

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 808**

51 Int. Cl.:

C22B 1/00 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2015** **E 15000806 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017** **EP 2998411**

54 Título: **Procedimiento para procesar desechos de procesamiento por flotación de concentrados de mineral que contienen hierro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2017

73 Titular/es:

IRT AD (100.0%)
99-101, James Baucher Blvd., vh. B, et. 1 ap. 3
Losenets District, j.k. Losenets
1407 Sofia, BG

72 Inventor/es:

DRAGOMIROV, ALEXANDAR ASSENOV y
TEOHAROV, LUBOMIR DIMITROV

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 639 808 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para procesar desechos de procesamiento por flotación de concentrados de mineral que contienen hierro

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a la extracción de hierro de fangos mixtos (residuos) que son desechos del procesamiento por flotación de concentrados de minerales que contienen hierro con la obtención subsiguiente de compuestos de óxido de hierro: hematita, magnetita (óxido de hierro (II, III)), óxido férrico hidratado (ferrihidrita) e hidróxido férrico.

10

Antecedentes de la invención

Los desechos del procesamiento por flotación de concentrados de minerales que contienen hierro son un silicato que contiene hierro en el que las fases principales son fayalita y magnetita, estando contenidas, no obstante, cantidades residuales de compuestos de otros metales, también en forma de sus óxidos o silicatos, y de dióxido de silicio libre.

15

Los procedimientos para la extracción de metales a partir de minerales utilizando ácido oxálico son conocidos. En la solicitud de patente china CN 102674643 A se aplica un procedimiento para lixiviar materiales aluviales y arcillas que contienen hierro. En la patente griega GR 1 002 723 B se utiliza el ácido oxálico para la extracción de hierro a partir de residuos industriales y minerales. La lixiviación con ácido oxálico se aplica con materiales inadecuados para tratamiento tales como polvos cerámicos con el fin de reducir el contenido en hierro a partir de su tendencia a reaccionar con los vidriados cerámicos (ver el documento EP 0 514 577 A1).

20

25

En la solicitud de patente china CN 1962437 A se divulga un procedimiento de lixiviación con ácido oxálico de una arena de silicio cubierta por una película de hierro, procedimiento que incluye las etapas siguientes: disposición de la arena en disolución al 1-10% de ácido oxálico con una relación de 100:100, calentamiento a 80-90°C agitando vigorosamente durante 1-5 horas, lo que conduce a la disolución de la película de hierro de la superficie de la arena y a la formación de oxalato de hierro; separación del sólido del líquido, lavado con agua pura y filtrado para obtener el producto que, no obstante, no es un compuesto de hierro de alta pureza.

30

En la patente búlgara BG 66201 B1 se divulga un proceso para reciclar desechos procedentes de la producción de cobre que contienen silicato de hierro (fayalita), proceso que comprende las etapas siguientes: oxidación de fayalita al aire a una temperatura de 700-1100°C durante 3-5 horas; adición de hidróxido o carbonato de un metal alcalino y tratamiento de la mezcla hasta obtener una mezcla de silicato de óxidos de hierro; adición de agua y calentamiento a 100°C o a presión elevada y temperatura de 150-250°C; separación de los óxidos de hierro sin disolver mediante precipitación o filtración y lavado con agua o disolución acuosa de un ácido mineral (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico). En esta patente se aplica una separación preliminar de la fase de silicato mediante una disolución a temperatura elevada de la matriz de silicio con reactivos alcalinos, después de lo cual esta se convierte en las formas solubles de silicatos alcalinos con un módulo diferente. No obstante, en estas condiciones, los compuestos de cobre se transforman en óxido de cobre, que permanece como impureza en el producto que contiene hierro, y esto hace que el proceso no sea útil para la industria de pigmentos de óxido de hierro. Además, este proceso no usa lixiviación con ácido oxálico y no da como resultado la disociación de compuestos de hierro con alta pureza.

35

40

45

La aplicación de todos estos enfoques tecnológicos patentados no soluciona problemas significativos en este sector técnico.

50

En primer lugar, estos procedimientos solo permiten el procesamiento de aquellos materiales en los que el contenido de hierro es reducido. Para contenidos de hierro elevados, las condiciones seleccionadas conducen a la disolución de una cantidad significativa del esqueleto de silicato y los productos que contienen hierro resultantes están contaminados con dióxido de silicio coloidal y, por lo tanto, no poseen una pureza elevada.

55

Otra característica común de estos procesos es la aplicación de reducción química y fotoquímica de las formas trivalentes a formas divalentes de hierro durante la lixiviación del hierro con ácido oxálico utilizando la gran diferencia de solubilidad de ambos oxalatos. El oxalato divalente es prácticamente insoluble y, por lo tanto, la eficacia de la lixiviación aumenta, pero en presencia de metales alcalinotérreos, que están siempre presentes en los residuos industriales de la corriente de salida del tratamiento de minerales, el precipitado de oxalato viene acompañado de oxalatos de calcio y magnesio que tienen una insolubilidad conmensurable y no se separan de la fase de hierro.

60

Otro problema es la formación de fases mixtas durante la etapa de separación de los precipitados de la disolución de oxalato sin posibilidad de su separación si no se aplica una disolución inversa del oxalato de hierro y su precipitación secundaria subsiguiente, lo que conduce a la inclusión de una etapa adicional y a una eficacia

65

más reducida del proceso.

En Hernandez *et al.*, "Recovery of metals from Cuban nickel tailings by leaching with organic acids followed by precipitation and magnetic separation", Journal of Hazardous Materials, ELSEVIER, Amsterdam, NL, 24 de noviembre de 2006, páginas 25-30, XP005779813, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT, 2006.03.074 se divulga un procedimiento de extracción de metales, incluido el hierro, de residuos de flotación de mineral de níquel cubano con un contenido de hierro comparativamente elevado (44,2%). El procedimiento comprende una etapa de lixiviación por percolación a temperatura ambiente durante 5 días con una mezcla de ácido tartárico analítico (>99,7%) y ácido oxálico analítico (>99,0%) en la que la cantidad de ácido tartárico es 3 veces superior a la cantidad de ácido oxálico; una etapa de precipitación larga a temperatura ambiente (16 días) y un procesamiento térmico del precipitado. En el artículo se describe también una etapa subsiguiente de separación magnética de los residuos secundarios de la etapa de lixiviación para enriquecer su contenido en hierro y su utilización directa como material bruto en las industrias del acero. El procedimiento divulgado por Hernandez *et al.* es la técnica anterior más cercana a la presente solicitud, pero tiene diferencias significativas con la misma, a saber: En el procedimiento según la presente invención la separación magnética es una etapa preliminar que precede la etapa de lixiviación y su objetivo es separar la fase que contiene hierro de la fase no magnética de silicato y en el procedimiento de Hernandez *et al.* esta etapa se lleva a cabo después de la lixiviación y tiene un propósito diferente, enriquecer el contenido en hierro. Además, la etapa de lixiviación en Hernandez *et al.* es radicalmente diferente de la etapa de lixiviación del procedimiento propuesto. En Hernandez *et al.* la lixiviación es lixiviación por percolación y se lleva a cabo con una mezcla de dos ácidos orgánicos diferentes, estando el ácido oxálico en una cantidad inferior en la proporción. Además, esta etapa se lleva a cabo a una temperatura reducida (ambiente) durante un periodo de tiempo de larga duración (5 días) y la concentración de ácido oxálico es muy elevada (>99,0%). En el procedimiento propuesto de la presente invención, la lixiviación tiene una duración de 1-2 horas a una temperatura elevada (95°C) y la concentración de ácido oxálico es muy inferior (12-15%). Además, en la etapa de lixiviación toma parte otro reactivo, peróxido de hidrógeno, que no es un ácido orgánico y que no se menciona por Hernandez *et al.* El procedimiento propuesto de la invención tiene etapas adicionales, como la etapa 2: tratamiento con disolución de hidróxido de sodio y separación en una centrifugadora decantadora. La etapa de precipitación en ambos procedimientos es bastante diferente. En Hernandez *et al.* esta etapa se lleva a cabo durante un periodo de tiempo muy largo (16 días) y es, de hecho, una autosedimentación, mientras que en el procedimiento propuesto la duración de la estancia en el precipitador es de 1 a 2 horas y la precipitación de la etapa 5 continúa durante 1 hora, llevándose a cabo ambas etapas a diferentes valores del pH, es decir, el proceso está controlado. Como consecuencia de las diferencias entre ambos procedimientos se obtiene un producto final con un contenido en hierro muy elevado (por lo menos el 82% de compuestos de hierro, mientras que en Hernandez *et al.* el producto tiene un contenido de hierro mucho más reducido, es un producto secundario y el propósito principal del procedimiento es la separación de níquel y cobalto de residuos procedentes de procesos de flotación.

Todos estos problemas de los procesos conocidos se solucionan mediante el procedimiento propuesto en la presente solicitud de patente para el procesamiento de desechos del procesamiento por flotación de concentrados de minerales que contienen hierro que comprenden silicato de hierro de flotación (fayalita) que contienen magnetita y dióxido de silicio libre.

Descripción de la invención

El procedimiento de extracción de hierro a partir de desechos del procesamiento por flotación de concentrados de minerales que contienen hierro según la invención comprende el tratamiento de los desechos con una disolución acuosa de ácido oxálico, después de lo cual el hierro se convierte en una forma soluble, con precipitación subsiguiente en forma de hidróxido y tratamiento térmico hasta su transformación en óxido de hierro o hematita hidratada (óxido férrico hidratado (ferrihidrita)). El procedimiento utiliza ácido orgánico dibásico (ácido oxálico) debido a su tendencia a formar complejos estables con hierro y debido a su agresividad ácida baja, y durante su utilización no se eliminan gases nocivos al medio ambiente.

El procedimiento presente aplica un enfoque novedoso que activa las propiedades del sistema ácido oxálico/fases que contienen hierro y, por lo tanto, se facilita la lixiviación y se aumenta la pureza de los productos resultantes.

El procedimiento propuesto se refiere principalmente al procesamiento de desechos de flotación con alto contenido en fayalita, pero es adecuado también para otros productos residuales de la actividad industrial que contienen hierro.

El material de partida consiste en desechos del procesamiento por flotación de concentrados de minerales que contienen hierro que contienen como componentes principales fayalita, magnetita y dióxido de silicio libre en formas amorfa y cristalina. Los elementos acompañantes a niveles de impureza son cobre, calcio, magnesio, cinc y aluminio, y el arsénico y el plomo están presentes a niveles traza.

El fundamento del procedimiento consiste en lo siguiente:

5 Etapa 1: El material bruto de partida se somete a una separación magnética en húmedo preliminar, después de lo cual la fase que contiene hierro se separa de la fase no magnética de silicato. El propósito de este tratamiento es asegurar el tratamiento ácido únicamente del componente que contiene hierro, mientras que la fase de silicato libre no se somete a disolución. La suspensión de silicato se filtra y el filtrado transparente se recicla al proceso en la etapa de separación magnética en húmedo.

10 Etapa 2: La pulpa que contiene hierro se mezcla con disolución de hidróxido de sodio al 10% y se trata a de 45 a 100°C durante de 1 a 3 horas. La suspensión resultante se transfiere a una centrifugadora decantadora y se separa. La disolución que contiene hidróxidos de cobre y de cinc, aluminato de sodio y silicato de sodio se neutraliza a un pH de 6,5-7,0, después de la cual se precipita un hidrogel mixto y este último se filtra, se lava y se seca.

15 Etapa 3: La pulpa que contiene hierro obtenida en la centrifugadora decantadora y purificada de cobre, cinc y aluminio se trata con una disolución de ácido oxálico al 12-15% caliente y se trata en un reactor con agitación continua y a una temperatura de 95°. La relación en peso de pulpa/solución es de 10:90. El tratamiento tiene una duración de 1 a 2 horas. Durante el tratamiento se añade una disolución de peróxido de hidrógeno al 3-5% en continuo para convertir el oxalato de hierro divalente en un oxalato de hierro trivalente. De este modo se obtiene un sistema heterogéneo bifásico, estando compuesto este sistema por concentrado de silicato que contiene magnetita y disolución de oxalato de hierro trivalente. Debido a las propiedades magnéticas de la fase de silicato la separación magnética se aplica directamente sobre el medio de reacción. Así, la fase magnética contiene solo magnetita incorporada en una matriz de silicato y se elimina del sistema mediante un separador.

25 Etapa 4: Esta etapa se basa en la propiedad del ion oxalato de estabilizar el hierro en el complejo de oxalato y de desplazar la región de formación de hidróxido de hierro a valores del pH más elevados. La disolución de oxalato obtenida después de la separación de la fase de silicato sólida se dirige a un precipitador en el que se mezcla con una disolución de hidróxido alcalino, principalmente hidróxido de sodio a pH de 6,5 a 7,0 a una temperatura de 20 a 25°C y la duración de la permanencia en el precipitador es de 1 a 2 horas. Debido a la acción estabilizante del ion oxalato, el hierro se precipita solo parcialmente a este pH, proporcionando un hidróxido de hierro marrón claro coprecipitado con los compuestos de silicio y metales alcalinotérreos que se disuelven por el ácido oxálico durante la lixiviación de la fayalita y se transforman en hidróxidos a un valor del pH neutro. El precipitado se filtra y se lava hasta una reacción neutra. Se seca a 140-80°C.

35 Etapa 5: El filtrado procedente del precipitador es una disolución prácticamente pura no precipitada de oxalato de hierro trivalente. Para la precipitación completa del hierro, la disolución se mezcla en un precipitador con disolución de hidróxido alcalino a un pH de 12-14, añadiéndose la disolución de oxalato de hierro a la disolución de hidróxido alcalino y dejando que se envejezca durante 1 hora a una temperatura de 55-60°C en la disolución madre. La mezcla se filtra y se lava una vez con una disolución pura de hidróxido alcalino, después de lo cual el precipitado se lava con agua caliente hasta una reacción neutra y se seca a 140°C.

40 El análisis RFA y el análisis de EM muestran una estructura de óxido férrico hidratado (ferrihidrita) con la calificación "químicamente pura" sin inclusiones adicionales de otras fases que contienen hierro.

45 Una variación de este procedimiento es la coprecipitación del hidróxido de hierro y los hidróxidos de metales alcalinotérreos y de silicio en la región neutra en las condiciones de la etapa 4, pero sin la separación preliminar de la fase de silicato que contiene magnetita por medio del separador magnético aplicada en la etapa 3. El propósito de la variación es ampliar las potencialidades de la presente invención creando condiciones para la transformación de la fase de silicato que contiene magnetita. El precipitado obtenido en la etapa 4 durante la coprecipitación de los residuos de oxalato en la región neutra del pH, después de un secado, se trata con disolución al 10% de ácido sulfúrico. Durante este tratamiento, los compuestos de silicato se transfieren a un precipitado de hidrogel de dióxido de silicio con inclusiones de sulfato de calcio que se separan por medio de filtración y el hierro permanece en la disolución en forma de sulfato de hierro. La precipitación secundaria permite obtener hidróxidos de hierro exentos de silicio y de calcio.

55 Una tercera variación del procedimiento es la obtención de magnetita hidratada por medio de la reducción homogénea en una disolución utilizando las propiedades reductoras del ácido oxálico. El objetivo de esta variación es no solo transformar los silicatos alcalinos en un ácido de silicio que se separa del sistema en forma de hidrogel, sino también asegurar la presencia de ácido oxálico debida a la neutralización del oxalato de sodio contenido en el precipitado húmedo. En esta variación la suspensión de oxalato obtenida en la etapa 3 se precipita parcialmente en la región de pH neutro en las condiciones de la etapa 4. El hidrogel resultante de hidróxido de hierro en un medio madre de disolución alcalina de oxalato de sodio y que contiene compuestos de silicato se separa de la fase líquida por filtración. El precipitado húmedo se disuelve sin lavado y secado preliminares en una disolución al 10% de ácido sulfúrico y, debido a esto, el sulfato férrico se reduce parcialmente dando sulfato férrico por el ácido oxálico. La suspensión se filtra de nuevo. El filtrado, que es una mezcla de sulfato de hierro divalente y trivalente, se añade a una disolución de hidróxido de sodio, obteniéndose un hidrogel mixto de formas divalentes y trivalentes del hierro. El filtrado, el lavado y el secado proporcionan un

producto que tiene un color negro oscuro y el análisis de Mossbauer registró una relación de Fe(III) : Fe(II) = 2,11 : 0,89, que es característica de la relación en la magnetita.

El presente procedimiento no desarrolla reacciones químicas novedosas, sino que utiliza interacciones químicas conocidas que se aplican a estas de una forma no convencional superando los problemas de la práctica conocida por medio de diferencias con respecto a esta práctica que son las siguientes:

1. Al tratamiento se somete un material bruto que tiene un contenido de magnetita, fayalita y dióxido de silicio libre en una relación de magnetita a fayalita de 18:82 a 78:22. Durante el tratamiento químico del material bruto este último se somete a separación magnética húmeda que separa la fase que contiene hierro de la fase no magnética. De esta forma, las fases de silicato se extraen del sistema y la concentración de complejos de oxalato de silicio en las etapas de lixiviación subsiguientes se reduce.

2. Otra diferencia con los procedimientos existentes es el tratamiento de la pulpa que contiene hierro con una disolución de hidróxido alcalino, principalmente hidróxido de sodio, con una concentración del 5 al 10% en peso a una temperatura reducida de 5 a 65°C para extraer los compuestos de cobre, de cinc, de aluminio y en un grado pequeño los compuestos de silicio. La disolución se calienta después a 95-100°C para transformar el hidróxido de cobre en óxido de cobre y eliminarlo por filtración.

3. La pulpa que contiene hierro purificada se trata con una disolución de ácido oxálico con una concentración del 12 al 15% a una temperatura de 95°C para extraer el hierro en forma de complejos de oxalato añadiendo en continuo al proceso una disolución de peróxido de hidrógeno con una concentración del 3 al 5% para mantener un medio oxidante y tener solo oxalato de hierro trivalente formado.

4. El sistema de reacción se trata directamente con un separador magnético para separar la magnetita que contiene la fase de la disolución de oxalato.

5. Después de la separación de la fase de magnetita, la disolución se precipita parcialmente a un pH de 7,0-7,5 a fin de coprecipitar los compuestos de metales alcalinotérreos, silicio y aluminio con el hidróxido de hierro obtenido en el proceso de la precipitación, sirviendo el hidróxido de hierro como fase de adsorción.

6. Tratamiento de la pulpa que contiene hierro con ácido oxálico en las condiciones de 3., pero sin la separación de la magnetita mediante el separador magnético de 4. y con precipitación directa hasta valores neutros del pH, con separación del precipitado de la disolución del oxalato de hierro trivalente.

7. Tratamiento de la pulpa que contiene hierro con ácido oxálico en las condiciones de 3., pero sin la separación por medio del separador magnético de 4. y con coprecipitación directa a pH = 12 de las fases que contienen hierro.

8. Filtración y tratamiento de la pulpa en las condiciones de 7., secándose la pulpa a 140°C y a continuación disolviéndose en una disolución al 10% de ácido sulfúrico, filtrando para separar las fases de silicato de la disolución que contiene hierro, y después el filtrado se precipita de nuevo a pH de 7-10 para obtener un precipitado de hidróxido de hierro puro.

9. Calentamiento del precipitado de 6. y 7. a 850-950°C en un medio oxidativo con el fin de convertir la magnetita en hematita.

10. La disolución de oxalato purificada del hierro trivalente de 5. se precipita directamente a pH = 12-14 para obtener una hematita hidratada (ferrihidrita).

11. La pulpa de 7. se disuelve directamente en una disolución al 10% de ácido sulfúrico, sin un lavado ni un secado preliminares. Después de la filtración de la suspensión, el filtrado transparente se calienta a 50°C antes de precipitarlo a pH 12 en una disolución de hidróxido de sodio, obteniéndose hidróxido de hierro con la estructura de una magnetita hidratada.

A continuación la invención se explicará haciendo referencia a los ejemplos de su forma de realización que, no obstante, son únicamente ilustrativos y no limitativos de ningún modo de su alcance.

Ejemplos

La funcionalidad del procedimiento se divulga por medio de tratamiento de muestras del material bruto que difieren en su composición y que se han tomado en momentos diferentes y en ubicaciones diferentes de depósitos de residuos para la deposición de desechos industriales. La relación de la magnetita a la fayalita se determina mediante los resultados de los análisis de fase por rayos X y de Mossbauer. El análisis de fase por rayos X se lleva a cabo utilizando radiación Co-K alfa, etapa de barrido del espectro 0,050 y tiempo aumentado para la recogida de los impulsos: 5 s. La identificación de fase se realiza por medio de la base de datos JCPDS.

Los espectros de Mossbauer se miden con una fuente de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (actividad a 15 mCi), patrón: Fe alfa.

La composición de las muestras es la siguiente:

5 Muestra 1: Contenido de hierro total expresado como Fe: 29%. Contenido de dióxido de silicio libre: 14%. Relación de magnetita a fayalita: 47:53.

Muestra 2: Contenido de hierro total expresado como Fe: 51%. Contenido de dióxido de silicio libre: 9%. Relación de magnetita a fayalita: 78:22.

10 Muestra 3: Contenido de hierro total expresado como Fe: 36%. Contenido de dióxido de silicio libre: 16%. Relación de magnetita a fayalita: 67:33.

15 Muestra 4: Contenido de hierro total expresado como Fe: 9%. Contenido de dióxido de silicio libre: 26%. Relación de magnetita a fayalita: 18:82.

Ejemplo 1

20 Se pesan 100,0 g de residuos de fayalita que constituyen una parte alícuota de la Muestra 1 que tiene una relación de fayalita a magnetita de 47:53 y se someten a una separación magnética en húmedo con una relación de fayalita a agua de 1:4. La fase magnética separada que representa el 92% de los residuos de fayalita de partida se añade a una disolución al 5% de hidróxido de sodio y se calienta con agitación durante 1 hora a 45°C. Se filtra a la misma temperatura y el filtrado se calienta a temperatura de ebullición, obteniéndose una suspensión del óxido de cobre separado. La filtración se lleva a cabo de nuevo y el filtrado transparente se neutraliza en una etapa subsiguiente para separar aluminio, cinc y una parte del silicio. La fase sólida obtenida después de la filtración de la suspensión alcalina a 45°C se añade a una disolución caliente de ácido oxálico con una concentración del 12% y una relación de la fase magnética a la disolución de 10:90. La suspensión se trata con agitación continua a 95°C durante 1 hora añadiendo todo el tiempo una disolución de peróxido de hidrógeno al 5%. Después de completar el proceso de lixiviación, el sistema bifásico se trata con un separador magnético y la fase magnética sin reaccionar se separa, se lava y se seca. La cantidad total de la fase magnética obtenida es el 21% con respecto a los residuos de fayalita y la relación de magnetita a fayalita en la fase magnética sin reaccionar es de 89:11.

35 El oxalato de hierro (III) obtenido después del separador magnético se precipita parcialmente a pH de 6,5-7,0 con una disolución al 10% de hidróxido de sodio y se filtra, se lava con agua y se seca a 180°C. El análisis de fase por rayos X reveló dos fases cristalinas: cristobalita en una cantidad del 28% y el 67% de ferrihidrita. La cantidad total de la fase de ferrihidrita que contiene dióxido de silicio es del 36% con respecto a la cantidad de partida de los residuos de fayalita.

40 Según la metodología general del procedimiento, después de la precipitación intermedia a un pH neutro y la separación del dióxido de silicio como coprecipitados junto con una parte del hierro como hidróxido de hierro se obtiene una disolución prácticamente pura de oxalato de hierro (III).

45 Esta se añade a una disolución al 10% de hidróxido de sodio a una temperatura de 45-55°C manteniendo el pH por encima de 12 mediante la adición de una cantidad adicional del hidróxido de sodio. El precipitado obtenido permanece durante 1 hora en el precipitador y se filtra. Se lava una vez con una disolución al 5% de hidróxido de sodio y después se lava con agua desionizada hasta un valor del pH neutro.

50 Este se seca a 140°C. El análisis de fase por rayos X revela una fase amorfa parcialmente deshidratada y el análisis de Mossbauer confirma la presencia únicamente de ferrihidrita.

Ejemplo 2

55 Se pesan 100,0 g como una parte alícuota de la Muestra 2 que tiene una relación de magnetita a fayalita de 78:22 y se someten a una separación magnética en húmedo y a una lixiviación preliminar con un hidróxido alcalino en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. La cantidad de la fase magnética separada es del 97% con respecto a los residuos de fayalita de partida. Esta fase se añade a una disolución caliente de ácido oxálico con una concentración del 15% y se trata durante 3 horas en las condiciones y en la forma del ejemplo 1.

60 La fase magnética separada después del separador magnético es del 17% con respecto a la cantidad de partida de los residuos de fayalita y la relación de magnetita a fayalita es de 74:3.

65 La disolución de oxalato de hierro (III) separada después del separador magnético se precipita parcialmente a un pH de 6,5-7,0 con una disolución al 10% de hidróxido de sodio y se filtra, se lava con agua y se seca a 140°C. El análisis de fase por rayos X revela dos fases amorfas con un aumento del espectro en la región de los picos de cristobalita y de ferrihidrita y el análisis de Mossbauer revela la presencia de una única fase que contiene hierro

con la configuración de ferrihidrita.

Según la metodología general del procedimiento, la disolución de oxalato de hierro (III) se añade a una disolución al 10% de hidróxido de sodio a una temperatura de 60-65°C manteniendo el pH por encima de 12, añadiendo una cantidad adicional de hidróxido de sodio. El precipitado obtenido se deja permanecer en el precipitador durante 1 hora y se filtra. Se lava una vez con disolución al 5% de hidróxido de sodio y después se lava con agua desionizada hasta un valor del pH neutro.

Este se seca a 180°C. El análisis por rayos X revela una fase amorfa parcialmente deshidratada y el análisis de Mossbauer confirma la presencia de únicamente ferrihidrita.

Ejemplo 3

Se pesan 100,0 g de residuos de fayalita como una parte alícuota de la Muestra 3 que tiene una relación de magnetita a fayalita de 67:33. El tratamiento con separación magnética en húmedo y subsiguiente lixiviación con un hidróxido alcalino se llevan a cabo de forma idéntica a las condiciones y la forma del ejemplo 1 y la lixiviación con ácido oxálico de forma idéntica a las condiciones del ejemplo 2.

En esta variación del tratamiento no se aplica ninguna separación magnética de la pulpa de oxalato obtenida, pero se añade disolución de hidróxido de sodio al 10% a la misma hasta un pH de 12. El precipitado resultante, que es una mezcla de hidróxido de hierro precipitado y una fase que contiene magnetita, se filtra, se lava hasta una lectura neutra del pH y se seca a 140°C. El material resultante se calienta a una temperatura de 850°C durante 30 minutos con un aumento subsiguiente de la temperatura a 950°C, manteniéndolo a esta temperatura durante un periodo de 1 hora de duración.

El análisis de fase por rayos X registra la presencia del 18% de cristobalita, el 76% de hematita y el 6% de magnetita en el producto obtenido.

Ejemplo 4

Se pesan 100,0 g de residuos de fayalita como una parte alícuota de la Muestra 4 que tiene una relación de magnetita a fayalita de 18:82. La muestra se somete a una separación magnética en húmedo con el fin de separar la fase no magnética. Su cantidad después de la filtración de la suspensión es del 23% con respecto a los residuos de fayalita de partida.

La fase magnética se somete a un tratamiento con una disolución al 10% de hidróxido de sodio durante un periodo de 2 horas de duración y a una temperatura de 65°C con agitación continua. Después de la filtración el filtrado se calienta a una temperatura de 95-100°C durante un periodo de 2 horas de duración y se filtra de nuevo para separar el óxido de cobre formado.

El precipitado después de la filtración inicial que contiene la fase de magnetita sin sales de cobre se somete a lixiviación con disolución al 15% de ácido oxálico caliente durante 2 horas y a una temperatura de 95°C.

El tratamiento posterior del mismo se lleva a cabo en la forma y en las condiciones del ejemplo 3, con tratamiento térmico a 850°C durante 2 horas después del secado a 140°C.

El producto resultante contiene el 9% de cristobalita, el 2% de magnetita y el 86% de hematita.

Ejemplo 5

De forma similar al ejemplo 3, se pesan 100,0 g de residuos de fayalita como una parte alícuota del ejemplo 3 que tiene una relación de magnetita a fayalita de 67:33. Su tratamiento mediante separación magnética en húmedo y la subsiguiente lixiviación con un hidróxido alcalino se llevan a cabo de forma idéntica a las condiciones y a la forma del ejemplo 1 y la lixiviación con ácido oxálico (de forma idéntica a las condiciones del ejemplo 2).

En esta variación del tratamiento no se aplica tampoco la separación magnética de la pulpa de oxalato obtenida, pero se añade una disolución al 10% de hidróxido de sodio hasta un pH de 12. El precipitado resultante, que es una mezcla de un hidróxido de hierro precipitado y una fase que contiene magnetita, así como algunas cantidades adsorbidas de silicatos alcalinos, se filtra y se seca a 140°C. El material resultante se disuelve en ácido sulfúrico al 10% y la suspensión resultante se filtra. El precipitado de compuestos de silicato se lava hasta una reacción neutra. El filtrado obtenido se precipita parcialmente a la temperatura del entorno hasta un pH de 6,5-7,0 con una disolución al 10% de hidróxido de sodio, la suspensión se filtra, el precipitado se lava y se seca a 100°C. El filtrado secundario que permanece después de la precipitación intermedia en la región de pH neutro se calienta a 65-70°C y se precipita a pH 12 con hidróxido de sodio al 10%. Después se lava hasta valores de pH neutros y se seca a 160°C.

El análisis de fase de rayos X registró la presencia de dos fases que contienen hierro en el producto precipitado alcalino únicamente: un hidróxido de hierro parcialmente deshidratado y ferrihidrita, y en el producto precipitado en la región de pH neutro se registró únicamente una fase de hidróxido de hierro amorfa.

5

Ejemplo 6

Los residuos de fayalita se tratan en las condiciones y según la metodología del ejemplo 5, con la diferencia de que el precipitado resultante de la precipitación de la pulpa de oxalato a pH 12, sin lavarlo ni secarlo, se disuelve con una disolución al 10% de ácido sulfúrico, después de lo cual las cantidades de oxalato de sodio contenidas en el precipitado húmedo se convierten en ácido oxálico. La suspensión se agita a 50°C durante 1 hora, después de lo cual se filtra y el filtrado transparente que contiene formas divalentes y trivalentes de hierro se añade a una disolución de hidróxido de sodio, se realiza un seguimiento del pH del proceso para que sea superior a 12. El producto resultante se filtra, se lava y se seca a 120°C, obteniéndose un óxido de hierro (II, III) negro con una relación de Fe(III) : Fe(II) = 2,11 : 0,89.

10

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de procesamiento de desechos de procesamiento por flotación de concentrados de mineral que contienen hierro y que comprende las etapas de lixiviar con ácido oxálico en agitación continua y tratar con hidróxido un metal alcalino a una temperatura elevada, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- (a) una separación magnética en húmedo preliminar para la separación de la fase que contiene hierro de la parte no magnética de silicato;
- 10 (b) mezclar la fase que contiene hierro con un hidróxido alcalino acuoso al 5-10% a una temperatura de 45-100°C durante 1-3 horas y separar la fase que contiene hierro en forma de una pulpa;
- (c) lixiviar por medio del tratamiento de la pulpa que contiene hierro de la etapa (b) con una disolución de ácido oxálico acuosa al 12-15% caliente en una agitación continua y calentar a 95°C durante 1-3 horas añadiendo en continuo una disolución de peróxido de hidrógeno al 3-5%;
- 15 (d) mezclar la disolución de oxalato de la etapa (c) con una disolución de hidróxido acuosa de un metal alcalino a una temperatura de 20-25°C y un pH de 7-12 y dejarla permanecer durante 1-2 horas;
- 20 (e) mezclar el filtrado de la etapa (d) con una disolución acuosa de hidróxido alcalino a un pH de por lo menos 12 y calentar hasta 55-60°C durante 1 hora.
- 25 2. Procedimiento de procesamiento de desechos de procesamiento por flotación de concentrados de mineral que contienen hierro según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa (c) después de la lixiviación se aplica una separación magnética directa de la mezcla de reacción para separar la fase magnética.
3. Procedimiento de procesamiento de desechos de procesamiento por flotación de concentrados de mineral que contienen hierro según la reivindicación 1, caracterizado por que el precipitado de la etapa (d) se somete a secado y calentamiento a 850-1000°C en un medio oxidativo.
- 30 4. Procedimiento de procesamiento de desechos de procesamiento por flotación de concentrados de mineral que contienen hierro según la reivindicación 3, caracterizado por que el precipitado secado de la etapa (d) se somete a disolución con ácido sulfúrico y a una precipitación secundaria.
- 35 5. Procedimiento de procesamiento de desechos de procesamiento por flotación de concentrados de mineral que contienen hierro según la reivindicación 1, caracterizado por que el precipitado húmedo de la etapa (d) se disuelve en una disolución acuosa al 10% de ácido sulfúrico sin un lavado preliminar.