

Int. Cl.: C 21D 6/02, C 22 B 19/00

432019

P. - 594 ENE. 1975  
0285-2-01.28

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: ~~C 22 B 19/00~~

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de WALTER HERBERT BURROWS

de nacionalidad norteamericana

residente en 2518 Foxwood Court, N.E., Atlanta, Georgia  
30345, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA LA RECUPERACION SELECTIVA DE DIVERSOS  
COMPONENTES A PARTIR DE POLVO DE CHIMENEA DE HORNOS  
ELECTRICOS"

(Clase Internacional C22b, Bold)

18.12.74

- 1 -

## FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la recuperación de componentes metálicos de desechos industriales, y trata más en particular del método para recuperación de cinc, cobre, plomo y hierro de material de desecho industrial que contiene óxidos de estos metales.

El óxido de cinc se halla en subproductos comerciales tales como cenizas volantes y polvo de chimenea de horno eléctrico. Entre los métodos anteriores para extraer ese óxido de cinc se incluían la lixiviación con ácido mineral, lixiviación con solución de sosa cáustica, lixiviación con solución de hidróxido amónico y lixiviación con solución de carbonato amónico. Sin embargo, en estos métodos se encontraban diversas dificultades, incluyendo bajos rendimientos de óxido de cinc, el estar contaminado con otras sales metálicas el óxido de cinc recuperado, el requisito de unos métodos subsiguientes de tostación, y los costosos procedimientos de evaporación implicados.

## RESUMEN DE LA INVENCION

Brevemente descrita, la presente invención comprende un método para la adquisición selectiva de diversos componentes a partir de diversos materiales de desecho industriales que comprenden primordialmente los óxidos de cinc, plomo, cobre y hierro. El material se digiere en

una solución caliente de cloruro amónico al 30%, seguido por sedimentación de la solución y separación del óxido de hierro sin disolver de ella. Mientras la solución está lo suficientemente caliente para que no tenga lugar cristalización de los constituyentes disueltos, se añade polvo  
5 de cinc metálico a la solución para desplazar, por precipitación como plomo y cobre metálicos, los iones de cobre y plomo presentes en ella. La solución resultante se deja enfriar y se recupera óxido de cinc por cristalización.  
10

Por tanto, un objeto primordial de la presente invención es proporcionar un método para la recuperación selectiva a partir de diversos materiales de desecho industriales, de diversos componentes tales como cinc, cobre, plomo y hierro.  
15

Otro objeto de la invención es proporcionar un método para la recuperación a partir de diversos materiales de desecho industriales, óxido de cinc cristalino de alto grado de pureza.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método para la recuperación de óxido de cinc a partir de diversos materiales de desecho industriales, tales como polvo de chimenea de horno eléctrico, según el cual se emplea una solución de lixiviación de cloruro amónico que  
20 puede ser recirculada para usarla en la recuperación de  
25

cantidades adicionales de óxido de cinc a partir del material de desecho.

5 Aún otro objeto de la invención es proporcionar un método para la recuperación de diversos componentes de polvo de chimenea de horno eléctrico, que es barato, rápido y eficaz.

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

10 En general, los objetos de la invención se alcanzan lixiviando primero el polvo de chimenea de horno eléctrico con una solución caliente de cloruro amónico.

Un análisis típico de una muestra de polvo de chimenea, cuando la carga contiene acero galvanizado, muestra la siguiente composición en tanto por ciento:

#### 15 TABLA I

##### ANALISIS DE POLVO DE CHIMENEA DE HORNO ELECTRICO

	Oxido de cinc	39,64%
	Oxido de hierro	36,74%
20	Oxido de plomo	5,72%
	Material inerte (material silíceo tal como escoria, con gránulos de carbono ocluidos)	9,10%
	Componentes secundarios:	8,58%
	Oxido de calcio	2,80%
25	Oxido potásico	2,41%

	Oxido de manganeso	1,29%
	Oxido de estaño	1,13%
	Oxido de aluminio	0,38%
	Oxido de magnesio	0,33%
5	Oxido de cromo	0,13%
	Oxido de cobre	0,06%
	Plata	0,05%
	Sin identificar (el espectro muestra trazas de molibdeno, antimonio, indio, cadmio, germanio, bismuto, titanio, níquel y boro)	
10		0,22%
	Total 100,00%	

De preferencia, es deseable obtener en este método la máxima recuperación del componente óxido de cinc. Por tanto, al seleccionar el mejor tanto por ciento en peso de concentración de la solución de cloruro amónico empleada en este procedimiento, y la mejor temperatura a la que efectuar este método, se tuvo cuidado de asegurar la óptima recuperación de óxido de cinc.

Se prepararon soluciones disolviendo las cantidades específicas de cloruro amónico en 100 ml de agua, saturando luego las soluciones con óxido de cinc a diversos niveles de temperatura constante. La uniformidad de composición de la solución se consiguió tratando a reflujo el agua evaporada, y por constante agitación de la solución. A intervalos predeterminados se retiraron porciones,

5 se descargaron en una solución de ácido clorhídrico, se calentaron a ebullición y se titularon con solución patrón de ferro-cianuro potásico. Los resultados se calcularon como peso de óxido de cinc disuelto por los 100 ml de agua a los que se habían añadido cantidades específicas de cloruro amónico, y se presentan en la Tabla II:

TABLA II

10 SOLUBILIDAD DE OXIDO DE CINC EN SOLUCIONES DE CLORURO

AMONICO

Composición del disolvente (g de NH <sub>4</sub> Cl/100 ml H <sub>2</sub> O)	Temperatura °C					
	20	40	60	70	80	90
	(solubilidad= g de ZnO/100 ml H <sub>2</sub> O)					
10	0,4	0,7	1,3	--	1,8	--
15	0,8	1,6	2,6	--	3,5	--
20	0,8	1,6	4,6	--	7,5	--
25	1,2	2,5	6,0	10,2	11,0	11,6
30	1,0	2,3	5,0	8,4	13,2	14,6

20 Por la tabla anterior es evidente que una solución de cloruro amónico al 30% proporciona la curva de solubilidad frente a temperatura más pendiente. Por tanto, si el polvo de chimenea se lixiviase con solución caliente (90°C o más) de cloruro amónico al 30%, siendo la cantidad de polvo de chimenea tomada suficiente para proporcio-

25

nar aproximadamente 14,6 gramos de óxido de cinc por 100 ml de solución de cloruro amónico, y si la solución de óxido de cinc así obtenida se enfriase subsiguientemente hasta una temperatura de 20°C, se debería esperar que precipitasen de ella aproximadamente 13,6 gramos de óxido de cinc, y que permaneciese en la solución aproximadamente 1,0 gramo de óxido de cinc. Además, se podría esperar que dicha solución que contiene aproximadamente 1,0 gramo de óxido de cinc podría ser calentada de nuevo hasta 90°C o más, y mezclada y agitada en el polvo de chimenea suficiente para proporcionar aproximadamente 13,6 gramos de óxido de cinc, que los 13,6 gramos de óxido de cinc se disolviesen en dicha solución, y que por subsiguiente enfriamiento hasta 20°C dichos 13,6 gramos de óxido de cinc precipitarían de ella. Así se obtendría un ciclo de operaciones que implican el uso repetido y la recirculación de una solución de cloruro amónico que a 90°C o más disolvería todo el óxido de cinc de un peso adecuadamente elegido de polvo de chimenea, y que por enfriamiento precipitaría dicho óxido de cinc como óxido de cinc cristalino. En la práctica real, como se describe más adelante, se halló que los intervalos de temperatura diferían de las cifras teóricas.

Se ha hallado que aunque una concentración de la solución de cloruro amónico por debajo de 30% no disolvería

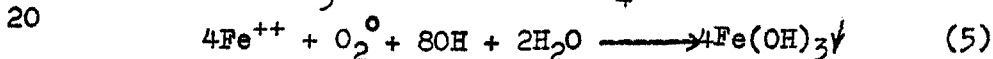
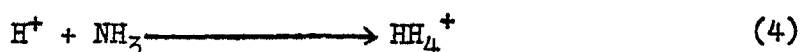
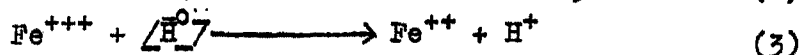
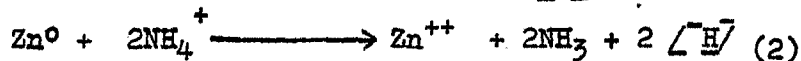
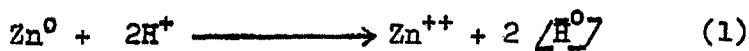
la máxima cantidad de óxido de cinc disponible en el polvo de chimenea para pasar a solución, una concentración de cloruro amónico mayor que 30% tendería a separar por precipitación algo de cloruro amónico, junto con el  
5 óxido de cinc, cuando se enfría la solución. Por tanto, 30% es la concentración óptima o preferida de la solución de cloruro amónico.

Inicialmente, una solución de cloruro amónico (saturada a temperatura ambiente con aproximadamente 30 gramos de  
10 cloruro amónico por 100 ml de agua) fué calentada hasta cerca de la ebullición (aproximadamente 100°C), y se agitó en ella una proporción adecuada de polvo de chimenea. La suspensión así formada se filtró en caliente para eliminar el óxido de hierro sin disolver. La solución resultante  
15 era muy azul, lo que indicaba la presencia de cobre como impureza. Para eliminar esa impureza, la solución, aún en caliente, se trató con cinc metálico en polvo, haciendo que el cobre se desplazase de la solución en forma de cobre metálico, y que el cinc metálico pasase a solución en forma de ión cinc, de la que se recuperaría eventualmente como óxido de cinc. El cinc metálico también  
20 desplazó al plomo presente en la solución y el plomo se separó por precipitación junto con el cobre. Tras la precipitación del cobre y el plomo, la solución se volvió  
25 a filtrar para eliminar todo el material sin disolver,

y se dejó enfriar para causar la cristalización del óxido de cinc.

5 Se pretendía que la extracción de óxido de cinc se pudiese efectuar añadiendo juntos a la solución caliente de cloruro amónico el polvo de chimenea y una cantidad suficiente de polvo de cinc metálico para desplazar al plomo y al cobre en forma de metales. No habría esfuerzo para recuperar el plomo y cobre, ni el óxido de hierro insoluble. El decantado filtrado contendría solo solución caliente de óxido de cinc-cloruro amónico, de la que cristalizaría el óxido de cinc por enfriamiento.

15 Sin embargo, se halló que el óxido férrico contaminaba a los cristales resultantes de óxido de cinc. Ello era resultado de la siguiente serie de ecuaciones:



Las ecuaciones 1 y 2 muestran como el ión hidrógeno o ión amonio (del agua o cloruro amónico) pueden reaccionar con cinc metálico para producir hidrógeno nascente (activo, monoatómico). La ecuación 3 muestra como ese hidrógeno reacciona con el ión férrico (mayor valencia)

25

insoluble, produciendo el ión ferroso (menor valencia) soluble que pasa a solución, mientras que la ecuación 4 muestra al ión hidrógeno resultante reaccionando con amoníaco, para formar de nuevo el ión amonio. La ecuación 5 muestra como el oxígeno del aire convierte al ión ferroso en hidróxido férrico insoluble, pardo rojizo.

La prueba de esta hipótesis se mostró prescindiendo del polvo de cinc en la adición inicial del polvo de chimenea a la solución caliente de cloruro amónico. El polvo de chimenea fué digerido en la solución, seguido por sedimentación y filtración. Mientras la solución estaba lo suficientemente caliente para que no tuviese lugar cristalización, se añadió polvo de cinc metálico para desplazar al cobre y plomo. Estos se separaron de la solución por sedimentación y filtración, en forma de mezcla metálica de plomo y trazas de cobre. Luego se recuperó el óxido de cinc por cristalización del segundo filtrado. Este método, además de proporcionar plomo y cobre en forma recuperable, proporciona un producto de óxido de cinc que está enteramente exento de óxido de hierro.

Se preparó una carga discontinua patrón como sigue:

Litros de disolvente (0,3 kg de cloruro amónico por litro de agua)	227
Kg de polvo de chimenea	132
kg de polvo de cinc	0,43

El disolvente y polvo de chimenea cargados entraron a un aparato de tratamiento a aproximadamente 60°C, y se llevaron a aproximadamente 101,7°C en un periodo de 1-1/2 horas, con agitación continua. Este es un tiempo suficiente para provocar una disolución casi completa del óxido de cinc.

Luego se vertió la mezcla a un tambor de sedimentación, para permitir la sedimentación del óxido de hierro. La mezcla se mantuvo a una temperatura lo suficientemente alta para evitar la cristalización del óxido de cinc. Es suficiente un tiempo de sedimentación de 2-1/4 a 2-1/2 horas, tras el cual tiempo el cobre y el plomo se precipitaron de la solución por adición del polvo de cinc. El decantado fué retirado del tambor de sedimentación y filtrado a una tina de cristalización, en la que se enfrió por evaporación. Al final del procedimiento de enfriamiento, los cristales de óxido de cinc se retiraron de la tira. El líquido que sobrenadaba fué escurrido de los cristales, dejándolos esencialmente secos y exentos de disolvente. Luego se bombeó el disolvente de la tina de cristalización, otra vez al aparato de tratamiento, para usarlo de nuevo. Después los cristales se lavaron, primero con agua fresca, y luego con agua caliente.

Los cristales resultantes de óxido de cinc son

5 cristales vítreos, aciculares o monoclinicos, de tamaño comprendidos hasta 9,5 mm de longitud. La distribución de tamaños de partícula depende del método y de la velocidad de precipitación empleados, formándose los cristales más grandes cuando el procedimiento de enfriamiento se mantiene durante un periodo de varias horas. Los cristales pueden crecer hasta 3,2 mm de dimensión en sección recta, y hasta 25,4 mm en longitud. Si el enfriamiento es rápido, el óxido de cinc producido está en forma de  
10 cristales coposos finos. Así se puede obtener una variedad de tamaños de cristal, simplemente por la velocidad de enfriamiento.

15 El análisis del óxido de cinc mostró un contenido de cloruro amónico ocluido en el cristal de aproximadamente 2%. Dado que los cristales son bastante friables, se pueden moler fácilmente a forma fina. El polvo resultante, cuando se somete a extracción con agua caliente, muestra un contenido de cloruro menor que 0,2%. Para la mayoría de las aplicaciones (pigmento de pinturas, composición con caucho, etc), este nivel de cloruro amónico  
20 no sería objetable; si el óxido de cinc se ha de usar para la producción de cloruro de cinc, sería aceptable un contenido mayor de cloruro amónico.

25 Una de las nuevas características de la presente invención estriba en el uso de una solución de cloruro

amónico como disolvente de extracción de solubilidad diferencial térmica. Ninguno de los materiales mencionados en los métodos de extracción anteriores puede ser empleado así, evitando aún las desventajas señaladas para su uso.

5 Es evidente que los expertos en la técnica pueden hacer modificaciones en los detalles del procedimiento, sin apartarse del espíritu de la invención, que se expone en ámbito variable en las reivindicaciones ad-  
10 juntas.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.-Método para la recuperación selectiva de diversos componentes a partir de polvo de chimenea de hornos eléctricos que contiene los óxidos de cinc, hierro, plomo y cobre, que comprende las etapas de: (a) tratar  
20 dicho polvo de chimenea con una solución de cloruro amó-

nico mantenida a una temperatura elevada, para formar una solución que comprende sal cloruro de cinc, un complejo de cobre-amonio, y sal cloruro de plomo; (b) separar esa solución del óxido de hierro sin disolver; 5 (c) añadir cinc metálico a dicha solución, con lo que los iones cobre y plomo son desplazados por dicho cinc y se separan por precipitación de dicha solución, en forma de cobre y plomo metálicos; y (d) disminuir la temperatura de dicha solución, con lo que el componente 10 cinc es precipitado de ella en forma de óxido de cinc.

2ª.- Método según se describe en la reivindicación 1ª, donde dicha temperatura elevada de dicha solución de cloruro amónico está comprendida entre 90º y 102ºC.

3ª.- Método según se describe en la reivindicación 15 1ª, donde la concentración de dicha solución de cloruro amónico es 30% en peso.

4ª.- Método según se describe en la reivindicación 1ª, donde dicho cinc metálico está en forma de polvo.

5ª.- Método según se describe en la reivindicación 20 1ª, donde la temperatura de dicha solución se disminuye hasta al menos 20ºC, para precipitar de ella el componente cinc.

6ª.- Método según se describe en la reivindicación 25 1ª, que comprende además la etapa de recircular dicha solución, tras haber precipitado de ella, para emplearla

en la etapa (a).

7<sup>a</sup>.- Método para la recuperación selectiva de diversos componentes a partir de polvo de chimenea de horno eléctrico que contiene los óxidos de cinc, hierro, plomo y cobre, que comprende las etapas de: (a) tratar dicho polvo de chimenea con una solución de cloruro amónico a aproximadamente 30% en peso, mantenida a una temperatura comprendida entre 90°C y 102°C, para formar una solución que comprende sal cloruro de cinc, un complejo de cobre-amonio, y sal cloruro de plomo; (b) separar dicha solución del óxido de hierro sin disolver; (c) añadir cinc metálico a dicha solución, con lo que las iones cobre y plomo son desplazados por dicho cinc y se separan por precipitación de dicha solución, en forma de cobre y plomo metálicos; y (d) disminuir la temperatura de dicha solución, con lo que el componente cinc precipita de ella en forma de óxido de cinc.

8<sup>a</sup>.- Método según se describe en la reivindicación 7<sup>a</sup>, donde dicho cinc metálico está en forma de polvo.

9<sup>a</sup>.- Método según se describe en la reivindicación 7<sup>a</sup>, donde la temperatura de dicha solución se disminuye hasta al menos 20°C, para precipitar de ella el componente cinc.

10<sup>a</sup>.- Método según se describe en la reivindicación 7<sup>a</sup>, comprendiendo además la etapa de recircular dicha so-

lución tras haber precipitado de ella dicho óxido de cinc, para emplearla en la etapa (a).

5 11ª.- Un método para la recuperación selectiva de diversos componentes a partir de polvo de chimenea de hornos eléctricos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-4 ENE. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

