

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 759**

51 Int. Cl.:

C22B 3/22 (2006.01)

C22B 3/06 (2006.01)

C01G 49/06 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

C22B 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05741003 .7**

96 Fecha de presentación: **29.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1740731**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **Precipitación de óxido de hierro a partir de soluciones de sal de hierro ácidas**

30 Prioridad:
29.04.2004 US 834522

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.07.2012

73 Titular/es:
**METALOX INTERNATIONAL
1795 AIRPORT ROAD UNIT A2
BRECKENRIDGE, CO 80424, US**

72 Inventor/es:
**KONINGEN, Darren;
FREUND, William J. y
DREISINGER, David Bruce**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 384 759 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

Precipitación de óxido de hierro a partir de soluciones de sal de hierro ácidas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la química hidrometalúrgica. Más particularmente, la invención se refiere a la lixiviación ácida de las sales de hierro, y precipitación de hematitas seleccionadas a partir de una solución de sales de hierro.

Antecedentes de la invención

10 La chatarra se puede reciclar en acero de calidad por medio de un horno de arco eléctrico (EAF). En un EAF, la chatarra se funde con arcos eléctricos formados con la chatarra. La chatarra puede incluir cantidades pequeñas de metal no ferroso, y similares. El procedimiento EAF opera como un procedimiento de fundido discontinuo, que producen lotes de acero fundido. El EAF es un aparato de fundido altamente efectivo. Una fracción significativa del acero de los EE.UU se produce con un horno de arco eléctrico.

15 Sin embargo, un inconveniente en la fabricación en el EAF del acero es la producción de productos residuales de polvo metalúrgico de EAF. El polvo del EAF se genera durante el procedimiento de fabricación de acero por una variedad de mecanismos, que incluyen eyección por microgotas de fundido turbulento y vaporización. El mecanismo de vaporización es principalmente responsable de la relativamente alta proporción de metales no ferrosos en el polvo tales como cinc, plomo, estaño, cromo, cobre y cadmio. Los metales vaporizados se condensan como óxidos y ferritas y en general se recolectan corriente abajo en una cámara de filtros y/o precipitador electrostático. Debido a la presencia de metales no ferrosos en el polvo, el polvo del horno no se puede reciclar directamente. La producción de 20 1 tonelada de acero puede generar aproximadamente 15:4 kg (34 libras) de polvo metalúrgico de EAF residual.

25 El rápido crecimiento del procedimiento de acero de EAF ha convertido al polvo metalúrgico de EAF en uno de los problemas de más rápido crecimiento y de mayor significación ambiental en el mundo. En la actualidad, existen aproximadamente 600.000 toneladas métricas de residuos de EAF generados anualmente en los EE.UU y unas 600.000 toneladas métricas adicionales generadas anualmente en el resto del mundo. Existen cantidades similares de polvo metalúrgico en un nivel inferior de contaminación que derivan del otro procedimiento importante para la fabricación de acero, el horno de oxígeno básico (BOF). Debido a los niveles de metales tóxicos tales como cadmio, plomo y cinc son más bajos en el polvo metalúrgico de BOF, en que el polvo de BOF no está clasificado por la EPA como peligroso. Sin embargo, el polvo metalúrgico de BOF tiene contaminantes no ferrosos que dificultan su utilización en la fabricación de acero actual. En consecuencia, el polvo metalúrgico de BOF puede terminar como 30 residuo no usado.

35 El polvo metalúrgico de EAF puede contener altas concentraciones de hierro (aproximadamente 25%), cinc (aproximadamente 25%), plomo (aproximadamente 5%), y cantidades menores de estaño, cadmio, cromo y cobre. El resto del polvo es sílice, cal y alúmina. Los valores no ferrosos representan fuentes de valores metálicos potencialmente ricas. Debido a la presencia de metales potencialmente peligrosos, tales como plomo, cromo y cadmio, el polvo de EAF no se puede disponer en los vertederos controlados ya que los metales peligrosos pueden lixiviar debido al agua de lluvia o subterránea para contaminar las áreas de captación vecinas. En consecuencia, el procesamiento del polvo es un problema comercial y ambiental importante. Algunos ejemplos específicos de contenido metálico para tres muestras de polvo de EAF se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1 CONSTITUYENTES DE POLVO EAF DE PLANTA PARA TRES MUESTRAS DIFERENTES

	%Zn	%Al	%Pb	%Fe	%Cd	%Cu	%Mn	%Na	%Ba
1	20,3	0,27	1,27	36,0	0,02	0,16	3,54	0,59	0,01
2	22,7	0,30	1,04	34,8	0,01	0,13	3,60	0,70	0,01
3	27,0	-	1,4	26,0	0,081	-	3,4	-	-
	%CaO	%Cr	%Mg	%Ni	%V	%As	%SiO ₂	%Cl	
1	5,51	0,20	2,06	0,02	0,01	,0036	2,52	0,96	
2	5,48	0,20	2,48	0,13	0,02	,0029	4,74	0,78	
3		0,25							

40

Sumario de la invención

La invención proporciona un procedimiento para convertir polvo metalúrgico peligroso en productos químicos manejables, tales como residuo no tóxico y/o productos químicos comerciables. Los procedimientos descritos en la presente se basan en lixiviado de polvo metalúrgico a presión y temperatura elevadas con ácido nítrico y la recuperación de óxido férrico. La etapa de lixiviación se puede repetir para purificar adicionalmente los sólidos de óxido férrico resultantes. Asimismo, se pueden realizar una o más etapas de purificación preliminares. El cinc se puede eliminar de las soluciones de metal mixto obtenidas del polvo del horno por la adición de la base para precipitar el hidróxido de cinc.

La invención refiere a un procedimiento de reaccionar una composición metalúrgica con una solución acuosa de ácido nítrico acuoso. La reacción se realiza a presión de 0,28 a 8,9 MPa 1 psig = 6,89 kPa y a una temperatura de 100 a 300°C. La composición metalúrgica comprende hierro.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la invención se refiere a un procedimiento para precipitar el óxido férrico que comprende someter una solución acuosa de nitrato férrico acuoso a una temperatura de 75 a 240°C o a una presión de 0,70 a 3,44 Mpa.

Como se ilustró anteriormente, el hierro en solución a temperatura y presión elevada se hidroliza y precipita como óxido de hierro. El polvo de EAF se lixivia en ácido nítrico a temperaturas y presiones altas y posteriormente reprecipita como óxido férrico sólido. Los metales no hierro del polvo de EAF se disuelven en solución dejando un precipitado sólido, que contiene hierro como óxido férrico. Este procedimiento se demostró que es efectivo para separar el hierro de metales "no hierro". Sin embargo, los compuestos insolubles en el polvo (es decir, silicatos) permanecen con el óxido férrico y pueden alterar las propiedades de color de los sólidos de óxido férrico obtenidos por este procedimiento.

De modo alternativo, se halló de modo inesperado que las modificaciones del procedimiento descrito anteriormente dieron como resultado en la producción de los óxidos férricos de calidad de pigmento. El procedimiento descrito anteriormente se modificó para solubilizar completamente el hierro y otros metales de modo que los componentes insolubles se pueden eliminar del sistema. La solución se somete a temperatura y presión alta para precipitar óxidos férricos de calidad pigmentario.

En una forma de realización del procedimiento modificado, los sólidos de óxido férrico precipitan de una solución de nitrato de metálico que contiene hierro sometida a temperatura y presión elevadas. Los precipitados obtenidos de este procedimiento modificado son sólidos negros de aproximadamente 20 a 30 micrómetros = μm en diámetro. El análisis de difracción de rayos X identifica estos sólidos como hematita (óxido férrico) que es el mismo compuesto contenido en los pigmentos de óxido de hierro rojos sintéticos. Cuando se examina por microscopía de barrido electrónico, las partículas de los precipitados negros no aparecen esféricas (como ocurre con los pigmentos de óxido de hierro rojos) y en cambio aparecen como racimos de uva compuestos de muchas partículas más pequeñas conectadas entre sí. La diferente estructura del cristal de las partículas en racimo produce que la luz se refleje de modo diferente, lo que hace que aparezcan oscuras e impide su uso como pigmento de óxido de hierro rojo.

Alternativamente, se puede utilizar una modificación adicional del procedimiento ya modificado. En otra realización, se añade un sólido semilla a la solución de sal de hierro y se somete a temperatura y presión elevadas para producir la hidrólisis de hierro a los sólidos de óxido férrico de calidad de pigmento. La hematita de calidad de pigmento está generalmente compuesta de partículas finas que tienen un tamaño promedio de menos de 2 micrómetros y son de color rojo. La siembra se usa comúnmente en los campos metalúrgicos para permitir que los productos de precipitación crezcan y se vuelvan de mayor tamaño. De modo inesperado se halló que después de la adición de la semilla de óxido férrico (hematita) a una solución de sal de hierro, las partículas precipitadas son más finas que los precipitados negros obtenidos de las reacciones no sembradas. También se halló de modo inesperado que cuanto más material de semilla se usa, más finos eran los precipitados. Los precipitados obtenidos por el procedimiento de siembra son generalmente menores que 2 micrómetros de tamaño, si bien son posibles productos más gruesos. Las micrografías de barrido electrónico de los precipitados del procedimiento de siembra revelan que son generalmente de naturaleza esférica. Esto está en contraste con los precipitados que comprenden partículas de hematita obtenidas del procedimiento modificado pero sin siembra. De modo inesperado, el procedimiento con siembra genera la producción de precipitados de hierro sólidos, óxidos de hierro, que tienen características de tamaño y color que los hacen convenientes para usar como pigmentos de óxido de hierro sintéticos.

En varias formas de realización, se proporciona un procedimiento para la producción de precipitados de óxido férrico que tienen un tamaño de partícula seleccionado, que comprende seleccionar una combinación de una relación de temperatura y siembra, y realizar dicho procedimiento a presiones por encima de la atmosférica para obtener precipitados de óxido férrico del tamaño de partícula seleccionado.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama de flujo del procedimiento para tratar una composición metalúrgica, tal como polvo de EAF, para producir una solución de filtrado y un sólido que comprende óxido férrico.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo expandido de la Fig. 1, que añade una segunda etapa de lixiviado al procedimiento de obtener óxido férrico.

La Fig. 3 es un diagrama esquemático que ilustra un aparato para realizar un lixiviado de ácido nítrico de una composición metalúrgica bajo presión.

5 La Fig. 4 es un difractograma de rayos X para una muestra después de un tratamiento de lixiviado presurizado.

La Fig. 5 es un difractograma de rayos X de otra muestra después de un tratamiento de lixiviado presurizado.

La Fig. 6 es un difractograma de rayos X de una muestra de polvo de EAF antes de un tratamiento con ácido nítrico.

La Fig. 7 es un diagrama de flujo del procedimiento para el procedimiento de precipitación con siembra.

10 La Fig. 8 ilustra el tamaño y color de los precipitados obtenidos en diferentes condiciones de reacción de los procedimientos con siembra.

Descripción detallada

15 Como se describe en la presente, un procedimiento mejorado para el tratamiento de polvo metalúrgico involucra la lixiviación del polvo metalúrgico con ácido nítrico en condiciones de presión elevada, y en general en condiciones de temperatura elevada, para disolver uno o más de los componentes de metal del polvo a la vez que deja un residuo de óxido férrico. Este procedimiento se basa en el principio de que en condiciones apropiadas de presión y temperatura, el hierro forma óxido de hierro sólido, específicamente óxido férrico, en una solución de ácido nítrico/nitrato. Debido a que muchos de los otros contaminantes metálicos se solubilizan en ácido nítrico en las condiciones en las que el óxido férrico es un precipitado, el óxido férrico se puede separar de los otros
20 constituyentes metálicos presentes. El procedimiento de lixiviación de alta presión se puede repetir sobre el residuo/precipitado de una etapa de lixiviación presurizada para obtener un mejor nivel de pureza del óxido férrico. También se ha descubierto que una lixiviación de baja presión inicial opcionalmente se puede realizar para procesar inicialmente el polvo para eliminar cantidades significativas de metales no ferrosos en condiciones de pH en las que el hierro permanece en forma sólida. Las estrategias de lixiviación de alta presión se pueden usar para recuperar todo el hierro del polvo original en formas muy puras.

25 El polvo metalúrgico, como se usa en la presente, es cualquier composición de metal no purificado que comprende una proporción significativa de composiciones de hierro. El polvo de metal adecuado incluye, por ejemplo, polvo metalúrgico del procedimientos de fabricación de acero, tal como polvo de EAF, así como chatarra de hierro, rojo de hierro recuperado de líneas de limpieza de acero, cascarilla de laminación, metales que contienen hierro y pigmentos basado en hierro de calidad bajo. Debido a que es impuro, el polvo metalúrgico generalmente comprende al menos aproximadamente 10 mol por ciento de metales no ferrosos antes del procesamiento.

30 En los procedimientos mejorados de la presente, la formación de sólidos de óxido férrico libera el correspondiente ácido nítrico que en condiciones de presión ambiente puede formar una solución de nitrato férrico. La mejor separación de los metales no ferrosos del óxido férrico se obtiene con exceso de ácido nítrico presente durante la lixiviación de alta presión. En algunas realizaciones, el exceso de ácido nítrico se puede recuperar directamente para reusar sin evaporar agua ya que el ácido nítrico de la solución de filtrado se puede desviar nuevamente en el procedimiento de lixiviación, posiblemente con la adición de más ácido. Alternativamente, el filtrado se puede desviar para recuperar otros constituyentes metálicos en la solución. Los procedimientos de lixiviación de alta presión descritos en la presente se pueden usar para obtener purezas muy altas del óxido férrico en un procedimiento
35 eficiente con materiales que se pueden manipular con facilidad.

40 Una alta proporción del cinc en el polvo metalúrgico de EAF está presente en la forma de ferritas ($ZnO \cdot Fe_2O_3$), que se ha demostrado que es resistente a los procedimientos de lixiviación. Algunas técnicas de lixiviación han usado una lixiviación de dos etapas a temperatura y presión ambiente a fin de obtener productos precipitados razonablemente puros y un procedimiento de regeneración de ácido nítrico a partir de los nitratos, tales como los procedimientos descritos en las Patentes EE,EU. Núm. 5.912.402 y 6.264.909. Cuando se realiza el procesamiento a presión atmosférica, se añade una composición básica al hidróxido férrico precipitado.

45 En contraste, como se describe en la presente, las técnicas para recuperar valores metálicos del polvo metalúrgico realiza la reacción del polvo metalúrgico con ácido nítrico en condiciones presurizadas, para formar óxido férrico de una solución de nitrato metálico. Un procedimiento de lixiviación bajo presión produce un precipitado de óxido férrico purificado con cantidades suficientes de otros metales removidos de modo que el material resultante no sea residuo tóxico, En general, todos los materiales a lo largo del procesamiento son sencillos de manipular.

50 El procedimiento mejorado descrito en la presente puede comprender un lavado de agua inicial del polvo metalúrgico, de este modo se retira algo de los compuestos de cloruro y quizás otros contaminantes contenidos en el polvo. Una lixiviación preliminar, opcional del polvo con ácido nítrico se puede realizar en condiciones atmosféricas, generalmente antes de realizar una lixiviación presurizada. La lixiviación de ácido nítrico preliminar se
55

realiza a un pH en que el hierro es insoluble pero muchos de los metales no ferrosos son algo solubles. La extracción del filtrado produce un residuo sólido en un primer nivel de purificación.

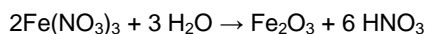
5 El material del procedimiento material para lixiviación presurizada son sólidos, que pueden ser polvo metalúrgico no procesado o sólidos obtenidos después de una o más etapas de purificación iniciales, tales como lavado o lixiviación
 10 ácida en condiciones atmosféricas. El sólido del procedimiento se hace reaccionar con ácido nítrico a condiciones de presión aumentado, y en general en condiciones de temperatura aumentada. El ácido se puede añadir a los sólidos en condiciones presurizadas o en condiciones ambientales, si bien generalmente la presión se puede aumentar después de la adición del ácido. El óxido férrico se forma en ácido nítrico en condiciones de presión y temperatura elevadas. En consecuencia, una cantidad significativa del hierro en los sólidos se puede recolectar como óxido
 15 férrico. A la inversa, una proporción significativa de los otros metales se disuelven con el ácido nítrico en la solución en las condiciones de presión elevada. Debido a que se disuelven muchos de los metales no ferrosos, el óxido férrico recuperado se purifica significativamente con respecto al residuo metalúrgico inicial. En consecuencia, los procedimientos descritos en la presente generalmente producen un producto sólido de óxido férrico con niveles de contaminación por debajo de los límites de residuo tóxico de EPA presentes. Cualquier gas NO_x que se genera durante esta etapa se puede recolectar y posteriormente reciclar en ácido nítrico. La etapa de lixiviación presurizada se puede repetir una o más veces para mejorar la pureza del óxido férrico. En forma específica, por medio del uso del sólido de una lixiviación presurizada en una segunda lixiviación presurizada, el metal no hierro restante se disuelve en la solución durante la posterior etapa de procesamiento. En algunas realizaciones, el óxido férrico que se genera puede ser suficientemente puro para una variedad de usos que incluyen aplicaciones de alto valor, tales como en un pigmento, en cinta magnética, en un compuesto pulidor y en una variedad de otros usos.

Debido a que el hierro no se disuelve en la etapa de lixiviación presurizada una vez que la presión y temperatura alcanzan sus valores objetivo, el ácido nítrico no se consume como nitrato férrico. En consecuencia, se consume menos ácido nítrico en comparación con los procedimientos que disuelven el hierro en ácido nítrico y posteriormente precipita el hierro de la solución por el ajuste del pH. En general, se añade un exceso de ácido nítrico en las etapas de lixiviación presurizada. En consecuencia, el filtrado de cada lixiviación ácida puede contener ácido nítrico residual. Este ácido nítrico residual se puede usar por el retorno del filtrado, posiblemente con ácido nítrico añadido, a otra etapa de lixiviación ácida. Una vez que un filtrado tiene cantidades excesivas de metales no hierro, el filtrado se puede desviar a otras etapas de procesamiento para recuperar los otros metales más que en una etapa de lixiviación que usa cualquier exceso de ácido. También, diferentes porciones del filtrado se pueden desviar a usos diferentes, por ejemplo, una porción se puede reciclar para su contenido de ácido nítrico mientras que otra porción se desvía para la recuperación de los metales no ferrosos.

El procedimiento mejorado para la precipitación de óxido férrico involucra el uso de un recipiente a presión o autoclave que permite que se produzcan las reacciones a temperaturas elevadas y presiones elevadas. Los recipientes a presión adecuados para operar a temperatura alta y presión alta apropiadas están disponibles en varios proveedores o se pueden construir en forma apropiada. Por ejemplo, se pueden usar reactores de titanio con capacidades de presión apropiadas. El tamaño del recipiente a presión se puede adaptar, por ejemplo, para manipular la cantidad deseada de polvo metalúrgico para tratar en un tiempo determinado. El recipiente a presión tener cañerías para la transferencia de materiales dentro y fuera del recipiente, o los materiales dentro de otros contenedores se pueden transferir dentro y fuera del recipiente a presión en forma manual. En algunas realizaciones, el recipiente puede tener cañerías para la transferencia de gases NO_x a un procedimiento de reciclado del nítrico. El recipiente particular que pone en contacto las soluciones generalmente tiene una superficie interior que se diseña para resistir el contacto con ácidos concentrados, tales como ácido nítrico. Las superficies interiores que pueden ser adecuadas para tal recipiente a presión incluyen titanio, cerámica, vidrio y similares. El recipiente puede proporcionar o no la agitación de los materiales durante el procesamiento.

45 En general, el tratamiento del polvo metalúrgico se puede realizar en la vecindad de una instalación del EAF, una instalación del BOF u otra instalación de generación, o el polvo se puede transportar a una instalación de recuperación central. Si el procedimiento de recuperación en la presente se practica cerca de lugares que producen un polvo individual, se puede reducir o eliminar el transporte de residuos peligrosos y las potenciales desventajas asociadas con el transporte de residuos peligrosos y nocivos. Además, se puede reducir y eliminar potencialmente la necesidad de almacenamiento de tal residuo peligroso.

El procedimiento mejorado de tratar el polvo metalúrgico y recuperar los productos químicos usados descritos en la presente se basa en las solubilidades diferenciales de compuestos metálicos en una solución de ácido nítrico bajo temperaturas y presiones elevadas. En particular, el óxido férrico insoluble se forma a altas presiones en una solución de ácido nítrico/nitrato metálico acuosos. Por ejemplo, el nitrato de hierro se hidroliza y precipita a temperatura y presiones elevadas. La reacción para la formación del óxido férrico es la siguiente:



En la presente reacción, se necesita considerar si el nitrato de hierro es o no un intermediario formal en el procedimiento, pero el resultado final del procedimiento es que se forma el óxido férrico. En consecuencia, el procedimiento comprende hacer reaccionar el polvo metalúrgico o una forma parcialmente purificada de este con una solución de ácido nítrico bajo temperatura y presión aumentadas, que pueden producir la disolución completa o

5 casi completa de las composiciones de metal no hierro, tales como composiciones de cinc, manganeso, cadmio y plomo, que están presentes en el polvo metalúrgico. La filtración del sólido produce la separación del óxido férrico sólido a partir del filtrado, que contiene generalmente metales no ferrosos disueltos. Otros valores metálicos posteriormente se pueden recuperar del filtrado por el procesamiento adicional, y si se desea, se puede reusar cualquier ácido nítrico sin reaccionar.

10 El procedimiento de recuperación se sintetiza en la Figura 1. El procedimiento de recuperación puede incluir una etapa opcional de lavado 100 el polvo metalúrgico con agua. El polvo lavado se filtra 102 para separar el sólido residual del agua de lavado. El procedimiento opcionalmente también incluye una lixiviación o pre-lixiviación 104 preliminar con ácido nítrico que se realiza a presión ambiente. La suspensión de pre-lixiviación se filtra 106 con los sólidos residuales desviados por lixiviación adicional y el líquido filtrado se desvía para el procesamiento adicional para recuperar metales no ferrosos. Los tratamientos preliminares adicionales también se pueden realizar, si se desea. El residuo de uno o más tratamientos preliminares se somete a lixiviación presurizada de ácido nítrico 108. La suspensión de la lixiviación de ácido nítrico se filtra 110. Los sólidos de la lixiviación presurizada de ácido nítrico son óxido férrico purificado que se usan en forma purificada u opcionalmente sometido a una lixiviación presurizada adicional para purificar adicionalmente el material, como también se describe a continuación. Los filtrados de las diversas etapas de lixiviación se pueden desviar para reusar ácido nítrico residual o para procesar adicionalmente para la recuperación de componentes metálicos no ferrosos. El posterior procesamiento de los filtrados también se describe adicionalmente. Asimismo, los sólidos residuales se pueden someter a una o más etapas de lixiviación presurizada adicional, como se describe adicionalmente a continuación. Cada una de las etapas individualmente o grupos de etapas colectivamente se puede realizar de modo discontinuo o alternativamente en operación continua.

15 En algunas realizaciones, puede ser beneficioso realizar esta etapa inicial de lavado 100 el polvo metalúrgico con agua antes de la adición de ácido nítrico. En particular, el lavado de agua puede extraer haluros metálicos no deseables y otras composiciones solubles de los sólidos de modo que no estén presentes en las etapas de procesamiento. En general, se puede añadir agua suficiente al residuo metálico para eliminar los compuestos deseados. En general, la mezcla se agita para facilitar el procedimiento de solubilización. Este lavado se puede realizar en cualquier recipiente razonable.

20 La mezcla de lavado de agua se puede someter a la separación sólido-líquido 102 para separar un residuo de polvo metalúrgico lavado de la solución de filtrado. El procedimiento de separación 102 se puede realizar por filtración a presión, filtración al vacío, filtración por gravedad así como decantación del líquido del sólido, opcionalmente después de la centrifugación. Para los procedimientos de filtración, se pueden usar medios de filtro comerciales estándares, tales como medios de filtro de paño tejido polimérico, medios de filtro de papel, medios de filtro cerámica poroso y similares. Independientemente del procedimiento de separación, por conveniencia el líquido separado se menciona como el filtrado, y los sólidos separados se mencionan como el precipitado. El filtrado posteriormente se puede enviar a un sistema de tratamiento de agua para el procesamiento. Los residuos sólidos se pueden procesar adicionalmente en una lixiviación ácida, que puede ser una pre-lixiviación 104 o directamente una lixiviación ácida presurizada 108.

25 El polvo metalúrgico lavado o no lavado opcionalmente se puede hacer reaccionar, es decir, lixiviar 104 con una solución de ácido nítrico a presión atmosférica. El ácido nítrico suficiente generalmente se añade para reducir el pH a valores en que cantidades significativas de metales no ferrosos se disuelven en la solución ácida sin disolver una cantidad significativa de los compuestos de hierro. El pH se ajusta entre 0,25 y 2,5, en las formas de realización preferidas de 0,35 a 2,0, y en formas de realización adicionales preferidas de 0,5 a 1,5. La cantidad de hierro que permanece en el residuo sólido generalmente es al menos aproximadamente 95 por ciento en peso, en realizaciones adicionales al menos aproximadamente 97 por ciento en peso, y en realizaciones adicionales al menos aproximadamente 99 por ciento en peso.

30 En principio, se puede realizar una o más etapas de preprocesamiento para preparar el residuo metálico sólido antes de realizar la etapa lixiviación ácida de alta presión. De modo similar, se puede realizar o no la opcional lixiviación acuosa y/o la pre-lixiviación. Sin embargo, el sólido seleccionado posteriormente se somete a una etapa de lixiviación de alta presión de ácido nítrico 108. En general, los materiales también se someten a temperaturas elevadas durante esta etapa. Durante esta etapa, una mezcla se forma como una pasta o emulsión de la solución de ácido nítrico y el residuo de polvo metálico. El agua y/o ácido se puede añadir o no a las condiciones de presión y temperatura alta para obtener los resultados deseados. Además, una porción del agua y/o ácido se puede añadir a presión ambiente y una adicional se puede añadir a una presión elevada. El orden de realización de esta etapa puede depender del aparato seleccionado para realizar el procesamiento ya que puede ser más o menos difícil añadir materiales en el recipiente presurizado. La mezcla se puede agitar para facilitar la solubilización de los metales no ferrosos.

35 La cantidad de ácido nítrico añadida es una función de la concentración del ácido y el volumen de la solución ácida. Si bien en principio se puede usar ácido nítrico puro, puede ser difícil de manejar y costoso el uso de ácido nítrico no diluido. En general, el polvo metalúrgico se hace reaccionar con una solución de ácido nítrico que tiene una concentración en los intervalos de aproximadamente a 10 por ciento en peso a aproximadamente a 75 por ciento en peso solución de ácido nítrico, en algunas realizaciones, de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento en peso, y en realizaciones adicionales, de aproximadamente 25 por ciento en peso

a aproximadamente 65 por ciento en peso de solución de ácido nítrico. El ácido nítrico se puede suministrar de un suministro de ácido nítrico, que puede comprender ácido nítrico reciclado y/o un suministro fresco de ácido nítrico. Con respecto a las cantidades relativas sobre las composiciones, con pesos relativos de residuo de ácido nítrico y metal generalmente dependen de la concentración de la solución de ácido nítrico. Asimismo, si se añade una solución de ácido nítrico más concentrada a la forma de pulpa, también se puede añadir agua adicional. Para soluciones de ácido nítrico más diluidas, una relación de peso de ácido nítrico al polvo metalúrgico puede ser, por ejemplo, una relación de aproximadamente tres a 1 (3:1) o mayor en peso de solución de ácido para secar el polvo metalúrgico. En otras realizaciones con una concentración de ácido más alta, se puede usar una relación de peso uno a uno (1:1) o menor de la solución de ácido para secar el polvo metalúrgico. En general, la cantidad deseada de ácido también puede depender de la composición del polvo metálico. La cantidad de ácido se puede evaluar por el examen del ácido en la mezcla resultante. La concentración de ácido en la mezcla resultante se puede seleccionar para producir la solubilización deseada de los metales no ferrosos en la solución del filtrado. La lixiviación aceptable se puede lograr sin ácido libre en la mezcla. Sin embargo, se obtiene óxido férrico de mayor pureza cuando la mezcla contiene el ácido nítrico libre. La concentración de ácido nítrico libre puede ser al menos 5 gramos/ litro (g/l), y en algunas realizaciones al menos aproximadamente 15 g/l, en realizaciones adicionales al menos aproximadamente 30 g/l y en realizaciones adicionales al menos aproximadamente 50 g/l. Si bien el ácido libre se puede medir a varios tiempos en el procedimiento de solubilización a presiones elevadas, estos valores se pueden considerar los valores de equilibrio después de un período de tiempo suficiente en que la concentración ya no cambia significativamente.

La cantidad de ácido añadida puede involucrar ventajas y desventajas con respecto a costo y resultados. La adición de más ácido aumenta el costo para el ácido, pero la adición de más ácido puede generar mejor solubilización de los metales no hierro. La mejor solubilización de los metales no hierro produce más producto de óxido férrico puro. En particular, para obtener la disolución más completa del plomo y cinc, la presencia de ácido nítrico libre puede ser conveniente durante y después de la lixiviación de ácido nítrico 108. Si se usan cantidades más bajas de ácido nítrico, las ferritas no disueltas pueden permanecer en los sólidos. Sin embargo, se pueden realizar múltiples lixivitaciones de ácido nítrico para disolver los metales no hierro, estén o no en la forma de ferritas, y para recuperar precipitados más puros de óxido férrico.

El procedimiento de lixiviación de alta presión de ácido nítrico puede involucrar una o más etapas dentro del procedimiento. Por ejemplo, para realizar la lixiviación de alta presión, el polvo metalúrgico y el ácido nítrico se pueden combinar a temperatura y presión ambiente para formar una suspensión o pulpa. La mezcla se puede realizar en un recipiente a presión, o la mezcla se puede formar en otro recipiente y posteriormente se transfiere al recipiente a presión para realizar la lixiviación de alta presión. En algunas realizaciones, el polvo metalúrgico y ácido nítrico se pueden combinar a temperatura y/o presión elevada, por ejemplo la temperatura y presión usada para precipitar el óxido férrico.

En una realización particular, el ácido nítrico y el polvo metálico generalmente se mezclan inicialmente a presión ambiente. Este mezclado puede tener lugar o no dentro del recipiente a presión. Si el mezclado se realiza inicialmente fuera del recipiente a presión, la mezcla se transporta en el recipiente a presión. La presión puede aumentar por el cierre del recipiente a presión y aumentar la temperatura. El vapor se puede inyectar para efectuar el aumento tanto de la temperatura como la presión. En forma alternativa o adicional, el reactor se puede calentar con una manta calefactora o similares y/o al suspensión se puede calentar durante la transferencia en el recipiente reactor.

Después de formar la combinación de polvo y ácido, la mezcla se puede fijar a presión ambiente en algunas realizaciones durante al menos aproximadamente un cuarto de hora y en realizaciones adicionales de aproximadamente media hora a aproximadamente cinco horas y en realizaciones adicionales de aproximadamente una hora a aproximadamente dos horas. Asimismo, el tiempo de reacción a presión elevada se debe seleccionar para obtener la solubilización deseada de los metales no ferrosos en la solución de ácido nítrico. En general, después de un período suficiente de tiempo, el equipo alcanza el equilibrio de modo que la composición no cambia significativamente con el pasaje de tiempo adicional. En los siguientes ejemplos la composición generalmente detiene el cambio después de aproximadamente 2 a aproximadamente 2 1/2 horas. Generalmente, la lixiviación dentro de los intervalos de presión y temperatura seleccionados se realiza durante al menos aproximadamente 30 minutos, en realizaciones adicionales durante al menos aproximadamente una hora, en realizaciones adicionales durante al menos aproximadamente dos horas, y en otras realizaciones de aproximadamente 2 1/2 horas a aproximadamente 5 horas. Se pueden usar impulsores mecánicos u otros aparatos de mezclado para mezclar la suspensión.

Además, las temperaturas y presiones elevadas usadas durante la etapa de lixiviación de alta presión de ácido nítrico 108 aumentan la disolución del cinc, plomo y otros materiales no ferrosos. La presión y temperatura también pueden influir en las tasas de disolución. Para los intervalos apropiados de las temperaturas y presiones elevadas de la solución de ácido nítrico en el recipiente a presión, el óxido férrico es casi completamente insoluble de modo que casi todo el hierro se recupera como óxido férrico. En consecuencia, el óxido férrico se puede separar de los metales no hierro que permanecen en solución. Las impurezas pueden provenir, por ejemplo, de ferritas sólidas que mantienen los metales no hierro dentro de los sólidos. En algunas realizaciones, la reacción de lixiviación de alta presión generalmente se produce a temperaturas en el intervalo de al menos aproximadamente 150°C, en

realizaciones adicionales de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C, en otras realizaciones de aproximadamente 225°C a aproximadamente 400°C, y en realizaciones adicionales de aproximadamente 250°C a aproximadamente 350°C. Además, la presión del recipiente a presión generalmente se puede mantener a un valor de al menos aproximadamente 1,55 MPa, en realizaciones adicionales de aproximadamente 1,70 MPa, a aproximadamente 5,5 MPa, en otras realizaciones de aproximadamente 1,89 a aproximadamente 4,13 MPa, y en algunas realizaciones de aproximadamente 2,06 MPa a aproximadamente 3,4 MPa. Las psig (libras por pulgada cuadrada) es una medida de presión de modo que el valor indicado es la cantidad por encima de la presión atmosférica. Para el procesamiento discontinuo, los valores anteriores pueden ser valores promedio que siguen potencialmente un período transitorio en que la temperatura y presión ascienden a cada las condiciones de procesamiento promedio.

La etapa de lixiviación de alta presión de ácido nítrico 108 puede generar gas, NO_x que se puede descargar para el transporte a un lugar para la recolección y recuperación de nítrico por la combinación del gas con el agua. La ventilación de los gases de óxido nítrico se debe realizar con debido cuidado para mantener la presión en el recipiente a presión en los niveles deseados. De modo similar, los gases de óxido nítrico recolectados se pueden aislar del recipiente a presión para la recuperación, por ejemplo usando válvulas de presión convencionales. Los gases nítricos representados por NO_x se pueden convertir en el ácido nítrico para reusar, por ejemplo, siguiendo el procedimiento descrito en la Patente EE. UU 6.264.909 a Drinkard, Jr., titulado "Nitric Acid Production and Recycle".

El sólido residual que comprende en gran parte óxido férrico se separa 110 de filtrado. Además, el sólido residual se puede lavar para extraer metales no ferrosos solubilizados que se adhieren a los sólidos durante la etapa de separación. En general, el lavado se puede realizar con cualquier procedimiento razonable. En una forma de realización, se usa una o más etapas en cada etapa de lavado, que involucra suspender los sólidos en agua y filtrar los sólidos. Se puede usar agua suficiente para realizar la suspensión en cada etapa. Las etapas de lavado se pueden repetir hasta que el agua de lavado tenga un nivel de pureza deseado. El agua de lavado se puede añadir al filtrado inicial, procesar de modo separado para eliminar los componentes metálicos o tratar de otro modo para el desecho.

El filtrado de la lixiviación de alta presión generalmente tiene ácido nítrico libre así como cantidades significativas de metales no ferrosos solubilizados. Esta solución puede retornar alternativamente para realizar etapas de lixiviación adicionales a presión ambiente o a presiones elevadas para utilizar el ácido nítrico libre. El ácido nítrico adicional se puede añadir a partir de un suministro de ácido nítrico para obtener los niveles deseados de ácido para la lixiviación. En forma adicional o alternativa, una porción o total del filtrado se puede dirigir al procesamiento adicional para recuperar los metales no ferrosos de la solución, como se describió adicionalmente a continuación. La siguiente Fig. 1 muestra las vías de procesamiento alternativo para la solución de filtrado.

La Fig. 2 amplía más el procedimiento de recuperación mejorado mostrado en la Fig. 1 que muestra la adición de otra etapa de lixiviación de ácido nítrico presurizada 112, en la que los sólidos de óxido férrico de la primera etapa de lixiviación de ácido nítrico presurizada se ponen en contacto con el ácido nítrico adicional y se somete a presiones elevadas, generalmente con la adición de calor. En la etapa de lixiviación 112 adicional, el ácido nítrico se puede añadir al precipitado de óxido férrico a presión elevada o añadir a presión ambiente y posteriormente reaccionar bajo presión. La etapa de lixiviación adicional de ácido nítrico 112 generalmente se realiza de modo similar a la etapa de lixiviación de ácido nítrico 108 inicial descrita anteriormente. Generalmente, la lixiviación presurizada de ácido nítrico se realiza con ácido nítrico libre presente. Los niveles de ácido nítrico libre pueden ser comparables a los niveles descritos anteriormente para la etapa de lixiviación 108. Debido a que los productos ya se han purificado, se pueden necesitar cantidades menores de ácido para la lixiviación presurizada 112. Las ferritas adicionales se pueden disolver en esta segunda lixiviación, lo que produce un producto de óxido férrico más puro. Cualquiera de los gases NO_x producidos en esta etapa se pueden reciclar de acuerdo la recuperación del ácido nítrico.

Después de que ha pasado suficiente tiempo, los materiales de la segunda lixiviación presurizada se someten a la filtración 114. Los sólidos también se pueden lavar con varias cantidades de agua, como se describió anteriormente con respecto a la etapa de filtración 110. Los sólidos/precipitados de la filtración son óxido férrico purificado. El filtrado de esta segunda lixiviación se puede combinar o no con el filtrado a partir de una etapa de lixiviación preliminar, y los filtrados individuales o combinados se pueden reusar, opcionalmente con la adición de ácido nítrico adicional, en otra etapa de lixiviación o procesado posteriormente para la recuperación de metales no ferrosos. Las porciones del filtrado se pueden procesar de modo diferente, según corresponda. Una o más etapas de lixiviación presurizada adicionales también se pueden realizar para aumentar adicionalmente la pureza del producto sólido de óxido férrico.

Usando una, dos o más etapas de lixiviación presurizada, el óxido férrico resultante puede tener muchos niveles contaminantes reducidos valores tan bajos como se desee. Con dos estas de procesamiento presurizado, es posible obtener óxido férrico sin la mayor parte de los metales no ferrosos. El cromo es evidentemente muy difícil de separar del óxido férrico y coprecipita con el óxido férrico. Pero los otros metales pesados generalmente se eliminan en la lixiviación presurizada de ácido nítrico para purificar el óxido férrico. El óxido férrico puro (Fe₂O₃) tiene 69,94 por ciento en peso de hierro y 30,06 por ciento en peso de oxígeno.

Las solubilidades diferenciales son suficientes para que al menos aproximadamente 95 por ciento, en algunas realizaciones al menos aproximadamente 97,5% y en realizaciones adicionales al menos aproximadamente 99% del hierro inicial de la alimentación residual metalúrgica en la lixiviación presurizada de ácido nítrico se pueda recuperar como óxido férrico purificado. En general, es posible obtener un producto sólido con al menos aproximadamente 70 por ciento en peso, en realizaciones adicionales al menos aproximadamente 80 por ciento en peso óxido férrico y en otras realizaciones de aproximadamente 85 a aproximadamente 95 por ciento en peso óxido férrico. En algunos materiales de óxido férrico purificado, una mayoría de las impurezas restantes comprende silicatos. Al mismo tiempo, es posible reducir los niveles de cinc a valores muy bajos, tales como niveles de no más de aproximadamente 5% del cinc inicial. En forma específica, las concentraciones de metal cinc en los sólidos de óxido férrico se pueden reducir a valores de no más que aproximadamente 10 por ciento en peso, en realizaciones adicionales no más que aproximadamente 2 por ciento en peso. En otras realizaciones no más que aproximadamente 0,5 por ciento en peso y en realizaciones adicionales no más que aproximadamente 0,1 por ciento en peso.

De modo similar, se pueden reducir plomo, cadmio y manganeso a concentraciones bajas. En particular, los niveles de plomo tóxicos se pueden reducir a no más que aproximadamente 0,1 por ciento en peso, en otras realizaciones no más que aproximadamente 0,05 por ciento en peso y en realizaciones adicionales no más que aproximadamente 0,04 por ciento en peso. Otros metales, tales como arsénico, cadmio, manganeso, se pueden reducir de modo similar. Debido que las concentraciones de metales pesados se pueden reducir significativamente en los sólidos de óxido férrico purificados, existen muchas opciones para manejar el producto sólido, que incluyen el desecho del sólido como residuo regular, dirigiendo el producto nuevamente a la operación de fabricación de acero o usando el producto en usos de valor superior, tal como para pigmentos. Para usar como pigmentos, el óxido férrico purificado se puede incorporar, por ejemplo, en una composición de revestimiento por la combinación del óxido férrico con un líquido portador adecuado. En forma alternativa o adicional, el óxido férrico purificado se puede combinar con una composición de moldeado para moldear en un objeto sólido para incorporar el óxido férrico como un pigmento. La composición de moldeado puede comprender, por ejemplo, un polímero o cemento. La formación del objeto sólido se puede basar en una cualquiera de una variedad de estrategias que incluyen, por ejemplo, alguna de varios procedimientos de moldeado, procedimientos de extrusión, y similares.

Un resultado significativo del procedimiento es que el polvo del producto ya no se puede clasificar como residuo tóxico bajo los estándares actuales de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) del Procedimiento de Lixiviación para la Característica de Toxicidad basado en los límites de residuos metálicos de la Característica de Toxicidad para vertederos hallados en actualmente en el Code of Federal Regulation. 40 C.F.R. § 261,24 (Características de Toxicidad). En particular, se ha demostrado que se pueden extraer cantidades suficientes de metales pesados con una única lixiviación presurizada de ácido nítrico, como se describe en la presente, que los sólidos resultantes ya no son residuos tóxicos bajo los estándares de residuos sólidos de EPA de 2004, que se incorpora en la presente por referencia. En forma específica, se extraer cantidades suficientes de arsénico, bario, cromo, mercurio, níquel y plomo. La capacidad de tratar el polvo para formar un sólido que no sea un residuo peligroso es un resultado importante del procedimiento. En efecto, con el procesamiento apropiado, los procedimientos descritos en a presente pueden aumentar adicionalmente la pureza del óxido férrico resultante no solo por tener un material que no es un residuo peligros, sino que es adecuado para los usos deseados tales como pigmentos. En particular, el óxido férrico cristalino se puede producir a partir de los procedimientos descritos en la presente que tienen características deseables para una variedad de usos, tales como pigmentos, que además se benefician de la cristalinidad del óxido férrico purificado. La cristalinidad sustancial se puede verificar usando el análisis de difracción por rayos x de los materiales del producto.

El filtrado después de la remoción del óxido férrico comprende ácido nítrico y compuestos de metal no ferroso disueltos, si bien algo de hierro residual permanece en la solución, esta es una cantidad no insignificante incluso si solo es una pequeña fracción del hierro original en el polvo. Generalmente, una fracción significativa del metal restantes es cinc. Los metales restantes se pueden recuperar para producir materiales útiles.

Se pueden recuperar metales adicionales de la solución de filtrado del nitrato metálico. En una vía, el filtrado, F, proveniente de la recuperación de hierro se evapora 140, generalmente por la aplicación de calor, para concentrar la solución. Generalmente, la mayor parte de los metales no cinc precipitan antes que el nitrato de cinc. En consecuencia, el concentrado se puede recolectar y usar para el procesamiento adicional para recuperar otros metales. En forma alternativa o adicional, la solución se puede evaporar a sequedad y descomponer para producir gases de óxidos metálicos, oxígeno y óxido de nitrógeno (NO_x), que se pueden recuperar y añadir al agua para formar ácido nítrico. Los óxidos metálicos se pueden procesar adicionalmente para recuperar los metales deseados. Los procedimientos para la recuperación de metales no ferrosos se describe adicionalmente en la Patente EE. UU 5.912.402 en Drinkard, Jr., et al., titulada "Metallurgical Dust Recycle Process".

Aparato

Generalmente, las diversas etapas del procedimiento de recuperación de metales se pueden realizar con reactores y recipientes disponibles en el comercio. Las etapas de lixiviación presurizada de ácido nítrico combinan varios reactivos y equipo para obtener la purificación del óxido férrico. Una forma de realización de un aparato para realizar la lixiviación presurizada de ácido nítrico para tratar el polvo metalúrgico puede comprender el polvo metalúrgico y

ácido nítrico acuoso en un recipiente de reacción sellado capaz de resistir las presiones alcanzadas durante el procedimiento. Los recipientes usados para algunas de las otras etapas del procedimiento de recuperación no necesariamente deben ser recipientes a presión.

5 El polvo metalúrgico se puede suministrar a partir de un horno de arco eléctrico (EAF), un horno de oxígeno básico (BOF) o algún otro procedimiento que produce polvo metalúrgico residual. El agua usada en el aparato para lavar el polvo metalúrgico puede ser agua corriente, agua desionizada, alguna otra agua procesada o una combinación de estas.

10 Con referencia a la Fig. 3, un diagrama esquemático muestra un reactor adecuado para realizar la lixiviación de ácido nítrico presurizada. El sistema de reacción 200 comprende un recipiente/reactor a presión 202, una pasta o pulpa 204 del ácido nítrico acuoso y polvo metalúrgico, un elemento de calentamiento 206, y un impulsor 208 para agitar la mezcla de reacción/pulpa. Los sistemas de reacción adecuados se pueden adaptar de reactores comerciales o se pueden construir a partir de materiales fácilmente disponibles. Por ejemplo, los reactores adecuados incluyen por ejemplo, reactores a presión disponibles en Parr Instrument Co., Moline, IL.

15 La solución de ácido nítrico se puede proporcionar a partir de un suministro de ácido nítrico, que se puede proporcionar a partir de proveedores comerciales, el sistema de reciclado de ácido nítrico que recupera los gases de óxido de nitrógeno que se hidratan para formar el ácido nítrico, soluciones de filtrado de una etapa de lixiviación que tiene ácido nítrico libre, o una combinación de estos.

Procedimiento de precipitación con semilla

20 En una forma de realización del procedimiento de precipitación con semilla como se ilustra en la Figura 7, el hierro se disuelve en ácido para formar una solución de sal de hierro en la etapa de lixiviación ácida. Los ácidos adecuados incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. El hierro se puede solubilizar y precipitar a partir de soluciones de sal de sulfato férrico o cloruro de hierro. Por ejemplo, ver "Formation of Pure Hematite by Hydrolysis of Iron (III) Salt Solutions under Hydrothermal Conditions", B. Voigt y A. Gobler en Crystal Research Technology, Vol. 21, 1986, pp,1177-1183). Los sólidos como semilla se añaden en la etapa de precipitación de hierro a presión y la mezcla se somete a temperatura y presión elevadas durante un tiempo suficiente para obtener precipitados de tamaños de partícula seleccionados.

30 En otra realización, los sólidos de hierro, tales como magnetita, se combinan con un ácido, por ejemplo ácido nítrico, y se lixivian en reactores agitados para solubilizar el hierro y formar una solución de sal de hierro (400). La disposición de la etapa de lixiviación exacta dependerá de las características de los sólidos de hierro que se usan. La lixiviación se puede realizar en una sola etapa o en múltiples etapas dispuestas en "serie" o en "paralelo". El reciclado de los sólidos parcialmente lixiviados de la corriente del producto de la etapa de lixiviación nuevamente al final de la alimentación de la etapa de lixiviación puede ser de beneficio para aumentar las solubilizaciones de hierro.

35 En varias formas de realización, se proporciona el uso de magnetita como el sólido semilla de hierro en combinación con la solución de alimentación para la lixiviación ácida. La lixiviación ácida también se puede lograr usando otros sólidos de semilla que contiene hierro. Estos pueden incluir desechos de hierro y otros materiales tales como residuos metalúrgicos o concentrados de minerales. Por ejemplo, soluciones de residuo del decapado del acero. Opcionalmente, también se pueden usar soluciones de sal de nitratos, sulfatos y cloruros de hierro. De acuerdo con los sólidos de semilla utilizados, la disposición exacta del circuito de lixiviación se puede modificar conforme a ello.

40 Una determinada porción de material insoluble puede estar contenido en los sólidos de semilla. Después de la lixiviación ácida (400), la solución de sal de hierro se puede someter a una etapa de separación líquido/ sólidos. Esto se puede lograra usando numerosas técnicas convencionales que incluyen filtración (vacío y presión), sedimentación o una combinación de ambas técnicas. Cualquier sólido insoluble se puede procesar en una etapa de desnitrificación a temperatura alta (401) para eliminar la humedad y nitratos residuales. Las temperaturas requeridas para la desnitrificación dependerán del nivel de nitratos residuales que son aceptables y generalmente varían de aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 700°C. La humedad y los gases de nitrato eliminados durante (401) se pueden recuperar para reusar mediante técnicas de condensación y depuración convencionales.

50 La solución de sal de hierro de la etapa de lixiviación (400) posteriormente se puede utilizar como la solución de alimentación para la etapa de precipitación de hierro por presión (402). Antes de la precipitación, los sólidos como semilla de óxido de hierro se pueden combinar con la solución de alimentación de la sal de hierro, en un recipiente de mezcla, para formar una solución de alimentación/suspensión de sólidos como semilla. La cantidad de sólidos semilla utilizada y/o la relación de siembra se pueden se puede ajustar a fin de controlar el tamaño de partícula de los óxidos de hierro precipitados en la suspensión del producto. La relación de siembra se refiere a la relación de peso del sólido semilla al peso del precipitado de óxido de hierro que se puede esperar obtener de una reacción de precipitación por presión sin semilla en condiciones de precipitación con una solución de alimentación conocida. La relación de siembra se calcula sobre la base del peso del producto precipitado de una prueba de reacción de precipitación por presión sin semilla. Por ejemplo, se puede realizar una reacción de precipitación por presión sin semilla por medio de un volumen conocido de solución de alimentación que tiene una concentración conocida de hierro disuelto, a una temperatura y presión determinadas y pesar el precipitado de óxido férrico resultante de la

reacción para determinar la eficiencia de la precipitación, es decir, la proporción de hierro disuelto que se precipita en estas condiciones sin siembra seleccionadas. Sobre la base del peso del producto, posteriormente se puede seleccionar una relación de siembra selectiva para las posteriores reacciones de precipitación por presión sin semilla. La relación de siembra es de 20% a 2000% de los nuevos óxidos de hierro que precipitarán. En otra realización, el procedimiento de precipitación con semilla se puede llevar a cabo usando una relación de siembra de 50% a 500%. Alternativamente, el total o una porción del material de semilla se pueden inyectar directamente en el reactor de precipitación por presión durante el procedimiento de precipitación. En otra realización, los sólidos de semilla se pueden moler al tamaño de calidad de pigmento de aproximadamente menos que o igual a 2 micrómetros, antes de añadirlos a la etapa de precipitación por presión para mejorar el control del tamaño de partícula del producto precipitado.

En realizaciones alternativas, el procedimiento de precipitación con semilla se puede llevar a cabo mediante una relación de siembra en el intervalo seleccionado de cualquier valor mínimo de aproximadamente 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690, 700, 710, 720, 730, 740, 750, 760, 770, 780, 790, 800, 810, 820, 830, 840, 850, 860, 870, 880, 890, 900, 910, 920, 930, 940, 950, 960, 970, 980, 990, o 1000% a cualquier valor máximo superior de aproximadamente 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, o 2000%.

En varias formas de realización, la etapa de precipitación de hierro por presión (402) se puede realizar de manera discontinua o continua. En varias formas de realización, un reactor de precipitación por presión agitado se utiliza para mantener los sólidos semilla en suspensión durante el procedimiento de precipitación. En otra realización, por medio de un procedimiento de precipitación de operación continua, el reactor se puede construir con presas internas para dividir el recipiente en numerosos compartimientos en serie, cada compartimiento se agita individualmente. Alternativamente, cualquier número de recipientes agitados individualmente se pueden disponer en serie. Los expertos en la técnica pueden apreciar que también se contemplan otras disposiciones de reactor para obtener el procedimiento de precipitación continuo.

En varias formas de realización, la solución de sal de hierro de alimentación/suspensión de sólidos como semilla se puede calentar antes de entrar al reactor de precipitación y/o mientras que las precipitaciones está ocurriendo. El calentamiento se puede obtener en forma directa o indirecta. En algunas realizaciones, el calor se puede recuperar de la suspensión del producto de precipitación (402) y usar para calentar la próxima alimentación/ suspensión de semilla. El grado de precipitación de hierro puede ser dependiente de la temperatura utilizada durante la precipitación y la concentración de hierro y ácido libre en la suspensión de alimentación. A medida que la concentración del hierro y ácido libre disueltos aumenta, la temperatura requerida para obtener el mismo nivel precipitación también aumenta. En una forma de realización, la economía del diseño del recipiente del procedimiento convencional normalmente impone las temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C con la suspensión de alimentación/semilla que contiene en cualquier parte aproximadamente 5 g/l de hierro disuelto hasta el comienzo de la cristalización de la sal férrica. Una cantidad similar de ácido libre también se puede usar en algunas realizaciones. Estas condiciones pueden requerir presiones mayores que la presión atmosférica a aproximadamente 8,9 MPa. Otros diseños del recipiente del reactor pueden permitir mayores concentraciones de hierro y ácido libre y correspondientemente se utilizan temperaturas más altas. En general, el procedimiento de siembra es una reacción rápida. Las reacciones de precipitación proceden a la finalización relativamente rápido, en algunos casos requieren tiempos de retención times de menos que 1 hora. Las temperaturas de precipitación más altas pueden reducir el tiempo de reacción en algunas realizaciones. En varias formas de realización, el procedimiento de precipitación con semilla puede tener tiempos de retención de aproximadamente un minuto a aproximadamente seis horas. En varias formas de realización, el procedimiento de precipitación con semilla puede tener tiempos de retención de aproximadamente treinta minutos a aproximadamente una hora.

En realizaciones alternativas, el procedimiento de precipitación con semilla puede tener tiempos de retención seleccionados de un valor mínimo de aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, o 30 minutos a un tiempo máximo de aproximadamente 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, o 360 minutos.

El procedimiento de precipitación con semilla utiliza temperaturas de 100°C a 300°C. En otras realizaciones, se pueden utilizar temperaturas de aproximadamente 175°C a aproximadamente 250°C. En otras realizaciones, se pueden usar temperaturas más bajas de aproximadamente 130°C a aproximadamente 175°C, en especial si las soluciones tienen menores concentraciones de hierro. En realizaciones alternativas, el procedimiento de precipitación con semilla se puede llevar a cabo a una temperatura, o intervalo de temperatura seleccionado de cualquier valor mínimo de aproximadamente 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, o 175°C a cualquier valor máximo de aproximadamente 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, o 300°C. En varias formas de realización, las presiones asociadas con intervalos de temperatura de 175°C a 250°C son de aproximadamente 0,68 MPa a aproximadamente 4,1 MPa.

En realizaciones alternativas, el procedimiento de precipitación con semilla se puede llevar a cabo a una presión, o intervalo de presión seleccionado de cualquier valor mínimo de 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, o 2,06 MPa, a cualquier valor
 5 máximo de aproximadamente 300, 305, 310, 315, 320, 325, 330, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390, 395, 400, 405, 410, 415, 420, 425, 430, 435, 440, 445, 450, 455, 460, 465, 470, 475, 480, 485, 490, 495, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690, 700, 710, 720, 730, 740, 750, 760, 770, 780, 790, 800, 810, 820, 830, 840, 850, 860, 870, 880, 890, 900, 910, 920, 930, 940, 950, 960, 970, 980, 990, 1000, 1010, 1020, 1030, 1040, 1050, 1060, 1070, 1080, 1090, 1100, 1120, 1130, 1140,
 10 1150, 1160, 1170, 1180, 1190, 1200, 1210, 1220, 1230, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280, 1290, o 8,9 MPa.

En otras realizaciones, las temperaturas se pueden modular para controlar el tamaño y aspecto de la partícula. Por ejemplo, las temperaturas más altas generalmente producen partículas más grandes con texturas de superficie más lisas mientras que las temperaturas más bajas pueden producir de las partículas con superficies más rugosas. En algunas realizaciones, las temperaturas más bajas a una relación de siembra determinada pueden producir
 15 partículas más pequeñas que a una correspondiente temperatura superior.

En varias formas de realización, después de la etapa de precipitación por presión (402), la suspensión del producto se puede descargar del reactor en el que se puede enfriar y retornar a la presión atmosférica. El enfriamiento puede ocurrir mediante medios indirectos, inyección directa o vaporización instantánea a medida que se reduce a presión. La corriente de suspensión del producto posteriormente se puede someter a un procedimiento de separación sólido/
 20 líquido. Esto se puede lograr usando numerosas técnicas convencionales que incluyen filtración (vacío y presión), sedimentación o una combinación de ambas técnicas. En otra realización, una porción de los sólidos precipitados se puede desviar y reciclar como sólidos de semilla para la e precipitación por presión. En otra realización, los productos sólidos finales se puede desnitrificar/calcinar (403) para eliminar cualquier agua y nitratos residuales. Las temperaturas requeridas para la desnitrificación dependerán del nivel de nitratos residuales que son aceptables. Las
 25 temperaturas para desnitrificación/ calcinación generalmente pueden ser en exceso de aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 700°C. La humedad y gases de nitrato eliminados durante esta etapa (403) se pueden recuperar para reusar mediante tecnologías de condensación y depuración convencionales. En otra realización, los sólidos secos posteriormente se pueden procesar en forma convencional como material para pigmento.

Durante el procedimiento de precipitación por presión, el hierro en solución se puede hidrolizar para formar sólidos de óxido férrico. En una forma de realización, el componente ácido de las especies se puede recuperar o regenerar en solución, por ejemplo, en la forma de ácido nítrico. Después de la separación líquido/sólido, la mayor parte de esta solución se puede reciclar a la etapa de lixiviación ácida (400) a fin de producir nueva solución de nitrato férrico para la producción de pigmento adicional. En algunas realizaciones, la corriente de purgado se puede utilizar para eliminar una porción de la solución ácida regenerada. El fin de esta purga para mantener niveles aceptables de otras
 30 impurezas menores no ferrosas que se pueden solubilizar en la etapa de lixiviación ácida (400). La relación del volumen de purga al volumen de solución reciclada puede ser dependiente de las cantidades de estas impurezas en la solución. Las impurezas dependen de la fuente de material de alimentación de hierro utilizada y normalmente puede incluir elementos tales como manganeso, aluminio, calcio, magnesio, sodio, etc.

En varias formas de realización existen varios procedimientos de tratamiento potenciales disponibles para la corriente de purga de la solución de nitrato. En una forma de realización, la corriente se puede someter a un procedimiento de destilación (404) para concentrar el ácido y los nitratos metálicos solubles por la extracción de una corriente frontal de agua/nitratos débiles. Las partes inferiores de destilación posteriormente se pueden someter a un procedimiento de secado por aspersion por secado directo (405) que evapora la mayor parte del ácido nítrico y agua que deja un producto sólido de óxidos metálicos con algunos nitratos y humedad residuales. Los cabezales del
 40 secador por aspersion se pueden tratar por medio de condensación y depuradores para recuperar el ácido nítrico que posteriormente se puede reciclar a la etapa de lixiviación ácida (400) del procedimiento. En otra realización, los sólidos del procedimiento de secado por aspersion también se puede tratar eliminar los nitratos/humedad residuales por desnitrificación (401).

Alternativamente en otra realización, la corriente de purga de nitrato se puede tratar por medio de precipitación alcalina (es decir, cal) para precipitar la mayor parte de las impurezas metálicas (406). La suspensión de la precipitación se puede procesar por medio de la sólido/líquido para eliminar los sólidos precipitados que posteriormente se pueden someter a una etapa de desnitrificación (401) para eliminar nitratos y humedad residuales. La solución (filtrado) de la separación sólido/líquido se puede concentrar por medio de evaporación (407) para producir una solución de nitrato de calcio de calidad comercial que se puede comercializar. De acuerdo con la
 50 elección de álcali para la precipitación, se pueden preparar diferentes soluciones de producto final. La elección de la solución del procesamiento para la solución de purga de nitrato dependerá de numerosos parámetros específicos del proyecto. El objetivo de los tratamientos es recuperar valor para los nitratos contenidos y productos producidos que tienen valor económico.

En varias formas de realización, tanto la relación de siembra como de temperatura se pueden modificar para ajustar las características de la partícula obtenidas por precipitación. Las modificaciones de la relación de siembra y temperatura genera la producción de una amplia variedad de colores y tamaños de pigmentos. Por ejemplo, se
 60

pueden obtener tonos rojos de los rojos "tono amarillo" (partículas finas) a rojos "tono azul" (partículas más gruesas). El procedimiento de precipitación con semilla permite el control del tamaño y color de los precipitados directamente cuando se forman las partículas. En otra realización, si se requieren modificaciones adicionales, los precipitados se pueden procesar convencionalmente por posterior calcinación y/o molienda.

5 En varias formas de realización, los precipitados obtenidos por el procedimiento de precipitación con semilla tienen diámetros del tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 micrómetros hasta aproximadamente 10 micrómetros. En varias formas de realización, los precipitados obtenidos por el procedimiento de precipitación con semilla tienen diámetro de tamaño de partícula de aproximadamente 0,15 micrómetros hasta aproximadamente 2,5 micrómetros. En realizaciones alternativas, los diámetros del tamaño de partícula promedio (d_{50}) de las partículas de precipitados de óxido férrico obtenidos por el procedimiento de precipitación con semilla se seleccionan de cualquier valor mínimo de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, o 2,5 micrómetros, a cualquier valor máximo de aproximadamente 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9, 0, 9,5, o 10 micrómetros.

15 En varias formas de realización, para obtener una solución de sal de hierro disuelto, la magnetita se puede disolver en ácido nítrico. En otra realización, los sólidos de hierro tales como hematita o producto de acero decapado residuales se pueden usar con el procedimiento reivindicado. En otra realización, se pueden usar sales diferentes de los nitratos férricos, por ejemplo, también se pueden emplear sulfatos y cloruro.

20 En otra realización, la concentración de hierro disuelto en la solución de sal puede variar de aproximadamente 5 g/l hasta el comienzo de cristalización de la sal férrica. En otra realización, la concentración de hierro disuelto en la solución de sal puede variar de aproximadamente 10 g/l a aproximadamente 100 g/l. En otra realización, la concentración de hierro disuelto en la solución de sal puede variar de aproximadamente 30 g/l a aproximadamente 60 g/l. En realizaciones alternativas, la concentración de hierro disuelto se selecciona de cualquier valor mínimo de aproximadamente 5, 10, 15, 20, o 30 g/l, a cualquier valor máximo de aproximadamente 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 g/l o hasta el inicio de la cristalización.

25 En una forma de realización, la concentración del ácido libre en la solución de sal de hierro puede variar de aproximadamente 0 a aproximadamente 150 g/l. En una forma de realización, la concentración de ácido libre en la solución de sal de hierro puede variar de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 g/l. Los expertos en la técnica apreciarán que se puede usar mayor concentración de ácidos libres pero pueden requerir recipientes del reactor especializados capaces de tolerar presiones más altas. En realizaciones alternativas, la concentración de ácido libre se selecciona de cualquier valor mínimo de aproximadamente 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, o 75 g/l, a cualquier valor máximo de aproximadamente 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, o 150 g/l.

30 El material de semilla adecuado puede ser cualquier material que permite la recuperación de precipitados que tiene las características deseadas. En una forma de realización, se pueden usar pigmentos de óxido de hierro Bayferrox™ 105M o 130M (Lanxess) disponibles en el comercio. En varias formas de realización, el material de semilla se puede reciclar dentro del procedimiento y el material adquirido en forma externa por lo tanto no será requerido. Este material de semilla se desviará de la corriente de producto de la etapa de precipitación por presión (402) y se reciclará según sea requerido. La semilla reciclada se puede someter a molienda a fin de mejorar adicionalmente las características deseadas del producto precipitado. En general, la relación de semilla se refiere a la cantidad de sólidos de semilla versus la cantidad de nuevos precipitados de óxido de hierro. En varias formas de realización, este procedimiento utiliza relaciones de semilla de aproximadamente 20% a aproximadamente 2000%.

35 Esta variedad de tamaño es característica del óxido de hierro de calidad de pigmento. En varias formas de realización del procedimiento, a medida que la relación de siembra y la temperatura se ajustan, se puede calcular el tamaño de partícula del precipitado. A medida que el tamaño de partícula aumenta, el tono del color de los precipitados cambia gradualmente de un rojo de "tono amarillo" fino a un rojo de "tono azul" grueso. Un tamaño de partícula seleccionado es cualquiera que es conveniente. En algunas realizaciones el tamaño de partícula seleccionado puede ser más fino y se puede usar una relación de siembra alta, o alternativamente una temperatura más baja en el procedimiento. Si se desea tamaños de partículas más gruesas, se puede usar una relación de siembra menor, o alternativamente una temperatura más alta en el procedimiento.

40 En varias formas de realización, los precipitados de óxido férrico obtenidos del procedimiento de precipitación con semilla tienen una I^* de aproximadamente 40 a aproximadamente 60. En varias formas de realización, los precipitados de óxido férrico obtenidos del procedimiento de precipitación con semilla tienen una I^* de aproximadamente 49 a aproximadamente 55. En realizaciones alternativas los precipitados de óxido férrico pueden tener una I^* seleccionada de cualquier valor mínimo de aproximadamente 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 o 50, a cualquier valor máximo de aproximadamente 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 o 60. En varias formas de realización, los precipitados de óxido férrico obtenidos del procedimiento de precipitación con semilla tienen un a^* de aproximadamente 10 a aproximadamente 40. En varias formas de realización, los precipitados de óxido férrico obtenidos del procedimiento de precipitación con semilla tienen un a^* de aproximadamente 19 a aproximadamente 33. En realizaciones alternativas los precipitados de óxido férrico pueden tener un a^* seleccionado de cualquier valor

mínimo de aproximadamente 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20,21, 22, 23, 24 o 25 a cualquier valor máximo de aproximadamente 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 o 40. En varias realizaciones, los precipitados de óxido férrico obtenidos del procedimiento de precipitación con semilla tienen un b* de aproximadamente 5 a aproximadamente 35. En varias formas de realización, los precipitados de óxido férrico obtenidos del procedimiento de precipitación con semilla tienen un b* de aproximadamente 12 a aproximadamente 28. En realizaciones alternativas, los precipitados de óxido férrico pueden tener un b* seleccionado de cualquier valor mínimo de aproximadamente 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 a cualquier valor máximo de aproximadamente 20, 21,22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 o 35,40

Ejemplos

10 El polvo metalúrgico usado en las siguientes pruebas se produjo como el resultado de una operación de fabricación de acero y fue polvo de EAF. El polvo de EAF fue provisto para varias pruebas

Ejemplo 1 – Pruebas de lixiviación de ácido nítrico por presión del polvo metalúrgico

15 Estos ejemplos demuestran la factibilidad de precipitación de óxido férrico y solubilización de otros metales de una suspensión de polvo metalúrgico y ácido nítrico. El procesamiento se realiza en un recipiente presurizado con la aplicación de calor con condiciones seleccionadas para obtener buena separación de sólidos de óxido férrico. Las temperaturas de lixiviación y los niveles de ácido libre en las pruebas variaron a fin de explorar los resultados en diferentes condiciones. Estas pruebas utilizaron muestras de polvo de EAF con los siguientes componentes, determinado por análisis elemental.

Tabla 1

Componente	Por ciento en peso (%)
Hierro	26,0
Cinc	27,0
Plomo	1,4
Cadmio	0,081
Manganeso	3,4
Cromo	0,25

20 Una cantidad (240 g) de polvo de EAF se redujo a pulpa con 400 ml de agua desionizada y se mezcló con un mezclador mecánico en un recipiente reactor. El recipiente reactor fue un reactor a presión Parr (Parr Instrument Co., Moline, JL) con agitación. Mientras se mezcla, se añadió lentamente 69% de ácido nítrico (durante un período de 30 minutos) a la mezcla. El ácido se añadió para producir una relación de adición de ácido total de 1175 g de 25 69% de ácido por kg de polvo seco. La suspensión se dejó mezclar durante 60 minutos desde el momento de la última adición de ácido. Al fin del tiempo de mezcla, se extrajo una muestra de pulpa de 25 ml del recipiente y se filtró. La solución de muestra (filtrado) se recolectó y remitió para análisis. El residuo de la torta de filtro de la muestra se lavó con agua desionizada, se secó y lavó. Una porción de la torta de filtro se analizó para determinar la composición.

30 Se añadió una cantidad adicional de 69% de ácido nítrico a la suspensión de polvo premezclado antes de introducir la suspensión en el recipiente reactor. El material del recipiente reactor se mezcló durante 30 minutos adicionales, y posteriormente el recipiente del autoclave se selló.

35 El material del recipiente del autoclave se calentó a 180-220°C durante 3 horas, por medio de calentamiento del recipiente externo. La presión del recipiente se controló de modo que el recipiente se descargó si la presión se aproximó a 3,4 MPa. Las muestras cinéticas, es decir, muestras intermedias, del material de autoclave se tomaron a 1 hora y a 2 horas desde el momento en que el material alcanzó temperatura. Las muestras de pulpa cinética se filtraron y se recolectaron muestras de la solución de lixiviación por presión (filtrado) y se analizaron. Las muestras de residuo de la torta de filtración se lavaron con agua desionizada, se secaron, pesaron y analizaron.

40 Al final de las 3 horas, el autoclave se enfrió y la presión se redujo. El filtrado se recolectó y analizó. El residuo de la torta de filtración se lavó por desplazamiento 3 veces con agua fresca. Las soluciones de lavado se combinaron y analizaron. El residuo de la torta de filtración lavada se secó, pesó y analizó.

La lixiviación inicial (a presión atmosférica) y las condiciones de lixiviación ácida por presión se sintetizan a continuación:

ES 2 384 759 T3

Mezcla inicial		Añadido a la mezcla inicial para la lixiviación ácida por presión	
Peso de alimentación (g)	240	Agua desionizada (g)	200
Agua desionizada (g)	400	69% ácido nítrico (g)	variado
69% ácido nítrico (g)	282	Densidad de la pulpa (% de sólidos p/p)	15-20
Tiempo (min.)	60	Temperatura (°C)	180-220
Densidad de la pulpa (% de sólidos p/p)	26,0	Tiempo (a temperatura) (min)	180

La Tabla 2 proporciona las condiciones operativas clave para las pruebas de lixiviación en autoclave. En el momento en que el reactor aumentó de temperatura, la presión del reactor generalmente varió entre 2,4 MPa y 3,4 MPa cuando el reactor estaba en aproximadamente 220°C y mayor que 0,69 MPa cuando se realizó la lixiviación a 180°C. La Tabla 3 proporciona resultados del análisis de las muestras tomadas durante y en la finalización del procedimiento de lixiviación.

5

Tabla 2

Prueba No.	PREMEZCLA			PAL				
	69% DE ácido nítrico (kg/talimnación)	Densidad de pulpa (% de sólidos)	Tiempo de lixiviación (h)	69% DE ácido nítrico (kg/talimnación)	Densidad de la pulpa (% de sólidos)	Temp °C	Oxígeno sobre psi	Tiempo de lixiviación (h)
PAL 1	1175	26	1	467	19,4	220	0	3
PAL 2	1175	26	1	467	19,4	180	0	3
PAL 3	1175	26	1	700	18,6	220	0	3
PAL 4	1175	26	1	933	17,8	220	0	3
PAL 5	1175	26	1	933	17,8	220	50	3
PAL 6	1175	26	1	1050	17,5	220	0	3
PAL 7	1175	26	1	1050	17,5	220	0	3

Nota: PAL 7 es una repetición de PAL 5 con una molienda más fina

Resultados de ensayo TABLA 3

Prueba No.	Tiempo de retención (h)	Ensayos de filtrado (g/L)						Ácido libre (g/L)	Análisis (%)						Disolución (%)					
		Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn		Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
PAL 1	Premezcla	4	0.0130	0.37	45	5.60	0.1	14.0	98.5	1.5	0.7	87.3	98.6	93.3
	1	220	8.7	440	7600	3500	57700	17	0.0030	0.50	58	0.99	0.0	3.7	99.0	0.4	0.2	93.3	98.9	95.7
	2	220	1.6	86	8300	3500	61000	13	0.0021	0.40	50	0.54	0.0	2.5	98.9	0.5	0.3	92.3	98.7	95.4
PAL 4	3	240	3.3	230	8500	3600	63100	13	0.0023	0.6	58	0.61	0.0	2.6	99.1	8.0	1.9	96.1	98.8	98.5
	1	220	46	1100	8400	3800	69000	44	0.0016	0.41	45	0.26	0.036	0.83	99.8	1.4	0.4	98.8	99.2	99.8
	2	210	6.9	260	8500	3500	68000	36	0.0005	0.48	56	0.10	0.027	0.16	99.7	1.1	0.8	99.3	99.0	99.7
PAL 3	3	220	6.4	500	9100	3700	72000	40	0.0005	0.58	57	0.06	0.032	0.20	98.8	8.6	3.2	96.8	98.4	98.3
	1	200	47	1900	7900	3300	64000	62	0.0022	0.44	50	0.23	0.05	0.98	99.0	4.6	1.2	98.4	98.4	98.8
	2	210	24	700	8000	3300	62000	62	0.0020	0.47	53	0.12	0.05	0.70	98.8	5.5	3.0	98.3	98.3	98.7
PAL 6	3	220	33	1800	8600	3500	67000	63	0.0025	0.56	56	0.14	0.06	0.84	99.5	15.9	4.6	98.3	99.1	99.4
	1	217	70	2690	8770	3470	71000	100	0.0001	0.35	53	0.14	0.029	0.42	99.5	7.8	2.4	99.0	99.1	99.9
	2	228	44	1540	9420	3660	75300	105	0.0001	0.45	55	0.08	0.013	0.06	99.5	16.9	15.2	99.0	99.1	99.8
PAL 5	3	210	85	3930	8460	3310	67900	91	0.0001	0.44	54	0.09	0.020	0.11	99.2	21.3	3.2	98.9	98.4	99.5
	2	220	91	1560	9020	3500	73700	80	0.002	0.37	52	0.11	0.030	0.43	99.2	17.3	3.5	99.7	98.4	99.9
	2.5	221	57	640	8950	3500	72500	77	0.002	0.37	54	0.03	0.013	0.06	99.9	12.2	3.5	98.7	98.2	99.0
PAL 2	3	221	72	1840	8760	3460	71600	77	0.002	0.49	48	0.11	0.050	0.67	93.7	23.3	11.6	23.4	97.3	77.6
	Premezcla	330	210	10000	2900	5700	84000	...	0.0120	0.37	41	5.10	0.085	13.0	96.1	42.2	8.2	48.8	98.2	80.3
	1	200	250	4700	4200	3500	55000	55	0.0057	0.28	43	3.60	0.053	11.0	96.8	42.6	4.4	60.2	98.7	83.5
PAL 7	2	220	290	2900	5900	4000	64000	43	0.0054	0.29	47	2.90	0.040	9.4	97.5	41.1	3.6	81.3	98.5	90.0
	3	230	290	2400	8000	3900	69000	23	0.0046	0.32	51	1.40	0.045	5.9	93.1	24.0	11.7	20.2	97.0	74.7
	Premezcla	0.013	0.36	41	5.2	0.078	14	93.1	16.8	3.3	99.1	98.3	99.7
PAL 7	1	200	87	1700	8000	3100	64000	75	0.0018	0.47	54	0.077	0.024	0.22	99.2	15.0	2.3	99.7	99.4	100.0
	2	190	76	1200	7700	3000	61000	70	0.0005	0.5	58	0.023	0.021	0.034	99.8	11.7	1.8	99.7	99.4	100.0
	3	170	60	880	7400	3000	64000	80	0.0005	0.55	59	0.024	0.021	0.04	99.8	11.7	1.8	99.7	99.4	100.0

Sumario de resultados para PAL1-PAL7

5 Parece que, generalmente, el aumento de temperatura y el aumento de los niveles de ácido libre producen la disolución más completa del contenido de ferrita de polvo de EAF y, en consecuencia, reducen los niveles de impureza sólidas residuales. La Tabla 4 sintetiza los resultados de TCLP (Procedimiento de Lixiviación para la Característica de Toxicidad) para las muestras de PAL1 y PAL 4, y también contiene los límites de EPA para excluir de la lista un material producido de un residuo peligroso

Tabla 4

	As (mg/l)	Ba (mg/l)	Cr (mg/l)	Hg (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)
Límite de EPA (exclusión de la lista)	0,5	7,6	0,33	0,001	1,0	0,15
PAL 1	<0,05	0,10	0,10	<0,001	<0,02	0,02
PAL4	<0,05	0,17	<0,02	<0,001	0,04	0,10

Estos resultados demuestran que la atracción de los metales no ferrosos excepto por cromo fue muy alto, y generalmente alcanzó niveles de 99+. El producto de hierro final generalmente incluyó el contenido de cromo del polvo inicial. Sin embargo, el uso de niveles de ácido más altos generalmente produjo mayor eliminación de los metales no ferrosos, y un correspondiente nivel de impureza menor. Un contenido de hierro que se aproxima a 60% indica que el hierro estaba presente en la forma de hematita cristalina con una cantidad (10-15% en peso) de productos insolubles en polvo (silicatos). La recuperación de hierro fue mayor que 95 por ciento en peso. Los niveles de cinc, manganeso y plomo disminuyeron con cantidades crecientes de ácido libre. La extracción de los metales no ferrosos en la solución generalmente pareció completos después de aproximadamente 2 a 2,5 horas.

Ejemplo 2 — Resultados de lixiviación presurizada con segundo montaje experimental

Estos ejemplos demuestran la factibilidad de precipitación del óxido férrico y solubilización de otros metales a partir de una suspensión de polvo metalúrgico y ácido nítrico. El procesamiento se realiza en un recipiente presurizado con la aplicación de calor en condiciones seleccionadas para obtener una buena separación de los sólidos de óxido férrico. Las temperaturas de lixiviación y los niveles de ácido libre en las pruebas variaron a fin de explorar los resultados en condiciones diferentes. Estas pruebas se realizaron de modo similar a las del ejemplo 1 usando un montaje de la prueba alternativo. Estas pruebas utilizaron muestras de polvo de EAF con los siguientes componentes, determinado por un análisis elemental.

20

TABLA 5

Componente	Por ciento en peso (%)
Hierro	22,0
Cinc	23,7
Plomo	2,1
Cadmio	0,073
Manganeso	2,87
Cromo	0,20

25

Una cantidad de polvo de EAF (310 g de peso húmedo/249 g peso seco) se redujo a pulpa mediante un mezclado de 30 minutos con 748 g de 44,2 por ciento en peso de ácido nítrico para dar un peso de suspensión de 997 g con 25 por ciento en peso de sólidos. Este mezclado inicial se realizó antes del calentamiento. Estas pruebas también se realizaron en un reactor presurizado a una temperatura de 220 grados C durante 120 minutos. La presión máxima para estos experimentos fue 4,2 MPa sin purga. Como se muestra en la Tabla 6, esta prueba demuestra nuevamente la capacidad del procedimiento de la lixiviación presurizada para obtener purezas de óxido férrico por debajo de los límites de EPA de modo que los materiales ya no son residuos peligrosos.

TABLA 6	As (mg/l)	Ba (mg/l)	Cr (mg/l)	Hg (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)
Límite de EPA (exclusión de la lista)	0,5	7,6	0,33	0,001	1,0	0,15
2868-12	<0,03	1,6	0,01	<0,0001	0,006	<0,073

Ejemplo 3- Lixiviación secundaria del residuo de ensayo

Los productos de una primera lixiviación presurizada se sometieron a una segunda lixiviación presurizada para demostrar reducciones adicionales en los niveles contaminantes. Una de estas pruebas se realizó con los productos del Ejemplo 1 y una segunda prueba se realizó con los productos del Ejemplo 2.

- 5 Una muestra de 35 g en peso seco de residuo de la torta de filtración producido a partir de un procedimiento de lixiviación único (el residuo es de PAL6 del Ejemplo 1), se volvió a reducir a pulpa con 706 g de agua desionizada y 40 g de 59 por ciento en peso de solución fresca de ácido nítrico y re-lixivió. Se añadió ácido nítrico al residuo antes de la introducción de la mezcla en el reactor. La suspensión de lixiviación fue aproximadamente 20% de sólidos. Un reactor de presión de Parr agitado se utilizó con una presión vapor de aproximadamente 2,15 MPa. Las pruebas de lixiviación por presión de "segunda etapa" se realizaron de una manera similar a las pruebas de lixiviación de primera etapa. Generalmente, la segunda etapa de lixiviación pudo reducir adicionalmente los niveles de impureza en el producto residual de hierro de una lixiviación de etapa única. La Tabla 7 proporciona los resultados de la lixiviación secundaria.

Tabla 7

Prueba	°C	Ácido libre	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Cd (%)	Mn (%)	Cr (%)
1ra Lixiviación (PAL 6)	220	91	54	0,11	0,021	0,001	0,088	0,44
2da Lixiviación (PAL 6)	220	37	59	0,03	<0,02	<0,0005	0,067	0,53

- 15 Una segunda prueba de lixiviación de dos etapas también se realizó sobre la base del producto del procedimiento de lixiviación presurizada que se describe en el Ejemplo 2 con la cantidad de ácido nítrico que se describió a continuación. El residuo inicial se preparó por la adición de 300 g de torta de filtración de polvo lavado con agua (240 g de sólidos de peso seco) a 720 g de 27% de ácido nítrico. La suspensión se dejó mezclar durante 20 minutos antes de añadir a un reactor de presión Parr. La temperatura del reactor se elevó posteriormente a 220 grados C y se mantuvo durante 3 horas a temperatura. La etapa de lixiviación por presión produjo un nivel de ácido nítrico residual final bajo de 15 g/l que produjo la disolución del polvo incompleta. En la segunda prueba de lixiviación presurizada, 80 g de residuo seco de esta primera prueba se combinó con 320 g de 20% de ácido nítrico y reaccionó en un autoclave durante 1,5 horas a 220°C (2868-8). El residuo final tuvo bajos niveles de impureza residuales bajo, presentada en la Tabla 8.

Tabla 8

Prueba	°C	Ácido libre (g/l)	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Cd (%)	Mn (%)	Cr (%)
1ra Lixiviación	220	15	42	9,9	0,102	0,009	3,7	0,36
2da Lixiviación	220	82	56	0,10	0,008	N/A	0,08	N/A

- 30 La segunda lixiviación es capaz aumentar significativamente la pureza del óxido férrico con respecto a los metales no ferrosos excepto para el cromo. Esto es válido incluso si la primera lixiviación se realizó en condiciones de niveles de ácido libre más bajos (disolución incompleta).

Ejemplo 4 — Pruebas de prelixiviación

Este experimento demuestra que la realización de una primera etapa de lixiviación a presiones atmosféricas puede reducir efectivamente niveles de impureza antes de la realización del procesamiento posterior.

- 35 El pH de la suspensión se puede controlar para ajustar la pureza del producto de esta lixiviación atmosférica. La prueba se realizó con una suspensión con aproximadamente 30% en peso de sólidos. Una cantidad de 240 g de sólidos se combinó con 400 g de agua. Posteriormente, se añadió 69 por ciento en peso de ácido nítrico para obtener el pH de ensayo deseado. Las condiciones de ensayo para cuatro corridas se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9

Prueba No.	pH	Densidad de la pulpa % de sólidos	Tiempo de lixiviación (min)	Temp (°C)	69% de nítrico (kg/t alimentación)
NL-3	1,5-2,0	~30	240	25	572
NL-2	1,0-1,5	~30	240	25	664
NL-4	0,5-1,0	~30	240	25	725
NL-5	1,0-1,5	~30	240	80	704
A indica alimentación añadida a la solución ácida.					

El residuo sólido de la prueba se analizó posteriormente. Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10

Prueba No	Tiempo de retención(h)	Ensayos de solución (mg/l)						Ensayos de residuo (%)						Disolución (%)					
		Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
NL-3	0	331	0,735	1,4	940	3760	69000	0,0253	0,34	35	4,7	0,806	19	81,1	0,1	0,0	6,2	60,5	54,4
	1	330	1,29	11	1100	3910	71000	0,0235	0,36	36	4,8	0,742	18	83,9	0,1	0,0	7,8	66,2	59,4
	2	339	3,5	37	1200	4300	75000	0,0180	0,38	37	5,1	0,496	17	88,3	0,4	0,0	8,7	77,7	64,0
	3	357	0,417	1,5	1200	4160	73000	0,0181	0,37	37	4,9	0,637	16	87,7	0,0	0,0	8,1	70,2	62,2
NL-2	4	332	0,55	2,9	1200	4070	77000	0,0201	0,40	40	5,2	0,637	18	85,6	0,1	0,0	7,7	69,8	60,7
	0	320	12	310	1100	4400	72000	0,0200	0,38	38	4,9	0,61	16	86,0	1,2	0,3	8,0	73,5	63,4
	1	330	15	420	1300	4900	79000	0,0150	0,40	40	5,1	0,48	15	90,7	1,6	0,5	10,1	81,8	69,9
	2	310	28	1100	1300	4300	66000	0,0130	0,38	39	5,2	0,30	15	91,6	3,3	1,3	10,3	86,8	66,9
NL4	3	310	32	1000	1300	4800	75000	0,0140	0,39	40	3,5	0,28	15	92,5	4,4	1,4	11,7	90,6	73,7
	4	330	22	460	1400	4700	76000	0,0160	0,42	41	5,1	0,40	15	91,5	2,7	0,6	12,6	86,0	72,7
	0	320	39	1500	1300	4800	74000	0,0199	0,39	39	5,1	0,43	16	86,3	3,7	1,5	9,1	81,5	64,4
	1	290	61	3700	1300	4800	72000	0,0144	0,40	40	5,5	0,29	16	90,7	7,0	4,3	10,3	88,8	68,6
NL-5	2	340	81	4500	1600	5200	81000	0,0132	0,39	41	5,5	0,23	15	92,5	9,1	5,0	12,2	91,7	72,1
	3	330	120	6400	1700	5300	82000	0,0130	0,39	41	5,5	0,20	15,	92,5	12,9	7,1	13,1	92,7	72,7
	4	320	130	6900	1800	4900	78000	0,0128	0,34	43	5,9	0,18	16	92,2	15,3	7,1	12,6	93,0	69,8
	0	277	2,19	21	1100	3680	58000	0,0160	0,38	35	4,9	0,43	15	89,9	0,3	0,0	10,3	81,5	66,5
	1	304	1,23	33	1300	3770	63000	0,0140	0,38	36	5,0	0,44	15	90,8	0,1	0,0	10,5	79,5	65,5
	2	301	116	620	2000	5000	74000	0,0140	0,40	38	5,2	0,12	13	92,2	13,8	8,3	17,5	93,8	75,9
	3	324	14,1	230	1800	4930	78000	0,0130	0,42	37	4,8	0,25	13	92,0	1,5	0,3	14,8	90,1	73,5
	4	344	29,2	200	2200	5430	86000	0,0110	0,40	38	4,7	0,17	12	92,9	2,9	0,2	16,3	93,0	74,9

Estos resultados muestran que el pH se puede ajustar para disolver cantidades significativas de metales no ferrosos mientras que deja la mayor parte del hierro en los sólidos. En consecuencia, se puede usar un sólido más purificado en la lixiviación presurizada resultante.

Ejemplo 5 — Datos de XRF (cristalinidad)

5 Este ejemplo presenta datos de rayos x que muestran que el Fe_2O_3 está en forma de hematita cristalina.

Con referencia a las Fig. 4 y 5, los datos de difracción de rayos x se muestran para las muestras Pal 6 y 2868-12 de los ejemplos anteriores. Los datos de difracción de rayos x se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 que usa radiación Co. Los componentes cristalinos mayores de estos difractogramas es hematita Fe_2O_3 . Para la comparación, se muestra un difractograma de rayos x se muestra en la Fig. 6 para el material antes de realizar la lixiviación. Este material demuestra una mayor parte de la fase de cincita (ZnO) y las fases menores de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4), pirita (FeS_2) y pirrotita $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ así como trazas de otras formas cristalinas.

Los siguientes ejemplos se refieren al procedimiento modificado.

Ejemplo 6 – Pruebas discontinuas para el procedimiento con siembra

15 La solución de sal para las pruebas se preparó por el mezclado de sales de nitrato férrico de calidad reactivo con agua desionizada para obtener la concentración de hierro disuelto deseada inicial. En otra realización, los sólidos de hierro se solubilizan en ácido nítrico o sulfúrico. Se añadió una solución de ácido nítrico 69% para producir un nivel de ácido libre residual que puede ser indicativa de una solución producida por una reacción entre ácido nítrico y un sólido de hierro tal como magnetita. Se realizó la siguiente serie de pruebas utilizando varias condiciones de reacción. Algunos parámetros experimentales que se examinaron incluyen: concentración de hierro, concentración de ácido libre, relación de semilla (relación de hierro en los sólidos de semilla a hierro disuelto en la solución de sal inicial), temperatura y tiempo de reacción.

20 Un recipiente reactor por presión calentado de Parr de 2 litros se usó para todas las pruebas. El recipiente se equipó con un mezclador mecánico para agitación. Para cada prueba, se añadieron aproximadamente 1000 ml de solución de alimentación al reactor junto con la cantidad deseada de sólidos de semilla. Se usó material de pigmento de óxido de hierro Bayferrox™ 105M (Lanxess) como la semilla para las pruebas. El reactor se sella y calienta a una temperatura blanco con una presión asociada. Por ejemplo, a 50 g/l de hierro inicial en solución, se pueden usar temperaturas y presiones de aproximadamente 1,06 MPa a 175°C hasta aproximadamente 3,44 MPa a 240°C. Después de la terminación del tiempo de reacción, el reactor se enfrió y se redujo la presión. La suspensión se filtró y el filtrado se recolectó y analizó. Se pueden usar muchas técnicas de separación sólido/líquido convencionales en esta etapa, por ejemplo, sedimentación, filtración, centrifugación, etc. El residuo de la torta de filtración se lavó por desplazamiento con agua corriente y las soluciones de lavado se combinaron y analizaron. El residuo de la torta de filtración lavado se secó, pesó y analizó.

25 Se realizaron varias pruebas para analizar los sólidos precipitados, tales como una determinación de metal por ICP y el análisis de tamaño usando un analizador Micromeretics SediGraph™ 5100. Los diámetros de partícula se indican como d_{50} que es el tamaño del 50% de los sólidos que son más finos. Los resultados de estos análisis se sintetizan en la Tabla 11. Además, los sólidos se analizan para determinar las propiedades de color usando un sistema CIELAB. Los datos de color, sintetizados en la Tabla 12 y también mostrados en la figura 8, se obtuvieron usando un Datacolor Spectragraph™ SF450.

Tabla 11. Se muestran las diversas condiciones operativas usadas para las pruebas de precipitación con semilla

Prueba	Temp (°C)	Relación de semilla (%)	Concentración de hierro inicial(g/l)	Ácido libre inicial(g/l)	Tiempo de reacción (hr)
PPT 22	200	50	49,8	32	1
PPT 27	240	100	49,8	32	1
PPT 23	200	100	49,8	32	1
PPT 1	175	200	49,8	32	1
PPT 7	175	200	49,8	32	1
PPT 8	175	300	49,8	32	1
PPT 18	175	400	49,8	32	0,5
PPT 20	225	300	49,8	32	1

40

Tabla 12. Un resumen de los análisis de color en comparación con el tamaño de los precipitados obtenidos de las diversas pruebas se sintetiza en la tabla 11.

Prueba	L*	a*	b*	d50
PPT 22	52,69	25	16,91	1,34
PPT 27	50,45	28,01	20,7	0,63
PPT 23	52,28	27,7	21,23	0,46
PPT 1	52,48	27,83	22,23	0,44
PPT 7	52,68	28,4	23,04	0,46
PPT8	52,47	28,88	24,23	0,38
PPT 18	51,7	29,13	24,98	0,37
PPT 20	51,25	29,3	25,02	0,39
Bayferrox™ 105M	53,15	29,05	24,01	0,60
Bayferrox™ 130M	50,67	25,97	16,46	0,70

- 5 Para medir los parámetros L*a*b* de los precipitados de la prueba, se usaron molinos vibradores EE. UU Stoneware con aproximadamente 500 g de medio de zirconio. Una mezcla de 2,5 g de pigmento y 25 g de pintura blanca "base 2" se dejó girar durante 1 hora. La mezcla se pipeteó en una tabla de opacidad Leneta, donde la mezcla de pigmentos se esparció con una rodillo de acero inoxidable #52. Una vez que la mezcla de pigmentos en capas se secó, se analizó usando una máquina Datacolor™ 450. Los resultados DataColor™ mostrado en la tabla 12 son los parámetros L* a* b* reales del color precipitado.
- 10 Los pigmentos de óxido de hierro sintético se producen comercialmente en una variedad de tonos de color de los pigmentos rojos de "tono amarillo" a pigmentos rojos de "tono azul". Los datos del análisis para Bayferrox™ 105M y 130M (Lanxess) se han incluido en las Tablas 11 y 12 para fines de referencia. Estos pigmentos son dos de los más comúnmente usados productos de óxido de hierro sintéticos disponibles en la presente. Las muestras PPT mostradas en la Tabla 12 tienen parámetros de color que se incluyen en el mismo intervalo general que Bayferrox™ 105M y 130M.
- 15 Las muestras para el análisis del tamaño de partícula se prepararon usando aproximadamente 2,5 gramos de sólidos de pigmento añadidos a 80 ml de 50% de glicerina. El pigmento y la glicerina posteriormente se dejaron mezclar en un vaso de precipitado usando un agitador magnético. Después de 5-10 minutos la mezcla se sometió a sonicación con 20% de potencia a una amplitud de 40. Una vez que los aglomerados se rompieron se añadió la mezcla de pigmento/ glicerina a la cámara de mezcla del analizador Sedigraph 5100™ .
- 20 Las pruebas, sintetizadas en las Tablas 11 y 12, demuestran la capacidad de controlar el tamaño de partícula y precipitar características de color por la variación de la relación de siembra. La reducción de la relación de siembra de 300 a 400% hacia abajo a 50% aumentó el tamaño de partículas del precipitado (d50) de 0,37 micrómetros a mayor que 1,34 micrómetros. Este rango de tamaño es característico de los materiales de óxido de hierro sintético de calidad de pigmento que son producidos convencionalmente por un procedimiento de Penniman-style. El uso de temperatura de precipitación más alta también se identificó como un procedimiento para aumentar adicionalmente el tamaño de partícula.
- 25 A medida que la relación de siembra se reduce y el tamaño de partícula aumenta, el tono de color de los precipitados cambia gradualmente de rojo "tono amarillo" (PPT 18 y PPT 20) a un rojo "tono azul" (PPT 22). El cambio de color se puede ver en la Tabla 12 como el cambio de los parámetros "a" y "b" de los valores similares a Bayferrox™ M 105M a altas relaciones de semilla (PPT 18 y PPT 20) a los similares a Bayferrox™ M 130M a relaciones de semilla bajas (PPT 22). Esta capacidad de producir una variedad de tonos de calidad pigmento permite que el procedimiento sea una alternativa viable a las técnicas más convencionales.
- 30 Se realizó una serie de pruebas adicionales para determinar el impacto de los parámetros del procedimiento sobre la precipitación de sólidos de óxido de hierro a temperaturas/presiones elevadas. Algunos parámetros del procedimiento que se examinaron incluyeron temperatura de precipitación, concentración de hierro y ácido nítrico libre en las soluciones de alimentación de la precipitación y el tiempo de reacción. Los resultados de estas pruebas se sintetizan en las Tablas 13 a 16. El equipo y los procedimientos para estas pruebas fueron idénticos a los descriptos para las pruebas cuyos resultados se sintetizan en la Tabla 11.
- 35

Tabla 13. Efecto de la temperatura sobre la precipitación del hierro de la solución.

Prueba	Temp (°C)	Relación de semilla (%)	Concentración inicial de hierro (g/l)	Ácido libre inicial (g/l)	Tiempo de reacción(hr)	Concentración de hierro de la solución (%)
PPT 4	150	300	49,8	32	1	40,8
PPT 5	175	300	49,8	32	1	63,1
PPT 6	200	300	49,8	32	1	75,5
PPT 20	225	300	49,8	32	1	87,5

Tabla 14. Efecto de la concentración de hierro de la solución sobre la precipitación de hierro de la solución.

Prueba	Temp (°C)	Relación de semilla (%)	Fe inicial (g/l)	FA inicial (g/l)	Tiempo (hr)	Precipitación de Fe de la solución (%)
PPT 11	175	300	38	32	1	70,3
PPT 10	175	300	49,8	32	1	61,6
PPT 12	175	300	54,8	33	1	57,7

5 Tabla 15. Efecto de la concentración de ácido libre de la solución sobre la precipitación de hierro de la solución.

Prueba	Temp (°C)	Relación de semilla (%)	Fe inicial (g/l)	FA inicial (g/l)	Tiempo (hr)	Precipitación de Fe de la solución (%)
PPT 10	175	300	49,8	33	1	61,6
PPT 13	175	300	46,0	61	1	55,9

Tabla 16. Efecto del tiempo de reacción sobre la precipitación de o hierro de la solución.

Prueba	Temp (°C)	Relación de semilla (%)	Fe inicial (g/l)	FA inicial (g/l)	Tiempo (hr)	Precipitación de Fe de la solución (%)
PPT 4	150	300	49,8	32	1	40,8
PPT 14	150	300	49,8	32	0,5	33,9
PPT 5	175	300	49,8	32	1	63,1
PPT 15	175	300	49,8	32	0,5	55,6
PPT 6	200	300	49,8	32	1	75,5
PPT 16	200	300	49,8	32	0,5	72,1

10 Los análisis de color CIELAB también demuestran que la intensidad de color (parámetro "I") es similar a la de los estándares Bayferrox™ M 105M/130M. La intensidad de color está afectada por la distribución de tamaño de los materiales de pigmento. La presencia de una amplia distribución con cantidades más grandes de partículas finas produce colores de fuerza de color peor (parámetro de intensidad "I" reducida). La siguiente Tabla 17 muestra los factores de la pendiente de las distribuciones de tamaño de partícula para las muestras precipitadas por presión versus las de los estándares Bayferrox™ M 105M/130M. Los factores de la pendiente de distribución se calcularon como $1/(d_{80}-d_{50})$. Los diámetros de la partícula indicados como d_{80} son el tamaño en que 80% de los sólidos son los más finos. Una pendiente más abrupta (valor mayor de $1/(d_{80}-d_{50})$) indica una distribución de tamaño más estrecha y en consecuencia menos finos. Las muestras precipitadas por presión tienen valores de pendiente e intensidades de color (parámetro "I") típicas (o mejores) que la variedad de pigmentos de óxido de hierro sintéticos representados por

15

los estándares Bayferrox™ 105M/130M.

Tabla 17. Pendiente de las curvas de distribución de tamaño de óxido de hierro precipitado.

Prueba	Pendiente 1/(d80-d50)
PAL22	0,66
PAL27	1,24
PAL23	2,60
PAL1	2,30
PAL7	2,86
PAL8	3,75
PAL18	3,79
PAL20	3,75
Bayer 105	2,79
Bayer 130	0,78

5 Los datos sintetizados en las Tablas 13 a 17 proporcionan las siguientes perspectivas en las reacciones de precipitación por presión elevada. El aumento de la temperatura de precipitación desplaza el punto de equilibrio para las reacciones de precipitación de hierro y mejora la recuperación de hierro de la solución en los sólidos de óxido de hierro. El aumento de los niveles de hierro disuelto y ácido nítrico libre en solución desplaza el equilibrio de las reacciones de precipitación en la dirección opuesta y en consecuencia producen reducciones de la recuperación de hierro en los sólidos precipitados. El impacto de los cambios de concentración de la solución es mayor para los niveles de hierro disuelto debido al hecho de que cada mol de hierro disuelto genera 3 moles de ácido nítrico libre cuando el hierro está precipitado.

10 A temperaturas de precipitación más bajas (150-175°C) existe un notable aumento en la recuperación de la precipitación de hierro cuando el tiempo de reacción aumenta de 0,5 a 1,0 horas. A medida que la temperatura de precipitación aumenta (200°C) la cinética de la reacción aumenta hasta el punto en que las reacciones de precipitación están esencialmente completas después de 0,5 horas. Aumentos adicionales de la temperatura deben permitir reducciones adicionales del tiempo de reacción.

Ejemplo 7 Ciclo continuo simulado para el procedimiento con siembra

20 Se realizaron pruebas continuas simuladas o experimentos de ciclo cerrado. La solución de lixiviación para estas pruebas se preparó por la disolución de un concentrado de magnetita (Iron Ore Company de Canadá) en 25% de solución de ácido nítrico. La solución resultante posteriormente se diluyó con agua destilada para producir una solución final que tiene un contenido de hierro disuelto de 42-45 g/l. La solución diluida resultante contenía aproximadamente 45 g/l de ácido nítrico libre.

25 Las pruebas de ciclo cerrado se usaron para simular un procedimiento continuo por medio del uso de una serie de reacciones discontinuas. El mismo aparato descrito anteriormente para las pruebas discontinuas se usó para el trabajo de ciclo cerrado. Para la prueba inicial de cada ciclo, se usó Bayferrox™ M 105M (Lanxess) como el material de semilla inicial. Después de terminar la primera precipitación, se extraen los sólidos precipitados. En este momento una porción de estos sólidos se separa posteriormente y se usa como el material de semilla para la segunda precipitación en la serie. Este procedimiento se repite varias veces con la misma relación de siembra mantenida a lo largo de la serie de pruebas. El número total de pruebas en el ciclo se selecciona para asegurar que los sólidos del pigmento precipitado de la prueba final son representativos de los que se puede esperar de un procedimiento de operación continua. Solo los sólidos de cada prueba se reciclan a la próxima prueba de la serie. Los filtrados de la prueba se analizan y posteriormente se descartan.

30 Después de varias repeticiones (normalmente 5-10), los sólidos de Bayferrox™ M 105M (Lanxess) originales usados como semilla en la primera precipitación se eliminan esencialmente del sistema y se reemplazan con nuevo producto precipitado. Cuanto mayor relación de semilla se usa, más repeticiones se requieren en la series a fin de eliminar efectivamente el material de semilla original. Los productos de cada prueba (sólidos/ líquidos) se analizaron de acuerdo con los mismos procedimientos que se aplicaron en los procedimientos de prueba discontinua. Estos resultados se muestran en las Tablas 18 y 19.

Tabla 18. Sumario de resultados continuos

Prueba	Temp (°C)	Semilla (%)	Fe inicial (g/l)	FA inicial (g/l)	Repeticiones en serie de pruebas
Ciclo cerrado 1	200	200	42	45	5
Ciclo cerrado 2	200	80	42	45	5
Ciclo cerrado 3	200	350	45	45	8

Tabla 19. Un sumario de los análisis de color y tamaño de los precipitados obtenidos de la prueba "ciclo cerrado" en la tabla 18.

Prueba	I*	a*	b*	d ₅₀ (micrómetros)
Ciclo cerrado 1	49,87	25,14	15,56	0,96
Ciclo cerrado 2	54,00	20,01	12,50	4,5
Ciclo cerrado 3	50,71	25,88	16,68	0,90
Bayferrox™ 105M	53,15	29,05	24,01	0,60
Bayferrox™ 130M	50,67	25,97	16,46	0,70

5

La serie de pruebas de ciclo cerrado se realizaron a 200°C con la relación de semilla que varía de 80% a 350%. La Tabla 19 muestra los análisis de tamaño y color para el precipitado final producido en cada serie de prueba. Otra vez, se incluyeron los pigmentos ó Bayferrox™ M 105m/130m (Lanxess) para referencia. La recuperación de hierro de la solución en los sólidos precipitados varió de aproximadamente 80-90% para todas las pruebas individuales en cada serie de pruebas de ciclo cerrado.

10

Los precipitados producidos por la serie de pruebas de ciclo cerrado que usan soluciones de lixiviación de magnetita fueron más gruesos que los producidos a partir de las pruebas de lixiviación discontinuas únicas cuando se utilizaron parámetros de precipitación similares. Los resultados de la reacción continua simulada también ilustran el hecho de que los parámetros de tamaño de partícula y color se pueden controlar por la variación de la relación de semilla para producir los sólidos de precipitado de calidad de pigmento. La relación de semilla más alta usada en las pruebas de ciclo cerrado produjeron el precipitado más fino (d₅₀ = 0,90 micrómetros). A medida que se redujo la relación de semilla, aumentó el tamaño de partícula d₅₀ del precipitado (0,96 a 200% de semilla y 4,5 micrómetros en 80% de semilla). Los cambios de tamaño del precipitado se acompañaron con un correspondiente cambio de color entre materiales más "rojo-amarillo" con altas relaciones de semilla (partículas más finas) y más "azul-rojo" a relaciones de semilla bajas (partículas más gruesas). Estas tendencias son idénticas a los mostrados en el procedimiento del baño.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de precipitados de óxido férrico que tienen un tamaño de partícula seleccionado, el procedimiento que comprende las etapas de
- 5 (a) obtener una solución de polvo metalúrgico acuoso que comprende hierro solubilizado en ácido nítrico, la solución de polvo metalúrgico acuoso que tiene un pH de entre 0,25 y 2,5; y
- (b) someter dicha solución de polvo metalúrgico acuoso a una combinación de
- (i) una temperatura de 100°C a 300°C,
- 10 (ii) una relación de siembra de 20% a 2000%, en la que la relación de siembra es la relación del peso de sólido de la semilla al peso de producto precipitado no sembrado esperado y en la que el tamaño de partícula de los precipitados de óxido férrico es menor que el tamaño de partícula de los precipitados de óxido férrico obtenidos con una relación de siembra de 0%, y
- (iii) una presión que varía de 0.27 MPa a 8,9 MPa
- en que tanto la relación de siembra como la temperatura se modifican para obtener los precipitados de óxido férrico de un tamaño de partícula seleccionado de 0,1 a 10 micrómetros.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1 que además comprende desviar el sólido de semilla o una porción de este de los precipitados de óxido férrico obtenidos y reciclarlo a la etapa (b)(ii).
3. El procedimiento de la reivindicación 2 que además comprende moler el sólido de semilla antes del reciclado.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que la temperatura es de 175°C a 240°C.
- 20 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que la relación de siembra es de 50% a 500%.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el tamaño de partícula seleccionado es de 0,15 a 2,5 micrómetros.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los precipitados de óxido férrico se obtienen entre un minuto y 6 horas, en particular en el que los precipitados de óxido férrico se obtienen entre 30 minutos y 1 hora.
- 25 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicho procedimiento se realiza a una presión de 0,69 a 3,44 MPa.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que los precipitados de óxido férrico se obtienen de la solución de polvo metalúrgico acuoso que comprende hierro solubilizado en ácido nítrico.
- 30 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la solución de alimentación acuosa tiene una concentración de hierro de aproximadamente 5 g/l hasta el inicio de la cristalización de la sal férrica, en particular en el que la solución de polvo metalúrgico acuoso tiene una concentración de hierro de 10 g/l a 100 g/l, más particularmente en el que la solución de alimentación acuosa tiene una concentración de hierro de 30 g/l a 60 g/l.
- 35 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la solución de polvo metalúrgico acuoso tiene una concentración de ácido libre de 5 g/l a 150 g/l, en particular en que la solución de polvo metalúrgico acuoso tiene una concentración de ácido libre de 15 g/l a 70 g/l.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los precipitados de óxido férrico tienen un I* de 40 a 60, en particular en el que los precipitados de óxido férrico tienen un I* de 49 a 55.
- 40 13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los precipitados de óxido férrico tienen un a* de 10 a 40, en particular en el que los precipitados de óxido férrico tienen un a* de 19 a 33.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los precipitados de óxido férrico tienen un b* de 5 a 35, en particular en el que los precipitados de óxido férrico tienen un b* de 12 a 28.
15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, se realiza de modo discontinuo o continuo.
- 45 16. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los precipitados de óxido férrico tienen una textura superficial lisa

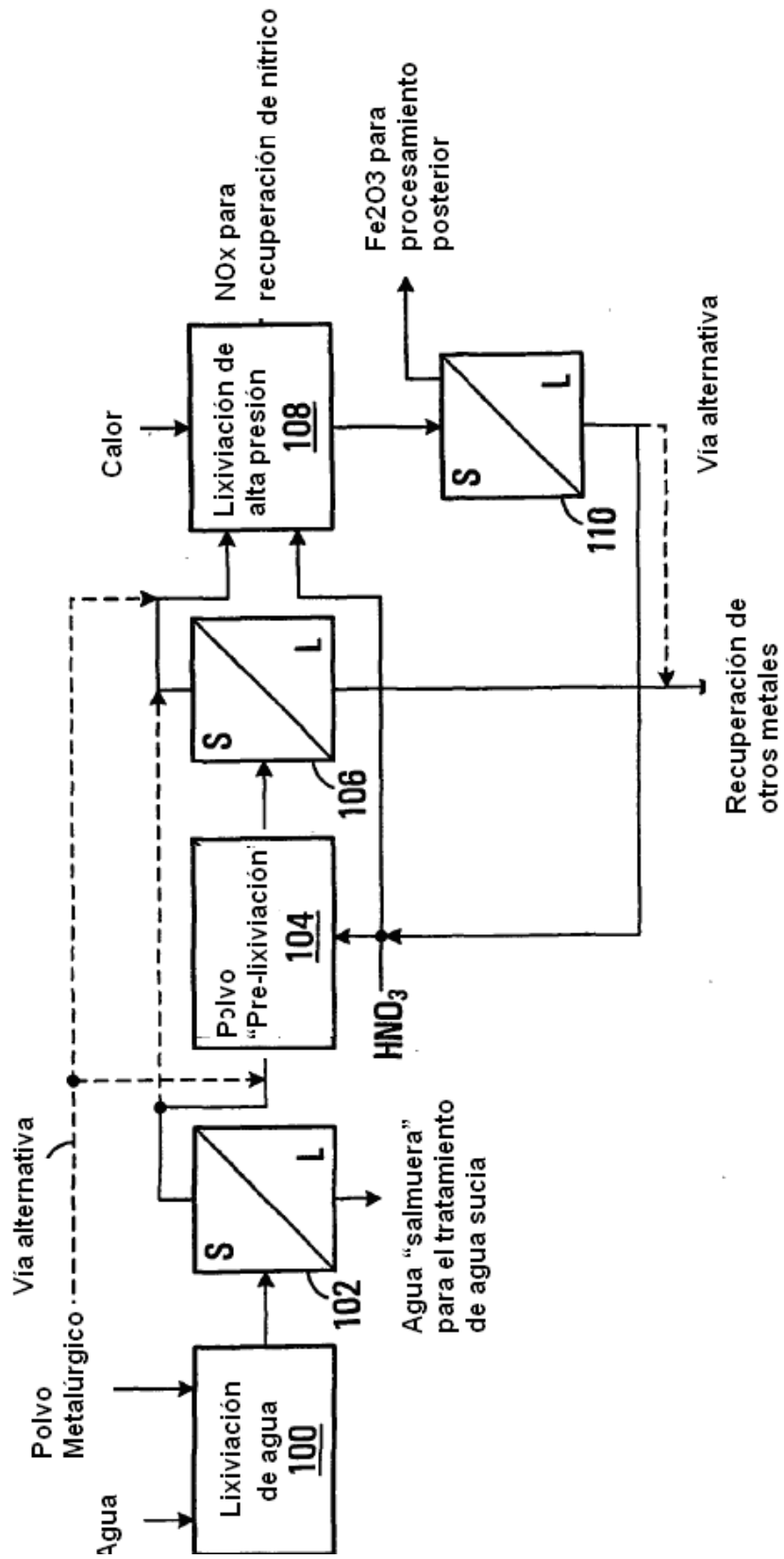


FIG. 1

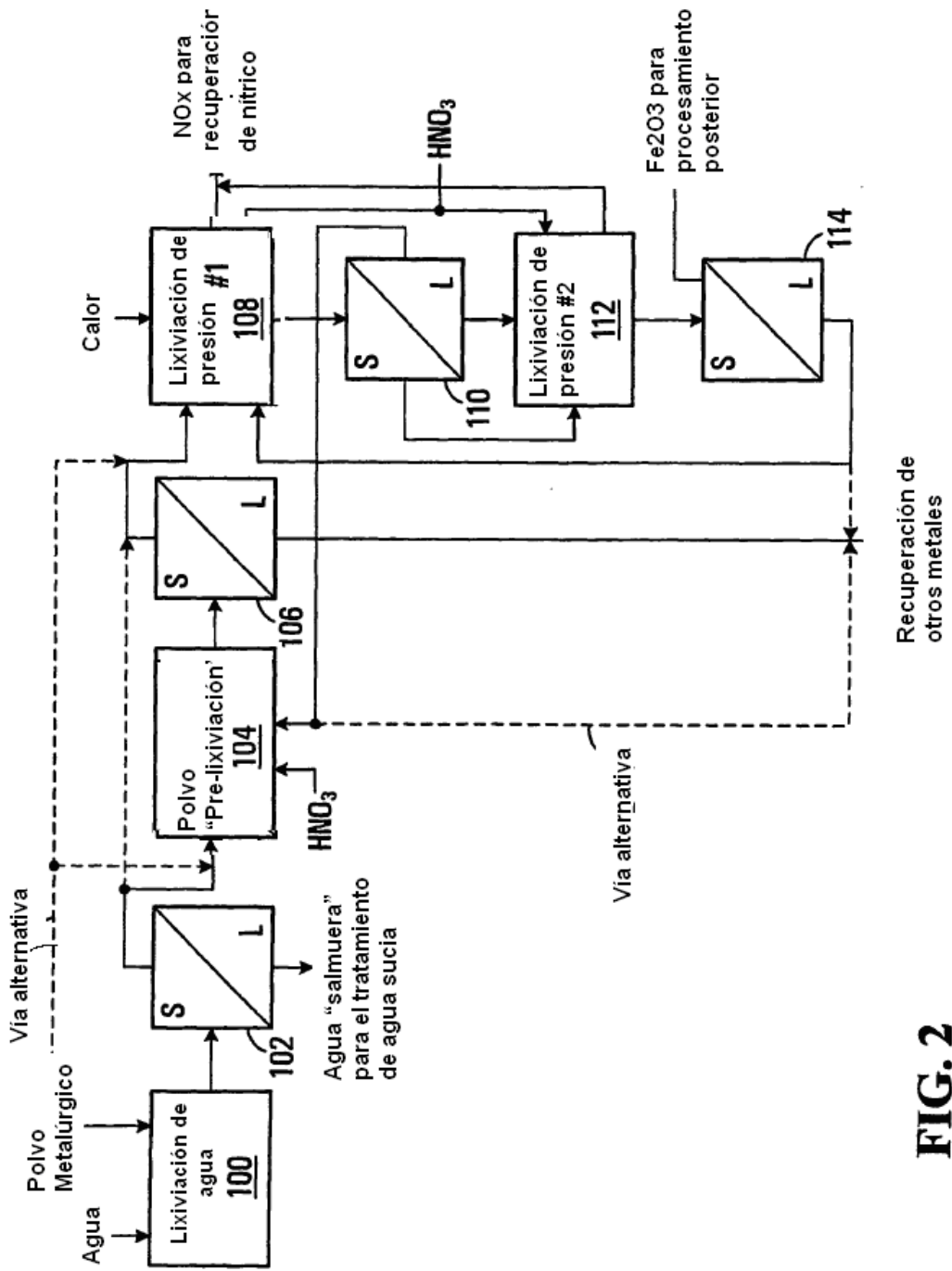


FIG. 2

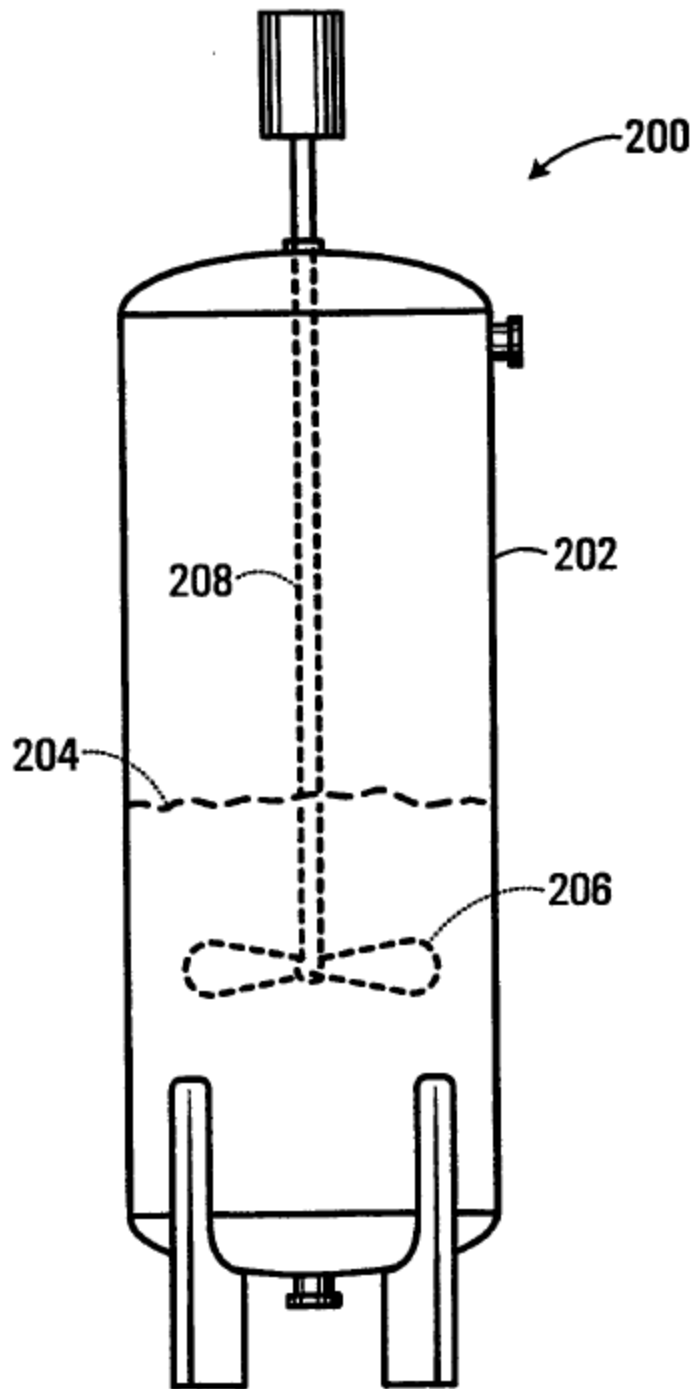


FIG. 3

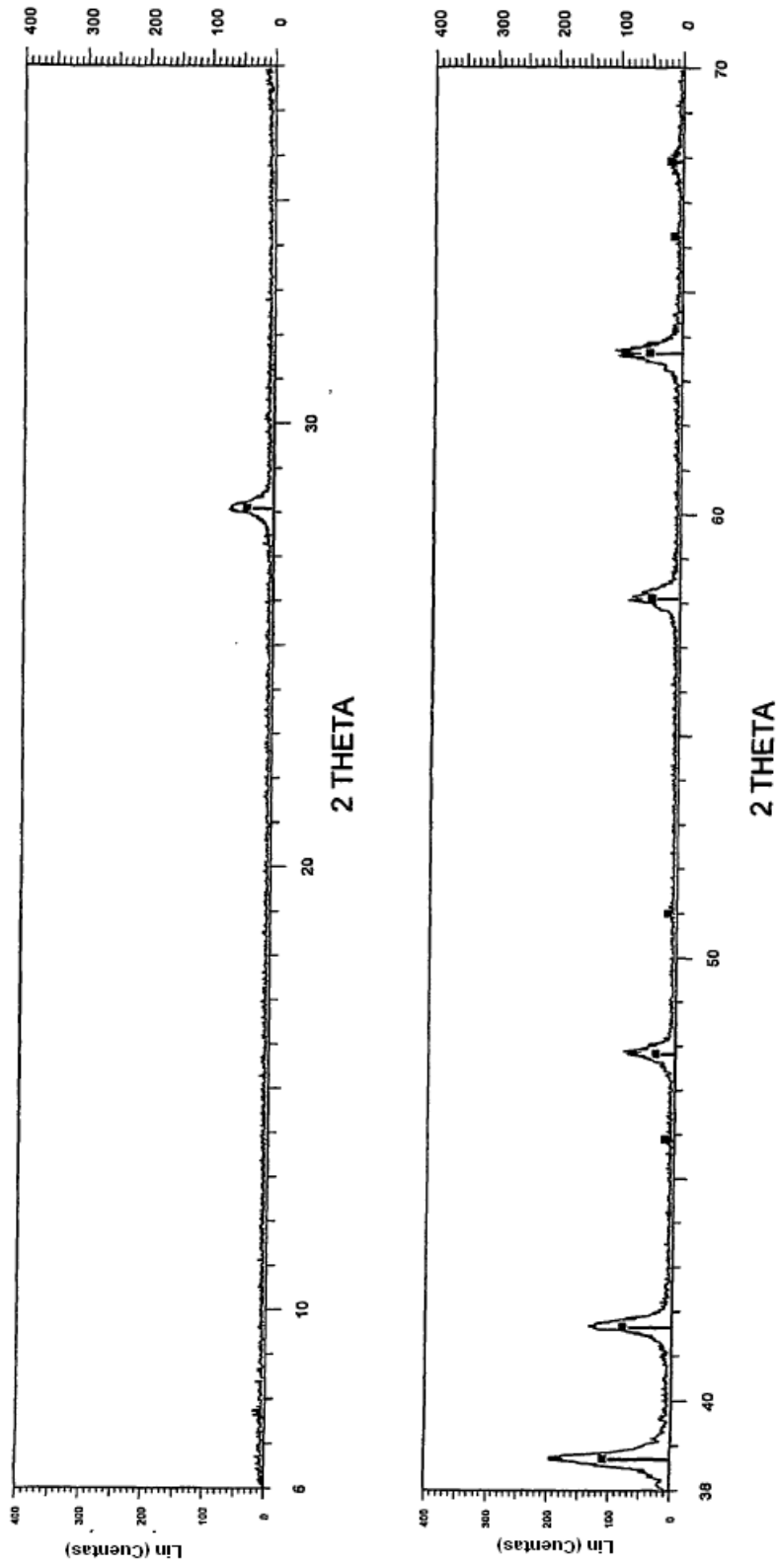


FIG. 4

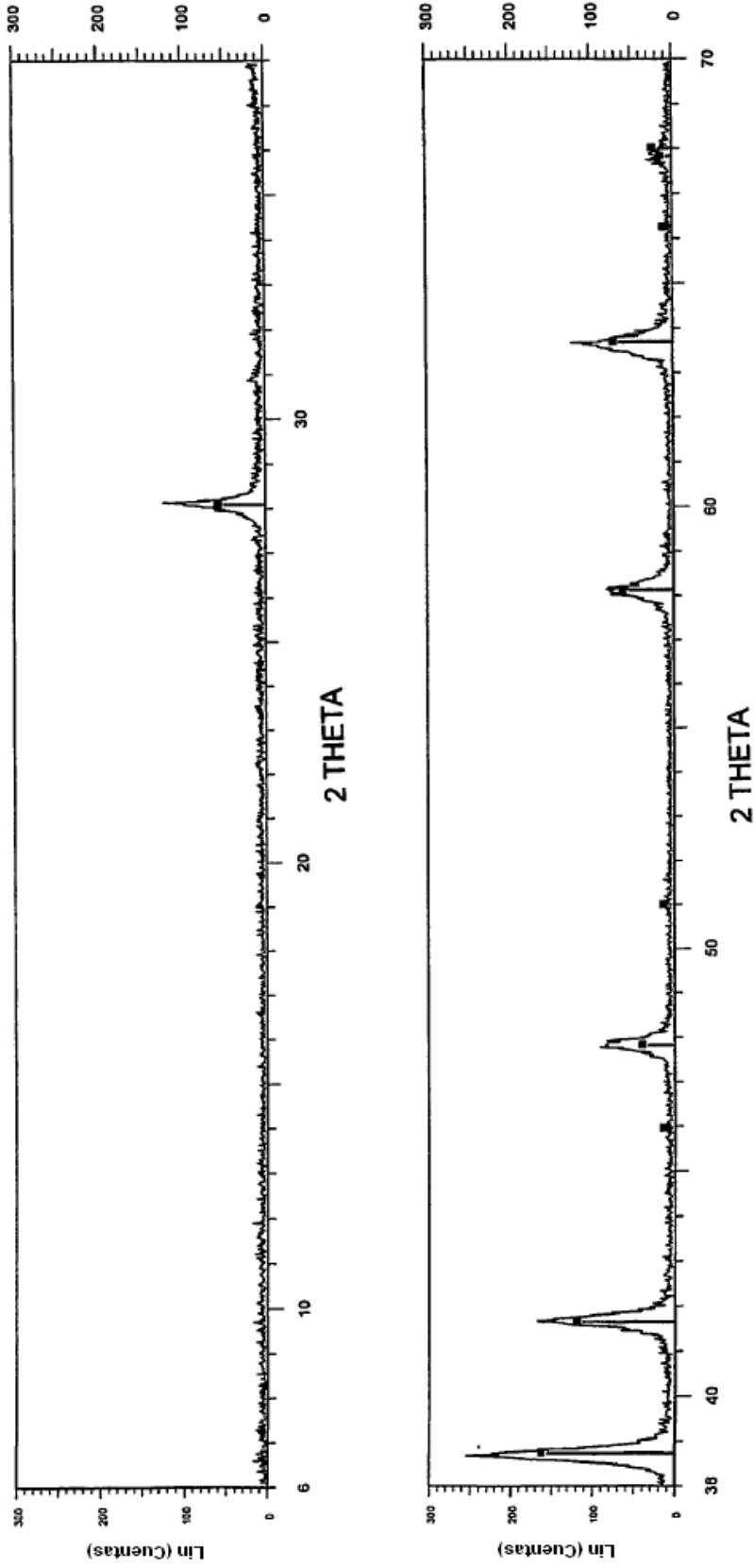


FIG. 5

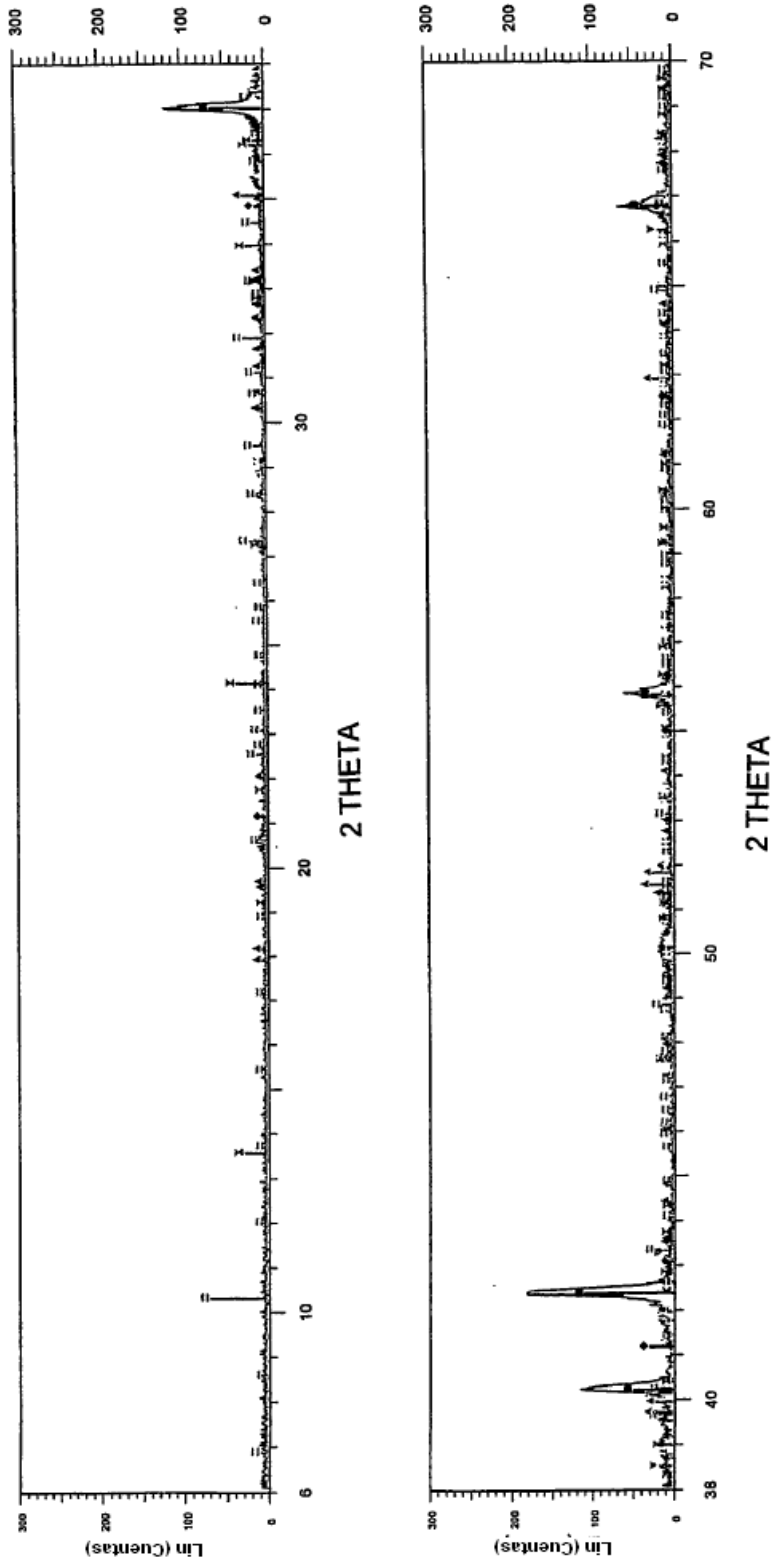


FIG. 6

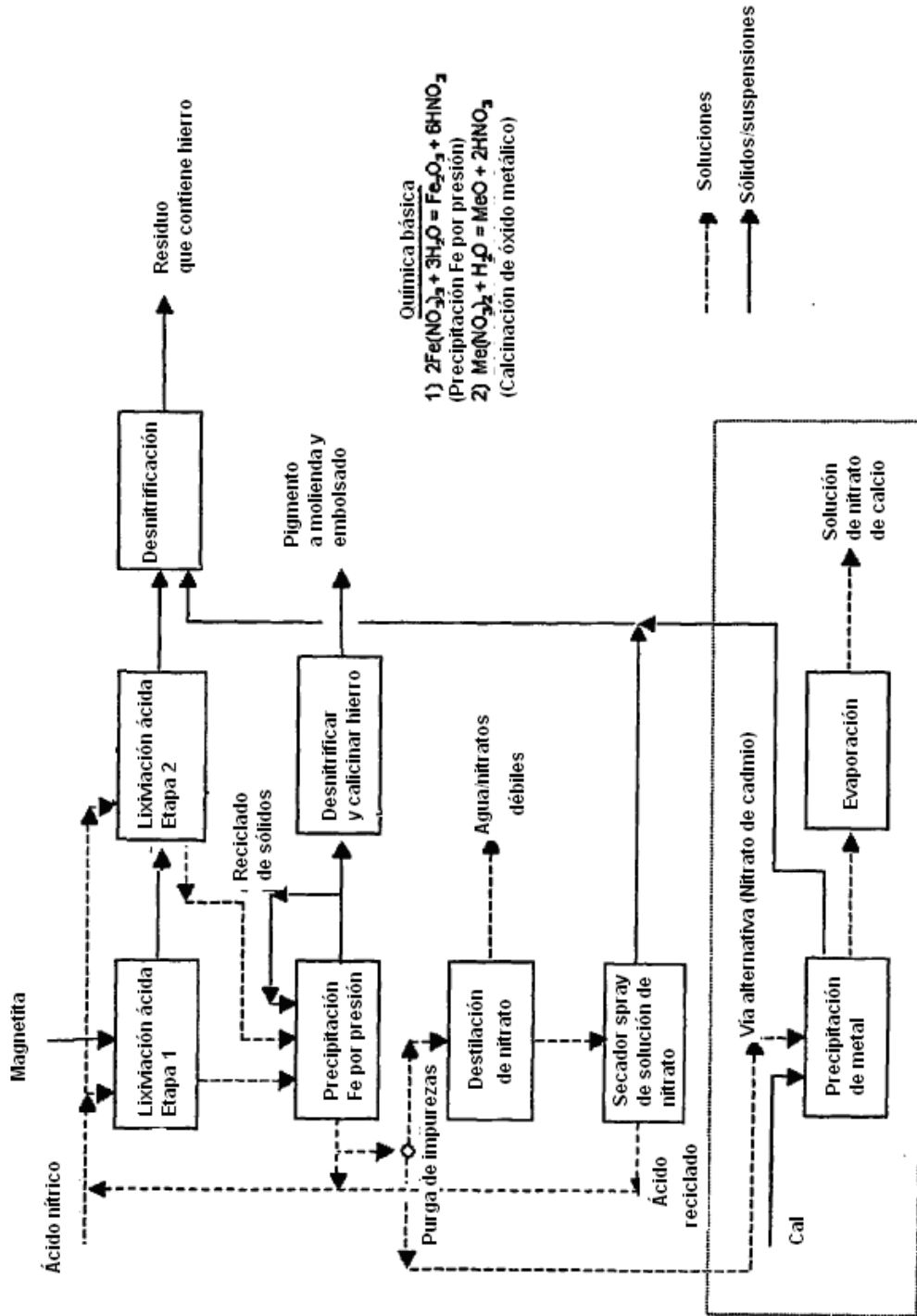


FIG. 7

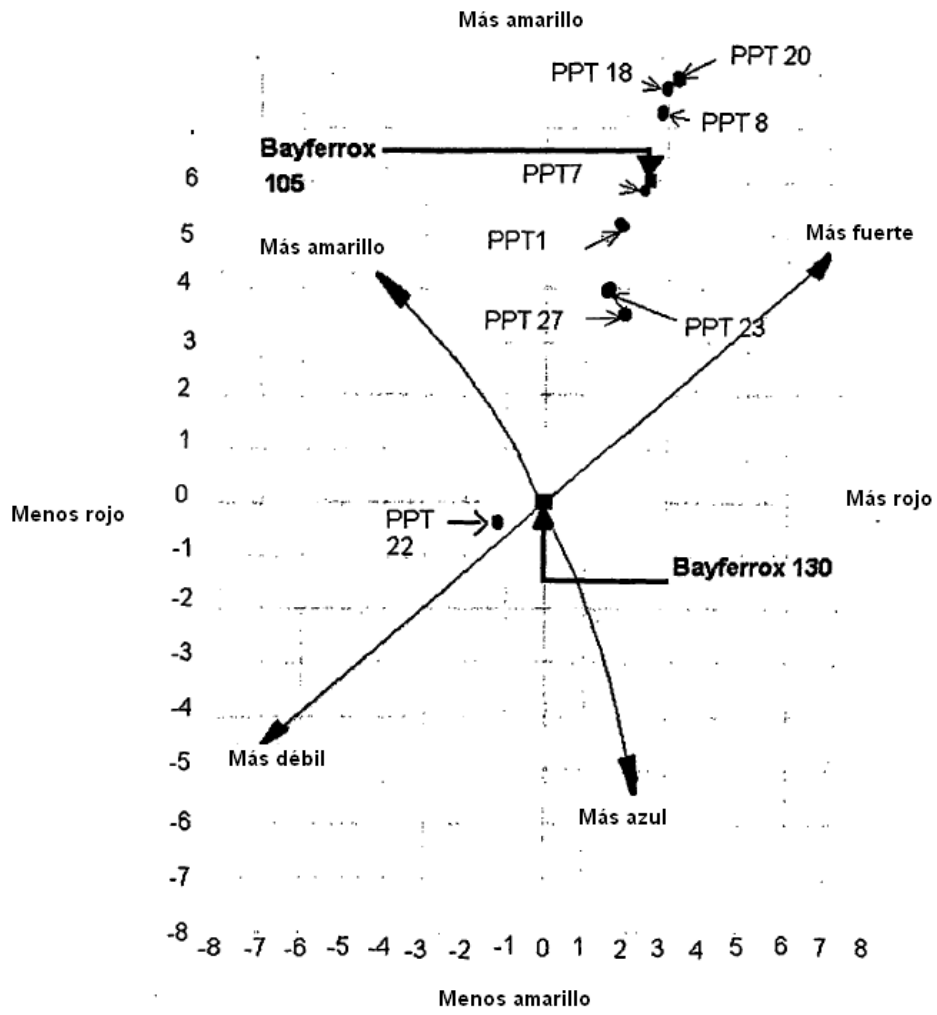


FIG. 8