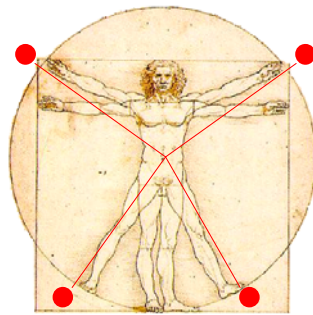


# TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO

*Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*

VOLUMEN I. AÑO 2003

SEPARATA



EXTRACCIÓN SELECTIVA DE ZINC DE BAÑOS RESIDUALES DE  
PROCESOS DE DECAPADO DE LA INDUSTRIA DE LA GALVANOTECNICA

Yolanda Belaustegi, Rosa Marquínez, Raquel Murillo, Beatriz Valle, Nicomedes  
Gómez, Peru Sasia, José Ramón Ochoa Gómez



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO  
Escuela Politécnica Superior

Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto: Yolanda Belaustegi, Rosa Marquínez, Raquel Murillo, Beatriz Valle, Nicomedes Gómez,  
Peru Sasía, José Ramón Ochoa Gómez.  
Noviembre, 2003

[http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN03\\_005.pdf](http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN03_005.pdf)

© De la edición: *Revista Tecnol@ y desarrollo*  
Escuela Politécnica Superior.  
Universidad Alfonso X el Sabio.  
28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).  
ISSN: 1696-8085  
Editor: Julio Merino García [tecnologia@uax.es](mailto:tecnologia@uax.es)

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

*Tecnol@ y Desarrollo. ISSN 1696-8085. Vol. 1. 2003.*

# EXTRACCIÓN SELECTIVA DE ZINC DE BAÑOS RESIDUALES DE PROCESOS DE DECAPADO DE LA INDUSTRIA DE LA GALVANOTECNICA

Yolanda Belaustegi<sup>(1)</sup>, Rosa Marquínez<sup>(1)</sup>, Raquel Murillo<sup>(1)</sup>, Beatriz Valle<sup>(1)</sup>, Nicomedes Gómez<sup>(2)</sup>, Peru Sasía<sup>(2)</sup>, José Ramón Ochoa Gómez<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Fundación LEIA C.D.T., Parque Tecnológico de Álava, C/ Leonardo Da Vinci, nº 11, 01510 Miñano, Álava, Tlf.: 945298144, Fax: 945298217. E-mail: [beatrizv.leia@sea.es](mailto:beatrizv.leia@sea.es)

<sup>(2)</sup>ACIDEKA, S.A., Crta. Miranda de Ebro - Puentelarra, Políg. Ind. Lantarón, 01213 Salcedo, Álava, Tlf.: 945332551, Fax: 945333392, E-mail: [pmsasia@acideka.com](mailto:pmsasia@acideka.com)

<sup>(3)</sup>Universidad Alfonso X El Sabio. Dpto Tecnología Industrial. Despacho A-351. Avda de la Universidad 1, 28691 Villanueva de la Cañada. Madrid. Tlf.: 918109232. Fax: 918109232. E-mail: [ochoag@uax.es](mailto:ochoag@uax.es)

## RESUMEN

Los decapados de piezas metálicas por inmersión en disoluciones muy concentradas de ácido clorhídrico son procesos muy empleados en las empresas que realizan transformados metálicos. Normalmente estas piezas son de hierro o acero al carbono, por lo que en el decapado se disuelve hierro como Fe(II). Alguna de estas piezas, las que proceden de zincados deteriorados que se reprocesan, pueden contener cantidades apreciables de zinc que también se redisuelve. También pueden estar presentes otros metales a nivel de trazas. La posibilidad de revalorización de los baños de decapado de piezas férricas mediante su acondicionamiento y transformación en cloruro férrico, que puede ser empleado como coagulante para el tratamiento físico – químico de aguas residuales, sería posible si se consiguiera separar el zinc de estos baños, obteniéndose de esta forma dos corrientes independientes, una conteniendo cloruro de zinc y otra conteniendo cloruro ferroso que podría ser oxidada a cloruro férrico. Tal posibilidad se ha estudiado empleando las técnicas de extracción líquido – líquido y electrowinning.

Palabras clave: Decapado, ácido clorhídrico, separación de Zn (II) y Fe (II), electrowinning, extracción líquido – líquido.

## ABSTRACT

The pickled by immersion of metallic pieces in very concentrated hydrochloric acid solutions are processes very employed in enterprises that realize metallic transformations. Usually, these pieces are iron or carbon steel, that is why in the pickling the iron is dissolved as Fe(II). Some of these pieces, that come from damaged zincification, can contain zinc that is dissolved. Other type of metals can be present, also. The possibility of revaluation ferric pieces of pickling baths by means of its conditioning and transformation to iron chloride, that it can be used as coagulant in the physical-chemical treatment of waste waters, it would be possible if the zinc were removed of these baths, obtaining two different streams: one of zinc chloride and another of iron chloride. Such possibility has been studied by using the solvent extraction and electrowinning techniques.

*Keywords:* Pickling, hydrochloric acid, Zn (II) and Fe (II) separation, electrowinning, solvent extraction.

(\*) Este artículo es una extensión de la conferencia que JR Ochoa impartió durante las jornadas de celebración del centenario de la Real Sociedad Española de Química RSEQ (Madrid, 7-11 de julio de 2003) dentro del simposium C.I.3. JR Ochoa desea expresar su agradecimiento a la organización del congreso y, muy especialmente, al Grupo de Electroquímica de la RSEQ por su deferencia al invitarle a participar como conferenciante invitado.

## 1. Introducción

Los decapados de piezas metálicas por inmersión en disoluciones muy concentradas de ácido clorhídrico (50%) son procesos muy empleados en todo tipo de empresas que realizan transformados metálicos. Decapar una pieza metálica es eliminar los óxidos superficiales de la misma por un ataque ácido (Gilayman J. et al., 1980).

Normalmente estas piezas son de hierro o acero al carbono por lo que en el decapado se disuelve hierro como Fe(II). Algunas de estas piezas, las que proceden de zincados deteriorados que se reprocesan, pueden contener cantidades apreciables de zinc que también se redisuelve. Además, también pueden estar presentes otro tipo de metales aunque a nivel de trazas. En la tabla 1 se muestra la composición aproximada de los baños residuales de decapado agotados de piezas metálicas.

Tabla 1. Composición aproximada de los baños residuales de decapado agotados de piezas metálicas

Densidad: 1,3 Kilogramos/litro
Composición mayoritaria:
<i>Hierro (g/l de Fe<sup>++</sup>): 100</i>
<i>Zinc (g/l de Zn<sup>++</sup>): 50</i>
<i>Acidez (g/l de HCl): 20</i>
Inhibidores de corrosión del tipo Hexametilentetraamina (1 g/l)
Sólidos en suspensión: no presentes
Otros metales: Cu (< 300ppm), Ni (< 250ppm), Cr (< 150ppm), Co (< 150ppm)

A medida que se van decapando las piezas se va reduciendo la concentración de ácido clorhídrico y va aumentando la concentración de metales disueltos. Por consiguiente, la velocidad de decapado disminuye hasta un punto en el que el baño se considera agotado y ha de sustituirse por uno nuevo. El volumen de disolución decapante agotada varía de unas empresas a otras, y puede oscilar entre 500 litros y 40m<sup>3</sup>/baño (Viceconsejería de Medio Ambiente, 1993).

Estas disoluciones agotadas de decapados clorhídricos son consideradas, por su volumen y composición, como uno de los residuos industriales más tóxicos y peligrosos.

El tratamiento clásico (Steward J.M. et al, 1992) para este tipo de residuos consiste en su neutralización con hidróxido sódico o hidróxido cálcico, para su posterior vertido. Estos tratamientos físico – químicos, de tipo exclusivamente destructivos, no siempre llegan a obtener unas aguas de suficiente calidad, al margen de que llevan consigo un gran consumo de agua, producen gran cantidad de lodos (precipitados de hidróxidos metálicos), además de la transformación de una gran cantidad de materias primas en residuos.

La aplicación de tecnologías de separación no destructivas puede suponer la recuperación de materias primas introduciendo un nuevo concepto de gestión interna de aguas residuales de procesos galvánicos. Es objeto de este trabajo estudiar tal posibilidad mediante un proceso de separación híbrido.

## **2. Proceso propuesto**

Es bien conocida la posibilidad de revalorizar baños de decapado de piezas férricas (Shishen et al., 1989) mediante su acondicionamiento y transformación en cloruro férrico, que puede ser empleado como coagulante para el tratamiento físico - químico de aguas residuales. Para que esto sea posible, es necesario separar el zinc del hierro de los baños agotados de decapado procedentes de las empresas que realizan transformados metálicos. De esta forma, se podrían obtener dos corrientes independientes, una formada por una disolución de zinc (o por zinc metálico) reutilizable por los propios galvanizadores; y otra formada por una solución de cloruro ferroso, materia prima para la obtención de cloruro férrico por oxidación con cloro.

Una alternativa en consonancia con el ya aceptado concepto de desarrollo sostenible es la utilización de tecnologías de tratamiento que permitan valorizar total o parcialmente estos baños. En este artículo, se ha estudiado tal posibilidad combinando las técnicas de extracción líquido – líquido y electrowinning, con técnicas de afino tales como intercambio iónico y electrodiálisis (Figura 1).

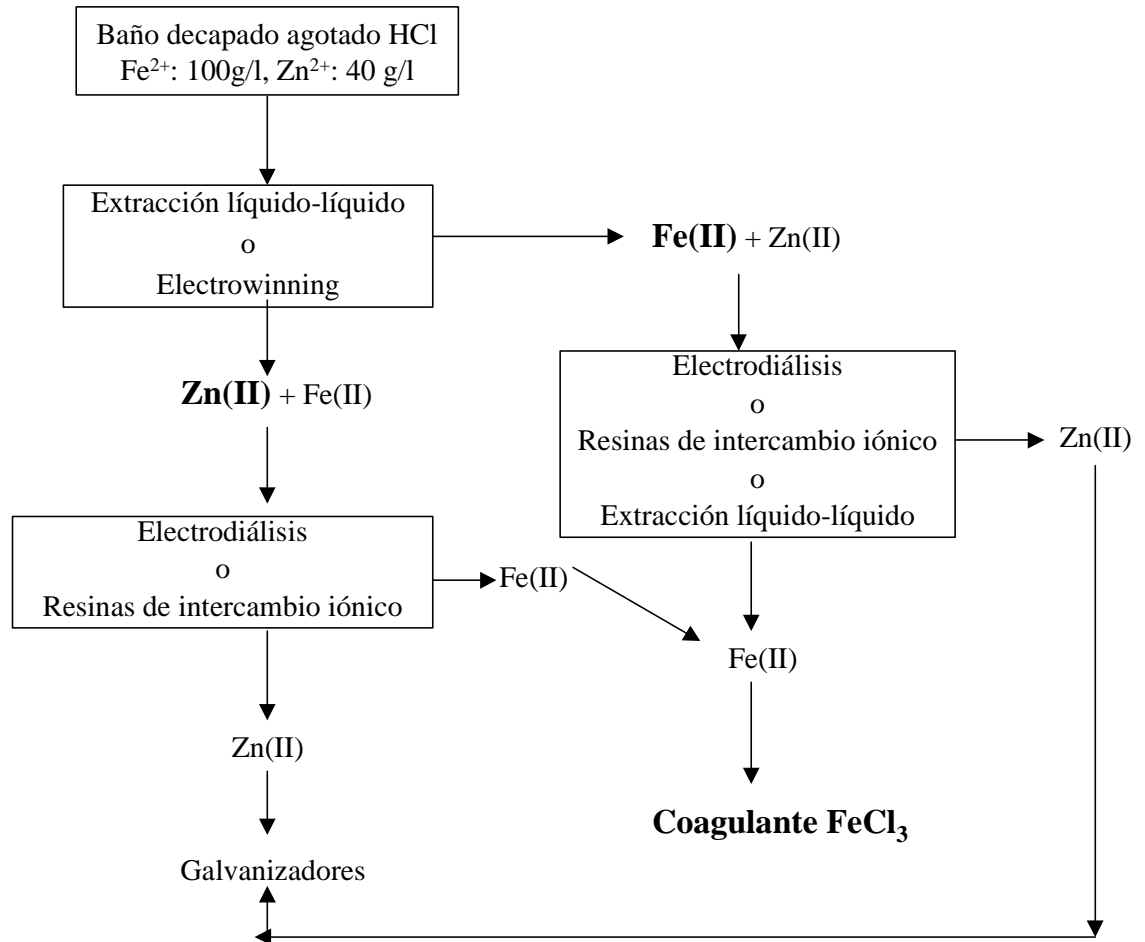


Figura 1.- Esquema del proceso propuesto de tratamiento de baños de decapado agotado.

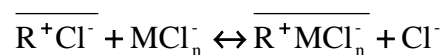
### 2.1. Extracción líquido – líquido.

El proceso de extracción líquido – líquido (Gremm W., 1986) permite la separación del cloruro de zinc del cloruro de hierro. Este proceso consiste en la extracción del cloruro de zinc del baño de decapado utilizando extractantes orgánicos adecuados tales como tri-n-octilamina, mezclas de keroseno/isodecanol, etc, y consta de las siguientes etapas:

1. Reducción del  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , ya que el  $Fe^{2+}$  no forma clorocomplejos y por lo tanto no competiría en la extracción del zinc, ya que en estas condiciones el  $Fe(III)$  está como  $FeCl_4^-$  y el  $Zn^{2+}$  está como  $ZnCl_3^-$  y  $ZnCl_4^{2-}$ .

2. Extracción del cloruro de zinc del baño de decapado con un extractante orgánico adecuado, formándose dos fases, una orgánica en la que queda retenido el zinc y otra acuosa libre de zinc, en la que permanece el  $\text{Fe}^{2+}$ .
3. Reextracción del zinc en fase acuosa obteniéndose un cloruro de zinc de alta pureza y eliminando cualquier concentración de hierro residual. Por otra parte, se podría someter al cloruro de zinc a una electrólisis que daría lugar a la deposición del zinc metálico con una pureza del 99%, una buena ductilidad y apariencia brillante.
4. Tratamiento de la fase acuosa de cloruro de hierro. Esta fase además de contener hierro contendrá una cantidad de zinc que será preciso separar hasta obtener concentraciones inferiores a 50 ppm, de acuerdo con las normas internacionales de calidad aplicables al coagulante cloruro férrico. Una vez eliminado el zinc, el cloruro ferroso podrá utilizarse como materia prima para la fabricación de cloruro férrico. Las técnicas contempladas son el intercambio iónico así como electrodiálisis de la disolución de cloruro ferroso:

- Intercambio iónico (Tunley T. H. et al., 1976): Las resinas de intercambio iónico permitirán eliminar el zinc de la disolución de cloruro ferroso hasta niveles inferiores a 50 ppm. El zinc en esta disolución está formando clorocomplejos aniónicos relativamente estables ( $\text{ZnCl}_3^-$  y  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) y no como  $\text{Zn}^{2+}$ , por lo que hay que seleccionar una resina aniónica fuertemente básica que sea capaz de retener dichos complejos y que soporte esos medios tan ácidos, siendo la reacción de intercambio para que tenga lugar la retención del metal en la resina la siguiente:



La selección de la resina se basará en el estudio de la capacidad específica (Valcárcel M. et al, 1989; Walton H. F. et al., 1990) de la misma, ya que esta variable se usa para medir la cantidad de grupos funcionales por cantidad específica de cambiador, es decir nos indica los milimoles de metal retenido por gramo de resina.

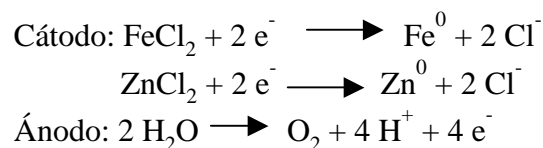
- Electrodiálisis (Klischenko R. et al., 1999; Aouad F. et al., 1997): Las membranas de intercambio iónico permitirían eliminar el zinc de la disolución de cloruro ferroso hasta niveles inferiores a 50 ppm. El zinc en esta disolución está formando clorocomplejos aniónicos relativamente estables

( $\text{ZnCl}_3^-$  y  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) y no como  $\text{Zn}^{2+}$ , por lo que habrá que seleccionar una membrana aniónica que permita la migración de estas especies.

## 2.2. Electrowinning.

La aplicación del proceso de *electrowinning* (Wayne H. et al., 1997) permite la eliminación de metales pesados de baños agotados de decapado vía electrodeposición. En este proceso los iones zinc son depositados sobre la superficie del cátodo en un elevado porcentaje mediante la aplicación de un potencial constante, obteniéndose de esta manera una disolución de cloruro ferroso con una pequeña concentración de zinc, que deberá ser eliminado hasta unas concentraciones inferiores a 50 ppm para que la disolución de cloruro ferroso sea oxidada a cloruro férrico y pueda ser utilizado como coagulante.

El proceso de electrowinning de hierro y zinc de una disolución acuosa se puede describir con las siguientes reacciones:



y además se deberán tener en cuenta las siguientes reacciones parásitas:

- Evolución catódica de hidrógeno.
- Reacciones catódicas y anódicas del hierro.
- Descarga anódica de cloruros.

Como se ha especificado anteriormente, la eliminación de zinc hasta concentraciones inferiores a 50 ppm de la disolución de cloruro ferroso se puede abordar aplicando técnicas como extracción líquido-líquido, intercambio iónico y electrodiálisis, entre otras.

## **3. Metodología experimental**

Los experimentos se han realizado con disoluciones sintéticas de cloruro de zinc (50 g/l  $\text{Zn}^{2+}$ ) y cloruro de hierro (II) (100 g/l  $\text{Fe}^{2+}$ ), así como con disoluciones reales



procedentes de un baño de decapado agotado de la siguiente composición:  $[\text{Fe}^{2+}] = 144 \text{ g/l}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 29,4 \text{ g/l}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 256,3 \text{ g/l}$  y  $\text{pH} = 0,27$ .

Para llevar a cabo los experimentos de *extracción líquido – líquido* se realizaron extracciones a  $25^\circ\text{C}$  utilizando como fase orgánica (FO) extractantes organofosforos seleccionados en la bibliografía y como fase acuosa (FA) la disolución de zinc y hierro. En estos procesos se valoró el rendimiento de la extracción, su selectividad frente al zinc y la calidad en la separación de la fase acuosa y orgánica, consistiendo a escala de laboratorio en las siguientes fases:

- Mezcla de la disolución que contiene el metal a extraer con el extractante orgánico.
- Separación por decantación de la fase acuosa agotada de la fase orgánica (extracto).
- Puesta en contacto del extracto con el agente reextractante, que vuelve a extraer el producto y regenerar la fase orgánica para su reciclado.

Las variables que se estudiaron fueron: pH, relación FA/FO, temperatura, tiempo, concentración de extractante, concentración de zinc y grado de agitación para permitir un contacto íntimo entre fases y favorecer la transferencia de materia.

Los experimentos de *electrowinning*, a escala de laboratorio, se llevaron a cabo utilizando las celdas electroquímicas esquematizadas en la figura 2a (celda tipo tanque con un ánodo y un cátodo) y 2b (celda tipo tanque con dos ánodos y dos cátodos), con agitación y medida continua de voltaje.

Se estudió la influencia sobre el grado de deposición del metal en el cátodo de los siguientes parámetros: densidad de corriente, materiales electrodo, pH y tiempo. El indicador del proceso fue la concentración de metal depositado sobre el cátodo.

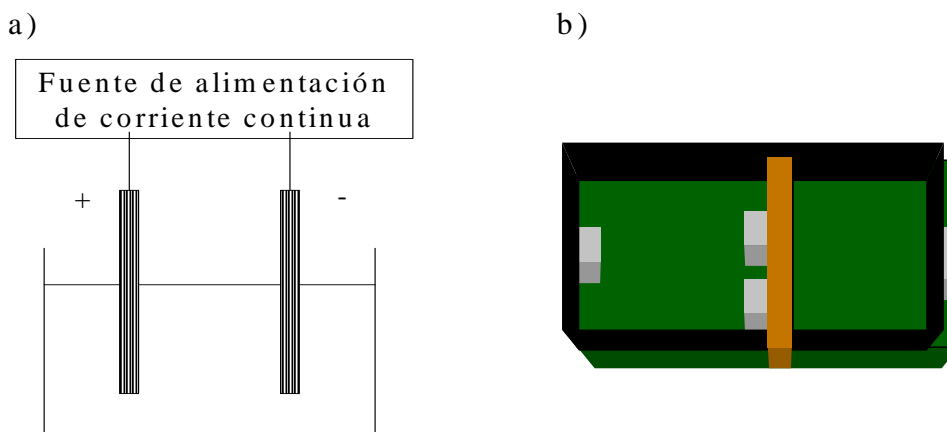


Figura 2.- Representación esquemática de una celda electroquímica. a) un ánodo y un cátodo; b) dos ánodos y dos cátodos

Los experimentos de *electrodiálisis* se realizaron en celdas tipo filtro prensa de dos y cuatro compartimentos. La celda de dos compartimentos (Figura 3a) está formada por dos electrodos entre el que se coloca una membrana aniónica que es permeable sólo a aniones ( $\text{ZnCl}_3^-$  y  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ). Por el compartimento catiónico se alimenta la disolución residual de cloruro ferroso contaminada con zinc, y por el compartimento anódico una disolución de HCl. La reacción anódica es la oxidación del agua a oxígeno con la simultánea producción de iones  $\text{H}^+$ , y la catódica la reducción del agua a hidrógeno, produciéndose iones hidroxilo  $\text{OH}^-$ . Bajo la acción del campo eléctrico los clorocomplejos aniónicos de zinc migran hacia el anolito donde se forma cloruro de zinc. El oxígeno producido puede utilizarse como oxidante, y el hidrógeno como reductor y combustible.

La separación del zinc residual de la disolución de cloruro ferroso en una celda tipo filtro prensa de cuatro compartimentos (Figura 3b) está formada por dos electrodos entre los que se colocan tres membranas, dos catiónicas que son permeables sólo a cationes y una aniónica que es permeable sólo a aniones. Por el compartimento 3 se alimenta la disolución residual de cloruro ferroso contaminada con zinc, por el compartimento 2 una disolución de HCl y por los compartimentos 1 y 4 una disolución de ácido sulfúrico cuyo objetivo es evitar que se forme cloro.

El estudio de este proceso estuvo basado en la selección de una membrana aniónica que dejara pasar a las especies aniónicas  $\text{ZnCl}_3^-$  y  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ , así como en el análisis de las

siguientes variables: densidad de corriente, distancia interelectrodo, temperatura y cantidad de electricidad.

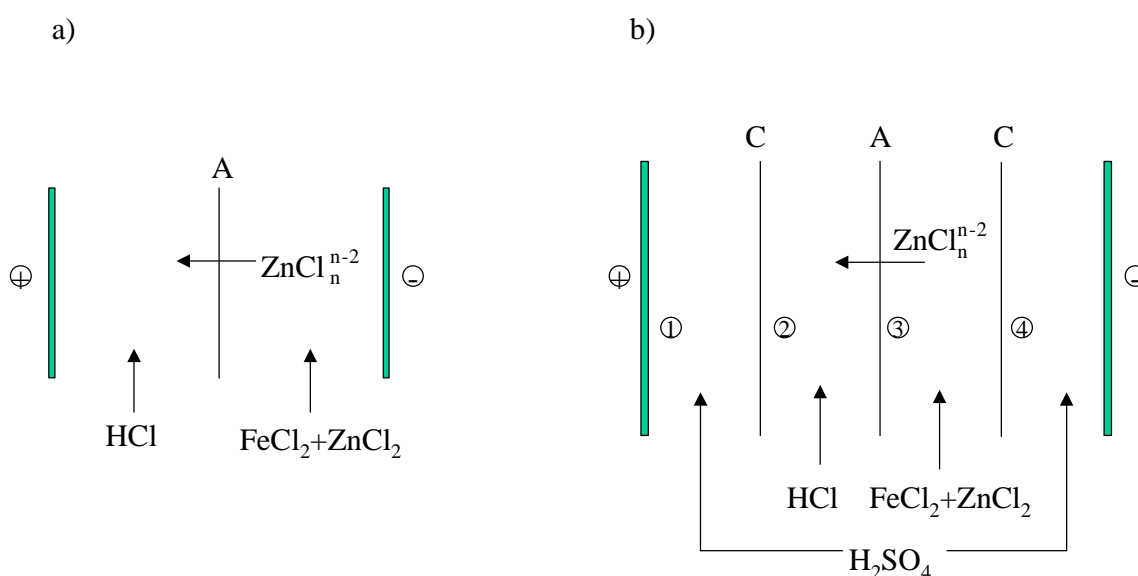


Figura 3- Esquema de una celda de electrodiálisis a) dos compartimentos, b) cuatro compartimentos

Los experimentos con *resinas de intercambio iónico* se llevaron a cabo siguiendo el método en columna y el método en batch (punto a punto).

- Ensayos utilizando el método en columna: Para calcular el porcentaje de retención de las resinas de disoluciones que contienen Fe<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en medio HCl se colocó una cantidad determinada de resina en una columna de vidrio. Para impedir el paso de la resina se colocó lana de vidrio en el extremo inferior de la columna. Se pasó una disolución de FeCl<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub> lentamente y agitando con una varilla de vidrio a través de la resina para asegurar que se alcanzaba el equilibrio.

Después de la etapa de carga se tuvo que definir un eluyente que permitiera la elución cuantitativa del metal retenido en la resina. Una vez definido el regenerante se comenzó a pasar esta disolución a través de la columna y se fueron recogiendo fracciones de volumen conocido para realizar el análisis de la concentración de metales.

- Ensayos utilizando el método batch (punto a punto): Este método consiste en poner en contacto la resina de intercambio iónico con la disolución que contiene los iones que van a ser intercambiados en unos tubos cilíndricos de vidrio, de 50 cm<sup>3</sup> útiles de capacidad, provistos de tapón esmerilado. Una vez en contacto se agitaron durante un tiempo determinado, suficiente para alcanzar el equilibrio. A continuación se analizó la cantidad de iones adsorbidos por la resina de intercambio iónico.

Para llevar a cabo estos experimentos, se utilizaron dos tipos de resinas de intercambio aniónico: LEWATIT MP 62 y LEWATIT MP 500 de la casa comercial Bayer con el fin de captar los clorocomplejos aniónicos de zinc presentes en la disolución de cloruro ferroso. Estas resinas han sido diseñadas específicamente para lograr la aplicación especial de captación de clorocomplejos aniónicos de zinc de baños agotados de ácido clorhídrico.

Los métodos analíticos utilizados para determinar la concentración total de metales fueron distintos en función de la concentración total a determinar. Para el caso de macrocantidades, se utilizaron los siguientes métodos volumétricos: el zinc se determinó con EDTA 0,1 M como agente valorante, medio tamponado a pH=10 y Negro de Eriocromo T como indicador y el hierro gravimétricamente. En cambio, para trazas metálicas (menos de 100 ppm) se utilizó la técnica de absorción atómica con llama.

#### **4. Resultados y discusión**

##### 4.1. Extracción líquido - líquido

Los experimentos de extracción líquido – líquido realizados a una temperatura de 25 °C para diferentes relaciones de fase acuosa y fase orgánica mostraron que es posible extraer selectivamente zinc con un rendimiento superior al 90% de la disolución mezcla de cloruro de zinc y cloruro ferroso utilizando como extractante una mezcla de ácido bis-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA) (0,7M) en tributilfosfato (TBP), y un tiempo de contacto de 10 min. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Una vez seleccionado el extractante se estudió como afectaba el tiempo de contacto entre las fases al porcentaje de extracción de zinc, observándose que por encima de 10 min éste no variaba con el tiempo.

Tabla 2. Extracción de zinc utilizando D2HEPA/TBP como extractante.  $[Zn^{2+}]_{ini}=45$  g/l,  $[Fe^{2+}]_{ini}=105$  g/l. 25°C. FA: fase acuosa. FO: fase orgánica.

Relación FA/FO	$[Zn^{2+}]_{final}$ (g/l)	FA	% Zn <sup>2+</sup> extraído	$[Fe^{2+}]_{final}$ (g/l)	FA	% Fe <sup>2+</sup> extraído
0,2	2,6		94,22	108,80		0
0,5	7,8		82,67	108,13		0
1	18,4		59,11	106,30		0
2	25,8		42,67	108,80		0
4	28,4		36,89	106,53		0
5	38,2		15,11	104,24		0

La reextracción de zinc de la fase orgánica se realizó a diferentes temperaturas y tiempos y para distintas relaciones FA/FO utilizando como reextractantes agua, HCl 0,1M, HCl 50%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5M, observándose que, en el mejor de los casos, únicamente se consigue reextraer un 20% de zinc, tal y como se aprecia en la figura 4.

Con el fin de mejorar los resultados negativos obtenidos en la reextracción de zinc de la fase orgánica y a la vista de los datos encontrados en la bibliografía, previamente a la reextracción se realizó un lavado con agua de la fase orgánica, obteniéndose resultados similares a los obtenidos anteriormente.

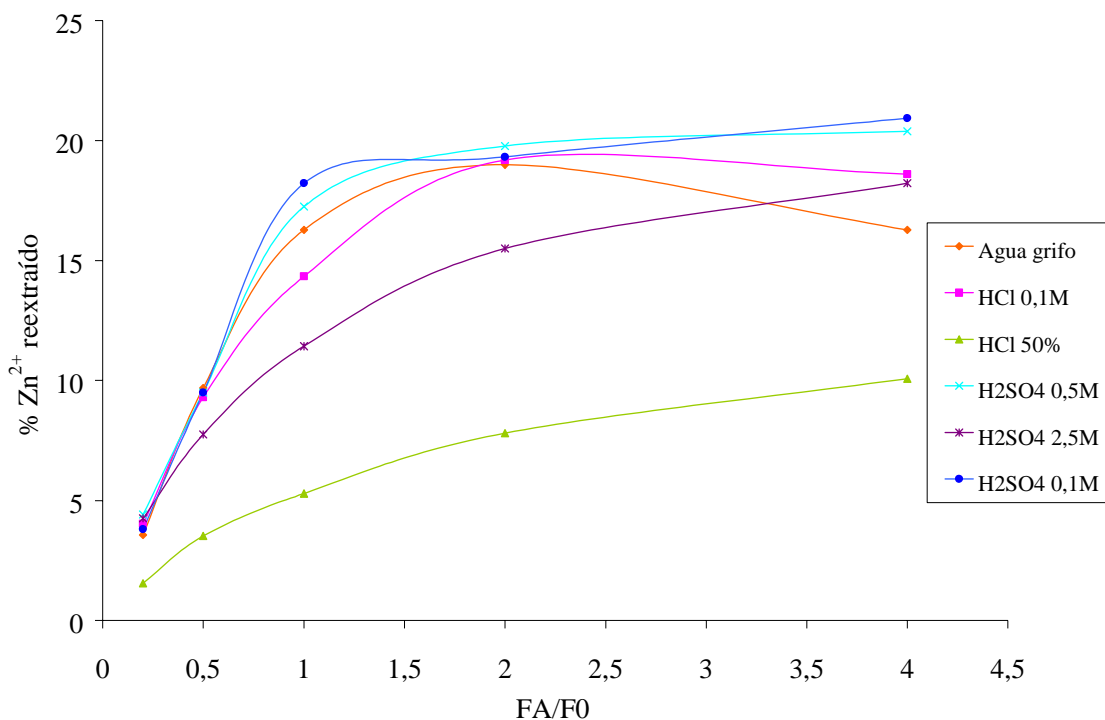


Figura 4.- Reextracción de zinc de la FO utilizando diferentes reextractantes y diferentes relaciones FA/FO. 25°C

#### 4.2. Electrowinning

El proceso de electrowinning permite la eliminación de metales pesados de baños de decapado vía electrodeposición ya que mediante la aplicación de un potencial eléctrico constante los iones zinc se depositan sobre la superficie del cátodo mientras que los iones de hierro permanecen en disolución.

Los experimentos realizados con el fin de definir la intensidad de trabajo y la distancia que debe existir entre ambos electrodos para lograr una alta deposición del zinc sobre el cátodo utilizando una celda tipo tanque (Figura 1a) mostraron que utilizando como cátodo un electrodo de acero inoxidable y como ánodo un electrodo de hierro era posible eliminar el zinc de la disolución hasta concentraciones inferiores a 4,9 g/l (el porcentaje de zinc depositado sobre el cátodo era del 83%) trabajando a bajas densidades de

corriente y manteniendo el pH de la disolución en 4,5, aunque también el hierro se depositaba sobre el cátodo, no existiendo por tanto una separación selectiva de ambos metales. Por ello, con el fin de mejorar los rendimientos de la reacción se trabajó con una celda como la esquematizada en la figura 1b en la que se aumenta el área de superficie de los electrodos. En este caso, se trabajó con ánodos inertes de grafito y cátodos de acero consiguiéndose eliminar únicamente un 35% de zinc de la disolución con una eficacia de corriente del 38% quedando una concentración residual de zinc de 18,3 g/l, ya que a partir de un determinado tiempo el pH de la disolución disminuyó hasta alcanzar un valor de 1 no existiendo depósito de zinc (Figura 4). Por tanto, con el fin de mejorar los resultados se controló el pH de la disolución añadiendo sosa y sustituyendo los ánodos inertes de grafito por ánodos de acero. En estos experimentos, se observó que la deposición del zinc sobre el cátodo mejoraba notablemente ya que el pH de la disolución se mantenía en un valor constante de 2, ya que la reacción de oxidación del hierro evitaba la reacción anódica de generación de  $H^+$ . Por otra parte, la concentración de hierro en disolución permanecía constante debido a la formación continua de iones hierro en el ánodo y la precipitación del óxido férrico. La disolución final después del tratamiento tenía un aspecto rojizo con una concentración de hierro total de 122,8 g/l y una concentración residual de zinc de 4,9 g/l.

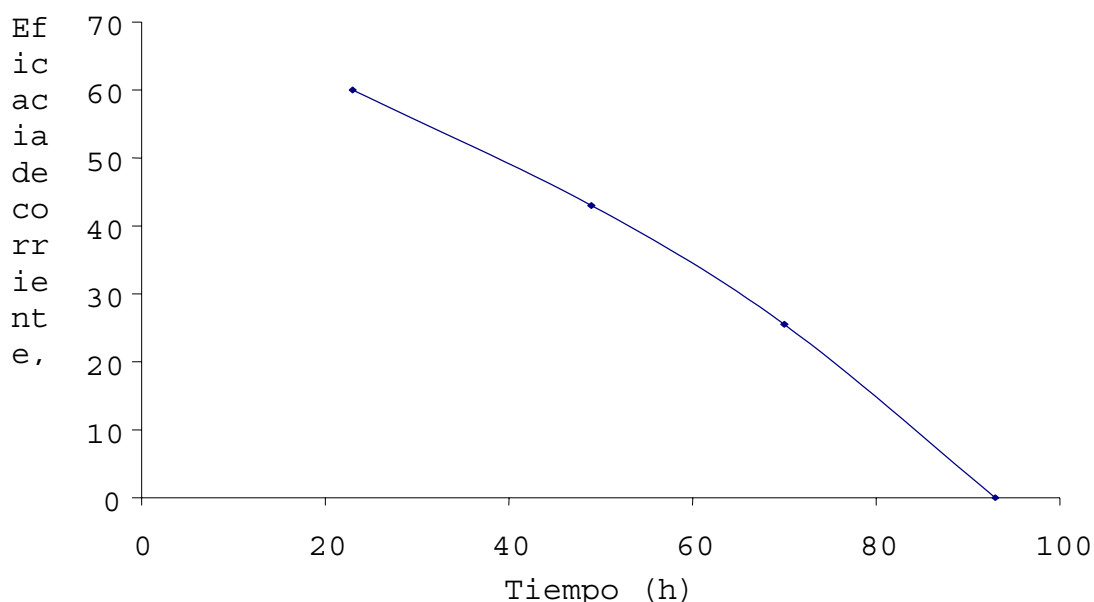


Figura 4.- Eficacia de corriente de deposición del zinc.  $DC=0,5 A/dm^2$ . Ánodos: Grafito, Cátodos: Acero

Sin embargo, cuando se trabajo con la disolución real, era el metal hierro el que se depositaba mayoritariamente sobre el cátodo siendo el depósito de zinc despreciable, tal y como se puede ver en la tabla 3. Esto nos indica que la materia orgánica presente en la disolución residual del baño agotado influye negativamente en la deposición del zinc sobre el electrodo, concluyendo por tanto que la técnica de electrowinning no es aplicable para la separación de zinc del hierro de baños de decapado agotados de ácido clorhídrico.

Tabla 3. Gramos de hierro y zinc depositados sobre el cátodo cuando se trabaja con disolución real. Tiempo total tratamiento=159,5 h. DC=0,5 A/m<sup>2</sup>

Tiempo (h)	pH	Potencial (V)	Depósito	
			g. Fe	g. Zn
0	2,08	0,9	0	0
22	1,99	0,7	12	0,032
46	2	0,7	22	0,097
69	2,3	0,7	31,9	0,222
92	2,3	0,8	41,7	0,342
115	2,3	1,0	52,9	0,422
138	2,1	0,8	63,7	0,452
159,5	2,2	0,7	73,7	0,752

#### 4.3. Técnicas de afino

Como técnicas de afino se utilizaron la electrodiálisis y las resinas de intercambio iónico con el fin de eliminar la concentración residual de zinc (en el caso de la extracción líquido – líquido 2,6 g/l y en el caso de electrowinning 4,9 g/l) de la disolución de cloruro ferroso hasta niveles inferiores a 50 ppm, obtenida después del tratamiento de la disolución del baño de decapado que inicialmente tenía una concentración aproximada de 100 g/l de Fe<sup>2+</sup> y 50 g/l de Zn<sup>2+</sup> por extracción líquido – líquido y electrowinning.

##### *4.3.1. Electrodiálisis:*

Los experimentos realizados en la celda de electrodiálisis de dos compartimentos (Figura 3a) mostraron que no existía paso de cloro complejos aniónicos de zinc a través de las membranas aniónicas utilizadas. Por otra parte, se observó la formación de mucho cloro en el compartimento anódico debido a la oxidación de los iones cloruro a cloro en



el ánodo, por lo que se rechazó este sistema, escogiendo como celda de trabajo una de cuatro compartimentos (Figura 3b).

Los resultados obtenidos cuando se trabajó con dicha celda mostraron que las membranas aniónicas utilizadas no eran selectivas y permitían el paso de iones zinc y hierro, indicando que en la disolución de cloruro ferroso además de Fe(II) había Fe(III) que pasaba en forma de la especie  $\text{FeCl}_4^-$ .

#### 4.3.2. Resinas de intercambio iónico

Los experimentos realizados indican que las resinas LEWATIT MP 62 y LEWATIT MP 500 son capaces de retener selectivamente el zinc en presencia de hierro (II) en medio HCl tanto utilizando el método en columna como el método batch (punto a punto). En la figura 6, se reflejan los datos de porcentaje de retención de zinc para las resinas de intercambio iónico estudiadas en este artículo utilizando el método batch.

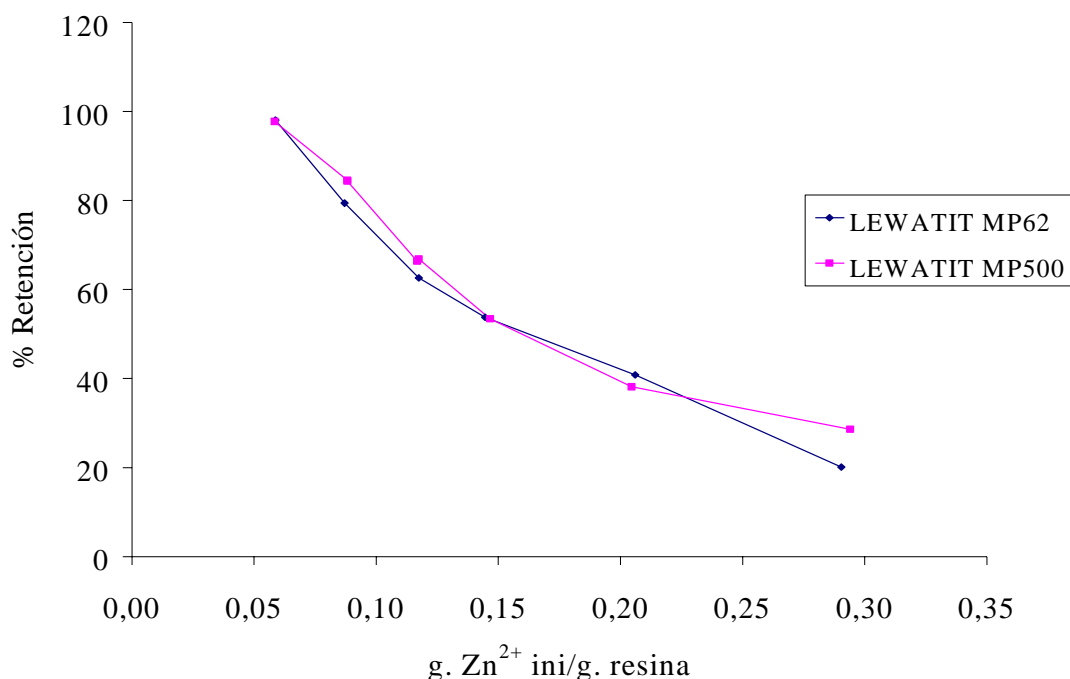


Figura 6. Comparación de la retención de  $Zn^{2+}$  entre las resinas LEWATIT MP 62 y LEWATIT MP 500. Método batch. Tiempo de contacto=2 horas.

Se calcularon los valores de capacidad específica de las resinas para el metal zinc dividiendo los gramos de metal retenidos en la resina por los gramos de resina utilizados obteniéndose los siguientes valores:

$$Q_{Zn^{2+}} = 0,0769 \text{ g. } Zn^{2+} \text{ ret/g. resina, para LEWATIT MP62}$$

$$Q_{Zn^{2+}} = 0,0700 \text{ g. } Zn^{2+} \text{ ret/g. resina, para LEWATIT MP500}$$

Por último, los experimentos de regeneración de la resina se llevaron a cabo utilizando agua y HCl 0,1M como regenerantes consiguiéndose eluir hasta el 96% del zinc retenido en las resinas.

#### 5. Estudio comparativo entre técnicas estudiadas

En el estudio realizado se ha visto que el proceso de extracción líquido – líquido utilizando como extractante D2HEPA/TBP es adecuado para extraer selectivamente el zinc en porcentajes superiores al 90% de una disolución mezcla de cloruro de zinc y cloruro de hierro (II).

Sin embargo, no se ha encontrado ningún reextractante que sea capaz de reextraer el 100% de zinc de la fase orgánica. Como reextractantes se han utilizado agua, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico en diferentes concentraciones y relaciones fase orgánica - fase acuosa.

Para que esta técnica fuera viable habría que pensar en un reextractante que fuera adecuado para reextraer el zinc de la fase orgánica regenerándola para su posterior uso en nuevas extracciones.

En cuanto al proceso de electrowinning se ha visto que es posible separar el zinc del hierro en una disolución sintética en unas condiciones definidas de pH y concentración de dichos iones, dejando una concentración residual de zinc en disolución de 4,9 g/l. Por el contrario, en una disolución procedente de un baño agotado real no se ha podido llevar a cabo la separación de metales por lo que habría que pensar en modificar el medio para que este método de separación fuera viable.

Por ello, el método propuesto para la obtención del coagulante cloruro férrico a partir de un baño de decapado agotado de ácido clorhídrico que contienen aproximadamente

concentraciones de hierro(II) y zinc(II) de 100 g/l y 50 g/l, respectivamente, es el que se esquematiza en la figura 7.

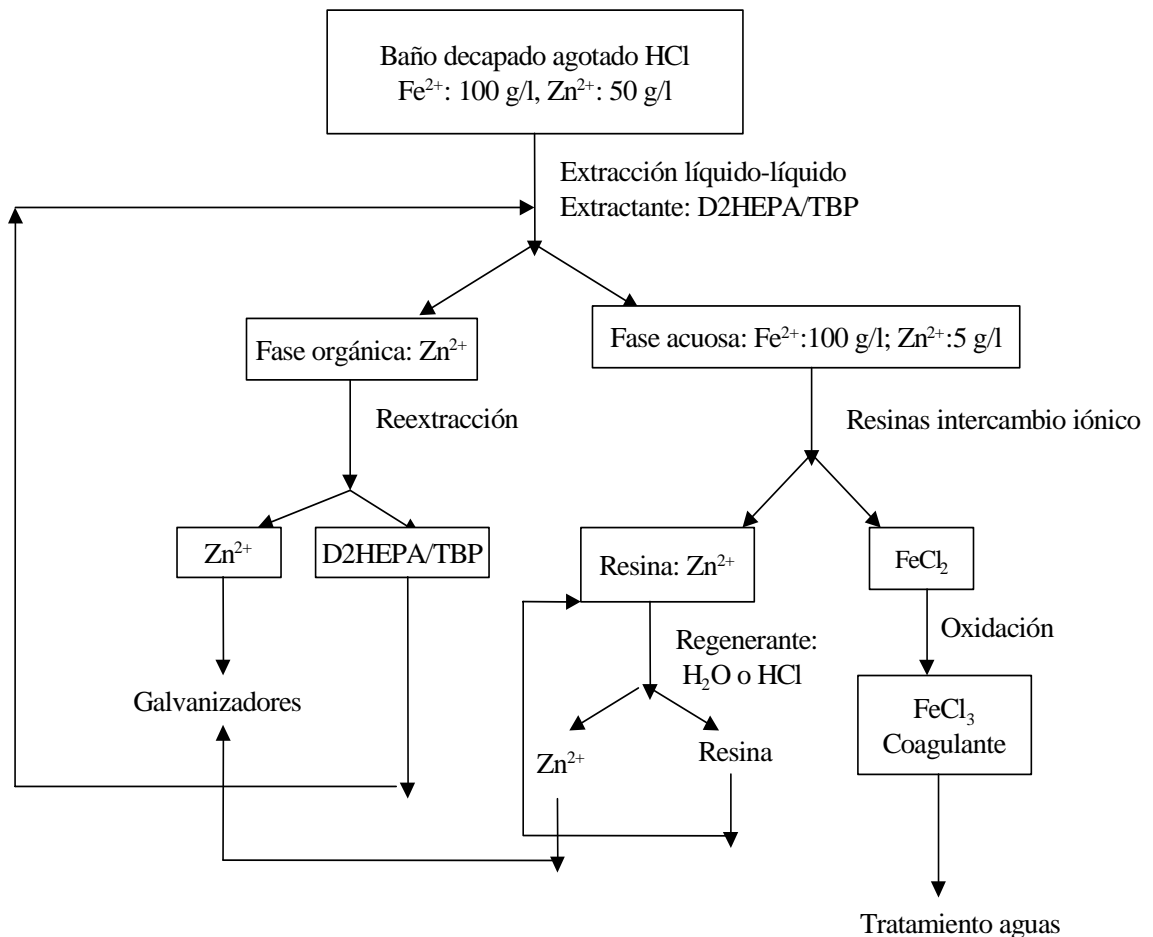


Figura 7.- Esquema del método propuesto para la obtención del coagulante cloruro férrico a partir de un baño de decapado agotado de ácido clorhídrico utilizando las técnicas extracción líquido - líquido/resinas de intercambio iónico.

## 6. Conclusiones

La revalorización de los baños residuales de decapado que contienen aproximadamente concentraciones de hierro(II) y zinc(II) de 100 g/l y 50 g/l respectivamente es posible utilizando la técnica de extracción líquido - líquido y como técnica de afino resinas de

20. Yolanda Belaustegi, Rosa Marquínez, Raquel Murillo, Beatriz Valle, Nicomedes Gómez, Peru Sasia, José Ramón Ochoa Gómez
- 

intercambio iónico, ya que permiten eliminar el zinc de la disolución agotada y obtener una disolución de cloruro ferroso que es oxidada a cloruro férrico para su posterior utilización como coagulante en el tratamiento de aguas. No obstante, sería necesario profundizar en el estudio sobre la obtención de un reextractante que fuera capaz de reextraer el zinc de la fase orgánica con el fin de poder reutilizar dicha fase para llevar a cabo nuevas extracciones.

Los resultados obtenidos a escala de laboratorio demuestran que el proceso puede ser muy interesante desde un punto de vista industrial.

Por otra parte, el impacto ambiental del proceso es mínimo ya que a partir de un residuo tóxico y peligroso tan abundante en las empresas, se obtienen materias primas que se utilizan como coagulantes en el tratamiento de aguas residuales.

## **7. Bibliografía**

Aouad F., Lindheimer A. and Gavach C., (1997), *Journal of Membrane Science*, 123, pp. 207-223.

Gilayman J. and Farkas G., (1980), "Galvanotecnia. Técnicas y procedimientos", Ed. Cedel, Gerona.

Gremm, W., (1986), Patente US 4.591.489.

Klischenko R., Kornilovich B. Chebotaryova R. and Linkov V., (1999), *Desalination*, 126, pp. 159-162.

Shishen M. A., Höll W. H. And Eberle S. H., (1989); *Water Treatment*, 4, 289.

Steward J. M. And Chan G., (1992), Patente US 5.128.047

Tunley T. H., Kohler P., (1976), *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 423-427.

Valcárcel M. y López J.M., (1989); "Métodos de separación", Reverté, Barcelona, (1989).

Viceconsejería de Medio Ambiente, Gobierno Vasco, (1993), "Evaluación de los Residuos Industriales de la Comunidad Autónoma del País Vasco".

Walton H.F. and Rocklin R.D., (1990); "Ion exchange in Analytical Chemistry", p.31, Boca Raton.

Wayne H. Smith and Trudi Foreman, (1997), *Separation science and technology*, 32(1-4), pp. 669-679.