

# INFORME LAYMAN

## LAYMAN'S REPORT







# Índice

## Table of contents

03 Introducción/*Introduction*

07 Objetivos/*Goals*

08 Actuaciones y resultados/*Actions and results*

19 Repercusiones/*Repercussions*

### INFORME LAYMAN

LIFE 16 ENV/ES/000242 "Hacia un uso sostenible de los recursos metálicos en la industria galvánica"

Entidad coordinadora: APRIA Systems S.L.

Entidades asociadas: Universidad de Cantabria, Universitat Politècnica de València, Instituto Tecnológico Metalmecánico, Mueble, Madera, Embalaje y Afines (AIDIMME), Asociación de Industrias de Acabados de Superficies (AIAS), Medio Ambiente, Agua, Residuos y Energía (MARE), Galvanizadora Valenciana S.L. (GALESA).

Presupuesto total: 389.898,00 €

Periodo: del 1 de julio de 2017 al 31 de diciembre de 2021

### LAYMAN'S REPORT

LIFE 16 ENV/ES/000242 "Towards a sustainable use of the metallic resources in the galvanic industry"

Coordinating beneficiary: APRIA Systems S.L.

Associated beneficiaries: University of Cantabria, University of Valencia, Instituto Tecnológico Metalmecánico, Mueble, Madera, Embalaje y Afines (AIDIMME), Asociación de Industrias de Acabados de Superficies (AIAS), Medio Ambiente, Agua, Residuos y Energía (MARE), Galvanizadora Valenciana S.L. (GALESA).

Total budget: 389.898,00 €

Period: from 1<sup>st</sup> July 2017 to 31<sup>st</sup> December de 2021



# Introducción

## Introduction

El proceso de galvanizado en caliente (HDG) consiste en sumergir componentes de hierro o acero en zinc fundido, lo que proporciona una mayor durabilidad a las estructuras. Durante la fase de preparación de la superficie de las piezas, se generan ácidos de decapado agotados (SPA) que se consideran un residuo peligroso debido a su alto contenido en zinc y hierro. En consecuencia, se estima que el sector europeo del galvanizado produce más de 300.000 m<sup>3</sup> de SPA al año.

*The hot-dip galvanizing process consists of dipping iron or steel components into molten zinc, providing greater durability to the structures.*

*During the surface preparation stage, spent pickling acids (SPA) are generated, which are considered a hazardous waste due to their high content of zinc and iron. Consequently, it is estimated that European galvanizing sector produces more than 300.000 m<sup>3</sup> per year of SPA.*

“  
En Europa se generan 300.000 m<sup>3</sup>/año de SPA, residuos peligrosos con el código 11 01 05.  
”



## Generación SPAs

En los procesos de galvanización, el zinc es la principal materia prima ya que proporciona una barrera impermeable que protege a los productos de acero de la corrosión.

Las escamas de óxido de hierro de la superficie del acero se eliminan mediante el tratamiento con disoluciones ácidas. El decapado con ácidos elimina el óxido y las incrustaciones de la superficie, proporcionando la pureza necesaria al material. Además, los revestimientos pobres de zinc suelen eliminarse también en los baños de decapado.

El ácido se consume debido a la reacción química de la solución de decapado con la cascarilla de óxido y con el metal base, mientras que al mismo tiempo se forman sales metálicas.

Los SPA deben verterse porque la eficacia del decapado disminuye con el aumento del contenido de metales disueltos en el baño, principalmente hierro y zinc.

La producción de una tonelada de piezas galvanizadas supone la generación de unos 38 kg de SPA, siendo en su mayoría ácido agotado potencialmente reutilizable y que ejerce un impacto medioambiental directo.

“  
Cada tonelada de acero galvanizado produce 38 kg de SPA potencialmente reutilizable  
”

## SPAs generation

*In galvanizing processes, zinc is the main raw material as it provides an impermeable barrier that protects steel products from corrosion.*

*Iron oxide scales from the surface of steel are removed by treatments with acid solutions. Pickling with acids removes rust and scale from the surface providing the required purity to the material. Moreover, poor zinc coatings are usually removed also in pickling baths.*

*Acid is consumed due to the chemical reaction of the pickling solution with the oxide scale and the base metal, while at the same time metal salts are formed.*

*SPAs must be dumped because the efficiency of pickling decreases with increasing content of dissolved metals, mainly iron and zinc, in the bath.*

*The production of one ton of galvanized pieces involves the generation of about 38 kg of SPA, being mostly a spent acid that is potentially reusable and has a direct environmental impact.*





## Industria Galvanizadora Galvanic Industry

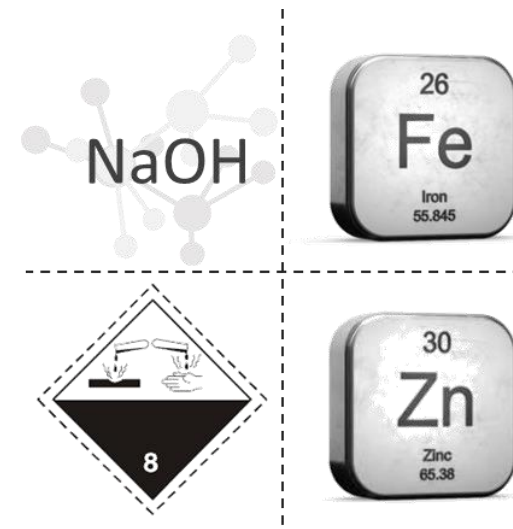
El proceso de galvanizado se incluye en la industria de tratamiento de superficies, vinculada a la Directiva de Directiva de Emisiones Industriales 2010/75/UE dado que es una actividad de producción y procesamiento de metales.

Los datos registrados por el Registro Español de Emisiones y Fuentes Contaminantes indican que en España están registradas 406 plantas de tratamiento superficial de metales mediante procesos electrolíticos o químicos. Según los datos de EGGA, en Europa hay alrededor de 700 plantas de galvanizado en caliente y más de 4.000 instalaciones de galvanizado electrolítico.

Según los datos de EGGA, en Europa hay alrededor de 700 plantas de galvanizado en caliente y más de 4000 instalaciones de galvanizado electrolítico.

*The galvanizing process is included in the surface treatment industry, which is linked to the Industrial Emissions Directive 2010/75/EU since it is a metal production and processing activity.*

*Data recorded by the Spanish Registry of Emissions and Pollutant Sources indicate that 406 metal surface treatment plants using electrolytic or chemical processes are registered in Spain. According to EGGA data, in Europe there are around 700 hot-dip galvanizing plants and more than 4,000 electrolytic galvanizing facilities.*



## Producción y emisiones

El proceso de galvanizado se incluye en la industria de tratamiento de superficies que está vinculada a la Directiva de Emisiones Industriales 2010/75/UE dado que es una actividad de producción y procesamiento de metales.

La producción anual de acero en Europa asciende a 7.570.000 toneladas, lo que genera emisiones en torno a 0,54 kg CO<sub>2</sub>/Tn por kilómetro (2017) y un volumen de 380.000 m<sup>3</sup>/año de SPAs que contienen sales metálicas de hierro, cromo, cobre, níquel y zinc disueltas, así como ácido libre combinado y residual.

En consecuencia, se calcula que cada empresa de galvanización genera SPAs que contienen

alrededor de 230 toneladas de zinc, lo que supone entre el 8 y el 10% del consumo anual de zinc metálico y aleaciones de cada una de las empresas galvanizadoras.

Estas cantidades demuestran la necesidad de potenciar la eficiencia de los recursos, especialmente en relación con el consumo de materias primas no renovables, como el zinc metálico en el caso de la actividad de galvanización.

### Production and emissions

*The galvanizing process is included in the surface treatment industry which is linked to the Industrial Emissions Directive 2010/75/EU given that it is a metal production and processing activity.*

*Annual steel production in Europe amounts to 7,570,000 tons, which generates emissions around 0.54 kg CO<sub>2</sub>/Tn per kilometer (2017) and a volume of 380,000 m<sup>3</sup>/year of SPAs containing dissolved metallic salts of iron, chromium, copper, nickel, and zinc, as well as combined and residual free acid.*

*Consequently, it is estimated that each galvanizing company generates SPAs containing around 230 tons of zinc, which represents between 8 and 10% of the annual consumption of metallic zinc and alloys of each of the galvanizing companies.*

*These quantities demonstrate the need to enhance resource efficiency, especially in relation to the consumption of non-renewable raw materials, such as metallic zinc in the case of galvanizing activity.*

## Tratamiento tradicional

En la actualidad, estos residuos de SPA se gestionan mayoritariamente mediante procedimientos de neutralización-precipitación que conllevan un impacto medioambiental debido a la utilización de agentes neutralizantes como el hidróxido de sodio. Además, durante este proceso se generan grandes volúmenes de lodos residuales que contienen metales y que posteriormente, son depositados en vertederos. La reducción del volumen de lodos tras la implantación de la tecnología LIFE-2-Acid reducirá la utilización de compuestos de sodio y supondrá una disminución significativa del transporte de los residuos a los vertederos, contribuyendo así al cumplimiento de los objetivos de la

de los objetivos de la política de mitigación del cambio climático. Por lo tanto, el proceso planeado en el LIFE-2-Acid favorece la aplicación de la Directiva Marco de Residuos (Directiva/ 2008/98/CE), fomentando la reducción de la cantidad de residuos eliminados en los vertederos.

**La tecnología LIFE-2-ACID permitiría reducir el volumen de agentes neutralizantes, el volumen de lodos y el transporte de residuos**

*At present, this spent pickling acids waste is mostly managed by neutralization-precipitation procedures which have an environmental impact due to the use of neutralizing agents such as sodium hydroxide. In addition, this process generates large volumes of*

*waste containing metals which are subsequently deposited in landfill.*

*The reduction in the volume of sludge after the implementation of the LIFE-2-ACID technology will reduce the use of sodium compounds and will result in a significant minimization in the transport of waste to landfills, thus contributing to meeting the objectives of the climate change mitigation policy.*

*Hence, the outlined process in the LIFE-2-Acid facilitates the implementation of the Waste Framework Directive (Directive 2008/98/EC), by fostering the reduction in the amount of residues disposed in landfills*

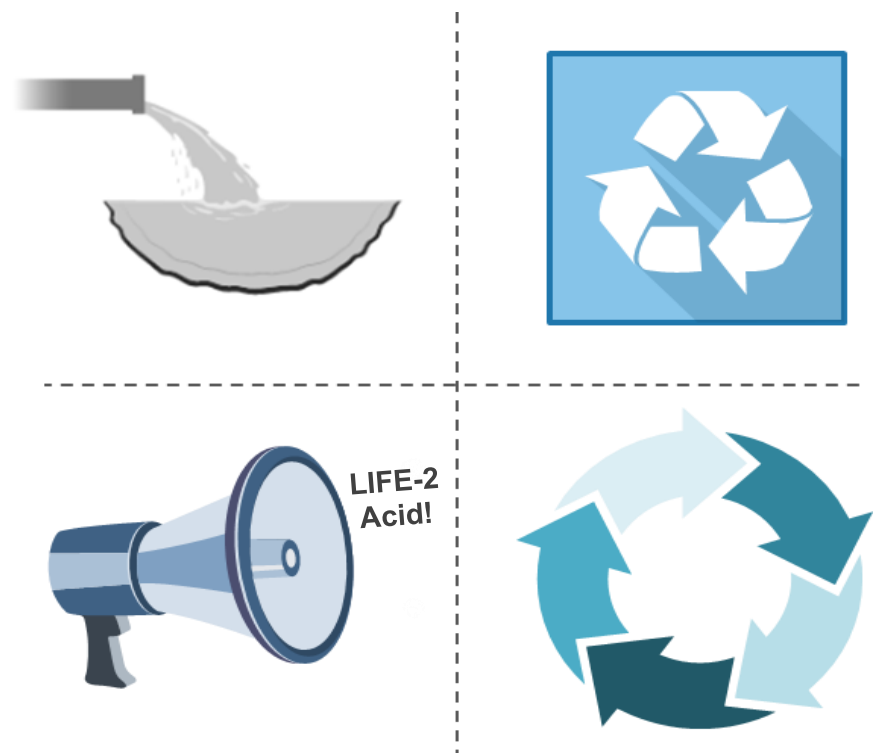
# Objetivos/Goals

LIFE-2-Acid persigue validar una tecnología que permita la recuperación selectiva de zinc y cloruro de hierro de los ácidos de decapado agotados (SPAs) generados en los procesos de galvanización, minimizando así su impacto ambiental. Los objetivos específicos son:

- Recuperación del 90% de los recursos metálicos no renovables contenidos en los SPAs.
- Reducción del 90% de los residuos generados por los tratamientos convencionales de los SPAs.
- Validación de una nueva tecnología replicable y transferible que mejore la recuperación de SPA.
- Promoción de una tecnología más sostenible hacia la economía circular.
- Maximizar el impacto de las acciones y medios implicados a través de un Plan de Comunicación.

*The aim of LIFE-2-Acid is to demonstrate a new technology that allows the selective recovery of metal zinc and iron chloride from spent pickling acids (SPAs) generated in galvanizing processes, thus minimizing their environmental impact. The specific objectives are:*

- *Recovery of 90% of the non-renewable metallic resources in SPAs.*
- *Reduction of 90% of the waste generated by conventional treatment of SPAs.*
- *Validation of a new replicable and transferable technology that improves the recovery of SPAs.*
- *Promotion of a more sustainable technology towards the circular economy.*
- *Maximize the impact of the actions and media involved through a Communication Plan.*



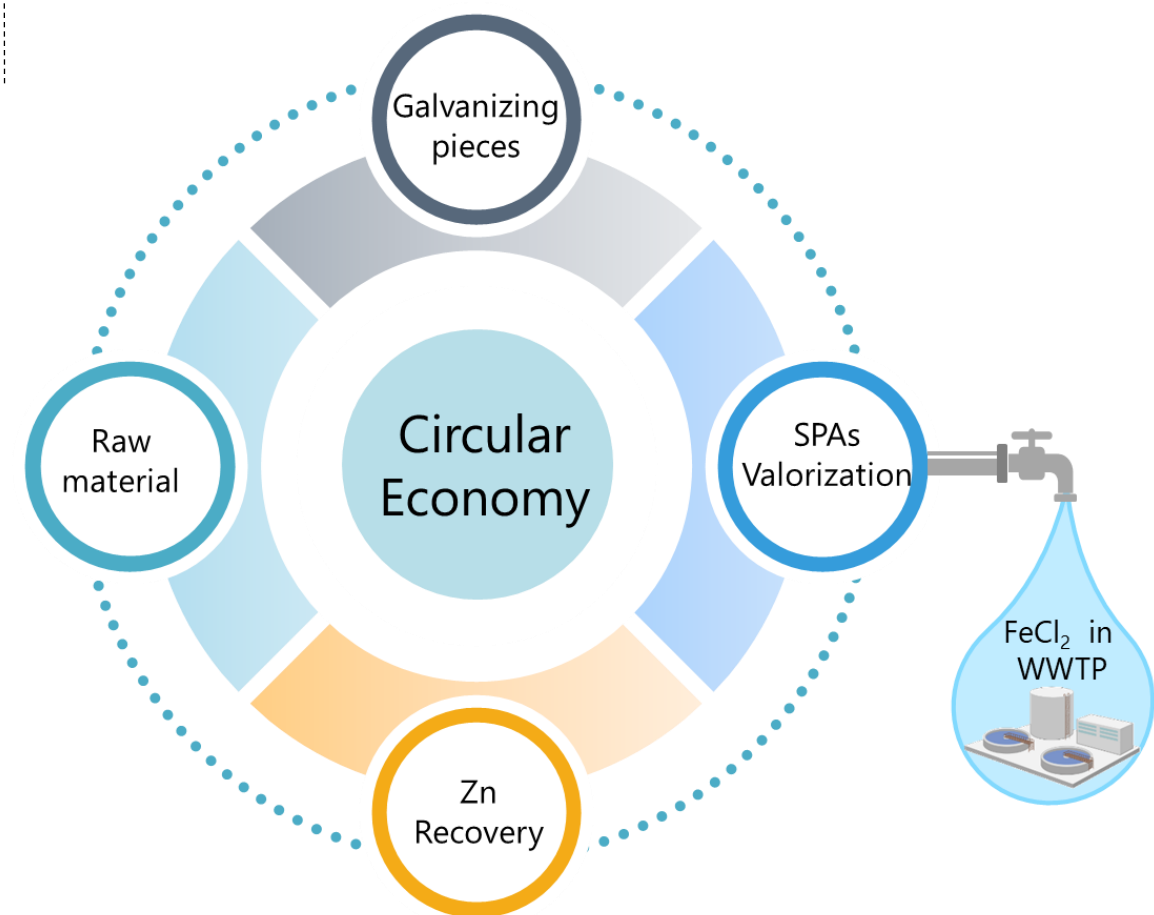
# Actuaciones y resultados / Actions and results

## Economía circular

La propuesta integrada del proyecto está orientada a la eficiencia de los recursos y a la economía circular a través de la recuperación de materiales de los residuos industriales, donde el FeCl<sub>2</sub> se reutilizará como coagulante en las plantas de tratamiento de aguas residuales y el Zn sólido se reutilizará como materia prima para galvanizar nuevas piezas.

## Circular economy

*The integrated project proposal is oriented towards resource efficiency and circular economy through the recovery of materials from industrial waste, where FeCl<sub>2</sub> will be reused as coagulant in wastewater treatment plants and solid Zn will be reused as raw material to galvanize new pieces.*





## Tecnología innovadora

La innovadora solución tecnológica desarrollada en LIFE-2-ACID se compone de dos unidades prototipo integradas:

- Una unidad de extracción con disolventes asistida por membranas (MBSX) basada en membranas reactivas que permiten la separación selectiva del zinc y el hierro presentes en los ácidos de decapado gastados.
- Una unidad de electrodeposición (EW) donde se obtiene zinc sólido.

En primer lugar, en un módulo de extracción y utilizando una

disolución orgánica, se recupera el zinc generando una corriente enriquecida en hierro.

A continuación, la solución concentrada se introduce en el módulo de re-extracción, donde el zinc contenido en la fase orgánica se transporta a una corriente acuosa de stripping que finalmente se conduce a una unidad de electrodeposición para obtener zinc sólido.

### Innovative technology

The innovative technological solution developed in LIFE-2-ACID is composed of 2 integrated prototype units:

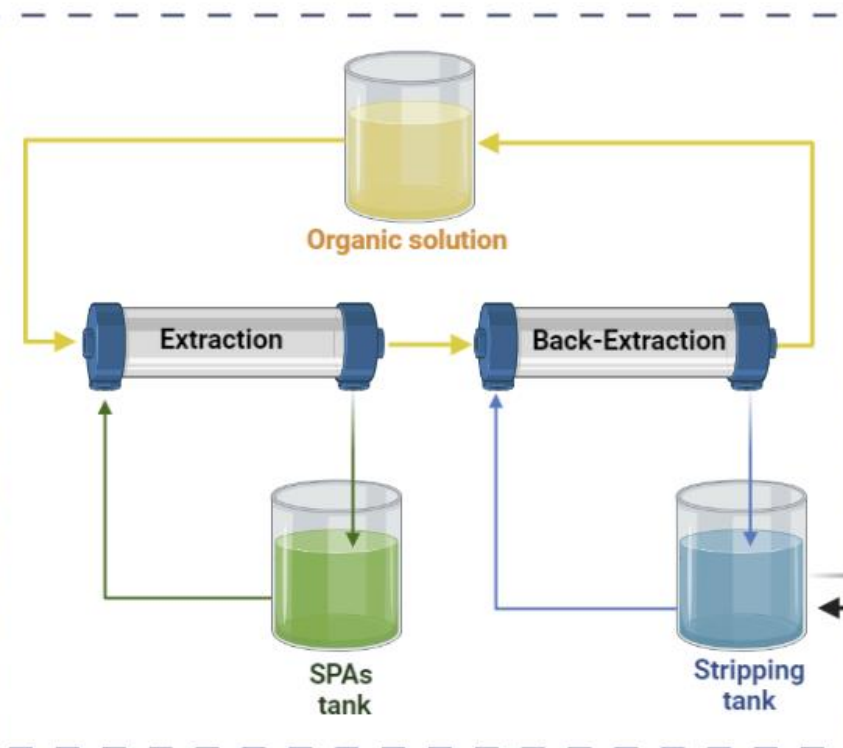
- A membrane Based Solvent Extraction (MBSX) unit based on reactive membranes that allows the selective separation of the zinc and iron present in the spent pickling acids.

- And an electrowinning (EW) unit where solid zinc is obtained.

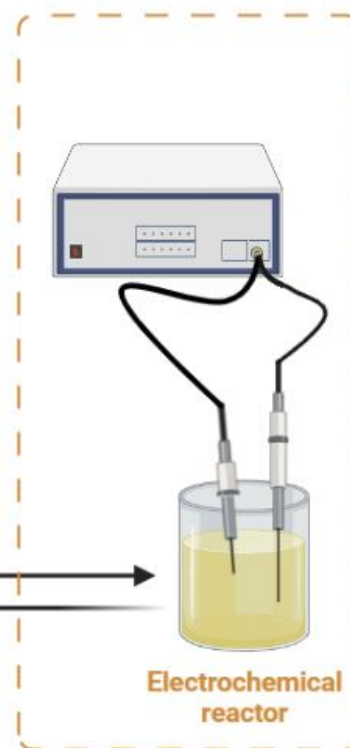
Firstly, in an extraction module and using an organic solution, zinc is recovered generating an iron enriched stream.

Then, the concentrated solution is fed to the back extraction module where zinc contained in the organic phase is transported to an aqueous stripping stream that is finally driven to an electrowinning unit to obtain solid zinc.

### MBSX



### EW

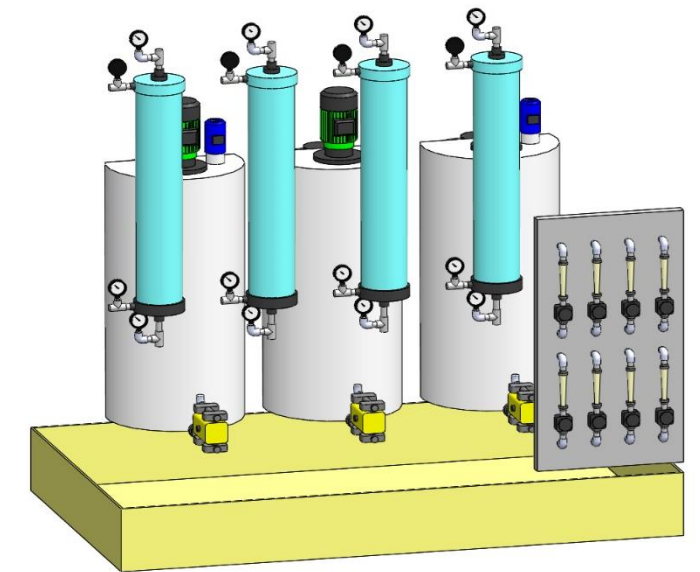


## Resultados MBSX / MBSX results

Los ensayos de validación y demostración utilizaron módulos 3M™ Liqui-Cel™ EXF 4x28. Dos módulos fueron usados para llevar a cabo la extracción (EX), donde el zinc es transferido desde el SPA circulando en el interior de las fibras hasta la fase orgánica circulando por la carcasa. En los dos módulos de re-extracción (BEX) es posible volver a transferir el zinc desde la fase orgánica hasta una fase acuosa (stripping), mientras que, al mismo tiempo, la fase orgánica es continuamente regenerada. El sistema cuenta con filtros que evitan la entrada de sólidos, aceites y grasas en los contactores de membrana.

The validation and demonstration trials used 3M™ Liqui-Cel™ EXF 4x28 modules. Two modules were used to carry out the extraction (EW), where zinc is transferred from SPA circulating inside the fibers to the organic phase, which flows through the shell side. In the two back-extraction (BEX) modules, zinc is transferred from the organic phase to an aqueous phase (stripping), while at the same time the organic phase is continuously regenerated. The system is equipped with filters aiming to avoid the entry of solids oils and fats to the membrane contactors

Características / Characteristics	Planta piloto / Pilot plant (Liqui-Cel Extra-Flow 4 in. X 28)
Dimensiones del cartucho / Cartridge dimensions (DxL)	11.6 x 88.9 cm
Nº de fibras / Nº of fibers	36,675
Área efectiva membrana / Effective membrane area	20 m <sup>2</sup>
Longitud efectiva / Effective length	0.789 m
Tipo de fibra / Fiber type	x50
Material / Material	Polipropileno / Polypropilene
Diametro interno de las fibras / Inner diameter of fibers	220 µm
Grosor de paredes de las fibras / Fibers wall thickness	80 µm
Porosidad / Porosity	40 %

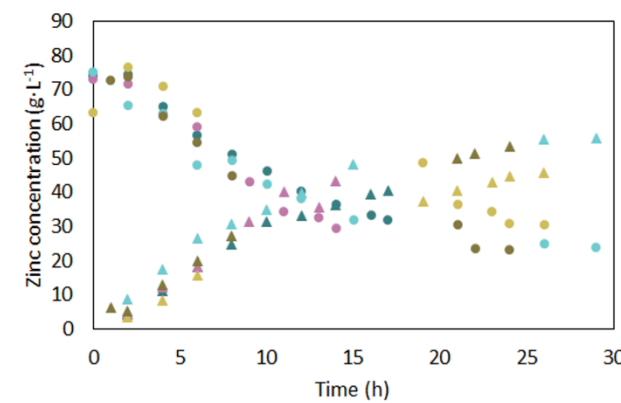
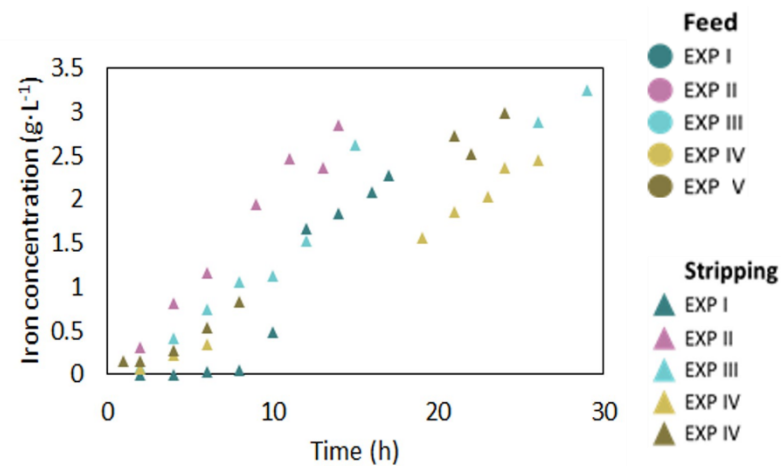
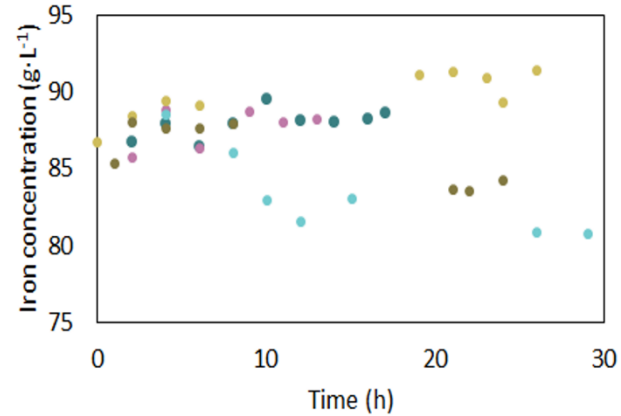


Condiciones experimentales / Experimental conditions	Unidades / Units	Nº de experimento / Experiment nº				
		I	II	III	IV	V
Volumen alimentación / Feed volume	L	69	57	61	91	71
Volumen fase orgánica / Organic volume	L	83	86	76	76	75
Volumen de stripping / Stripping volume	L	97	59	65	125	94
Caudal fase de alimentación (SPA) / Feed phase (SPA) flowrate	L/h	200	50	50	50	100
Caudal fase de extractante orgánico / Organic extractant phase flowrate	L/h	200	150	150	150	200
Caudal fase de stripping / Stripping phase flowrate	L/h	200	50	100	100	150
Contactores de membrana de fibra hueca / Hollow fiber membrane contactors	-			4		
Área de membrana del módulo de extracción / Extraction membrane area	m <sup>2</sup>			40		
Área de membrana del módulo de re-extracción / Back-extraction membrane area	m <sup>2</sup>			40		

## Resultados MBSX / MBSX results

Los resultados de MBSX muestran que es posible recuperar, en la fase de *stripping* hasta un 99% de la masa de zinc inicialmente contenido en el SPA. El rendimiento del sistema se mantiene satisfactorio durante varios ciclos EX/BEX consecutivos. Los fenómenos de *fouling*, que pueden afectar a las cinéticas de EX/BEX, pueden ser fácilmente evitados gracias a procedimientos de limpieza periódicos. Existe también una alta selectividad hacia la separación de hierro, el cual se encuentra predominantemente en la forma oxidada  $Fe^{3+}$ . La concentración de cloruro en la fase de alimentación (SPA) disminuye a medida que los iones son transferidos a la fase de *stripping*. Adicionalmente, es posible utilizar satisfactoriamente el clarificado (agua tratada de salida del EW) como fase de *stripping* sin ver mermada la eficiencia en la extracción de zinc.

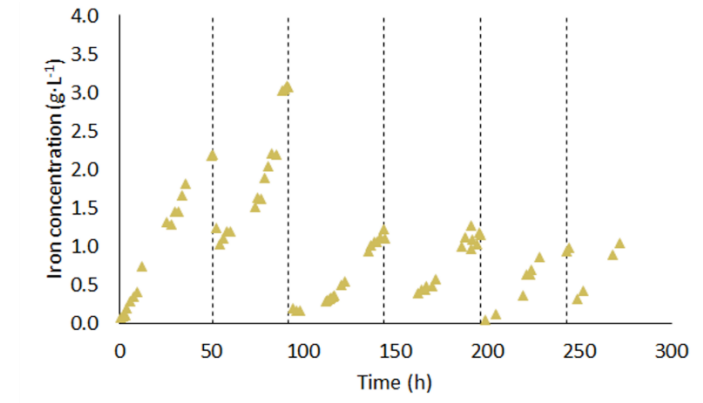
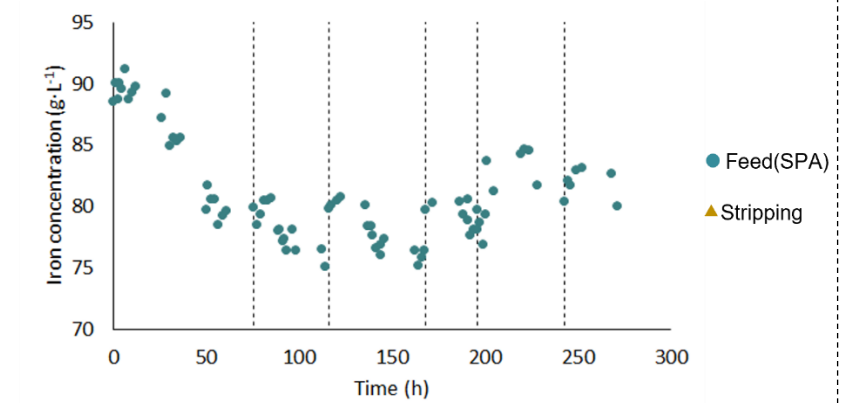
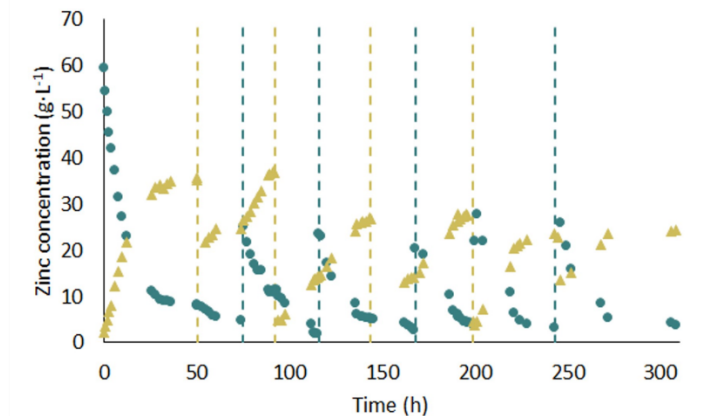
MBSX results shows that it is possible to recover up to 99% of the SPA zinc initial mass. The system performance is kept over consecutive EX/BEX cycles. Fouling phenomena, which may affect EX/BEX kinetics, can be easily avoided by cleaning procedures. A very high selectivity towards iron is also obtained, which is predominantly in the  $Fe^{3+}$  oxidized form. Chloride concentration in the feed (SPA) diminishes as it is transferred to the stripping phase. Additionally, it is possible to satisfactorily use the clarificate stream (treated water from EW) as stripping phase, without compromising zinc extraction efficiency.



## Resultados MBSX / MBSX results

Es posible adaptar la operativa de la planta piloto para minimizar la cantidad de zinc en el SPA. El SPA puede ser purificado en ciclos, es decir, cada cierto periodo de tiempo se añade un volumen de SPA sin tratar o *stripping* fresco, tras lo cual, se elimina el volumen de SPA tratado o el *stripping* usado. Los volúmenes de SPA y de *stripping* de diferentes lotes son acumulados. Es posible reducir la concentración de zinc en el SPA hasta 2,3 g/L, lo que supone una reducción de la concentración de zinc inicial en el SPA de hasta el 96,1%. Al mismo tiempo que se reduce al máximo la concentración de zinc en el SPA, se maximiza la concentración de hierro en forma de cloruro de hierro ( $FeCl_2$ ), que, en el SPA purificado, se encuentra a un 12% (m/m)

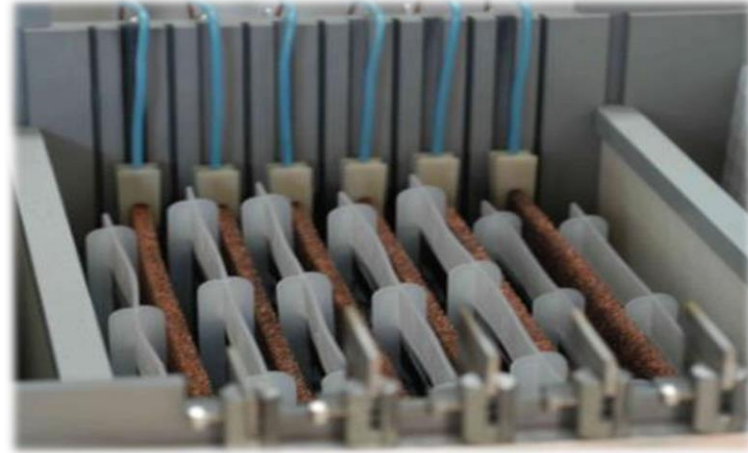
The operation of the plant can be adapted to minimize the amount of zinc present in the SPA. The SPA can be purified in cycles, every certain period a new untreated SPA volume or fresh stripping is added, after which the treated SPA volume and the used stripping phase are removed. The volumes of SPA and stripping from different batches are accumulated. It is possible to reduce zinc concentration in the SPA up to 2.3 g/L, meaning that a reduction up to 96.1% of the initial zinc concentration in the SPA is achieved. At the same time the zinc concentration in the SPA is reduced to the maximum, the iron concentration in the form of iron chloride ( $FeCl_2$ ) is maximized, which is present in the purified SPA as 12 wt. %.





## Resultados EW / EW results

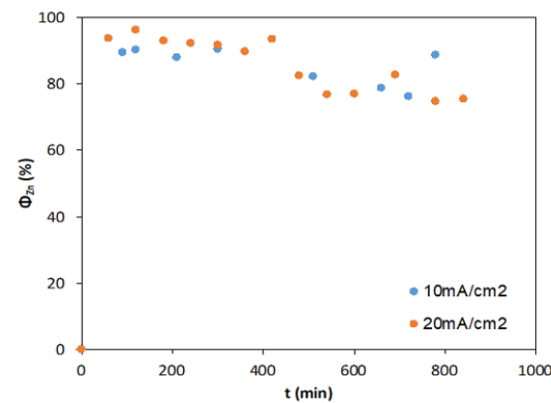
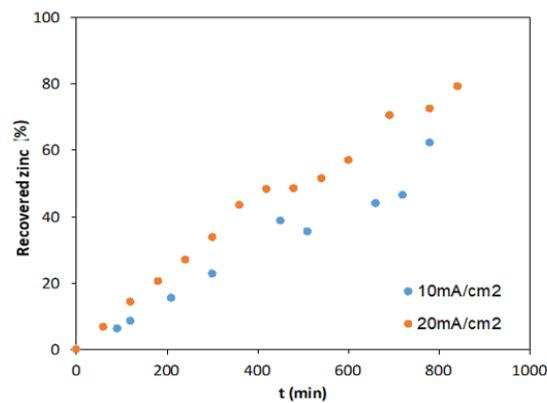
Se testaron diferentes materiales catódicos (aluminio, acero inoxidable AISI 314, zinc y cobre), de entre los cuales se seleccionó el cátodo de zinc por presentar la menor adhesión con el depósito formado, lo cual facilita su recuperación, y porque ofrece la posibilidad de ser fundido en el baño de zinc. Así mismo, se decidió utilizar la configuración de reactor sin división con membrana, puesto que permite un control más sencillo del pH y facilita el reemplazo de los electrodos. Previo a la operación de EW, se lleva a cabo un proceso de neutralización-precipitación, con el objetivo de precipitar todo el hierro presente en trazas que puede aún estar presente en la fase de stripping procedente de la etapa MBSX. La operación de EW busca maximizar la cantidad de zinc metálico depositado en el cátodo y, por lo tanto, ha sido posible optimizar la etapa de EW para cumplir este objetivo, tanto en el número de electrodos como en el valor de densidad de corriente. En general, es posible recuperar más de un 80% del zinc disuelto en la fase de stripping en forma de zinc depositado en el cátodo. Al mismo tiempo, es posible obtener eficiencias faradaicas muy elevadas.



**“Es posible recuperar más de un 80% del zinc disuelto en la fase de stripping”**

Different cathodic materials were tested (aluminum, AISI 314 stainless steel, zinc, copper), among which zinc cathode was selected as it presents the lower adhesion with the electrodeposited zinc, which facilitates its recovery, and because it can be funded into the molten zinc bath. In addition, it was decided to use a reactor configuration without membrane division, as it allows an easier pH control and facilitates the replacement

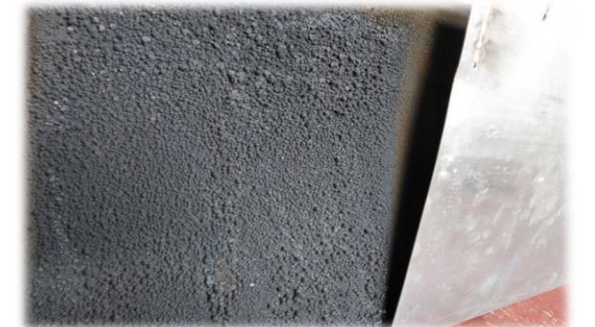
of the electrodes. Prior to the EW operation a neutralization-precipitation process is carried out to precipitate all the iron present in traces that may still be present in the stripping phase coming from the MBSX stage. The operation seeks to maximize the metallic zinc deposited at the cathode. It has been possible to optimize the EW stage to fulfill that target, both relative to the number of electrodes and to the current density value. Overall, it is possible to recover more than 80% from the dissolved zinc in the stripping phase, in the form of deposited zinc at the cathode. At the same time, very high faradaic efficiencies are obtained.



## Resultados EW / EW results

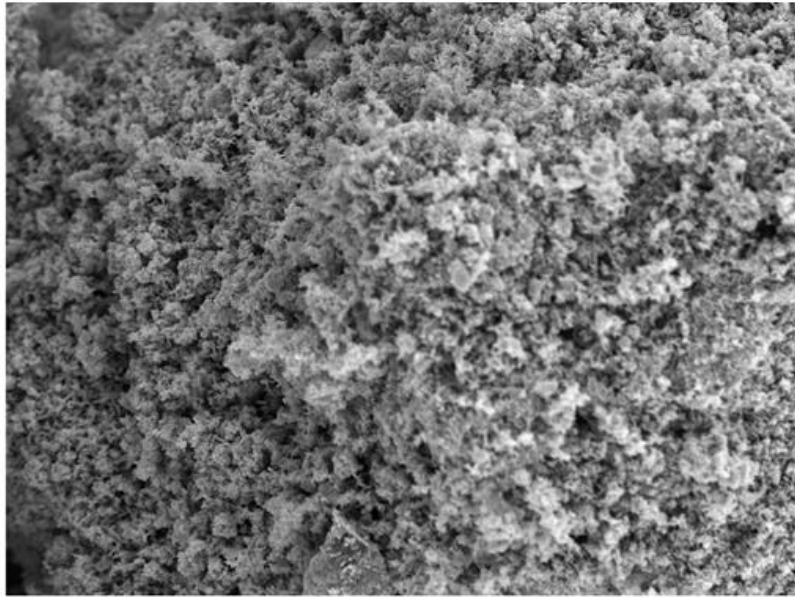
La calidad y uniformidad del depósito de zinc depende fuertemente de la efectividad del control del pH y de la densidad de corriente aplicada. Con un control adecuado de estas variables, es posible obtener una pureza muy elevada de zinc (hasta un 99,4%), que se encuentra mayoritariamente en forma de zinc metálico, y parcialmente como óxido de zinc (ZnO).

The quality and uniformity of the zinc deposit depends on the effectiveness of the pH control and the applied current density. With adequate control of these variables, it is possible to obtain a very high purity of zinc (up to 99.4%), which is mainly in the form of metallic zinc, and partially as zinc oxide (ZnO).





## Valorización del zinc / Zinc valorization



100µm Electron Image 1

El zinc recuperado electroquímicamente fue adicionado, ya sea junto con el cátodo de zinc, o bien de forma individual en forma de polvo (tras someterle a operaciones de tamizado, secado y estabilización química), al crisol de fundición de zinc de GALESA. En cualquier caso, la calidad del depósito de zinc (70-80% zinc metálico, y resto óxido de zinc, según espectroscopía RAMAN) lo convierten en zinc secundario. Es la presencia de óxido de zinc, debido a la formación dendrítica del depósito, lo que genera escorias en el crisol. El uso de aditivos en el proceso de EW facilita la formación de depósitos más uniformes, y la

aplicación de un proceso adicional de electrorefinado en medio  $H_2SO_4$ , permite obtener un zinc metálico depositado de elevadísima pureza (zinc primario). No obstante, la introducción de este proceso adicional comprometería la economía del proceso general. La solución más atractiva, por tanto, supone la valorización del zinc secundario en polvo, que tiene un precio de mercado estimado en torno al 40 – 60 % del precio LME (London Metal Exchange).

“El zinc secundario tiene un precio de mercado del 40 – 60% del precio LME”



The zinc electrochemically recovered was added, whether together with the zinc cathode or isolated in powder form (after being sifted, dried and chemically stabilized), to GALESA's zinc melting pot. In any case, the quality of zinc (70-80% metallic zinc and the rest zinc oxide, according to RAMAN spectroscopy) makes it secondary zinc. It is the presence of zinc oxide, due to the deposit dendritic formation, which generates slag in the melting pot. The use of additives in the EW process facilitates the formation of more uniform deposits, and the application of a posterior electrorefining process in  $H_2SO_4$  media, allows to obtain a highly purified metallic zinc deposit (primary zinc). Nevertheless, the introduction of this additional process will compromise the economy of the overall process. Therefore, the most appealing solution is the direct valorization of the secondary zinc in powder form, which has an estimated market price around 40 – 60 % of the zinc LME (London Metal Exchange) price

## Valorización del cloruro de hierro / Iron chloride valorization

Se llevaron a cabo acciones de valorización del  $FeCl_2$  12% (m/m) presente en el SPA purificado como agente supresor de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) para el tratamiento de biogás generado en digestores anaeróbicos de estaciones depuradoras de aguas residuales. Las acciones de valorización y demostración fueron llevadas a cabo en las instalaciones de MARE en San Pantaleón (Cantabria). La dosificación habitual de  $FeCl_3$  comercial tiene lugar en la línea de tratamiento de lodos, a la entrada del digestor. Se llevó a cabo la caracterización de los dos productos de salida de la línea de lodos: el biogás y el lodo deshidratado, con el objetivo de medir  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$  en el primero, y metales y humedad en el segundo. El resultado de los ensayos demuestra que el SPA purificado y rico en  $FeCl_2$  puede ser utilizado como supresor de  $H_2S$ , lo que minimiza su presencia en el biogás producido en el digestor anaerobio, sin penalizar la producción de  $CH_4$ . Al mismo tiempo, las propiedades del lodo deshidratado

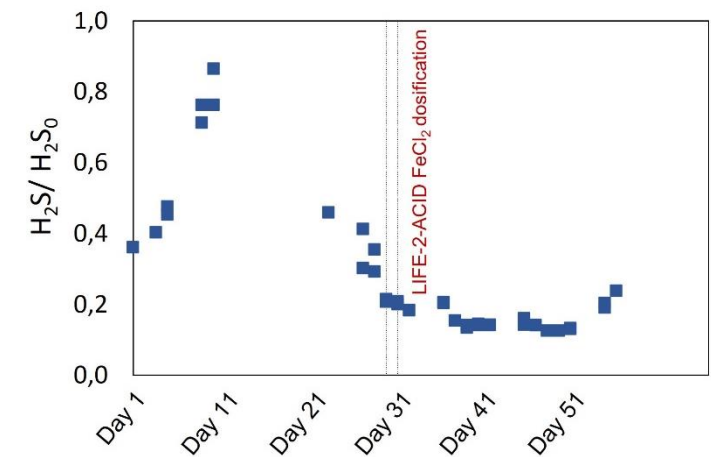
permanecen apenas alteradas. Así mismo, la concentración de metales pesados en el lodo deshidratado se mantiene en niveles adecuados para su reutilización como enmienda de suelo agrícola, en cumplimiento con la legislación española (RD 1390/1990).

“El SPA purificado y rico en  $FeCl_2$  puede ser utilizado como supresor de  $H_2S$  en estaciones depuradoras de aguas residuales”



dehydrated sludge, where  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$  were analyzed for the first, and metals and humidity for the second. The results demonstrate that the purified and  $FeCl_2$  enriched SPA can be used as  $H_2S$  suppressor, minimizing its presence in the biogas generated in the anaerobic digester, without penalizing the  $CH_4$  production. At the same time, the properties of the dehydrated sludge remains barely changed. Also, the concentration of heavy metals in the in the dehydrated sludge is kept at adequate levels for its reuse as an amendment of agricultural soil, in compliance with Spanish legislation (RD 1390/1990).

Actions were carried out for the valorization of  $FeCl_2$  12 wt.% as  $H_2S$  suppressing agent for the treatment of biogas generated in anaerobic digesters of wastewater treatment plants. The valorization and demonstration actions were carried out in MARE installations in San Pantaleón (Cantabria). The usual dosage of commercial  $FeCl_3$  takes place in the sludge treatment line, at the inlet of the digester. It was carried out a characterization of the two products at the outlet of the sludge treatment line: the biogas and the





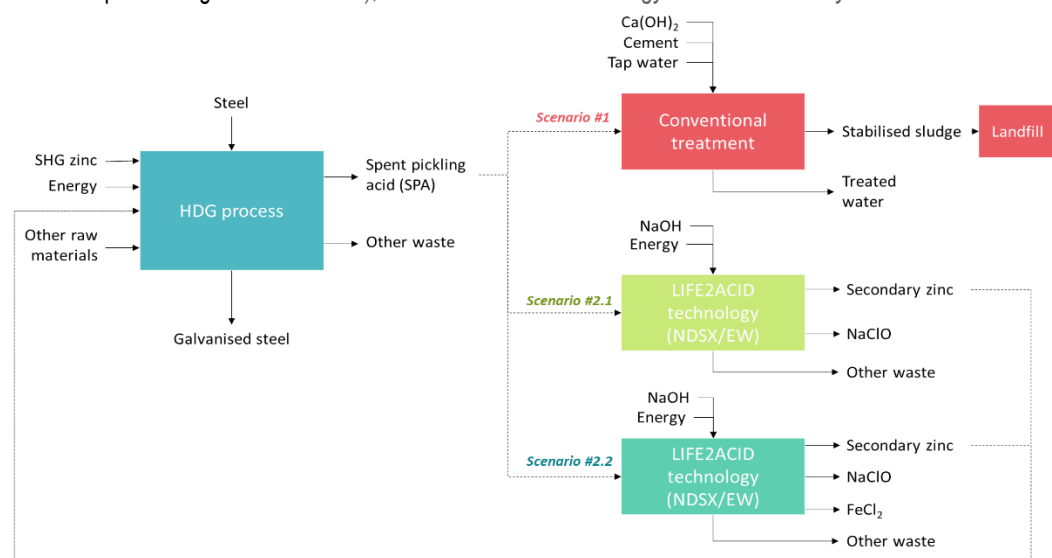
## Análisis ACV / LCA analysis

Se utilizó la metodología de análisis de ciclo de vida (ACV) para evaluar el impacto ambiental de la industria del galvanizado en caliente, sus puntos críticos, y la contribución de cada una de las etapas del proceso de galvanizado en las diferentes categorías de impacto ambiental. Dicho análisis fue complementado con el estudio pormenorizado y comparativo del impacto ambiental del tratamiento de neutralización-precipitación convencional (escenario 1), el tratamiento mediante la tecnología desarrollada en el marco de LIFE-2-ACID y recuperación de zinc (escenario 2.1) y el tratamiento mediante la tecnología LIFE-2-ACID con recuperación simultánea de zinc y hierro (escenario 2.2). El análisis mostró que los impactos más relevantes del proceso de galvanizado en caliente vienen dados por la producción de acero y de zinc primario y por el consumo energético. Las etapas con mayor impacto son el secado y el baño en zinc fundido, debido al consumo de gas natural y zinc primario. El análisis realizado confirma que la mitigación del

impacto del galvanizado en caliente requiere de acciones para reducir el consumo de zinc y la generación de residuos. Se abre la puerta, así mismo, a la potencial utilización de zinc secundario como materia prima, que requiere menor consumo energético y de recursos en su producción. Así mismo, se requiere de estrategias enfocadas al alargamiento del tiempo de vida de los baños de zinc, lo que conduciría a una menor tasa de consumo de recursos y a una transición de la industria hacia procesos de producción más sostenibles.

Life cycle analysis (LCA) methodology was used to evaluate the environmental impact of the hot-dip galvanizing industry, its hot-spots, as well as the contribution of each of the galvanizing process stages in the different environmental impact categories. The analysis was complemented with the detailed and comparative study of the environmental impact of the conventional neutralization-precipitation treatment of SPA (scenario #1), the LIFE-2-ACID technology

treatment with zinc recovery (scenario #2.1) and the LIFE-2-ACID technology treatment with simultaneous recovery of zinc and iron. The analysis showed that the most relevant impacts of the hot-dip galvanizing process are the result of steel and primary zinc production, as well as the energy consumption. The stages with the higher environmental impact are the drying stage and the immersion of the metallic pieces into the molten zinc bath, due to the gas natural and energy consumption. The analysis confirms that the mitigation of the hot-dip galvanizing process impact requires actions focused on the reduction of the raw zinc consumption and the waste generation. It also opens up the possibility of the use of secondary zinc as raw material, as it requires lower energy and resources consumption in its production. Also, new strategies focused on the improvement of the bath lifespan are needed, which would lead to a lower raw resources consumption rate and would allow the transition of the industry towards more sustainable



## Análisis ACV / LCA analysis

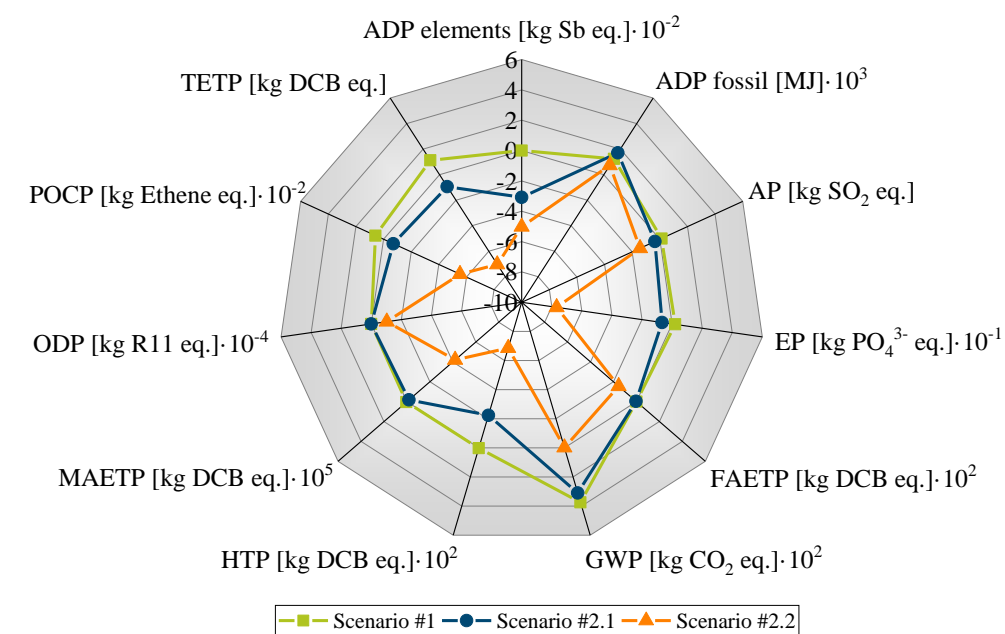
El análisis ACV es claro en cuanto a los beneficios ambientales del planteamiento de LIFE-2-ACID comparados con el método de tratamiento convencional. Aunque el escenario de utilización de la tecnología LIFE-2-ACID con recuperación selectiva simultánea de zinc y hierro conlleva un mayor consumo de recursos y de energía que el escenario en el que se contempla únicamente la recuperación de zinc, los beneficios ambientales de la recuperación de productos (FeCl<sub>2</sub>, zinc y NaOCl) procedente del scrubber en la etapa de EW) supera ampliamente las cargas ambientales asociadas. En concreto, el índice GWP (Global Warming Potential) es reducido en hasta un 97%, mientras que el índice ADP-fossil (Abiotic Depletion for Fossil) hace lo mismo en hasta un 47%, en el escenario de recuperación selectiva de zinc y hierro, comparado con el tratamiento de SPA convencional, debido al impacto en el uso de recursos para la producción de zinc y FeCl<sub>3</sub> comercial como agente

supresor de sulfuro en estaciones depuradoras de aguas residuales. La adopción de la LIFE-2-ACID podría proveer de un proceso de galvanización del acero mucho más sostenible, gracias a que permitiría la circulación de los recursos materiales contenidos en el SPA residual, evitando los problemas ambientales asociados a la disposición de lodos de vertedero, tales como la lixiviación de metales, así como la sobreexplotación de recursos.

**Los beneficios ambientales del planteamiento de LIFE-2-ACID son claros comparados con el tratamiento de SPA convencional**

The LCA analysis is clear regarding the environmental benefits of the LIFE-2-ACID approach compared to the conventional treatment method. Although the simultaneous zinc and iron recovery scenario carries a higher resource and energy consumption compared to the only zinc recovery scenario, the environmental benefits of

the products recovery (FeCl<sub>2</sub>, zinc and NaOCl from the EW stage scrubber) amply overcome the associated environmental loads. In particular, the GWP (Global Warming Potential) index is reduced up to a 97%, while the ADP-fossil (Abiotic Depletion for Fossil) is reduced up to a 47%, in the zinc and iron recovery selective recovery scenario, compared to the conventional SPA treatment, due to the high impact of the use of resources for zinc production and also for commercial FeCl<sub>3</sub> production as sulfur suppressing agent in wastewater treatment plants. The adoption of the LIFE-2-ACID technology could provide of a way more sustainable galvanizing process, as it would allow the circularity of resources, avoiding the environmental problems related to landfill sludge disposal, such as metals lixiviation, as well as the overexploitation of resources.





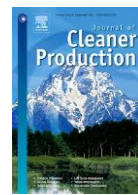
# Repercusiones / Repercussions

## Publicaciones Publications

La información más relevante obtenida durante la ejecución del proyecto ha sido publicada en revistas especializadas.

*The most relevant information obtained during the execution of the project has been published in specialized journals.*

- Arguillarena, A., Margallo, M., Arruti-Fernández, A., Pinedo, J., Gómez, P., Urtiaga, A. Scale-Up of Membrane-Based Zinc Recovery from Spent Pickling Acids of Hot-Dip Galvanizing. *Membranes* 2020, 10, 444.
- Arguillarena, A., Margallo, M., Urtiaga, A., 2021. Life-cycle assessment as a tool to evaluate the environmental impact of hot-dip galvanisation., *Journal of Cleaner production*, 290, 125676.
- Arguillarena, A., Margallo, M., Urtiaga, A., 2021. Carbon footprint of the hot-dip galvanization process using a life cycle assessment approach. *Cleaner Engineering and technology* 2021, 3,100041.



## Reuniones con usuarios finales

Como parte de las actividades definidas en LIFE-2-ACID, se visitaron las instalaciones productivas de la empresa Galvanizados Izurza (GISA), (País Vasco), para evaluar a posible replicabilidad de la tecnología de recuperación selectiva de zinc en su proceso productivo. Por otro lado, también se visitaron las instalaciones de Fundiciones Triguero en Alcobendas (Madrid), puesto que su actividad principal, la fabricación de lingotes de zinc a partir de las cenizas de zinc generadas durante el galvanizado, podría beneficiarse de la utilización del zinc selectivamente recuperado.

## End-user meetings

*As part of the activities defined in LIFE-2-Acid, production facilities of the company Galvanizados Izurza (GISA), (Basque Country) were visited to evaluate the potential replicability of the selective zinc recovery technology in their productive process. On the other side, Fundiciones Triguero facilities in Alcobendas (Madrid) were also visited, as their main activity, the fabrication of zinc ingots using zinc ashes from galvanizing processes, might be benefited from the use of the selectively recovered zinc.*



Fundiciones Triguero  
www.funtrisa.es

## BPEC

### BPEC

El Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico ha incluido la tecnología descrita en el proyecto LIFE-2-ACID en el I Catálogo de buenas prácticas en economía circular bajo el título "Uso sostenible de recursos metálicos en galvanización". Está clasificado en el grupo M de actividades profesionales, científicas y técnicas y en el subgrupo 7219 "Otras investigaciones y desarrollos experimentales en ciencias naturales y tecnología".

En él se destaca el alcance y la relevancia de LIFE-2-ACID en la economía circular, los principales objetivos, una breve descripción de la tecnología y un esquema ilustrativo del proceso, así como las principales dificultades y retos que conlleva.

*The Ministry for Ecological Transition and the Demographic Challenge has included the technology described in the LIFE-2-ACID project in the I Catalogue of good practices in circular economy under the title "Sustainable use of metallic resources in galvanization". It is classified in group M on professional, scientific, and technical activities and in subgroup 7219 "Other research and experimental development in natural sciences and technology".*

*It highlights the scope and relevance of LIFE-2-Acid in circular economy, the main objectives, a brief description of the technology and an illustrative scheme of the process, as well as the main difficulties and challenges involved.*

## Uso sostenible de recursos metálicos en galvanización

Valencia Unión Europea

### Ámbito de acción y relevancia de la BPEC en EC

- Medidas de/o que fomenten el reciclado: recuperación de materiales de los residuos para reprocesarlos en nuevos productos, materiales o sustancias, ya sea para el propósito original o para otros propósitos.
- Actuaciones para la reutilización del agua en los procesos industriales.

### Objetivos

- Recuperar y reutilizar el zinc y hierro obtenidos a partir de residuos, para fomentar el uso eficiente de los recursos y revalorizar dichas corrientes.
- Reducir el impacto medioambiental generado en los procesos de galvanización mediante una gestión y tratamiento eficiente de sus residuos.
- Demostrar que el procedimiento resulta eficiente tecnológicamente y económicamente y fomentar su aplicación en la industria para contribuir en la mejora de los indicadores ambientales definidos.

### Descripción

Demostración de una tecnología eficiente y sostenible, que sea fácilmente escalable y replicable para la recuperación selectiva de zinc y cloruro de hierro a partir de baños de decapado ácidos generados en procesos de galvanización, minimizando así el impacto ambiental de este sector.

La corriente residual generada puede reutilizarse en el proceso de galvanización, y el agua resultante del procedimiento de recuperación se puede emplear para reformular baños de decapado en las mismas empresas.

### Resultados Clave

- Materiales Emisiones Residuos Agua
- Conocimiento Desarrollo sostenible



### Principios de EC



### Objetivos ODS



### Dificultades o retos identificados

- Reconocimiento de subproductos/materias primas secundarias.
- Problemas de calidad.

### Entidad

AIDIMME en colaboración con AIAS, APRIASystems, GALESA, MARE, UC y UPV.

Más información: <https://www.aidimme.es/>



## Divulgación Outreach

Las actividades de comunicación relacionadas con los objetivos y avances del proyecto pretenden maximizar su impacto sobre el público. Por ello, el proyecto LIFE-2-Acid ha estado presente en diferentes actividades propiamente divulgativas como en eventos técnicos detallados a continuación.

*Communication activities related to the objectives and progress of the project aim to maximize its impact on the public. For this reason, the LIFE-2-Acid project has been present in different dissemination activities as well as in the technical events detailed below.*



La Noche europea de la investigación



## Talleres escolares/ Workshops with children

- European Researcher's night 2019,2020
- Science week 2019, 2020
- Science Fair IV 2020
- International Day for Women and Girls in the Science 2020,2021

## Congresos/ Congresses

- 10th World Congress on Chemical Engineering (WCCE) 2017.
- Euromembrane 2018
- 15th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), 2020
- XXXIX Meeting of the Electrochemistry Group of the Spanish Royal Society of Chemistry (RSEQ) and 3rd E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy, 2018, 2019
- V Workshop of the E3TECH Network & I E3TECH Ibero-American Distance Workshop, 2020
- 12th International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2020



## Ferias/ Fairs

- BIEMH 2018
- SMT32 2017
- Ecofira 2019
- Eurosurf 2017, 2021
- MetalMadrid 2017, 2019

## Eventos/ Eventos

- Symposium "Waste management: towards a circular economy", 2017
- ATEG workshop
- AIAS assembly

## Sitio web y redes sociales

### Website and social media

Los eventos de diversa índole en los que LIFE-2-Aid ha sido presentado se han publicado tanto en la página web del proyecto ([www.life2acid.eu](http://www.life2acid.eu)) como en sus respectivas redes sociales (life2acid en LinkedIn y Twitter). Todas ellas han sido actualizadas periódicamente con nuevos contenidos y recursos útiles para los visitantes.

*The events of various kinds in which LIFE-2-Aid has been presented have been published both on the project's website ([www.life2acid.eu](http://www.life2acid.eu)) and on its respective social networks (life2acid on LinkedIn and Twitter). All of them have been regularly updated with new content and useful resources for visitors.*



## Material promocional

### Promotional material

LIFE-2-ACID cuenta desde el principio con un folleto informativo que incluye el contexto, los objetivos, los resultados esperados, las características del proyecto y los beneficiarios. Además, para maximizar la visibilidad del proyecto en diferentes eventos, se ha creado un roll-up.

*From the beginning, LIFE-2-ACID has an information brochure that includes the context, objectives, expected results, project characteristics and beneficiaries. In addition, to maximize the visibility of the project in different events, a roll-up has been created.*





## Beneficiarios/

### Beneficiaries

APRIA Systems es una empresa de base tecnológica ubicada en el norte de España (Cantabria). Se fundó en marzo de 2006 como una spin-off del grupo de I+D de Procesos Avanzados de Separación de la Universidad de Cantabria. Su actividad está fuertemente centrada en la innovación para proporcionar

soluciones avanzadas sostenibles para la purificación de flujos industriales basadas en tecnologías de membrana y oxidación avanzada.

*APRIA Systems is a technology-based company located in the north of Spain (Cantabria). It was established in March 2006 as a*

*spin-off of the Advanced Separation Processes R&D group of the University of Cantabria, its activity is strongly focused on innovation to provide sustainable advanced solutions for the purification of industrial streams based on membrane and advanced oxidation technologies.*



AIDIMME es un instituto de desarrollo tecnológico (entidad privada de I+D sin ánimo de lucro) que trabaja para el sector del metal. Se centran en promover la mejora de la competitividad de las empresas del sector de la transformación del metal a través de la I+D, para sus procesos de producción y productos.

Ha acumulado una experiencia de más de 20 años en el desarrollo de nuevos procesos de reciclaje de agua y recuperación de metales de los residuos.

*AIDIMME is an institute of technology development (private entity R & D nonprofit) working for the metal sector. Its main goal is to promote competitiveness*

*improvement of companies from the metal processing sector through R& D, for its production processes and products. It has accumulated experience of more than 20 years in developing new processes for water recycling and recovery of metals from waste.*



AIAS es la Asociación Española de Industrias de Acabado de Superficies, con sede en Sabadell (Barcelona). AIAS es una entidad que agrupa a más de un centenar de empresas de tratamiento de superficies de todo el territorio español. La misión de AIAS es trabajar y esforzarse por el

desarrollo y mejora del sector industrial de tratamiento de superficies.

*AIAS is the Spanish Association of Surface Finishing Industries, with registered office in Sabadell (Barcelona). AIAS is an entity that brings together more than 100 companies of surface treatment*

*sector from entire Spanish territory. AIAS mission is to work and strive for the development and improvement of the surface treatment industrial sector.*



GALESA presta servicios en el campo de los recubrimientos metálicos y en concreto en el campo de la galvanización en caliente por inmersión de zinc fundido desde hace más de 50 años. Actualmente sigue aportando soluciones a multitud de problemas relacionados con la corrosión del hierro en todo el

territorio nacional.

*GALESA has been providing field services in the field of metallic coatings and specifically in the field of hot dip galvanizing of molten zinc for more than 50 years. Today, it continues to provide solutions to a multitude of problems related to the corrosion*

*of iron throughout the national territory.*



MARE SA es una empresa del Gobierno de Cantabria dependiente de la Consejería de Medioambiente y Ordenación del Territorio. Su objetivo es la gestión de las infraestructuras de aguas residuales y el tratamiento de los residuos urbanos. También es responsable de la recogida, reciclaje y tratamiento de los

de los residuos sólidos urbanos para la obtención de energía.

*MARE SA is a company of the Government of Cantabria under the Ministry of Environment and Territorial Planning. Its objective is the management of wastewater infrastructures and the treatment of urban waste. It is also*

*responsible for the collection, recycling, and treatment of urban solid waste to obtain energy.*



La Universidad Politécnica de Valencia (UPV) es una universidad pública española con sede en Valencia. Cuenta con más de 40 grados, 42 departamentos y 41 centros e institutos de investigación. El Departamento de Ingeniería Química y Nuclear cuenta con dilatada experiencia en acciones

I+D orientadas a la recuperación de recursos de la industria del galvanizado mediante técnicas electroquímicas.

*The Polytechnic University of Valencia is a Spanish university located in Valencia. The university has 40 degrees, 42 departments and 41 institutes and research*

*centers. The Department of Chemical and Nuclear Engineering hold an extensive experience in R&D actions focused in the recovery of resources from the galvanic industry through electrochemical techniques.*



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

La Universidad de Cantabria (UC) es una institución pública de educación superior, con la misión de contribuir al progreso social a través de su compromiso con la excelencia académica y científica. El Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular de la UC ha desarrollado intensas acciones de I+D en el tratamiento y

recuperación de residuos industriales, en colaboración con empresas y centros de investigación.

*The University of Cantabria (UC) is a public higher education institution, with the mission of contributing to social progress through its commitment with*

*with academic and scientific excellence. The Department of Chemical and Biomolecular Engineering of the UC has developed intense R&D actions in the treatment & recovery of industrial waste, in cooperation with companies and research centers.*





# LIFE2 acid



LIFE 16 ENV/ES/000242



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

