

Resum

Actualment, el 43% de la producció mundial de zinc es destina al procés de galvanitzat per immersió en calent. Abans d'introduir les peces en el bany de zinc fos, aquestes necessiten una sèrie de tractaments superficials. Entre les principals etapes d'aquests tractaments cal destacar l'etapa de decapatge de les peces, que consisteix en la immersió de les peces en un bany d'àcid clorhídric amb l'objectiu d'eliminar de la seua superfície corfes i restes d'òxid, com l'etapa més contaminant del procés de galvanitzat, ja que els banys esgotats de decapatge contenen elevades concentracions de $ZnCl_2$ i $FeCl_2$ en HCl. En aquesta Tesis Doctoral es realitza un estudi en profunditat de recuperació electroquímica del zinc, on es presenta aquesta tècnica com una alternativa neta i eficaç que pretén recuperar el component de major valor afegit, en el seu estat metàl·lic perquè pugui ser directament reintroduït en el procés de galvanitzat de zinc per immersió en calent.

Prèviament a l'ús de l'electròlisi com a tractament dels banys esgotats de decapatge es va realitzar un estudi electroquímic de la dissolució mitjançant la tècnica de la voltametria cíclica. Aquest estudi va determinar que el zinc es diposita en massa a partir de $-1V$, mentre el seu pic de reducció es situa proper als $-1.5V$. De l'anàlisi de les diferents voltametries cícliques realitzades es va deduir que la deposició del zinc és un procés irreversible, controlat tant per la transferència de matèria com per la transferència de càrrega, i transcorre mitjançant la formació d'una pel·lícula d'hidròxids de zinc sobre la superfície de l'elèctrode. També es va determinar que el zinc i el ferro es dipositen amb un mecanisme de co-deposició anòmala que permet la deposició preferencial del zinc sobre el ferro, ja que la pel·lícula de $Zn(OH)_2$ inhibeix la deposició del ferro. No obstant, l'estabilitat de la pel·lícula de $Zn(OH)_2$ depèn, en gran mesura, de la relació existent en la dissolució entre les concentracions de Zn i Fe, del pH i de la intensitat aplicada.

A partir de l'estudi electroquímic es varen determinar els potencials i intensitats en aplicar al reactor electroquímic per als modes potencioestàtic i galvanostàtic d'operació. De l'anàlisi de les diferents figures de mèrit (χ , ϕ , η y E_s), es va concloure que com a conseqüència de la influència del procés HER (reacció d'evolució de l'hidrogen), el mode potencioestàtic perdia la selectivitat característica d'aquest mode d'operació. Així doncs, es va determinar que el

clor gas generat a l'ànode ataca els dipòsits de zinc, fet que provoca la seua redissolució i que la presència de ferro afavoreix aquest fenomen i també disminueix el rendiment elèctric del procés. Per una altra banda, la co-deposició del zinc i el ferro es detectà un cop la conversió del zinc va sobrepassar el 50% i el pH era major o igual a 2.

Com a conseqüència de l'efecte negatiu de la presència de clor prop del càtode, es va decidir usar un reactor electroquímic de membranes que actuarien com a separadors d'ambdós compartiments. L'ús d'una MIA (membrana d'intercanvi aniónic) va evitar el fenomen de redissolució del zinc, de forma que es milloraren els resultats obtinguts respecte dels experiments realitzats en absència de separador. No obstant això, aquesta membrana no va solucionar el problema de la co-deposició del ferro. Per evitar aquest fenomen es va decidir canviar membrana i es va emprar una MIC (membrana d'intercanvi catiónic). Gràcies a aquesta configuració es van aconseguir evitar la co-deposició del ferro encara que empitjoraren els resultats del procés degut a l'absència de zinc en la càmera catòdica en els primers instants de l'electròlisi. Afegir zinc a la cambra catòdica als experiments amb la MIC van permetre l'obtenció de resultats semblants als obtinguts amb la MIA. Dels estudis realitzats sobre el reactor amb la MIC es va desprendre que elevades intensitats afavorien els resultats obtinguts per a la recuperació del zinc però permetien la co-deposició del ferro. A més, de les corbes de polarització de la membrana es va determinar que treballar amb intensitats superiors a la límit provoca l'embrutiment d'aquesta. No obstant això, es varen trobar combinacions d'intensitat aplicada i concentració inicial de zinc al compartiment catòdic que permeten l'obtenció d'un equilibri entre el zinc que atravesava la MIC i la quantitat de zinc que es diposita sobre la superfície de l'elèctrode, amb el que, a més a més, es va evitar la co-deposició de ferro.