



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

“PROPUESTA DE ALTERNATIVAS PARA EL MANEJO SUSTENTABLE DE LOS BAÑOS DE DECAPADO EN LA GALVANIZACIÓN DEL ACERO”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:
RIVERA MÁRQUEZ DIEGO

ASESOR:
ING. JUAN MANUEL MOREYRA MERCADO



CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2016

T-053-16

Ciudad de México, 25 de abril del 2016.

Al C. Pasante:
DIEGO RIVERA MÁRQUEZ

Boleta:
2007320562

Carrera:
IQI

Generación:
2007-2011

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Ing. Juan Manuel Moreyra Mercado**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Propuesta de alternativas para el manejo sustentable de los baños de decapado en la galvanización del acero".

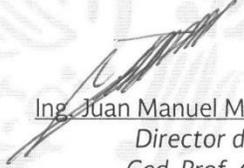
Resumen.

Introducción.

- I.- Situación actual del galvanizado por inmersión.
 - II.- Fundamentos del galvanizado por inmersión.
 - III.- Tipos de residuos/subproductos y emisiones generadas en procesos de galvanizado en caliente.
 - IV.- Prolongación de los baños de decapado, utilizados en la galvanización del acero por difusión-dialísis.
 - V.- Producción de fertilizante como alternativa.
- Conclusiones.
Bibliografía.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. Martha Elena García Ruiz
Presidente de la Academia de
Ingeniería Ambiental.


Ing. Juan Manuel Moreyra Mercado
Director de Tesis
Ced. Prof. 662619


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

T-053-16

Ciudad de México, a 7 de junio de 2016

Al C. Pasante:
DIEGO RIVERA MÁRQUEZ
PRESENTE

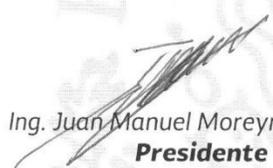
Boleta: **2007320562** Carrera: **IQI** Generación: **2007-2011**

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Propuesta de alternativas para el manejo sustentable de los baños de decapado en la galvanización del acero”.

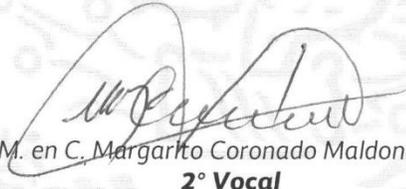
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO


Ing. Juan Manuel Moreyra Mercado
Presidente


M. en C. Martha Elena García Ruiz
Secretaria


M. en C. Saúl Cardoso Sánchez
1er. Vocal


M. en C. Margarito Coronado Maldonado
2º Vocal


M. en A. Edgar Omar Huérfano Lara
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
CRG/rcr

AGRADECIMIENTOS

Está Tesis, la cual me permite concluir por completo mis estudios de Nivel Superior y Titularme como Ingeniero Químico Industrial del IPN (ESIQIE), está dedicado a mis padres:

ROBERTO RIVERA GONZÁLEZ & CECILIA MÁRQUEZ LUJANO

Los cuáles me apoyaron e impulsaron para estudiar y concluir esta hermosa profesión.

Y aunque la vida no ha sido sencilla y posiblemente jamás lo sea, debido a los problemas del día a día, estoy seguro que lograremos superar todos y cada uno de ellos, gracias a sus ejemplos y a sus enseñanzas.

Agradezco a mis Profesores por el empeño que le ponen diariamente a su trabajo, ya que sin saberlo contribuyeron de una manera excepcional a mi desarrollo académico, siendo ellos, fuente de inagotable sabiduría.

Agradezco también a mis compañeros que en cierta forma fueron un estímulo para seguir adelante, utilizando algunas veces la desmotivación, con la intención oculta de ver las cosas como un reto, buscando siempre la superación.

Y, por último, me gustaría agradecerle a una persona que, aunque ya no está conmigo, me apoyo incondicionalmente desde la preparatoria e inicios de la carrera y aunque jamás lo sepa, quedare siempre en deuda con ella.

LBC

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. SITUACIÓN ACTUAL DEL GALVANIZADO POR INMERSIÓN

1.1 Técnicas de protección a base de cinc	1
1.2 Propiedades del recubrimiento en función de la técnica utilizada	2
1.3 Distribución del consumo de cinc para las diferentes técnicas de galvanizado	3
1.4 Residuos/subproductos generados en las empresas de galvanizado por inmersión	4
1.5 Medidas de minimización y valorización para residuos/subproductos generados	5

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL GALVANIZADO POR INMERSIÓN

2.1 Poder anticorrosivo del cinc	8
2.2 Procesos metalúrgicos durante el galvanizado por inmersión	9
2.3 Técnicas de galvanizado por inmersión	12
2.3.1 Técnicas discontinuas	12
2.3.2 Técnicas continuas	12
2.4 Galvanizado de piezas	13
2.4.1 Desengrase	13
2.4.1.1 Desengrase ácido	14
2.4.1.2 Desengrase alcalino	16
2.4.1.3 Desengrase decapante	17
2.4.1.4 Lavado	17
2.4.2 Decapado	17
2.4.2.1 Decapado de piezas de acero	17
2.4.2.2 Desgalvanizado	21
2.4.2.3 Lavado	21
2.4.3 Mordentado	22
2.4.4 Secado	24
2.4.5 Galvanizado	24
2.4.6 Enfriamiento	26
2.4.7 Resumen de la secuencia de operación óptima	27

CAPÍTULO 3. TIPOS DE RESIDUOS/SUBPRODUCTOS Y EMISIONES GENERADAS EN PROCESOS DE GALVANIZADO EN CALIENTE

3.1 Residuos/subproductos que contienen aceites procedentes del desengrase	28
3.1.1 Baños de desengrase que contienen aceites y grasas	28
3.1.2 Lodos y concentrados que contienen aceites y grasas	28
3.2 Baños de decapado agotados	29
3.3 Residuos/subproductos procedentes del mordentado	30
3.3.1 Baños de mordentado agotados	30
3.3.2 Lodo de hidróxido de hierro	30
3.4 Residuos/subproductos procedentes del galvanizado	30

3.4.1 Matas de cinc	30
3.4.2 Cenizas de cinc	31
3.4.3 Salpicaduras de cinc	31
3.5 Emisiones y residuos/subproductos procedentes de la depuración del aire de salida	32
3.5.1 Emisiones en forma de polvo de la instalación de galvanizado	32
3.5.2 Otras emisiones	32

CAPÍTULO 4. PROLONGACIÓN DE LOS BAÑOS DE DECAPADO, UTILIZADOS EN LA GALVANIZACIÓN DEL ACERO POR DIFUSIÓN-DIÁLISIS

4.1 Bases para el proyecto	33
4.1.1 Dimensiones del tanque de decapado	33
4.1.2 Preparación de un baño de decapado	33
4.1.3 Antivapor	34
4.1.4 Ventajas que se obtienen al emplear el antivapor	34
4.1.5 Agente inhibidor	34
4.1.6 Ventajas que se obtienen al emplear el agente inhibidor	34
4.1.7 Condiciones del proceso comercial de decapado	35
4.2 Metodología	36
4.2.1 Descripción del equipo	36
4.2.2 Descripción del proceso de separación	37

CAPÍTULO 5. PRODUCCIÓN DE FERTILIZANTE COMO ALTERNATIVA

5.1 Formas de redirigir el proyecto	39
5.1.1 Fertilizantes	39
5.1.2 Clasificación de los nutrientes	40
5.1.3 Síntomas de deficiencia o excesos	41
5.1.4 Impacto de la salinidad en el crecimiento del cultivo	41
5.1.5 Corregir las carencias de nutrientes provocadas por el pH del suelo, sustrato y agua de riego, evitando la clorosis férrica	42
5.1.6 Riesgos de los fertilizantes	45
5.1.7 Producción de fertilizantes	46
5.2 Producción de sulfato ferroso heptahidratado	46
5.2.1 Síntesis del sulfato ferroso	47
5.2.2 Descripción del proceso	48
5.2.3 Empaque y almacenamiento	48
5.2.4 Seguridad y manejo	48
5.2.5 Descripción de los equipos	49
5.2.6 Configuración del reactor	49
5.3 Reacciones químicas generadas desde la galvanización por inmersión en caliente hasta la producción del sulfato ferroso heptahidratado	50
5.4 Estudio cuantitativo de los reactivos que se introducirán al reactor, según su estequiometría y determinación del reactivo limitante	51

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

RESUMEN

El acero es hasta el momento el metal más comúnmente empleado en el mundo. Satisface la mayor parte de las demandas provenientes de las principales industrias en términos de calidades técnicas y económicas. Sin embargo, existen una serie de limitaciones. Así, los aceros comunes no son muy resistentes a la corrosión. Las estructuras de acero no protegidas aparecerán cubiertas de óxido en días, e incluso horas después de su exposición a la humedad.

Generalmente, la función de las estructuras de acero es la de soporte de la carga, por lo que una exposición prolongada al medio ambiente sin la protección adecuada puede dar lugar a daños en la integridad de la estructura con el consiguiente costo de reparación y/o sustitución.

El galvanizado es uno de los métodos que se utilizan para mejorar la resistencia a la corrosión del acero (y de las aleaciones de hierro) mediante un pequeño recubrimiento sobre la superficie. Este tipo de solución es efectiva en un amplio rango de ambientes corrosivos.

Se utiliza casi exclusivamente para describir la formación de un recubrimiento de cinc sobre piezas de acero o de hierro, sumergiéndolas en un baño de cinc fundido. El galvanizado ha alcanzado en el campo de la protección del acero contra la corrosión una importancia especial, al garantizar una protección a largo plazo, con necesidades muy reducidas de mantenimiento.

Desgraciadamente y como la mayoría de los procesos industriales, el problema surge con los residuos y subproductos generados al término de la galvanización. Produciendo grandes cantidades que van en aumento de forma continua, pues la producción no se detiene.

Contaminando principalmente las aguas, ya que allí son vertidos la mayoría de estos residuos. Y en menor proporción suelos y aire. Además de pagar para confinar y llevarse los mismos.

Por lo que se propuso sacarles provecho a estos residuos, cuidando el medio ambiente y generando ganancias adicionales al proceso de galvanizado, minimizando los insumos que a la larga terminarían como residuos, ya que se pretende regenerarlos y con ello alargar su vida útil.

O bien, reutilizándolos para elaborar un producto químico, otorgándole valor y usándolo para proporcionar nutrientes al suelo, plantas y vegetales a través de un fertilizante. Sin mencionar que tiene más aplicaciones en diferentes ámbitos.

En el primer caso, el cual trata de minimizar los residuos, se pretende regenerar ácido clorhídrico por medio de una técnica conocida como difusión-dialísis, esta técnica utiliza un dializador que internamente posee membranas poliméricas y las cuales regenerarán el ácido por medio de una transferencia de iones.

Mientras que, para la producción de fertilizante, se utiliza en su totalidad el ácido gastado el cual ya no sirve para continuar decapando. Sin embargo, para producirlo será necesario invertir en equipos los cuales tendrán que ser instalados posteriores al proceso de galvanizado habitual.

Aunque si se consigue el objetivo, la inversión será recuperada en poco tiempo, convirtiéndose en ganancias y adoptando una nueva actividad.

INTRODUCCIÓN

El galvanizado en caliente por inmersión es un proceso de recubrimiento que se utiliza para proteger las superficies metálicas de la corrosión. Este tratamiento consiste en la inmersión de piezas de acero o fundición en un baño de cinc fundido. Produciendo mediante un ataque químico una serie de capas de aleaciones cinc-hierro (Zn-Fe) de gran adherencia con la superficie.

Para que las piezas puedan ser galvanizadas, es necesario que éstas tengan una superficie brillante además de unas propiedades específicas antes de su inmersión en el baño de cinc fundido. Sin embargo, generalmente las superficies presentan óxido, cascarilla, aceites y grasas procedentes de fases de tratamiento anteriores. Para conseguir dicha superficie son necesarios una serie de tratamientos previos al galvanizado.

En cada uno de los tratamientos previos a la galvanización se generan una serie de residuos y subproductos, generando problemas al momento de eliminar los baños de decapado agotados, los baños de desengrase agotados, y en menor medida, de los lodos de hidróxido de hierro y los polvos de los filtros de captación de humos.

El decapado, subproceso del galvanizado, genera la mayor parte de los residuos del proceso, considerados como peligrosos por su alto contenido de ácidos y metales en disolución o en forma de precipitado.

Para la minimización de los residuos del decapado, esta investigación se desarrolló en tres partes esenciales:

El uso de la difusión-diálisis (DD) en continuo, para recuperar el ácido del proceso de decapado en forma continua mejorando la calidad de los procesos por lotes; el empleo de neutralización/sedimentación para el tratamiento de la corriente de desecho de la DD y la introducción del agua recuperada al sistema decapado-difusión-diálisis (DDD); finalmente se utilizan equipos separados para realizar las operaciones de neutralización y sedimentación, para posteriormente integrarlos al sistema DDD de manera continua.

Sin embargo, a pesar de estar regenerando ácido clorhídrico de manera continua y manteniéndolo a concentración constante, los residuos generados, aunque ya de forma mínima se tendrán que erradicar para lograr la sustentabilidad global del proceso.

Para ello, se propuso sacarle provecho a los lodos que se acumularon en el fondo del tanque sedimentador al cumplir su tiempo de residencia, transformándolo en fertilizante. La problemática surge con la cantidad de residuos generados.

Pues a pesar de utilizar los lodos que sedimentaron en el fondo del tanque de manera continua, la cantidad de producto resultaría muy pequeña y nada atractiva para realizar un proceso adicional al galvanizado.

Por otra parte, se propone una segunda alternativa, la cual consiste en omitir lo antes implementado, y quitar del sistema el dializador, trabajando sólo con el tanque neutralizador y el tanque sedimentador. De esta manera, cuando el ácido llegue al final de su vida útil puede ser aprovechado por completo para la elaboración de un fertilizante.

CAPÍTULO 1. SITUACIÓN ACTUAL DEL GALVANIZADO POR INMERSIÓN

El consumo total de cinc a nivel mundial, tal y como queda reflejado en la figura 1.1, ha tenido un aumento continuo en los últimos años. La causa fundamental es el constante incremento en el empleo de material galvanizado.

La producción mundial de cinc en el 2008 se estima en más de 11.6 millones de toneladas, casi el triple que en 1962 y el doble que en 1995. El aumento de la producción mundial de cinc desde el año 2002 es de 26%.

La producción de cinc es seguida por la demanda, aunque los precios se han triplicado.

Hoy, los precios han vuelto a niveles de 2002, pero no la producción.

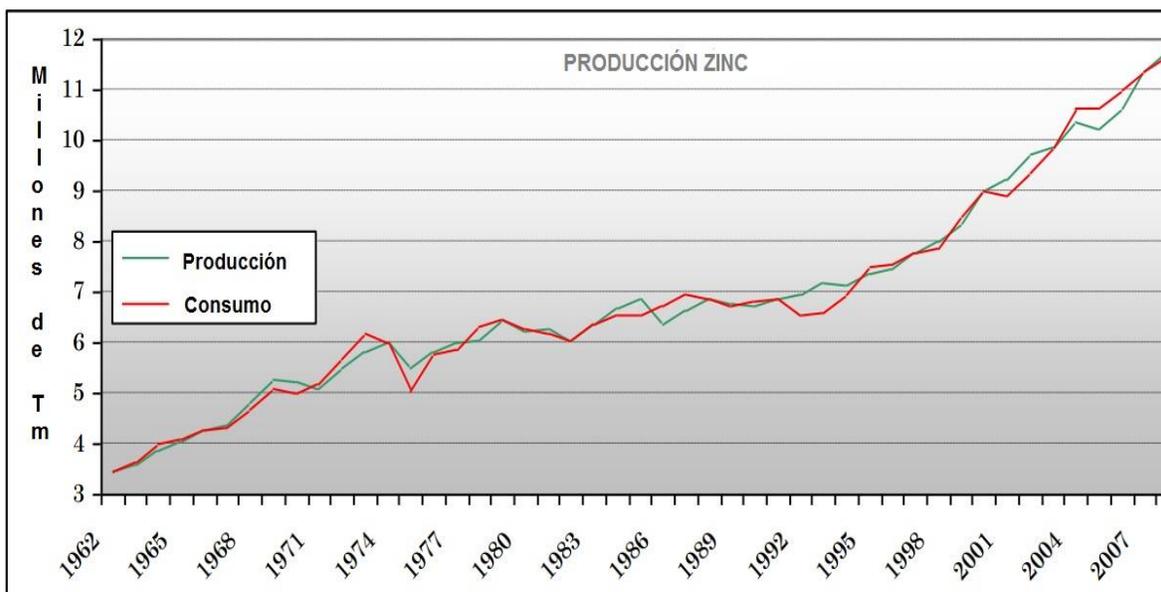


Figura 1.1: Producción y consumo total de cinc a nivel mundial en millones de toneladas métricas (Zinc Precios y producción, 2009)

Siendo China el mayor productor, con más de una cuarta parte de la producción mundial de cinc y el principal consumidor con casi un tercio de la producción mundial.

El consumo de cinc en China se ha triplicado desde el año 2000. China consume más cinc que los EE.UU., Japón, India, Alemania, Italia y Bélgica juntos. China ocupa el primer lugar en producción, consumo y refinación de cinc.

El cinc se utiliza principalmente para galvanizar el hierro y el acero (70% del consumo mundial) que se produce, utilizando dos procesos: el galvanizado por inmersión en caliente o la electrólisis.

1.1 Técnicas de protección a base de cinc

En función de las características que deba presentar la protección anticorrosiva, se aplican diferentes técnicas:

- **Galvanizado por inmersión en caliente.** Las piezas a tratar se sumergen, habiendo limpiado previamente su superficie, en un baño de cinc fundido que suele estar a una temperatura de 445°C - 460°C. El cinc reacciona con el hierro o el acero para formar una serie de capas de aleación sobre la superficie, dependiendo su extensión, del tipo de acero y de los aditivos del baño de cinc. La capa más externa suele ser cinc dúctil no aleado. Además, el cinc se une metalúrgicamente al metal base para formar un recubrimiento protector que posee una excelente resistencia a la corrosión.

- **Galvanizado o cincado electrolítico.** Esta técnica consiste en depositar sobre la pieza una capa de cinc mediante corriente continua a partir de una solución salina que contiene cinc. El proceso se utiliza para proteger piezas más pequeñas, cuando requieren un acabado más uniforme que el que provee el galvanizado.

- **Sherardización.** Las piezas preparadas de hierro o acero se calientan con una mezcla de polvo de cinc y arena en tambores rotatorios a temperatura por debajo del punto de fusión del cinc (380°C - 400°C), hasta que el cinc forma un recubrimiento cerrado sobre la superficie de la pieza. El recubrimiento es muy uniforme. El proceso, que da a las piezas un recubrimiento mate-gris, se utiliza principalmente para piezas pequeñas, debido a la dificultad de calentamiento de grandes piezas de forma uniforme.

- **Recubrimientos con polvo de cinc.** En esta clase de recubrimiento se emplea un polvo de cinc muy fino que se halla en suspensión en un aglutinante orgánico o inorgánico.

Las técnicas de aplicación de este tipo de revestimientos son similares a las empleadas para la aplicación de laca (p.ej. proyección, inmersión). Las capas de polvo de cinc presentan una conductividad limitada, ya que el cinc no se encuentra por toda la superficie en contacto con el material base y tampoco forma en las zonas limítrofes aleaciones de cinc-hierro.

- **Protección anticorrosiva catódica.** Un metal en estado de corrosión se disuelve anódicamente. En la protección anticorrosiva catódica se impide la corrosión haciendo del metal a proteger un cátodo, esto se consigue disponiendo un elemento de cortocircuito compuesto del material de la pieza a proteger y de una aleación metálica menos noble; estos dos materiales presentan una conexión conductora metálica. Al sumergir la pareja de materiales en un electrolito (p.ej. agua de mar), se disuelve el metal menos noble, disociándose en iones y electrones. Los iones pasan al electrolito, mientras que los electrones pasan a través de la conexión metálica a la superficie del metal más noble. La protección anticorrosiva catódica se utiliza p.ej. como protección exterior de la parte sumergida de barcos marítimos, pasarelas, muelles, rompeolas, tablestacas, puertas de esclusas, boyas y equipos submarinos para la extracción de petróleo y gas natural.

1.2 Propiedades del recubrimiento en función de la técnica utilizada

En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de las propiedades del recubrimiento en función de la técnica que se utilice.

Tabla 1.1: Propiedades del recubrimiento en función de la técnica utilizada

	Galvanizado por inmersión	Galvanizado por proyección	Galvanizado electrolítico	Sherardización	Recubrimientos con polvo de cinc
Características del recubrimiento	Formación de capa de aleación Fe-Zn recubriendo al cinc. El recubrimiento está unido al acero	Buen entrelazado mecánico, tras un adecuado pretratamiento de inyección de polvo	Buena, comparativamente al resto de recubrimientos	Buena, la difusión del recubrimiento provee de unión metalúrgica	Buena, se puede mejorar mediante inyección de polvo previa
Continuidad y uniformidad	Buena. Posibles discontinuidades a simple vista. Exceso de cinc en puntos de drenaje de la pieza y esquinas	Depende de la aptitud del operador. Recubrimiento poroso rápidamente relleno con productos de la corrosión de cinc	Uniforme, con limitaciones de acuerdo a la solubilidad del baño	Continua y muy uniforme, incluso en partes irregulares	Buena, algunos poros, recubiertos con productos de reacción
Espesor	50-125 µm para tubos 10-50 µm para láminas y filamentos 5-10 µm para piezas	Espesores variables, entre 100-150 µm. Puede llegar a superar los 500 µm	Variable, entre 2,5-5 µm. Posibilidad de espesores superiores a costa de menor rentabilidad	Variable, entre 15-30 µm	Superior a 40 µm
Conformabilidad y propiedades mecánicas	Recubrimientos convencionales aplicados a piezas, no conformables. Capa de aleación resistente a la abrasión. Rigidez a la flexión	Aplicado a piezas terminadas, no se requiere conformado. Admite soldadura, pero es preferible realizar previamente soldadura y llevar a cabo el tratamiento posteriormente	El acero galvanizado electrolíticamente tiene excelente conformabilidad y puede ser soldado mediante soldadura por punto	Es aplicada a artículos terminados. No es necesaria la conformabilidad. Excelente resistencia a la abrasión	Resistencia a la abrasión mejor que la de las pinturas convencionales

1.3 Distribución del consumo de cinc para las diferentes técnicas de galvanizado

En la Tabla 1.2 viene reflejada la distribución del consumo de cinc para las diferentes técnicas de galvanizado existentes.

Tabla 1.2: Distribución del consumo total de cinc destinado a la protección anticorrosiva entre las diferentes técnicas de aplicación en la República Federal de Alemania (1989) y en la C.A.P.V. (1990)

Técnica de galvanizado	Alemania	C.A.P.V.
	Consumo de cinc en %	Consumo de cinc en Tm/a
Galvanizado por inmersión	89	12.500
Galvanizado por proyección	3	n.d.
Cincado electrolítico	3	700
Sherardización	0,5	n.d.
Recubrimientos con polvo de cinc	4	n.d.
Protección anticorrosiva catódica	0,5	n.d.

Los datos de la C.A.P.V. proceden del Plan de Gestión de Residuos Especiales 1994-2000. (Notas: C.A.P.V.= Comunidad Autónoma del País Vasco y n.d.= no determinado)

En la presente investigación únicamente se estudiará el método de galvanizado por inmersión en caliente, por lo que no se hará mención de otros tipos de galvanizado (electrolítico, etc.)

Dentro del galvanizado en caliente (“hot-dipping”), se puede distinguir entre galvanizado de piezas, de laminados, de tubos y de alambre. En este estudio siempre se hará referencia al galvanizado de piezas.

Por lo general, el tipo de empresa que realiza este proceso suele ser de tamaño pequeño o medio, siendo normalmente talleres que trabajan por encargo.

Durante el galvanizado por inmersión el cinc fundido produce mediante un ataque químico una serie de capas de aleaciones cinc-hierro (Zn-Fe) de gran adherencia con la superficie. La capa de Zn-Fe, dura y relativamente quebradiza, sirve de protección galvánica frente a la corrosión, del metal base. Sin embargo, aún y cuando la superficie cincada se pasive rápidamente, el espesor de la capa de cinc va reduciéndose progresivamente en función de las condiciones externas.

Para que las piezas puedan ser galvanizadas, es necesario que éstas tengan una superficie brillante además de unas propiedades específicas antes de su inmersión en el baño de cinc fundido. Sin embargo, generalmente las superficies presentan óxido, cascarilla, aceites y grasas procedentes de fases de tratamiento anteriores. Para conseguir dicha superficie son necesarios una serie de tratamientos previos al galvanizado.

Primeramente, las piezas se sumergen en un baño de desengrase caliente en medio ácido o alcalino, para eliminar y limpiar las piezas de aceites y grasas.

Aunque no en todos los casos, si el desengrase es alcalino, suele existir un lavado intermedio previo a la siguiente etapa. Seguidamente, se procede a la eliminación del óxido y la cascarilla que pudieran estar adheridos a las piezas mediante baños de decapado. Por lo general, se trata de baños de ácido clorhídrico. En caso de que las piezas a galvanizar sean piezas defectuosamente galvanizadas o piezas cuyo recubrimiento de cinc deba ser renovado, se introducen también en esta etapa del proceso. Después del decapado suele existir una etapa de lavado.

La siguiente fase del proceso consiste en el tratamiento de las piezas con mordientes cuya composición fundamental son sales de cloruro de cinc y de amonio. El objetivo de esta etapa es el conseguir una mejor adherencia del recubrimiento de cinc. Es recomendable secar las piezas antes de ser galvanizadas. Posteriormente, al sumergir las piezas en el baño de cinc fundido ($T \approx 450^{\circ}\text{C}$), se produce la evaporación del mordiente que arrastran las piezas, formándose nubes de polvo que deben eliminarse mediante un sistema adecuado de captación de humos. Por último, tiene lugar el enfriamiento de las piezas, el cual puede ser al aire o sumergiéndolas en un baño estanco de agua.

1.4 Residuos/subproductos generados en las empresas de galvanizado por inmersión

En cada una de las fases descritas anteriormente se generan una serie de residuos y subproductos, quedando los más importantes recogidos en la Tabla 1.3, en la que además se indican sus componentes principales.

Tabla 1.3: Residuos/subproductos generados en las empresas de galvanizado por inmersión de piezas en caliente

Fase de proceso	Residuo/subproducto	Sustancias contenidas
Desengrase	Baños de desengrase ácidos o alcalinos	- Ácidos o álcalis - Agentes tensoactivos - Aceites/grasas, libres y emulsionadas
	Aceites y grasas separadas	- Aceites/grasas libres - Componentes de la solución de desengrase
Decapado	Baño de decapado agotado (ácido)	- Cloruros de hierro y de cinc - Ácido clorhídrico libre - Inhibidores de decapado - Aceites y grasas arrastrados - Componentes de la aleación de las piezas a galvanizar
Mordentado	Baño de mordentado agotado	- Cloruros de cinc, amonio y hierro
	Lodo de hidróxido de hierro de la regeneración del baño de mordentado	- Hidróxido de hierro - Sales de mordentado
Galvanizado	Mata, cenizas de cinc y salpicaduras de cinc	- Cinc, hierro, óxido de cinc y aluminio
Sistema de captación de humos	Polvo del filtro procedente de los humos de sales de mordentado al entrar en la cuba de galvanizado	- Cloruros de amonio, cinc y potasio - Aceites y grasas arrastrados

El agua de lavado y de enfriamiento, procedente de cubas estancas, suele utilizarse para la preparación de nuevos baños de tratamiento.

Las aguas de limpieza del área de los baños de decapado van a parar a las cubas de ácido de los baños de decapado y se eliminan por separado o junto con los baños de decapado agotados.

La mayoría de los residuos/subproductos generados pueden valorizarse interna o externamente, siempre que se adopten las medidas adecuadas.

(Nota: La mata de cinc es un residuo sólido que consiste en una aleación de cinc-hierro. La principal causa que da lugar a la formación de matas es la reacción entre la propia pieza y el cinc fundido, encontradas en el fondo de la paila de galvanizado)

1.5 Medidas de minimización y valorización para residuos/subproductos generados

En la Tabla 1.4 se recogen las posibilidades de minimización y valorización que ofrecen los residuos/subproductos generados.

El mayor problema al que se enfrentan las empresas en este ámbito es el que afecta a la eliminación de los baños de decapado agotados, los baños de desengrase agotados, y en menor medida, de los lodos de hidróxido de hierro y los polvos de los filtros de captación de humos.

Tabla 1.4: Medidas de minimización y valorización para residuos/subproductos procedentes de empresas de galvanizado de piezas por inmersión

Residuo/subproducto	Minimización	Valorización	
		Interna	Externa
Baños de desengrase agotados ácidos o alcalinos	Prolongación de la vida de los baños mediante separadores, equipos de ultrafiltración*		
Aceites y grasas separados procedentes del desengrase	Minimización de las contaminaciones con aceite y grasa		Valorización de aceite usado
Baños de decapado agotados	Empleo de inhibidores de decapado, reducción de la concentración inicial de HCl, prevención oxidación de piezas	Gestión separada de ácidos	
Baños de mordentado agotados	Regeneración interna		Tratamiento por parte del fabricante del mordiente
Lodo de hidróxidos de hierro procedentes de la regeneración del baño de mordentado	Lavado estanco previo a mordentado		
Matas de cinc	Lavado cuidadoso tras el decapado, utilización de mordientes de baja concentración, regeneración en continuo del mordentado		Metalurgia de cinc
Ceniza de cinc	Reducción de la concentración en el mordentado, secado de piezas.		Metalurgia de cinc
Salpicaduras de cinc	Secado tras el tratamiento con mordientes	Devolución al baño de cinc	Metalurgia de cinc
Polvo de los filtros de captación de gases	Reducción de la concentración en el baño de mordentado		Tratamiento por parte del fabricante del mordiente

* No utilizados hasta ahora en talleres de galvanizado en piezas

En lo que se refiere a la valorización de los baños de decapado, debe distinguirse entre los baños de decapado agotados con baja concentración en cinc y/o hierro procedentes de la gestión separada de ácidos, y los decapados agotados de mezcla, que contienen mayores cantidades de hierro y de cinc. Por gestión separada de ácidos se entiende el tratamiento de piezas de acero galvanizadas y no galvanizadas en baños de decapado separados. La gestión separada de ácidos sólo puede llevarse a cabo en aquellas empresas de galvanizado por inmersión que dispongan de suficiente espacio.

Para la valorización de los baños de decapado puros agotados de hierro y de cinc ya existen una serie de métodos de valorización (como la fabricación de floculante de hierro o la precipitación de cinc). Otros procesos para la eliminación externa del cinc que está presente en los decapados agotados de mezcla, como condición previa para la recuperación del ácido clorhídrico parecen técnicamente viables, aunque su rentabilidad resulte dudosa.

La utilización de baños de decapado agotados para la neutralización o la rotura de emulsiones tiene escaso valor añadido frente a otras opciones de recuperación térmica de los mismos.

La minimización de la generación de matas y cenizas de cinc es uno de los objetivos fundamentales de toda empresa, debido al elevado costo del cinc. Para reducir la generación de mata es fundamental minimizar el aporte de hierro al baño por un lavado estanco posterior al decapado y una regeneración en continuo del mordentado. La menor generación de cenizas depende sobre todo de un secado de piezas posterior al mordentado y a una reducción de la concentración del mismo. (Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones en el Sector de Galvanizado en Caliente)

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DEL GALVANIZADO POR INMERSIÓN

En este capítulo se describirá a detalle los conocimientos técnicos que se deben conocer en cada uno de los subprocesos previos a la galvanización por inmersión en caliente.

2.1 Poder anticorrosivo del cinc

Las principales ventajas a la hora de utilizar el cinc son su bajo punto de fusión (alrededor de 420°C) y el hecho de que el cinc es anódico respecto al acero, es decir, cuando se pone en contacto con hierro o acero en presencia de un electrolito, el cinc se corroe con preferencia frente al hierro o el acero.

El cinc y sus aleaciones tienen una excelente resistencia a la corrosión en la atmósfera. La propiedad que da al cinc esta resistencia, es su habilidad para formar una capa protectora que consiste en una mezcla de óxido de cinc, hidróxido de cinc y varias sales básicas, dependiendo de la naturaleza del medio. Cuando se han formado las capas protectoras y se ha cubierto por completo la superficie del metal, la velocidad a la que tiene lugar la corrosión se reduce considerablemente.

En aire seco, inicialmente se forma una película de óxido de cinc por influencia del Oxígeno atmosférico, que pronto se convierte en hidróxido de cinc, carbonato básico de cinc y otras sales básicas de cinc, dióxido de carbono e impurezas químicas presentes en la atmósfera. La solubilidad en agua de los óxidos y carbonatos de cinc es muy baja, por lo que la superficie de cinc continúa corroyéndose, pero muy lentamente.

Los recubrimientos galvanizados pueden proteger el acero dulce frente a la corrosión indefinidamente en ciertas atmósferas secas.

El efecto anticorrosivo y la vida útil de la pieza galvanizada dependen fundamentalmente del espesor de la capa de galvanizado. Éste se indica en μm o en g/m^2 de superficie. El factor de conversión entre el espesor de la capa (μm) y el peso por m^2 (g/m^2) es 7. Un recubrimiento de cinc con un espesor de capa de 20 μm equivale a un peso de 140 g/m^2 .

En las Tablas 2.1 y 2.2 se muestran las especificaciones de los productos galvanizados por inmersión en caliente, así como la vida esperada para dichos productos cuando se encuentran en diferentes condiciones ambientales:

Tabla 2.1: Especificaciones de los productos galvanizados por inmersión en caliente

Identificación	Tipo de pieza	Peso mínimo del recubrimiento de galvanizado
A	Piezas de acero de 5 mm de espesor y piezas de fundición de hierro	610 g/m^2
B	Piezas de acero de 2-5 mm de espesor	460 g/m^2
C	Piezas de acero de 1-2 mm de espesor	335 g/m^2
D	Piezas roscadas y otras piezas que han sido centrifugadas	305 g/m^2
E	Piezas de acero de estructuras	1.200 g/m^2

La Tabla 2.2 muestra la vida útil media en años de las capas de cinc de acero galvanizado por inmersión.

Tabla 2.2: Pérdida media de cinc anual por corrosión y vida útil anual en años de capas de cinc¹⁾

		Atmósfera rural ³⁾	Clima marítimo ³⁾	Atmósfera industrial ³⁾
Pérdida de cinc anual		13,3 g/(m ² ·a)	32,9 g/(m ² ·a)	70,7 g/(m ² ·a)
Recubrimiento de cinc ²⁾ (por un lado)		Atmósfera rural ³⁾	Clima marítimo ³⁾	Atmósfera industrial ³⁾
20 µm	120-200 g/m ²	9-15 a	4-6 a	2-3 a
40 µm	300-500 g/m ²	23-38 a	9-15 a	4-7 a
60 µm	500-800 g/m ²	38-60 a	15-24 a	7-11 a

- 1) Período durante el cual no presenta la superficie de acero más de un 5 % de óxido.
- 2) Las capas entre 120 y 200 g/m² suelen aplicarse a chapa fina galvanizada por inmersión, mientras que en el galvanizado de piezas se aplican recubrimientos de entre 300 y 800 g/m².
- 3) Las condiciones locales pueden alterar estos valores medios.

2.2 Procesos metalúrgicos durante el galvanizado por inmersión

Durante el proceso de galvanización del acero se forman en la interfase acero-cinc diferentes capas de aleación Zn-Fe, dicha formación es debida a la difusión bidireccional del cinc líquido con la superficie del acero, que conforma la estructura estratificada del recubrimiento de cinc. De esta forma queda garantizada la adherencia del recubrimiento sobre la superficie de acero.

En la figura 2.1 se observa el efecto de la estructura estratificada del recubrimiento de cinc.

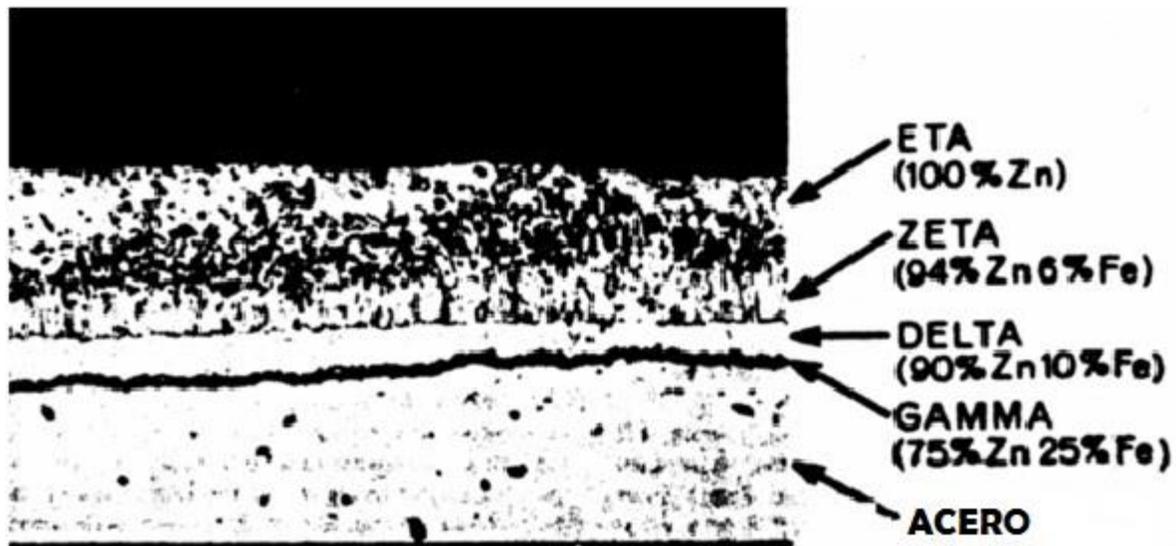


Figura 2.1: Microfotografía de un recubrimiento típico de galvanizado en caliente mostrando diferentes capas de aleación

Un adecuado pretratamiento permite que el cinc fundido reaccione químicamente con la superficie de acero de una pieza sumergida, produciendo capas de Zn-Fe de distinta composición y espesor en la interfase. Si la reacción ha sido adecuadamente controlada, en la superficie externa de la pieza habrá una capa de cinc de la misma composición que la del baño de cinc fundido.

La calidad y el espesor total de un recubrimiento depende de:

- la calidad del cinc
- la temperatura del baño de galvanizado
- tiempo de inmersión de la pieza
- velocidad de extracción de la pieza del baño de cinc

El caso extremo es la formación en el recubrimiento de capas de aleación duras de hierro-cinc con un gran contenido en hierro (matas de cinc). Este fenómeno repercute negativamente en la adherencia de la capa de cinc sobre la pieza. Asimismo, este fenómeno puede aparecer en aquellos aceros cuyos contenidos en Silicio sean muy altos (>0.3%) o muy bajos (entre 0.03% y 0.12%), por lo que, al no existir la posibilidad de controlarlo, se recomienda la utilización de aceros cuyo contenido en Silicio esté dentro de los valores límite dados anteriormente.

Tabla 2.3: Estructura de las capas de aleación de Fe-Zn sobre el acero galvanizado

Fase	Tipo de red	Contenido de Fe (% en peso)	Microdureza ¹⁾	Propiedades magnéticas	Denominación
Capa gamma	Cúbica	20-28	3750-4150	Ferromagnética	Capa de adherencia
Capa delta	Hexagonal	7-11,5	2630-3550	Paramagnética	Capa de palizada
Capa zeta	Monoclínica	6-6,2	1800-3000	Paramagnética	Capa de aleación
Capa eta	Hexagonal	0,008-0,018	470-480	Paramagnética	Capa de cinc duro

1) Microdureza: Dureza Vickers con pequeñas cargas para capas delgadas

El espesor conjunto de todas las capas de aleación de una pieza ya galvanizada está comprendido entre 50 - 150 μm , no siendo posible el controlar durante el proceso de galvanizado la dureza de cada una de las capas, por lo que en la práctica aparecen variaciones.

El cinc fundido puede contener otros metales, bien porque ya estén presentes en el cinc como impurezas, o bien que hayan sido añadidos directamente al baño como material de aleación. Las principales impurezas que pueden encontrarse, así como su influencia, son las siguientes:

Hierro

El Hierro es escasamente soluble en el cinc fundido y cualquier cantidad por encima del 0.02% producirá matas de cinc, una aleación hierro-cinc sólida que contiene 25 partes de cinc frente a una de hierro. Se afirma que un baño no saturado con hierro produce un recubrimiento con una capa "zeta" más tenue que en un baño saturado, aunque la variación es pequeña. La diferencia se debe probablemente a efectos de disolución en un baño no saturado.

En el fondo de la cuba se deposita una capa de mata de cinc. Aunque esta mata está basada en la fase zeta, su composición exacta depende de la presencia de otros elementos de aleación en el baño. Las matas de cinc deben eliminarse periódicamente del fondo del baño.

Como la solubilidad del hierro varía con la temperatura, cuanto más baja es la temperatura, se eliminará mayor cantidad de matas.

Plomo

El Plomo suele añadirse para ayudar a la eliminación de las matas de cinc. Debido al mayor peso específico del plomo, el fondo del baño se cubre totalmente con plomo líquido. De esta forma se protege el fondo del baño contra la formación de matas.

Aluminio

Suele añadirse alrededor de un 0.005% de Aluminio al baño de galvanizado, debido a que reduce considerablemente la velocidad de oxidación del cinc fundido, por lo que reduce las pérdidas de cinc. Además, el aluminio mejora la uniformidad del recubrimiento. Sin embargo, estas adiciones de aluminio deben hacerse de forma controlada ya que cantidades muy altas pueden causar dificultades en la formación del recubrimiento.

Magnesio

Se afirma que adiciones del 0.03% de Magnesio proporcionan una mayor resistencia a la corrosión del recubrimiento.

Níquel

El Níquel se añade a los baños de galvanizado para controlar la excesiva reacción de algunos aceros con el cinc fundido (particularmente aquellos con un contenido en Silicio del 0.04% - 0.12%)

Cobre

El Cobre suele encontrarse en los baños de galvanizado como impureza. En pequeñas cantidades la adición de cobre suele aumentar el crecimiento de la capa de aleación.

Cadmio

El Cadmio es un metal que se presenta como impureza en los minerales de cinc, estando presente en pequeñas cantidades en el baño de cinc, dependiendo de la pureza del cinc empleado.

La Tabla 2.4 muestra la composición típica de un baño de cinc fundido.

Tabla 2.4: Ejemplo de composición de un baño de cinc en % en peso

Metal de aleación	Porcentaje en peso
Cinc	98,9%
Plomo	1,0%
Aluminio	0,002%
Cadmio	0,02%
Otros metales (Cu)	Trazas

2.3 Técnicas de galvanizado por inmersión

Dentro del proceso de galvanizado por inmersión se distingue entre técnicas continuas y discontinuas, distinguiéndose entre ellas los siguientes tipos:

Técnicas discontinuas

- Galvanizado de piezas
- Galvanizado de tubos

Técnicas continuas

- Galvanizado de alambre
- Galvanizado de chapa

En cualquiera de las técnicas de galvanizado por inmersión es necesario realizar un tratamiento previo de las piezas para obtener una superficie metálica brillante (desengrase, decapado, mordentado). Esta es una condición necesaria para que haya una buena adherencia del recubrimiento de cinc sobre la pieza.

2.3.1 Técnicas discontinuas

Galvanizado de piezas

Es la técnica que más se utiliza y consiste en la inmersión de las piezas previamente tratadas en un baño de cinc fundido.

Galvanizado de tubos

Como en el caso anterior también es necesario el pretratamiento de las piezas antes de sumergirlas en el baño de cinc fundido. Las principales diferencias consisten en que en esta técnica existe una mayor automatización de toda la operación y en que se realiza un control del espesor del recubrimiento.

Éste se controla por la parte exterior por medio de un anillo de aire comprimido y con un chorro de vapor por la parte interior del tubo eliminando el cinc sobrante antes de que éste se solidifique.

2.3.2 Técnicas continuas

Galvanizado de alambre

El pretratamiento por el que pasan los alambres antes de entrar en el baño de cinc es el mismo que en el resto de técnicas, posteriormente tiene lugar un enfriamiento al aire o un templado con agua, para proceder por último al rebobinado.

La operación se realiza en una línea de proceso continua.

Galvanizado de chapa

Los principales factores que influyen en el proceso de galvanizado de chapa son:

Preparación de la superficie, control de la temperatura durante el recubrimiento, composición del baño y tratamientos posteriores.

Existen varios tipos de procesos, pero el más utilizado es el denominado proceso Sendzimir, el cual consiste en:

La limpieza de la superficie se lleva a cabo por oxidación con llama de los lubricantes, seguido de una reducción a unos 850°C - 950°C en un horno en atmósfera de amoníaco.

La oxidación de la superficie mediante tratamiento térmico permite la eliminación de la materia orgánica combustible de la superficie. Además, provee de una superficie con el mismo grado de oxidación, independientemente de variaciones en la limpieza de la superficie.

Durante la posterior reducción, los productos de reacción son gaseosos y la calidad de esta operación depende de dos factores, la temperatura del horno y la composición de la atmósfera reductora.

Posteriormente se enfría la chapa y, sin volver a entrar en contacto con el aire, se introduce en el baño de cinc bajo atmósfera gaseosa protectora a una temperatura de unos 500°C.

2.4 Galvanizado de piezas

Para que una pieza esté correctamente galvanizada, es necesario que la superficie del hierro o acero se limpie a fondo, hasta la obtención de una superficie brillante, de tal forma que el hierro puede reaccionar con el cinc fundido.

Por este motivo, las piezas que han de ser galvanizadas son sometidas a una serie de pretratamientos previos que por lo general consisten en: desengrase, decapado, lavado, mordentado y secado.

2.4.1 Desengrase

Normalmente es necesario realizar un tratamiento de desengrase (por lo general alcalino) para eliminar los residuos de aceites y grasas, tales como aceites de corte procedentes de procesos de fabricación anteriores (laminado en frío, embutición, mecanizado...)

No es recomendable la realización de un desengrase con disolventes ya que redistribuye el contaminante como una película fina continua de grasa sobre la pieza.

Un buen desengrase evita el arrastre de aceites y grasas a las fases de tratamiento posteriores, facilitando además la valorización de los residuos/subproductos obtenidos.

El desengrase de las superficies metálicas consiste, básicamente, en una operación de limpieza de las mismas. Tiene por objeto la eliminación de todo tipo de grasas que en general pueda presentar el metal en su superficie.

El objeto del desengrase es preparar la superficie metálica para un posterior tratamiento.

Suele ser aconsejable realizar un lavado intermedio de las piezas antes de que éstas pasen al siguiente proceso de decapado, en caso contrario, la solución de desengrase que arrastran las piezas contiene aceites y grasas y componentes del propio baño de desengrase que se incorporarían al baño posterior de decapado, acortando su vida.

Además, la aparición de restos de aceites y grasas en los baños agotados de decapado dificulta su tratamiento y disminuye las posibilidades de minimización y/o reutilización.

En caso de que el desengrase no haya sido completamente eficaz y queden restos de aceites y grasas adheridos a las piezas, éstos se eliminarán al introducirse en el baño de cinc como gases que serán captados en el sistema de captación de humos presente en esta zona.

Los baños de desengrase tienen en su composición agentes tensoactivos que emulsionan los aceites y las grasas adheridos a la superficie de la pieza.

La efectividad del baño de desengrase depende fundamentalmente de la concentración de los agentes desengrasantes, temperatura del propio baño y duración del tratamiento.

En algunos casos se utilizan desengrases decapantes, baños en los que se realiza simultáneamente el desengrase y el decapado. Sin embargo, este tipo de baños aumentan la carga orgánica del propio baño cuando está agotado, dificultándose su valorización.

2.4.1.1 Desengrase ácido

Los baños de desengrase ácidos se componen de ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico y/o o-fosfórico, solubilizantes y agentes anticorrosivos.

Este tipo de baños forman emulsiones de aceite estables, por lo que no es posible la separación de aceites y grasas para su eliminación periódica del baño.

De la misma forma, tampoco son adecuadas las instalaciones de ultrafiltración, ya que los agentes tensoactivos empleados en este caso, debido a su tamaño molecular, se separan junto con los aceites y grasas emulsionados, disminuyendo bastante la calidad del baño, siendo necesario la adición de estos tensoactivos, por lo que la instalación no sería rentable.

Es recomendable realizar un lavado tras el desengrase ácido, ya que de esta forma se minimiza el arrastre de sustancias orgánicas al siguiente baño de decapado.

La temperatura de trabajo de los baños de desengrase de este tipo suele ser relativamente baja, entre 20 y 40°C.



Figura 2.2: Piezas metálicas antes de sumergirlas al desengrasante ácido (Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA)



Figura 2.3: Piezas metálicas inmersas en el desengrasante (Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA)

2.4.1.2 Desengrase alcalino

El proceso de desengrase más común y efectivo utilizado en el galvanizado es una solución alcalina a temperatura. Se distingue entre los desengrases alcalinos de alta temperatura (alrededor de 85°C) y los de baja temperatura (a partir de 40°C).

La composición básica de los baños de desengrase es el hidróxido sódico al que suelen añadirse otras sustancias con propiedades alcalinas como carbonato sódico, silicatos sódicos, fosfatos alcalinos, bórax, etc. Asimismo, se añaden agentes tensoactivos específicos (jabones), emulsionantes y dispersantes que facilitan la limpieza.

Este tipo de baños es más eficaz que el anterior, pero en este caso es necesaria la existencia de una etapa de lavado intermedia previa al proceso de decapado, para evitar la neutralización paulatina del baño de decapado debido al arrastre de solución del desengrase.

Los sistemas de desengrase alcalinos pueden ajustarse para que se formen emulsiones menos estables. De esta forma, sería posible la separación de los aceites y grasas, mediante dispositivos especiales, prolongándose la vida del baño. Además, en este caso sí sería factible la utilización de instalaciones de ultrafiltración.



Figura 2.4: Apariencia de una solución alcalina que actúa como desengrasante (Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA)

2.4.1.3 Desengrase decapante

La utilización de este tipo de baños está restringida a aquellos casos en los que las piezas a galvanizar tengan pequeñas cantidades de aceites y grasas adheridas a su superficie. En este caso se añaden al propio baño de decapado sustancias desengrasantes, teniendo lugar ambos procesos de forma simultánea. Su utilización suele ser problemática, tanto en lo que respecta a su eficacia, como a la hora de valorizar los baños, debido a la presencia de aceites y grasas emulsionados.

Al ser menor el poder de desengrase, pueden aparecer los aceites y grasas incluso en la fase de galvanizado, en donde por efecto de las altas temperaturas serán captados por los sistemas de aspiración de humos, no siendo recomendable la aparición de compuestos orgánicos en este tipo de sistemas.

2.4.1.4 Lavado

Después del desengrase se recomienda una etapa de lavado estanco, sobre todo si el mismo es de carácter alcalino.

2.4.2 Decapado

El decapado es el método mediante el cual se elimina el óxido y la cascarilla de la superficie de la pieza y requiere la utilización de soluciones ácidas. El objetivo de este proceso es la eliminación de la cascarilla sin que se llegue a atacar la superficie del acero. Para ello es necesaria la adición de inhibidores para que no haya prácticamente ataque al metal base. Los factores más importantes que influyen a la hora de mantener el baño de decapado son: concentración de ácido, temperatura del baño y la duración del tratamiento.

2.4.2.1 Decapado de piezas de acero

En los procesos de galvanizado se utilizan fundamentalmente como ácidos de decapado el ácido clorhídrico (HCl) y en mucha menor proporción el ácido sulfúrico (H₂SO₄).

La concentración del baño de decapado es de un 14% - 16% en peso en caso de utilizar ácido clorhídrico y de un 10% - 14% en peso para el ácido sulfúrico, siendo la temperatura de trabajo de 60°C - 80°C.

La actividad del baño de decapado va disminuyendo al aumentar su concentración en hierro, por lo que es necesario realizar adiciones periódicas de ácido para mantenerla. Asimismo, será necesario reponer las pérdidas producidas tanto por evaporación como por arrastre de las piezas, compensándose estas pérdidas mediante la adición de agua.

Este sistema puede mantenerse así hasta que se alcanza el límite de solubilidad del cloruro ferroso (FeCl₂) en el propio ácido clorhídrico, por lo que una vez que se ha llegado a este límite ya no será posible seguir decapando.

Igualmente, si el contenido de hierro de la solución de decapado es superior a los 140 - 150 g/L, el baño de decapado estará agotado, siendo necesaria su renovación.



Figura 2.5: Decapado de una pieza metálica en solución de ácido clorhídrico (Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA)

Por otro lado, tal y como se recoge en la figura 2.6, la velocidad de la reacción de decapado aumenta en función de la concentración de ácido clorhídrico.

Así, a alta concentración de ácido (≈ 200 g/L HCl) el decapado es espectacularmente rápido por lo que suele darse un ataque al material base.

Por debajo de los 150 g/L de clorhídrico, el tiempo de decapado es más uniforme y permite una gestión óptima de la acidez del baño.

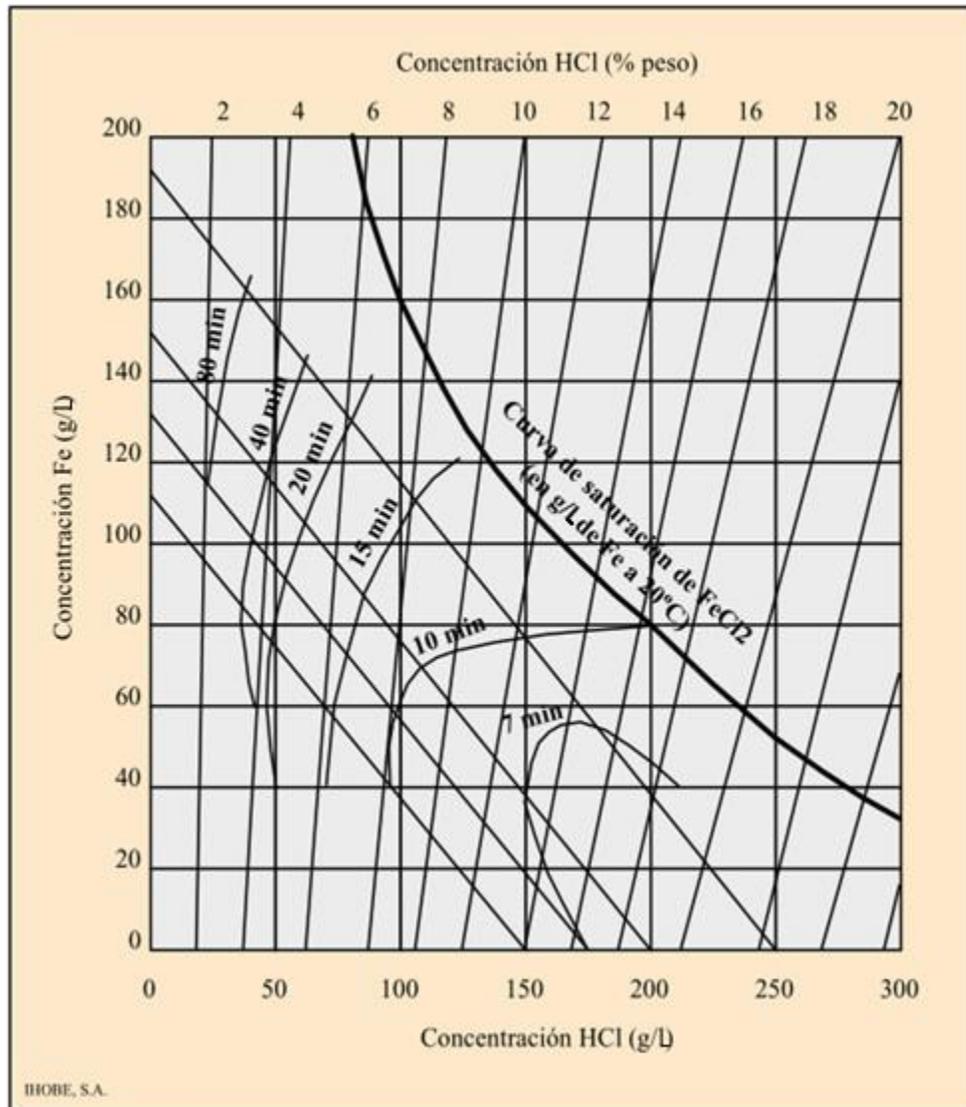


Figura 2.6: Relación entre tiempo de decapado y composición del baño de decapado a 20 °C

Téngase en cuenta que para la disolución de 1 g de magnetita (Fe_3O_4) hace falta 1.26 g de HCl de los cuales se obtiene 2.18 g de FeCl_2 (0.96 Fe).

En esta figura no se tiene en cuenta el contenido en cinc del baño de decapado.

Cabe destacar la gran influencia de la temperatura de la solución de decapado sobre la velocidad de decapado. Así, un incremento de la temperatura de 10°C a 20°C permite casi duplicar la velocidad de decapado.

Tomando como base de partida la necesidad de una velocidad de reacción más o menos homogénea de la reacción de decapado y el mantenimiento de los valores de protección e higiene en el trabajo válidos en Alemania¹, existe una recomendación de concentración inicial de decapado en función de la temperatura que se presenta en la figura 2.7 y que igualmente puede considerarse de interés en la C.A.P.V.

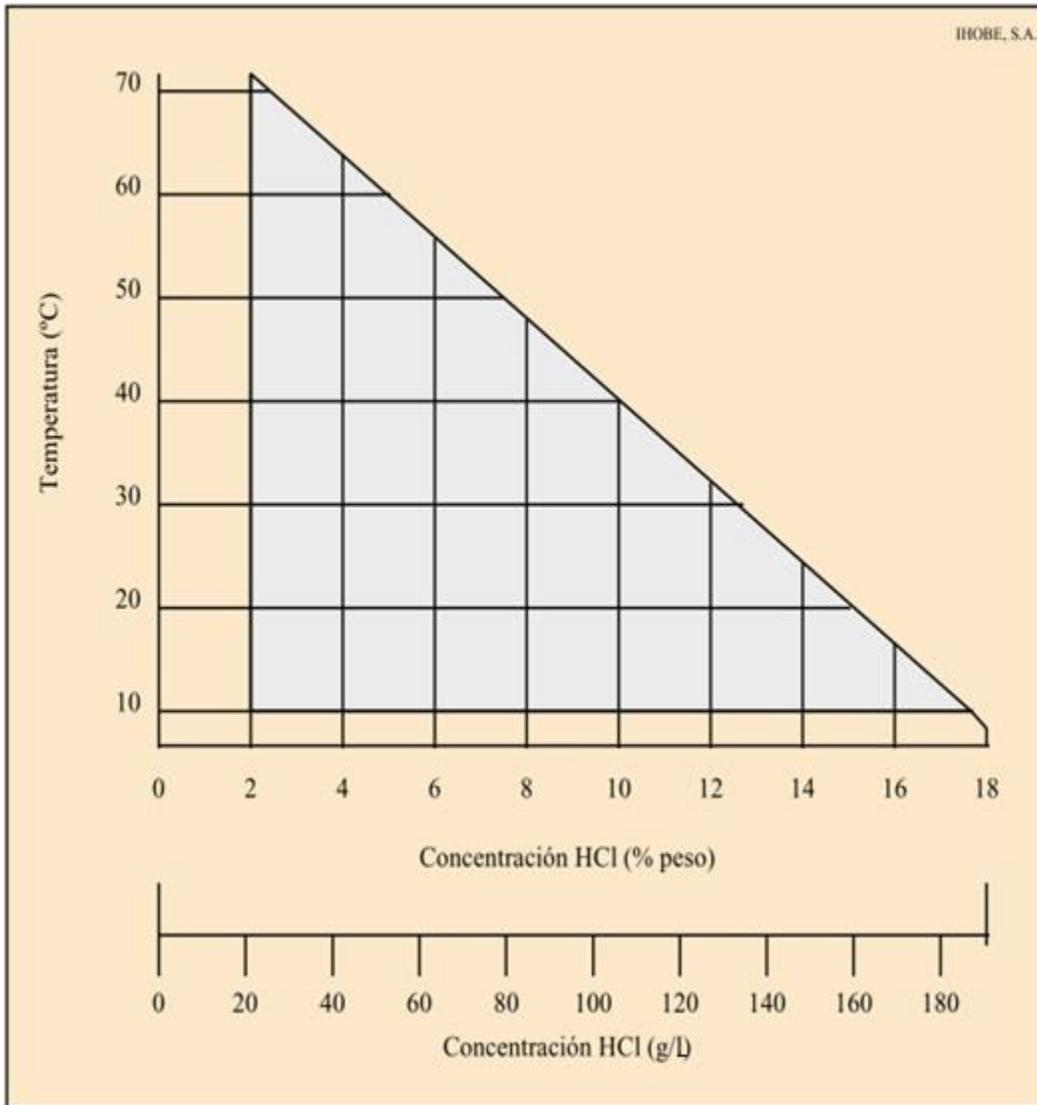


Figura 2.7: Recomendación de concentraciones límites de trabajo de baños de decapado en base ácido clorhídrico en función de la temperatura

Todo esto se rige desde el aspecto de salud laboral y velocidad de reacción de decapado.

Tal y como se ha comentado anteriormente, suelen añadirse inhibidores al baño de decapado (por ejemplo, hexametilentetramina), para que una vez se haya eliminado el óxido y la cascarilla de la pieza no se produzca el ataque del ácido a su superficie (sobredcapado), así como para evitar un consumo excesivo de ácido. El empleo de estos productos puede suponer una dificultad añadida a la hora de valorizar los baños de decapado agotados.

¹ Los valores MAK alemanes establecen unas emisiones de máximo 7 mg HCl/m³ en procesos de decapado.

(Nota: Los valores MAK se definen como concentraciones máximas en áreas de trabajo que, de acuerdo con los conocimientos actuales, no producirán generalmente alteraciones de la salud de los trabajadores ni causarán molestias indebidas. Bajo estas condiciones, la exposición puede repetirse o mantenerse durante períodos diarios de 8 horas, que constituyan una semana de trabajo promedio de 40 horas)

2.4.2.2 Desgalvanizado

Las piezas mal galvanizadas o aquellas cuyo recubrimiento de cinc debe ser renovado es necesario que previamente a su introducción en el baño de cinc, su superficie metálica esté brillante, por lo que será necesario eliminar esta capa de cinc en el baño de decapado. Por lo general, tanto las piezas previamente galvanizadas como las no galvanizadas se decapan en el mismo baño, por lo que los baños de decapado agotados también contendrán cantidades no despreciables en cinc (a veces pueden incluso superar los 60 g/L). La valorización y eliminación de estos baños de decapado agotados es más complicada que la del resto de baños similares, debido a los contenidos en cinc, el cual suele ser limitante a la hora de realizar una serie de procesos de valorización (por ejemplo, para la producción de cloruro férrico). Asimismo, en los procesos de valoración de los baños de decapado agotados con alto contenido en cinc, el contenido en hierro está limitado.

2.4.2.3 Lavado

Seguido del baño de decapado es necesario realizar una etapa de lavado de las piezas, con el fin de evitar que éstas arrastren ácido y sales de hierro a las etapas posteriores de mordentado y al baño de cinc. El arrastre de hierro al baño de cinc fundido provoca la formación de las denominadas matas de cinc, consumiéndose de esta forma una mayor cantidad de este metal. Teóricamente, por cada gramo de hierro que se arrastre y llega al baño se forman 20 gramos de mata de cinc, por lo que es indispensable que esta etapa de lavado sea lo suficientemente eficaz. Estos baños de lavado pueden utilizarse en la preparación de nuevos baños de decapado (normalmente) o de desengrase.



Figura 2.8: Enjuague de las piezas después del decapado (Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA)

2.4.3 Mordentado

El mordentado es necesario para disolver y absorber cualquier resto de impurezas que queden sobre la superficie metálica y para asegurar que la superficie limpia de hierro o acero se pone en contacto con el cinc fundido. La función del mordentado es la eliminación de las últimas impurezas y mantener limpia la superficie hasta que la pieza se sumerja en el baño de cinc. Los mordientes, que contienen cloruro de amonio, también provocan un efecto de decapado suplementario sobre la superficie de la pieza.

Normalmente² suelen utilizarse mordientes a base de cloruro de cinc ($ZnCl_2$) y cloruro de amonio (NH_4Cl), con una proporción del 60% de $ZnCl_2$ y el 40% de NH_4Cl , siendo el contenido en sales de estos baños de unos 400 g/L.

La presencia de NH_4Cl provoca la formación de humo al sumergir las piezas en el baño de cinc fundido. En algunos casos será posible la sustitución del cloruro de amonio por cloruro potásico para disminuir la producción de humo.

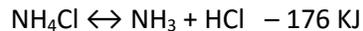
El efecto decapante de los mordientes que contienen cloruro de amonio es debido a la liberación de ácido clorhídrico en el baño de cinc, dicha liberación tiene lugar de manera creciente al descomponerse el cloruro de amonio a temperaturas superiores a los 200°C. Este efecto decapante se acentúa más entre 250°C - 300°C, dependiendo de la composición del mordiente.



Figura 2.9: Apariencia del mordentado o flux (Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA)

² Puntualmente se utilizan soluciones de mordentado en base a cloruro potásico (KCl).

En este intervalo de temperatura el equilibrio de la reacción química de la descomposición del cloruro de amonio está totalmente desplazado hacia la derecha.



Se utilizan principalmente tres métodos de mordentado:

- **Proceso seco antiguo:** Las sales procedentes de un decapado de ácido clorhídrico se secan y actúan como mordiente. Se deja la pieza secar por encima del baño de decapado antes de llevarlo a la cuba de inmersión de cinc fundido. Este proceso sólo puede utilizarse en caso de que el baño de decapado sea de ácido clorhídrico.

- **Proceso seco:** Después del decapado hay una etapa de lavado con agua corriente, se sumerge la pieza en el baño de mordentado y posteriormente se seca antes de su inmersión en el baño de galvanizado. Es importante observar que una parte significativa del proceso de mordentado (limpieza) tiene lugar durante el secado, por consiguiente debe tenerse cuidado para asegurar que se lleva a cabo de forma eficiente. La cantidad de mordiente depositada sobre la superficie de las piezas depende de la concentración del baño de mordentado y la eficiencia de la limpieza depende fundamentalmente del tiempo de secado y la temperatura.

- **Proceso húmedo:** La pieza se lleva directamente de la cuba de lavado al baño de galvanizado en el que hay una capa flotante de mordiente fundido sobre el cinc. Este proceso puede modificarse de forma que se pase la pieza primero por un pre-mordentado, como en el proceso seco. La pieza limpia y decapada se hace pasar a través de una capa de mordiente e inmediatamente se sumerge en el cinc sin necesidad de secado. Cuando se extrae la pieza el mordiente elimina el exceso de cinc de ésta, permitiendo una mayor velocidad de extracción y por lo tanto la velocidad de producción será mayor. Sin embargo, si se utiliza este método es necesario enfriar las piezas para eliminar cualquier traza de sales de mordentado.

La elección del proceso de mordentado varía según el tipo de piezas, pero no afecta al espesor y a la protección del recubrimiento final.

Por lo general, las empresas realizan el denominado proceso en seco, es decir, disponen de un baño de mordentado separado. Este tipo de proceso es el que menos emisiones produce cuando se introducen las piezas en el baño de cinc fundido.

El baño de mordentado suele mantenerse, según los procesos, dentro de un rango de temperatura entre 25 y 70°C. Asimismo, el pH del baño debe ajustarse en torno a un valor de 4 - 5 (el valor recomendado suele ser 4.5), para que, por una parte, los iones de hierro arrastrados de etapas anteriores puedan precipitarse como hidróxido de hierro; mientras que por otra parte, debe mantenerse el poder decapante del baño de mordentado. De esta forma se descarta prácticamente la posibilidad de que se arrastren iones de hierro al baño de cinc fundido, evitándose la formación de matas de cinc, producto no deseado.

2.4.4 Secado

La etapa posterior al baño de mordentado consiste en un secado de las piezas. De esta forma se minimizan las salpicaduras de cinc que se producen por la inmediata evaporación del agua que las piezas puedan tener adherida, al introducir éstas en el baño de cinc fundido, a una temperatura de alrededor de 450°C.

Sería posible el aprovechamiento del calor que se pierde en la calefacción del baño de cinc para calentar estas piezas.



Figura 2.10: Secado de las piezas metálicas (Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA)

2.4.5 Galvanizado

Un adecuado desengrase, decapado y mordentado permite que el cinc fundido reaccione químicamente con la superficie de acero de una pieza sumergida, produciendo capas de Zn-Fe de composición y espesor variable en la interfase.

Si la reacción ha sido controlada adecuadamente, la parte externa de la superficie de la pieza tendrá la misma composición que la del baño de cinc. El recubrimiento se une metalúrgicamente al metal base.

La temperatura normal de galvanizado es de 445°C - 465°C, siendo al comienzo la velocidad de reacción muy rápida. El espesor principal del recubrimiento se forma durante este periodo inicial por lo que suele ser difícil el obtener una capa fina de recubrimiento. Posteriormente, la reacción se ralentiza y el espesor del recubrimiento no aumenta en gran medida.

El tiempo de inmersión suele ser de uno o dos minutos.

La velocidad de extracción de la pieza debe ser lenta, de lo contrario pueden producirse gotas y grumos en el recubrimiento. Velocidades muy lentas de extracción permiten que el cinc no aleado que queda sobre la superficie reaccione con el sustrato de acero y se formen más compuestos Zn-Fe.

De la misma forma, la velocidad de inmersión debe ser lo más rápida posible sin que se ocasionen salpicaduras, con objeto de exponer al mismo tiempo toda la pieza y darle un espesor uniforme.

Antes de la introducción de las piezas en el baño de cinc, así como antes de extraerlas, es necesario eliminar con rasquetas la capa de óxido de cinc que se forma sobre la superficie del baño (ceniza de cinc), para evitar su deposición sobre las piezas y que se produzcan galvanizados defectuosos.

Para eliminar el cinc sobrante tras el galvanizado, las piezas pequeñas (tornillos, escarpas, etc.) se sacuden o centrifugan en tambores o cestos; mientras que para las piezas grandes el cinc sobrante se extrae mediante "rascadores" o por vibración.

La temperatura de las paredes del baño no debe superar los 480°C - 490°C, ya que se produciría el ataque del cinc líquido a las paredes de hierro del baño, produciéndose grandes cantidades de matas de cinc, reduciéndose además mucho la duración del recipiente en el que tiene lugar el galvanizado.

El tamaño del tanque de galvanizado va a depender del tipo, tamaño y número de piezas a galvanizar, siendo su geometría tal que la exposición de cinc fundido a la atmósfera sea la mínima posible.

La pureza del cinc utilizado en el baño de galvanizado no es crítica. Debe tenerse cuidado si se utiliza cinc refundido, ya que el contenido en hierro puede ser excesivamente alto, dando lugar a unas eficiencias menores en el proceso de recubrimiento, formándose grandes cantidades de las denominadas matas de cinc que probablemente afectarán a las paredes del baño.

Asimismo, no se obtiene ningún beneficio si se utiliza cinc de alta pureza ya que se acelerará el ataque del cinc a las paredes, reduciendo la vida útil del recipiente.

Las piezas pequeñas se galvanizan a temperaturas superiores, alrededor de 530°C - 550°C.

En este caso, está mayor temperatura es necesaria debido a que este tipo de piezas requiere que los baños de galvanizado tengan una menor viscosidad.

Los baños para este proceso a mayor temperatura son cubetas cerámicas.



Figura 2.11: Galvanización de las piezas (Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA)

2.4.6 Enfriamiento

Una vez realizado el proceso de galvanizado de la pieza, ésta puede dejarse enfriar a temperatura ambiente, o ser enfriada en un baño con agua.

Este último proceso es esencial para evitar que se manche la superficie por los residuos del mordentado, sobre todo si la pieza se ha extraído a través de una capa de mordentado (proceso húmedo).

El enfriamiento con agua también se utiliza cuando se quiere enfriar rápidamente la pieza, para “congelar” el recubrimiento, es decir, evitar que las capas de aleación continúen creciendo sobre la superficie reactiva de acero una vez que la pieza ha sido extraída del baño.

Es de especial interés para piezas grandes de fundición que acumulan importantes cantidades de calor.

Estos baños de enfriamiento pueden utilizarse para la preparación de nuevos baños de decapado o de desengrase, o para compensar las pérdidas por arrastre o por evaporación.

2.4.7 Resumen de la secuencia de operación óptima

A la hora de rediseñar una instalación de galvanizado en caliente se recomienda incluir, tal y como se ha descrito en los apartados anteriores, las operaciones que se muestran en la figura 2.12.

- ❖ Desengrase
- ❖ Lavado estanco
- ❖ Decapado
- ❖ Lavado estanco
- ❖ Mordentado
- ❖ Secado
- ❖ Galvanizado

Este es considerado en la actualidad como la mejor operación disponible para el galvanizado de piezas. (Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones en el Sector de Galvanizado en Caliente)

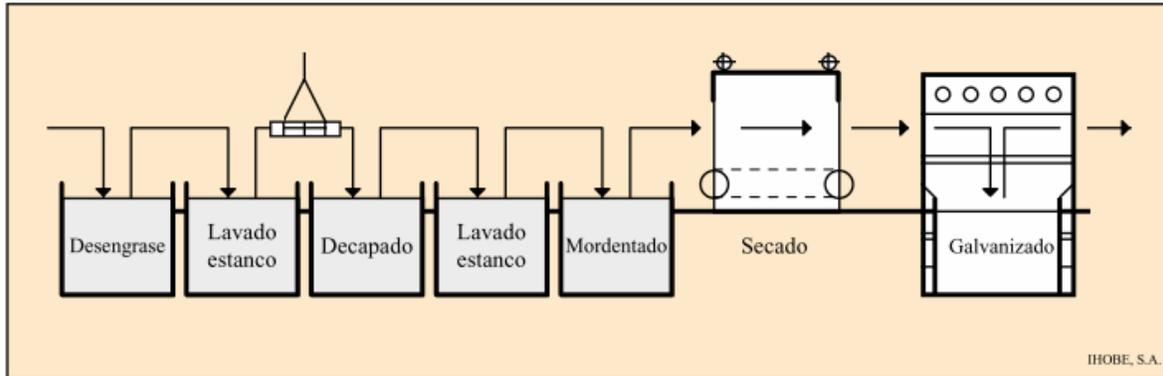


Figura 2.12: Secuencia de operación óptima para procesos de galvanizado en caliente (piezas)

CAPÍTULO 3. TIPOS DE RESIDUOS/SUBPRODUCTOS Y EMISIONES GENERADAS EN PROCESOS DE GALVANIZADO EN CALIENTE

En el presente capítulo se describen los tipos de residuos/subproductos y las emisiones generadas durante todas las fases del proceso de galvanizado por inmersión.

3.1 Residuos/subproductos que contienen aceites procedentes del desengrase

Estos son los primeros residuos que genera el galvanizado y se encuentran en la tina donde se lleva a cabo el desengrase ácido o alcalino.

3.1.1 Baños de desengrase que contienen aceites y grasas

La eliminación de los aceites y grasas adheridos a las piezas es una operación necesaria. En caso de que el baño de desengrase no sea regenerado periódicamente, la concentración de aceites y grasas aumentará en el tiempo, de forma que el desengrase perderá progresivamente eficacia.

La vida del baño de desengrase, así como la cantidad de aguas residuales procedentes del desengrase varían de empresa a empresa, dependiendo entre otras cosas del rendimiento del baño, grado de suciedad de las piezas, presencia de otras sustancias extrañas, etc.

La composición de los baños de desengrase ácidos agotados es: ácido clorhídrico y/o fosfórico diluidos, emulsionantes, agentes anticorrosivos, aceites y grasas, tanto libres como emulsionados.

Por otro lado, la composición de los baños de desengrase alcalinos agotados es: hidróxido sódico, carbonatos, fosfatos, silicatos, agentes tensoactivos, aceites y grasas, libres y emulsionados.

Los baños de desengrase agotados deben ser retirados y tratados por un gestor autorizado.

El tratamiento de eliminación que reciben estos baños agotados se efectúa en instalaciones depuradoras de tratamiento físico-químico, en donde inicialmente se produce la rotura de las emulsiones, obteniéndose dos fases, una fase acuosa pobre en aceite que recibe un tratamiento posterior (por lo general una precipitación, neutralización, etc.), y otra fase rica en aceite que requiere un tratamiento específico debido a su composición.

3.1.2 Lodos y concentrados que contienen aceites y grasas

Es posible prolongar la vida de los baños de desengrase retirando de forma periódica los aceites y grasas no emulsionados. Estos aceites y grasas no emulsionados flotan sobre la superficie del baño y pueden retirarse mecánicamente mediante rasquetas. El residuo extraído contiene los aceites y grasas adheridos a las piezas, solución del baño de desengrase, y otras partículas como óxido, polvo y cascarilla que se encuentran adheridas a las piezas. Este residuo debe ser retirado por un gestor autorizado, siendo necesaria la realización de un tratamiento específico al tener un alto contenido en aceites y grasas.

3.2 Baños de decapado agotados

Si se parte de disolución nueva de decapado, a medida que transcurre el proceso va aumentando la concentración de hierro y metales, mientras disminuye la concentración de ácido, manteniéndose constante la concentración de cloruros. El ácido puede ir reponiéndose hasta cierto punto, pero llega un momento en que se alcanza el límite de solubilidad del hierro en la solución, alrededor de 150 g/L, por lo que será necesaria la renovación del baño.

La composición fundamental de estos baños de decapado agotados es: ácido residual libre, cloruros de hierro y de cinc, componentes de la aleación de los aceros e inhibidores de decapado. En caso de que el desengrase de las piezas se realice en el propio baño de decapado mediante sustancias desengrasantes decapantes, también tendrán en su composición una cantidad considerable de aceites y grasas libres y emulsionados.

Generalmente, para la preparación de los baños de decapado se utiliza ácido clorhídrico técnicamente puro. Éste, dependiendo de cuál haya sido su origen y su proceso de producción, puede contener diferentes cantidades de metales pesados o metaloides. Estas sustancias adicionales no repercuten por lo general en el proceso de decapado.

Algunas empresas disponen de cubas separadas para la realización del decapado, por una parte para las piezas normales de producción, y por otra, para aquellas piezas mal galvanizadas o que por envejecimiento del recubrimiento sea necesario eliminarlo para volver a galvanizarlas. En este tipo de empresas se generan dos tipos de residuos de baños agotados de decapado: baños agotados con alto contenido en hierro y con pequeñas cantidades de cinc, baños agotados con alto contenido en cinc y pequeñas cantidades de hierro, estos últimos suelen contener además inhibidores de decapado. La Tabla 3.1 muestra la composición media de los baños de decapado agotados según su utilización, distinguiendo entre aquellos en los que se decapan todo tipo de piezas (decapados agotados de mezcla), aquellos que decapan sólo las piezas normales de proceso (decapados agotados de hierro) y por último aquellos que se utilizan para el decapado de piezas con recubrimiento previo de cinc que es necesario eliminar (decapados agotados de cinc).

Tabla 3.1: Composición media de los baños de decapado agotados procedentes de las empresas que realizan procesos de galvanizado por inmersión en caliente

	Decapados agotados de mezcla	Decapados agotados de hierro	Decapados agotados de cinc
Hierro	< 140 g/L	> 140 g/L	< 15 g/L
Cinc	20-40 g/L	5-10 g/L	160-200 g/L
HCl (ácido residual libre)	30-50 g/L	30-50 g/L	< 10 g/L
Inhibidor	50 ppm	50 ppm	50 ppm
Cloruros	220-260 g/L	220-260 g/L	220-260 g/L

Los baños de decapado agotados deben ser retirados por un gestor autorizado para su tratamiento, el cual suele consistir en un tratamiento físico-químico de precipitación y neutralización, sobre todo en el caso de aquellos baños cuyo contenido en cinc supere los límites. En caso de que la concentración de cinc no sea un parámetro limitante, otro tipo de gestión posible sería su utilización para la producción de $FeCl_3$, producto utilizado como

coagulante en las depuradoras, sin embargo, esta gestión no suele ser habitual ya que la mayor parte de las veces las cantidades de cinc presentes en los baños son bastante elevadas.

3.3 Residuos/subproductos procedentes del mordentado

El mantenimiento del baño de mordentado requiere comprobar periódicamente el contenido en ácido libre, la gravedad específica y la inspección visual para comprobar la formación de lodos, lo cual indica que hay un alto contenido en sales de hierro. Todo ello reduce, a partir de ciertas concentraciones, de forma considerable el efecto del baño de mordentado. En algunos casos estos baños se regeneran, mientras que en otros se desechan, decisión que depende fundamentalmente de las circunstancias económicas de la empresa. Así y todo, cada cierto tiempo será necesaria la eliminación de los baños regenerados, debido a que sustancias como los aceites y grasas también van a disminuir su eficacia.

3.3.1 Baños de mordentado agotados

La vida de los baños de mordentado, cuando no se realiza su regeneración de forma periódica, suele ser de unos 5 o 6 años, tiempo tras el cual debe ser desechado debido a la acumulación de hierro y sustancias ajenas al proceso. La composición fundamental de estos baños de mordentado agotados es: soluciones salinas ácidas que suelen contener cloruro de amonio, cloruro de cinc y/o cloruro potásico. Estos baños deben ser retirados por un gestor autorizado para su tratamiento en sistemas de depuración físico-químicos.

3.3.2 Lodo de hidróxido de hierro

En el proceso de regeneración interna del baño de mordentado se generan unos lodos de hidróxido de hierro, que será necesario separar del baño periódicamente. Estos lodos pueden superar los límites de toxicidad, por lo que no sería posible, en esos casos, su vertido en vertedero de inertes. Las cantidades totales generadas de estos lodos son bastante pequeñas.

3.4 Residuos/subproductos procedentes del galvanizado

Los siguientes residuos se encuentran en el interior y superficie de la paila de galvanizado, la cual contiene cinc fundido y donde se lleva a cabo la inmersión final de las piezas.

3.4.1 Matas de cinc

La mata de cinc es un residuo sólido que consiste en una aleación de cinc-hierro, cuya composición es aproximadamente de un 95% de cinc y de un 5% de hierro. Se produce por el arrastre de las piezas hasta el baño de galvanizado de restos del decapado y del mordentado, reaccionando los componentes de hierro y/o acero de la superficie de la pieza con el cinc fundido. También puede ocurrir que algunas piezas caigan al fondo del baño de galvanizado, dando lugar también a la producción de matas de cinc. En el proceso normal, la principal causa que da lugar a la formación de matas es la reacción entre la propia pieza y el cinc fundido.

La reacción del cinc con las paredes del baño es poco significativa ya que las capas de protección de las aleaciones Zn-Fe se forman rápidamente y el acero no contribuye a la formación de las matas a no ser que la temperatura exceda los 480°C. Por encima de esta temperatura el ataque es muy

rápido, y no solamente se generan grandes cantidades de matas de cinc, sino que también se reduce drásticamente la vida útil del recipiente del baño.

La mata se deposita en el fondo del recipiente, en donde sí se mueve mucho podría unirse a las piezas.

Las matas de cinc deben eliminarse a intervalos regulares, mediante técnicas mecánicas. Si no se eliminara de forma regular, se producirá la perforación de la pared del recipiente cerca de la base, con la consiguiente pérdida del cinc y la destrucción del recipiente.

La formación de matas puede minimizarse mediante:

- Evitar el sobredecapado de las piezas.
- Bajas temperaturas de galvanización.
- Mantenimiento de una temperatura constante en el baño.
- Lavado previo al mordentado para evitar los arrastres de los decapados.

Las matas de cinc tienen un potencial de valorización muy alto debido a su elevado contenido en cinc, por lo que su destino suele ser las propias fundiciones de cinc.

3.4.2 Cenizas de cinc

La ceniza es el óxido de cinc que se forma sobre la superficie del baño de cinc fundido. El contenido de cinc puede superar el 80% del peso total. Se produce por la perturbación de la superficie del cinc fundido en contacto con el aire, el cual atrapa al cinc en una película de cinc oxidada. También se forma esta ceniza por reacción con el mordiente que puedan contener las piezas, por lo que su composición principal será cloruro de cinc y óxido de cinc, además de otros óxidos metálicos que pueda haber como impurezas en el baño (aluminio). La eliminación incorrecta de esta ceniza puede conducir a que haya pérdidas significativas de cinc.

La formación de ceniza no es un problema cuando se utiliza una capa de mordiente que cubre totalmente la superficie de cinc, pero si este método no se utiliza, será necesario limpiar la superficie mediante métodos mecánicos antes de que la pieza se sumerja o extraiga del baño para evitar que ésta se recubra de una capa de óxido de cinc.

3.4.3 Salpicaduras de cinc

Las piezas deben introducirse en el baño de cinc fundido completamente secas, con el fin de evitar que se produzca la evaporación inmediata del agua que tengan adherida procedente de fases de tratamiento anteriores. Este fenómeno provocará una serie de salpicaduras del baño de cinc cuya magnitud dependerá del grado de sequedad que se haya conseguido.

La composición de estas salpicaduras es fundamentalmente óxido de cinc, debido al contacto del metal con el aire, así como restos de polvo y suciedad presentes en el suelo de la instalación.

Generalmente, estas salpicaduras se vuelven a introducir al baño de galvanizado, siendo raras las ocasiones en que podría considerarse como un residuo/subproducto. Así y todo, si la generación es importante sería posible su valorización debido a su alto contenido en cinc.

3.5 Emisiones y residuos/subproductos procedentes de la depuración del aire de salida

Estas emisiones se generan cuando reacciona el cloruro de amonio con el cinc fundido, provocando la formación de humos.

3.5.1 Emisiones en forma de polvo de la instalación de galvanizado

Durante la inmersión de la pieza en el baño de cinc, reacciona el mordiente adherido a la pieza con el cinc fundido, produciéndose una serie de emisiones en forma de gas (HCl, NH₃) o de humo (NH₄Cl, ZnCl₂), cuya composición dependerá del baño de mordentado.

En la Tabla 3.2 se indican los componentes principales de estas emisiones suponiendo que se emplean sales de mordentado convencionales.

Tabla 3.2: Componentes principales de las emisiones

Zn	Cl	NH ₃	Al	Fe
5-20 %	30-50 %	15-40 %	< 10 %	< 1 %

El contenido en polvo del humo no depurado emitido durante el proceso de galvanizado puede llegar a superar los 100 mg/m³. Si se utiliza el método húmedo (por encima del cinc fundido una capa de sales de mordentado fundidas) las cantidades de polvo generadas son aún mayores.

Además, estos polvos pueden tener en su composición cantidades considerables de grasa (de hasta un 10%), procedentes de los arrastres de las piezas, en caso de que los lavados no hayan sido muy eficaces o no los hubiera.

Los gases generados en el baño de cinc fundido se recogen mediante un sistema de captación de humos provisto de un dispositivo de filtración de éstos.

Los polvos que se recogen en los sistemas de captación de humos suelen ser retirados por un gestor autorizado, siendo sometidos a una molienda, posteriormente suelen entregarse al suministrador de mordentado, quien los utiliza como materia prima. Algunas veces, se introducen nuevamente en el baño de mordentado.

3.5.2 Otras emisiones

Los baños de decapado emiten vapores de ácido clorhídrico que se difunden en el ambiente, sin embargo como la mayor parte de ellos operan a temperatura ambiente, no suele ser necesaria la instalación de un sistema de aspiración en esta zona. (Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones en el Sector de Galvanizado en Caliente)

CAPÍTULO 4. PROLONGACIÓN DE LOS BAÑOS DE DECAPADO, UTILIZADOS EN LA GALVANIZACIÓN DEL ACERO POR DIFUSIÓN-DIÁLISIS

En este capítulo se describe como alargar la vida útil del ácido clorhídrico, regenerándolo continuamente en un dializador y recirculándolo nuevamente a los baños de decapado.

4.1 Bases para el proyecto

De acuerdo a lo que se describe en el apartado 3.2 “Baños de decapado agotados”, se pretende prolongar los baños lo más posible, regenerándolos y manteniéndolos a concentración constante.

Para ello, es importante conocer las características del baño, empezando por su dimensionamiento.

4.1.1 Dimensiones del tanque de decapado

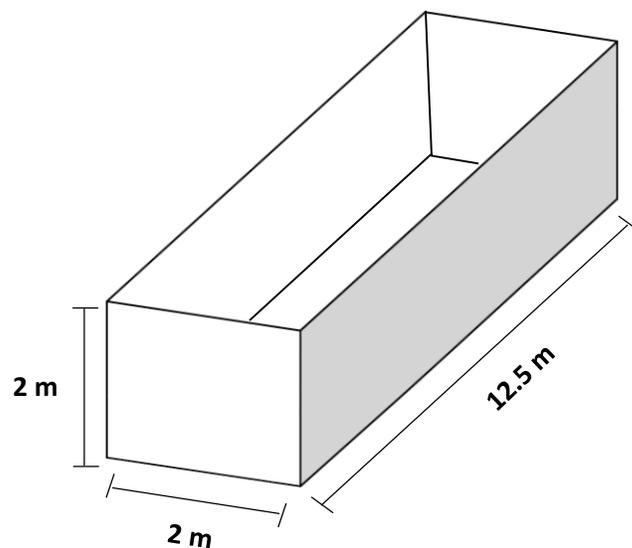


Figura 4.1: Representación de un tanque o tina de decapado

La tina es metálica y cubierta de polipropileno en su interior. Esto con la finalidad de protegerla contra sustancias muy corrosivas, como lo son los álcalis y los ácidos.

Con una capacidad máxima de 50 m^3 y una capacidad real de 45 m^3 , dejando 20 cm de vacío.

4.1.2 Preparación de un baño de decapado

- ❖ Se verifica el volumen del tanque.
- ❖ Se llena con la cantidad necesaria de agua de la red, no agua reciclada, para alcanzar la concentración final deseada.
- ❖ Se agrega el antivapor, siguiendo las instrucciones de dosificación.
- ❖ Se agrega el agente inhibidor.
- ❖ Se agrega el ácido al baño hasta alcanzar la dosificación calculada, vertiéndolo bajo la superficie del agua.
- ❖ Se agita suavemente para homogeneizar la solución.
- ❖ Se procede a decapar.

4.1.3 Antivapor

El antivapor es un agente bloqueador para emanaciones ácidas. Ya que, para un correcto proceso de galvanizado, la superficie del acero de los productos a tratar debe ser preparada previamente. Parte de esta preparación ocurre en la etapa de decapado que consiste en remover los óxidos de la superficie de las piezas mediante la inmersión en una solución de ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Durante esta operación, el ataque ácido al acero produce Hidrógeno, contaminando el ambiente de trabajo con vapores ácidos. Estos vapores son más o menos visibles según las condiciones de humedad y temperatura del ambiente de trabajo.

El Antivapor controla este fenómeno, actuando sobre el Hidrógeno, que es el principal responsable de las emisiones de vapores.

4.1.4 Ventajas que se obtienen al emplear el antivapor

- Reduce los vapores ácidos en el ambiente de trabajo sobre 70%.
- Mejora las condiciones de trabajo en la planta.
- Reduce los costos de mantenimiento de la planta, aumentando la vida útil de las estructuras, puentes grúas, etc.
- Reduce el fenómeno de hidrogenación de las piezas.
- Es simple de usar.
- No tiene contraindicaciones.
- Su efecto dura toda la vida útil del baño de decapado.

4.1.5 Agente inhibidor

Este agente es un inhibidor de la corrosión. Ya que el decapado ácido, que es el que remueve los óxidos de la superficie del acero, es una etapa fundamental para el buen resultado del galvanizado en caliente.

En la mayoría de las plantas se realiza por inmersión de las piezas en una solución de ácido clorhídrico. En esta solución el ácido ataca tanto a los óxidos como a la superficie expuesta del acero.

Para evitar este fenómeno, se emplean productos inhibidores de corrosión que permiten retirar los óxidos sin afectar la superficie de la pieza.

4.1.6 Ventajas que se obtienen al emplear el agente inhibidor

- Reduce el consumo de ácido.
- Permite una adecuada protección del metal en diferentes tipos de acero.
- Produce una superficie más lisa después del decapado, evitando una mayor absorción durante el galvanizado.
- Reduce el efecto de hidrogenación de la pieza.
- Garantiza la protección de las piezas inmersas en el decapado.
- Junto al Antivapor mejora el ambiente de trabajo de la planta.

4.1.7 Condiciones del proceso comercial de decapado

Un proceso de decapado tradicional consume entre 5 y 25 kg de ácido por tonelada de acero tratada. De estos del 10 al 15% se descarga en las aguas de lavado. El volumen de agua utilizada en el lavado de estas soluciones es del orden de 200 a 500 L por tonelada de acero decapado. (Instituto Latinoamericano del Fierro y el acero, 1975). La Tabla 4.1 muestra las eficiencias del proceso por lotes.

Tabla 4.1: Eficiencias del proceso comercial de decapado químico

Kg de ácido/ Ton tratada	g ácido/ g Fe decapado
5	5
25	25
L agua/ Ton tratada	mL agua/ g Fe decapado
200	200
500	500

Una vez que el ácido utilizado contiene una concentración de óxidos en la solución tal que ya no puede seguir disolviendo más o, que el tiempo requerido para disolver los óxidos se incrementa mucho, entonces se desecha y se prepara otra solución para llenar el tanque y continuar operando normalmente sin interrumpir el proceso. La calidad del proceso es variable a lo largo del tiempo.

Comprendido lo anterior, se procede a investigar la manera de como prolongar estos baños.

El decapado, subproceso del galvanizado, genera la mayor parte de los residuos del proceso, considerados como peligrosos por su alto contenido de ácidos y metales en disolución o en forma de precipitado.

El uso de la difusión diálisis (DD) en continuo, recuperara el ácido del proceso de decapado en forma continua mejorando la calidad de los procesos por lotes; el empleo de neutralización/sedimentación para el tratamiento de la corriente de desecho de la DD y la introducción del agua recuperada al sistema decapado-difusión-diálisis (DDD); y finalmente se utilizaran equipos separados para realizar las operaciones de neutralización y sedimentación, para posteriormente integrarlos al sistema DDD de manera continua.

Con esto se pretende mantener sin variación la calidad del proceso de decapado y siendo más afable con el medio ambiente. El proceso modificado de decapado con recuperación de ácido y agua conlleva una reducción de costos de materia prima, manejo de residuos peligrosos, además de mejorar la calidad global del proceso.

El galvanizado de piezas metálicas es uno de los tratamientos de superficie más utilizado para evitar la corrosión. La preparación de la superficie es la etapa más importante del proceso, ya que un buen galvanizado depende en gran medida de la buena limpieza del material, la cual consiste en eliminar restos de pintura y grasa, los óxidos metálicos se eliminan mediante un procedimiento conocido como decapado.

El decapado es la acción de sumergir una pieza metálica en un baño ácido con el fin de disolver la película de óxido, así como cascarilla y escamas de herrumbre (Metalplate Galvanizing, 2002).

Las concentraciones de ácido en el tanque varían del 6 al 15% en peso. Los ácidos comúnmente utilizados son el sulfúrico caliente o el clorhídrico a temperatura ambiente (Sato, J. et al, 1985).

La variación de concentraciones (ácido y hierro) a través del tiempo en el tanque de decapado (proceso por lote) genera un desequilibrio en el proceso y conlleva a una limpieza poco uniforme y reduce el tiempo de vida del ácido.

Generalmente el ácido gastado es enviado a un tanque de neutralización, en donde por medio de un álcali se obtiene una solución neutralizada que se envía a la planta de tratamiento de agua y el lodo generado, considerado peligroso, es confinado de acuerdo a la legislación actual. Lo anterior resuelve el problema “al final del tubo” y no otorga sustentabilidad al proceso.

Una opción para la minimización de los residuos de este ramo consiste en alargar la vida de los baños de decapado, proceso en el cual se genera la mayor parte de residuos ácidos y metales en dilución.

La difusión dialítica (DD) representa una alternativa viable por ser altamente eficiente con un mínimo de requerimientos, capaz de devolverle las características necesarias al ácido para su reintegración al proceso. Además, con esta tecnología se incrementa la vida útil del ácido y se reducen los costos por generación, manejo y transporte de residuos peligrosos.

Sin embargo, a pesar de los beneficios que otorga la DD, implica un alto gasto de agua limpia. Una alternativa para la reducción en el consumo de agua en el sistema de decapado continuo puede ser la neutralización/sedimentación de la solución metálica residual para su posterior reúso en el sistema DD.

El objetivo de esta investigación es la recuperación del ácido gastado y el agua residual del proceso tradicional de decapado químico, diseñando un sistema continuo que mantenga estable la capacidad de decapado en el tanque a lo largo del tiempo.

4.2 Metodología

A continuación, se hará mención de los equipos y su funcionamiento para regenerar ácido clorhídrico.

4.2.1 Descripción del equipo

El sistema completo consta de cuatro partes fundamentales: el tanque de decapado, el dializador, el tanque neutralizador y el tanque sedimentador. La característica esencial de todos los materiales utilizados para la construcción del dializador es que fueran resistentes a la acción corrosiva del ácido clorhídrico.

El dializador, que es la parte medular del sistema, se conforma por dos membranas de copolímero de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno cargadas positivamente, en las cuales se lleva a cabo la transferencia de iones. Dichas membranas, están sujetas por unos soportes plásticos que poseen canales para facilitar la distribución de los líquidos sobre las mismas.

4.2.2 Descripción del proceso de separación

El ácido gastado (ácido clorhídrico con óxidos de hierro en solución) proveniente del tanque de decapado y el agua desionizada, se introducen a contracorriente y de manera alternada entre las dos membranas que integran al equipo. Una vez dentro, los iones del ácido disociado, H^+ y Cl^- , atraviesan la membrana debido a su carga, su tamaño y al gradiente de concentración que se presenta, migrando hacia el torrente de agua y constituyendo el *ácido recuperado*. Los iones de hierro (Fe^{++}), son repelidos por la carga positiva de la membrana y se quedan en la corriente de ácido gastado formando una solución de desecho (Pure Cycle, 2000).

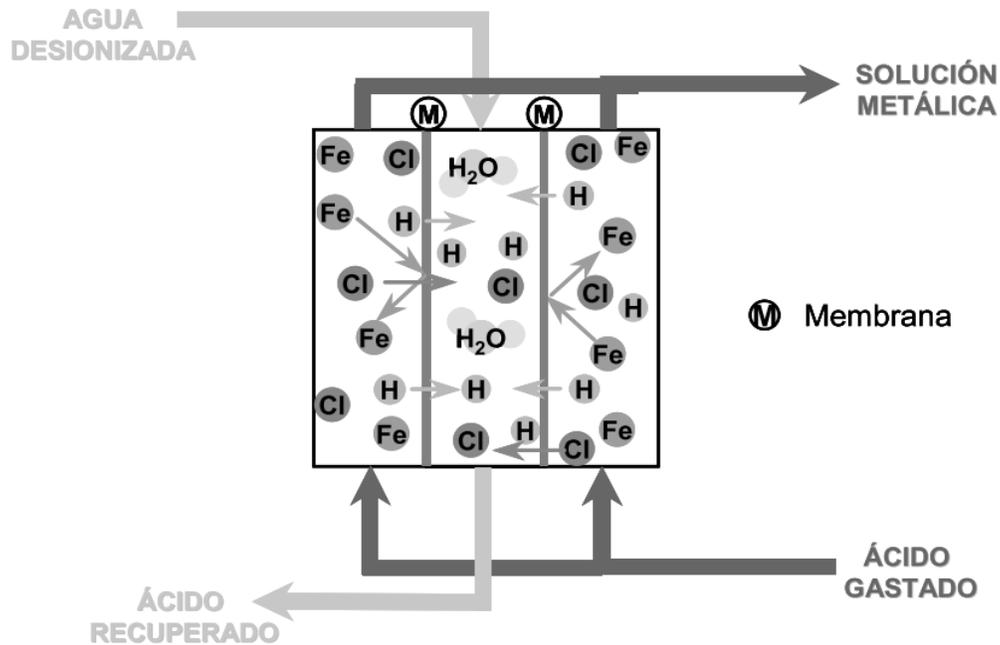


Figura 4.2: Transferencia de iones a través de las membranas del dializador

Cuando no existen variaciones significativas en las concentraciones de las corrientes de salida, se procede a reciclar la corriente de ácido clorhídrico recuperado del dializador en el tanque de decapado (ácido gastado). Para mantener la concentración de hierro y ácido constantes en el tanque se adiciona en forma constante con ayuda de un dosificador por gravedad, una solución rica en hierro (piezas que se están decapando) y una cantidad de ácido fresco tal que se mantengan las mismas concentraciones en el tanque de decapado.

Una vez que el sistema decapado-difusión-diálisis (DDD) se encuentra en estado estable (las corrientes de salida mantienen las mismas concentraciones con el paso del tiempo), la solución de desecho se envía al tanque neutralizador al que se agrega una solución alcalina para después pasarlo a un sedimentador de flujo horizontal, de donde después de un tiempo de residencia es enviado al sistema DDD para iniciar el reciclamiento del agua tratada, como solvente para el sistema de diálisis. De esta manera se tiene un sistema de decapado modificado, con recirculación de ácido y agua tratada.

La neutralización es a pH 7, con un tiempo de residencia para el sedimentador de 6 h y una eficiencia de remoción de hierro de 90%.

La calidad del agua es excelente, tanto en composición como en color.

CAPÍTULO 5. PRODUCCIÓN DE FERTILIZANTE COMO ALTERNATIVA

A pesar de estar regenerando ácido clorhídrico de manera continua y manteniéndolo a concentración constante, los residuos generados, aunque ya de forma mínima se tendrán que erradicar para lograr la sustentabilidad global del proceso.

Para ello, se propuso sacarle provecho a los lodos que se acumularon en el fondo del tanque sedimentador al cumplir su tiempo de residencia, transformándolo en fertilizante.

De esta manera, no solo el proceso será amigable con el medio ambiente al reducir por completo los residuos de cualquier galvanizadora, sino que además se generarían ganancias al dejar de pagar para llevarse tales desechos y obtener un producto químico que además de fertilizante tiene diversas aplicaciones.

5.1 Formas de redirigir el proyecto

Esta alternativa está pensada para manejarla de 2 maneras distintas.

La primera surge con la problemática de la cantidad de residuos generados. Pues a pesar de utilizar los lodos que sedimentaron en el fondo del tanque de manera continua, la cantidad de producto resultaría muy pequeña y nada atractiva para realizar un proceso adicional al galvanizado.

Por otra parte, se propone una segunda alternativa, la cual consiste en omitir lo antes implementado, y quitar del sistema el dializador, trabajando sólo con el tanque neutralizador y el tanque sedimentador. De esta manera, cuando el ácido llegue al final de su vida útil puede ser aprovechado por completo para la elaboración del fertilizante.

Tomando en cuenta que la vida útil de un baño de decapado es de aproximadamente un mes y la cantidad de ácido gastado no es para nada despreciable. Ya que una galvanizadora promedio llega a tener 5 o 6 tanques de decapado con 40 m³ cada uno y un pH menor a 1.

Y si a eso, se le suma la recolección de ácido, resultaría factible implementar el proceso.

5.1.1 Fertilizantes

Se considera fertilizante a todo producto que incorporado al suelo o aplicado a los vegetales o sus partes, suministre en forma directa o indirecta sustancias requeridas para su nutrición, estimular su crecimiento, aumentar su productividad o mejorar la calidad de la producción. Las plantas no necesitan compuestos complejos, del tipo de las vitaminas, aminoácidos, grasas o carbohidratos, esenciales en la nutrición humana, pues sintetizan todo lo que precisan. Sólo exigen una docena de elementos químicos, que deben presentarse en una forma que la planta pueda absorber. Estos productos podrán ser de naturaleza inorgánica, orgánica o biológica.

Los de naturaleza inorgánica u orgánica deberán contener principalmente elementos:

- 1- Nutrientes primarios: Nitrógeno, Fósforo, Potasio.
- 2- Nutrientes secundarios: Calcio, Magnesio, Azufre.
- 3- Menores o micronutrientes: Boro, Zinc, Cobre, Hierro, Molibdeno, Manganeso, Cloro, etc.

La característica más importante de cualquier fertilizante es que debe tener una solubilidad mínima en agua, para que, de este modo pueda disolverse en el agua de riego, ya que la mayoría de los nutrientes entran en forma pasiva en la planta, a través del flujo del agua.

Los elementos esenciales para el crecimiento de las plantas provienen del aire y el suelo. En el suelo, el medio de transporte es la solución del suelo, del cual se obtiene el agua y los nutrientes fertilizantes o abonos orgánicos como el Nitrógeno.

5.1.2 Clasificación de los nutrientes

Estos elementos químicos o nutrientes pueden clasificarse en: macronutrientes y micronutrientes:

1- Macronutrientes o macroelementos: Los principales son: N – P – K – Ca – Mg – S y se expresan en % en la planta o g/100 g y se pueden clasificar como:

- Primarios (N, P, K)
- Secundarios (Mg, S, Ca)

2- Micronutrientes o microelementos: Los principales son: Fe – Zn – Cu – Mn – Mo – B – Cl y se expresan en ppm (partes por millón = mg/kg = mg /1000 g)

Los macronutrientes son necesarios en grandes cantidades, por lo que estas grandes cantidades son aportadas al suelo, cuando éste es deficiente en alguno o varios de ellos.

Los micronutrientes o microelementos son requeridos en pequeñas cantidades para el crecimiento del cultivo y son agregados en pequeñas cantidades cuando no puedan ser provistos por el propio suelo.

Puede considerarse que el Nitrógeno (N) es el promotor del crecimiento de las plantas y se absorbe en el suelo bajo la forma de nitrato (NO_3), o bien como nitrato de amonio (NH_4NO_3).

El suministro de Nitrógeno es importante además para la absorción de otros nutrientes.

El Fósforo (P), es esencial para la fotosíntesis y para otros procesos químico-fisiológicos que hacen la diferenciación, crecimiento y desarrollo de los diferentes tejidos. Suele ser un nutriente pobre en los suelos ya que la fijación del mismo limita la disponibilidad.

El Potasio (K), activa enzimas y es vital en la síntesis de carbohidratos y proteínas, entre otros beneficios. El Potasio mejora el régimen hídrico de la planta y aumenta su tolerancia a la salinidad, sequía y heladas.

El Magnesio (Mg), es el constituyente central de la clorofila e interviene también en reacciones enzimáticas relacionadas a la transferencia de energía dentro de la planta.

El Azufre (S), también constituye proteínas y forma la clorofila.

El Calcio (Ca), es esencial para el crecimiento de las raíces y forma membranas.

La mayoría de los suelos tienen suficiente disponibilidad de Calcio por lo cual generalmente su aplicación al suelo se relaciona más con la reducción de la acidez. Por este motivo, también se lo denomina, corrector de suelos.

Los micronutrientes o microelementos son el Hierro (Fe), el Manganeseo (Mn), el Zinc (Zn), el Cobre (Cu), el Molibdeno (Mo), el Cloro (Cl) y el Boro (B).

Cumplen funciones claves en el crecimiento de las plantas, aunque son necesarios en pequeñas cantidades. La disponibilidad de los mismos dependerá fundamentalmente de la reacción del suelo.

Existen además otros nutrientes benéficos como por ejemplo el Silicio (Si), el Sodio (Na) y el Cobalto (Co) fortaleciendo algunas características de las plantas, en diferentes especies.

Sin embargo, no se puede ignorar que algunos microelementos pueden llegar a ser tóxicos en niveles más elevados que lo necesario. Esto puede ocurrir en casos de suelos muy ácidos.

5.1.3 Síntomas de deficiencia o excesos

Lo más seguro para conocer la deficiencia de los nutrientes específicos en los cultivos es un diagnóstico de laboratorio mediante el análisis de una muestra de suelo, o bien el análisis de una muestra de hojas o partes de plantas.

La salinidad del suelo es una amenaza creciente para la agricultura y a la vez un factor importante en la reducción de la productividad de los cultivos. Es bien sabido que el uso de una adecuada nutrición potásica constituye un método eficiente para prevenir el estrés inducido por el exceso de sodio en muchos cultivos. Además, una adecuada fertilización con nitrato es una poderosa herramienta para prevenir el estrés inducido por cloruros en varios cultivos.

Un suelo es considerado salino si contiene sales en concentración suficiente para interferir con el crecimiento de la mayoría de las especies vegetales. A pesar de ello esta definición no se refiere a una cantidad fija de sales, dado que depende de diversos factores: textura del suelo, capacidad de retención de agua del suelo, especie vegetal y composición de las sales. La definición de nivel salino del suelo no es tan clara, y es más bien arbitraria. De acuerdo al Laboratorio de Salinidad de los Estados Unidos, los suelos salinos son aquellos con una conductividad mayor que 4 mS/cm, equivalente a 40 mM/L de NaCl y con un Porcentaje de Sodio Intercambiable (PSI) menor que 15.

Estos suelos pueden aparecer con un amplio rango de pH, pero el suelo afectado con altos contenidos de sodio tiene un pH más alto que aquellos con bajos contenidos.

5.1.4 Impacto de la salinidad en el crecimiento del cultivo

La salinidad disminuye la disponibilidad de agua debido a la alta presión osmótica negativa, que reducen la absorción de agua y la presión radicular que maneja el transporte de agua.

Algunos iones específicos afectan el desarrollo de las plantas cuando están en una concentración relativamente alta, que excede la demanda de éstos por el cultivo. El desequilibrio iónico es provocado por interacciones entre la absorción de diferentes iones, donde un ion afecta la absorción, transporte o utilización de otro.

Normalmente los iones dominantes que causan problemas son el Cl^- y el Na^+ , pero también la salinización por sulfato de sodio (Na_2SO_4) en algunas plantas sensibles, puede afectar el crecimiento en forma similar al NaCl . La salinización por sulfato puede provocar una depresión en el contenido de potasio y magnesio del tallo. A pesar de esto, ellos son esenciales como micronutrientes; aunque, para la mayoría de las plantas estos elementos son más dañinos que beneficiosos.

En suelos con una alta disponibilidad de fósforo, la salinidad por NaCl puede mejorar la absorción del fósforo y deprimir el crecimiento de la planta debido a la toxicidad por fósforo. La salinización por cloruro puede inhibir la absorción de NO_3^- . Las altas concentraciones de Na^+ en el sustrato inhiben la absorción y el transporte de Ca^{++} y, por consiguiente, pueden inducir deficiencia de calcio en el crecimiento de las plantas ante bajas concentraciones de Ca^{++} o ante altas relaciones $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$.

Las interacciones entre el calcio y el sodio son bi direccionales, encontrándose que el calcio incrementa la tolerancia de las plantas. La aplicación de yeso, es una práctica común en la corrección de suelos salinos-sódicos. También, para mejorar la estructura del suelo, se aumenta la tolerancia a la sal. El Yeso tiene un efecto dual: mejora la estructura del suelo y su aireación, y aumenta la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, restringiendo de esta forma el influjo de Na^+ .

5.1.5 Corregir las carencias de nutrientes provocadas por el pH del suelo, sustrato y agua de riego, evitando la clorosis férrica

- Aportar fertilizantes que contengan los nutrientes que están faltando

Cuando las plantas empiezan a amarillear y tras estudiar los síntomas y conocer el pH del suelo, sustrato y agua de riego, podemos llegar a la conclusión de que se trata de una carencia de minerales, por ej., de Hierro.

La identificación precisa siempre es difícil porque hay que conocer los síntomas propios de cada especie, pero se puede sospechar a partir del pH. Por ejemplo, si son hojas nuevas, pensamos en micronutrientes (Hierro, Cobre, Zinc, Manganeso) y si son hojas viejas en macronutrientes (Nitrógeno, Fósforo, Potasio, Magnesio, Calcio). Si la carencia es de Hierro (clorosis férrica), lo más eficaz es aportar un fertilizante especial llamado "quelatos de hierro". Si la carencia es de otros (Manganeso, Cobre, etc.) y no de Hierro o de varios a la vez, pues habría que aportar los fertilizantes que los contengan, preferentemente en forma de quelatos.

Los quelatos de hierro, o de otros nutrientes, se caracterizan por tener una estructura química que evita su insolubilización en el suelo, están como "protegidos". Pueden aplicarse al terreno directamente o disolverse en agua y regar. Otra forma de aplicar los fertilizantes ante carencias es usando abono foliar, es decir, pulverizándolo sobre las hojas.

Los abonos foliares resultan muy interesantes para micronutrientes (Hierro, Cobre, Manganeso, Zinc, Boro, Molibdeno) porque la planta necesita pequeñas cantidades, pero no tanto para macronutrientes (Nitrógeno, Fósforo, Potasio, Magnesio, Calcio y Azufre) que sólo puede ser un complemento a las raíces. La clorosis férrica puede disminuir en 24 horas con abono foliar.

- Bajar el pH del suelo

Aparte de añadir fertilizante o abonos foliares y para no tener que gastar tanto en ellos, es muy bueno intentar liberar el Hierro y los demás micronutrientes que contiene el suelo alcalino, que están insolubilizados y no pueden ser tomados por las raíces. Es decir, se encuentran presentes, pero no están solubles, con lo que es como si no estuvieran para las raíces. Esto se consigue bajando el pH, es decir, acidificando el suelo. Se liberarán solos. Por ejemplo, si el suelo tiene un pH 8 sería bueno llevarlo a 6.5, intentando alguna de estas tres operaciones (a elegir):

Turba Rubia

Al plantar, por ejemplo, un macizo de arbustos acidófilos, quizás Brezos, mezcla los primeros 25 - 30 cm de tierra con Turba Rubia (una marca es Sphagnum), que es un material muy ácido (pH = 3.5)

La proporción sería un 50% de tierra del jardín con un 50% de turba rubia. O bien, 1 kg de turba rubia por cada m² de superficie. A los 2 ó 3 años se tendrá que repetir el tratamiento. Esta forma de acidificar está bien para iniciar una plantación, pero si ya están plantados... no es fácil de aplicar sin romper raíces ni de resultados rápidos el acidificar en profundidad. (20 cm)

Azufre

Otra opción para acidificar, es mezclar los primeros 25 - 30 cm de tierra con Azufre en Polvo. Dosis: 90 g/m². No produce una bajada de pH inmediata, sino que tarda varios meses en hacer efecto. Aplica durante el otoño para que en primavera se note. En medianas y grandes superficies es lo que sale más económico, por ejemplo, para enmendar todo el jardín entero antes de plantar. El azufre es la enmienda clásica que se usa a nivel agrícola.

Igual que con la turba rubia, a los 2 ó 3 años se tendrá que repetir el tratamiento porque los suelos calizos neutralizan el acidificante, aunque a menudo es suficiente para aliviar la clorosis férrica, por ejemplo.

Sulfato de Hierro

La tercera opción, y quizás la más práctica, es incorporar sulfato de hierro al suelo.

El sulfato de hierro sirve para acidificar el suelo y aportar algo de Hierro a las plantas. Su principal función es bajar el pH.

El sulfato de hierro es un producto muy barato y fácil de conseguir. A la venta se encuentra en forma granulada (color marrón) y en partículas más finas (color verde manzana). Esta última presentación es la más interesante para disolver en agua. La forma granulada también se puede emplear, y de hecho así se hace en agricultura, por ejemplo, para bajar un poco el pH en una plantación frutal, pero no disolviendo en agua, sino mezclando con la tierra superficialmente, como si fuera un fertilizante normal. Sin embargo, es mejor utilizar el sulfato "verde manzana".

El plan consistiría en aportar al suelo el sulfato de hierro regando con agua que lleve disueltos 3 gramos por cada litro. Riega 1 vez al mes con esta agua al pie de las flores, arbustos o árboles. Con este tratamiento bajará el pH de la tierra. En invierno no hace falta echarlo.

(Nota: No usar el agua con sulfato de hierro para las macetas; más abajo se indicará cómo hacerlo, acidificando el agua con ácido cítrico en lugar de sulfato de hierro)

Complementa el tratamiento del sulfato de hierro adicionando 3 gramos por cada litro de agua de quelatos de hierro (una cucharada). Aplica una vez al mes también, pero en una semana distinta a la del sulfato.

Con estos dos productos (sulfato de hierro y quelatos de hierro) las plantas acidófilas del jardín tendrán suficiente Hierro y los otros micronutrientes como el Manganeseo o el Cobre gracias a la liberación que provoca el sulfato por bajar el pH del suelo.

Quedará proporcionar el resto de elementos para completar la fertilización de las plantas, es decir, Nitrógeno, Fósforo y Potasio con abonos convencionales o de lenta liberación. Recuerda que en suelos de los que estamos hablando, con pH elevado (alcalinos), es conveniente aumentar la dosis más de lo normal de Fósforo y Potasio puesto que una parte se pierde por insolubilización, como ocurre con los micronutrientes.

Como acción complementaria para acidificar algo más (bajar el pH) usa para el suelo, no para macetas, abonos acidificantes: sulfato amónico, nitrato amónico, fosfato amónico, etc.

Recalcar que los suelos ácidos ($\text{pH} < 7$) son fáciles de enmendar aportando caliza molida, pero los suelos alcalinos ($\text{pH} > 7$) son mucho más difíciles de corregir. La idea es que subir puntos de pH es fácil, pero bajar, no, porque tiende a revertirse a la situación anterior, lo que obliga a repetir el tratamiento.

- Para sustratos

Para bajar el pH de los sustratos usados en macetas, jardineras y todo tipo de contenedores se actúa sobre el agua de riego.

El pH del sustrato debe estar entre 5.5 y 6.5 para las plantas acidófilas como Gardenia, Hortensia, Azalea, Camelia, Rododendro... y para muchas plantas de interior, pero si estás usando un agua alcalina transmitirá su pH al sustrato y con el tiempo, terminarán igualándose ambos pH's. Esta alcalinización del sustrato provocará el amarilleo de las hojas (clorosis) por la deficiencia de Hierro u otros elementos.

Por tanto, los consejos para cultivar plantas acidófilas en contenedor serían:

Elegir un sustrato que tenga un pH ácido. Esto lo debe indicar en la etiqueta. Venden algunos especiales para plantas acidófilas, por ejemplo, la llamada tierra de brezo, tierra de castaño, etc. Otra opción es hacer una mezcla incluyendo turba rubia, que es muy ácida ($\text{pH} = 3.5$)

En cualquier caso, aunque el sustrato no se compre como ácido y sea, digamos, "normal", incluso alcalino, siempre se puede enmendar si riegas continuamente con agua acidificada con ácido cítrico como se verá ahora.

Lo ideal para no subir el pH del sustrato sería regar con agua sin cal o de lluvia (depósito, aljibe), pero si no la tienes, deberás acidificarla con ácido cítrico o vinagre.

- Bajar el pH del agua de riego

Hasta ahora se han visto dos acciones para contrarrestar los efectos del pH alcalino:

1. Aportar los nutrientes que falten
2. Bajar el pH del suelo o sustrato

La tercera acción consistirá en: Bajar el pH del agua de riego con ácido cítrico (si es que es alcalina)

Ácido Cítrico

El ácido cítrico tiene un papel equivalente para las macetas al sulfato de hierro para el suelo, es decir, acidificar, bajar el pH.

Con el ácido cítrico se puede ajustar el pH del agua y regar luego con ella. Si, por ejemplo, se consiguió poner el agua con un pH = 5, al regar con esta agua una y otra vez, el sustrato acabará con pH = 5.

No añadir sulfato de hierro en sustratos como se hace en el suelo; es mejor evitarlo porque se puede "quemar" la planta si no se ajusta bien la dosis.

El ácido cítrico tiene el aspecto del azúcar y se puede comprar en alguna droguería o establecimiento de productos químicos. Otra opción es el vinagre, pero resulta más caro.

Procedimiento con el ácido cítrico:

1. Llenar un recipiente de unos 50 litros de capacidad por lo menos.
2. Llenarlo con el agua que se esté usando.
3. Añadir una cucharada de ácido cítrico para esos 50 litros, removiendo bien. Se tendrá un agua ácida. Se puede medir el pH con tiras de papel indicador de venta en farmacias para comprobarlo.
4. Regar siempre con ella y tras hacerlo varias veces, el sustrato ya se habrá acidificado.
5. Para complementarlo, añadir a la maceta 1 vez al mes (invierno no hace falta), quelatos de hierro.

Si con los quelatos de hierro se sigue apreciando amarillos, se tendrá que considerar los demás microelementos: Manganeso, Zinc, Cobre, Boro y Molibdeno.

5.1.6 Riesgos de los fertilizantes

En cuanto a los riesgos que revisten a los fertilizantes, suelen presentar características, como la corrosividad, irritación y algunos productos muy específicos que presenten una alta peligrosidad en su manipulación. Un ejemplo de productos muy riesgosos, es el nitrato de amonio, que dependiendo de su formulación que, si bien no es combustible, las condiciones de confinamiento y aumento de temperatura pueden producir aumento de la presión con riesgo de estallido.

5.1.7 Producción de fertilizantes

Todos los proyectos de producción de fertilizantes requieren la fabricación de compuestos que proporcionan los nutrientes para las plantas: Nitrógeno, Fósforo y Potasio, sea individualmente (fertilizantes "simples"), o en combinación (fertilizantes "mixtos")

El amoníaco constituye la base para la producción de los fertilizantes nitrogenados, y la gran mayoría de las fábricas contienen instalaciones que lo proporcionan, sin considerar la naturaleza del producto final. Asimismo, muchas plantas también producen ácido nítrico en el sitio. Los fertilizantes nitrogenados más comunes son: amoníaco anhidro, urea (producida con amoníaco y dióxido de carbono), nitrato de amonio (producido con amoníaco y ácido nítrico), sulfato de amonio (fabricado a base de amoníaco y ácido sulfúrico) y nitrato de calcio y amonio, o nitrato de amonio y caliza el resultado de agregar caliza al nitrato de amonio.

Los fertilizantes de fosfato incluyen los siguientes: piedra de fosfato molida, escoria básica (un subproducto de la fabricación de hierro y acero), superfosfato (que se produce al tratar la piedra de fosfato molida con ácido sulfúrico), triple superfosfato (producido al tratar la piedra de fosfato con ácido fosfórico), y fosfato mono y diamónico. Las materias primas básicas son: piedra de fosfato, ácido sulfúrico (que se produce, usualmente, en el sitio con azufre elemental), y agua.

Todos los fertilizantes de potasio se fabrican con salmueras o depósitos subterráneos de potasa.

Las formulaciones principales son cloruro de potasio, sulfato de potasio y nitrato de potasio.

Se pueden producir fertilizantes mixtos, mezclándolos en seco, granulando varios fertilizantes intermedios mezclados en solución, o tratando la piedra de fosfato con ácido nítrico (nitrofosfatos).

5.2 Producción de sulfato ferroso heptahidratado

Para comenzar, una de las tareas del ingeniero cuando está frente a una serie de operaciones que transforman materias primas mediante procesos físicos y químicos consiste en el dimensionamiento de los equipos correspondientes. En los casos en que se dan transformaciones químicas de la materia, el corazón del proceso se da en el reactor químico.

En esta investigación, se detallarán los equipos y el proceso para la obtención de sulfato ferroso heptahidratado, el cual es un compuesto químico iónico de fórmula ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Dicho compuesto es un sólido cristalino de color verdoso o amarillo - marrón que se origina de la reacción de hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con ácido sulfúrico H_2SO_4 . Este compuesto tiene una producción masiva por sus amplias aplicaciones en la elaboración de pigmentos ferrosos, tratamiento de aguas industriales y residuales, fabricación de fertilizantes, de alimentos concentrados para animales, medicina, fabricación de sales y tintas, entre otras.

Particularmente, en el tratamiento de aguas, el sulfato ferroso se utiliza como coagulante ya que reacciona con la alcalinidad del agua para formar bicarbonato ferroso, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, el cual es bastante soluble.

En el caso de tratamiento de suelos, el sulfato ferroso sirve como fertilizante, por ejemplo, cuando las plantas tienen clorosis se recomienda tratar el suelo con Hierro, Potasio y Nitrógeno.

Entre otras aplicaciones, cabe resaltar que, el sulfato ferroso se usa también en la industria farmacéutica como astringente (sustancia que con su aplicación tópica puede producir una acción cicatrizante, antiinflamatoria y antihemorrágica) y como agente profiláctico contra la anemia ferropénica o ferropriva, ocasionada por la deficiencia de hierro.

En el presente trabajo se analiza el proceso de producción de sulfato ferroso haciendo énfasis en la etapa de reacción la cual comprende el mecanismo de reacción, la cinética y la influencia del tipo de reactor en la conversión; también se realiza un análisis general de la etapa de pretratamiento a la reacción y las etapas subsecuentes necesarias para la disposición final del producto.



Figura 5.1: Sal heptahidratada de sulfato de hierro II

5.2.1 Síntesis del sulfato ferroso

En la actualidad la síntesis de sulfato ferroso se obtiene por las siguientes vías.

En el acabado de acero antes de chapado o recubrimiento, la chapa de acero o varilla se pasa a través de baños de decapado de ácido sulfúrico. Este tratamiento produce grandes cantidades de sulfato de hierro (II), como un subproducto.



Otra fuente de grandes cantidades resulta de la producción de dióxido de titanio a partir de ilmenita mediante el procedimiento de sulfato. El sulfato ferroso también se prepara comercialmente mediante la oxidación de la pirita:



La síntesis de sulfato ferroso será a partir de hidróxido ferroso con ácido sulfúrico. A continuación, se describe el proceso de producción de sulfato ferroso heptahidratado.

5.2.2 Descripción del proceso

El proceso que se describe a continuación, muestra los pasos detallados que se utilizan para la síntesis de sulfato ferroso heptahidratado utilizando hidróxido ferroso y ácido sulfúrico como reactivos y efectuando la reacción en medio acuoso.

El proceso global se puede dividir en dos etapas: una primera etapa discontinua que incluye las etapas de reacción, filtración y pre-enfriamiento y una segunda etapa continua que inicia en el pre-cristalizador y finaliza en el elevador de canjilones.

El proceso inicia cuando se agregan los reactivos al reactor en el siguiente orden: agua, ácido sulfúrico e hidróxido ferroso, este último, generado en el tanque neutralizador. Encendiendo el agitador del reactor y dejando que la reacción ocurra durante una hora, en lo que el reactivo limitante (hidróxido ferroso) se consume en su totalidad.

Cuando la reacción ha terminado, la mezcla se envía al filtro donde se le remueven los sólidos. El filtrado obtenido (que contiene sulfato ferroso) se lleva al pre-enfriador donde se espera que la temperatura esté entre 70 y 80°C y se envía al pre-cristalizador, en el cual se enfría la mezcla hasta 45°C aproximadamente.

Luego, se lleva hasta el cristalizador que utiliza agua (entre 5 - 10°C) como medio de enfriamiento y a su salida, la temperatura de la mezcla esta entre 25 y 30°C. La mezcla que sale del cristalizador se lleva a la centrifuga de la cual salen dos corrientes, una líquida y una que contiene los cristales del producto. La corriente líquida contiene el sulfato ferroso que no cristalizó en las etapas anteriores y ésta tiene dos finalidades, una de ellas es recircularla al reactor y la otra es vender el producto en fase acuosa.

Por otra parte, la corriente que contiene los cristales de sulfato ferroso, con una humedad del 5%, se lleva a un secador de cilindro rotatorio. A la salida del secador, el producto final tiene una humedad entre 0.4 y 0.5% y se lleva a un elevador de canjilones en el cual se empaca el producto en bolsas de 25 kg.

5.2.3 Empaque y almacenamiento

El sulfato ferroso se puede empaçar en sacos de polipropileno con un contenido neto de 25 kg. Almacenándolos en bodegas cubiertas, sin humedad y ventiladas. El producto debe estar aislado del piso mediante estibas, en arrumes de máximo 4 metros.

5.2.4 Seguridad y manejo

El uso del sulfato ferroso puede presentar leves riesgos para la salud humana y el ambiente en general. Deben practicarse cuidados como evitar inhalaciones excesivas de material particulado del producto y evitar el contacto prolongado con la piel, ya que la naturaleza ácida del producto puede causar irritaciones. Se recomienda el empleo de mascarillas, guantes y gafas de seguridad para la manipulación del producto.

5.2.5 Descripción de los equipos

Para el proceso de producción de sulfato ferroso se utilizan nueve equipos entre los cuales se encuentran tanques, secadores, enfriadores, filtros y reactores.

R-101: Reactor discontinuo con capacidad de 30 m³

B-101: Bomba centrífuga 1

F-101: Filtro prensa de placas y marcos con 50 cámaras

TPE-101: Tanque pre-enfriador con capacidad para 60 m³

B-102: Bomba centrífuga 2

TPC-101: Tanque pre-cristalizador con agitador con capacidad de 8 m³

CR-101: Cristalizador con capacidad de 5 m³

CH-101: Chiller con agua de enfriamiento del cristalizador que va de 5 a 10°C

CE-101: Centrifugador

TAR-101: Tanque de almacenamiento-reciclo con capacidad de 5 m³

SCR-101: Secador de cilindro rotatorio

E-101: Elevador de canjilones con 12 canjilones y capacidad de 0.01 m³ cada uno y altura de 8 m

SAE-101: Silo de almacenamiento y empaque

5.2.6 Configuración del reactor

El reactor utilizado en el proceso es un reactor tipo "Batch" (discontinuo) fabricado totalmente en fibra de vidrio, en la parte superior el reactor tiene forma cilíndrica y en la parte inferior tiene forma cónica.

La altura total del reactor es de 5 m, la parte cilíndrica tiene una altura de 4 m y la parte cónica mide 1 m, el diámetro de la parte cilíndrica y de la base de la parte cónica es de 3 m aproximadamente, la capacidad del reactor es de 30 m³.

El reactor posee un agitador en acero inoxidable con cuatro aspas las cuales están recubiertas en fibra de vidrio, el motor que hace mover el eje del agitador tiene una potencia de 30 HP y gira a 90 RPM.

Cuando el reactor se carga con los reactivos, estos solo ocupan un 40% del volumen total (12 m³) Esto es debido a que la reacción es efervescente y en el transcurso de la misma el volumen de la masa reaccionante puede llegar a ocupar el 80% de la capacidad total del reactor.

La reacción es exotérmica y se lleva a cabo en un rango de temperatura entre 115 y 125°C, al no poseer tapa, el reactor opera a presión constante. (presión atmosférica)

En la sección donde el reactor cambia de forma cilíndrica a forma cónica, se encuentra una tubería por donde son succionados los productos de la reacción mediante una bomba centrífuga y son enviados al filtro prensa. La conversión en el reactor respecto al reactivo limitante es del 99.23%.

El tiempo de ciclo del reactor es de 3 horas y se distribuye de la siguiente manera: una hora cargando los reactivos, una hora de reacción (con el agitador encendido) y la otra hora corresponde al tiempo que se emplea en sacar los productos luego de finalizada la reacción para enviarlos al filtro, la limpieza del reactor se hace una vez por semana.

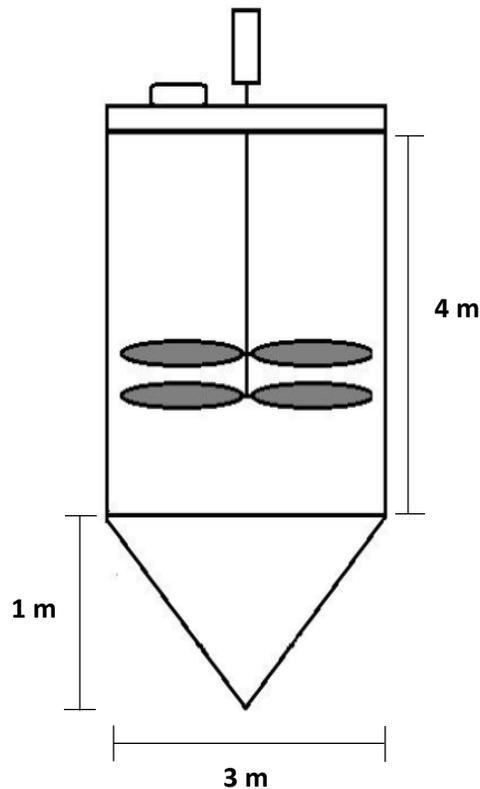
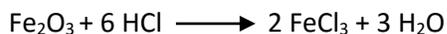


Figura 5.2: Representación gráfica del reactor

5.3 Reacciones químicas, generadas desde la galvanización por inmersión en caliente hasta la producción del sulfato ferroso heptahidratado

Durante el proceso de decapado, al disolverse la cascarilla en el ácido clorhídrico, se forma cloruro de hierro (II) y cloruro de hierro (III), según las siguientes reacciones químicas:



El cloruro ferroso y el cloruro férrico que están contenidos en el ácido gastado, son enviados a un tanque neutralizador para eliminar su acidez, utilizando una solución alcalina de KOH y llevándola hasta un pH de 8.

Lo cual originaría las siguientes reacciones químicas dentro del tanque:

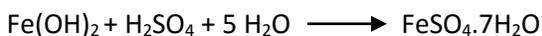


Conforme aumentamos el pH de la mezcla, vamos observando un color pardo rojizo debido a que el hidróxido de hierro (III) precipita a pH relativamente ácidos. Y si se continúa elevando la alcalinización de la sustancia terminaremos transformándolo por completo en hidróxido de hierro (II), producto al cual nos interesa llegar, con un pH mayor a 7.7 y de apariencia blanquecina.

Está mezcla se pasará al tanque sedimentador para dejarla reposar y poder separar posteriormente el hidróxido ferroso del cloruro de potasio por decantación. Ya que la densidad del KCl es mucho menor que la del Fe(OH)₂ originándose dos fases.

Mientras que en un reactor tipo batch con H₂O y H₂SO₄ en su interior, estarán esperando los lodos que fueron purgados del tanque sedimentador llevados hasta un pH de 8.

La reacción química que se lleva a cabo en el interior del reactor es la siguiente:

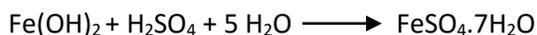


Siendo el FeSO₄·7H₂O nuestro producto de interés.

Con respecto al cloruro de potasio, es un producto que puede venderse en solución o bien puede ser transformado también en fertilizante al hacerlo reaccionar con ácido sulfúrico y pasarlo por el mismo procedimiento, con la finalidad de obtener sulfato de potasio, según la sig. reacción.



5.4 Estudio cuantitativo de los reactivos que se introducirán al reactor, según su estequiometría y determinación del reactivo limitante



Reactivos y Producto	PM (g/mol)	ρ (g/cm ³)	\$/Kg
FeCl ₂	127	3.160	—————
KOH	56	2.120	10.80
Fe(OH) ₂	90	3.400	—————
H ₂ SO ₄	98	1.840	4.50
H ₂ O	18	1.000	0.05
FeSO ₄ ·7H ₂ O	278	1.898	5.90

Para 6.425 Ton ó 1.890 m³ de Fe(OH)₂:

$$\text{Fe(OH)}_2 = \frac{6\,425\,000 \text{ g}}{90 \text{ g/mol}} = 71\,388.889 \text{ mol Fe(OH)}_2 \left| \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe(OH)}_2} \right| = 71\,388.889 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

Para 7 Ton ó 3.804 m³ de H₂SO₄:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{7\,000\,000 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 71\,428.571 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \left| \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right| = 71\,428.571 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

Para 6.575 Ton ó 6.575 m³ de H₂O:

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{6\,575\,000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 365\,277.778 \text{ mol H}_2\text{O} \left| \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{5 \text{ mol H}_2\text{O}} \right| = 73\,055.555 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

Cantidad teórica de sulfato ferroso heptahidratado a obtener:

$$71\,388.889 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \left| \frac{278 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right| = 19\,846\,111.14 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

19.846 Ton FeSO₄·7H₂O

Cantidad teórica de ácido sulfúrico que reacciona:

$$71\,388.889 \text{ mol Fe(OH)}_2 \left| \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Fe(OH)}_2} \right| = 71\,388.889 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \left| \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right| =$$

6 996 111.122 g H₂SO₄ = **6.996 Ton H₂SO₄**

Cantidad teórica de agua que reacciona:

$$71\,388.889 \text{ mol Fe(OH)}_2 \left| \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe(OH)}_2} \right| = 356\,944.445 \text{ mol H}_2\text{O} \left| \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right| =$$

6 425 000.01 g H₂O = **6.425 Ton H₂O**

Cantidad teórica de ácido sulfúrico que no reacciona:

H₂SO₄ no reacciona = H₂SO₄ entra - H₂SO₄ reacciona

H₂SO₄ no reacciona = (7 - 6.996) Ton = **0.004 Ton**

Cantidad teórica de agua que no reacciona:

H₂O no reacciona = H₂O entra - H₂O reacciona

H₂O no reacciona = (6.575 - 6.425) Ton = **0.15 Ton**

Todo lo anterior fue diseñado para producir 20 toneladas de sulfato ferroso heptahidratado, logrando obtener teóricamente 19.846 toneladas. Por lo tanto, la conversión será de un 99.23 %.

Siendo el hidróxido ferroso el reactivo limitante, mientras que el ácido sulfúrico y el agua los reactivos en exceso.

Costos de reactivos para obtener sulfato ferroso heptahidratado

$$7\,000 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \left| \frac{\$ 4.50}{1 \text{ kg H}_2\text{SO}_4} \right| = \$ 31,500.00$$

$$7\,575 \text{ kg H}_2\text{O} \left| \frac{\$ 0.05}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \right| = \$ 378.75$$

$$200 \text{ kg KOH} \left| \frac{\$ 10.80}{1 \text{ kg KOH}} \right| = \$ 2,160.00$$

(Nota: Se consumirán 1 000 kg de H₂O adicionales al cálculo estequiométrico, ya que es con lo que se preparara una solución de KOH a 200 g/L y lograr que precipite el Fe(OH)₂)

Ganancias al producir sulfato ferroso heptahidratado (sin considerar los costos de los reactivos)

$$19\,846 \text{ kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \left| \frac{\$ 5.90}{1 \text{ kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right| = \$ 117,091.40$$

Ganancia total neta

$$[(\$ 117,091.40) - (\$ 31,500.00 + \$ 378.75 + \$ 2,160.00)] = \$ 83,052.65$$

De esta forma se deduce que al producir una cantidad menor a 5.77 Ton de sulfato ferroso heptahidratado el proyecto quedaría descartado, puesto que con esa cantidad apenas se comenzaría a obtener ganancias.

$$5\,770 \text{ kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \left| \frac{\$ 5.90}{1 \text{ kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right| = \$ 34,043.00$$

Ganancia total neta

$$[(\$ 34,043.00) - (\$ 31,500.00 + \$ 378.75 + \$ 2,160.00)] = \$ 4.25$$

Por último, estas ganancias contemplan solo la producción de sulfato ferroso heptahidratado, pero no hay que olvidar que cuando se llevó a cabo la neutralización y se obtuvo el hidróxido ferroso, también se generó cloruro de potasio, el cual aumenta las ganancias a lo antes mencionado.

CONCLUSIONES

El desarrollo de esta investigación es con la finalidad de otorgar sustentabilidad al proceso minimizando los residuos, prolongándolos o bien, reutilizándolos. Prestando particularmente atención en los baños de decapado agotados, los cuales representan la mayor parte de los desechos considerados como peligrosos, debido a su alto contenido de ácidos y metales en disolución o en forma de precipitado.

En consecuencia, las empresas dedicadas a esta actividad, podrán ser amigables con el medio ambiente y podrán obtener ganancias adicionales a su proceso tradicional.

El primer sistema consiste en prolongar los baños de decapado, regenerando ácido clorhídrico y manteniéndolo a concentración constante, otorgando al proceso mayor uniformidad y menor variabilidad. Para ello se propone utilizar un dializador (equipo medular del sistema) el cual contiene en su interior membranas de copolímero cargadas positivamente y donde se llevará a cabo la transferencia de iones del ácido clorhídrico disociado. En contraparte, también se obtendrá una corriente en disolución rica en hierro, lista para desechar. Con esto se pretende minimizar parte de los residuos y alargar la vida útil del ácido.

Las principales desventajas que tiene este sistema son los residuos que se siguen generando constantemente. También implica un alto gasto de agua limpia, la cual actúa como medio de transporte para el ácido regenerado. Para corregir la falta de agua, se propone utilizar la neutralización de la corriente que sale del dializador que contiene hierro en disolución con una relativa acidez. Al utilizar hidróxido de sodio para neutralizar la solución y dejarla sedimentar, se obtendrán dos fases, lodos de hidróxido de hierro en el fondo del tanque y en la superficie, el agua que se recirculara hacia el dializador. De esta forma quedaría cerrado el circuito. Sin embargo, surge la última desventaja y la más importante, ya que el paso limitante del sistema global es la salinidad acumulada en el tanque de decapado, que con el paso del tiempo puede conllevar una disminución en la calidad del decapado. La acumulación de sales en el tanque de decapado se debe a los iones de cloro y sodio que circulan a través del sistema, como consecuencia natural de la introducción de agua tratada al mismo. Lo que nos obliga a mantener un grado de salinidad bajo, para que no afecte el proceso.

Por otra parte, se propone una segunda alternativa para tratar los residuos de los baños de decapado, la cual es producir un fertilizante. El proceso de producción estará basado en el sistema descrito anteriormente, la diferencia estará en omitir el dializador e instalar una serie de equipos que permitan obtener sulfato ferroso heptahidratado. La ventaja que tiene es que permite utilizar el cloruro ferroso y férrico (ácido gastado) en su totalidad. Con ello se evita verterlo en las aguas o pagar para llevarse estos residuos finalizando su vida útil. Además de obtener ganancias adicionales después de haber galvanizado.

Cabe destacar que, para obtener el hidróxido ferroso, el cuál es la materia prima para la producción de este fertilizante, por ningún motivo se deberá desgalvanizar en los tanques de decapado agotados, los cuáles contienen cloruro ferroso y cloruro férrico. Ya que eso complicaría la valorización e intervendría en la reacción posterior a este, por sus altos contenidos de zinc.

La desgalvanización es un subproceso inevitable, por lo que se tendrá que destinar una tina con ácido clorhídrico especialmente para esta actividad, sin alterar los demás baños.

Al neutralizar el ácido gastado y transformarlo en hidróxido ferroso, se propuso utilizar hidróxido de potasio y no de sodio, ya que, al tratarse de un fertilizante, dañaría el suelo, así como a las plantas y vegetales. Mientras que el Potasio es un macronutriente indispensable y con diversos beneficios.

Sin embargo, también es válido utilizar un hidróxido diferente al antes mencionado. Como, por ejemplo, Ca(OH)_2 (cal apagada). Las principales ventajas que se tienen al utilizarlo, es lo económico y accesible que resulta. Obteniendo cloruro de calcio el cual tiene diversas aplicaciones. O puede ser transformado a sulfato de calcio, el cual es utilizado en suelos salinos-sódicos como corrector de los mismos.

A partir de las 5.77 Ton de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ producido, se comenzaría a obtener ganancias. En caso de obtener una producción inferior a está, el proyecto estaría cancelado. La razón es simple, el precio de los reactivos sería mayor a lo que se obtendría con el producto. Sin embargo, este trabajo está diseñado para obtener 20 Ton como máximo.

Por lo tanto, hablando de sustentabilidad ambos sistemas son viables, sin embargo, la producción de fertilizante es la mejor opción por lo antes descrito y las ventajas que ofrece.

BIBLIOGRAFÍA

1. Agencia para la Minimización de Residuos de Baden-Württemberg (Alemania) o ABAG (Abfallberatungsagentur), Sociedad Pública de Gestión Ambiental del Gobierno Vasco (IHOBE, S.A.) Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones en el Sector de Galvanizado en Caliente. IHOBE, España.
2. Instituto Latinoamericano del Fierro y el Acero (ILAFA), Unión de Empresas Siderúrgicas (UNESID), Contaminación en Siderurgia. ILAFA, España, 1975.
3. Sato, J. et al. "Recovery of Nitric Acid and Hydrofluoric Acid from the Pickling Solution by Diffusion Dialysis Process". The Metal Finishing Society of Japan, 1985.
4. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (1997). Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, Capítulo IV - Prevención y Contaminación del Suelo. Artículo 134 Fracción III. México.
5. Handreck Kevin, Gardening Down-Under: A Guide to Healthier Soils and Plants. 2^a ed., CSIRO Publishing, pp 146-47, ISBN 0-643-06677-2, Collingwood Victoria, 2002.
6. Egon Wildermuth, Hans Stark, Gabriele Friedrich, Franz Ludwig Ebenhoch, Brigitte Kühborth, Jack Silver, Rafael Rituper "Iron Compounds" en la Enciclopedia de Química Industrial Wiley-VCH, Weinheim de Ullmann de 2005.
7. Patil, D. Sharma, A. Study on the corrosion kinetics of iron in acid and base medium. E- journals of chemistry, 2011.
8. Gan, E. Orazem, M. A model mathematical for corrosion of iron in sulfuric acid. Journal of electrochemical society, Vol. 134. No. 6. pag. 1358, 1987.
9. Fogler, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering. Fourth Edition, Prentice hall, United States or American, pag. 4-21, 80-108, 2006.
10. Robert H. Perry, Manual del Ingeniero Químico. Mc. Graw Hill, 6 ed., Tomo V, sección 19, 1994.

BIBLIOGRAFÍA ELECTRÓNICA

11. Zinc. (2009). Precios y producción.
<http://www.dani2989.com/pdf/zinc0309es.pdf>
12. Asociación Latinoamericana de Zinc (LATIZA), Química del Campo (QDC). Tratamientos Químicos para la Galvanización en Caliente.
http://latiza.com/archivos_publicar/seminarioProcesosQuimicosPlanta.pdf
13. Metalplate Galvanizing. (2002). The Hot Dip Galvanizing Process.
<http://www.metalplate.com>
14. Pure Cycle. (2002). Acid Recycling Systems.
<http://www.purecycle.com>

15. Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE) de Argentina.
<http://www.casafe.org>
16. Eyal Ronen, Haifa Chemicals, "Nitrato de Potasio. Una solución posible para los problemas de Salinidad".
<http://www.fertilizando.com/articulos/Nitrato%20de%20Potasio%20Multik.asp>
17. Artículos Infojardín. Clorosis Férrica y otras carencias debido al pH.
http://articulos.infojardin.com/articulos/clorosis_ferrica.htm
18. Chemicalbook. Ferrous sulfate heptahydrate.
http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB9232125_EN.htm
19. Vidar, water industrial co.Ltd. Cinco áreas de aplicación del sulfato ferroso heptahidratado.
<http://www.vidar-chemical.com/water-purifying-chemicals/ferrous-sulphate-heptahydrate.html>
20. PQP. Productos Químicos Panamericanos.
<http://web.pqp.com.co>

ANEXO ÚNICO

DIAGRAMA DE PROCESO

