

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 895 689**

51 Int. Cl.:

C23G 1/36 (2006.01)

B01D 61/14 (2006.01)

C23G 3/02 (2006.01)

C23G 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2018 PCT/IB2018/060407**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2019 WO19123353**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2018 E 18839871 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.09.2021 EP 3728696**

54 Título: **Procedimiento de decapado de láminas de acero**

30 Prioridad:

21.12.2017 WO PCT/IB2017/058271

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

22.02.2022

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**NAVES ARNALDOS, ANDREA;
PIEDRA FERNANDEZ, ELENA;
MENEDEZ DELMIRO, VANESA y
LOPEZ GONZALEZ, SALOMÉ**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 895 689 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 de decapado de láminas de acero

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de decapado de láminas de acero continuamente sumergidas en un baño de decapado que contiene una solución de decapado mientras dicha solución de decapado se purifica.
- 10 **[0002]** El desarrollo de aleaciones que contienen cada vez más elementos genera nuevos problemas a resolver. Por ejemplo, una forma de fabricar acero de muy alta resistencia entre otras cosas es aumentar su contenido de silicio. Desafortunadamente, los elementos de aleación contaminarán el baño de decapado al disolverse durante el procedimiento de decapado. En el caso del acero de muy alta resistencia, la disolución de silicio es una preocupación importante porque conduce a la formación de ácidos monosilícicos $\text{Si}(\text{OH})_4$ que a continuación se condensan para formar silicio coloidal y finalmente forman suspensión y/o coprecipitación con otras sustancias. El silicio disuelto en los tanques de decapado y recirculación se acumula y eventualmente se precipita en la superficie del equipo, especialmente los aguas abajo, los puntos críticos de acumulación y precipitación son tuberías e intercambiadores de calor. Para eliminar los precipitados y eliminar la obstrucción, es necesario detener el procedimiento de decapado durante el procedimiento de limpieza.
- 15 **[0003]** Además, la gestión de la solución de decapado de ácido usada también es una preocupación importante debido a su naturaleza química, tiene que ser tratada, por ejemplo, en una planta de regeneración de ácido o en una planta de tratamiento de aguas residuales.
- 20 **[0004]** La patente DE 41 16 353 describe un procedimiento para eliminar silicio amorfo y parcialmente disuelto de una solución de tratamiento acuosa, ácida o alcalina, especialmente una solución circulante para el tratamiento químico de cintas de aleación de hierro-silicio. Una parte de la solución de tratamiento que comprende silicio se suministra a un recipiente de almacenamiento. Dicho recipiente de almacenamiento contiene una solución que se somete a una membrana de filtración y el filtrado liberado de silicio se envía a la solución de tratamiento y la solución que comprende una alta concentración de silicio se envía al tanque de almacenamiento y que la solución de silicio altamente concentrada en el tanque de almacenamiento se retira y se desecha.
- 25 **[0005]** La patente WO 2014/36575 describe un procedimiento de purificación y eliminación de sílice de baños de decapado de ácido usados. En este procedimiento, las soluciones de decapado resultantes se depositan en un tanque de sedimentación y a continuación se limpian en un microfiltro de flujo cruzado como un prefiltro y en un ultrafiltro aguas abajo. A continuación, el filtrado se alimenta a sistemas de tostador por pulverización o procedimiento de lecho fluidizado de HCl para recuperar los ácidos de decapado y óxido de hierro correspondientes.
- 30 **[0006]** La patente AT 411 575 se refiere a un procedimiento de purificación de aguas residuales de decapado ácidas contaminadas mediante microfiltración de flujo cruzado. Para ello, la solución de decapado que se produce se estabiliza en un recipiente de sedimentación y a continuación se purifica en un microfiltro de flujo cruzado en el intervalo de temperatura de 10-55 °C. A continuación se procesa según el principio de tostado por pulverización en una planta de regeneración ácida. Este procedimiento tiene como objetivo prevenir la falla de la planta como resultado de la incrustación de tuberías y obstrucciones de filtros y boquillas.
- 35 **[0007]** Sin embargo, mediante el uso de los procedimientos anteriores y sus equipos, la instalación requiere mucho espacio porque son voluminosos debido a los numerosos dispositivos utilizados como, tanques de sedimentación y varios sistemas de filtración. Además, el circuito que hace circular el ácido de decapado no está protegido contra la obstrucción ya que el propósito de los procedimientos anteriores es evitar la contaminación del óxido de hierro obtenido en la planta de regeneración de ácido y no minimizar el problema de obstrucción en los circuitos de circulación.
- 40 **[0008]** En consecuencia, es necesario encontrar una manera de proteger el circuito de recirculación contra la obstrucción y reducir el tamaño de la instalación.
- 45 **[0009]** El propósito de la invención es proporcionar un procedimiento que permita evitar o al menos ralentizar la obstrucción y proporcionar una instalación de menor tamaño que las presentes en el estado de la técnica.
- 50 **[0010]** Este objetivo se logra proporcionando un procedimiento según la reivindicación 1. El procedimiento también puede comprender cualquiera de las características de las reivindicaciones 2 a 14. Este objetivo también se logra proporcionando un aparato según la reivindicación 15.
- 55 **[0011]** Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.
- 60 **[0012]** Para ilustrar la invención, se describirán diversas realizaciones y ensayos de ejemplos no limitantes, en

particular, con referencia a la siguiente figura:

La Figura 1 es una ilustración esquemática de la instalación.

5 **[0013]** La invención se refiere a un procedimiento de decapado de láminas de acero 8, sumergiéndose continuamente dichas láminas de acero en un baño de decapado 1, que contiene una solución de decapado 10, estando dicho baño conectado a una unidad de tratamiento que incluye un tanque de recirculación 3 y medios de circulación 12 y 13, alimentándose un flujo de entrada continuo 11 de dicha solución a un dispositivo de ultrafiltración 2 desde el tanque de recirculación 3 y dos flujos salen del dispositivo de ultrafiltración, retroalimentándose a 10 continuación un flujo de salida filtrado 21 dentro de dicho tanque de recirculación 3 y un flujo no filtrado 22, sin incluir dicha unidad de tratamiento tanque de almacenamiento.

[0014] En la técnica anterior, no se trata la obstrucción del sistema de recirculación. Por el contrario, con el procedimiento según la presente invención, parece que la obstrucción se ralentiza, lo que aparentemente prolongó la vida útil del sistema de recirculación, es decir, bombas, boquillas, tuberías y válvulas.

[0015] Además, en comparación con la técnica anterior más cercana, el procedimiento de decapado según el presente procedimiento no utiliza un tanque de almacenamiento. Esto permite que el presente procedimiento minimice la velocidad cinética de polimerización del silicio coloidal que conduce a una disminución de la tendencia a la 20 incrustación en la membrana.

[0016] Preferentemente, dicha solución de decapado 10 está hecha de uno o una combinación de diferentes ácidos. Por ejemplo, el ácido clorhídrico al 15 % se encuentra en el baño de decapado 1 o una mezcla de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

25 **[0017]** Preferentemente, dicha solución de decapado 10 no se trata térmicamente antes de ser alimentada en dicho dispositivo de ultrafiltración. Parece que permite tratar inmediatamente el ácido de decapado y también requiere menos espacio.

30 **[0018]** Preferentemente, no se utiliza ningún aditivo ni dispositivo para aumentar el grado de polimerización de dicha solución que se alimenta a dicho dispositivo de ultrafiltración. Sin embargo, en las patentes anteriores, el agua residual del decapado ácido se deposita en un tanque aumentando el grado de polimerización y permitiendo así obtener partículas más grandes. Este procedimiento de sedimentación presentado en la patente anterior parece facilitar la filtración debido a un aumento global del tamaño de partícula a filtrar. En consecuencia, la tasa de eliminación 35 lograda es superior al 99 % en el caso de la patente WO 2014/36575 y al 75 % para la AT 411 575. Por el contrario, la presente invención tiene aparentemente la principal ventaja de ralentizar drásticamente la obstrucción con una tasa de eliminación de solo el 40 % del contenido total de silicio en la solución de ácido de decapado utilizada. Así se logra el objetivo, pero se reduce el espacio requerido.

40 **[0019]** Preferentemente, el dispositivo de ultrafiltración 2 es un dispositivo de ultrafiltración de flujo cruzado. En el caso de una filtración de flujo cruzado, se cree que contrariamente a una filtración sin salida, el flujo se aplica tangencialmente a través de la superficie de la membrana. Sin querer limitarse a ninguna teoría, a medida que la alimentación fluye a través de la membrana, el filtrado pasa a través de los orificios de la membrana mientras que el flujo sin filtrar sale en el extremo opuesto de la membrana. Aparentemente, el flujo tangencial de la membrana crea 45 un efecto de cizallamiento en la superficie de la membrana, que a su vez reduce la incrustación.

[0020] Preferentemente, el decapado de ácido usado se hace circular usando bombas, dichas bombas están protegidas por un filtro de cartucho que permite filtrar los sólidos suspendidos.

50 **[0021]** Preferentemente, el dispositivo de ultrafiltración 2 tiene una o varias membranas.

[0022] Preferentemente, la membrana del dispositivo de ultrafiltración 2 está hecha de cerámica.

[0023] Preferentemente, la membrana del dispositivo de ultrafiltración 2 tiene un tamaño de poro comprendido 55 entre 1 y 10 nm. Por ejemplo, la membrana tiene un tamaño de poro de 7 nm.

[0024] Preferentemente, el flujo continuo tiene un contenido de silicio de al menos 60 mg.L⁻¹, más preferentemente de 100 mg.L⁻¹ e incluso más preferentemente de 150 mg.L⁻¹. Aparentemente, la presente invención también tiene el efecto ventajoso de ser más eficiente con una mayor concentración de silicio debido a que está presente más silicio coloidal y, por lo tanto, facilita la filtración. Sin querer limitarse a ninguna teoría, esta tecnología asegura una tasa de rechazo del 100 % de la materia coloidal y suspendida más grande que el tamaño del poro de la membrana.

[0025] Preferentemente, el flujo continuo 11 de dicha solución se alimenta en el dispositivo de ultrafiltración a 60 un caudal comprendido entre 5 y 50 m³.h⁻¹, preferentemente entre 15 y 30 m³.h⁻¹, lo que permite renovar entre 1 y 10

veces por hora el volumen de ácido presente en el tanque de recirculación, preferentemente 4 veces por hora.

[0026] Preferentemente, el flujo de salida purificado comprende entre 50 y 95 %, más preferentemente entre 65 y 85 %, del flujo de dicha solución que se alimenta en un dispositivo de ultrafiltración.

5

[0027] Preferentemente, el sistema de ultrafiltración se lava a contracorriente para limpiar la membrana. Por ejemplo, el sistema de ultrafiltración se lava a contracorriente cada 8 minutos mediante un flujo de agua del grifo 24 y el flujo de agua del grifo utilizado para limpiar la membrana 23 sale de dicho dispositivo de ultrafiltración.

10 **[0028]** También es posible que el dispositivo de ultrafiltración esté compuesto por varios dispositivos de ultrafiltración de flujo cruzado. Por ejemplo, el dispositivo de ultrafiltración está compuesto por dos dispositivos de ultrafiltración de flujo cruzado.

15 **[0029]** Preferentemente, se trata el flujo no filtrado, es decir, concentrado en silicio, que sale del sistema de ultrafiltración (2). Preferentemente, este tratamiento se puede realizar en un decantador o un hidrociclón. Después de este tratamiento, el flujo purificado, es decir, que tiene la concentración de silicio más baja, se puede retroalimentar al tanque de recirculación 3 o al dispositivo de ultrafiltración 2. Preferentemente, el flujo que tiene la mayor concentración de silicio que sale del dispositivo de tratamiento se puede enviar a una planta de regeneración ácida o al tratamiento de aguas residuales 4.

20

[0030] La invención también se refiere a un equipo que comprende un baño de decapado 1, un sistema de inmersión continua de láminas de acero en dicho baño de decapado y una unidad de tratamiento que incluye un tanque de recirculación 3, al menos un dispositivo de ultrafiltración 2, tuberías que conectan dicho tanque de recirculación y la entrada de agua del grifo 24 y la salida de solución de retrolavado 23 y bombas, sin incluir dicha unidad de
25 tratamiento tanque de almacenamiento y el tratamiento eventual 4 para el flujo sin filtrar 22.

Ejemplos

Ejemplo 1

30

[0031] El tanque de recirculación 3 contiene 60 m³ de ácido clorhídrico al 15 % que tiene un contenido de silicio de aproximadamente 59 mg.L⁻¹. Los decapados ácidos de diferentes grados de acero, por ejemplo: acero intersticial, carbono medio, HSLA y aceros de doble fase. El ácido de decapado usado es enviado por las bombas al dispositivo de ultrafiltración a un flujo de 17 m³.h⁻¹. El dispositivo de ultrafiltración 2 está hecho de 68 m² de área de membrana
35 cerámica que tiene un tamaño de poro de 7 nm (peso molecular de 10 kDa). Un flujo de 14 m³.h⁻¹ de flujo filtrado que contiene 38 mg.L⁻¹ de silicio se retroalimenta dentro del baño al tiempo que un flujo de 3 m³.h⁻¹ de flujo sin filtrar que contiene 157 mg.L⁻¹.

	Caudal [m ³ .h ⁻¹]	Concentración de Si [mg.L ⁻¹]	Materia coloidal y suspendida > 7 nm
Flujo de entrada	17	59	100
Flujo filtrado	14	38	0
Flujo sin filtrar	3	157	100

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de decapado de láminas de acero (8), sumergiéndose continuamente dichas láminas de acero en un baño de decapado (1), que contiene una solución de decapado (10), estando dicho baño conectado a una unidad de tratamiento que incluye un tanque de recirculación (3) y medios de circulación (12) y (13), alimentándose un flujo de entrada continuo (11) de dicha solución a un dispositivo de ultrafiltración (2) desde el tanque de recirculación (3) y dos flujos salen del dispositivo de ultrafiltración, retroalimentándose a continuación un flujo de salida filtrado (21) dentro de dicho tanque de recirculación (3) y un flujo no filtrado (22), sin incluir dicha unidad de tratamiento tanque de almacenamiento.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha solución de decapado (10) está hecha de uno o una combinación de diferentes ácidos.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicha solución de decapado (10) no se trata térmicamente antes de ser alimentada en dicho dispositivo de ultrafiltración (2).
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que ni el aditivo ni el dispositivo se utiliza para aumentar el grado de polimerización de dicha solución (11) que se alimenta a dicho dispositivo de ultrafiltración (2).
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho dispositivo de ultrafiltración (2) es un dispositivo de ultrafiltración de flujo cruzado.
6. El procedimiento según la reivindicación 1 a 5, en el que dicho dispositivo de ultrafiltración (2) tiene una o varias membranas.
7. El procedimiento según la reivindicación 1 a 6, en el que dicha membrana del dispositivo de ultrafiltración (2) está hecha de cerámica.
8. El procedimiento según la reivindicación 1 a 7, en el que dicha membrana del dispositivo de ultrafiltración (2) tiene un tamaño de poro comprendido entre 1 y 10 nm.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho flujo continuo (11) de dicha solución se alimenta en el dispositivo de ultrafiltración (2) a un caudal comprendido entre 5 y 50 m³.h⁻¹, lo que permite renovar entre 1 y 10 veces por hora el volumen de ácido presente en el tanque de recirculación.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho flujo de salida purificado (21) está comprendido entre el 50 y el 95 % del flujo (11) de dicha solución que se alimenta en un dispositivo de ultrafiltración.
11. El procedimiento según la reivindicación 1 a 10, en el que dicho flujo continuo (11) tiene un contenido de silicio de al menos 60 mg.L⁻¹.
12. El procedimiento según la reivindicación 1 a 11, en el que el dispositivo de ultrafiltración (2) está compuesto por varios dispositivos de ultrafiltración de flujo cruzado.
13. El procedimiento según la reivindicación 1 a 12, en el que el sistema de ultrafiltración (2) se lava a contracorriente para limpiar la membrana.
14. El procedimiento según la reivindicación 1 a 13, en el que se trata el flujo sin filtrar, concentrado en silicio, que sale del sistema de ultrafiltración (2).
15. Un equipo que comprende:
un baño de decapado (1), un sistema de inmersión continua de láminas de acero en dicho baño de decapado y una unidad de tratamiento que incluye un tanque de recirculación (3), al menos un dispositivo de ultrafiltración (2), tuberías que conectan dicho tanque de recirculación y la entrada de agua del grifo (24) y la salida de solución de retrolavado (23) y bombas, sin incluir dicha unidad de tratamiento tanque de almacenamiento y el tratamiento eventual (4) para el flujo sin filtrar (22).

Figura 1

