

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 653**

51 Int. Cl.:

C22B 19/30 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 1/00 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2009 E 09744322 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2331719**

54 Título: **Procedimiento para la separación de cinc ácida selectiva de chatarras de acero**

30 Prioridad:

23.09.2008 DE 102008048493

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.04.2014

73 Titular/es:

**DRT DEUTSCHE ROHSTOFFTECHNIK GMBH
(100.0%)**

**Rheinstr. 141
45478 Mülheim a. d. Ruhr, DE**

72 Inventor/es:

**GOCK, EBERHARD;
PILLKAHN, HANS-BERND y
MEYNERTS, UDO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 454 653 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la separación de cinc ácida selectiva de chatarras de acero

La separación de cinc previa de chatarras de acero, en particular materias primas para la industria de fundición es necesaria por motivos técnicos de procedimiento y específicos de aparatos en la tecnología habitual de hornos de inducción. Con tendencia creciente de extender el tratamiento de protección frente a la corrosión mediante galvanizado a toda la técnica de la circulación, ya no pueden eludirse medidas de separación de cinc previa cuando debe estar a disposición una cantidad suficientemente grande de chatarra de acero libre de cinc para las fundiciones. La separación de cinc integrada en la producción empleada predominantemente en la actualidad en la industria de acero con concentración posterior de óxido de cinc en el procedimiento de laminación, que se alimenta a las fundiciones de cinc como materia prima secundaria, se tiene en consideración para la industria de fundición únicamente tras la modificación específica de la técnica de horno de inducción, por ejemplo, mediante precalentamiento por secciones a vacío.

Por tanto son el centro de interés los procedimientos hidrometalúrgicos. Debido al carácter anfótero del cinc es viable tanto la vía ácida como la vía básica. El problema en caso de la vía básica es un alto gasto energético mediante las altas temperaturas necesarias (> 80 °C) y la baja capacidad condicionada por la baja concentración de cinc máxima (aproximadamente 30 g/l) y la larga duración de la reacción (aproximadamente 60 min).

En la vía ácida eficaz se trabaja a temperatura ambiente y se consigue una concentración de cinc de 130 g/l. La duración de reacción asciende a como máximo 20 min. El inconveniente decisivo de esta vía es la disolución simultánea del hierro. Una obtención del cinc electrolítica directa en presencia de hierro no es posible debido a la ley de la cadena eléctrica de fuerzas electromotrices de los elementos, de modo que se requiere una amplia limpieza con bases que puede hacer poco económico el procedimiento. El objetivo en el lixiviado ácido debería ser, por tanto, mantener lo más bajo posible el contenido en hierro. Dado que esto no es posible por motivos termodinámicos, se han hecho los más diversos esfuerzos para suprimir la disolución simultánea del hierro.

La Societe de Prayon [Treatment of galvanized scrap iron by a wet method, patente n.º BE 773 906] reivindicó en 1972 una patente que ha intentado con H₂SO₄ un reciclado independiente de cinc y hierro a partir de chatarra galvanizada. Se usa H₂SO₄ acuoso, al que se añade como inhibidor para el retardo de la disolución del hierro un coadyuvante de floculación coloidal tal como, por ejemplo, gelatina, médula ósea, almidón, dextrina, goma guar o poliacrilamida. La concentración del coloide añadido puede ascender a 20-200 g/m³. Con 20-200 g de ácido sulfúrico libre por litro se realiza el procedimiento de lixiviación en el intervalo de temperatura entre 5 °C y 40 °C, preferentemente a 20 °C. La obtención de cinc se realiza mediante electrolisis.

Otra patente india del Council of Scientific and Industrial Research [Council of Scientific and Industrial Research, India (Marthur, Prem Behari; Venkatakrishan, Narasimhan): Dezincing of steel scrap by leaching with inhibitor impregnated acid, patente n.º IN 143 253] de 1977 se refiere al uso de H₂SO₄ al 25-32 % o HCl en presencia del 0,25-2 % de formaldehído como inhibidor contra la disolución del hierro. Como intervalo de temperatura se indica 15-45 °C.

A British Steel Ltd.; Corus UK Ltd. [British Steel Ltd.; Corus UK Ltd. (Cosgrove, Martin; Weaver, Robert Wilton): Acidic bath for removal of coatings from scrap metal in recycling, patente n.º GB 2,334,969] se le concedió en 1999 una patente, en la que además de revestimientos de cinc se separan también revestimientos orgánicos y revestimientos de estaño. El baño ácido contiene el 1-4 % de HCl, el 10-25 % de cloruro de hierro y < 0,05 % de un inhibidor a base de amina. Opcionalmente son posibles también soluciones corrosivas usadas del tratamiento de acero. La chatarra de acero se trata en el baño ácido con acción de rozamiento. Esto se realiza mediante pulido en tambor en un sistema de chapa perforada.

Por el documento GB 500 760 se conoce un procedimiento para la separación de cinc ácida de chatarra de acero, en el que se usa como inhibidor para la reducción de la disolución del hierro un compuesto orgánico que contiene un átomo de azufre y un grupo amino sustituido o no sustituido. Como ejemplos de inhibidores se indican una sulfonamida y una tiocarbanilida.

Todo los procedimientos tienen en común que se usan reactivos específicos como inhibidores para la disolución del hierro que no pueden reciclarse. No se consigue una supresión completa de la disolución del hierro. Además se trata de reactivos caros que deben acondicionarse en una etapa de procedimiento precursora, dado que se trata de una reacción de superficie límite. Excepcionalmente se introduce un nuevo componente en el sistema cuya acción por ejemplo sobre la obtención de cinc electrolítica no puede valorarse.

Se encontró ahora que los inconvenientes mencionados en la aplicación de inhibidores pueden eliminarse cuando se usa chatarra de chapa que está humedecida con aceite, en particular aceite mineral. Este es por ejemplo el caso con chatarra de acero que procede directamente del procedimiento de conformación de la industria automovilística. Habitualmente, esta chatarra de chapa está humedecida con aceites para trefilar o aceites de lavado.

Sorprendentemente resultó que el revestimiento de aceite hacía posible una disolución selectiva del cinc, mientras que se retrasaba la disolución del hierro hasta en el factor 10,6. Podría esperarse un impedimento de la separación

de cinc mediante el aceite, sin embargo realmente no se impide prácticamente la separación de cinc y se inhibe únicamente la disolución del hierro.

La chatarra de acero que va a separarse de cinc se humedece normalmente antes de la separación de cinc con el aceite, no siendo ya necesario posiblemente una humectación en casos en los que la chatarra de acero ya dispone de una capa de aceite. El contenido en aceite debería ascender a entre el 0,1 % y el 3 % en peso con respecto a la chatarra de acero. Mediante un aumento del contenido en aceite hasta el 3 % en peso puede conducirse de manera autógena la acción inhibitoria, dado que con lixiviación y lavado se obtiene una amplia separación de aceite y solución ácida y la fase aceitosa puede usarse directamente de nuevo para el acondicionamiento de la chatarra de chapa que se alimenta. La separación de aceite puede realizarse a través de una separación de fases. Por ejemplo, el aceite descargado de la solución de separación de cinc puede depositarse mediante respaldo de la flotación como fase aceitosa pura en la superficie de la solución de separación de cinc. Como efecto secundario muy valioso se forma además mediante la película residual de aceite que queda sobre la chatarra de chapa separada de cinc una capa de protección frente a la corrosión, de modo que la chatarra puede alimentarse sin oxidación superficial al procedimiento de fundición siguiente. Además aumenta de esta manera la estabilidad en almacenamiento de la chatarra de acero separada de cinc. La película de aceite delgada que queda sobre la chatarra separada de cinc provoca por consiguiente un incremento de valor del producto mediante una calidad de chatarra más alta. En todos los procedimientos de separación de cinc previa pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos conocidos hasta ahora se producen mediante reacciones de oxidación las denominadas chatarras negras con una capa de óxido de hierro. En el procedimiento de fundición, las altas proporciones de óxido de hierro conducen a lotes defectuosos.

Para la separación de cinc se usa una solución ácida, por regla general una solución de ácido sulfúrico, pudiéndose encontrar la concentración de ácido entre 20 g/l y 250 g/l, en particular entre 100 g/l y 200 g/l. La temperatura durante la separación de cinc asciende habitualmente a de 15 °C a 60 °C, en particular de 20 °C a 30 °C, preferentemente a aproximadamente 25 °C. Para la aceleración de la disolución del cinc pueden añadirse a la solución de separación de cinc iones metálicos, en particular iones de cobre o níquel.

Las soluciones que se producen que contienen cinc alcanzan concentraciones de cinc de hasta 130 g/l con contenidos en hierro de 0,7 g/l. Con ello está minimizado el problema de residuos en relación con la separación de hierro. En el caso de usar ácidos de procedimiento de la electrolisis de cinc para la separación de cinc puede introducirse la solución obtenida con alto contenido en cinc sin problemas de nuevo en el procedimiento de obtención de cinc de una fundería de cinc. El contenido en aceite residual de 100 mg/l se elimina allí en la etapa de la precipitación de hierro, de modo que pueden excluirse alteraciones de la electrolisis. Básicamente es posible una combinación de la separación de cinc con la obtención de cinc primario a partir de mineral de cinc, usándose el ácido para la separación de cinc que es necesario también para la disolución del óxido de cinc obtenido a partir del mineral de cinc. Antes de la electrolisis son necesarias por regla general etapas de purificación que se conocen básicamente en el estado de la técnica, por ejemplo una separación sólido/líquido, una precipitación de hierro, procedimientos químicos de precipitación o una cementación con polvo de cinc.

El procedimiento reivindicado se demuestra mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1:

Se trituran residuos de chapa mezclados galvanizados de un fabricante de automóviles con aproximadamente 14 g de Zn por kg de acero hasta obtener un tamaño de partícula promedio de 4 cm x 4 cm.

Se lixivian a 25 °C 100 g del material con 100 ml de ácido sulfúrico diluido que tiene una concentración inicial de ácido de 190 g de H₂SO₄/l. Se varía el estado de las superficies de chapa. Se compararon ensayos con chapas que contenían aceite para trefilar y aceite de lavado con un ensayo con chapa libre de aceite. El contenido en aceite se encontraba entre el 0,7 % y el 1,7 %. Los resultados están resumidos en la **tabla 1**.

Tabla 1: Separación de cinc de chapas libres de aceite y tratadas con aceite en una etapa

duración de lixiviación	libre de aceite		con aceite			
	contenido en cinc	contenido en hierro	aceite de lavado (0,7 %)		aceite para trefilar (1,7 %)	
			cinc [g/l]	hierro [g/l]	cinc [g/l]	hierro [g/l]
[min]	[g/l]	[g/l]				
3	13,7	0,26	12,3	0,11	12,8	0,08
5	13,7	0,39	13,3	0,12	14,0	0,08

45

(continuación)

duración de lixiviación [min]	libre de aceite		con aceite			
	contenido en cinc [g/l]	contenido en hierro [g/l]	aceite de lavado (0,7 %)		aceite para trefilar (1,7 %)	
			cinc [g/l]	hierro [g/l]	cinc [g/l]	hierro [g/l]
7	14,1	0,61	14,0	0,11	14,5	0,09
10	14,1	0,82	14,1	0,11	14,7	0,1
15	14,2	1,22	14,5	0,17	14,9	0,14
20	14,3	1,60	14,7	0,17	15,2	0,17

5 Tras 7 min se ajusta una proporción de la concentración de hierro en chapas no tratadas con aceite y chapas tratadas con aceite de 5,5 para aceite de lavado y 8,1 para aceite para trefilar. Con la prolongación de la duración de reacción hasta 20 min aumenta el factor en caso de aceite de lavado hasta 10,6 y en caso de aceite para trefilar igualmente hasta 10,6.

Para la conversión técnica de procedimiento este resultado significa que se estabiliza cada vez más el procedimiento a diferencia de la lixiviación ácida sin inhibidores y se reduce la disolución del hierro relativa con duración de lixiviación creciente.

Ejemplo 2:

10 Con el mismo material se realizaron ensayos de práctica similar de modo que se usó el electrolito terminal de una fundería de cinc con 190 g de H_2SO_4/l y una concentración de cinc de 50 g/l. Se añadieron en primer lugar por etapas (respectivamente tras 7 min) cargas de chapa libre de aceite de respectivamente 100 g para poder destacar en el ejemplo 3 la ventaja de la adición de aceite. Este modo de procedimiento por etapas es necesario para conseguir una máxima concentración de cinc. La **tabla 2** resume los resultados.

15 **Tabla 2:** Separación de cinc de múltiples etapas de chapas libres de aceite

Etapas de lixiviación	Contenido en cinc [g/l]	Contenido en hierro [g/l]
1	61,0	0,5
2	75,4	1,1
3	92,5	1,7
4	106,0	2,1
5	119,9	2,3
6	132,9	2,4

La disolución del hierro, proporcionalmente baja, se debe a la poca duración de la reacción. Con duraciones de reacción más altas, que deben conducir a la completa separación de cinc, aumenta linealmente el contenido en hierro, de modo que entonces se cuestiona la rentabilidad del procedimiento.

Ejemplo 3:

20 En comparación con el ejemplo 2 se repite el mismo ensayo con un revestimiento con el 2,8 % de aceite para trefilar. La **tabla 3** muestra los resultados conseguidos con esto.

Tabla 3: Separación de cinc de múltiples etapas de chapas tratadas con aceite para trefilar

Etapas de lixiviación	Contenido en cinc	Contenido en hierro	Efecto inhibidor	Factor
	[g/l]	[g/l]	[%]	
1	64,7	0,09	79,9	4,97
2	78,9	0,10	81,8	5,50
3	93,2	0,34	79,7	4,93
4	105,9	0,47	77,9	4,53
5	115,4	0,58	74,6	3,94
6	118,7	0,69	71,4	3,49

Tal como puede distinguirse, mediante la acción inhibidora del aceite se consigue una reducción de la disolución del hierro hasta en el factor 5,5. Existe ahora la posibilidad de conducir el procedimiento de lixiviación en dos etapas, en el que en la primera etapa debería ascender el efecto inhibidor al 80 % de reducción de la disolución del hierro.

- 5 Tal como resulta de los ejemplos, la técnica de procedimiento reivindicada tiene en relación con la supresión de la disolución del hierro un potencial de optimización, en el que puede realizarse la conducción del procedimiento en dos etapas. Es decir, la primera etapa finaliza cuando el factor de la disolución del hierro se encuentra en el intervalo de 5-6.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de cinc de chatarras de acero en solución ácida, **caracterizado porque** la chatarra de acero se humedece antes de la separación de cinc con un aceite.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aceite es un aceite mineral.
- 5 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el aceite es un aceite para trefilar o un aceite de lavado.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el aceite durante la separación de cinc se encuentra con una proporción en masa entre el 0,1 % y el 3 % con respecto a la chatarra de acero.
- 10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la solución ácida contiene ácido sulfúrico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la separación de cinc se realiza a una concentración de ácido de 20 g/l a 250 g/l, en particular de 100 g/l a 200 g/l.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el aceite se separa durante o tras la separación de cinc.
- 15 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el aceite separado se usa de nuevo para el pretratamiento de las chatarras de acero.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** mediante la presencia del aceite se inhibe la co-lixiviación indeseada del hierro.
- 20 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la disolución del hierro en comparación con la separación de cinc libre de aceite se reduce en un factor de hasta 10,6.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la separación de cinc se realiza a una temperatura entre 15 °C y 60 °C, en particular 20 °C y 30 °C.
- 25 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** como solución ácida se usa al menos parcialmente una solución de cinc ácida que se ha producido durante la disolución del óxido de cinc obtenido a partir de mineral de cinc.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** a la solución ácida se añaden iones metálicos, en particular iones de cobre y/o iones de níquel para la aceleración de la disolución del cinc.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el cinc disuelto de la solución ácida tras la separación de cinc de las chatarras de acero se recupera en forma metálica por medio de electrolisis.
- 30 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** la chatarra de acero desprovista de cinc está protegida frente a la corrosión debido a una delgada película de aceite sobre la superficie y con ello es estable en almacenamiento, de manera que resulta un incremento de valor del producto y una calidad de chatarra más alta.