

25365U



PATENTE DE INVENCION
POR VEINTE AÑOS
EN ESPAÑA

solicitada a favor de Ministerul Industriei Petrolului
si Chimiei, entidad rumana, con domicilio social en Bu-
carest (Rumania), str. Londra, nº 50,

p o r

== == " PROCEDIMIENTO PARA EL APROVECHAMIENTO TOTAL
DE ESCORIAS METALURGICAS DE TODA CLASE " == == == ==

~~~~~

MEMORIA DESCRIPTIVA  
=====

las escorias metalúrgicas, mezclas complejas, que  
contienen silicatos, aluminatos, ferritas, eventualmente  
fosfatos y cromatos, asimismo uniones del vanadio con -  
calcio, magnésio, cobre, plomo, hierro, aluminio etc.,  
son obtenidas mediante diferentes procedimientos metalúr-  
gicos y siderúrgicos, de la metalurgia de los metales no  
ferrosos, de la producción de aleaciones con hierro y me-  
tales no ferrosos, cuyas escorias metalúrgicas constitu-

253650

- 2 -



24

10 yen, en la mayoría de los casos, cantidades enormes de desperdicios no usados o poco usados. Algunas escorias metalúrgicas, como las del alto horno, son empleadas para la producción de ciertos cementos especiales.

15 Otras escorias metalúrgicas son usadas para la producción de lana de escoria o para la recuperación, de unos metales cerrados como cobre, plomo, manganeso, vanadio, etc.

20 Pero el aprovechamiento actual de algunas escorias metalúrgicas toca solamente una parte de sus ingredientes: sean los silicatos y aluminatos del calcio, como en el caso de la escoria del alto horno para la producción de unos cementos especiales, sea unos metales como en el caso especial de las escorias que contienen cantidades lucrativas de cobre, plomo, manganeso, vanadio. Los procedimientos aplicados para el aprovechamiento parcial de estas escorias metalúrgicas son "procedimientos secos" ejecutados en instalaciones especiales, con lo cual se consumen grandes cantidades de calor y fuerza motriz, de modo que se obtienen productos caros.

25  
30 Por regla general, los procedimientos respectivos no aprovechan el contenido, a menudo muy alto, de las escorias metalúrgicas tratadas.

35 El invento presente consta de un proceso para el aprovechamiento total de las escorias metalúrgicas de modo húmedo, en una instalación simple con consumo reducido de calor y fuerza motriz. Según el invento, las escorias metalúrgicas de cada clase experimentan, después de una molienda fina, un ataque directo por ácidos minerales que disuelven completamente o casi completamente to-



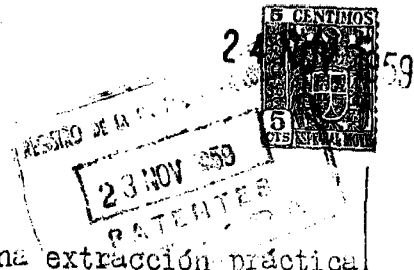
dos los ingredientes de la escoria tratada.

40                   Primeramente se separan de las soluciones ácidas  
asi obtenidas en silicio bióxido en forma gel, después  
de que los metales presentes, bien individualmente o en  
grupos, total o parcialmente, son extraídos, según fuese  
preciso, por aplicación de procedimientos metalúrgicos  
45                   conocidos. El ataque por los ácidos minerales a la esco-  
ria molida se efectúa bajo una temperatura normal y pre-  
sión normal. la solución ácida que queda después de la se-  
paración del metal - en cuanto que se considere esto pro-  
ductivo - puede ser devuelta otra vez a la circulación  
50                   del procedimiento o ser usada como solución ácida y como  
coagulante para la purificación de aguas residuales, -po-  
tables y aguas de fábricas o hasta para la producción de  
coagulantes.

55                   Se obtiene un coagulante fuerte por acción de la  
solución ácida mencionada sobre una cantidad adecuada de  
escoria metálica con y sin una adición de una cantidad  
suplementaria de ácido, hasta que es obtenida, preferen-  
temente, una pasta semi-líquida.

60                   Se debe la elevada eficacia de este coagulante,  
en forma de pasta, a los metales pesados, en presencia de  
silicio bióxido soluble. El procedimiento es aplicable  
para cualquier escoria, como escorias siderúrgicas, esco-  
rias metalúrgicas, procedentes de la obtención de metal  
no ferroso, de la producción de ferroaleaciones y alea-  
65                   ciones de metales no ferrosos etc. Se pueden usar, como  
ácidos minerales para mordrer las escorias metalúrgicas,  
ácidos concentrados o diluidos o las aguas residuales -  
ácidas, que son obtenidas al decapar los metales, ó con

253650 - 4 -



otros procedimientos tecnológicos.

70

75

80

El procedimiento permite una extracción práctica cuantitativa, del silicobióxido en forma de un Gel, así mismo de los metales, en medidas convenientes, con la posibilidad del uso repetido de las soluciones restantes ácidas, de modo que el procedimiento es considerado como de aprovechamiento total de las escorias metalúrgicas de todas las clases y de los ácidos minerales que son empleados para mordor las escorias respectivas. El Gel obtenido según el invento y refinado según el método conocido, posee, gracias a su porosidad más alta y a las impurezas metálicas que contiene, una capacidad más alta de decoloración y absorción para gases y líquidos que los Gels obtenidos de modo habitual.

85

Una parte de estas escorias metalúrgicas queda insensible al ataque por ácidos minerales; analizando la parte de las escorias no mordidas se ha notado que contiene diferentes cantidades de  $\text{SiO}_2$  y metales que pueden ser extraídos por el procedimiento metalúrgico habitual.

90

Las partes no mordidas, por su contenido alto de silicio bióxido, pueden sustituir a la arena de procedencia de las composiciones de los fundentes usadas en los procesos riro-metalúrgicos u otros y pueden así, según el invento, lograr el aprovechamiento total de las escorias metalúrgicas, hasta del silicio bióxido no mordido por el ácido.

95

También fué comprobado, en las escorias de la metalurgia de los metales no ferrosos, que las partes no mordidas por el tratamiento con ácido, pueden ser elabo-

253650

- 5 -

24 NIT



100 radas para la recuperación del oro, de la plata, de los metales de platino, del cobre, del plomo, del zinc, etc. en el caso de que los metales respectivos, que se encuentran en los residuos, estén presentes en cantidad suficiente para que valga la pena extraerlos por empleo de los procedimientos metalúrgicos.

105 Para tratar las escorias metalúrgicas se pueden también usar gases industriales con un contenido de azufre de dióxido o anhídrido carbónico, en vez del empleo de soluciones de ácidos minerales de cloro hidrógeno ó del ácido sulfúrico.

110 Se ha establecido que han tenido lugar reacciones químicas al comprimir un gas que contiene óxido sulfúrico o carbónico a través de una decantación acuosa de escoria molida muy fina. Estas reacciones químicas producen una desagregación de las escorias respectivas con la cual,  $SiO_2$  diluido y una parte de los metales, son separados de la escoria.

115 Para este fin pueden también ser usados los gases sulfúrosos con un contenido rico o pobre de azufre bióxido o anhídrido carbónico. Se obtienen tales gases por los procedimientos de producción metalúrgicos o industriales diferentes, como se presentan al tostar el sulfuro mineral o concentraciones de sulfuros metálicos, de la transformación y de la disociación de los sulfatos, de la oxidación del ácido sulfídrico y en la combustión de combustibles etc.

120 El paso del gas por la suspensión acuosa de las escorias metalúrgicas sucede a una temperatura ordinaria o con calor en presencia o ausencia de catalizadores que



130 favorecen la transformación del ácido sulfuroso en áci-  
dos sulfúricos como catalizadores manganeses u otros. Des-  
pués de un cierto tiempo de reacción, que depende de la  
concentración de los contenidos del  $\text{SO}_2$  ó  $\text{CO}_2$  en los ga-  
ses de la finura de la escoria molida, de la temperatura  
de la reacción y del catalizador empleado, se consigue  
un fango del cual es obtenido un líquido por filtración,  
135 que contiene  $\text{SiO}_2$  soluble, metales extraídos y un resi-  
duo sólido que otra vez contiene  $\text{SiO}_2$  y metales no ex-  
traídos. El filtrado y el residuo sólido seguirán siendo  
elaborados.

140 A continuación siguen ejemplos de la ejecución  
del invento:

Ejemplo 1: 100 gr. de escoria finamente molida  
de origen de metalúrgia del cobre con la composición si-  
guiente: 33. 2%  $\text{SiO}_2$ , 40. 2%  $\text{Fe}_2$ , 9. 7%  $\text{CaO}$ , ó 7%  $\text{MnO}$ , ó  
6%  $\text{Cu}$ , son tratados con 650 ml.  $\text{HCl}$  de 12% durante 40 mi-  
145 nutos removiendo esta escoria fuertemente.

Si se nota durante el tiempo que se remueve la  
tendencia al aumento de la viscosidad de la solución, se  
añaden pues una cantidad adecuada de  $\text{HCl}$  de 12% para evi-  
tar la formación de Gel. Después del procedimiento de la  
solución de la escoria se añade 2 X 300 ml. de agua y se  
150 deja tranquila por unas horas la mezcla para formar Gel.  
El Gel separado por filtrado es lavado con poca agua -  
"añadida al filtrado" y secado al aire por 24 horas y  
puesto en la cámara-secador a una temperatura del 130 X  
155 150°C por 2 hasta 3 horas. El Gel así obtenido es emplea-  
do como decolorante o absorbente en vez de  $\text{SiO}_2$  y de las  
tierras decolorantes.

253650

24



- 7 -

160 Del filtrado ácido mezclado con agua sucia, des-  
tinado para el Gel, se extrae cobre por cementación con  
hierro. El líquido de ácido que queda, después de la ex-  
tracción de cobre, puede, después de haber añadido la -  
cantidad necesaria de ácido para lograr una concentra-  
ción de HCl, de 12%, ser usado enriquecido con una canti-  
dad de hierro equivalente al cobre extraído con cementa-  
165 ción, como coagulante para la clarificación del agua po-  
table o de aguas de las fábricas o del agua residual o  
para el tratamiento de una cantidad adecuada de escoria  
metalúrgica.

170 Para obtener un coagulante de consistencia, en  
forma de pasta o sólido, se lleva el líquido que queda,  
después de la extracción del cobre, a una concentración  
de HCl de 12% y se mezcla el líquido con 250 de escoria  
molido finamente, removiéndolo fuertemente hasta que se  
obtenga una pasta. La pasta espesa después de 24 horas.  
175 El material así obtenido puede ser usado como coagulante  
muy eficaz para la clarificación de aguas en vez de sul-  
fato de aluminio o de sales de hierro.

180 Ejemplo 2: 100 gr. de escoria del alto horno que  
contiene 34,2% SiO<sub>2</sub>, 43,5% CaO e inicios de vanadio, son  
tratados con 500 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 15% durante 40 minutos, re-  
moviendo esta escoria fuertemente. Si se nota durante el  
tiempo que se remueve una tendencia al aumento de la vis-  
cosidad del líquido, se añade una cantidad adecuada de  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 15% para evitar la formación de Gel. Al final  
185 de la operación se añaden 200 ml. de agua y se separa por  
filtración la parte insoluble que se compone por la ma-  
yor parte de sulfato calcio. El SiO<sub>2</sub>-Gel que se forma en

253650

24 NO



- 8 -

el curso de unas horas es apartado del filtrado obtenido por decantamiento y filtrado.

190

Se lava el Gel con poca agua, añadida al filtrado mencionado arriba; se seca al aire por 24 horas y después en la cámara secadora de 2 a 3 horas, a una temperatura de 130 por 150°C. El filtrado ácido, al cual fué añadido agua para lavar el Gel, es usado para el tratamiento de una cantidad adecuada de nueva escoria, después de la corrección de la concentración a 12% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

195

Se pueden extraer, del filtrado corregido y usado de nuevo, varias veces para la concentración del contenido del metal valioso, los metales como, por ejemplo, el vanadio por empleo de los procedimientos metalúrgicos correspondientes.

200

Ejemplo 3: los resultados de la clarificación - que resultaron del líquido ácido que fué deshidratado con HCl de las escorias según ejemplo 1 y que resulta de la separación del cobre por cementación y que sirve para la clarificación de las aguas del río y de otras aguas con un grado hidrótimétrico (D) y el residuo indicado, son los siguientes:

205

210

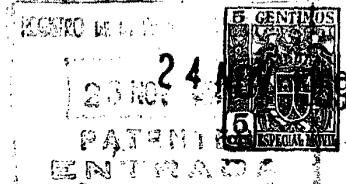
| Prueba del agua | Dureza del agua<br>Daleman | Dp<br>daleman | Dt<br>daleman | pH<br>del agua | Residuo que se<br>co del agua<br>mg/l | Añadido HCl Ex-<br>tracto<br>cm <sup>3</sup> /l<br>agua | Duración de la clarificación<br>del agua<br>s |
|-----------------|----------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|-----------------|----------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|

215

|                         |      |     |      |     |     |   |     |
|-------------------------|------|-----|------|-----|-----|---|-----|
| Agua de río             | 13,6 | 3,6 | 10,0 | 7,2 | 620 | 5 | 160 |
| "                       | 18,8 | 8,6 | 10,2 | 7,2 | 520 | 4 | 180 |
| "                       | 22,0 | 8,0 | 14,0 | 7,4 | 400 | 4 | 180 |
| "                       | 12,0 | 4,0 | 8,0  | 7,2 | 200 | 3 | 140 |
| agua turbia por Caclin  | 13,6 | 3,6 | 10,0 | 7,2 | 160 | 4 | 100 |
| " Ben-tonit             | 13,8 | 4,0 | 9,8  | 7,4 | 200 | 4 | 180 |
| aguas de lavar carbones | -    | -   | -    | -   | 960 | 6 | 600 |

253650

- 9 -



220

la acción del coagulante sobre el agua sucede en muy poco tiempo de modo que este puede ya suceder prácticamente durante el bombeado del agua.

Del empleo del invento resultan las siguientes ventajas:

225

a.- Aprovechamiento total y económico de todos los componentes de escorias metalúrgicas de cada clase en forma de Gels con capacidad alta de decoloración y absorción de metales valiosos y coagulantes para la clarificación de aguas;

230

b.- aprovechamiento de los ácidos minerales diluidos y de las aguas residuales ácidas que vienen de procedimientos tecnológicos diferentes;

235

c.- posibilidad de la sustitución de coagulantes usuales caros y frecuentemente no accesibles por coagulantes baratos y de una eficacia más alta;

240

d.- aprovechamiento de los gases industriales como  $SO_2$  y/o  $CO_2$ ;

e.- aprovechamiento de los metales valiosos y raros, presentes en las escorias y de los residuos que quedaron en el proceso de la disgregación.

N O T A

=====

En esta Patente de Invención se reivindica:

245

1º.- Procedimiento para el aprovechamiento total de escorias metalúrgicas de toda clase comprendidas toda clase de escorias metalúrgicas y siderúrgicas de los metales no ferrosos y de las de la producción de las ferroleaciones y de las aleaciones de metales no ferrosos, caracterizado por el hecho de que la escoria molida antes experimenta el ataque directo de ácidos minerales y que



250 el  $\text{SiO}_2$  - Gel, que se ha formado, es anartado sobre el  
que los metales, que están en el filtrado que queda, son  
extraídos, bien individualmente o en grupos, total o par-  
cialmente de la manera conocida, mientras tanto, el resi-  
duo insoluble que quedó por la acción de los ácidos so-  
255 bre la escoria, es empleado para el aprovechamiento del  
silicio óxido y también el residuo por los metales usua-  
les y raros.

260 2º.- Procedimiento para el aprovechamiento total  
de escorias metalúrgicas de toda clase, según reivindica-  
ción 1, caracterizado por el hecho de que la solución -  
ácida que queda, después de la separación de los metales,  
es empleada como coagulante para la clarificación de -  
aguas potables y de aguas residuales.

265 3º.- Procedimiento para el aprovechamiento total  
de escorias metalúrgicas de toda clase, según las reivin-  
dicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que, pa-  
ra la producción de un coagulante fuerte para agua pota-  
ble y agua residual la solución ácida que queda después  
de la separación de los metales, es convertida en una -  
270 pasta, la cual se presenta por ataques de una cantidad  
nueva y equivalente de escoria metalúrgica y a la cual se  
puede añadir una cantidad adicional de ácido.

275 4º.- Procedimiento para el aprovechamiento total  
de escorias metalúrgicas de toda clase, según las reivin-  
dicaciones 1-3, caracterizado por el hecho de que el resi-  
duo insoluble que se presenta del ataque de la escoria  
por ácidos minerales, es usado como fundente en procedi-  
mientos metalúrgicos u otros tecnológicos.

5º.- Procedimiento para el aprovechamiento de es



280 corias metalúrgicas de toda clase, según las reivindicaciones 1-4-, caracterizado por el hecho de que el residuo insoluble que se presenta del ataque de la escoria por ácidos minerales, es empleado como materia prima para la extracción de oro, plata, zinc, platino, cobre, plomo y otros.

285 62.- Procedimiento para el aprovechamiento de escorias metalúrgicas de toda clase, según las reivindicaciones 1-5, caracterizado por el hecho de que, en vez del ácido sulfúrico o del ácido de cloro hidrógeno minerales, el ataque a la escoria se efectúa dando paso a gases industriales con un contenido grande o pequeño de dióxido de azufre, anhídrido carbónico, en suspensión acuosa de la escoria con una temperatura normal o elevada, en presencia o ausencia de un catalizador que favorece la formación de ácido sulfúrico, de dióxido de azufre como por ejemplo manganeso.

290 73.- Procedimiento para el aprovechamiento de escorias metalúrgicas de toda clase, según las reivindicaciones 1-6, caracterizado por el hecho de que los residuos de gases quemados de procesos tecnológicos diferentes, como los procesos de tostado de sulfuro mineral, de tostado de sulfuro metálico, de los convertidores de la disociación del sulfuro, de la oxidación del ácido sulfúrico, cuyos gases, que proceden de la combustión de combustibles, son empleados para un ataque a la escoria.

300 84.- Procedimiento para el aprovechamiento de escoria metalúrgicas de toda clase, en el que el coagulante para la clarificación de aguas potables y aguas residuales, está caracterizado por el hecho de que dicho coa

253650

- 12 -

24



310 guiente se compone de una mezcla de sales metálicas con  
SiO<sub>2</sub> soluble que se obtiene del tratamiento de escorias  
metalúrgicas de toda clase con ácidos minerales o aguas  
residuales ácidas de procesos tecnológicos diferentes. Y

315 92.- "PROCEDIMIENTO PARA EL APROVECHAMIENTO TOTAL  
DE ESCORIAS METALURGICAS DE TODA CLASE", de conformidad  
en un todo en lo esencial y fines industriales a lo des-  
crito en la precedente Memoria Descriptiva.

Esta Memoria consta de DOCE hojas escritas o me-  
canografiadas por una sola cara a doble espacio en 317  
líneas.

Madrid, 23 de Noviembre 1.959

Por autorización de la interesada