

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 535**

51 Int. Cl.:

**C01B 7/07** (2006.01)

**C01G 49/02** (2006.01)

**C23G 1/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2010 PCT/IL2010/000737**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11030338**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2010 E 10815073 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2475614**

54 Título: **Tratamiento de lodos residuales galvánicos y fabricación de óxidos de hierro de tamaño nanométrico**

30 Prioridad:

**10.09.2009 IL 20086009**

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

**29.11.2019**

73 Titular/es:

**TAL OR ECOLOGY LTD. (100.0%)  
50 Carmel Street  
7630550 Rehovot , IL**

72 Inventor/es:

**BOIKO, VLADIMIR y  
SCHAPIRO, REUBEN**

74 Agente/Representante:

**PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 733 535 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

Tratamiento de lodos residuales galvánicos y fabricación de óxidos de hierro de tamaño nanométrico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al procesamiento de lodos residuales después del tratamiento galvánico de metales, en particular después de decapado. Se reciclan ácidos con aditivos de inhibidor, y se proporcionan pigmentos de hierro de tamaño nanométrico.

10

**Antecedentes de la invención**

El decapado es un tratamiento de superficies metálicas antes del procesamiento posterior, tal como extrusión, pintado, galvanización, o metalización, que comprende retirar óxidos y herrumbre con una solución que contiene ácidos minerales fuertes con aditivo inhibidor de la disolución de hierro, denominada licor decapante. Los dos ácidos usados habitualmente son ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. La EPA considera el licor decapante gastado un residuo peligroso. Antes, los fabricantes de acero desechaban a tierra los licores decapantes gastados después de neutralización con caliza pero, en la actualidad, en su lugar, se deberían reciclar o regenerar.

15

20

Cuando se fabrican placas, tuberías, etc., de acero refinado, la placa de acero se estira habitualmente a través de una cubeta de ácido en forma de una tira continua. El ácido clorhídrico o sulfúrico de la cubeta pierden gradualmente su efecto decapante y alcanzan un contenido de hierro máximo, y se convierten en lodos residuales. A continuación, se vacía la cubeta, y se alimenta ácido reciente en su lugar. Existen varios métodos industriales de tratamiento de lodos residuales galvánicos, que incluyen tres tecnologías básicas. La primera tecnología emplea la neutralización del ácido con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , o  $\text{NH}_4(\text{OH})$ , la separación de un precipitado sólido, y el reciclado de agua. Tal tecnología se describe en los documentos de Patente US 3.304.246, US 3.544.309, y US 3.800.024. En la última referencia, los iones precipitan selectivamente en dos etapas mediante el ajuste del valor de pH. Las desventajas de los métodos de neutralización incluyen la pérdida del ácido, y la complejidad de separación de los hidróxidos y el tratamiento de agua salina, que también da como resultado un coste elevado.

25

30

La segunda tecnología incluye el calentamiento en dos etapas de los lodos residuales galvánicos con el fin de evaporar el agua y de reciclar ácido (200-500 °C), seguido de la producción de óxidos metálicos durante la calcinación a altas temperaturas (850 °C). Tales técnicas se describen en los documentos de Patente US 4.197.139, US 5.149.515, US 5.244.551, y US 6.451.280, que se refieren a un proceso para regenerar licor de ácido gastado, que comprende alimentar a un reactor, que tiene una primera zona de calentamiento, una parte considerable del líquido del ácido gastado para producir vapores de ácido y sales metálicas sin descomponer el ácido. Las sales metálicas se transfieren a una segunda zona de calentamiento donde las sales se tuestan para formar óxidos metálicos. Los vapores de ácido del horno de tostado primario se transfieren a continuación a una columna de absorción para regenerar el ácido. La primera zona de calentamiento se opera a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del ácido y las sales metálicas. La segunda zona de calentamiento opera a una temperatura mayor para oxidar completamente las sales metálicas. Las desventajas de la tecnología incluyen un consumo de energía muy elevado, la producción de gases peligrosos y muy corrosivos, y la baja calidad de los óxidos metálicos producidos.

35

40

45

La tercera tecnología regenera ácido decapante gastado mediante la adición de ácido fuerte reciente a lodos residuales galvánicos preconcentrados, y fabrica sales de hierro por cristalización. El ácido regenerado se reutiliza en el proceso de decapado, y la sal de hierro se vende como producto secundario después de lavado. Tal tecnología se describe en los documentos de Patente US 4.255.407, US 4.382.916, WO/2001/049901 y WO/2009/075710. Esta tecnología es ventajosa debido a que permite regenerar ácido decapante gastado y retirar metal disuelto (por ejemplo, hierro) como producto secundario (por ejemplo, heptahidrato de sulfato de hierro). La tecnología se considera que es progresiva, por ejemplo por Green Technology Group, que la publicó como proceso de ciclo cerrado innovador (publicado en la WEB [www.oit.doe.gov](http://www.oit.doe.gov) en junio de 2000, Douglas Olsen Green Technology Group, Sharon, CT). Las desventajas pueden incluir un alto consumo de energía para la evaporación de ácido o la concentración de lodos residuales, dificultades en la separación de los ácidos y en el lavado del producto.

50

55

El documento de Patente CN 1.974.853 desvela un proceso para reciclar ácidos decapantes gastados que comprende la adición de ácido oxálico, que da como resultado polvo de hierro de tamaño nanométrico como producto secundario.

60

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es regenerar ácido clorhídrico o sulfúrico de lodos residuales galvánicos, y reciclarlo a un proceso de decapado repetido, sin las desventajas de los métodos anteriores.

Otro objetivo de la presente invención es regenerar ácido clorhídrico o sulfúrico de lodos residuales galvánicos o de licor decapante usado, mientras se utiliza el hierro disuelto.

65

Un objetivo adicional de la presente invención es regenerar ácido clorhídrico o sulfúrico de lodos residuales

galvánicos o de licor decapante usado, mientras se utiliza el hierro disuelto, sin neutralizar los ácidos o concentrarlos por calor- evaporación.

5 Otro objetivo más de la presente invención es reciclar hierro disuelto de los lodos residuales o licor decapante usado por adición de un material capaz de precipitar dicho hierro en la solución y separarlo.

Un objetivo adicional de la presente invención es reciclar hierro disuelto de los lodos residuales o el licor decapante por precipitación y lavado, seguido de conversión del material lavado en un producto útil.

10 Otros objetivos y ventajas de la presente invención aparecerán según transcurre la descripción.

### **Sumario de la invención**

15 La presente invención proporciona un proceso para reciclar ácidos decapantes gastados y para proporcionar nanopolvo de óxido de hierro con forma de partícula esférica como se define en la reivindicación 1. El proceso comprende i) proporcionar un licor decapante gastado que comprende ácido clorhídrico o sulfúrico, y hierro disuelto; ii) medir la concentración de dicho hierro disuelto; y iii) añadir ácido oxálico sólido a dicho licor; iv) agitar la mezcla y hacer reaccionar dicho hierro disuelto con dicho oxalato añadido; v) retirar el oxalato de hierro sólido formado de dicha mezcla; para obtener de ese modo un oxalato de hierro sólido, y ácidos regenerados para su uso repetido en  
20 decapado. Dicho ácido oxálico se añade en una cantidad correspondiente a un 75-80 % de la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción completa con dicho hierro disuelto. Preferentemente, se seca dicho oxalato de hierro sólido, y se calcina para proporcionar un nanopolvo puro de óxido de hierro. El proceso de acuerdo con la invención emplea preferentemente lavado de dicho oxalato de hierro sólido con agua hasta un pH de 4,5-7 en el agua de lavado, secado de dicho oxalato de hierro lavado a 90-105 °C para obtener de ese modo un polvo de dihidrato de oxalato de hierro, y calcinación del oxalato de hierro anhidro seco para obtener de ese modo un polvo de óxido de hierro. En un aspecto de la invención, el proceso de reciclaje comprende además lavar y secar dicho oxalato de hierro sólido, y calcinar el oxalato de hierro seco a 200-300 °C en atmósfera de aire seco, para obtener de ese modo un polvo de color rojo de  $\alpha$ -hematita de tamaño nanométrico. En otro aspecto de la invención, el reciclaje adicional comprende lavar y secar dicho oxalato de hierro sólido, y calcinar el oxalato de hierro seco a 290-350 °C en  
25 atmósfera de gases de conversión, para obtener de ese modo un polvo de color negro de magnetita. Dicho licor decapante puede comprender 10-15 g/l de ácido clorhídrico o sulfúrico, 3-5 g/l de aditivo inhibidor, y 130-150 g/l de  $Fe^{2+}$  en forma de cloruro ferroso o sulfato ferroso. En una alternativa preferente del proceso de acuerdo con la invención, se absorbe el dióxido de carbono liberado durante dicha calcinación en NaOH y, si se forma monóxido de carbono, se quema preferentemente y a continuación se absorbe. Dicho monóxido se forma más bien cuando se produce dicha magnetita. Dicha  $\alpha$ -hematita tiene una densidad aparente de 0,35-0,40 kg/l, y un tamaño de partícula de 35-50 nm. Dicha magnetita tiene una densidad aparente de 0,45-0,50 kg/l, y un tamaño de partícula de 30-60 nm. El proceso de la invención es un proceso respetuoso con el medioambiente que proporciona (i) un ácido reciclado para uso repetido en decapado; ii) nanopolvo puro de óxido de hierro; y iii) carbonato sódico.

40 La invención proporciona  $\alpha$ -hematita pura que tiene una densidad aparente de 0,35-0,40 kg/l, y un tamaño de partícula de 35-50 nm, así como magnetita pura que tiene una densidad aparente de 0,45-0,50 kg/l, y un tamaño de partícula de 30-60 nm. Las partículas exhiben forma esférica. El término "puro", con respecto a los productos de hematita y magnetita, comprende una pureza de al menos un 99,2 % en peso, preferentemente más de un 99,2 % en peso, habitualmente más de un 99,5 % en peso.

### **Breve descripción del dibujo**

Las características y ventajas anteriores así como otras características y ventajas de la invención se entenderán con mayor facilidad mediante los siguientes ejemplos, y por referencia al dibujo anexo, en el que:

50 la Figura 1 es una presentación esquemática de un proceso de acuerdo con la invención.

### **Descripción detallada de la invención**

55 Los presentes inventores han descubierto que los lodos residuales galvánicos o el licor decapante usado se pueden procesar fácilmente, utilizando tanto los ácidos disueltos como el hierro disuelto, de forma sorprendentemente eficaz y respetuosa con el medioambiente, mientras se reciclan los ácidos y se convierte el hierro en óxidos de tamaño nanométrico muy valiosos. Se ha descubierto que añadir polvo de dihidrato de ácido oxálico a un licor decapante residual evita las desventajas de los métodos conocidos, en concreto las etapas exigentes en energía de  
60 concentración del licor, o las etapas caras y peligrosas de neutralización de los ácidos. Los ácidos, ya sean clorhídrico o sulfúrico, se pueden regenerar y reutilizar, mientras se ahorran materiales caros y se cumplen normativas medioambientales cada vez más estrictas. Ventajosamente, el proceso proporciona materiales muy valiosos y demandados - nanopolvos de óxido de hierro puro, que se usan como pigmentos y en las industrias  
65 electrónica, cosmética y de plásticos.

De ese modo, el método de la invención permite regenerar ácidos seleccionados entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, y se caracteriza por que los lodos residuales galvanicos se mezclan con dihidrato de ácido oxálico seco, seguido de retirada del precipitado de dihidrato de oxalato de hierro (II). La suspensión del precipitado obtenida se hace pasar a un filtro para la separación y lavado de los sólidos. El filtrado obtenido se recicla al proceso de decapado. El oxalato de hierro (II) lavado se hace pasar a un horno de calcinación para descomposición y para obtener polvo de óxidos de hierro de tamaño nanométrico. Los gases liberados durante la conversión del oxalato de hierro en óxidos se neutralizan con NaOH.

La formación de oxalato de hierro se puede conseguir por reacción sencilla entre una solución concentrada de  $\text{FeCl}_2$  (o  $\text{FeSO}_4$ ) y dihidrato de ácido oxálico seco. El dihidrato de oxalato de hierro (II) precipitado se lava y calcina mientras se obtienen óxidos de hierro de tamaño nanométrico muy útiles y deseados. En lo que respecta a los productos secundarios obtenidos durante el tratamiento de residuos galvanicos, se mencionan óxido de hierro ordinario y heptahidrato de sulfato de hierro (II) en las técnicas publicadas. Por el contrario, la presente invención proporciona óxidos de hierro de tamaño nanométrico caros, tales como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a partir de oxalato de hierro (II). Se ha descrito un proceso de la transformación de oxalato de hierro (II) en óxidos de hierro (véanse, por ejemplo, Rane K.S. *et al.*: J. Mater. Sci. 16 (1981) 2387-97; Hermanek M. *et al.*: J. Mater. Chem. 16 (2006), 1273-80; Zboril R, *et al.*: J. Phys. Status Solidi 1 (2004) 3583-8; Zboril R. *et al.*: International Symposium in the Industrial Application of the Mossbauer Effect 765 (2005) 257-62; Ashok G. K. *et al.*: J. Nanoscience Nanotechnol. 7 (2007) 2029-35; Angerman F. *et al.*: J. Mater. Sci. 43 (2008) 5123-30]. La presente invención emplea dicha transformación para preparar óxidos de hierro de tamaño nanométrico como productos secundarios en el tratamiento de lodos residuales galvanicos. Uno de los óxidos, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), es un pigmento que se usa, entre otros, como pigmento en pinturas transparentes, tintas, cosméticos, como catalizador, en plásticos, en electrónica. El otro óxido,  $\alpha$ -hematita (alfa hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se usa como pigmento para pinturas transparentes, tintas, cosméticos, como catalizador, y en plásticos.

En un aspecto de la invención, el proceso respetuoso con el medioambiente (verde) para la regeneración de ácidos decapantes previene el desechado de ácidos peligrosos, y además secuestra dióxido de carbono, que puede convertirse en un producto final regulado, mientras que finalmente produce carbonatos útiles. De ese modo, los ácidos del licor galvanico gastado se devuelven para su uso repetido, el hierro disuelto proporciona un nanomaterial puro caro, y el dióxido de carbono impopular se absorbe para proporcionar un producto secundario útil; todo ello con una carga mínima para el medio ambiente, y sin neutralizar los ácidos o concentrarlos mediante calor- evaporación, sin adiciones regulares de porciones de ácido nuevo, y sin cristalizar sales de hierro por condensación del licor.

El proceso de la presente invención permite regenerar un amplio intervalo de concentraciones de ácido clorhídrico o sulfúrico a partir del licor decapante residual galvanico (pronto licor decapante) que contiene sales ferrosas (cloruro o sulfato), mientras se obtienen productos secundarios de alta calidad, en particular óxidos de hierro de tamaño nanométrico.

En el método de la invención, se filtra el licor decapante, para recuperar los contaminantes sólidos, y se recoge en un tanque de alimentación de almacenamiento. Desde el tanque de alimentación se bombea a un reactor sencillo resistente a ácidos con agitador, comprendiendo el reactor, por ejemplo, polipropileno. Se añade un dihidrato de ácido oxálico cristalino seco (99,6 %) al reactor en una cantidad en peso que corresponde a un 75-80 % en peso de la cantidad de hierro (II) en el licor residual galvanico. El cloruro o sulfato de hierro (II) se hace reaccionar con ácido oxálico a temperatura ambiente. La reacción completa tiene lugar durante 4 h. Como resultado de la reacción, precipita dihidrato de oxalato de hierro (II) y se regenera un 75-80 % del ácido clorhídrico (o sulfúrico) decapante gastado. Un inhibidor de disolución (que siempre está en el licor decapante usado) evita la redisolución del oxalato de hierro precipitado mediante el ácido regenerado hasta que su concentración es mayor que un 20 %. El ácido regenerado, ácido clorhídrico aproximadamente al 12-14 % o sulfúrico aproximadamente al 18-20 %, está listo para el proceso de decapado; contiene hierro residual en una cantidad de aproximadamente un 20-25 % de cationes de hierro (II), y un 3-5 % del inhibidor. El inhibidor no precipita en la reacción y solo inhibe la actividad del ácido como en la cubeta galvanica. Además, la cantidad de ácido en el licor reciclado está definida por la solubilidad del oxalato de hierro en los ácidos clorhídrico y sulfúrico. La suspensión producida, que consiste en precipitado de dihidrato de oxalato de hierro (II) y el ácido regenerado, se bombea a un dispositivo de filtro resistente a ácidos para su separación. El filtrado, ácido clorhídrico o sulfúrico regenerado, se bombea a un tanque de almacenamiento para reutilizarse. La torta de dihidrato de oxalato de hierro se lava con agua reciente hasta que el pH del agua de lavado es más de 4,5-5, y se seca a +105 °C en un horno de secado. La torta seca de oxalato de hierro(II) se calcina a +245-288 °C en atmósfera de aire con el fin de producir óxido de hierro rojo de tamaño nanométrico ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  - hematita), o se calcina sin presencia de oxígeno a una temperatura de 290-350 °C en la atmósfera de gases de conversión con el fin de producir óxido de hierro negro de tamaño nanométrico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - magnetita). Los óxidos de hierro (rojo o negro) producidos no requieren emplear un proceso de molienda, están fuertemente dispersos (densidad aparente, por ejemplo, de 0,35-0,5 kg/l), son altamente puros, y consistentes en partículas esféricas con un tamaño de 35-60 nm. Los gases de conversión se pueden quemar (CO), se pueden recoger (CO<sub>2</sub>) y a continuación neutralizar, por ejemplo, con NaOH mientras se obtiene carbonato sódico.

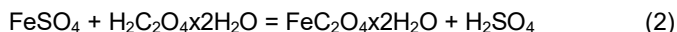
La regeneración de ácido clorhídrico (o sulfúrico) y la fabricación de óxidos de hierro de tamaño nanométrico de la presente invención se ilustra esquemáticamente en la Figura 1, en la que los símbolos tienen los siguientes

significados:

- 5 T1 - tanque de almacenamiento de lodos residuales galvánicos;
- T2 - tanque de alimentación de lodos residuales galvánicos;
- T3 - tanque de alimentación de agua nueva;
- T4 - tanque de almacenamiento de licor decapante regenerado;
- R1 - reactor de polipropileno con agitador;
- P1-P6 - bombas;
- 10 F1 - filtro de lodos residuales galvánicos;
- F2 - filtro de separación de oxalato de hierro;
- F3 - filtro de lavado de oxalato de hierro;
- Ov1 - horno de secado de oxalato de hierro;
- Ov2 - horno de calcinación de oxalato de hierro (producción de hematita);
- Ov3 - horno de calcinación de oxalato de hierro (producción de magnetita); y
- 15 Ab1 - absorbedor de gases con solución de NaOH.

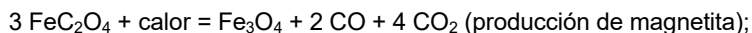
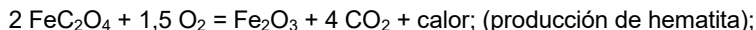
El licor decapante contiene habitualmente 115-150 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  (en forma de cloruro (o sulfato) de catión ferroso), 10-15 g/l (1,2-1,5 %) de HCl (o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y hasta 50 g/l de aditivo inhibidor. El licor decapante se transfiere mediante la bomba P1 y la bomba P2 a través del filtro F1 desde el tanque T1 de almacenamiento al tanque T2 de alimentación. Desde el tanque T2 de alimentación, se transfiere mediante la bomba P3 al reactor R1 de polipropileno con agitador. El dihidrato de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) seco al 99,6 % se añade al reactor desde el alimentador

Fd1, se añade en una cantidad estequiométrica en masa que corresponde a un 75-80 % de la masa del catión  $\text{Fe}^{2+}$  en el licor decapante residual. La reacción química tiene lugar entre cloruro ferroso (1), o sulfato ferroso (2), y ácido oxálico:



La reacción tiene lugar a temperatura ambiente con agitación a 150-200 rpm y se completa después de 4 h. La suspensión producida de dihidrato de oxalato de hierro (II) y ácido clorhídrico o sulfúrico se transfiere mediante la bomba P4 desde el reactor R1 al filtro F2 para su separación. El filtrado de ácido clorhídrico o sulfúrico se transfiere mediante la bomba 6 desde el filtro F2 al tanque T4 de almacenamiento para su uso como licor de almacenamiento listo, que contiene 125-200 g/l (12,5-20 %) de HCl o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 35-50 g/l de cationes ferrosos (cloruro ferroso o sulfato ferroso) y aproximadamente un 3-5 % de aditivo inhibidor. Desde el tanque T4 de almacenamiento, se recicla a la mezcla decapante. La torta de dihidrato de oxalato de hierro (II) se transfiere desde el filtro F2 al filtro F3 para lavar con agua nueva, que se bombea mediante las bombas P5 desde el tanque T3 de almacenamiento de agua al filtro F3. El proceso de lavado finaliza a un pH de más de 4,5-5. El agua de lavado se recoge y se puede reciclar al tanque T3 después del tratamiento. La torta lavada de dihidrato de oxalato de hierro (II) se transfiere al horno Ov1 de secado y se seca a una temperatura de 100-105 °C hasta una humedad de un 0,5 %. La torta de dihidrato de oxalato de hierro(II) seca se transfiere al horno Ov2 para calcinación en atmósfera de aire o al horno 3 para calcinación en la atmósfera de gases de conversión

La conversión de los gases liberados durante la descomposición del oxalato ferroso puede servir de ese modo, y se pueden reutilizar en el proceso, para aumentar aún más la rentabilidad y el respeto por el medioambiente del proceso completo de acuerdo con la invención. La calcinación del dihidrato de oxalato de hierro (II) tiene lugar en dos etapas. La primera etapa es una deshidratación a +220 °C y la segunda etapa es su descomposición térmica y oxidación completas a +245-288 °C en atmósfera de aire, o descomposición completa en atmósfera de sus gases de conversión a 320-350 °C. Como resultado de la calcinación en el horno Ov2, se obtiene una alfa-hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de tamaño nanométrico. Como resultado de la calcinación en el horno Ov3 se obtiene magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de tamaño nanométrico. Las reacciones químicas de la descomposición térmica del oxalato de hierro (II) son:



La hematita y la magnetita de tamaño nanométrico producidas se dispersan mediante sus propios gases de conversión en el momento de la descomposición del oxalato de hierro (II), para obtener un polvo esponjoso. Los gases de conversión producidos se pueden quemar (CO), y a continuación absorber en la columna Ab1 de absorción con hidróxido sódico ( $\text{CO}_2$ ). Todos los experimentos del tratamiento de los lodos (licor) decapantes residuales galvánicos se realizaron en una Planta Piloto con una productividad de 100-150 l/día.

Un método para el reciclaje de ácidos decapantes gastados seleccionados entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, caracterizado por que los lodos residuales galvánicos se mezclan con dihidrato de ácido oxálico seco, se retira el precipitado de dihidrato de oxalato de hierro (II) y se regenera el ácido decapante gastado.

La suspensión obtenida se hace pasar a un filtro para la separación y lavado de los sólidos. El filtrado obtenido se recicla de vuelta a la mezcla decapante. El dihidrato de oxalato de hierro (II) lavado se hace pasar al horno de calcinación para su descomposición y obtención de polvo de óxidos de hierro de tamaño nanométrico. Los gases de conversión del oxalato de hierro se neutralizan con NaOH.

5 De ese modo, en una realización preferente de la invención, se proporciona un método para reprocesar licor residual decapante gastado, que comprende añadir ácido oxálico y secuestrar de ese modo aproximadamente un 75-90 % del hierro en oxalato insoluble, lavar dicho oxalato de hierro sólido con agua hasta un pH de 4,5-7 en el agua de lavado, secar dicho oxalato de hierro lavado a 90-105 °C para obtener de ese modo un polvo de dihidrato de oxalato de hierro, y calcinar el oxalato de hierro anhidro seco. En la realización más preferente, el proceso comprende además lavar dicho oxalato de hierro sólido con agua hasta que el pH del agua de lavado sea aproximadamente 4,5-7, secar dicho oxalato de hierro lavado a 90-105 °C, obteniendo preferentemente oxalato de hierro anhidro, y calcinar el oxalato de hierro seco a 200-300 °C en la atmósfera de aire seco, para obtener de ese modo un polvo de color rojo de  $\alpha$ -hematita de tamaño nanométrico. Los lodos residuales galvanicos acuosos consisten habitualmente en 10-15 g/l de ácido clorhídrico o sulfúrico, 3-5 g/l de aditivo inhibidor, y 115-150 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  en forma de cloruro ferroso o sulfato ferroso. Preferentemente, los lodos se filtran y se añaden a un reactor resistente a ácidos con agitador a temperatura ambiente, y se mezclan con una cantidad estequiométrica de dihidrato de ácido oxálico (99,6 %) seco correspondiente a un 75-90 % de  $\text{Fe}^{2+}$ . Después de añadir ácido oxálico, y agitar durante un tiempo suficiente para producir oxalato de hierro, por lo general aproximadamente 4 horas, precipita dihidrato de oxalato de hierro (II), mediante lo cual se forma ácido clorhídrico o sulfúrico regenerado. La cantidad regenerada de ácido clorhídrico o sulfúrico es aproximadamente un 75-80 % del ácido decapante gastado, que contiene un residuo de 30-50 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  y 3-5 g/l de aditivo inhibidor. El ácido clorhídrico o sulfúrico regenerado se separa de la suspensión por filtración junto con el aditivo inhibidor disuelto y se reutiliza en el proceso de decapado. El dihidrato de oxalato de hierro (II) precipitado se separa de la suspensión por filtración, para producir una torta de filtración, que se procesa adicionalmente. La torta de oxalato de hierro (II) se lava preferentemente con agua hasta un pH de 4,5-7, y a continuación se seca preferentemente a una temperatura de +90 °C a +105 °C. La torta seca de dihidrato de oxalato de hierro (II) se calcina en un horno a 200-300 °C durante 3 h en atmósfera de aire seco, para producir óxido de hierro rojo de tamaño nanométrico ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita). El óxido de hierro ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita) no necesita molerse, y tiene una densidad aparente de 0,35-0,4 kg/l. El tamaño de partícula es 35-50 nm en una distribución reducida, estando el 90 % de la masa de las partículas en dicho intervalo. La pureza del producto es un 99,2-99,7 %. Habitualmente, el polvo ligero de óxido de hierro ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematita) consiste en partículas esféricas. Dicha torta seca de oxalato de hierro (II) se puede calcinar en un horno a +290-350 °C durante aproximadamente 3 horas en la atmósfera de sus propios gases de conversión, para proporcionar un polvo de color negro de óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -magnetita) de tamaño nanométrico superparamagnético. La pureza del producto es de un 99,5-99,8 %. El óxido de hierro no necesita molerse, siendo su densidad aparente 0,45-0,5 kg/l, y siendo su tamaño de partícula 30-60 nm, en una distribución reducida, estando aproximadamente el 90 % de la masa de las partículas en dicho intervalo. El polvo consiste habitualmente en partículas esféricas. En una realización preferente de la invención, el  $\text{CO}_2$  gaseoso obtenido en la descomposición térmica del oxalato de hierro (II) se absorbe en NaOH. En otra realización preferente de la invención, el CO gaseoso obtenido en la descomposición térmica del oxalato de hierro (II) se quema, y el  $\text{CO}_2$  formado se absorbe en NaOH. El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  obtenido como resultado de la absorción de gases es un producto secundario que se puede comercializar.

La invención se describirá e ilustrará adicionalmente en los siguientes ejemplos.

## 45 **Ejemplos**

### **Ejemplo 1**

50 El licor decapante residual galvanico del primer ejemplo tiene la siguiente composición: cloruro ferroso, 130 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$ , ácido clorhídrico, 15 g/l (o un 1,5 %), aproximadamente un 2,5 % de aditivo inhibidor, siendo el resto agua. Después de filtrar 100 l de este licor, se alimentaron a un reactor de vidrio de 150 l con agitador, y se añadieron 22,5 kg (estequiométrico para 100 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$ ) de dihidrato de ácido oxálico a la solución con agitación a 150 rpm a temperatura ambiente (+24 °C). Después de la adición de dihidrato de ácido oxálico, la temperatura de la mezcla disminuyó a +21 °C. La reacción entre cloruro ferroso y ácido oxálico se inició inmediatamente y continuó durante 4 horas. La temperatura de la mezcla al final de la reacción fue nuevamente la temperatura ambiente (+24 °C). Como resultado de la reacción, se obtuvieron 32,2 kg de precipitado de color amarillo de dihidrato de oxalato de hierro (II) y se regeneraron 126 g/l de ácido clorhídrico. Se consiguió una cantidad de ácido total en la suspensión de 141 g/l o un 14,1 %. La suspensión de dihidrato de oxalato de hierro (II) en la solución de agua de ácido clorhídrico al 14,1 % se filtró en el filtro de membrana. Se recogió el filtrado (82 litros) y se sometió a ensayo para las cantidades de cloruro ferroso y ácido clorhídrico. El análisis mostró la presencia, en el filtrado, de 30 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$ , 141 g/l de ácido clorhídrico libre, aproximadamente un 2,0 % de aditivo inhibidor, y el 80 % restante de agua. La solución obtenida fue adecuada para uso en el proceso de decapado.

65 La torta de filtración contenía un 82 % de material sólido - dihidrato de oxalato de hierro (II) y un 18 % de licor madre de ácido decapante regenerado. La torta de dihidrato de oxalato de hierro(II) se lavó con agua nueva hasta la ausencia visual de aniones  $\text{Cl}^-$  en el agua de lavado. La presencia de aniones  $\text{Cl}^-$  se sometió a ensayo por adición de

una solución al 1 % de  $\text{AgNO}_3$  en el agua de lavado (precipitado de color blanco de  $\text{AgCl}$  después de la adición de varias gotas de solución de  $\text{AgNO}_3$  en el agua de lavado). La torta lavada de dihidrato de oxalato de hierro (II) se secó en el horno de secado a una temperatura de +100-105 °C. El peso de dihidrato de oxalato de hierro (II) seco fue de 32,2 kg. Se descompuso térmicamente para obtener óxidos de hierro de tamaño nanométrico: 10 kg para la producción de hematita y 10 kg para la producción de magnetita.

De acuerdo con el análisis de TGA-DTG-DSC realizado (laboratorio de la Universidad de Ben Gurion), el dihidrato de oxalato de hierro (II) producido se descompone en dos etapas en la atmósfera de aire. La primera etapa es una deshidratación en el intervalo de temperatura de +187,16-239,93 °C (pico de 201,35 °C) y la segunda etapa es una oxidación en el intervalo de temperatura de +208,69-292,36 °C (pico de 288,67 °C). La primera etapa es endotérmica, y la segunda etapa es exotérmica. Como resultado de la descomposición térmica del oxalato de hierro (II), se forma alfa-hematita de tamaño nanométrico, y se forma  $\text{CO}_2$  como gas de conversión saliente. La descomposición térmica del oxalato de hierro (II) producido en atmósfera de nitrógeno (no está de acuerdo con la invención) tiene lugar en el intervalo de temperatura de +399,14-488,15 °C (pico de 457,42 °C). El proceso de descomposición es endotérmico. Como resultado de esta descomposición, se forma la magnetita de tamaño nanométrico y se forma una mezcla de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  como gas de conversión saliente. La descomposición térmica del oxalato de hierro (II) en una atmósfera de sus propios gases de conversión tiene lugar en el intervalo de temperatura de +230-370 °C (pico de 320 °C).

Los primeros 10 kg de dihidrato de oxalato de hierro (II) seco producido se pusieron en un horno y se calentaron en atmósfera de aire a +220 °C durante 1 h. Después de deshidratación completa, se inició la etapa exotérmica y la temperatura se ajustó a +300 °C. A esta temperatura, se continuó la descomposición del oxalato de hierro (II) durante 2 h. Todos los gases salientes se transfirieron mediante bombas a través de una columna llena con una solución acuosa de  $\text{NaOH}$  para su neutralización. Como resultado de las calcinaciones, se produjeron 4,4 kg de polvo de color rojo. De acuerdo con el análisis de XRD (difracción de rayos X) realizado en el laboratorio de la universidad de Ben Gurion, el polvo de color rojo obtenido fue alfa-hematita. Se estudió con SEM (microscopio de barrido electrónico), que mostró que de acuerdo con EDS (espectro de difracción electrónica) el polvo de color rojo contenía un 99,9 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y consistía en partículas esféricas de un tamaño de 35 a 50 nm. El óxido de hierro rojo de tamaño nanométrico obtenido está muy disperso y parece esponjoso; no necesita molerse ni ningún otro procesamiento. Su densidad aparente fue de 0,35-0,4 kg/l.

Las muestras del líquido de la columna de absorción de gases mostraron la presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , formado como resultado de la reacción entre  $\text{NaOH}$  y  $\text{CO}_2$  saliente. Los segundos 10 kg de dihidrato de oxalato de hierro (II) producido se añadieron a un recipiente metálico completamente cerrado que se situó en una mufla. Este recipiente se conectó mediante un tubo con el absorbedor relleno con solución de  $\text{NaOH}$ . La mufla con dihidrato de oxalato de hierro (II) se calentó a +488 °C durante 3 h (no de acuerdo con la invención).

Después de enfriar, se obtuvieron 4,3 kg de polvo superparamagnético de color negro que se sometió a ensayo con SEM (microscopio de barrido electrónico) y mediante XRD (difracción de rayos X). Los resultados de los ensayos mostraron que el polvo es magnetita, que contenía un 99,5 % de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y consistió en partículas esféricas con un tamaño de 30-60 nm. Las muestras de la suspensión de agua del absorbedor consistieron en una mezcla de  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se formó como resultado de la reacción entre el  $\text{CO}_2$  gaseoso saliente y el  $\text{NaOH}$  del interior del absorbedor de gases.

## **Ejemplo 2**

El licor decapante residual galvánico del segundo ejemplo tiene la siguiente composición: sulfato ferroso, 130 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$ , ácido sulfúrico libre, 12 g/l (o un 1,2 %), aproximadamente un 3 % de aditivo inhibidor, siendo el resto agua. Después de filtrar 50 l de este licor, se alimentaron a un reactor de vidrio de 150 l con agitador y se añadieron 11,25 kg (estequiométrico para 100 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$ ) de dihidrato de ácido oxálico a la solución con agitación a 150 rpm a temperatura ambiente (+23 °C). Después de la adición de dihidrato de ácido oxálico la temperatura de la mezcla disminuyó a +19 °C. La reacción entre sulfato ferroso y ácido oxálico se inició inmediatamente y continuó durante 4 horas. La temperatura de la mezcla al final de la reacción fue nuevamente la temperatura ambiente (+23 °C). Como resultado de la reacción, se obtuvieron 16,0 kg de precipitado de color amarillo de dihidrato de oxalato de hierro (II), y se regeneraron 175 g/l de ácido sulfúrico. La cantidad de ácido total en la suspensión fue de 187 g/l o un 18,7 %. La suspensión de dihidrato de oxalato de hierro (II) en la solución de agua de ácido sulfúrico al 18,7 % se filtró en el filtro de membrana. Se recogió el filtrado (40 litros) y se sometió a ensayo para las cantidades de sulfato ferroso y ácido sulfúrico. El análisis mostró la presencia, en el filtrado, de 30 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$ , 187 g/l de ácido sulfúrico libre, aproximadamente un 3,0 % de aditivo inhibidor y el 76 % restante de agua. La solución obtenida fue adecuada para uso en el proceso de decapado. La torta de filtración contenía un 85 % de material sólido - dihidrato de oxalato de hierro (II) y un 15 % de licor madre de ácido sulfúrico decapante regenerado. La torta de dihidrato de oxalato de hierro(II) se lavó con agua nueva hasta la ausencia visual de aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  en el agua de lavado. La presencia de aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  se sometió a ensayo por adición de una solución al 1 % de  $\text{BaCl}_2$  en el agua de lavado (se forma un precipitado de color blanco de  $\text{BaSO}_4$  después de la adición de varias gotas de solución de  $\text{BaCl}_2$  en el agua de lavado). La torta lavada de dihidrato de oxalato de hierro (II) se secó en el horno de secado a una temperatura de +100-105 °C. El peso de dihidrato de oxalato de hierro (II) seco fue de 16 kg. Se usó para la descomposición térmica

y producción de óxidos de hierro de tamaño nanométrico: 5 kg para la producción de hematita y 5 kg para la producción de magnetita.

5 El proceso de calcinación de dihidrato de oxalato de hierro (II) fue el mismo que se describe en el ejemplo 1. Como resultado de la calcinación de los primeros 5 kg de dihidrato de oxalato de hierro (II) en la atmósfera de aire a +288 °C, se obtuvieron 2,2 kg de alfa-hematita de tamaño nanométrico. De acuerdo con el análisis por EDS, la alfa-hematita producida es muy pura (99,7 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), y con SEM consiste en partículas esféricas con un tamaño de 35-50 nm. Como resultado de la calcinación de los segundos 5 kg de dihidrato de oxalato de hierro (II) en la atmósfera de sus gases de conversión a +488 °C (no de acuerdo con la invención), se obtuvieron 2,1 kg de magnetita de tamaño nanométrico. De acuerdo con EDS, la magnetita producida es muy pura (99,4 % de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), y con SEM consiste en partículas esféricas con un tamaño de 38-60 nm. La magnetita obtenida es superparamagnética. Los gases salientes se neutralizaron en el interior del absorbedor por reacción con NaOH.

10 Aunque la presente invención se ha descrito en términos de ciertos ejemplos específicos, son posibles numerosas modificaciones y variaciones. Por lo tanto, se entiende que, dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas, la invención se puede realizar de otro modo que el descrito específicamente.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para reciclar ácidos decapantes gastados y para proporcionar nanopolvo de óxido de hierro con forma de partícula esférica, que consiste en las etapas:
- 6 i) proporcionar un licor decapante gastado que comprende ácido clorhídrico o sulfúrico, y hierro disuelto;
  - 7 ii) medir la concentración de dicho hierro disuelto; y
  - 8 iii) añadir ácido oxálico sólido a dicho licor en una cantidad que corresponde a un 75-80 % de la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción completa con dicho hierro disuelto;
  - 9 iv) agitar la mezcla y hacer reaccionar dicho hierro disuelto con dicho oxalato añadido;
  - 10 v) retirar el oxalato de hierro sólido formado de dicha mezcla, lavar dicho oxalato de hierro sólido, y secarlo; y
  - 11 vi) calcinar el oxalato de hierro seco a una temperatura de 200-300 °C en la atmósfera de aire seco o a una temperatura de 290-350 °C en la atmósfera de gases de conversión
  - 12 para obtener de ese modo ácidos regenerados y un nanopolvo rojo de  $\alpha$ -hematita que tiene una densidad aparente de 0,35-0,40 kg/l y un tamaño de partícula de 35-50 nm o un nanopolvo negro de magnetita que tiene una densidad aparente de 0,45-0,50 kg/l y un tamaño de partícula de 30-60 nm, teniendo el nanopolvo de óxido de hierro una forma de partícula esférica y una pureza de un 99,2 % en peso o más.
- 13 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende lavar dicho oxalato de hierro sólido con agua hasta un pH de 4,5-7 en el agua de lavado, secar dicho oxalato de hierro lavado a 90-105 °C para obtener de ese modo un polvo de dihidrato de oxalato de hierro, y calcinar el dihidrato de oxalato de hierro seco para obtener de ese modo dicho nanopolvo.
- 14 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende lavar y secar dicho oxalato de hierro sólido, y calcinar el oxalato de hierro seco a 200-300 °C en la atmósfera de aire seco, para obtener de ese modo dicho polvo rojo de  $\alpha$ -hematita de tamaño nanométrico con forma de partícula esférica, que tiene un tamaño de partícula de 35-50 nm.
- 15 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende lavar y secar dicho oxalato de hierro sólido, y calcinar el oxalato de hierro seco a 290-350 °C en la atmósfera de los gases de conversión, para obtener de ese modo dicho polvo negro de magnetita con forma de partícula esférica, que tiene un tamaño de partícula de 30-60 nm.
- 16 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende además absorber el dióxido de carbono liberado durante dicha calcinación en NaOH, para obtener de ese modo carbonato sódico.
- 17 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende además quemar el monóxido de carbono liberado durante dicha calcinación para producir dióxido de carbono, y absorber dicho dióxido de carbono en NaOH, para obtener de ese modo carbonato sódico.
- 18 40

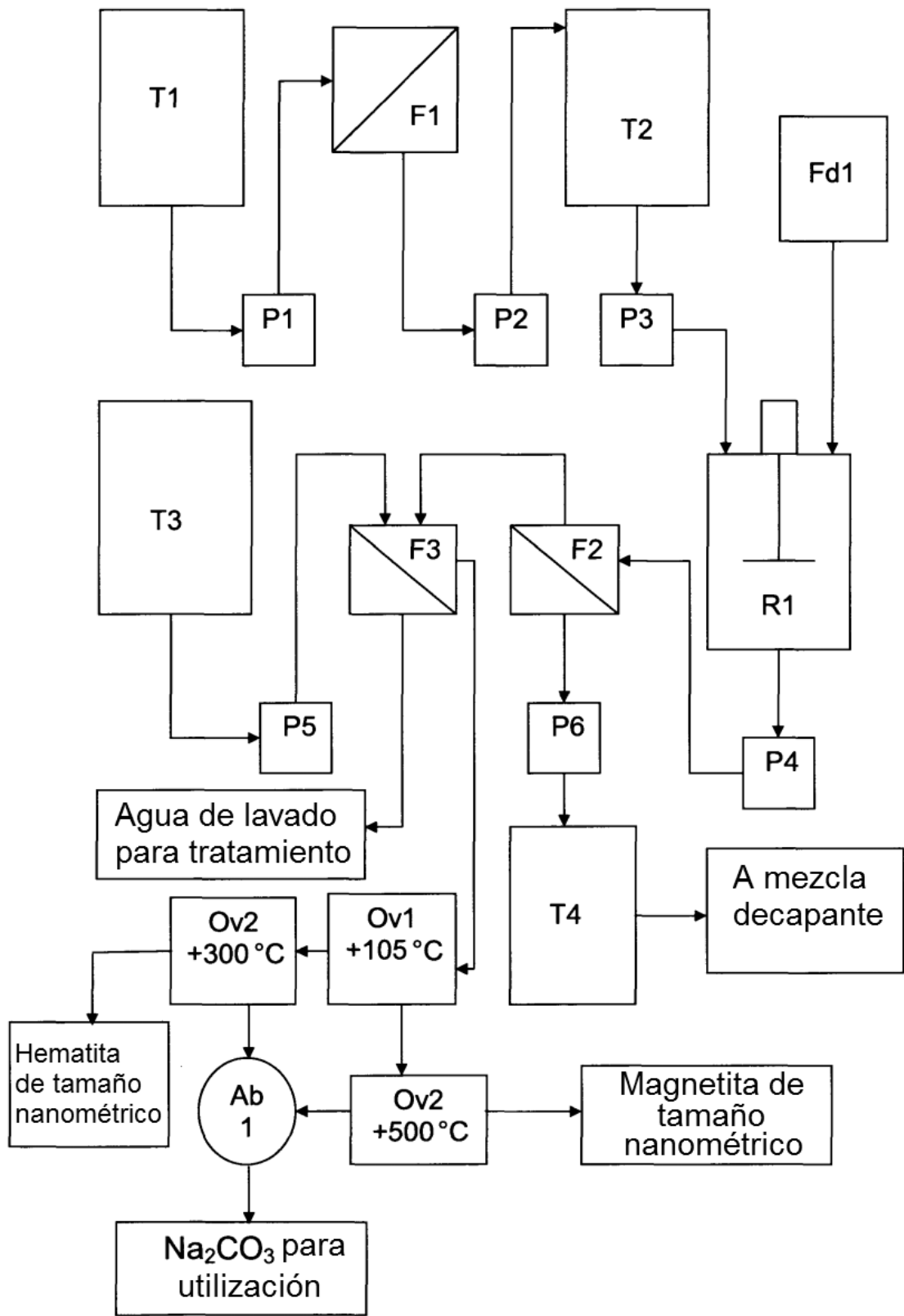


Fig. 1