

Resumen

Actualmente, el 43% de la producción mundial de zinc se destina al proceso de galvanizado por inmersión en caliente. Previamente a la introducción de las piezas en el baño de zinc fundido, éstas necesitan una serie de tratamientos superficiales. Entre estos tratamientos cabe destacar la etapa de decapado, que consiste en la inmersión de las piezas en un baño de ácido clorhídrico para eliminar de su superficie cáscaras y restos de óxido, como la etapa más contaminante del proceso de galvanizado, ya que los baños agotados de decapado contienen elevadas concentraciones de $ZnCl_2$ y $FeCl_2$ en HCl. En la presente Tesis Doctoral se realiza un estudio en profundidad de la recuperación electroquímica del zinc, presentándola como una alternativa limpia y eficaz en la que se pretende recuperar el componente de mayor valor añadido, en su estado metálico, que podría ser directamente reintroducido en el proceso de galvanizado de zinc por inmersión en caliente.

Previamente al uso de la electrólisis como tratamiento de los baños agotados de decapado se realizó un estudio electroquímico de la disolución mediante la técnica de la voltametría cíclica. Este estudio determinó que el zinc se deposita en masa a partir de -1V, situándose su pico de reducción próximo a los -1.5V. Del análisis de las diferentes voltametrías cíclicas realizadas se dedujo que la deposición del zinc es un proceso irreversible, controlado tanto por la transferencia de materia como por la transferencia de carga, y transcurre mediante la formación de una película de hidróxidos de zinc sobre la superficie del electrodo gracias a aumentos locales del pH promovidos por la HER. También se determinó que el zinc y el hierro se depositan siguiendo un proceso de co-deposición anómala que permite que el zinc se deposite preferentemente al hierro sobre la superficie del electrodo, pues la película de $Zn(OH)_2$ inhibe la deposición del hierro. No obstante, la estabilidad de la película de $Zn(OH)_2$ depende, en gran medida, de la relación existente entre las concentraciones de Zn y Fe, del pH y de la intensidad aplicada.

A partir del estudio electroquímico se determinaron los potenciales e intensidades a aplicar en el reactor electroquímico para los modos potencioestático y galvanostático de operación. Del análisis de las diferentes figuras de mérito (X , ϕ , η y E_s), se concluyó que debido a la influencia del proceso HER (reacción de evolución del hidrógeno), el modo potencioestático perdía la selectividad característica de este modo de operación. Así mismo, se determinó que el cloro gas generado en el ánodo ataca a los depósitos de zinc provocando su redisolución y que la presencia de hierro favorece dicha redisolución del zinc y también disminuye el rendimiento eléctrico del proceso. Por otra parte, la co-deposición del zinc y el hierro se detectó una vez la conversión del zinc sobrepasó el 50% y cuando el pH era mayor o igual a 2.

Debido al efecto negativo de la presencia de cloro en las cercanías del cátodo, se decidió usar un reactor electroquímico de membranas que actuaran como separador de ambos compartimentos. El uso de una MIA (membrana de intercambio aniónico) evitó el fenómeno de redisolución del zinc, mejorando los resultados obtenidos respecto a los experimentos realizados en ausencia de separador. No obstante, esta membrana no solucionó el problema de la co-deposición del hierro. Para evitar este fenómeno se decidió cambiar la membrana y se pasó a utilizar una MIC (membrana de intercambio catiónico). Gracias a esta nueva configuración se consiguió evitar la co-deposición del hierro aunque empeoraron los resultados del proceso debido a la ausencia de zinc en la cámara catódica

durante los primeros instantes de la electrólisis. Añadir zinc en la cámara catódica en los experimentos con la MIC permitió la obtención de resultados similares a los obtenidos con la MIA. De los estudios realizados sobre el reactor con la MIC en presencia de zinc en la cámara catódica, se desprende que elevadas intensidades favorecen los resultados obtenidos para la recuperación del zinc pero permiten la co-deposición del hierro. Además, de las curvas de polarización de la membrana se determinó que trabajar con intensidades superiores a la límite provoca el ensuciamiento de la misma. No obstante, se encontraron combinaciones de intensidad aplicada y concentración inicial de zinc en la cámara catódica que permiten la obtención de un equilibrio entre la cantidad de zinc que pasa a través de la MIC y la que se deposita sobre la superficie del cátodo, evitando además la co-deposición del hierro.