

Reciclado de las aguas de decapado

F.A. López^(*), E. Vila^(**), J.L. Martín de Vidales^(***) y A. López-Delgado^(*)

Resumen En la mayoría de los países industrializados, se incluyen las aguas de decapado, tanto las procedentes de los aceros al carbono como de aceros inoxidables, dentro de las listas de residuos tóxicos y peligrosos. Se presentan en este trabajo los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas en los últimos años en los que se ha estudiado el tratamiento y recuperación de aguas de decapado de aceros comunes e inoxidables. Su tratamiento se ha enfocado hacia la consecución de dos objetivos: la recuperación del contenido total de metales y la obtención de un efluente de menor impacto ambiental. Se presentan los procedimientos estudiados para la obtención de compuestos de hierro, amoniojarosita y ferritas de zinc, con cierto valor añadido.

Palabras clave: **Reciclado. Decapado. Amoniojarosita. Ferrita. Medio ambiente.**

Pickling waste liquors recycling

Abstract Pickling liquors from steel industry, listed as hazardous wastes in most industrialized countries, have been treated by means of several procedures in order to recover the iron and other metals and to obtain an environmental friendly effluent. Depending on the treatment employed, different valuable ferrous products have been obtained. Ammoniojarosite and zinc ferrite were precipitated from the previously oxidised ferrous solutions.

Keywords: **Recycling. Pickling. Ammoniojarosite. Ferrite. Environment.**

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas medioambientales que acompañan a la fabricación del acero tiene su origen en las plantas de decapado, en las que se efectúan diversos tratamientos de acabado, entre ellos, la limpieza de la superficie del acero para eliminar suciedad, polvo, cascarilla y óxidos metálicos depositados sobre la misma. Este proceso de decapado se realiza mediante inmersión del acero en soluciones de ácidos, dando como resultado un acero limpio y un efluente: las aguas o lejías de decapado. Estas aguas están incluidas específicamente en las listas de residuos tóxicos y peligrosos de la mayoría de los países industrializados a causa de sus propiedades corrosivas y de sus altos contenidos de hierro (y de otros metales, como cromo, níquel, etc., en el caso de aceros inoxidables) y en ácidos (1).

Dependiendo del tipo de acero a decapar se utilizan diferentes tipos de ácidos:

- En el decapado de los aceros al carbono se utiliza habitualmente ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Si bien la tendencia actual es la de sustituir el decapado sulfúrico por el clorhídrico, esto no supone la desaparición de las aguas de decapado sulfúricas, ya que se siguen produciendo en las plantas de decapado de aceros inoxidables y en el decapado de otros productos siderúrgicos.
- El decapado de los aceros inoxidables se realiza por diversos procedimientos, aunque es el decapado con una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico uno de los más extendidos.

Las aguas de decapado sulfúricas están compuestas básicamente por una solución de Fe(II) en medio fuertemente ácido, con unos contenidos medios aproximados de 95 g/L de H₂SO₄ y 145 g/L de FeSO₄. Las lejías del decapado de aceros inoxidables están constituidas por ácidos libres (50-70 g/L de HF y 90-175 g/L de HNO₃) y metales (Fe (25-40 g/L), Cr (3-6 g/L), Ni (5-6 g/L) y Mn (0,3-0,4 g/L)).

El tratamiento de estas lejías de decapado se realiza por diversos métodos para recuperar los ácidos

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España). E.Mail: flopez@fresno.csic.es.

(**) Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC), 28049 Cantoblanco. Madrid (España).

(***) Facultad de Ciencias (C-VI). Univ. Autónoma, 28049 Cantoblanco. Madrid (España).

y reutilizarlos en el proceso de decapado o bien para transformar las lejías en productos que puedan tener valor añadido neutralizándose, además, los ácidos libres. Existen muchos procedimientos para el tratamiento de las lejías de decapado. En el caso de las aguas de decapado sulfúricas, se han descrito procedimientos basados en la utilización de resinas de intercambio, separación del hierro y ácido mediante electrólisis, tostación y extracción con disolventes (2). Así mismo, en el CENIM, se ha estudiado también un procedimiento de oxiprecipitación de lejías sulfúricas mediante el cual se llega a la formación de oxihidróxidos de hierro, a partir de los cuales, y mediante calentamiento con hidróxido de bario, puede obtenerse hexaferrita de bario (3). En relación con las aguas de decapado nítrico-fluorhídricas, las modernas plantas de decapado de aceros inoxidable están equipadas con sistemas que permiten la recuperación de los ácidos contenidos en las aguas. Los procesos Outokumpu (4), RECO-FLO (5) y REK (6) son buenos ejemplos de ello. Estos sistemas consisten en la recuperación de los ácidos libres mediante tratamiento en vacío en presencia de ácido sulfúrico, utilización de resinas cambiadores de iones, extracción con disolventes (7), evaporación-condensación para la recuperación de los ácidos y obtención de óxido férrico.

2. SOLUCIONES DESARROLLADAS

2.1. Aguas de decapado sulfúricas

Se han desarrollado diversas soluciones, todas ellas basadas en transformar las aguas o lejías en compuestos de hierro que pudieran tener un valor añadido. Para ello, es necesaria la oxidación del Fe^{2+} , ya sea por métodos biológicos, mediante *Thiobacillus ferrooxidans* o químicos, mediante agua oxigenada. A partir de la solución oxidada (constituida por una mezcla de ácido sulfúrico libre y sulfatos de Fe(III) en solución) pueden obtenerse varios materiales: amoniojarosita, mediante hidrólisis "espontánea" de la solución y ferrita de zinc, ya sea por vía cerámica o hidrotermal. Esta última, basada en la precipitación con hidróxido amónico o butilamina. Un esquema de los procedimientos desarrollados se observa en la figura 1.

La amoniojarosita se consigue (8) al tratar bajo presión y a una temperatura de 160 °C, un agua de decapado oxidada bacteriológicamente. En esta oxidación, y para garantizar la supervivencia del microorganismo, el pH de la solución inicial se eleva hasta un valor de 1,54 mediante la adición de NH_4OH . En esas condiciones de síntesis, se obtiene amoniojarosita, $NH_4Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, muy pura, que puede tener aplicaciones siderúrgicas o como materia prima para la obtención de óxidos de hierro

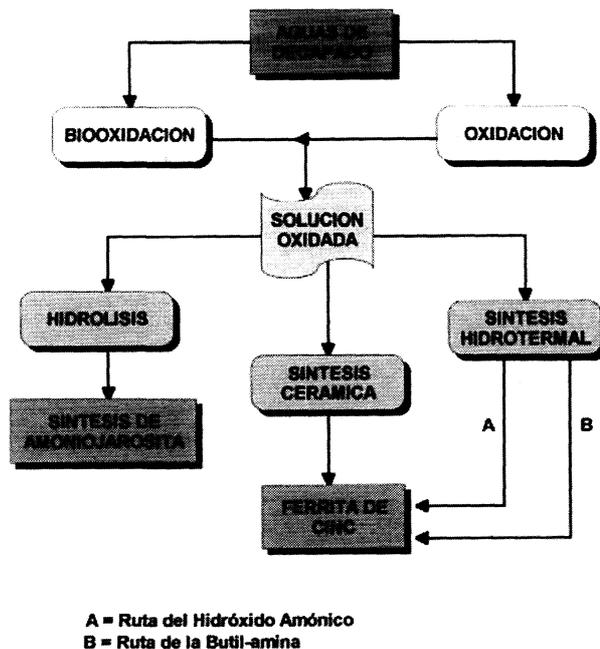


FIG. 1.— Esquema de los procesos estudiados en el tratamiento de las aguas de decapado sulfúricas.

FIG. 1.— Scheme of the procedures employed to treat the sulphuric pickling liquors.

de alta pureza. Al mismo tiempo, se obtiene una solución de ácido sulfúrico que podría ser de nuevo utilizada en el proceso de decapado.

La vía cerámica consiste en obtener ferrita de zinc fundiendo a 1.100 °C una mezcla constituida por óxido de zinc y el material obtenido después de la evaporación y cristalización de la solución oxidada de agua de decapado. Al evaporar y cristalizar la solución oxidada se obtiene una mezcla constituida por sales e hidroxisales de hierro y amonio (9 y 10). Esta vía de obtención de ferritas se considera más compleja y costosa que la vía química o hidrotermal. En este caso, de las dos rutas que se han investigado para la obtención de la ferrita de zinc, la síntesis con butilamina es la única que permite obtener un material nanocristalino a baja temperatura. El proceso de obtención de la ferrita de zinc mediante precipitación con butilamina se muestra esquematizado en la figura 2. Se trata de un proceso químico convencional, en el que el único residuo final del proceso sería sulfato sódico. En trabajos anteriores de los autores, se describe detalladamente el proceso (11-13). Las propiedades físico-químicas del material permiten su aplicación en diversos campos, entre ellos los siguientes:

- Catalizadores. Se obtienen al recubrir, mediante técnicas de deposición, alúmina granulada. Los gránulos de alúmina, de entre 3 y 5 mm, se recubren con la ferrita de zinc. El resultado es un material homogéneo que tiene aplicación como

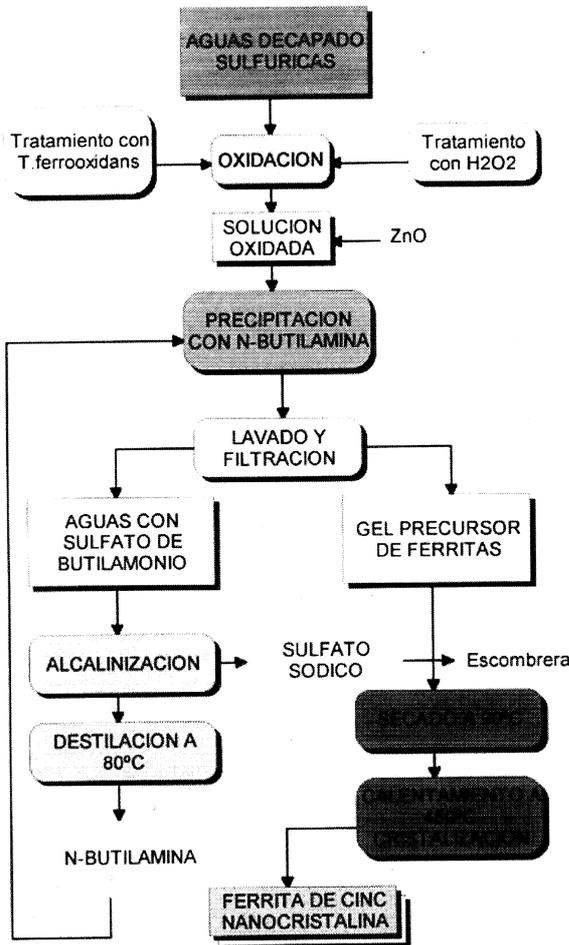


FIG. 2.— Esquema experimental de la obtención de ferrita de cinc mediante síntesis con butilamina.

FIG. 2.— Experimental scheme to obtain zinc ferrite by means of butylamine.

catalizador para la eliminación de gases, mediante adsorción (en procesos de combustión de carbones), como catalizador para la descomposición de gases (aplicación que, desde el punto de vista industrial, es la más avanzada) y finalmente, como material adsorbente de compuestos orgánicos, especialmente hidrocarburos clorados (13-16).

- Termistores. Se fabrican a partir del material obtenido según el esquema señalado en la figura 2 y sinterizado a 1.100 °C. Este material se compacta y se embute en la carcasa del termistor. Los termistores desarrollados son aptos para la determinación de bajas temperaturas, en el intervalo comprendido entre -100 y 200 °C. La aplicación inmediata de este material sería su utilización en termómetros digitales, sector en el que estos materiales podrían competir con ventaja

con los materiales actuales (espinelas de cobalto y manganeso).

En las figuras 3 y 4 aparecen ejemplos de los materiales desarrollados a partir de las aguas de decapado sulfuricas.

2.2. Aguas de decapado nítrico-fluorhídricas

El tratamiento desarrollado para las aguas de decapado nítrico-fluorhídricas es similar al comentado



FIG. 3.— Aspecto de un catalizador desarrollado a partir de la ferrita de zinc.

FIG. 3.— Cathalyst made from zinc ferrite.

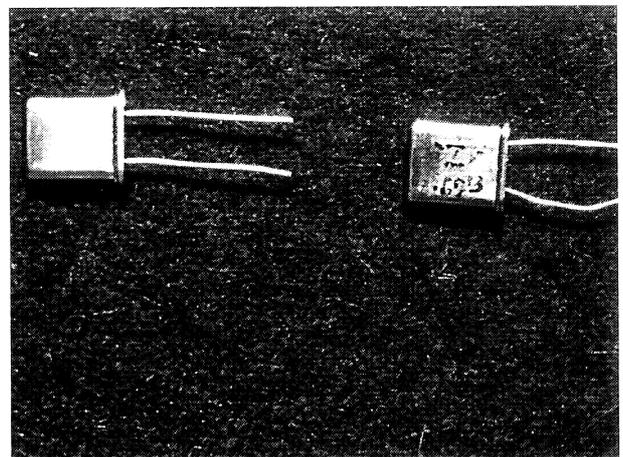


FIG. 4.— Termistor fabricado con una ferrita de zinc.

FIG. 4.— Thermistor made of zinc ferrite from pickling waste water.

para las aguas sulfúricas y se trata de obtener una ferrita mixta de Ni-Cr-Zn. En este caso, la composición química de las aguas y, en especial, su elevado contenido de hierro, hace imposible obtener, por el procedimiento de la precipitación con butilamina, una ferrita estequiométrica de Ni-Cr.

Al haber un exceso de hierro ferroso es necesario añadir una cantidad determinada de algún elemento capaz de compensar el exceso de hierro en las posiciones A de la estructura de espinela característica de estas ferritas. De entre esos elementos, se ha elegido el zinc por ser el que mejor estabiliza el campo del cristal en esas posiciones. De este modo, y añadiendo 14 g de ZnO/L de agua de decapado, se obtiene un precursor que, después de calentamiento a 600 °C, se transforma en una ferrita de zinc de fórmula estequiométrica: $(\text{Zn}^{2+}_{0,53} \text{Fe}^{3+}_{0,47})_A (\text{Fe}^{3+}_{1,23} \text{Cr}^{3+}_{0,29} \text{Ni}^{2+}_{0,47} \text{Mn}^{3+}_{0,02})_B \text{O}_4$.

Este material, dadas sus propiedades magnéticas, en especial su campo coercitivo, es una ferrita intermedia entre las ferritas duras y las blandas. Sus aplicaciones, que están siendo estudiadas en la actualidad, pudieran ser el mercado de las plastoferritas. Finalmente, es necesario señalar, que los ácidos libres existentes en las lejías iniciales se neutralizan durante el proceso de precipitación, convirtiéndose en nitratos y fluoruros de butilammonio.

La figura 5 muestra dos aspectos de la morfología de las ferritas de zinc obtenidas de la precipitación con butilamina de aguas de decapado. En la fi-

gura 5a (aguas de decapado sulfúricas) se observan nanocristales de ZnFe_2O_4 obtenidos al sinterizar el precursor de síntesis a 1.100 °C y en la figura 5b (aguas de decapado nítrico-fluorhídricas) nanocristales de $(\text{Zn}^{2+}_{0,53} \text{Fe}^{3+}_{0,47})_A (\text{Fe}^{3+}_{1,23} \text{Cr}^{3+}_{0,29} \text{Ni}^{2+}_{0,47} \text{Mn}^{3+}_{0,02})_B \text{O}_4$ obtenidos al sinterizar a 1.000 °C el precursor correspondiente.

3. CONCLUSIONES

El estudio del reciclado de aguas de decapado ha constituido una línea de investigación del CENIM en los últimos años. Esta línea, ha permitido estudiar la problemática de estos residuos y plantear soluciones que, aunque aún sólo han sido desarrolladas a pequeña escala, pueden constituir en un futuro procesos de utilización industrial. Como consecuencia de estos estudios, se han obtenido y desarrollado materiales que tienen, además, un valor añadido.

Recientemente, además, el CENIM participa en el proyecto PIBARE (*Pickling Bath Recovery*) BRITE-EURAM en el que se estudian nuevos procesos para la recuperación de subproductos en los baños agotados de decapado de aceros inoxidables. En el proyecto, se estudia tanto la recuperación de los ácidos como la separación y purificación de metales para la obtención de ferroaleaciones.

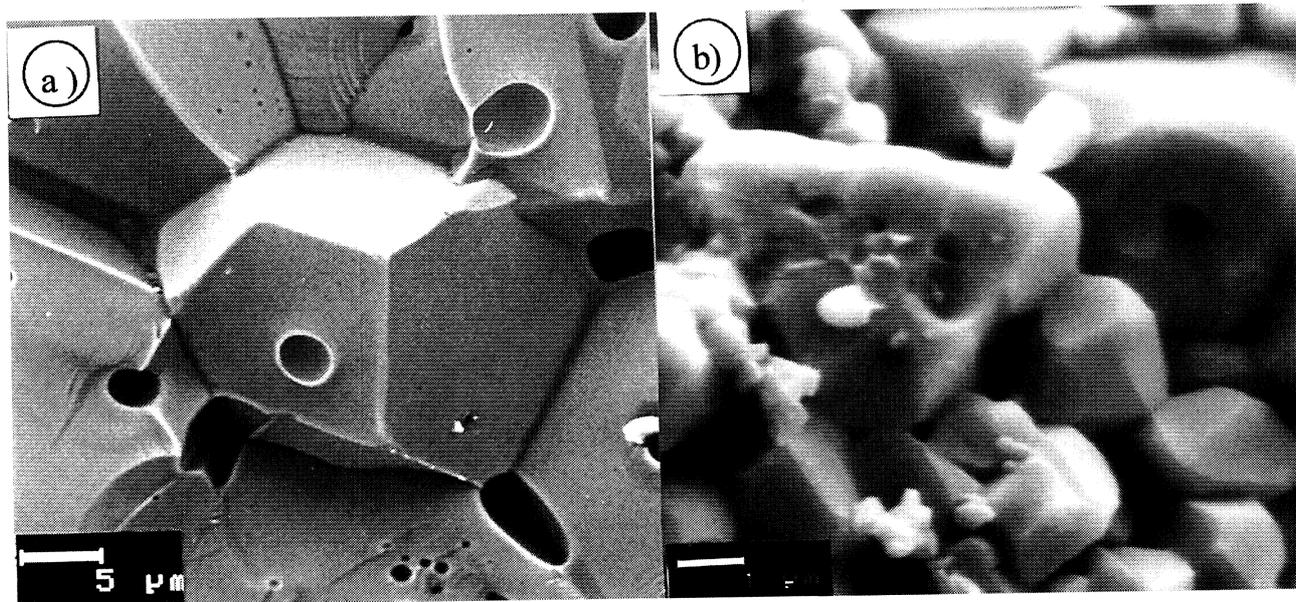


FIG. 5.— Fotomicrografías SEM de los materiales obtenidos a 1.100 °C. a) aguas de decapado con ácido sulfúrico y b) aguas de decapado con ácidos nítrico y fluorhídrico.

FIG. 5.— SEM photomicrographs of materials obtained at 1.100 °C. a) sulphuric water pickling liquors and b) HNO_3 -HF water pickling liquor.

REFERENCIAS

- (1) BURKLE, J.O. y FREEMAN, H.N. en *Iron Control in Hydrometallurgy* (J.E. Dutrizac y A.J. Monhemius (Eds.) Ellis Horwood, Chichester (R.U.), 1986: 756.
- (2) DUFOUR, J. Síntesis de hexaferrita de bario a partir de lejías ferrosas residuales de decapado. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid (España). 1995: 18.
- (3) DUFOUR, J., LATORRE, R., NEGRO, C., FORMOSO, A. y LOPEZ-MATEOS, F. *J. Magn. Mater.* 27, 1996: 1.201-1.225.
- (4) NYMAN, B. y KOIVUNEN, T. The Outokumpu process for pickling acid recovery. *Iron Control in Hydrometallurgy*. Ellis Horwood, Chichester (R.U.), 1986: 520.
- (5) MUNNS, W.K. Iron removal from pickle liquors using adsorption resin technology. *Iron Control in Hydrometallurgy*. Ellis Horwood, Chichester (R.U.) 1986: 537.
- (6) KARNER, W. Pickle liquor regeneration for steel stainless steel and zirconium pickle liquors. *Iron Control in Hydrometallurgy*. Ellis Horwood, Chichester (R.V.), 1986: 582.
- (7) DEMPSTER, J.H. y BJOERKLUND, P. *CIM Bull.* 68 (754), 1975: 94-98.
- (8) LOPEZ-DELGADO, A., ALGUACIL, F.J. y LOPEZ, F.A. *Hydrometallurgy*, 45, 1997: 97-112.
- (9) LOPEZ-DELGADO, A. y LOPEZ, F.A. *J. Mat. Sci.*, 30, 1995: 5.130-5.138.
- (10) LOPEZ, F.A., GONZALEZ, P., GARCIA, F.J. y LOPEZ-DELGADO, A. *Biotechnology for Waste Management and Site Restoration*. (Eds. C. Ronneau y O. Bitchaeva. Kluwer Academic Publ. Holanda. 1997: 107-115.
- (11) LOPEZ-DELGADO, A., VILA, E., MARTIN DE VIDALES, J.L. y LOPEZ, F.A. *Recent Res. Devel. in Metallurg. & Materials Sci.* 1997: 23-30.
- (12) LOPEZ, F.A., LOPEZ-DELGADO, A., MARTIN DE VIDALES, J.L. y VILA, E. *J. Alloys Comp.* (Pendiente de publicación)
- (13) MEHTA, K., YANG, K. y MISRA, M. *J. Mat. Sci.* 31, 1996: 1873.
- (14) GRINDLEY, T. y GOLDSMITH, H. *AIChE Annual Meeting Session*, Nueva York (EE.UU.) 1987: 15-20.
- (15) PINEDA, M., FIERRO, J.L.G., PALACIOS, J.M., CILLERUELO, C. e IBARRA, J.V. *J. Mat. Sci.* 30, 1995: 6.171.
- (16) WOODS, M.C., GANGWAL, S.K., HARRISON, D.P. y JOTHIMURUGESAN. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1991: 100.