos se pueden tomar las siguientes conclusiones:

Sobre la separación de zinc: Los porcentajes finales de extracción de zinc en los experimentos en planta piloto son del 81,1% (EXP1-PP), 82,2% (EXP2-PP) y 66,8% (EXP3-PP) siendo las concentraciones finales de zinc en el ácido de decapado tratado de 26,7, 20,2 y 33,5 g/L. Se observa que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en la etapa de extracción varía entre 5 y 6 horas. En el caso del experimento realizado a escala de laboratorio, el porcentaje de extracción de zinc fue del 75,1% siendo la concentración final de zinc en la fase de alimentación de 28,8 g/L. Sin embargo el equilibrio se alcanzó a las 3 horas de operación. Estos resultados indican que la cinética aparente de extracción en los experimentos de laboratorio es más rápida que en los experimentos realizados en planta piloto. La diferencia en las cinéticas de extracción en las dos escalas se puede justificar de acuerdo a varias razones:

- Diferencias entre el escalado del área de membrana y el volumen de ácido tratado. La relación de área de membrana entre los contactores de planta piloto y laboratorio es de 14,3 (20 m² en planta piloto/ 1,4 m² en laboratorio). La relación de volumen de alimentación tratado en planta

piloto y laboratorio es de 40 (20 litros en planta piloto / 0,5 litros en laboratorio). Esta última relación es casi 3 veces superior a la relación de áreas de membrana. No obstante, las relaciones volumétricas orgánica/alimentación (2/1) y stripping/alimentación (2/1) se mantienen constantes en ambas escalas.

A pesar de las diferencias cinéticas observadas cuando se representan los valores de concentración en gramos/litro, si se comparan los resultados en masa de zinc extraída, se observa que tras 3 horas operación en laboratorio (condiciones de equilibrio) se extrajeron 44 gramos de zinc mientras que en planta piloto se extrajeron aproximadamente 1057 gramos de zinc. Al final de 6 horas de operación en planta piloto la masa de zinc extraída es de aproximadamente 1.300 g. Normalizando estos resultados con respecto al área de membrana se obtiene que a escala de laboratorio se han extraído 31,4 gramos de zinc/m² (t=3 horas) y a escala de planta piloto 52,9 gramos de zinc/m² (t=3 horas).

A partir de estos resultados se puede anticipar que la cinética del proceso de separación de zinc escala planta piloto está mejorada con respecto al estudio realizado en laboratorio, y que las diferencias observadas se deben a que no ha sido posible mantener en el cambio de escala las relaciones volumen tratado / área de membrana, debido a las restricciones del equipo a escala planta piloto (está restricción se concreta en que no es posible operar la instalación con un volumen de alimentación menor de 20 litros) .

- Limitaciones en el escalado de los caudales. Como se observa en la tabla 5, el orden de magnitud de los caudales empleados en la planta piloto es similar al de los empleados a escala de laboratorio. Los caudales de planta piloto son los máximos posibles con las bombas actualmente instaladas.

El régimen fluidodinámico se puede cuantificar mediante el número adimensional de Reynolds (Re) que tiene en cuenta la velocidad del fluido, sus propiedades físicas y la geometría del sistema tal y como se muestra a continuación:

$$Re = \frac{u \cdot d_H \cdot \rho}{\mu} \quad (12)$$

donde u es la velocidad lineal media del fluido circulante (m/s), d_H es el diámetro hidráulico equivalente del sistema por el que fluye el fluido (m), ρ es la densidad del fluido (kg/m^3) y μ es la viscosidad del fluido (kg/ms).

La tabla 6 muestra los valores del Re calculados para las fases de alimentación, orgánica y reextracción cuando circulan por el módulo de fibras huecas, tanto a escala de laboratorio como de planta piloto.

Tabla 6. Reynolds en las diferentes fases fluidas a escala de laboratorio y planta piloto.

	Fase alimentación	Fase orgánica	Fase reextracción
Planta piloto	6,02	0,206	17,9
Laboratorio	43,3	0,560	98,6

Se observa que los valores del número de Re en todos los fluidos a su paso por el contactor de membranas son mayores a escala de laboratorio que en planta piloto, aunque en todos los casos el régimen fluidodinámico es estrictamente laminar. Sin embargo, la diferencia en la fluidodinámica podría afectar los fenómenos de transferencia de masa y por tanto, la cinética del proceso. Es decir, sería esperable que un incremento en los caudales de circulación de las corrientes mejorara la cinética del proceso de transferencia de zinc. Como ya se ha comentado, la planta piloto se ha operado con los caudales máximos aportados por las bombas disponibles. Para incrementar los caudales de circulación sería necesario cambiar los sistemas de bombeo.

Por otra parte, los bajos caudales empleados en la planta piloto podrían afectar al llenado de los contactores de membrana, limitando la estabilidad de la interfase a través de la que se produce la transferencia de masa.

Sobre la recuperación de zinc: Los porcentajes finales de recuperación de zinc en la fase de reextracción en los experimentos en planta piloto son del 61,5% (EXP1-PP), 51,5% (EXP2-PP) y $\approx 100\%$ (EXP3-PP) siendo las concentraciones de zinc en la fase de reextracción de 26,4, 21,6 y 34,7 g/L. En los dos primeros experimentos en plantapiloto, el tiempo de operación fue insuficiente para alcanzar un estado de equilibrio químico, y esto explica las diferencias observadas. Se observa que tras 8 horas de operación parece que se alcanza el equilibrio en la etapa de reextracción. Antes de iniciar la comparación con el experimento realizado a escala laboratorio es conveniente recordar que a pequeña escala se utilizó un lote de ácido agotado con una concentración inicial de zinc superior a la encontrada en el lote utilizado a escala planta piloto. En el caso del experimento realizado a escala de laboratorio, el porcentaje de reextracción de zinc fue aproximadamente del 100% siendo la concentración final de zinc en la fase de alimentación de 45,1 g/L y el equilibrio se alcanzó a las 4 horas de operación. En el caso de la cinética de reextracción a escala planta piloto las diferencias con respecto a los resultados en laboratorio son más acusadas que en la etapa de extracción siendo esta diferencia justificada de acuerdo a las razones previamente mencionadas que afectan al cambio de escala.

La masa media de zinc recuperada tras 3 horas de operación en planta piloto es de 737 gramos mientras que en laboratorio se recuperaron 45 gramos. Normalizando los resultados con respecto al área de membrana se obtienen 32.1 gramos de zinc/m² (t=3 horas) en laboratorio y a escala de planta piloto 31 gramos de zinc/m² (t=3 horas). En este caso la masa de zinc recuperada por unidad de área de membrana es independiente de la escala. Comparando estos resultados con los obtenidos en la etapa de extracción, se puede concluir que a escala de laboratorio la acumulación de zinc es despreciable mientras que a escala de planta piloto las diferencias entre las cinéticas de extracción y reextracción dan lugar a una mayor acumulación de zinc en la fase orgánica.

Sobre la separación de hierro: Los porcentajes finales de extracción de hierro en los experimentos en planta piloto son del 26,8% (EXP1-PP) y 27,5% (EXP2-PP). En el caso del experimento EXP3-PP no se pudo

cuantificar la evolución de la concentración de hierro en la fase de alimentación. Estos resultados son similares a los obtenidos a escala de laboratorio donde se obtuvo un valor del porcentaje de extracción de hierro del 22%.

Sobre la recuperación de hierro: Las concentraciones finales de hierro en los experimentos realizados en planta piloto fueron de 0,64 g/L (EXP1-PP), 0,57 g/L (EXP2-PP) y 1,22 g/L (EXP3-PP). El valor final obtenido a escala de laboratorio fue de 1,9 g/L. Al igual que en el caso del zinc las cinéticas de reextracción a escala de planta piloto son más lentas que las observadas en los experimentos de laboratorio. En ninguno de los experimentos realizados se llega a alcanzar un equilibrio en la etapa de reextracción de hierro. La menor concentración de hierro en la fase de reextracción también puede ser debida a que la concentración de este metal en el lote de ácido agotado utilizado en los ensayos de planta piloto.

La selectividad de la separación zinc/hierro se puede evaluar a través del cálculo de la relación molar zinc/hierro en la fase de reextracción a un tiempo dado (4 horas), obteniendo los siguientes valores: 32,5 mol Zn/mol Fe (EXP1-PP), 39,6 mol Zn/mol Fe (EXP2-PP), 17,9 mol Zn/mol Fe (EXP3-PP) y 20,2 mol Zn/mol Fe (Laboratorio). En el experimento EXP3-PP el ratio molar Zn/Fe aumenta hasta un valor de 25,5 mol Zn/mol Fe tras 8 horas de operación.

En el EXP3-PP también se analizaron los cloruros y la acidez libre en las fases de alimentación y reextracción (figuras 3.19 y 3.20).

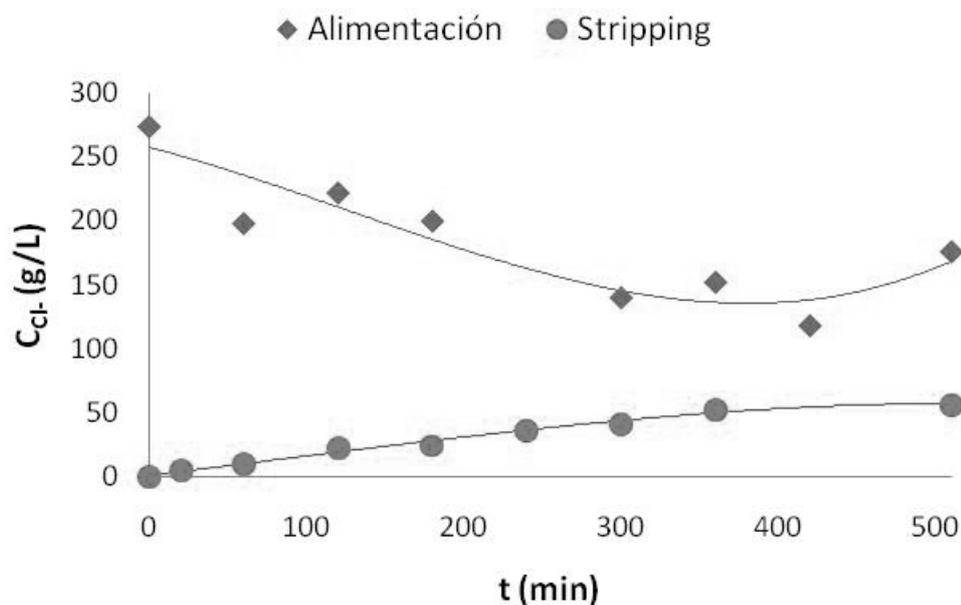


Figura 3.19. Evolución con el tiempo de la concentración de cloruros en el stripping en el experimento EXP3-PP en planta piloto.

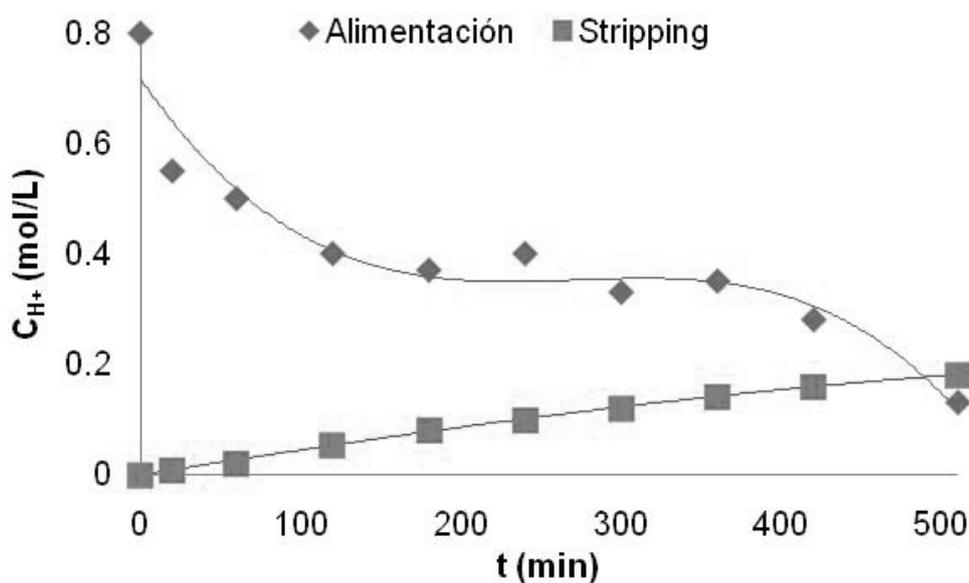


Figura 3.20. Evolución con el tiempo de la concentración de protones en el stripping en el experimento EXP3-PP en planta piloto.

Sobre la concentración de cloruros: La concentración de cloruros en los ácidos agotados disminuye desde un valor de 274 g/L a un valor de 176 g/L. Por otra parte, la concentración final en el stripping es de 56,5 g/L, es decir, una reducción del 35,7%. Estas variaciones están asociadas a la variación de la concentración de zinc y hierro en las fases de alimentación y

reextracción, pues como se ha comentado previamente, estos metales se encuentran en forma de clorocomplejos.

Sobre la concentración de cloruros: La concentración de protones en la alimentación se reduce desde los 0,8 mol/L hasta 0,13 mol/L (83,7%). A su vez, la fase de extracción sufre un incremento de 0,0083 mol/L a 0,18 mol/L.

3.2.2. Evaluación preliminar del consumo energético.

Para hacer una estimación del consumo energético de la planta piloto se ha tenido en cuenta el consumo de las tres bombas (B1, B2 y B3) y de los agitadores durante el último experimento realizado (EXP3) cuya duración ha sido de 8,5 horas.

Se ha utilizado la tarifa regulada por el gobierno (TUR) donde el precio de un kWh es de 0,124107 €/kWh. La tabla 7 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 7. Estimación del consumo energético y coste de la planta piloto, correspondiente al ensayo EXP3-PP de 8,5 horas de duración.

	Potencia (kW)	Consumo (kWh)	Precio (€)
B1	0,18	1,53	0,19
B2	0,37	3,15	0,39
B3	0,18	1,53	0,19
Subtotal Bombas		6,21	0,77
Agitador alimentación	0,22	1,87	0,23
Agitador orgánica	0,44	3,77	0,47
Agitador reextracción	0,22	1,87	0,23
Subtotal Agitación		7,51	0,93
TOTAL		13,72	1,7

En total, la planta piloto ha consumido **13,72 kWh durante 8,5 horas** que ha estado funcionando. Esto se traduce en un coste de **1,7 €**. No obstante, se considera que el uso de agitación mecánica no sería necesario a escala industrial, donde la propia recirculación de las fases introducirá en los depósitos de recirculación la agitación suficiente para obtener condiciones próximas a la mezcla ideal. Por lo tanto, en ausencia de agitación mecánica el consumo eléctrico para bombeo será de **6,21 kWh**, que se traduce en un coste estimado de **0,77 €**.

Asumiendo estas últimas condiciones, se podría estimar el consumo energético por gramo de zinc eliminado del ácido de decapado y por gramo de zinc recuperado en la fase de stripping. En el experimento EXP3-PP, se han recuperado aproximadamente 1.300 g de zinc en la reextracción, por lo tanto, se necesitan 4,77 kWh/kg de zinc recuperado (0,59€/kg de zinc recuperado).

4. CONCLUSIONES.

Durante este Trabajo Fin de Carrera se han llevado a cabo dos objetivos:

- 1) Estudio de una posible mejora en el proceso de recuperación de zinc a partir de ácidos agotados de decapado utilizando la tecnología de membranas líquidas. Implementación en el sistema experimental de un sistema de adición y purga en la fase de reextracción.
- 2) Análisis del cambio de escala. Experimentos en planta piloto.

El objetivo es la recuperación de los componentes metálicos por lo que el objetivo científico es desarrollar un proceso de separación selectivo que permita separar el ácido agotado residual en dos fracciones: una enriquecida en hierro y la otra enriquecida en zinc.

Para alcanzar los objetivos propuestos se han realizado análisis de las etapas de extracción y reextracción de zinc y hierro mediante contacto no dispersivo con la configuración NDSX (Non-Dispersive Solvent Extraction)

Los ensayos experimentales han sido realizados a escala de laboratorio en el caso de la incorporación en el sistema experimental de un sistema de adición y purga de la fase reextractante (objetivo 1) y a escala de planta piloto (objetivo 2).

En ambos casos, la concentración del agente extractante ha sido 50% (v/v) TBP/50% (v/v) Shellsol D70.

De los resultados obtenidos en los experimentos realizados con configuración NDSX y un sistema de adición y purga de la fase de reextracción a escala laboratorio se derivan las siguientes conclusiones:

- La extracción de zinc está favorecida por la incorporación de la purga en el sistema. La concentración final de zinc en los ácidos agotados de decapado disminuye de 28,8 g/L (sin purga) a 7,4 g/L (con purga).
- En la reextracción se obtienen porcentajes de recuperación de zinc próximos al 100%. Sin embargo, la concentración de zinc en el stripping disminuye de 45,1 g/L (sin purga) a 27 g/L debido a la introducción en el sistema de fase de reextracción nueva que provoca su dilución.
- Al igual que ocurre con el zinc, la concentración de hierro en el stripping

disminuye de 1,9 g/L (sin purga) a 0,85 g/L (con purga) por el efecto de la dilución. En este sentido, el modo de operación con purga de fase de reextracción es favorable desde el punto de vista del objetivo de disminuir la concentración de hierro en el stripping.

De los resultados obtenidos en los experimentos realizados en planta piloto se derivan las siguientes conclusiones:

- Los porcentajes finales de extracción de zinc varían entre el 70 y 80%. La masa de zinc extraída por unidad de área de membrana es mayor en la planta piloto (52,9 g zinc/m²) que a escala laboratorio (31,4 g zinc/m²). La cinética del proceso de separación de zinc está mejorada con respecto al estudio realizado en el laboratorio.
- La recuperación de zinc se aproxima al 100% tras 8 horas de operación en las que se alcanza el equilibrio en la etapa de reextracción. La masa de zinc extraída por unidad de área de membrana es similar en la planta piloto (31 g zinc/m²) y escala laboratorio (32,1 g zinc/m²).
- Los porcentajes de extracción de hierro son similares a los obtenidos a escala de laboratorio, en torno al 27%.
- La concentración de hierro en el stripping varía entre 0,7 g/L hasta 1.2 g/L, valores inferiores que los obtenidos a escala de laboratorio (1,9 g/L). En ningún experimento se ha alcanzado el equilibrio en la etapa de reextracción.
- Las selectividades zinc/hierro para un tiempo de 4 horas de operación varían entre 30 y 40 mol Zn/mol Fe en los experimentos realizados en planta piloto, mientras que en el laboratorio el valor es de 20 mol Zn/mol Fe.

5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Asociación Técnica Española de Galvanización (ATEG) [Consulta: agosto 2014]. Disponible en: <http://www.ateg.es/>
- [2] International Lead and Zinc StudyGroup (ILZSG) [Consulta: septiembre 2014]. Disponible en: <http://www.ilzsg.org/>
- [3] Asociación Internacional del Zinc (IZA). [Consulta: agosto 2014]. Disponible en: <http://www.zinc.org/>
- [4] Samaniego, H., San Román, M.F., Ortiz, I., 2007. Kinetics of zinc recovery from spent pickling effluents. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 907-912.
- [5] Samaniego, H., San Román, M.F., Ortiz, I., 2006. Modelling of the extraction and back-extraction equilibria of zinc from spent pickling solutions. *Separation Science and Technology* 41, 757-769.
- [6] Ortiz, I., Bringas E., San Román, M.F., Urtiaga, A.M., 2004. Selective separation of zinc and iron from spent pickling solutions by membrane-based solvent extraction. *Process viability. Separation Science and Technology* 39 (10), 2441-2455.
- [7] Samaniego H., 2006. Valorización de efluentes de decapado ácido metálico. Recuperación de zinc. Tesis Doctoral de la Universidad de Cantabria.
- [8] Carrera, J.A. et al., 2009. Influence of operation variables on the recovery of zinc from spent pickling effluents using the emulsion pertraction technology. *Desalination* 245, 675-679.
- [9] Laso, J. 2013. *Evaluación de la tecnología de membranas líquidas selectivas como alternativa en la gestión de baños de decapado agotado*. Urtiaga, A. M., Bringas, E. (dir.). Trabajo Fin de Carrera, Universidad de Cantabria.
- [10] Regel-Rosocka M., 2010. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* 177, 57-69.

[11] Mansur M-B., Ferreira S., Silva F., dos Santos J., 2008. Selective extraction of zinc (II) over iron (II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Material* 150, 669-678.

[12] Regel-Rosocka M., Szymanowski J., 2005. Iron (II) transfer to the organic phase during zinc (II) extraction from spent pickling solutions with tributyl phosphate. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 23, 411-424.

6. ANEXOS.

Tabla A - 1. Concentraciones de zinc en las fases de alimentación y reextracción a diferentes caudales de purga, obtenidos mediante simulación.

Tiempo (h)	Qp = 0 L/h		Qp = 0,1 L/h		Qp = 0,21 L/h		Qp = 0,3 L/h	
	Ca (g/L)	Cs (g/L)	Ca (g/L)	Cs (g/L)	Ca (g/L)	Cs (g/L)	Ca (g/L)	Cs (g/L)
0	100,2	0	100,2	0	100,2	0	100,2	0
0,5	93,3	3,4	93,3	3,3	93,3	3,2	93,3	3,2
1	86,9	6,6	86,9	6,3	86,9	5,9	86,9	5,7
1,5	81,0	9,6	81,0	8,9	81,0	8,1	81,0	7,6
2	75,5	12,3	75,5	11,1	75,5	10,0	75,5	9,1
2,5	70,4	14,9	70,4	13,1	70,3	11,4	70,3	10,3
3	65,6	17,3	65,6	14,8	65,5	12,6	65,5	11,1
3,5	61,1	19,5	61,1	16,2	61,1	13,4	61,1	11,6
4	56,9	21,6	56,9	17,5	56,9	14,1	56,9	11,9
4,5	53,1	23,6	53,1	18,5	53,0	14,5	53,0	12,0
5	49,5	25,4	49,5	19,4	49,4	14,8	49,4	12,0
5,5	46,1	27,0	46,1	20,1	46,1	14,9	46,1	11,9
6	43,0	28,6	43,0	20,7	42,9	14,9	42,9	11,7
6,5	40,1	30,1	40,0	21,0	40,0	14,8	40,0	11,4
7	37,3	31,4	37,3	21,3	37,3	14,6	37,3	11,1

Tabla A - 2. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de laboratorio EXP1.

Tiempo (min)	Fase de alimentación		Fase de reextracción	
	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)
0	100,2	69,8	0	0
10	82,7	59,3	0,5	0,06
20	75,0	59,2	3,0	0,08
30	64,8	57,4	5,5	0,18
60	54,2	60,2	15,7	0,43
90	39,0	53,3	19,9	0,71
120	29,6	72,5	39,2	0,91
150	21,6	53,8	40,0	1,01
180	20,9	63,5	41,1	1,08
210	11,1	36,9	30,8	1,10
240	6,8	66,9	39,4	1,13
270	4,4	60,7	34,2	1,13
300	10,6	31,6	31,9	1,12
330	10,2	47,1	31,6	1,11
360	9,2	70,1	31,0	1,07
390	7,7	59,7	51,9	1,07
420	6,8	51,9	28,5	1,01

Tabla A - 3. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de laboratorio EXP2.

Tiempo (min)	Fase de alimentación		Fase de reextracción	
	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)
0	100,2	68,0	0	0
10	75,5	61,9	1,4	0,04
20	59,4	48,0	3,0	0,06
30	35,8	54,3	6,5	0,13
60	35,4	39,8	12,1	0,33
90	19,7	50,4	15,5	0,55
120	26,1	60,6	22,6	0,70
150	8,6	41,2	25,5	0,85
180	12,7	43,4	40,9	0,84
210	5,2	49,0	21,2	0,84
240	9,2	37,6	35,5	0,85
270	13,9	45,0	36,7	0,85
300	18,0	46,1	28,7	0,85
330	14,7	72,8	35,1	0,79
360	19,8	52,6	41,7	0,76
390	10,4	65,2	27,8	0,74
420	7,9	45,7	30,7	0,71

Tabla A - 4. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de planta piloto EXP1-PP.

Tiempo (min)	Fase de alimentación		Fase de reextracción	
	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)
0	105,8	72,7	0	0
10	103,0	67,8	0,68	0,21
20	114,0	68,7	0,80	0,28
30	84,7	55,3	0,82	0,28
60	76,8	68,4	1,72	0,28
90	74,2	68,2	5,09	0,29
120	62,9	72,6	4,84	0,33
150	60,9	77,4	10,5	0,36
180	60,5	71,4	17,1	0,41
210	55,1	72,1	17,5	0,43
240	50,2	74,5	17,9	0,47
270	47,8	67,9	18,9	0,57
300	39,2	70,9	26,4	0,64

Tabla A - 5. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de planta piloto EXP2-PP.

Tiempo (min)	Fase de alimentación		Fase de reextracción	
	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)
0	102,0	60,4	0	0
10	122,2	61,7	3,86	0,10
20	84,6	65,1	3,15	0,10
30	87,3	53,4	4,86	0,13
60	74,3	48,7	3,99	0,16
90	78,0	56,7	6,37	0,19
120	66,2	46,0	10,3	0,25
150	45,0	54,9	13,8	0,29
180	25,7	32,7	13,9	0,34
210	16,0	45,7	13,5	0,39
240	25,8	18,8	20,9	0,45
270	15,9	55,1	21,6	0,52
300	20,2	63,5	21,6	0,57

Tabla A - 6. Concentraciones de zinc y hierro en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de planta piloto EXP3-PP.

Tiempo (min)	Fase de alimentación		Fase de reextracción	
	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)	Concentración Zinc (g/L)	Concentración Hierro (g/L)
0	113,4	55,2	0	0
10	100,8	41,5	6,1	0,08
20	159,9	65,5	2,8	0,15
30	82,6	46,8	4,6	0,15
60	82,6	69,8	4,2	0,20
90	55,2	36,4	7,6	0,25
120	69,3	54,7	11,9	0,36
150	66,4	35,3	12,4	0,46
180	59,5	43,5	9,0	0,54
210	66,8	36,1	12,4	0,57
240	64,8	74,7	15,1	0,72
270	47,9	54,9	15,5	0,73
300	44,0	58,4	15,2	0,85
330	63,6	61,1	7,1	0,89
360	46,9	67,7	24,1	0,89
390	45,1	57,5	24,2	0,94
420	47,7	57,5	39,9	1,06
450	34,9	51,4	36,1	1,12
480	35,9	69,3	18,6	1,19
510	40,2	68,6	34,7	1,2

Tabla A - 7. Concentraciones de cloruros y protones en las fases de alimentación y reextracción en el experimento de planta piloto EXP3-PP.

Tiempo (min)	Fase de alimentación		Fase de reextracción	
	Concentración Cloruros (g/L)	Concentración Protones (g/L)	Concentración Cloruros (g/L)	Concentración Protones (g/L)
0	274	0,8	0	0
20	102	0,55	4,75	0,0083
60	198	0,5	9,75	0,0217
120	222	0,4	23,0	0,0533
180	200	0,37	24,5	0,08
240	292	0,4	36,75	0,1
300	140	0,33	41,5	0,12
360	152	0,35	52,5	0,14
420	118	0,28	36,0	0,16
510	176	0,13	56,5	0,18

Modelo de simulación Aspen Custom Modeler

Model Reactor

// Definición del dominio Axial

X as LengthDomain (DiscretizationMethod:"BFD1",
HighestOrderDerivative:1, Length:0.15, SpacingPreference:0.015);

//Definición de Variables

Ca as Distribution1D (XDomain is X, HighestOrderXDerivative:1) of notype;

CoEX as Distribution1D (XDomain is X, HighestOrderXDerivative:1) of
notype;

CoBEX as Distribution1D (XDomain is X, HighestOrderXDerivative:1) of
notype;

Cs as Distribution1D (XDomain is X, HighestOrderXDerivative:1) of notype;

JEX ([0:X.Endnode]) as notype;

JBEX ([0:X.Endnode]) as notype;

CoEXi([0:X.Endnode]) as notype;

CoBEXi ([0:X.Endnode]) as notype;

A as notype;

L as notype;

Qa as notype;

Qo as notype;

Qs as notype;

Qp as notype;

Va as notype;

Vo as notype;

Vs as notype;

CaT as notype;

CoT as notype;

CsT as notype;

CsP as notype;

CaTin as notype;

CoTin as notype;

CsTin as notype;

HEX as notype;

HBEX as notype;

```

km as notype;
For i in X.Interior+X.Endnode do
Ca(i).ddx=-(A/(L*Qa))*JEX(i);
Cs(i).ddx=(A/(L*Qs))*JBEX(i);
endfor
For i in 0+X.Interior do
CoEX(i).ddx=(A/(L*Qo))*JEX(i)/1000;
CoBEX(i).ddx=-(A/(L*Qo))*JBEX(i);
endfor
JEX=km*(CoEXi-CoEX);
JBEX=km*(CoBEX-CoBEXi);
CoEXi=HEX*Ca;
CoBEXi=Cs/HBEX;
Va*$CaT=Qa*(CaTin-CaT);
Vo*$CoT=Qo*(CoTin-CoT);
Vs*$CsT=Qs*(CsTin-CsT)-Qp*CsP;
Ca(0)=CaT;
Ca(X.Endnode)=CaTin;
Cs(0)=CsT;
Cs(X.Endnode)=CsTin;
CoEX(0)=CoBEX(X.Endnode);
CoEX(X.Endnode)=CoT;
CoBEX(0)=CoTin;
CsP=CsT;
End

```