



19 ES	11 21	NUMERO 453462	10 A I
	22	FECHA DE PRESENTACION 19 NOV. 1976	

Réf.: V. 344.760
DB. 31.686

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
835777 (PV 0/162044)	20 Noviembre 1975	Bélgica
(PV 0/172325)	12 Noviembre 1976	Bélgica

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23G	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR Y CONSOLIDAR RESIDUOS A BASE DE COMPUESTOS METALICOS"

71 SOLICITANTE (S)
SOCIETE DE PRAYON

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Prayon, Commune de Forêt, Bélgica

72 INVENTOR (ES)
Wilhem Engelhard PAVONET

73 TITULAR (ES)
SOCIETE DE PRAYON

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de residuos que comprenden compuestos metálicos, físicamente inestables, principalmente frente a los agentes atmosféricos, procedimiento que tiene por resultado una reestructuración de los materiales de estos residuos, que los consolida y estabiliza, haciendo posible su almacenamiento apilado sin ninguna protección contra la intemperie.
- 5.
10. En la técnica conocida de preparación de soluciones puras de sulfato de cinc, preparadas particularmente con vistas a la producción de cinc por electrólisis, el mineral de cinc, (los minerales oxidados directamente, los minerales sulfurados después de la calcinación), es atacado generalmente en condiciones oxidantes por ácido sulfúrico en cantidad dosificada de tal modo que para un cierto exceso de mineral, el pH de la solución resultante sea regulado en un valor comprendido entre 4,0 y 4,5, siendo el hierro oxidado al estado férrico. Por decantación y/o filtración,
- 15.
20. se separa una solución de sulfato de cinc de muy bajo contenido de hierro, y un residuo primario de partículas sólidas no disueltas que contienen principalmente la casi totalidad del hierro, sílice, plomo y plata que estaban contenidos en el mineral tratado, conteniendo eventualmente este residuo además una parte apreciable del cinc inicialmente contenido en el mineral.
- 25.

En ciertos procedimientos conocidos de tratamiento de minerales de cinc relativamente ricos en hierro, por ejemplo en los procedimientos correspondientes a las paten-

- tes austriaca 279.188 y U.S.A. 3.434.798, este residuo primario es atacado otra vez, en caliente, por un exceso de ácido sulfúrico. De la masa así obtenida se separa, por decantación y/o filtración, un residuo secundario rico en
5. cinc y plata. La solución restante contiene, además del sulfato de cinc correspondiente a la mayor parte del cinc contenido en el residuo primario y en el ácido sulfúrico utilizado, principalmente el exceso de ácido sulfúrico y, esencialmente en forma férrica, prácticamente todo el hierro
10. que estaba contenido en el mineral tratado. La solución es entonces tratada en caliente con una cantidad dosificada y adicionada progresivamente, ya sea de mineral de cinc calcinado, ya sea de óxidos e hidróxidos de cinc, de modo a conducir el pH del líquido a un valor comprendido entre 1 y
15. 3, lo que produce la precipitación del hierro en solución, en forma de sulfatos básicos, por ejemplo, $H_3O \cdot Fe_3 \cdot (SO_4)_2 \cdot (OH)_6$, jarosita hidronio o $Fe_4(SO_4)(OH)_{10}$, glockerita y, en la medida en que están presentes los iones K^+ , Na^+ , o NH_4^+ , en forma de jarositas $(KFe_3(SO_4)_2(OH)_6) \text{---} NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
20. $\text{---} NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Dentro de la práctica industrial más reciente, se precipita el hierro sobre toda en forma de jarosita mixta de hidronio y de sodio o de amonio $(Na_x \cdot (OH_3)_{1-x} \cdot Fe_3 \cdot (SO_4)_2 \cdot (OH)_6$ o $(NH_4)_x \cdot (OH_3)_{1-x} \cdot Fe_3 \cdot (SO_4)_2 \cdot (OH)_6$ o $0 \leq x \leq 1$)

25. manteniendo a un valor óptimo la concentración de iones Na^+ o NH_4^+ mediante la adición de cantidades dosificadas de reactivos adecuados.

El precipitado de sulfatos básicos de hierro así obtenido, por decantación y/o filtración, es separado de

la solución restante y, por lavado con agua, los materiales solubles son separados, dejando un residuo terciario que contiene la casi totalidad del hierro y del arsénico de los materiales cincíferos puestos en elaboración, así

5. como otros elementos, tales como plomo y sílice e igualmente una cierta cantidad residual de cinc.

Un análisis típico de la torta descargada en la filtración de este último residuo ferrífero, por ejemplo, es el siguiente:

10. Humedad medida en la torta húmeda: 45% de peso aproximadamente.

Elementos contados en residuo seco:

- | | | | | |
|-----|-------------|-------------|----|------------|
| | Fe | 26 a 32% | Pb | 0,5 a 1,5% |
| | S (Sulfato) | 10 a 13% | Zn | 0,5 a 2% |
| 15. | Na | 3 a 4% | Cd | 0,01% |
| | As | 0,2% a 0,5% | Cu | 0,01% |

- Un procedimiento similar practicado actualmente precipita el hierro de la misma solución impura de sulfatos de cinc y de hierro principalmente, en forma de hidróxidos y/o de óxidos de hierro hidratados, tales como goetita $\text{FeO} \cdot \text{OH}$, mezclados con proporciones variables de sulfatos básicos, de jarositas o de otros compuestos de hierro. Esta precipitación es obtenida por una reducción del hierro al estado ferroso, por ejemplo, por adición de mineral sulfurado o de blenda cruda, seguida de una neutralización por adición de óxido de cinc, por ejemplo de blenda calcinada, combinada con una oxidación por insuflación de aire o de oxígeno gaseoso.
- 20.
- 25.

Este precipitado, como para el procedimiento ante-

riormente descrito, es igualmente separado por decantación y/o filtración, a continuación siendo sustancialmente agotado de sus materiales solubles por lavado con agua, dejando un residuo terciario con propiedades muy semejantes a las del

5. residuo terciario a base de jarosita anterior, y que a título de ejemplo responde a un análisis próximo al que sigue:

- Humedad en la torta húmeda: 40 a 45% de peso.

- Elementos en el residuo seco: (% de peso).

	Fe	38 a 42%	Cu	0,01 a 0,1%
10.	S (total)	2,5 a 5%	As	0,2 a 0,6%
	S (sulfato)	2 a 4%	SiO ₂	1,5 a 2,5%
	Pb	0,5 a 2,5%	Al ₂ O ₃	1 a 3%
	Zn	2 a 6%	CaO + MgO	1 a 4%
	Cd	0,01 a 0,1%		

15. En la práctica industrial, tales residuos terciarios son vueltos a poner en suspensión en agua y la suspensión es evacuada hacia un estanque de decantación, en el cual, después de depositados los sólidos, el agua que sobrenada es vuelta a recoger para ser nuevamente utilizada

20. para la puesta de nuevo en suspensión anteriormente citada. El agua que entra en estas operaciones es pues reciclada constantemente y sirve esencialmente para el transporte hidráulico del residuo terciario ferrífero hasta el estanque de decantación y de almacenamiento.

25. Este residuo separado de su agua de dilución es particularmente difícil de manipular y almacenar. Con 45% de humedad, que es la humedad media normal de la torta de filtración, tiene una consistencia semi-flúida como la de una arcilla saturada de agua y resulta muy difícil, incluso

imposible, manipularla con los medios mecánicos usuales.

Si aumenta la humedad, el residuo se convierte rápidamente en más y más líquido y, encerrado entre diques, forma capas de decantación estratificadas, más o menos horizontales.

5.

Si, por secado, la humedad de estas capas se reduce claramente por debajo del 45%, se agrietan como una arcilla que se va secando, pero el sólido así "desechado" no tiene consistencia y, bajo la acción de cualquier esfuerzo mecánico, compresión, abrasión o erosión, se desagrega rápidamente en forma de polvo impalpable que se deja arrastrar por el mínimo viento. Cualquier pila de un residuo desechado de esta clase sería rápidamente dispersada por la acción del viento y por la de la lluvia, que extendería el material humectado en forma fluyente.

10.

15.

En los estanques de decantación, los depósitos estratificados en capas de asentamiento débil, dadas por estos residuos, quedan permeables, produciendo infiltraciones de líquidos cargados de materiales solubles, los cuales, sobre un suelo no impermeabilizado, contaminan la capa acuífera.

20.

La utilización de los estanques de decantación no resuelve pues totalmente los problemas de almacenamiento de estos residuos ferríferos y las grandes superficies de estanques impermeabilizados que son necesarias para ello constituyen generalmente una solución poco económica.

25.

Es posible encontrar una utilización de estos residuos después de haberlos transformado, por vía hidrotérmica o por secado-calcinación, en óxidos de hierro más o

menos puros. Se trata en este caso de tratamientos muy onerosos que, en la generalidad de los casos no resuelven el problema, ya que, de una parte, los mercados para los óxidos de esta clase no son suficientemente grandes para absorber las grandes cantidades de residuos producidos y, por otra parte, los óxidos de hierro así obtenidos constituyen igualmente un material lo mismo de difícil para almacenar.

5. La patente belga Nº 779.613 y el artículo "TRATAMIENTO DEL RESIDUO DE HIERRO EN EL PROCESO DEL CINC ELECTRONICO", páginas 18 a 27 del "TMS Paper Nº A73-11" de "THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME" (New York N 4m10017. East 47th Street) exponen con más detalles el problema de estos residuos ferríferos.

10. La patente belga 779.613 se refiere a un procedimiento térmico particular para tratar los citados residuos, el cual presenta igualmente los inconvenientes anteriormente enumerados.

15. El artículo anteriormente citado menciona más particularmente tratamientos térmicos e hidrotérmicos llamando la atención sobre las distintas condiciones para que estos procedimientos sean económica e industrialmente aplicables.

20. Una primera condición sería encontrar una solución para el almacenamiento de los mencionados residuos de sulfato básico de hierro. A este respecto, se ha mencionado un lavado a fondo de los residuos antes de su almacenamiento, lo cual sin embargo, según este artículo, no parecer ser técnicamente realizable.

25. Otra solución considerada en este artículo es la de formar con estos residuos una masa de un pH superior o

igual a 10, combinando este lavado con una precipitación de los metales solubles por medio de la adición de un exceso de cal. El pH de la masa así obtenida, expuesta a los agentes atmosféricos, disminuye a consecuencia de la presencia del

5. CO_2 en el aire y en el agua de lluvia, lo que devuelve otra vez parcialmente los metales precipitados inicialmente a una solución.

10. Para paliar algo los citados inconvenientes, este artículo propone crear una vegetación encima de los depósitos de jarosita, lo cual exigiría precauciones muy particulares en cuanto a los productos tóxicos contenidos, y sobre los cuales llama la atención el citado artículo.

15. En la industria del titanio, el óxido de titanio utilizado como pigmento de base para la fabricación de pinturas es producido partiendo de minerales frecuentemente muy cargados de hierro (ilmenitas), que se solubilizan en ácido sulfúrico. El hierro es disuelto con el titanio y constituye en máxima escala la mayor impureza de la solución. Se le elimina por cristalización, por ejemplo, en forma de sulfato
20. ferroso mono- o heptahidratado, seguida por una separación, decantación, filtración o por una centrifugación que dejan como residuo sólido cantidades muy grandes (varios centenares de miles de toneladas para una sola instalación de producción) de estos sulfatos eminentemente solubles en el agua,
25. muy cargados de agua de cristalización y de soluciones de impregnación, no habiendo encontrado, hasta la fecha, un empleo económicamente posible estos sulfatos. Dada la fuerte solubilidad de este producto, no puede ser almacenado en su condición original al aire libre, a causa de la contaminación

rápida de los terrenos vecinos. La descarga en alta mar, solución adoptada hasta ahora, corre el riesgo de ser asimismo prohibida muy pronto.

5. Como conclusión, el almacenamiento de estos residuos implica problemas de sitio ocupado y de contaminación sflida o hídrica, los cuales hasta la fecha no han recibido todavía una solución realmente válida.

La presente invención propone precisamente una solución sencilla y económica a este problema.

10. Para ello, según la presente invención, se mezclan estos residuos, inicialmente incoherentes, y conteniendo por lo menos 55% de sólido, con un material estabilizador, conteniendo CaO activa, en cantidad suficiente para formar un producto sólido mecánicamente estable y prácticamente insensible a la acción solubilizadora del agua, que permite sin riesgo de contaminación su almacenamiento en pilas expuestas a la intemperie.

15. De modo ventajoso, se producen por aglomeración de estos residuos por medio del material estabilizante, gránulos y terrones constituidos por una masa revestida de una envoltura protectora endurecida a base de productos de reacción, sensiblemente insolubles en el agua, de la CaO activa con por lo menos unos de los constituyentes del residuo.

20. La invención se refiere también al producto obtenido por la puesta en práctica de este procedimiento, así como a su utilización como material de terraplenado.

25. Otros detalles y particularidades de la invención resaltarán de la descripción que se hace a continuación, a título de ejemplo no limitativo, de varias formas particu-

lares de realización del objeto de la presente invención.

La figura 1 adjunta representa un diagrama esquemático de una forma particular de realización del procedimiento según la presente invención.

5. La figura 2 es una representación esquemática y en sección de un terrón o gránulo obtenido por la puesta en práctica del procedimiento.

- La presente invención se refiere a un procedimiento que permite transformar, en productos que pueden ser almacenados, por medios mecánicos clásicos, en pilas estables que no ofrecen el riesgo de desagregación ni de contaminación eólica o hídrica, (1), ya sean residuos incoherentes conteniendo por lo menos 3% de azufre, en peso, bajo forma de sulfatos, particularmente en forma de jarositas, de sulfatos de hierro varios, eventualmente mezclados con óxidos o hidróxidos de hierro, principalmente en forma de goetita, (2), ya sea residuos a base de óxido o hidróxidos de hierro, tales como la goetita, de contenido de azufre en forma de sulfato inferior al 3% del peso, (3), ya sea todavía sulfatos ferrosos más o menos saturados de su solución de impregnación.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se trata particularmente, ya sea de residuos terciarios ferríferos, tales como los que salen de la separación por filtración anteriormente descrita (ver páginas (4) y (5) o bien del depósito de sólido procedente de la decantación de estos mismos residuos después de su transporte hidráulico, ya sea de sulfatos ferrosos separados en el curso de la purificación de soluciones sulfúricas de titanio.
- 25.

por un tratamiento aglomerante que consiste en mezclar los residuos con una cantidad de un material estabilizador conteniendo CaO activo, más particularmente cal viva o apagada, lechada de cal o materiales conteniendo cal, hasta obtener los gránulos y terrones anteriormente definidos.

5.

Hay que observar a este respecto, que la cal viva es claramente más eficaz que la cal apagada y que la cantidad exacta de dosificación está en función del contenido de azufre en forma de sulfato y/o de óxido de hierro del residuo y de su contenido de humedad.

10.

La ventaja de la cal viva resulta del hecho de que favorece la reacción química de estabilización por medio de un desprendimiento de calor claramente más importante que en el caso de la cal apagada.

15.

De modo ventajoso, en el caso de residuos ferríferos de jarosita, goetita y otros residuos de precipitaciones de sulfato de cinc, se utiliza una cantidad de material neutralizante que pone en acción, en CaO activo, de 8 a 16%, y preferiblemente, de 8 a 12 % del peso del material seco del residuo tratado.

20.

En efecto, es importante observar que según la presente invención se tiene por objetivo producir sobre todo una reacción de estabilización de tan solo una parte de los residuos con CaO activo, que dé la escayola o las citadas ferrocales a costa de los sulfatos y de los óxidos de hierro.

25.

Por "CaO" activo en el material anteriormente citado se entiende la parte de CaO que participa en las citadas reacciones, o sea, CaO activo significa la asociación

de los átomos de Ca y O, en forma libre o en combinaciones donde queda activo desde el punto de vista de su posibilidad de reaccionar como CaO libre, es decir como óxido o como base neutralizante capaz de reaccionar particularmente con

5. sulfatos u otros radicales a modo de función anhídrica, para obtener precipitaciones que producen el efecto estabilizante previsto en esta solicitud, Así pues, el CaO dejará de ser activo en el espíritu de esta solicitud si está ligado a una combinación de modo que le sea imposible reaccionar de este modo. En el caso de la cal comercial, por ejemplo, el contenido de CaO activo corresponde al contenido total de CaO disminuido en la cantidad de CaO en forma de carbonato y de sulfato.
- 10.

15. En las condiciones de aplicación de la presente invención a los residuos de la industria del cinc anteriormente considerados, una parte tan sólo de los sulfatos y óxidos de hierro es transformada en escayola y/o ferrocal.

20. Para el caso de las jarositas y otros residuos de contenido de azufre sulfato relativamente "elevado" (5 a 13%), la cantidad de CaO activo utilizada está generalmente comprendida entre el 40 y el 90% de la cantidad necesaria para transformar todo el azufre sulfato en escayola.

25. En el caso de las goetitas y residuos análogos relativamente pobres en azufre sulfato (2 a 3%), la cantidad de CaO activa equivale generalmente al 100% de la necesaria para hacer reaccionar con todo el S sulfato más el 10 a 30% de la necesaria para reaccionar con todo el óxido de hierro contenido.

Es obviamente factible utilizar cantidades de CaO

superiores a las anteriormente indicadas: el resultado de la estabilización y de la consolidación de los terrones y gránulos quedará así reforzado, aunque sin embargo a costa de un precio de costo más elevado.

5. En el curso de los trabajos que han conducido a la concepción de la presente invención, se ha buscado la puesta en práctica de la cristalización de la escayola procedente de la reacción de la cal con los radicales SO_3 de los materiales tratados, y por consiguiente, la cantidad de cal ha sido utilizada en proporción del contenido de S sulfato.

10. La proporción, en relación con el material seco tratado, disminuía con este contenido, pero la proporción añadida en relación con la cantidad necesaria para la reacción completa del S sulfato aumentaba tanto más cuanto más disminuía el contenido de S sulfato. Esto respondía al punto de vista que tenía por objeto formar un caparazón y un esqueleto de suficiente solidez mecánica.

15. Para los residuos ferríferos pobres en azufre, aproximadamente 3% o menos de la escayola así producible se hacía insuficiente para asegurar esta solidez. Sin embargo, se ha comprobado con sorpresa, que entonces aumentando la cantidad de CaO netamente más allá de la correspondiente a la reacción con todo el azufre sulfato, el efecto de consolidación y de endurecimiento se reforzaba y se ha descubierto que en esta etapa, a más de escayola, se formaban uno o varios compuestos de cal y de hierro y se precipitaban de modo parecido a la escayola, en las zonas de reacción señaladas por la mejor mezcla y el mejor contacto

entre los reactivos, para formar la envoltura y el esqueleto endurecidos.

5. En el momento de la mezcla con el material conteniendo CaO activo, el medio reactivo siendo relativamente pobre en agua, el CaO estando intencionalmente distribuido de modo desigual, tan sólo reacciona parcialmente y de modo no homogéneo por estrías y zonas en el material y las reacciones de sulfatación del calcio y de calcificación del hierro se producen principalmente en la superficie de los gránulos y terrones que se están elaborando, ahí donde la concentración de cal es precisamente más elevada.

10. Los productos de reacción forman así envolturas y esqueletos de escayola y/o de ferrocál que encierran masa de producto que han reaccionado imperfectamente y CaO activa no consumida, continuando entonces lentamente las reacciones en el interior.

15. En las condiciones de aplicación de la presente invención, así que las reacciones físico-químicas se han desarrollado suficientemente, el pH del medio supera 8, valor por encima del cual los compuestos de cinc, cadmio, hierro y otros metales entonces contenidos en los gránulos y terrones son relativamente poco solubles en el agua, las solubilidades siendo suficientemente bajas para frenar eficazmente toda difusión importante de estos elementos en el interior del material aglomerado de los terrones y de los gránulos hacia su superficie, el esqueleto y la envoltura formados oponiendo por lo demás una barrera eficaz a una migración de esta clase.

20. De lo que antecede resulta pues que el aumento

25.

general del pH, procedente de la mezcla con la cal, es suficiente para hacer prácticamente insolubles en el agua los distintos constituyentes de los residuos encerrados en el interior de los gránulos y de los terrones.

5. La mezcla de los residuos con el material estabilizador conteniendo cal activa y su aglomeración en forma de gránulos o de terrones, tales como han sido anteriormente definidos, pueden ser obtenidas por medio de distintos aparatos tales como, principalmente; amasadoras, granuladoras, extrusoras, molinos de cilindros, etc., seguidos eventualmente por mesas o tambores de granulación.

10. El producto resultante de este tratamiento se presenta en forma de gránulos o de terrones revestidos por envolturas, caparazones o capas endurecidas superficialmente de escayola y/o de ferrocál y consolidadas en el interior de su masa por esqueletos a base de los mismos materiales.

15. En un modo de realización de la presente invención, más elaborado y costoso, pero que da resultados superiores, se someten los citados gránulos y terrones revestidos y consolidados interiormente, a un tratamiento complementario en el transcurso del cual estos gránulos y terrones son hechos más compactos por medio de una expulsión de su humedad hacia la superficie. Este tratamiento complementario constituye un tratamiento particular de compresión, que en lo sucesivo será denominado de modo más exacto tratamiento de compactación. El resultado de la humedad produce un refuerzo y un endurecimiento más pronunciados de la envoltura.

Este efecto es todavía reforzado si en el curso

de este tratamiento de compactación se añade una cantidad suplementaria de material conteniendo CaO activa en forma de polvo.

5. Este tratamiento de compactación se realiza ventajosamente en un granulador, en el cual los gránulos y terrones ruedan entre sí mismos mientras son añadidos materiales conteniendo CaO activo o también, de modo ventajoso, otros materiales que permitan impermeabilizar todavía más las superficies de los gránulos y de los terrones, como por ejemplo: bentonitas, arcillas, silices, soluciones de silicatos, aceites, etc.

10. Por lo que se refiere al contenido de humedad de los residuos a mezclar con el material neutralizador, que es un factor importante, se ha comprobado que se obtienen resultados favorables con contenidos de humedad de 5 a 45% y preferentemente de 15 a 40%, es decir, con residuos conteniendo de 55 a 95% de sólido y preferentemente de 60 a 85% de sólido.

15. Como ya se ha indicado anteriormente, el contenido inicial del residuo que debe ser tratado, obtenido después de una filtración normal, es más frecuentemente del orden del 45%.

20. Un residuo de esta clase es sometido ventajosamente a un tratamiento previo para reducir su humedad a menos de 40%.

25. Para este fin, según la presente invención, se suspende este residuo en agua, se filtra esta suspensión, y se reduce la humedad de la torta así obtenida hasta un valor inferior al 40%, utilizando eventualmente, a más del

"drenaje normal", medios mecánicos tales como una presión ejercida sobre la torta o neumáticos, tales como la insuflación o la aspiración de aire a través de la torta.

5. A continuación, esta torta de filtro es mezclada del modo descrito anteriormente con el material neutralizador que contiene CaO activo.

10. Aunque distintos filtros adecuados para producir una torta "muy seca" puedan ser idóneos para este tratamiento previo, el filtro-prensa está particularmente indicado para ello. En este último se filtra la suspensión anteriormente citada hasta que el filtro esté repleto al máximo de la torta producida y a continuación se insufla aire comprimido a través de esta torta.

15. El líquido filtrado es reciclado hacia un estanque de decantación o hacia una operación de suspensión del residuo terciario.

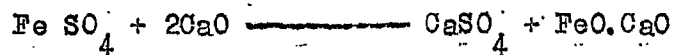
20. Si el residuo terciario ferrífero tal como sale de su filtración inicial contiene ya una humedad inferior a 40%, este tratamiento previo de nueva suspensión y de segunda filtración es obviamente inútil.

25. Los residuos anteriormente citados conteniendo menos de 40% de humedad, eventualmente después del tratamiento previo, son mezclados con el material estabilizador conteniendo CaO activo preferentemente, en proporciones de 60 a 160 kg y preferiblemente 80 a 120 kg de CaO activa por 1000 kg de material seco en los residuos.

Por lo que se refiere particularmente a los residuos ferrosos constituidos esencialmente por sulfato ferroso, heptahidratado por ejemplo, como el que es precipi-

tado y separado en la industrial del titanio como se ha indicado anteriormente, estos residuos se prestan eminentemente bien al tratamiento estabilizador y aglomerador según la presente invención. El gran desprendimiento de calor de las reacciones favorece la formación de gránulos y terrones especialmente duros y resistentes y puede ser generalmente limitada la cantidad de CaO al 15 a 50% de la cantidad estequiométrica que viene determinada por la reacción básica:

5.



10.

Dadas las propiedades conocidas de los distintos óxidos de hierro, el FeO formado, expuesto al aire, se oxida muy rápidamente; muy particularmente en la superficie de los gránulos y terrones obtenidos, y produciendo además una capa marrón negruzca de sulfato de hierro básico, impermeable, que refuerza la barrera de escayola del caparazón.

15.

De modo ventajoso, con vista a obtener un máximo de efecto del CaO utilizado, y por consiguiente de reducir todo lo posible la cantidad de la misma, durante el curso del tratamiento se procede a un espolvoreado de la superficie de los gránulos y terrones formados o en formación con el material estabilizador, de modo a reforzar los efectos en las películas superficiales por medio de un exceso relativo de CaO activo.

20.

Dado su carácter netamente cristalino, los sulfatos ferrosos residuales de la industria del titanio pueden ser tratados directamente a la salida de las secadoras con su humedad usual de 5 a 8%. También pueden tratarse con éxito residuos de esta clase muy húmedos, hasta 45% de humedad,

25.

En el caso de utilizarse, como material estabili-

- zador, lechada de cal, debe vigilarse, naturalmente, que el residuo que deba ser tratado sea relativamente seco, con el fin de que el contenido total de humedad no sea demasiado importante y de permitir obtener la formación de un producto mecánicamente estable, por una parte, y prácticamente insensible a la acción solubilizadora del agua por otra parte, para permitir, sin riesgo de contaminación del ambiente, su almacenamiento en pilas expuestas a la intemperie.
- 5.
10. Con referencia a este punto, hay que observar que, en ciertos casos, la cantidad de material estabilizador necesario puede ser superior a la necesaria para obtener una simple estabilización mecánica. Esto depende, sobre todo, como resulta de lo que antecede, de la distribución de la cal en relación con el residuo.
15. Los ejemplos que siguen, aportan además detalles de varias formas particulares de realización del procedimiento según la presente invención, con referencia a la figura 1.
20. EJEMPLO 1
- Jarosita mixta de amonio y de hidronio con una humedad del 45%, recogida a la salida de un filtro de células basculantes 1, de superficie de filtración horizontal, es puesta nuevamente en suspensión en una cuba 2 provista de agitador, no representado, con líquido reciclado de modo a formar una suspensión de 10% de sólido, la cual ha sido bombeada hacia filtros-prensas 3, habiendo sido devuelto a la cuba 2 el líquido filtrado, como se indica con la referencia 4.
- 25.

La alimentación de los filtros-prensas 3 ha sido parada en el momento en que la presión de estos rebasaba los 5 kg/cm², indicación del llenado total del filtro por las tortas formadas. En este momento, aire comprimido a 6 kg/cm² ha sido insuflado, según la flecha 5, a través de las tortas, en el mismo sentido que la filtración, hasta que la descarga del filtrado no indicase ya una salida importante.

Las tortas han sido a continuación evacuadas del filtro y descargadas en una tolva de almacenamiento 6. Su contenido de humedad era de aproximadamente 38% del peso total, en tanto que el contenido de azufre, en forma de sulfato, era de aproximadamente 12% del material seco.

Estas tortas se disgregaban en numerosos trozos al caer en la citada tolva. De este modo, los trozos son conducidos por un transportador de tornillo sin fin 7 hacia una amasadora continua 8 del tipo clásico que presenta, en una artesa doble, dos ejes paralelos de paletas inclinadas girando en sentido contrario e interpenetrándose, no habiendo sido representadas las partes constituyentes de esta amasadora. Al mismo tiempo, según la flecha 9, se ha añadido cal viva conteniendo 92% de CaO activo, a razón de 80 kg por 1000 kg de residuos con 38% de humedad.

En esta amasadora, la torta ha sido dividida y mezclada con la citada cal y la temperatura ha aumentado en 30°C a consecuencia de la neutralización parcial de los sulfatos básicos de hierro.

La duración de este amasado ha sido del orden de 1 minuto.

- El material, a la salida de la amasadora, se presentaba en forma de gránulos y terrones generalmente redondeados y con un diámetro que oscilaba entre 1 a 20 cm. Ha sido entonces almacenado en una pila 10 formando un talud con una inclinación o pendiente del orden de 45°
- 5.

EJEMPLO 2

- Jarosita mixta de amonio o hidronio ha sido tratada previamente de modo idéntico a la del ejemplo 1, por nueva suspensión y filtración en filtro-prensa. La torta así obtenida presentaba un 36% de humedad y un contenido de azufre en forma de sulfato del 12%, medido sobre el material seco.
- 10.

- En la amasadora 8, se ha adicionado cal hidratada comercial conteniendo 68% de CaO activo, a razón de 80 kg de cal por 1000 kg de torta con 36% de humedad. La duración de la mezcla ha sido de 80 segundos y desde la entrada a la salida de la amasadora, la temperatura del material había aumentado en 10°C.
- 15.

- El material, a la salida de la amasadora, estaba en forma de gránulos y terrones de las mismas dimensiones que los del ejemplo anterior, pero claramente menos duros y menos resistentes al aplastamiento.
- 20.

- Después de dejarlos depositados durante una a dos horas, sin embargo, ha sido posible recoger estos gránulos y terrones con la pala mecánica, cargarlos sobre camiones y apilarlos.
- 25.

EJEMPLO 3

La misma jarosita, tratada previamente como en los dos ejemplos anteriores, ha sido mezclada en una ama -

sadora 8 con cal viva comercial conteniendo 92% de CaO activa, a razón de 100 kg de cal por 1000 kg de torta. Esta contenía 36% de humedad y un contenido de 12% de azufre en forma de sulfatos (contado sobre material seco).

5. La duración de la mezcla ha sido de un minuto y la temperatura del material ha aumentado en 40°C.

El material salió de la amasadora en forma de gránulos y terrones de 1 a 5 cm, claramente más pequeños, más duros y más resistentes al aplastamiento. Desprendía vapores de agua y de amoníaco. Ha podido ser apilado inmediatamente.

10.

EJEMPLO 4

Una jarosita mixta de amonio e hidronio, idéntica a la del ejemplo 1, ha sido tratada previamente y a continuación mezclada en la amasadora 8, como en el ejemplo 2, con una cantidad reducida de CaO activo (es decir, 80 kg de cal hidratada al 68% de CaO activa por 1000 kg de material seco en la torta).

15.

El material que salía de la amasadora 8 ha sido introducido en un tambor granulador, no representado, en el cual se han añadido además 20 kg de cal hidratada con 68% de CaO activo, pulverizada y seca.

20.

El material salió de este tambor granulador en forma de gránulos muy secos y muy duros de 1 a 10 cm de diámetro y de formas netamente más redondas.

25.

Los gránulos han podido ser transportados y apilados inmediatamente.

EJEMPLO 5

Jarosita mixta de sodio e hidronio conteniendo

también hierro en forma de goetita (Fe.(OH) ha sido tratada previamente como en el ejemplo 1 por nueva suspensión y filtración en el filtro-prensa. La torta descargada de este filtro tenía 32% de humedad y su contenido de azufre sulfato era del 6%, contados sobre la base del material seco.

5. El material descargado del filtro-prensa ha sido mezclado en la amasadora 8, con 50 kg de cal viva al 92% de CaO activa por 1000 kg de material seco tratado. La duración de la mezcla fué de dos minutos, durante la cual la temperatura del material aumentó en 30°C.

10. A la salida de la amasadora, el producto se presentaba en forma de gránulos y terrones de 1 a 6 cm de diámetro, muy secos y muy duros y han podido ser apilados inmediatamente.

EJEMPLO 6

Un sulfato ferroso heptahidratado procedente de la industria del titanio y saliendo de la socadora, contiene aproximadamente 8% de aguas madres. Es mezclado en una amasadora continua cal viva fina a razón de 14 partes de peso de CaO por 100 partes de sulfato. El producto se calienta y se granula rápidamente, formando gránulos de 1 a 20 cm que se vuelven marrón en contacto con el aire. Los gránulos son a continuación espolvoreados con 0,2 partes de CaO activa en un tambor granulador. Se forma en el exterior de los gránulos una capa amarronada de hidróxido férrico. A la salida del tambor, los gránulos están secos y no se pegan. Son recogidos inmediatamente por camión y apilados.

20.

25.

EJEMPLO 7

- Goetita residual de la industria del cinc electro
lítico y conteniendo aproximadamente 40% de hierro total y
3% de azufre sulfato sobre el peso en seco, que sale de un
5. filtro-prensa en forma de tortas con un 40% de humedad ha
sido tratada en una amasadora continua según el ejemplo 1,
con cal viva fina, en proporción de 3,5 partes de cal sobre
100 partes de goetita, o sea algo más de la cantidad esto-
quiométrica necesaria para transformar el sulfato contenido
10. en escayola. Durante la mezcla, el producto se calienta poco
y la granulación se realiza muy imperfectamente. El producto
pasa en forma de muy grandes terrones pegajosos al tambor,
donde se adiciona una parte de cal viva fina para el recu-
brimiento. Los terrones revestidos permanecen plásticos y
15. tan sólo se endurecen muy progresivamente, teniéndose que
esperar durante horas antes de poderlos manipular sin des-
truirlos. Tales condiciones operativas, por lo demás no pue-
den ser aplicadas industrialmente de modo práctico, dado el
largo tiempo necesario para obtener resultados válidos.
20. En una prueba paralela, la cantidad de CaO viva
adicionada a la amasadora fué aumentada de 3,5 a 8 partes.
Esta vez, el producto se calentó y granuló rápidamente. La
adición de cal de recubrimiento no es necesaria y el pro-
ducto es inmediatamente transportable. Los gránulos obte-
nidos miden de 5 a 50 mm y resisten muy bien el aplastamien-
to. Siendo la dosificación de cal excedentaria, la insolubi-
lización de los materiales solubles en el agua es total,
incluso en el interior de los gránulos. Este material api-
lado y sometido a la intemperie no produce polvo ni conta-
minación por los elementos solubilizados.
- 25.

La figura 2, ilustra de modo esquemático, una sección de un gránulo o terrón resultante de la puesta en práctica del procedimiento según la presente invención. La referencia 11 indica el esqueleto interior, la referencia 13 la masa del residuo y de la CaO no consumida y la referencia 12 el recubrimiento endurecido, estando éste así como el esqueleto constituidos esencialmente por escayola y/o ferrocál.

El producto según la presente invención se presenta en forma de gránulos o terrones de aspecto seco, contrastando con la forma pastosa de los residuos, terciarios no tratados, y puede ser transportado y manipulados sin inconvenientes particulares por los aparatos clásicos de alimentación. Este producto también puede ser almacenado sobre un terrono de almacenamiento en pilas de muy gran altura, análogas a las escombreras procedentes de las explotaciones mineras o metalúrgicas y sobre los cuales los aparatos corrientes de transporte y de alimentación pueden desplazarse, principalmente por medio de ruedas o de orugas por encima de rampas de acceso practicadas en el mismo material almacenado.

La posibilidad de constituir grandes pilas permite no ocupar para ello más que superficies muy reducidas en relación con las superficies necesarias para los grandes estanques de decantación utilizados hasta la fecha para el almacenamiento de tales residuos de la industria hidrometalúrgica del cinc, por ejemplo.

Además, estos gránulos y terrones constituyen un material de terraplenado aprovechable, lo cual puede cons -

tituir en numerosos casos un mercado importante para el mismo.

- Los residuos tratados según la presente invención se conducen de un modo notable bajo los agentes atmosféricos, particularmente bajo la acción de la lluvia. En efecto, los terrones y gránulos de la capa exterior de la pila que son alcanzados por el agua se mojan con esta última, sin perder sin embargo ni su forma ni su resistencia. La mayor parte del agua de lluvia corre entre los terrones y gránulos, principalmente sobre los flancos de la pila sin penetrar profundamente en la misma.
- 5.
- 10.

- En estas condiciones, la masa de la pila no retiene más que relativamente poca agua, la cual se evapora muy rápidamente después de la lluvia, así que lo permiten las condiciones atmosféricas, estando esta evaporación favorecida por la gran superficie desarrollada de los gránulos y terrones.
- 15.

- El lavado por el paso del agua de lluvia no actúa más que sobre la superficie, en cierto modo impermeabilizada de los gránulos y terrones, en tanto que la masa interior de éstos no queda afectada. Por este hecho, las pérdidas de la pila de residuos en materiales solubilizados por las aguas de lluvia, susceptibles de ser arrastradas hacia la capa acuífera, son extremadamente reducidas, incluso insignificantes. Resulta de esto que no hay riesgo de contaminación de esta capa. Con referencia a este punto, hay que observar también que la presencia de CO_2 en la atmósfera influye favorablemente sobre la estabilización de las envolturas de los gránulos y terrones, reforzándolos
- 20.
- 25.

todavía más por una carbonatación del excedente de CaO activo.

5. El procedimiento según la presente invención transforma pues residuos ferríferos practicamente no almacena - bles, no coherentes, pulverulentos, pastosos o barrocos, que son fuente de contaminación sólida o hídrica, en gránulos o terronos duros, estables, no adherentes, de una resistencia mecánica y de propiedades físicas adecuadas para un apilamiento en pilas de gran altura, por medio de aparatos clásicos de transporte, y que pueden ser expuestos a la intemperie sin riesgos de contaminación o de extensión, por ejemplo, por resbalamiento, deslizamiento o escurrimiento.
- 10.

- Aunque el procedimiento según la presente invención haya sido puesto a punto inicialmente para residuos ferríferos tales como los producidos por la precipitación de hierro de las soluciones mixtas de sulfato de hierro y de cinc en la hidrometalurgia y del cinc y que haya sido aplicado con éxito posteriormente a los residuos de sulfatos ferrosos, es obvio que se aplica a otros residuos ferríferos y a otros residuos metálicos que contengan en general sulfato de hierro, óxidos o hidróxidos de hierro diversos, o compuestos de otros metales de propiedades semejantes en lo referente a las reacciones con la cal, todos estos residuos procediendo de cualquier industria, sea del cinc o bien otra.
- 15.
- 20.
- 25.

Es obvio por otra parte que la cal, como elemento estabilizador, puede ser sustituida por óxidos de metales de propiedades semejantes, tales como el bario, el estroncio, etc.

En cuanto al MgO que acompaña generalmente a la CaO activa en numerosos materiales estabilizadores, no produce sulfatos insolubles, pero en cambio participa en la acción neutralizadora, al precipitar, por ejemplo, los hidróxidos de hierro que contribuyen a la impermeabilización de la envoltura protectora, principalmente en el caso de la jarosita y de la goetita, fijando así metales contaminados en forma de compuestos insolubles, por medio del incremento del pH en el medio ambiente.

5.

10.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente belga nº 835,777 (PV 0/162044) de fecha 20 de noviembre de 1975 y de la demanda de patente belga PV 0/172325 del 12 de noviembre de 1976.

15.

1.- Procedimiento para estabilizar y consolidar residuos a base de compuestos metálicos, particularmente con vistas a un almacenamiento en montones expuestos a los agentes atmosféricos, principalmente residuos conteniendo jarositas, goetitas, óxidos de hierro, hidróxidos de hierro, sulfatos de hierro, caracterizado por combinarse estos residuos, poseyendo un contenido de sólidos de por lo menos 55% del peso, e inicialmente incoherentes, con un material estabilizante, conteniendo CaO activo, en proporción tal que se

20.

constituye un producto sólido mecánicamente estable o insoluble al agua, conduciéndose en su realización en forma tal que del tratamiento químico citado resultan gránulos y terrones constituidos por una sustancia revestida por una envoltura protectora endurecida a base de productos de reac-

25.

ción. El producto obtenido se caracteriza en que los gránulos y terrones constituidos por una sustancia revestida por una envoltura protectora endurecida a base de productos de reacción, poseen una estructura mecánicamente estable y resistente a la humedad, y que el producto obtenido es adecuado para su uso como material de construcción de caminos, puentes, etc.

ción formados por el CaO activo con lo menos uno de los componentos de estos residuos.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de realizarse gránulos y terrones consolidados interiormente por un esqueleto igualmente a base de los citados productos de reacción.

10. 3.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de ser sometidos los citados gránulos y terrones a un tratamiento complementario de compactación acompañado de una expulsión de humedad hacia la superficie de los citados gránulos y terrones, produciendo así esta humedad, el refuerzo de su envoltura.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de añadirse en el momento del tratamiento de compactación una cantidad suplementaria del material solubilizante en forma de polvo.

20. 5.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado por el hecho de añadirse, en el momento del tratamiento de compactación, un material capaz de impermeabilizar más la superficie de los gránulos y terrones así tratados.

25. 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de utilizarse, en el tratamiento anteriormente mencionado, residuos conteniendo de 55 a 95% de sólidos.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de utilizarse, en el tratamiento anteriormente citado, residuos conteniendo de 60 a 85% de



sólidos.

5. 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que, en el caso de que los residuos contengan esencialmente jarosita, se utiliza una cantidad del citado material cuyo contenido de CaO activo representa de 6 a 16% del peso del material seco de los citados residuos puestos en elaboración.

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de utilizarse una cantidad del material anteriormente citado cuyo contenido de CaO activo represente de 8 a 12% del peso del material seco de los residuos anteriormente mencionados.

15. 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que, en el caso de que los residuos contengan esencialmente goetita, se utiliza una cantidad del citado material cuyo contenido de CaO activo sea superior a la cantidad estequiométrica determinada por la reacción $Ca + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$.

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de utilizarse una cantidad del citado material cuyo contenido de CaO activo represente de 3,5 a 8 partes en relación con 100 partes de goetita.

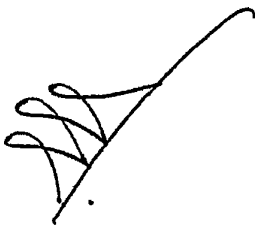
25. 12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que, en el caso de residuos conteniendo esencialmente sulfato ferroso, principalmente sulfato ferroso heptahidrato o monohidrato procedente de la industria del titanio, se utiliza de 15 a 50% de la cantidad estequiométrica de los compuestos activos anteriormente mencionados, determinada por

La reacción: $FeSO_4 + 2CaO \longrightarrow CaSO_4 + FeO.CaO$

5. 13.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de ponerse en suspensión en agua residuos ferruginosos poseyendo una humedad superior a 45%, filtrarse a continuación esta suspensión, y reducirse la humedad de la torta así obtenida, ya sea por el hecho de las condiciones de la nueva filtración, ya sea por medios mecánicos o neumáticos, hasta que la humedad sea inferior a 45%, siendo entonces mezcladas estas tortas con una cantidad de material estabilizante conteniendo CaO activo hasta obtener la formación de gránulos o terrones revestidos de una envoltura a base de los productos de reacción anteriormente citados, consolidados interiormente por un esqueleto a base igualmente de estos productos.
10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de introducirse la suspensión anteriormente mencionada en un filtro-prensa y, después de estar lleno éste de torta, de insuflar aire comprimido a través de esta torta, hasta reducir el contenido de humedad a menos de 45%.
15. 15.-Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de utilizarse, como material conteniendo CaO activo, cal viva, cal hidratada, lechada de cal o carbonato cálcico.

20. 16.- Procedimiento para estabilizar y consolidar residuos a base de compuestos metálicos.

25. Según se describe y reivindica en la presente



memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y es-
critas a máquina por una sola cara, acompañadas de los di-
bujos correspondientes.

Madrid, a 19 Noviembre 1976

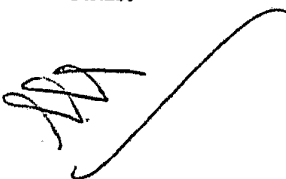
5.

p.a.

p. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

MLA.



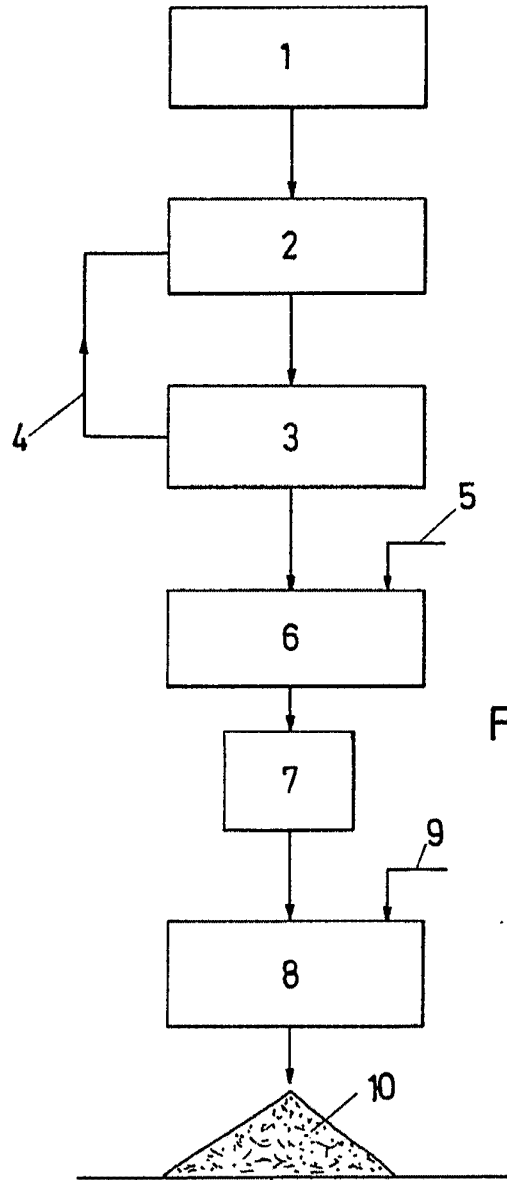


FIG.1

Madrid, a 19 NOV. 1976
p. a.

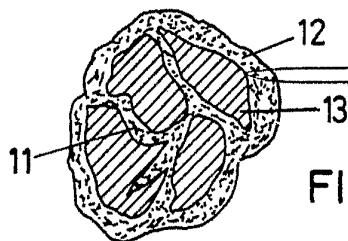


FIG.2

JAIME ISERN
p. p.
Firmado: JOSE F. NIETO