



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-120219

54. TÍTULO

PRECIPITACION DE OXIDO DE HIERRO A PARTIR DE SOLUCIONES
DE SALES DE HIERRO ACIDICAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

METALOX INTERNATIONAL

DOMICILIO

BRECKENRIDGE, COLORADO 80424, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-120219- -00000-0000
Fec: 2006-11-28 17:12:38 Dep 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTE IYI
Eve. 378 FASE NACIONAL
Act 411 PRESENTACION
Folios 133

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:**1**

☒ Patente de Invención
☒ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad
☐ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre **METALOX INTERNATIONAL**
sociedad constituida y existente bajo las leyes
del Estado de Carolina del Norte, Estados
Unidos de América

Dirección 1795 Airport Road, Unit A2
Breckenridge
Colorado 80424
Estados Unidos de América

Domicilio. Breckenridge,
Colorado 80424,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C C ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre **EMILIO FERRERO**
Dirección Carrera 4ª No 72-35
Teléfono 347 36 11
Fax 211 86 50
E-mail clientes@camyp.com
Domicilio Bogotá, Colombia

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C E ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 438 019 T P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. **Darren KONINGEN**
c/o 1254 York Mills Road #211,
Don Mills,
Ontario M3A 1Y8,
Canadá

3. **David Bruce DREISINGER**
5233 Bentley Crescent,
Delta,
British Columbia V4K 4K2,
Canadá

2. **William J. FREUND**
178 Middle Park Court,
Silverthorne,
Colorado 80498,
Estados Unidos de América

5**PCT (86)**Solicitud Internacional No. PCT/CA2005/000654 ,Fecha: 29 de abril de 2005Publicación Internacional No WO 2005/106053 A1Fecha: 10 de noviembre de 2005**6****TÍTULO (54)**

PRECIPITACIÓN DE OXIDO DE HIERRO A PARTIR DE SOLUCIONES DE SALES
DE HIERRO ACIDICAS

7**Clasificación Internacional (51) C22B 003/022****8****Prioridad**SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

29 de abril de 2004

(31) Número de Solicitud

10/834.522**9****Comprobante de pago No.: 06-86.290****Fecha: 8 de noviembre de 2006**

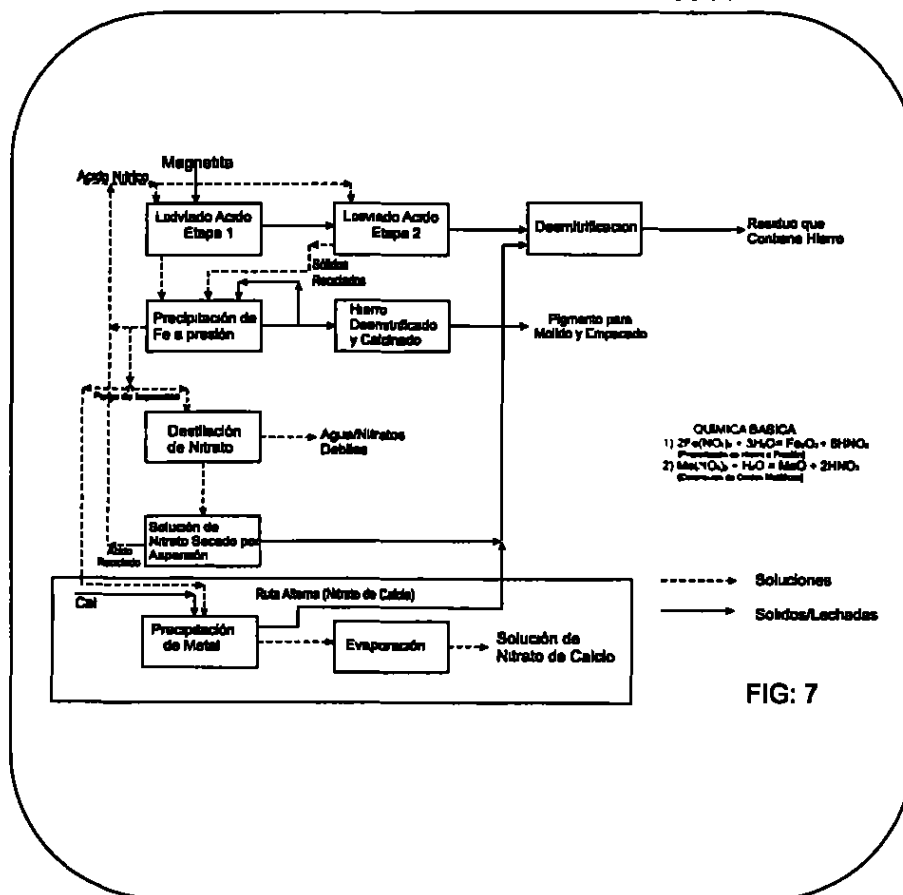
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.00
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☒ Otros VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA:

Emilio Ferrero

C C. 438 019 de Usaquén T.P 31 929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2005/106053 A1**

Descripción:

Páginas 42 en el idioma original

Páginas 59 en español

Reivindicaciones: Número (s) 27

Figuras: Número (s) 8

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.**

3. ☒ **Extracto de publicación.**

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**



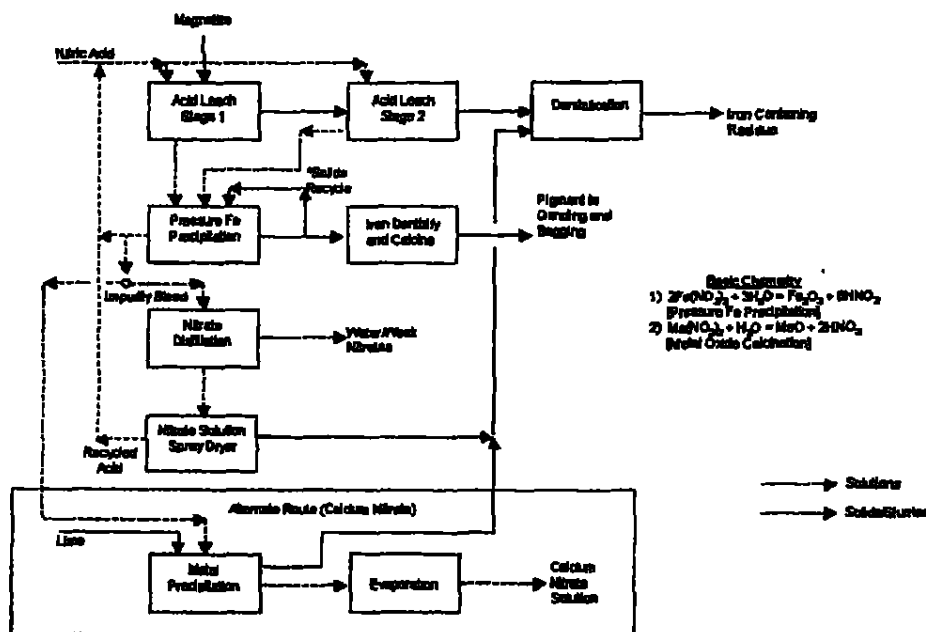
PCT

[illegible]

- (51) International Patent Classification⁷: C22B 3/22,
3/06, C01G 49/06, C22B 3/44, 7/02
- (21) International Application Number:
PCT/CA2005/000654
- (22) International Filing Date: 29 April 2005 (29 04 2005)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
10/834,522 29 April 2004 (29 04 2004) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): MET-
ALOX INTERNATIONAL [US/US], 7265 Peppermill
Parkway, North Charleston, South Carolina 29418 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): KONINGEN,
Darren [CA/CA], c/o 1254 York Mills Road #211, Don
Mills, Ontario M3A 1Y8 (CA). FREUND, William J.
- [US/US], 178 Middle Park Court, Silverhome, Colorado
80498 (US). DREISINGER, David Bruce [CA/CA],
5233 Bentley Crescent, Delta, British Columbia V4K 4K2
(CA)
- (74) Agent: SMART & BIGGAR, Box 11650, Vancouver
Centre, Suite 2200, 650 West Georgia Street, Vancouver,
British Columbia V6B 4N8 (CA)
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Continued on next page]

WO 2005/106053 A1



(S7) **Abstract:** Improved methods for treating metallurgical compositions involve reacting a metallurgical composition with an aqueous nitric acid solution. The reaction is performed at a pressure or at least about 220 psig and at a temperature of at least 100°C. The metallurgical composition comprises iron and one or more non-ferrous metals. The reaction dissolves at least a portion of the non-ferrous metal compositions into the solution which is in contact with solid ferric oxide. The reaction can be repeated on the isolated solids to increase the purity of ferric oxide in the solids. Zinc can be removed from mixed metal solutions obtained from furnace dust by adding base to precipitate zinc hydroxide.

5

WO 2005/106053 A1

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 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette

Published:

— with international search report

IRON OXIDE PRECIPITATION FROM ACIDIC IRON SALT SOLUTIONS

This application is a continuation-in-part of US Application No. 10/834,522 filed April 29, 2004, and claims the benefit thereof.

FIELD OF INVENTION

The present invention relates to hydrometallurgical chemistry. More particularly, the invention relates to acid leaching of iron salts, and precipitation of selected hematites from a solution of iron salts.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Scrap metal can be recycled into quality steel using an electric arc furnace (EAF). In an EAF, the scrap metal is melted with electric arcs formed to the scrap metal. The scrap metal can include small amounts of non-ferrous metal and the like. The EAF process operates as a batch melting process, producing batches of molten steel. The EAF is a highly effective melting apparatus. A significant fraction of steel produced in the U.S. is produced with an electric arc furnace.

However, a drawback in the EAF manufacture of steel is the production of EAF metallurgical dust waste by-products. EAF dust is generated during the steel making process by a variety of mechanisms, including droplet ejection from the turbulent melt and vaporization. The vaporization mechanism is primarily responsible for the relatively high proportion of the non-ferrous metals in the dust such as zinc, lead, tin, chromium, copper and cadmium. The vaporized metals condense as oxides and ferrites and generally are collected downstream in a baghouse and/or electrostatic precipitator. Due to the presence of non-ferrous metals in the dust, the furnace dust cannot be directly recycled. The production of 1 ton of steel can generate approximately 34 pounds (15.4 kg) of waste EAF metallurgical dust.

The rapid growth of the EAF steel process has made EAF metallurgical dust one of the fastest growing and one of the most significant environmental problems worldwide. At present, there are approximately 600,000 metric tons of EAF waste generated annually in the

USA and an additional 600,000 metric tons generated annually in the rest of the world. There are also similar quantities of metallurgical dust at a lower level of contamination that is derived from the other major process for steel manufacturing, the Basic Oxygen Furnace (BOF). Because the levels of toxic metals such as cadmium, lead and zinc are lower in BOF metallurgical dust, BOF dust is not currently classified by the EPA as hazardous. However, BOF metallurgical dust has non-iron contaminants that make it difficult to utilize it in current steel manufacture. Thus, BOF metallurgical dust may end up as unused waste.

EAF metallurgical dust may contain high concentrations of iron (approximately 25%), zinc (approximately 25%), lead (approximately 5%), and smaller amounts of tin, cadmium, chromium and copper. The remainder of the dust is silica, lime and alumina. The nonferrous values represent potentially rich sources of metal values. Due to the presence of potentially hazardous metals, such as lead, chromium and cadmium, the EAF dust cannot be disposed in landfills since the hazardous metals may leach out due to rain or underground water to contaminate neighboring water sheds. Thus, the processing of the dust is an important commercial and environmental issue. Some specific examples of metal content for three samples of EAF dust are presented in Table 1.

TABLE 1 SAMPLE PLANT EAF DUST CONSTITUENTS FOR THREE DIFFERENT SAMPLES.

	%Zn	%Al	%Pb	%Fe	%Cd	%Cl	%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	-	-	-	-	-	-	

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention provides a method and an apparatus for converting hazardous metallurgical dust into manageable chemical products, such as non-toxic waste and/or marketable chemical products. Methods described herein can be based upon leaching of metallurgical dust at elevated pressure and temperature with nitric acid and the recovery of ferric oxide. The leaching step can be repeated to further purify the resulting ferric oxide

solids. Also, one or more preliminary purification steps can be performed. Zinc can be removed from mixed metal solutions obtained from furnace dust by adding base to precipitate zinc hydroxide.

In a first aspect, the invention pertains to a method of reacting a metallurgical composition with an aqueous nitric acid solution. The reaction is performed at a pressure of at least about 220 psig and at a temperature of at least 100°C. The metallurgical composition comprises iron and one or more non-ferrous metals. The reaction dissolves at least a portion of the non-ferrous metal compositions into the solution which is in contact with solid ferric oxide.

In another aspect, the invention pertains to a method for precipitating ferric oxide comprising subjecting an aqueous ferric nitrate solution to a temperature of at least about 100°C at a pressure of at least about 220 psig.

In a further aspect, the invention pertains to an apparatus for treating metallurgical dust comprising a sealed pressure vessel at a pressure of at least about 220 psig holding a mixture of a metallurgical composition comprising at least iron and a solution of nitric acid.

In an additional aspect, the invention pertains to a method for isolating zinc from a mixed metal solution obtained from furnace dust, the method comprising adding base to precipitate zinc hydroxide.

As outlined above, iron in solution at elevated temperature and pressure hydrolyzes and is precipitated as iron oxide. EAF dust is leached in nitric acid at high temperatures and pressures and then re-precipitates as solid ferric oxide. The non-iron metals from the EAF dust are dissolved in solution leaving a solid precipitate, containing iron as ferric oxide. This process was demonstrated to be effective for separating the iron from "non-iron" metals. However, insoluble compounds in the dust (i.e., silicates) remain with the ferric oxide and may alter the colour properties of the ferric oxide solids obtained by this process.

Alternatively, it was unexpectedly found that modifications of the above-described process resulted in the production of pigment grade ferric oxides. The process outlined above was modified to completely solubilize the iron and other metals so that insoluble components could be removed from the system. The solution is subjected to high temperature and pressure to precipitate pigment grade ferric oxides.

In one embodiment of the modified process, ferric oxide solids precipitate from an iron-containing metal nitrate solution subjected to elevated temperature and pressure. Precipitates obtained from this modified process are black solids about 20 to 30 microns in diameter. X-ray diffraction analysis identifies these solids as hematite (ferric oxide) which is

the same compound contained in synthetic red iron oxide pigments. When examined by scanning electron microscopy, the particles of the black precipitates do not appear spherical (as occurs with red iron oxide pigments) and instead appear like grape clusters comprised of many smaller particles connected together. The different crystal structure of the clustered particles causes light to reflect differently making them appear dark and preventing their use as red iron oxide pigment.

Alternatively, a further modification of the already modified process can be utilized. In another embodiment, a seed solid is added to the iron salt solution and subjected to elevated temperature and pressure to result in the hydrolysis of iron to pigment grade ferric oxide solids. Pigment grade hematite is generally comprised of fine particles having an average size of less than 2 microns and are red in colour. Seeding is commonly used in the metallurgical fields to allow precipitation products to grow and become larger in size. Unexpectedly it was found that following the addition of ferric oxide (hematite) seed to a iron salt solution, the precipitated particles are finer than the black precipitates obtained from unseeded reactions. It was also unexpectedly found that the more seed material used, the finer the precipitates were. The precipitates obtained by the seeded process are generally less than 2 microns in size, although coarser products are possible. Scanning electron micrographs of the precipitates from the seeded process reveal that they are generally spherical in nature. This is in contrast to the precipitates comprising hematite particles obtained from the modified but unseeded process. Unexpectedly, the seeded process results in the production of iron solid precipitates, iron oxides, that have size and colour characteristics which make them desirable for use as synthetic iron oxide pigments.

In various embodiments, there is provided a process for the production of ferric oxide precipitates having a selected particle size, comprising selecting a combination of a temperature and a seeding ratio, and conducting said process at pressures above atmospheric to obtain ferric oxide precipitates of the selected particle size.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a flow chart of the process for treating a metallurgical composition, such as EAF dust, to produce a filtrate solution and a solid comprising ferric oxide.

Fig. 2 is an expanded flow chart of Fig. 1, which adds a second leaching step to the process of obtaining ferric oxide.

Fig. 3 is schematic diagram depicting an apparatus to conduct a nitric acid leach of a

metallurgical composition under pressure.

Fig. 4 is an x-ray diffractogram for one sample following a pressurized leach treatment.

Fig. 5 is an x-ray diffractogram of another sample following a pressurized leach treatment.

Fig. 6 is an x-ray diffractogram of an EAF dust sample prior to a nitric acid treatment.

Fig. 7 is a process flow diagram for the seeded precipitation process.

Fig. 8 illustrates the size and colour of the precipitates obtained under different reaction conditions of the seeded processes.

DETAILED DESCRIPTION

As described herein, an improved process for the treatment of metallurgical dust involves the leaching of the metallurgical dust with nitric acid at elevated pressure conditions, and generally elevated temperature conditions, to dissolve one or more of the metal components of the dust while leaving a residue of ferric oxide. This process is built on the principle that at appropriate pressure and temperature conditions, iron forms solid iron oxide, specifically ferric oxide, in a nitric acid/nitrate solution. Since many of the other metal contaminants are solublized in nitric acid under the conditions at which ferric oxide is a precipitate, the ferric oxide can be separated from the other metal constituents. The high pressure leaching process can be repeated on the residue/precipitate from one pressurized leaching step to obtain a improved purity level of the ferric oxide. It has also been discovered that an initial low pressure leach can optionally be performed to initially process the dust to remove significant quantities of non-ferrous metals under pH conditions at which the iron remains in solid form. The high pressure leach approaches can be used to recover almost all of the iron from the original dust in very pure forms.

Metallurgic dust, as used herein, is any unpurified metal composition comprising a significant proportion of iron compositions. Suitable metal dust includes, for example, metallurgical dust from steel manufacturing processes, such as EAF dust, as well as iron scrap, iron rouge recovered from steel cleaning lines, mill scale, iron containing minerals and low grade iron based pigments. Since it is impure, the metallurgical dust generally comprises at least about 10 mole percent of non-ferrous metals prior to processing.

In the improved processes herein, the formation of ferric oxide solids releases the corresponding nitric acid that at ambient pressure conditions would form a ferric nitrate

11

solution. Better separation of the non-ferrous metals from the ferric oxide is accomplished with excess nitric acid present during the high pressure leach. In some embodiments, the excess nitric acid can be directly recovered for reuse without evaporating water since the nitric acid in the filtrate solution can be diverted back into the leaching process, possibly with the addition of more acid. Alternatively, the filtrate can be diverted to recover other metal constituents in the solution. The high pressure leach processes described herein can be used to obtain very high purities of ferric oxide in an efficient process with materials that can be readily handled.

A high proportion of the zinc in EAF metallurgical dust is present in the form of ferrites ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), which have proven resistant to leaching processes. Some leaching techniques have used a two-stage leach under ambient temperature and pressure in order to obtain reasonably pure precipitate products and a nitric acid regeneration process from nitrates, such as the processes described in U.S. Patent Nos. 5,912,402 and 6,264,909, which are incorporated herein by reference. When performing the processing under atmospheric pressure, a basic composition is added to precipitate ferric hydroxide.

In contrast, as described herein, techniques for reclaiming metal values from metallurgical dust perform the reaction of the metallurgical dust with nitric acid under pressurized conditions, to form ferric oxide from a metal nitrate solution. A leaching process under pressure produces a purified ferric oxide precipitate with sufficient amounts of other metals removed such that the resulting material is not toxic waste. Generally, all of the materials throughout the processing are straightforward to handle.

The improved process described herein can comprise an initial water wash of the metallurgical dust, thereby removing some of the chloride compounds and perhaps other contaminants contained in the dust. An optional, preliminary leach of the dust with nitric acid can be performed under atmospheric conditions, generally prior to performing a pressurized leach. The preliminary nitric acid leach is performed at a pH at which the iron is insoluble but many of the non-ferrous metals are somewhat soluble. Removal of the filtrate produces a solid residue at a first purification level.

The process material for the pressurized leach are solids, which can be unprocessed metallurgical dust or solids obtained following one or more initial purification steps, such as washing or acid leaching under atmospheric conditions. The process solid is reacted with nitric acid at enhanced pressure conditions, and generally enhanced temperature conditions. The acid can be added to the solids under pressurized conditions or at ambient conditions,

6

12

although generally the pressure can be increased following the addition of the acid. Ferric oxide is formed in nitric acid under elevated pressure and temperature conditions. Thus, a significant amount of the iron in the solids can be collected as ferric oxide. On the other hand a significant proportion of the other metals are dissolved by the nitric acid into the solution at the elevated pressure conditions. Since many of the non-iron metals are dissolved, the recovered ferric oxide is significantly purified relative to the starting metallurgical waste. Thus, the processes described herein generally produce a ferric oxide solid product with contamination levels well below the present EPA toxic waste limits. Any NO_x gas that is generated during this step can be collected and subsequently recycled into nitric acid. The pressurized leach step can be repeated one or more times to improve the purity of the ferric oxide. Specifically, by using the solid from one pressurized leach in a second pressurized leach, the remaining non-iron metal is dissolved into the solution during the subsequent processing step. In some embodiments, the ferric oxide that is generated can be sufficiently pure for a variety of uses including high value applications, such as in a pigment, in magnetic tape, in a polishing compound and in a variety of other uses.

Since the iron is not dissolved in the pressurized leach step once the pressure and temperature reach their target values, nitric acid is not consumed as ferric nitrate. Thus, less nitric acid is consumed in comparison with approaches that dissolve the iron in nitric acid and subsequently precipitate the iron from the solution by adjusting the pH. Generally, an excess of nitric acid is added in the pressurized leach steps. Thus, the filtrate from each acid leach may contain residual nitric acid. This residual nitric acid can be used by returning the filtrate, possibly with added nitric acid, to another acid leach step. Once a filtrate has excessive amounts of non-iron metals, the filtrate can be diverted to other processing steps to recover the other metals rather than to a leach step to use any excess acid. Also, different portions of the filtrate can be diverted to different uses. e.g., a portion can be recycled for its nitric acid content while another portion is diverted for recovery of non-ferrous metals.

The improved process for ferric oxide precipitation involves the use of a pressure vessel or autoclave that allows for reactions to occur at elevated temperatures and elevated pressures. Suitable pressure vessels for operating under appropriate high temperature and high pressure are available from various suppliers or can be constructed appropriately. For example, titanium reactors with an appropriate pressure capabilities can be used. The size of the pressure vessel can be scaled, for example, to handle the desired quantity of metallurgical dust to treat at a given time. The pressure vessel can be piped for the transfer of materials into and out of the vessel, or materials within other containers can be transferred into and out from

the pressure vessel manually. In some embodiments, the vessel can be piped for the transfer of NO_x gases to a nitric recycle process. The particular vessel that contacts the solutions generally have an interior surface that is designed to withstand contact with concentrated acids, such as nitric acid. Interior surfaces that may be suitable for such a pressure vessel include titanium, ceramic, glass and the like. The vessel may or may not provide for agitation of the materials during processing.

In general, the metallurgical dust treatment can be performed in the vicinity of an EAF facility, a BOF facility or other dust generating facility, or the dust can be transported to a central recovery facility. If the reclamation process described herein is practiced near an individual dust producing locations, the transportation of hazardous waste and the potential liabilities associated with the shipment of hazardous and noxious wastes can be reduced or eliminated. In addition, the need for storage of such hazardous waste can be reduced and potentially eliminated.

The improved method of treating metallurgical dust and recovering used chemicals described herein is based on the differential solubilities of metal compounds in a nitric acid solution under elevated temperatures and pressure. In particular, insoluble ferric oxide forms at high pressures in an aqueous nitric acid/metal nitrate solution. For example, iron nitrate hydrolyzes and precipitates at elevated temperature and pressures. The reaction for the formation of ferric oxide is as follows:



In the present reaction, we do not need to consider whether or not iron nitrate is a formal intermediate in the process, but the end result of the processing is that ferric oxide is formed. Thus, the process comprises reacting the metallurgical dust or a partly purified form thereof with a solution of nitric acid under enhanced temperature and pressure, which can result in the complete or nearly complete dissolution of the non-iron metal compositions, such as zinc, manganese, cadmium and lead compositions, that are present in the metallurgical dust. Filtering of the solid results in the separation of the solid ferric oxide from the filtrate, which generally contains dissolved non-ferrous metals. Other metal values can then be recovered from the filtrate by further processing, and any unreacted nitric acid in the filtrate can be reused, if desired.

The reclamation process is summarized in Figure 1. The reclamation process can include an optional step of washing 100 the metallurgical dust with water. The washed dust is filtered 102 to separate the residual solid from the wash water. The process also optionally

includes a preliminary leach or pre-leach 104 with nitric acid that is performed at ambient pressure. The pre-leach slurry is filtered 106 with the residue solids diverted for additional leaching and the filtrate liquid being diverted for further processing to recover non-ferrous metals. Additional preliminary treatments can also be performed, if desired. The residue from the one or more preliminary treatments is subjected to a pressurized nitric acid leach 108. The slurry from the nitric acid leach is filtered 110. The solids from the pressurized nitric acid leach are purified ferric oxide that are used in the purified form or optionally subjected to an additional pressurized leach to further purify the material, as described further below. The filtrates from the various leach steps can be diverted to reuse residual nitric acid or to further processing for the recovery of non-ferrous metal components. The further processing of the filtrates is described further below. Also, the residue solids can be subjected to one or more additional pressurized leach steps, as described further below. Each of the steps individually or groups of steps collectively can be performed in batch mode or alternatively in continuous operation.

In some embodiments, it can be beneficial to perform this initial step of washing 100 the metallurgical dust with water prior to the addition of nitric acid. In particular, the water wash can remove undesirable metal halides and other soluble compositions from the solids such that they are not present in later processing steps. In general, sufficient water can be added to the metallic waste to remove the desired compounds. Generally, mixture is stirred to facilitate the solubilization process. This wash can be performed in any reasonable vessel.

The water wash mixture can be subjected to solid-liquid separation 102 to separate a washed metallurgical dust residue from the filtrate solution. Separation process 102 can be performed by pressure filtration, vacuum filtration, gravity filtration as well as decanting the liquid from the solid, optionally after centrifugation. For filtration approaches, standard commercial filter media can be used, such as polymer woven cloth filter media, paper filter media, porous ceramic filter media, and the like. Regardless of the separation approach, for convenience the separated liquid is referred to as the filtrate, and the separated solids are referred to as the precipitate. The filtrate then can be sent to a water treatment system for processing. The residue solids can be further processed in an acid leach, which can be a pre-leach 104 or directly a pressurized acid leach 108.

Either washed or unwashed metallurgical dust can be optionally reacted, i.e., leached, 104 with a nitric acid solution at atmospheric pressure. Sufficient nitric acid generally is added to lower the pH to values in which significant quantities of non-ferrous metals are dissolved into the acid solution without dissolving a significant quantity of the iron

15

compounds. The pH can be adjusted to be between about 0.25 and about 2.5, in other embodiments from about 0.35 to about 2.0, and in further embodiments from about 0.5 to about 1.5. The amount of iron that remains in the solid residue generally is at least about 95 weight percent, in further embodiments at least about 97 weight percent, and in additional embodiments at least about 99 weight percent. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of pH and iron content are contemplated and are within the present disclosure.

In principle, one or more additional preprocessing steps can be performed to prepare the solid metal waste prior to performing the high pressure acid leach step. Similarly, the optional water leach and/or the pre-leach may or may not be performed. However, the selected solid is then subjected to a high pressure nitric acid leach step 108. Generally, the materials are also subjected to elevated temperatures during this step. During this step, a mixture is formed as a paste or slurry from the nitric acid solution and the metal dust waste. The water and/or acid may or may not be added at the high pressure and temperature conditions to achieve the desired results. Furthermore, a portion of the water and/or acid can be added at ambient pressure and an additional portion can be added at an elevated pressure. The order of performing this step may depend on the selected apparatus to perform the processing since it may be more or less difficult to add materials into the pressurized container. The mixture can be stirred to facilitate the solubilization of the non-ferrous metals.

The amount of nitric acid added is a function of the concentration of the acid and the volume of acid solution. While in principle pure nitric acid can be used, it can be difficult to handle and expensive to use undiluted nitric acid. In general, the metallurgical dust is reacted with a nitric acid solution having a concentration in the ranges from about a 10 weight percent to about a 75 weight percent nitric acid solution, in some embodiments, from about 20 weight percent to about 70 weight percent, and in further embodiments, from about 25 weight percent to about 65 weight percent nitric acid solution. The nitric acid can be supplied from a nitric acid supply, which may comprise recycled nitric acid and/or a fresh supply of nitric acid. With respect to relative quantities on compositions, relative weights of nitric acid and metal waste generally depends on the concentration of the nitric acid solution. Also, if a more concentrated nitric acid solution is added to form the pulp, additional water may also be added. For more dilute nitric acid solutions, a weight ratio of nitric acid to the metallurgical dust may be, for example, a ratio of about three-to-one (3:1) or greater by weight acid solution to dry metallurgical dust. In other embodiments with a higher acid concentration, a weight ratio may be used of one-to-one (1:1) or less of acid solution to dry metallurgical dust. In

16

general, the desired amount of acid added may also depend on the composition of the metal dust. The amount of acid can be evaluated by examining the acid in the resulting mixture. The concentration of acid in the resulting mixture can be selected to yield the desired solubilization of the non-ferrous metals into the filtrate solution. Acceptable leaching can be accomplished with no free acid in the mixture. However, generally higher purity ferric oxide is obtained when the mixture contains free nitric acid. The concentration of free nitric acid can be at least 5 grams/liter (g/L), and in some embodiments at least about 15 g/L, in further embodiments at least about 30 g/L and in additional embodiments at least about 50 g/L. Although the free acid can be measured at various times in the solubilization process at elevated pressures, these values can be considered the equilibrium values after a sufficient period of time that the concentration no longer changes significantly. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of reactant acid concentrations, weight ratios of acid to solid quantities and free acid concentration within the explicit ratios above are contemplated and are within the present disclosure.

The amount of acid added can involve trade-offs with respect to cost and results. The addition of more acid increases the cost for the acid, but the addition of more acid can result in better solubilization of the non-iron metals. Better solubilization of the non-iron metals results in a more pure ferric oxide product. In particular, to obtain the more complete dissolving of lead and zinc, the presence of free nitric acid may be desirable during and following the nitric acid leach 108. If lower amounts of nitric acid are used, undissolved ferrites may remain in the solids. However, multiple nitric acid leaches may be performed to dissolve the non-iron metals, whether or not in the form of ferrites, and to recover purer precipitates of ferric oxide.

The high pressure nitric acid leach process can involve one or more steps within the process. For example, to perform the high pressure leach, the metallurgical dust and the nitric acid can be combined at ambient temperature and pressure to form a slurry or pulp. The mixture can be performed in a pressure vessel, or the mixture can be formed in another vessel and subsequently transferred to the pressure vessel for performing the high pressure leach. In some embodiments, the metallurgical dust and nitric acid can be combined at elevated temperature and/or pressure, for example the temperature and pressure used to precipitate the ferric oxide.

In a particular embodiment, the nitric acid and metal dust generally is mixed initially at ambient pressures. This mixing may or may not take place within the pressure vessel. If the mixing is initially performed outside of the pressure vessel, the mixture is transported into the

pressure vessel. The pressure can be increased by closing the pressure vessel and increasing the temperature. Steam can be injected to effectuate the increase in both the temperature and the pressure. Alternatively or additionally, the reactor can be heated with a heating mantle or the like and/or the slurry can be heated during the transfer into the reactor vessel.

Upon forming the combination of dust and acid, the mixture can be mixed at ambient pressure in some embodiments for at least about one quarter hour and in further embodiments from about half an hour to about five hours and in further embodiments from about one hour to about two hours. Also, the reaction time under elevated pressure should be selected to achieve the desired solubilization of the non-ferrous metals into the nitric acid solution. In general, after a sufficient period of time, the mixture reaches equilibrium such that the composition does not change significantly with the passage of additional time. In the examples below, the composition generally stopped changing after about 2 to about 2 1/2 hours. Generally, the Leach within the selected pressure and temperature ranges is performed for at least about 30 minutes, in additional embodiments for at least about one hour, in further embodiments for at least about two hours, and in other embodiments from about 2 1/2 hours to about 5 hours. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional reaction times within the explicit ranges of reaction time are contemplated and are within the present disclosure. Mechanical impellers or other mixing apparatuses can be used to mix the slurry.

In addition, the elevated temperatures and pressures used during the high pressure nitric acid leach 108 step increase the dissolution of the zinc, lead and other non-ferrous metals. The pressure and temperature may also influence the rates of dissolution. Over appropriate ranges of the elevated temperatures and pressures of the nitric acid solution in the pressure vessel, ferric oxide is almost completely insoluble such that almost all of the iron is recovered as ferric oxide. Thus, the ferric oxide can be separated from the non-iron metals that remain in solution. Impurities can result, for example, from solid ferrites that maintain non-iron metals within the solids. In some embodiments, the high pressure leach reaction generally takes place at temperatures in the range of at least about 150°C, in further embodiments from about 200°C to about 500°C, in other embodiments from about 225°C to about 400°C, and in further embodiments from about 250°C to about 350°C. In addition, the pressure of the pressure vessel generally can be maintained at a value of at least about 225 psig, in further embodiments from about 250 psig to about 800 psig, in other embodiments from about 275 to about 600 psig, and in some embodiments from about 300 psig to about 500 psig. The psig (pounds per square inch gauge) is a measure of pressure such that the stated value is the amount above atmospheric pressure. For batch processing, the above

18

values may be average values potentially following a transient period in which the temperature and pressure ramp up to near the average processing conditions. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of temperature and pressure within the explicit ranges are contemplated and are within the present disclosure.

The high pressure nitric acid leach step 108 can generate gas, NO_x which can be vented for transportation to a location for collection and recovery of nitric by combining the gas with water. The venting of any nitric oxide gases should be performed with due regard for maintaining the pressure in the pressure vessel at desired levels. Similarly, the collected nitric oxide gases can be isolated from the pressure vessel for recovery, for example using conventional pressure valves. The nitric gases represented by NO_x can be converted into nitric acid for reuse, for example, following to procedure described in U.S. Patent 6,264,909 to Drinkard, Jr., entitled 'Nitric Acid Production And Recycle,' incorporated herein by reference.

The residual solid comprising mostly ferric oxide is separated 110 from the filtrate. In addition, the residual solid can be washed to remove solubilized non-ferrous metals that stick to the solids during the separation step. In general, the washing can be performed in any reasonable approach. In one embodiment, one or more washing steps are used in which each washing step involved suspending the solids in water and filtering the solids. Enough water can be used to perform the suspension in each step. The wash steps can be repeated until the wash water has a desired level of purity. The wash water can be added to the initial filtrate, separately processed to remove the metal components or otherwise treated for disposal.

The filtrate from the high pressure leach generally has free nitric acid as well as significant quantities of solubilized non-ferrous metals. This solution can be alternatively returned to perform additional leach steps at ambient pressure or at elevated pressures to make use of the free nitric acid. Additional nitric acid can be added from a nitric acid supply to obtain the desired levels of acid for the leach. Additionally or alternatively, a portion or all of the filtrate can be directed to further processing to reclaim the non-ferrous metals from the solution, as described further below. Fig. 1 shows the alternative processing pathways for the filtrate solution.

Fig. 2 expands upon the improved reclamation process shown in Fig. 1 by showing the addition of another pressurized nitric acid leaching step 112, in which the ferric oxide solids from the first pressurized nitric acid leaching step are contacted with additional nitric acid and subjected to elevated pressures, generally with the addition of heat. In the additional leaching step 112, nitric acid can be added to the ferric oxide precipitate either under elevated

19

pressure or added at ambient pressure and subsequently reacted under pressure. The additional nitric acid leaching step 112 generally is conducted similarly to the initial nitric acid leaching step 108 described above. Generally, pressurized nitric acid leach is conducted with free nitric acid present. The free nitric acid levels can be comparable to those levels described above for leaching step 108. Since the products have already been purified, lower amounts of acid may be needed for pressurized leach 112. Additional ferrites may be dissolved in this second leach, resulting in a purer ferric oxide product. Any NO_x gases produced at this stage can be recycled according to the nitric acid recovery.

After sufficient time has passed, the materials from the second pressurized leach are subjected to filtration 114. The solids can also be washed with various amounts of water, as described above with respect to filtration step 110. The solids/precipitate from the filtration are purified ferric oxide. The filtrate from this second leach may or may not be combined with the filtrate from an earlier leach step, and the individual or combined filtrates can be reused, optionally with the addition of further nitric acid, in another leach step or further processed for recovery of non-ferrous metals. Portions of the filtrate can be processed differently, as desired. One or more additional pressurized leach steps can also be performed to further increase the purity of the ferric oxide solid product.

Using one, two or more pressurized leach steps, the resulting ferric oxide can have many metal contaminant levels reduced to values as low as desired. With two pressurized processing steps, it is possible to obtain ferric oxide without most of the non-ferrous metals. Chromium evidently is very difficult to separate from the ferric oxide and co-precipitates with the ferric oxide. But the other heavy metals generally are removed in the pressurized nitric acid leach to purify the ferric oxide. Pure ferric oxide (Fe_2O_3) has 69.94 weight percent iron and 30.06 weight percent oxygen.

The differential solubilities are sufficient that at least about 95 percent, in some embodiments at least about 97.5% and in further embodiments at least about 99% of the initial iron in the metallurgical waste fed into the pressurized nitric acid leach can be recovered as purified ferric oxide. In general, it is possible to obtain a solid product with at least about 70 weight percent, in further embodiments at least about 80 weight percent ferric oxide and in other embodiments from about 85 to about 95 weight percent ferric oxide. In some purified ferric oxide materials, a majority of the remaining impurities comprise silicates. At the same time, it is possible to reduce zinc levels to very low values, such as levels of no more than about 5 % of the initial zinc. Specifically, zinc metal concentrations in the ferric oxide solids can be reduced to values no more than about 10 weight percent, in

20

further embodiments no more than about 2 weight percent. In other embodiments no more than about 0.5 weight percent and in additional embodiments no more than about 0.1 weight percent. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of compositions within the explicit ranges are contemplated and are within the present disclosure.

Similarly, lead, cadmium and manganese can be reduced to low concentrations. In particular, toxic lead levels can be reduced to no more than about 0.1 weight percent, in other embodiments no more than about 0.05 weight percent and in further embodiments no more than about 0.04 weight percent. Other metal levels, such as arsenic, cadmium, manganese, can be similarly reduced. A person of ordinary skill in the art will recognize that additional ranges of concentrations are contemplated and are within the present disclosure. Since the heavy metal concentrations can be reduced significantly in the purified ferric oxide solids, there are many options for handling the solid product, including disposing of the solid as regular waste, directing the product back into the steel making operation or using the product in higher value uses, such as for pigments. For use as pigments, the purified ferric oxide can be incorporated, for example, into a coating composition by combining the ferric oxide with a suitable carrier liquid. Alternatively or additionally, the purified ferric oxide can be combined with a molding composition for molding into a solid object incorporating the ferric oxide as a pigment. The molding composition can comprise, for example, a polymer or concrete. The forming of the solid object can be based on any of a variety of approaches including, for example, any of various molding approaches, extrusion approaches, and the like.

A significant result of the process is that the product dust may no longer be classified as toxic waste under current standards of the Environmental Protection Agency (EPA) under the Toxicity Characteristic Leach Procedure based Toxicity Characteristic metal waste limits for land fills as found presently in the Code of Federal Regulations. 40 C.F.R. § 261.24 (Toxicity Characteristics), incorporated herein by reference. In particular, it has been demonstrated that sufficient amounts of heavy metals can be removed with a single pressurized nitric acid leach, as described herein, that the resulting solids are no longer toxic waste under 2004 EPA solid waste standards, incorporated herein by reference. Specifically, sufficient amounts of arsenic, barium, chromium, mercury, nickel and lead are removed. The ability to treat the dust to form a solid that is not hazardous waste is an important result of the process. Of course, with appropriate processing, the processes described herein can further improve the purity of the resulting ferric oxide not only to have a material that is not

hazardous waste, but that is suitable for desired uses such as pigments. In particular, crystalline ferric oxide can be produced from the processes described herein that have desirable characteristics for a variety of uses, such as pigments, which further benefit from the crystallinity of the purified ferric oxide. Substantial crystallinity can be verified using x-ray diffraction analysis of the product materials.

The filtrate following removal of ferric oxide comprises nitric acid and dissolved non-ferrous metal compounds, although some residual iron remains in the solution, which is a non-trivial amount even if only a small fraction of the original iron in the dust. Generally, a significant fraction of the remaining metal is zinc. The remaining metals can be recovered to produce useful materials.

Additional metals can be reclaimed from the metal nitrate filtrate solution. In one pathway, the filtrate, F, from the iron recovery is evaporated 140, generally by applying heat, to concentrate the solution. Generally, most of the non-zinc metals precipitate prior to the zinc nitrate. Therefore, the concentrate can be collected and used for further processing to recover other metals. Alternatively or additionally, the solution can be evaporated to dryness and decomposed to produce metal oxides, oxygen and nitrogen oxide gases (NO_x), which can be recovered and added to water to form nitric acid. The metal oxides can be further processed to recover desired metals. Approaches for the recovery of nonferrous metals is described further in U.S. Patent 5,912,402 to Drinkard, Jr., et al., entitled 'Metallurgical Dust Recycle Process,' incorporated herein by reference.

APPARATUS

Generally, the various steps of the metal recovery process can be performed with commercially available reactors and vessels. The pressurized nitric acid leach steps combine various reactants and equipment to accomplish the ferric oxide purification. An embodiment of an apparatus for performing the pressurized nitric acid leach for treating metallurgical dust can comprise metallurgical dust and aqueous nitric acid in a sealed reaction vessel capable of withstanding the pressures reached during the process. The vessels used for at some of the other steps of the reclamation process do not necessarily have to be pressure vessels

The metallurgical dust can be supplied from an Electric Arc Furnace (EAF), a Basic Oxygen Furnace (BOF) or some other process that produces waste metallurgical dust. The water used in the apparatus to wash the metallurgical dust can be city water, deionized water, some other processed water or a combination thereof

Referring to Fig. 3, a schematic diagram shows a reactor suitable for performing the pressurized nitric acid leach. Reaction system 200 comprises a pressure vessel/reactor 202, a paste or pulp 204 of the aqueous nitric acid and metallurgical dust, a heating element 206, and an impeller 208 for stirring the reaction mixture/pulp. Suitable reaction systems can be adapted from commercial reactors or can be constructed from readily available materials. For example, suitable reactors include, for example, pressure reactors available from Parr Instrument Co., Moline, IL.

The nitric acid solution can be provided from a nitric acid supply, which can be provided from commercial sources, the nitric acid recycle system which recovers nitrogen oxide gases that are hydrated to form nitric acid, filtrate solutions from a leach step that has free nitric acid, or a combination thereof.

SEEDED PRECIPITATION PROCESS

In one embodiment of the seeded precipitation process as illustrated in Figure 7, iron is dissolved in acid to form an iron salt solution in the acid leach stage. Suitable acids include nitric acid, sulfuric acid and hydrochloric acid. Iron can be solubilized and precipitated from ferric sulphate salt or iron chloride solutions. For example, see "Formation of Pure Hematite by Hydrolysis of Iron (III) Salt Solutions under Hydrothermal Conditions", B. Voigt and A. Gobler in, *Crystal Research Technology*, Vol. 21, 1986, pp.1177-1183). Seed solids are added to the pressure iron precipitation stage, and the mixture is subjected to elevated temperature and pressure for a time sufficient to obtain precipitates of selected particle sizes.

In another embodiment, iron solids, such as magnetite, are combined with an acid, for example nitric acid, and leached in stirred reactors to solubilize the iron and form an iron salt solution (400). The exact leach stage arrangement will depend on the characteristics of the iron solids that are used. The leach may be performed in a single stage or in multiple stages arranged in "series" or "parallel". Recycling of partially leached solids from the leach stage product stream back to the feed end of the leach stage may be of benefit to increase iron solubilizations.

In various embodiments, there is provided the use of magnetite as the iron seed solid in combination with the feed solution for the acid leach. Acid leaching could also be accomplished using other iron-containing seed solids. These may include scrap irons and other materials such as metallurgical wastes or mine concentrates. For example, waste

solutions from the pickling of steel products. Optionally iron salt solutions of nitrates, sulphates and chlorides can also be used. Depending on the seed solids utilized, the exact leach circuit arrangement may be modified accordingly.

A certain portion of insoluble material may be contained in the seed solids. After acid leaching (400), the iron salt solution may be subjected to a liquid/solids separation stage. This can be accomplished using a number of conventional techniques including filtration (vacuum and pressure), sedimentation or a combination of both techniques. Any insoluble solids can be processed in a high temperature denitrification stage (401) to remove residual moisture and nitrates. The temperatures required for denitrification will depend on the level of residual nitrates that are acceptable and generally range from about 400°C up to about 700°C. Moisture and nitrate gases removed during (401) can be recovered for reuse using conventional condensation and scrubbing technologies.

The iron salt solution from the leach stage (400) may then be utilized as the feed solution for the pressure iron precipitation stage (402). Prior to precipitation, iron oxide seed solids may be combined with the iron salt feed solution, in a mixed vessel, to form a feed solution/seed solid slurry. The quantity of seed solid utilized and/or seeding ratio can be adjusted in order to control the particle size of the precipitated iron oxides in the product slurry. The seeding ratio refers to the ratio of the weight of the seed solid to the weight of iron oxide precipitate that would be expected to be obtained from an unseeded pressure precipitation reaction under selected precipitation conditions with a known feed solution. The seeding ratio is calculated based on the weight of precipitate product from a trial unseeded pressure precipitation reaction. For example, one would conduct an unseeded pressure precipitation reaction using a known volume of feed solution having a known concentration of dissolved iron, at a given temperature and pressure and weigh the resulting ferric oxide precipitate of the reaction to determine the efficiency of precipitation, i.e. the proportion of dissolved iron that is precipitated under these selected unseeded conditions. Based on the weight of the product, a selected seeding ratio can then be selected for subsequent seeded pressure precipitation reactions. The seeding ratio may, for example range from about 20% to about 2000% of the new iron oxides that will be precipitated. In another embodiment, the seeded precipitation process may be carried out using a seeding ratio of from about 50% to about 500%. Alternatively, all or a portion of the seed material can be injected directly into the pressure precipitation reactor during the precipitation process. In another embodiment, the seed solids can be ground to pigment grade size of

24

approximately less than or equal to 2 microns, prior to being added to the pressure precipitation stage to improve the control of the precipitated product particle size.

In alternative embodiments, the seeded precipitation process may be carried out using a seeding ratio in the range selected from any minimum value of from about 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, or 1000 % to any higher maximum value of about 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, or 2000%.

In various embodiments, the pressure iron precipitation stage (402) can be performed in either a batch-wise or continuous manner. In various embodiments, a stirred pressure precipitation reactor is utilized to maintain the seed solids in suspension during the precipitation process. In another embodiment, using a continuously operating precipitation process, the reactor may be constructed with internal weirs to divide the vessel into a number of compartments in series, with each compartment agitated individually. Alternatively, any number of individually agitated vessels could be arranged in series. One skilled in the art would appreciate that other reactor arrangements are also contemplated to achieve the continuous precipitation process.

In various embodiments, the iron salt feed solution/seed solid slurry can be heated prior to entering the precipitation reactor and/or while the precipitations are taking place. Heating can be accomplished either directly or indirectly. In some embodiments, heat may be recovered from the precipitation product slurry (402) and used to heat the next feed/seed slurry. The extent of iron precipitation may be dependent on the temperature utilized during precipitation and the concentration of iron and free acid in the feed slurry. As the concentration of dissolved iron and free acid are increased, the temperature required to obtain the same level of precipitation is also increased. In one embodiment, conventional process vessel design economics typically dictate temperatures of from about 100°C to about 300°C with the feed/seed slurry containing anywhere from about 5g/l of dissolved iron up to the onset of crystallization of the ferric salt. A similar amount of free acid could also be used in some embodiments. These conditions would require pressures of from above atmospheric pressure to about 1300 psig. Other reactor vessel designs may allow for higher concentrations of iron and free acid and correspondingly higher temperatures to be utilized. In general, the

seeded process is a rapid reaction. The precipitation reactions proceed to completion quite rapidly, in some cases requiring retention times of less than 1 hour. Higher precipitation temperatures may reduce the reaction time in some embodiments. In various embodiments, the seeded precipitation process may have retention times from about one minute to about six hours. In various embodiments, the seeded precipitation process may have retention times from about thirty minutes to about one hour.

In alternative embodiments, the seeded precipitation process may have retention times selected from any minimum value of about 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, or 30 minutes to any higher maximum time of about 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, or 360 minutes.

In various embodiments, the seeded precipitation process may utilize temperatures from about 100°C to about 300°C. In other embodiments, temperatures of from about 175°C to about 250°C may be utilized. In other embodiments, lower temperatures of from about 130°C to about 175°C can be used, especially if solutions having a lower iron concentrations are used. In alternative embodiments, the seeded precipitation process may be carried out at a temperature, or temperature range selected from any minimum value of about 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, or 175°C, to any higher maximum value of about 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, or 300°C. In various embodiments, the pressures associated with temperature ranges of from 175°C to 250°C are from about 100 psig to about 600 psig.

In alternative embodiments, the seeded precipitation process may be carried out at a pressure, or pressure range selected from any minimum value of about 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 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, or 300 psig, to any higher maximum value of about 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, 1150, 1160, 1170, 1180, 1190, 1200, 1210, 1220, 1230, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280, 1290, or 1300 psig.

In other embodiments, temperatures can be modulated to control particle size and appearance. For example, higher temperatures generally result in larger particles with smoother surface textures while lower temperatures may produce particles with rougher surfaces. In some embodiments, lower temperatures at a given seeding ratio may result in smaller particles than a correspondingly higher temperature.

In various embodiments, after the pressure precipitation stage (402), the product slurry may be discharged from the reactor where it may be cooled and returned to atmospheric pressure. Cooling can occur via indirect means, direct injection or steam flashing as the pressure is relieved. The product slurry stream may then be subjected to a solid/liquid separation process. This can be accomplished using a number of convention techniques including filtration (vacuum and pressure), sedimentation or a combination of both techniques. In another embodiment, a portion of the precipitated solids may be diverted and recycled as seed solids for the pressure precipitation. In another embodiment, the final product solids may be denitrified/calcined (403) to remove any residual water and nitrates. The temperatures required for denitrification will depend on the level of residual nitrates that are acceptable. Temperatures for denitrification/calcination may generally be in excess of from about 400°C up to about 700°C. Moisture and nitrate gases removed during this stage (403) may be recovered for reuse using conventional condensation and scrubbing technologies. In another embodiment, the dried solids may then be processed conventionally as pigment material.

During the pressure precipitation process, the iron in solution may be hydrolyzed to form ferric oxide solids. In one embodiment, the acid component of the species may be recovered or regenerated in solution, for example, in the form of nitric acid. Following liquid/solid separation, the majority of this solution may be recycled to the acid leach stage (400) in order to produce new ferric nitrate solution for further pigment production. In some embodiments, the bleed stream may be utilized to remove a portion of the regenerated acid solution. The purpose of this bleed to maintain acceptable levels of other non-ferrous minor impurities that may be solubilized in the acid leach stage (400). The ratio of bleed volume to

recycled solution volume may be dependent on the quantities of these impurities in solution. Impurities depend on the source of iron feed material being utilized and may typically include elements such as manganese, aluminum, calcium, magnesium, sodium, etc.

In various embodiments there are several potential treatment processes available for the nitrate solution bleed stream. In one embodiment, the stream may be subjected to a distillation process (404) to concentrate the acid and soluble metal nitrates by removing an overhead stream of water/weak nitrates. The distillation bottoms may then be subjected to a direct spray drying process (405) which flashes off the majority of the nitric acid and water leaving a solid product of metal oxides with some residual nitrates and moisture. The spray dryer overheads may be treated via condensation and scrubbers to recover the nitric acid which may then be recycled to the acid leach stage (400) of the process. In another embodiment, the solids from the spray drying process may be further treated to remove the residual nitrates/moisture by denitrification (401).

Alternatively in another embodiment, the nitrate bleed stream may be treated via alkaline (i.e. lime) precipitation to precipitate the majority of the metallic impurities (406). The slurry from the precipitation may be processed via solid/liquid separation to remove the precipitated solids which may then be subjected to a denitrification stage (401) to eliminate residual nitrates and moisture. The solution (filtrate) from the solid/liquid separation may be concentrated via evaporation (407) to produce a commercial grade calcium nitrate solution that can be sold. Depending on the choice of alkaline for the precipitation, different final product solutions can be prepared. The choice of processing solution for the nitrate bleed solution will depend on a number of project-specific parameters. The goal of the treatments is to recover value for the contained nitrates and produce products that have economic value.

In various embodiments, both the seeding ratio and temperature may be modified to tailor the characteristics of the particle obtained by precipitation. Modifications of the seeding ratio and temperature results in the production of a wide range of pigment colours and sizes. For example, red shades from "yellow-shade" reds (fine particles) to "blue-shade" reds (coarser particles) can be obtained. The seeded precipitation process allows control of the size and colour of the precipitates directly when the particles are being formed. In another embodiment, if additional modifications are required, the precipitates can be processed conventionally by subsequent calcination and/or milling.

In various embodiments, the precipitates obtained by the seeded precipitation process have average particle size diameters of from about 0.1 microns up to about 10 microns. In

various embodiments, the precipitates obtained by the seeded precipitation process have particle size diameters of from about 0.15 microns up to about 2.5 microns. In alternative embodiments, the average particle size diameters (d_{50}) of the particles of ferric oxide precipitates obtained by the seeded precipitation process are selected from any minimum value of about 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, or 2.5 microns, to any higher maximum value of about 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, or 10 microns.

In various embodiments, to obtain a salt solution of dissolved iron, magnetite may be dissolved in nitric acid. In another embodiment, iron solids such as hematite or waste pickling steel products can be used with the claimed process. In another embodiment, salts other than ferric nitrates can be used, for example sulphates and chlorides can also be employed.

In another embodiment, the dissolved iron concentration in the salt solution can range from about 5 g/L up to the onset of crystallization of the ferric salt. In another embodiment, the dissolved iron concentration in the salt solution can range from about 10 g/L to about 100g/L. In another embodiment, the dissolved iron concentration in the salt solution can range from about 30 g/L to about 60g/L. In alternative embodiments, the dissolved iron concentration is selected from any minimum value of about 5, 10 15, 20, or 30 g/L, to any maximum value of about 30, 40, 50,60, 70, 80, 90, 100 g/L or up to the onset of crystallization.

In one embodiment, the concentration of free acid in the iron salt solution can range from about 0 to about 150 g/L. In one embodiment, the concentration of free acid in the iron salt solution can range from about 30 to about 70 g/L. One skilled in the art will appreciate that higher free acid concentrations can be used but would require specialized reactor vessels able to tolerate higher pressures. In alternative embodiments, the free acid concentration is selected from any minimum value of about 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, or 75 g/L, to any maximum value of about 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, or 150 g/L.

Suitable seed material can be any material the permits the recovery of precipitates having the desired characteristics. In one embodiment, commercially available Bayferrox™ 105M or 130M (Lanxess) iron oxide pigments can be used. In various embodiments, seed material can be recycled within the process and externally purchased material will then not be required. This seed material will be diverted from the product stream from the pressure precipitation stage (402) and will be recycled as required. The recycled seed may be

291

subjected to grinding in order to further improve the desired characteristics of the precipitated product. In general, seed ratio refers to the quantity of seed solids versus the quantity of new iron oxide precipitates. In various embodiments, this process utilizes seed ratios from about 20% to about 2000%.

This size range is characteristic of pigment grade iron oxides. In various embodiments of the process, as seeding ratio and temperature are adjusted, the particle size of the precipitate can be modulated. As the particle size increases, the colour shade of the precipitates gradually changed from a fine "yellow-shade" red to a coarse "blue-shade" red. A selected particle size is any that is desirable. In some embodiments the selected particle size may be finer and a high seeding ratio, or alternatively a lower temperature may be used in the process. If coarser particle sizes are desired, a lower seeding ratio, or alternatively a higher temperature may be used in the process.

In various embodiments, the ferric oxide precipitates obtained from the seeded precipitation process have an L^* of about 40 to about 60. In various embodiments, the ferric oxide precipitates obtained from the seeded precipitation process have an L^* of about 49 to about 55. In alternative embodiments the ferric oxide precipitates can have an L^* selected from any minimum value of about 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 or 50, to any maximum value of about 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 or 60. In various embodiments, the ferric oxide precipitates obtained from the seeded precipitation process have an a^* of about 10 to about 40. In various embodiments, the ferric oxide precipitates obtained from the seeded precipitation process have an a^* of about 19 to about 33. In alternative embodiments the ferric oxide precipitates can have an a^* selected from any minimum value of about 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 or 25 to any maximum value of about 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 or 40. In various embodiments, the ferric oxide precipitates obtained from the seeded precipitation process have a b^* of about 5 to about 35. In various embodiments, the ferric oxide precipitates obtained from the seeded precipitation process have a b^* of about 12 to about 28. In alternative embodiments, the ferric oxide precipitates can have a b^* selected from any minimum value of about 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 or 20 to any maximum value of about 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 or 35.

EXAMPLES

The metallurgical dust used in the following tests was produced as the result of a steel making operation and was EAF dust. The EAF dust that was provided for the various tests,

EXAMPLE I - METALLURGICAL DUST PRESSURE NITRIC ACID LEACH TESTS

These examples demonstrate the feasibility of precipitating ferric oxide and solubilizing other metals from a slurry of metallurgical dust and nitric acid. The processing is performed in a pressurized vessel with the application of heat with conditions selected to obtain good separation of ferric oxide solids. The leach temperatures and free acid levels in the tests were varied in order to explore the results under different conditions. These tests utilized EAF dust samples with the following components, as determined by an elemental analysis.

TABLE 1

Component	Wt. Percent (%)
Iron	26.0
Zinc	27.0
Lead	1.4
Cadmium	0.081
Manganese	3.4
Chrome	0.25

A quantity (240 g.) of EAF dust was pulped with 400 mL of deionized water and mixed with a mechanical mixer in a reactor vessel. The reactor vessel was a Parr pressure reactor (Parr Instrument Co., Moline, IL) with stirring. While mixing, 69% nitric acid was slowly added (over a period of 30 minutes) to the mixture. The acid was added to produce an overall acid addition ratio of 1175 g of 69% acid per kg of dry dust. The slurry was allowed to mix for 60 minutes from the time of the last acid addition. At the end of the mix time, a 25 mL pulp sample was removed from the vessel and filtered. The sample solution (filtrate) was collected and submitted for analysis. The sample filter cake residue was washed with deionized water, dried, and weighed. A portion of the filter cake was analyzed for composition.

An additional amount of 69% nitric acid was added to the pre-mixed dust slurry prior to introducing the slurry into the reactor vessel. The material in the reactor vessel was mixed for an additional 30 minutes, and then the autoclave vessel was sealed.

The material in the autoclave vessel was heated to 180-220⁰C for 3 hours, via external vessel heating. The pressure in the vessel was monitored such that the vessel was vented if the pressure approached 500 psig. Kinetic samples, i.e., intermediate samples, of the autoclave material were taken at 1 hour and at 2 hours from the time the material reached temperature. The kinetic pulp samples were filtered, and the pressure leach solution samples (filtrate) were collected and analyzed. The filter cake residue samples were washed with deionized water, dried, weighed, and analyzed.

At the end of 3 hours, the autoclave was cooled and the pressure was relieved. The filtrate was collected and analyzed. The filter cake residue was displacement washed 3 times with fresh water. The wash solutions were combined and analyzed. The washed filter cake residue was dried, weighed and analyzed.

The initial leach (at atmospheric pressure) and the pressure acid leach conditions are summarized below:

<u>Initial Mix</u>		<u>Added To Initial Mix For Pressure Acid Leach</u>	
Feed weight (g)	240	Deionized water (g)	200
Deionized water (g)	400	69% nitric acid (g)	varied
69% nitric acid (g)	282	Pulp density (% solids w/w)	15-20
Time (min.)	60	Temperature (⁰ C)	180-220
Pulp Density	26.0	Time (at temperature) (min.)	180
(% solids w/w)			

Table 2 provides the key operating conditions for the autoclave leach tests. By the time that the reactor was up to temperature, the pressure in the reactor generally ranged between 360 psig and 500 psig when the reactor was at about 220⁰C and greater than 100 psig when the leaching was performed at 180⁰C. Table 3 provides results of analysis of the samples taken during and at the completion of the leaching process.

TABLE 2

Test No.	PREMIX			PAL				
	69% Nitric (kg/t feed)	Pulp Density % solids	Leach Time (h)	69% Nitric (kg/t feed)	Pulp Density % solids	Temp ⁰ C	Oxygen over psi	Leach Time (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

WO 2005/106053

PCT/CA2005/000654

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

Note: PAL 7 is a repeat of PAL 5 with a finer grind

TABLE 3

Test Results		Filtrate Assays (g/L)						Free Acid (g/L)	Assays (%)						Dissolution (%)					
Test No	Retention Time (h)	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn		Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
PAL 1	Premix							4	0.0130	0.37	45	5.60	0.1	14.0						
	1	220	8.7	440	7600	3500	57700	17	0.0030	0.50	58	0.99	0.0	3.7	98.5	1.5	0.7	87.3	98.6	93.3
	2	220	1.6	86	8300	3500	61000	13	0.0021	0.40	50	0.54	0.0	2.5	99.0	0.4	0.2	93.3	98.9	93.7
	3	240	3.3	230	8500	3600	63100	13	0.0023	0.6	58	0.61	0.0	2.6	98.9	0.5	0.3	92.3	98.7	95.4
PAL 4	1	220	46	1100	8400	3800	69000	44	0.0016	0.41	45	0.26	0.036	0.83	99.1	8.0	1.9	96.1	98.8	98.5
	2	210	6.9	260	8500	3500	68000	36	0.0005	0.48	56	0.10	0.027	0.16	99.8	1.4	0.4	98.8	99.2	99.8
	3	220	6.4	500	9100	3700	72000	40	0.0005	0.58	57	0.06	0.032	0.20	99.7	1.1	0.8	99.3	99.0	99.7
PAL 3	1	200	47	1900	7900	3300	64000	62	0.0022	0.44	50	0.23	0.05	0.98	98.8	8.6	3.2	96.8	98.4	98.3
	2	210	24	700	8000	3300	62000	62	0.0020	0.47	53	0.12	0.05	0.70	99.0	4.6	1.2	98.4	98.4	98.8
	3	220	33	1800	8600	3500	67000	63	0.0025	0.56	56	0.14	0.06	0.84	98.8	5.5	3.0	98.3	98.3	98.7
PAL 6	1	217	70	2690	8770	3470	71000	100	0.0001	0.35	53	0.14	0.029	0.42	99.5	15.9	4.6	98.3	99.1	99.4
	2	228	44	1540	9420	3660	75300	105	0.0001	0.45	55	0.08	0.013	0.06	99.5	7.8	2.4	99.0	99.1	99.9
	3	210	85	3930	8460	3310	67900	91	0.0001	0.44	54	0.09	0.020	0.11	99.5	16.9	15.2	99.0	99.1	99.8
PAL 5	2	220	91	1560	9020	3500	73700	80	0.002	0.37	52	0.11	0.030	0.43	99.2	21.3	3.2	98.9	98.4	99.5
	2.5	221	57	640	8950	3500	72500	77	0.002	0.37	54	0.03	0.013	0.06	99.2	17.3	3.5	99.7	98.4	99.9
	3	221	72	1840	8780	3460	71600	77	0.002	0.49	48	0.11	0.050	0.67	99.9	12.2	3.5	98.7	98.2	99.0
PAL 2	Premix	330	210	10000	2900	5700	84000	...	0.0120	0.37	41	5.10	0.085	13.0	93.7	23.3	11.6	23.4	97.3	77.6
	1	200	250	4700	4200	3500	55000	55	0.0067	0.28	43	3.60	0.053	11.0	96.1	42.2	8.2	48.8	98.2	80.3
	2	220	290	2900	5900	4800	64000	43	0.0054	0.29	47	2.90	0.040	9.4	96.8	42.6	4.4	60.2	98.7	83.5
	3	230	290	2400	8000	3900	69000	23	0.0046	0.32	51	1.40	0.045	5.9	97.5	41.1	3.6	81.3	98.5	90.0
PAL 7	Premix	...	..	...	...	...	...	...	0.013	0.36	41	5.2	0.078	14	93.1	24.0	11.7	20.2	97.0	74.7
	1	200	87	1700	8000	3100	64000	75	0.0018	0.47	54	0.077	0.024	0.22	99.2	16.8	3.3	99.1	99.3	99.7
	2	190	76	1200	7700	3000	61000	70	0.0005	0.5	58	0.023	0.021	0.034	99.8	15.0	2.3	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

WO 2005/106053

PCT/CA2005/000654

28

23

Summary of Results for PAL1-PAL7

It appears that, generally, the increased temperature and increased free acid levels result in more complete dissolution of the EAF dust ferrite content and, consequently, lower residue solids impurity levels.

Table 4 summarizes the TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) results for Samples PAL1 and PAL 4, and also contains the EPA limits for delisting a material produced from a hazardous waste.

TABLE 4

	As (mg/L)	Ba (mg/L)	Cr (mg/L)	Hg (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)
EPA limit (delisting)	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

These results demonstrate that the attraction of the non-ferrous metals except for chromium was very high, and generally reached levels of 99+. The final iron product generally included the chrome content of the initial dust. However, the use of higher acid levels generally resulted in greater removal of the non-ferrous metals, and a corresponding lower impurity level. An iron content approaching 60% indicates that the iron was present in the form of crystalline hematite with a quantity (10-15 weight %) dust insolubles (silicates). The recovery of iron was greater than 95 weight percent. The levels of zinc, manganese and lead decreased with increasing amounts of free acid. The extraction of the non-ferrous metals into the solution generally seemed complete after about 2 to 2.5 hours.

EXAMPLE 2 — PRESSURIZED LEACH RESULTS WITH SECOND EXPERIMENTAL SETUP

These examples demonstrate the feasibility of precipitating ferric oxide and solubilizing other metals from a slurry of metallurgical dust and nitric acid. The processing is performed in a pressurized vessel with the application of heat with conditions selected to obtain good separation of ferric oxide solids. The leach temperatures and free acid levels in the tests were varied in order explore the results under different conditions. These tests were

performed similarly to those in example 1 using an alternative test setup. These tests utilized EAF dust samples with the following components, as determined by an elemental analysis.

TABLE 5

Component	Wt. Percent (%)
Iron	22.0
Zinc	23.7
Lead	2.1
Cadmium	0.073
Manganese	2.87
Chrome	0.20

A quantity of EAF dust (310 g wet weight/249 g dry weight) was pulped using 30 minutes of mixing with 748 g of 44.2 weight percent nitric acid to give a slurry weight of 997 g with 25 weight percent solids. This initial mixing was performed prior to heating. These tests were also performed in a pressurized reactor at a temperature of 220 degrees C for 120 minutes. The maximum pressure for these experiments was 620 psig with no bleed. As shown in Table 6, this test again demonstrates the ability of the pressurized leach process to obtain ferric oxide purities below the EPA limits such that the materials are no longer hazardous waste.

TABLE 6	As (mg/L)	Ba (mg/L)	Cr (mg/L)	Hg (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)
EPA limit (delisting)	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

EXAMPLE 3- SECONDARY LEACH OF TEST RESIDUE

Products from a first pressurized leach were subjected to a second pressurized leach to demonstrate further reductions in the contaminant levels. One of these tests was performed with products from Example 1 and a second test was performed with products from Example 2.

A 35 g dry weight sample of filter cake residue produced from a single leach process (residue is from PAL6 of Example 1), was repulped with 706 g of deionized water and 40 g

of 59 weight percent fresh nitric acid solution and re-leached. The nitric acid was added to the residue prior to the introduction of the mixture to the reactor. The leach slurry was approximately 20% solids. A stirred Parr pressure reactor was utilized with a steam pressure of about 317 psig. The "second stage" pressure leach tests were performed in a manner similar to the first stage leach tests. Generally, the second leaching step was able to further reduce the impurity levels in the iron residue product of a single-stage leach. Table 7 provides the results from the secondary leach.

TABLE 7

Test	Deg C	Free Acid	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Cd (%)	Mn (%)	Cr (%)
1 st Leach (PAL 6)	220	91	54	0.11	0.021	0.001	0.088	0.44
2nd Leach (PAL 6)	220	37	59	0.03	<0.02	<0.0005	0.067	0.53

A second two stage leach test was also performed based on the product from the pressurized leach process as described in Example 2 with the amount of nitric acid as described below. Initial residue was prepared by adding 300g of water washed dust filter cake (240 g solids dry weight) to 720 g of 27% nitric acid. The slurry was allowed to mix for 20 minutes before being added to a Parr pressure reactor. The reactor temperature was then raised to 220 degrees C and held for 3 hours at temperature. The pressure leach stage resulted in a low final residual free nitric acid level of 15 g/L which resulted in incomplete dust dissolution. In the second pressurized leach test, 80g of dry residue from this first test was combined with 320g of 20% nitric acid and reacted in an autoclave for 1.5 hours at 220°C (2868-8). The final residue had low residual impurity levels, as presented in Table 8.

TABLE 8

Test	Deg C	FreeAcid (g/L)	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Cd (%)	Mn (%)	Cr (%)
1 st Leach	220	15	42	9.9	0.102	0.009	3.7	0.36
2nd Leach	220	82	56	0.10	0.008	N/A	0.08	N/A

The second leach is able to significantly increase the purity of the ferric oxide with respect to non-ferrous metals except for chromium. This is true even if the first leach was performed under conditions of lower free acid levels (incomplete dissolution).

EXAMPLE 4 — PRELEACH TESTS

This experiment demonstrates that the performance of a first leach step at atmospheric pressures can effectively reduce impurity levels prior to performance of further processing.

The pH of the slurry can be controlled to adjust the purity of the product from this atmospheric leach. The test were performed with a slurry with about 30 weight % solids. A 240 g quantity of solids was combined with 400 g water. Then, 69 weight percent nitric acid was added to obtain the desired test pH. The test conditions for four runs are presented in Table 9.

TABLE 9

Test No.	pH	Pulp Density % solids	Leach Time (min)	Temp (°C)	69% Nitric (kg/t feed)
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 denotes feed added to acid solution.

The solid residue from the test was further analyzed. The results of the analysis are presented in Table 10.

TABLE 10

Test No	Retention Time (h)	Solution Assays (mg/L)						Residue Assays (%)						Discoloration (%)					
		Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Pb	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
	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
NL-2	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
	3	310	32	1000	1300	4800	75000	0.0140	0.39	40	5.5	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
NL-4	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
	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	150	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
NL-5	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	638	2000	5000	74000	0.0140	0.40	38	5.2	0.12	13	92.2	13.8	8.3	17.5	95.8	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

38

These results show that the pH can be adjusted to dissolve significant quantities of the non-ferrous metals while leaving most of the iron in the solids. Thus, a more purified solid can be used in the resulting pressurized leach.

EXAMPLE 5 — XRF (CRYSTALLINITY) DATA

This example presents x-ray data showing that the recovered Fe_2O_3 is in crystalline hematite form.

Referring to Figs. 4 and 5, the x-ray diffraction data is shown for Samples Pal 6 and 2868-12 from the examples above. The x-ray diffraction data was obtained on a Siemens D5000 diffractometer using Co radiation. The major crystalline components from these diffractograms is hematite Fe_2O_3 . For comparison, an x-ray diffractogram is shown in Fig. 6 for the material prior to performing the leach. This material demonstrates a majority phase of zincite (ZnO) and minor phases of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), magnetite (Fe_3O_4), pyrite (FeS_2) and pyrrhotite ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) as well as traces of other crystalline forms.

The following examples are related to the modified process.

EXAMPLE 6 - BATCH TESTS FOR SEEDED PROCESS

The salt solution for the tests was prepared by mixing reagent grade ferric nitrate salts with deionized water to obtain the desired initial dissolved iron concentration. In another embodiment, iron solids are solubilized in nitric or sulphuric acid. A 69% solution of nitric acid was added to produce a residual free acid level that would be indicative of a solution produced by a reaction between nitric acid and an iron solid such as magnetite. The following series of tests was performed utilizing various reaction conditions. Some experimental parameters that were examined include: iron concentration, free acid concentration, seed ratio (ratio of iron in seed solids to dissolved iron in initial salt solution), temperature and reaction time.

A 2 litre Parr heated pressure reactor vessel was used for all tests. The vessel was equipped with a mechanical mixer for agitation. For each test, approximately 1000 mL of feed solution was added to the reactor along with the desired quantity of seed solids. Bayferrox™ 105M (Lanxess) iron oxide pigment material was used as the seed for the tests. The reactor is sealed and heated to a target temperature with an associated pressure. For

example, at 50 g/L of initial iron in solution temperatures and pressures of approximately 155 psig at 175°C up to approximately 500 psig at 240°C can be used. Following the completion of the reaction time, the reactor was cooled and the pressure relieved. The slurry was filtered and the filtrate collected and analyzed. Many conventional solid/liquid separation techniques can be used at this stage, for example, sedimentation, filtration, centrifugation, etc. The filter cake residue was displacement washed with fresh water and the wash solutions were combined and analyzed. The washed filter cake residue was dried, weighed and analyzed.

Several tests were conducted to analyze the precipitated solids, such as a metal determination by ICP and size analysis using a Micromeretics SediGraph™ 5100 analyzer. Particle diameters are indicated as d₅₀ which is the size that 50% of the solids are finer than. The results of these analyses are summarized in Table 11. In addition, the solids are analyzed for colour properties using a CIELAB system. The colour data, summarized in Table 12 and also shown in figure 8, was obtained using a Datacolor Spectragraph™ SF450.

TABLE 11. Shown are the various operating conditions used for seeded precipitation tests.

Test	Temp (°C)	Seed Ratio (%)	Initial Iron Concentration (g/L)	Initial free acid (g/L)	Reaction Time (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

Table 12. A summary of the colour analysis compared to size of the precipitates obtained from the various test conditions summarized in table 11.

Test	L*	a*	b*	d ₅₀
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

To measure the L*a*b* parameters of the test precipitates, U.S. Stoneware jar mills with approximately 500g zirconium media were used. A mixture of 2.5g pigment and 25g of "base 2" white paint was allowed to roll for 1 hour. The mixture was pipetted onto a Leneta opacity chart, where the pigment mixture was spread with a #52 stainless steel rod. Once the layered pigment mixture was dry it was analyzed using a Datacolor™ 450 machine. DataColor™ results shown in table 12 are the actual L* a* b* parameters of the precipitate color.

Synthetic iron oxide pigments are produced commercially in a range of colour shades from "yellow-shade" red pigments to "blue-shade" red pigments. Analysis data for Bayferrox™ 105M and 130M (Lanxess) have been included in Tables 11 and 12 for reference purposes. These pigments are two of the more commonly used synthetic iron oxide products presently available. The PPT samples shown in Table 12 have colour parameters falling into the same general range as Bayferrox™ 105M and 130M.

Samples for particle size analysis were prepared using about 2.5 grams of pigment solids added to 80 ml of 50% glycerin. The pigment and glycerin were then allowed to mix in a beaker using a magnetic stirrer. After 5-10 minutes the mixture was sonicated with 20% power at an amplitude of 40. Once the agglomerates were broken the pigment/glycerin mixture was added to the mixing chamber of the Sedigraph 5100™ analyzer.

The tests, summarized in Tables 11 and 12, demonstrate the ability to control the particle size and precipitate colour characteristics by varying the seeding ratio. Reducing the

Table 14. Effect of solution iron concentration on precipitation of iron from solution.

Test	Temp (°C)	Seed Ratio (%)	Initial Fe (g/L)	Initial FA (g/L)	Time (hr)	Fe precipitation from sol'n (%)
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

TABLE 15. Effect of solution free acid concentration on precipitation of iron from solution.

Test	Temp (°C)	Seed Ratio (%)	Initial Fe (g/L)	Initial FA (g/L)	Time (hr)	Fe precipitation from sol'n (%)
PPT 10	175	300	49.8	33	1	61.6
PPT 13	175	300	46.0	61	1	55.9

Table 16. Effect of reaction time on precipitation from or iron from solution.

Test	Temp (°C)	Seed Ratio (%)	Initial Fe (g/L)	Initial FA (g/L)	Time (hr)	Fe precipitation from sol'n (%)
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

The CIELAB colour analyses also demonstrate that the colour intensity ("L" parameter) is similar to that of the Bayferrox™ 105M/130M standards. Colour intensity is affected by the size distribution of the pigment materials. The presence of a wide distribution with larger quantities of fine particles results in poorer colour strength (reduced "L" intensity parameter). Table 17 below shows the slope factors of the particle size distributions for the pressure precipitated samples versus those of the Bayferrox™ 105M/130M standards. The distribution slope factors were calculated as $1/(d_{80}-d_{50})$. Particle diameters indicated as d_{80} are the size at which 80% of the solids are finer than. A steeper slope (larger value of $1/(d_{80}-d_{50})$) indicates a narrower size distribution and therefore less fines. The pressure

precipitated samples have slope values and colour intensities ("L" parameter) typical (or better) than the range of synthetic iron oxide pigments represented by the Bayferrox™ 105M/130M standards.

Table 17. Slope of precipitated iron oxide size distribution curves.

Test	Slope 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

The data summarized in Tables 13 to 17 provides the following insights into the elevated pressure precipitation reactions. Increasing the precipitation temperature shifts the equilibrium point for the iron precipitation reactions and improves the recovery of iron from solution to the iron oxide solids. Increased levels of dissolved iron and free nitric acid in solution shift the equilibrium of the precipitation reactions in the opposite direction and therefore result in reductions in the recovery of iron to the precipitated solids. The impact of solution concentration changes is greatest for the dissolved iron levels due to the fact that each mole of dissolved iron generates 3 moles of free nitric acid when the iron is precipitated.

At lower precipitation temperatures (150-175°C) there is a noticeable improvement in iron precipitation recovery when the reaction time is increased from 0.5 to 1.0 hours. As the precipitation temperature is increased (200°C) the reaction kinetics increase to the point that the precipitation reactions are essentially complete after 0.5 hours. Further increases in temperature should allow for additional reaction time reductions.

EXAMPLE 7 SIMULATED CONTINUOUS CYCLE FOR SEEDED PROCESS

Simulated continuous tests or locked-cycle experiments were performed. The leach

solution for these tests was prepared by dissolving a magnetite concentrate (Iron Ore Company of Canada) in 25% nitric acid solution. The resulting solution was then diluted with distilled water to produce a final solution having a dissolved iron content of 42-45 g/L. The resulting diluted solution contained approximately 45 g/L of free nitric acid.

The locked-cycle tests were used to simulate a continuous process via the use of a series of batch reactions. The same apparatus described above for the batch tests was used for the locked-cycle work. For the initial test in each cycle, Bayferrox™ 105M (Lanxess) was used as the initial seed material. After the first precipitation is complete, the precipitated solids are removed. At that time a portion of these solids is then separated and used as the seed material for the second precipitation in the series. This process is repeated a number of times with the same seeding ratio maintained throughout the test series. The total number of tests in the cycle is selected to ensure that the precipitated pigment solids from the final test is representative of what would be expected from a continuously operating process. Only the solids from each test are recycled to the next test in the series. The test filtrates are analyzed and then discarded.

After several repetitions (typically 5-10), the original Bayferrox™ 105M (Lanxess) solids used as seed in the first precipitation are essentially removed from the system and replaced with novel precipitate product. The higher the seed ratio that is used, the more repetitions required in the series in order to effectively eliminate the original seed material. The products from each test (solids/liquids) were analyzed according to the same procedures as were applied in the batch test procedures. These results are shown in Tables 18 and 19.

Table 18. Summary of continuous results.

Test	Temp (°C)	Seed (%)	Initial Fe (g/L)	Initial FA (g/L)	Repetitions in test series
Locked Cycle 1	200	200	42	45	5
Locked Cycle 2	200	80	42	45	5
Locked Cycle 3	200	350	45	45	8

Table 19. A summary of the colour analysis and size of the precipitates obtained from the "locked-cycle" test series in table 18.

Test	L*	a*	b*	d ₅₀ (microns)
Locked Cycle 1	49.87	25.14	15.56	0.96
Locked Cycle 2	54.00	20.01	12.50	4.5
Locked Cycle 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

The locked-cycle test series were performed at 200°C with the seed ratio varying from 80% to 350%. Table 19 shows the size and colour analyses for the final precipitate produced in each test series. Once again, Bayferrox™ 105m/130m (Lanxess) pigments were included for reference. The recovery of iron from solution into the precipitated solids varied from approximately 80-90% for all of the individual tests in each locked-cycle test series.

The precipitates produced by the locked-cycle tests series using magnetite leach solutions were coarser than those produced from the single batch leach tests when similar precipitation parameters were utilized. The simulated continuous reaction results also illustrate the fact that particle size and colour parameters can be controlled by varying the seed ratio to produce pigment-grade precipitate solids. The highest seed ratio used in the locked-cycle tests produced the finest precipitate (d₅₀ = 0.90 microns). As the seed ratio was reduced, the precipitate d₅₀ particle size increased (0.96 at 200% seed and 4.5 microns at 80% seed). The precipitate size changes were accompanied by a corresponding colour shift between more "yellow-red" materials at high seed ratios (finer particles) and more "blue-red" at low seed ratios (coarser particles). These trends are identical to those shown in the batch process.

As understood by those skilled in the art, additional embodiments may be practiced within the scope and intent of the present disclosure of the invention. The embodiments above are intended to be illustrative and not limiting. Additional embodiments are within the claims. Although the present invention has been described with reference to particular

WO 2005/106053

PCT/CA2005/000654

embodiments, workers skilled in the art will recognize that changes may be made in form and detail without departing from the spirit and scope of the invention.

We claim:

1. A process for the production of ferric oxide precipitates having a selected particle size, comprising selecting a combination of a temperature and a seeding ratio, and conducting said process at pressures above atmospheric to obtain ferric oxide precipitates of the selected particle size.
2. The process of claim 1 wherein the seeding ratio is the ratio of the weight of seed solid to the weight of expected unseeded precipitate product.
3. The process of claim 1 wherein the temperature is from about 100°C to about 300°C.
4. The process of claim 1 wherein the temperature is from about 175°C to about 240°C.
5. The process of claim 1 wherein the seeding ratio is from about 20% to about 2000%.
6. The process of claim 1 wherein the seeding ratio is from about 50% to about 500%.
7. The process of claim 1 wherein the selected particle size is from about 0.1 to about 10 microns.
8. The process of claim 1 wherein the selected particle size is from about 0.15 to about 2.5 microns.
9. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates are obtained in from about one minute to about 6 hours.
10. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates are obtained in from about 30 minutes to about 1 hour.
11. The process of claim 1 wherein said process is conducted at a pressure of from about 10 to about 1300 psig.
12. The process of claim 1 wherein said process is conducted at a pressure of from about 100

to about 500 psig.

- 5 13. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates are obtained from a feed solution comprising iron solubilized in one of nitric acid, sulfuric acid, and hydrochloric acid.
- 10 14. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates are obtained from a feed solution comprising iron solubilized in nitric acid.
- 15 15. The process of claim 13 wherein the feed solution has an iron concentration of from about 5 g/L up to the onset of crystallization of the ferric salt.
16. The process of claim 13 wherein the feed solution has an iron concentration of from about 10 g/L to about 100 g/L.
17. The process of claim 13 wherein the feed solution has an iron concentration of from about 30 g/L to about 60 g/L.
- 20 18. The process of claim 13 wherein the feed solution has a free acid concentration of from about 0 g/L to about 150 g/L.
19. The process of claim 13 wherein the feed solution has a free acid concentration of from about 30 g/L to about 70 g/L.
- 25 20. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates have an L^* of about 40 to about 60.
21. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates have an L^* of about 49 to about 55.
- 30 22. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates have an a^* of about 10 to about 40.
- 

23. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates have an a^* of about 19 to about 33.

5 24. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates have an b^* of about 5 to about 35.

25. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates have an b^* of about 12 to about 28.

10 26. The process of claim 1 conducted in a batch or a continuous fashion.

27. The process of claim 1 wherein the ferric oxide precipitates have a smooth surface texture.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

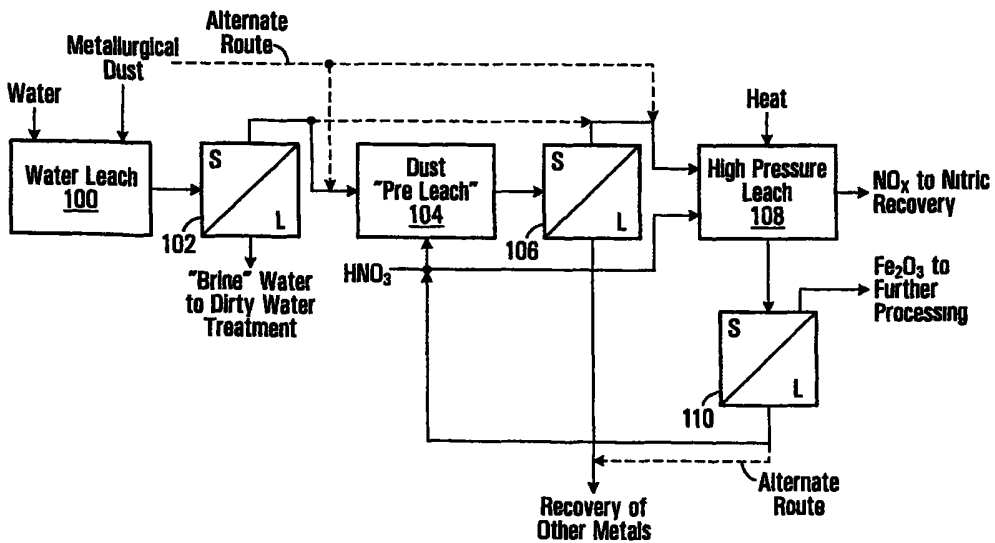


FIG. 1

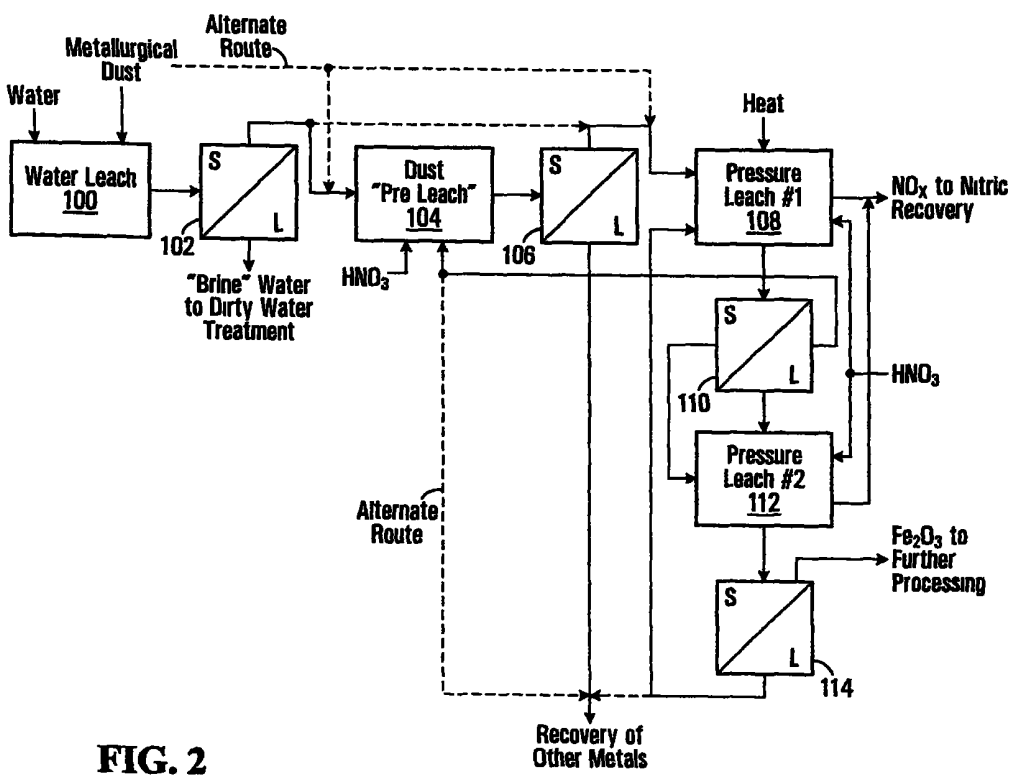


FIG. 2

52

2

3/8

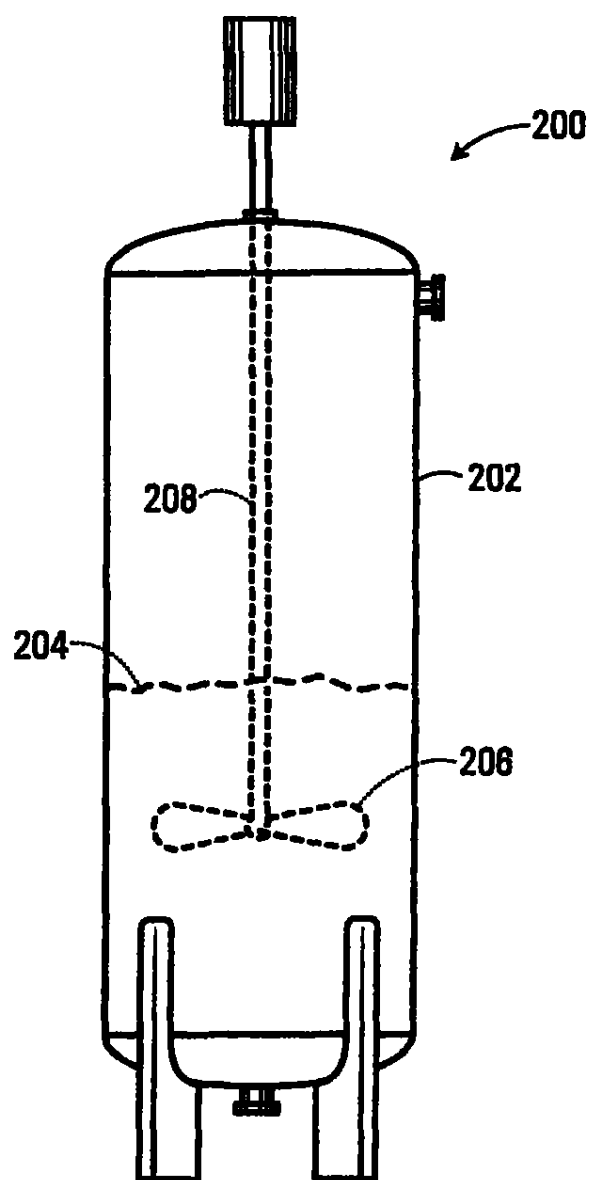


FIG. 3

35

WO 2005/00653

4/8

PCT/CA2005/000654

67

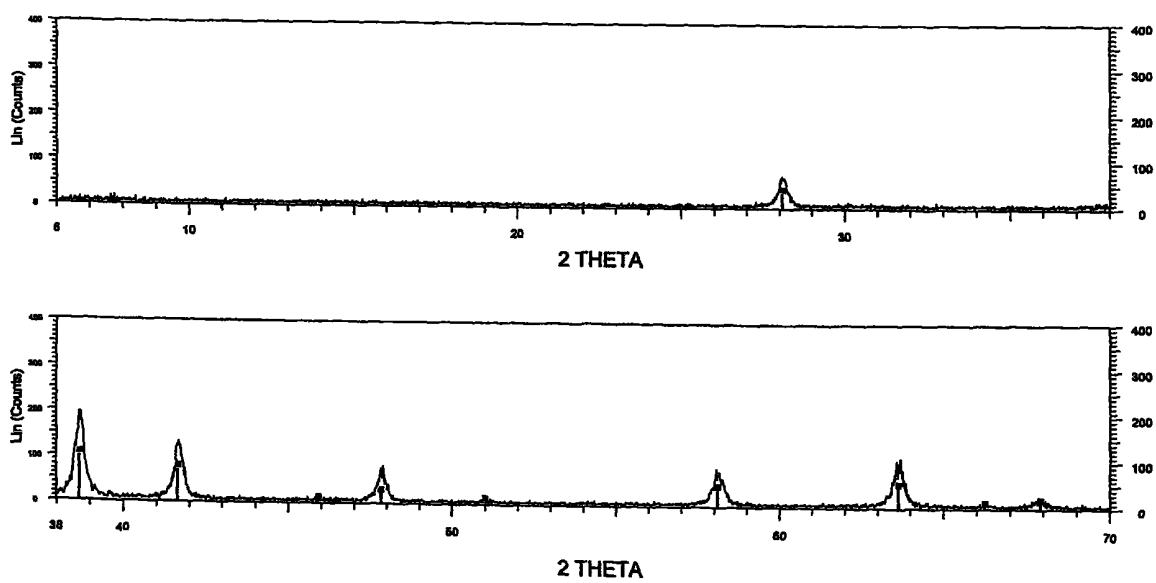


FIG. 4

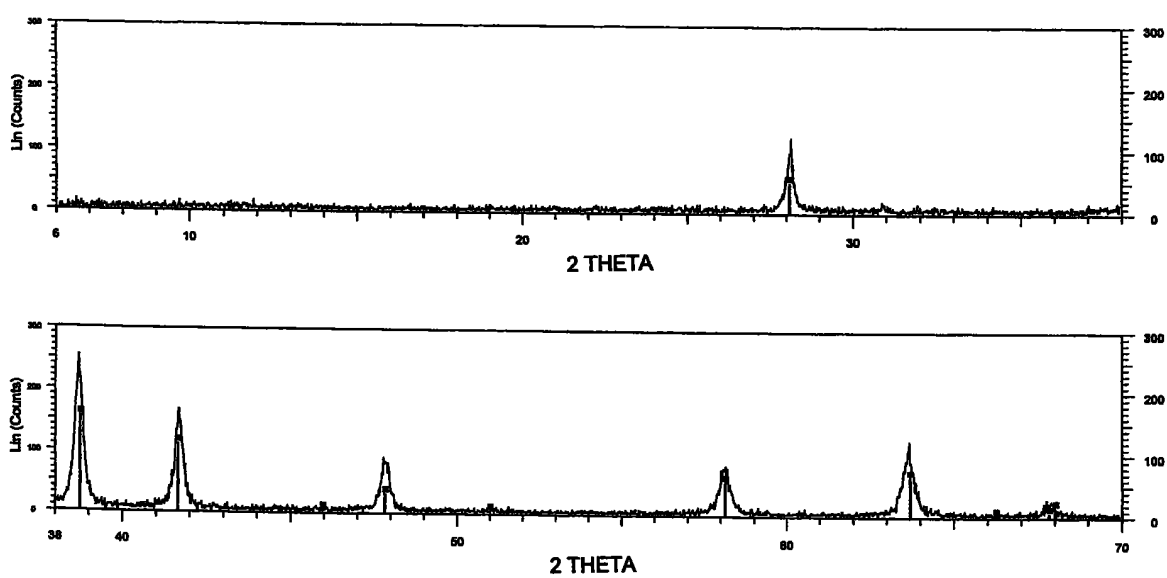


FIG. 5

[Handwritten signature]

6/8

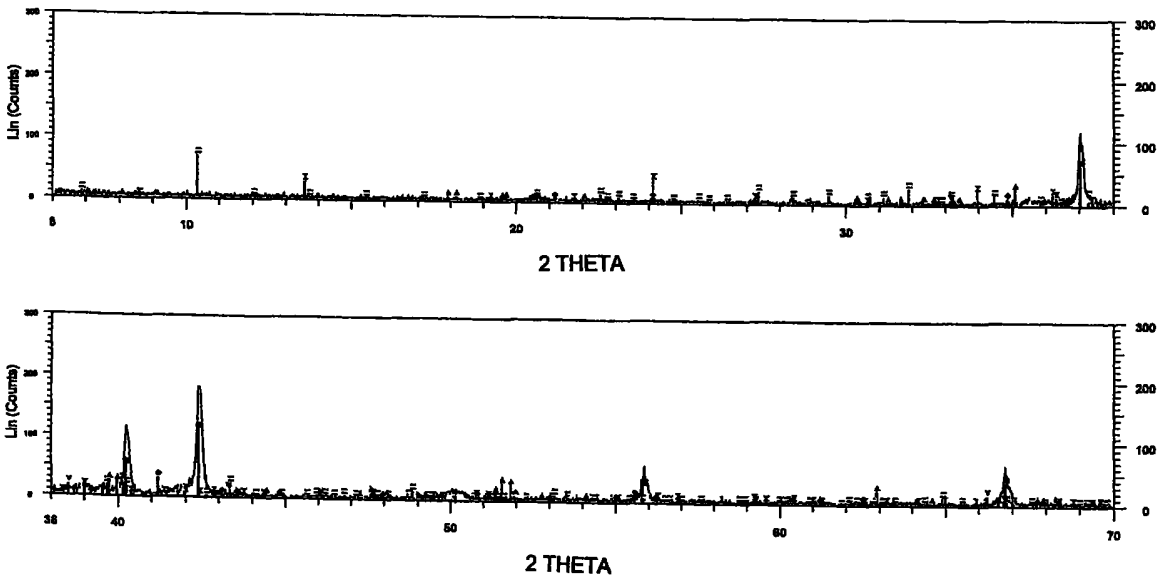


FIG. 6

7/8

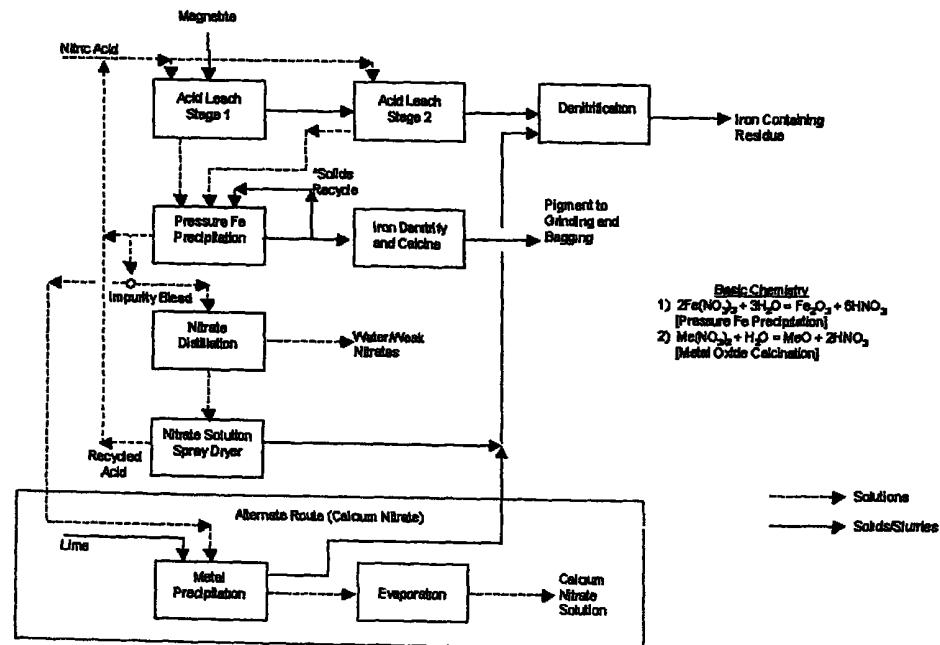


FIG. 7

8/8

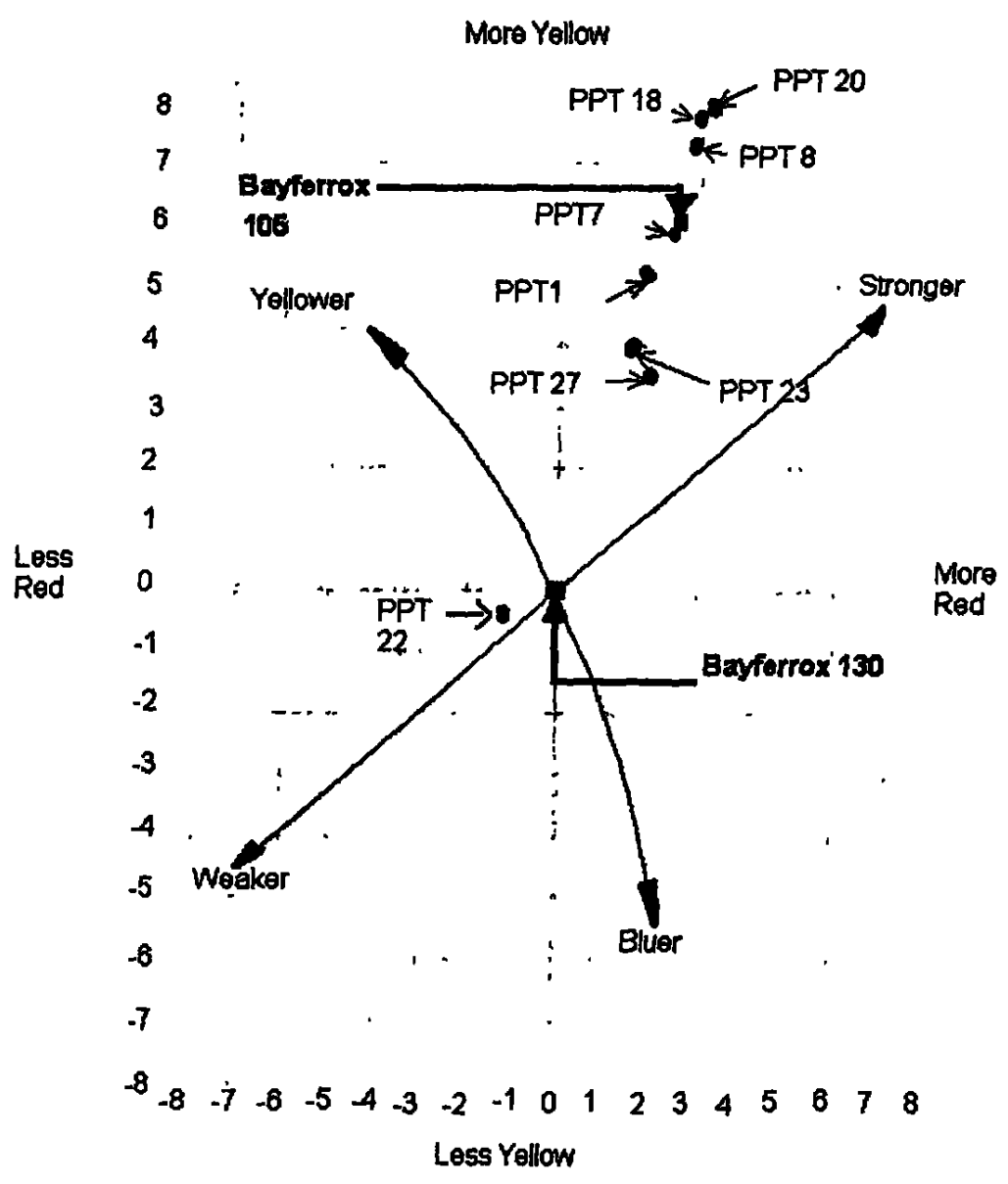


FIG. 8

PRECIPITACION DE OXIDO DE HIERRO A PARTIR DE SOLUCIONES DE SALES DE HIERRO ACIDICAS

Esta aplicación es una continuación en parte de la Aplicación US No 10/834,522 presentada en Abril 29 , 2004, y reivindica los beneficios de ella.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la química hidrometalúrgica. Mas particularmente, la invención se relaciona con el lixiviado ácido de sales de hierro y la precipitación de hematitas seleccionadas de una solución de sales de hierro.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La chatarra puede ser reciclada en acero de calidad usando un horno de arco eléctrico (EAF) . En un EAF, la chatarra es derretida con arcos eléctricos formados con el metal de desecho. La chatarra puede incluir pequeñas cantidades de metal no ferroso y similares. El proceso EAF opera como un proceso de derretido por cochadas, produciendo cochadas de acero derretido. EL EAF es un aparato de derretido altamente efectivo. Una fracción importante del acero producido en US es producido con hornos de arco eléctrico. Sin embargo, una desventaja en la manufactura por EAF de acero es la producción de desechos secundarios de polvo metalúrgico de EAF. El polvo de EAF es generado durante el proceso de producción del acero por diferentes mecanismos, incluyendo la eyección de gotas del el derretido turbulento y vaporización. El mecanismo de vaporización es responsable primariamente por la relativa alta proporción de metales no de hierro en el polvo tales como zinc, plomo, estaño, cromo, cobre y cadmio. Los metales vaporizados se condensan como óxidos y ferritas y generalmente son recogidos

/

de metales no de hierro en el polvo, el polvo de horno no puede ser reciclado directamente. La producción de 1 tonelada de acero puede generar aproximadamente 34 libras (15.4 kg) de desecho de polvo metalúrgico de EAF. El rápido crecimiento de los procesos de acero de EAF ha hecho del polvo metalúrgico de EAF uno de los mas rápidamente crecientes y no de los mas significativos problemas ambientales en el todo el mundo. En el momento, hay aproximadamente 600,000 toneladas métricas de desechos de EAF que son generadas anualmente en USA y 600,000 toneladas métricas adicionales son generadas anualmente en el resto del mundo. Hay también cantidades similares de polvo metalúrgico en un mas bajo nivel de contaminación que es derivado de otros proceso principal para la manufactura de acero, el Horno de Oxigeno Básico (BOF). Porque los niveles de metales tóxicos tales como cadmio, plomo, zinc son mas bajos en el polvo metalúrgico de BOF, el polvo de BOF no es actualmente clasificado por la EPA como peligroso Sin embargo, el polvo metalúrgico de BOF tiene contaminantes no de hierro que hacen difícil utilizarlo en la manufactura actual de acero. Así, el polvo metalúrgico de BOF puede terminar como un desecho no útil. El polvo metalúrgico de EAF puede contener altas concentraciones de hierro (aproximadamente 25 %), zinc (aproximadamente 25 %), plomo (aproximadamente 5 %) y cantidades mas pequeñas de estaño, cadmio, cromo y cobre. El resto del polvo es sílice, cal y alumina. Los valores no de hierro constituyen ricas fuentes de valores metálicos. Debido a la presencia de metales potencialmente peligrosos, tales como plomo, cromo y cadmio, el polvo de EAF no puede ser dispuesto en rellenos puesto que los metales peligrosos pueden ser lixiviados por la lluvia o agua subsuperficial y contaminar cuencas de agua vecinas. Así, el procesamiento del polvo es un aspecto ambiental y comercialmente importante. Algunos ejemplos específicos de los contenidos metálicos de tres muestras de polvo de EAF son presentados en la Tabla 1.

, / 61

TABLA 1 COMPONENTES DE MUESTRAS DE POLVO DE PLANTAS EAF 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	-	-	-	-	-	-	-

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención provee un método y un aparato para convertir polvo metalúrgico peligroso en productos químicamente manejables, tal como un desecho no tóxico y/o productos químicos comercializables. Los métodos descritos aquí pueden estar basados en lixiviación del polvo metalúrgico a presión elevada y temperatura con ácido nítrico y la recuperación de óxido férrico. El paso de lixiviación puede ser repetido para purificar más los sólidos de óxido férrico resultante. También, uno o mas pasos de purificación preliminares pueden ser realizados. El zinc puede ser removido de las soluciones de metales mezclados obtenidas del polvo de horno mediante la adición de base para precipitar hidróxido de zinc.

En un primer aspecto, la invención se relaciona con un método de reaccionar un compuesto metalúrgico con una solución acuosa de ácido nítrico. La reacción es realizada a una presión de al menos 220 psig y a una temperatura de al menos 100 °C. El compuesto metalúrgico incluye hierro y uno o mas de los metales no de hierro. La reacción disuelve al menos una parte de los compuestos de metales no de hierro en una solución que está en contacto con el óxido férrico sólido.

En otro aspecto, la invención se relaciona con un método para precipitar óxido férrico que incluye someter una solución acuosa de nitrato férrico a una temperatura de la menos 100 °C a una presión de al menos 220 psig.

En un aspecto adicional, la invención se relaciona con un aparato para tratar polvo metalúrgico que comprende un tanque a presión sellado a una presión de al menos 200 psig que contiene una mezcla de un compuesto metalúrgico que incluye al menos hierro y una solución de ácido nítrico.

En un aspecto adicional, la invención se relaciona con un método para aislar zinc de una solución de metales mezclados obtenida de polvo de homo, el método comprende la adición de base para precipitar hidróxido de zinc.

Como se esquematizo anteriormente, hierro en solución a temperaturas elevadas y presión se hidroliza y es precipitado como óxido de hierro. El polvo de EAF es lixiviado en ácido nítrico a temperaturas elevadas y presiones y luego reprecipitado como óxido férrico sólido. Los metales no-ferrosos del polvo de EAF son disueltos en solución dejando un precipitado sólido, que contiene hierro como óxido férrico. Este proceso se demostró ser efectivo para separar el hierro de los metales "no de hierro". Sin embargo, compuestos insolubles en el polvo (por ejemplo, silicatos) permanecen en el óxido férrico y pueden alterar las propiedades de color de los sólidos de óxido férrico obtenidos por este proceso.

Alternativamente, se encontró inesperadamente que modificaciones de los procesos descritos arriba resultaban en la producción de óxidos férricos de grado pigmento. El proceso esbozado arriba fue modificado para solubilizar completamente el hierro y otros metales así que los componentes insolubles puedan ser removidos del sistema. La solución es sometida a altas temperaturas y presión para precipitar los óxidos férricos de grado pigmento.

En una incorporación del proceso modificado, los sólidos de óxido férrico se precipitan de una solución de nitrato que contiene hierro sometida a temperaturas elevadas y presión. Los precipitados obtenidos de este proceso modificado son sólidos negros de diámetro de 20 a 30 micrones. Análisis de difracción de rayos – X identifican estos sólidos como hematitas (óxido férrico) el cual es el mismo compuesto contenido en los pigmentos de óxido de hierro rojo sintético. Cuando se examinan por microscopia de barrido, las partículas del precipitado negro no se muestran esféricas (como ocurre en los pigmentos de óxido de hierro rojos) y en cambio aparecen como racimos de uvas constituidos por muchas partículas más pequeñas conectadas entre sí. La diferente estructura cristalina de las partículas en racimo hacen que la luz se refleje de manera diferente haciéndolos aparecer negros e impidiendo su uso como pigmentos de óxido de hierro rojos.

Alternativamente, una modificación adicional de los procesos ya modificados puede ser utilizada. En otra incorporación, un sólido semilla es adicionado a las soluciones de sales de hierro y sometido a elevadas temperaturas y presión para resultar en la hidrólisis de hierro a sólidos de óxido de hierro del grado pigmento. La hematita del grado pigmento esta generalmente constituida de partículas finas que tienen un tamaño promedio de menos de 2 micrones y son de color rojo. El sembrado es comúnmente usado en el campo de la metalurgia para permitir que los productos precipitados crezcan y sean de mayor tamaño.

Inesperadamente se encontró que siguiendo a la adición de semilla de óxido férrico (hematita) a una solución de sal de hierro, las partículas precipitadas son mas finas que los precipitados negros obtenidos de las reacciones no sembradas. Se encontró inesperadamente también que a mas material de semilla usado, mas finas fueron las partículas. Los precipitados obtenidos por los procesos de sembrado son en general menores de 2 micrones en tamaño, aunque productos mas gruesos son también posibles. Micrografías electrónicas de barrido de los

precipitados de los procesos de sembrado muestran que ellos son en general esféricos. Esto está en contraste con los precipitados que incluyen partículas de hematita obtenido de procesos modificados pero no sembrados. Inesperadamente, los procesos sembrados resultaron en la producción de precipitados de sólidos de hierro, óxidos de hierro, que tienen tamaño y color característicos que los hacen deseables para usar como pigmentos de óxido de hierro sintéticos.

En varias incorporaciones, se provee un proceso para la producción de precipitados de óxido férrico que tienen un tamaño de partícula seleccionado, que comprende la selección de una combinación de temperaturas de razones de sembrado y realizar dicho procesos a temperaturas por encima de la atmosférica para obtener precipitados de óxido férrico del tamaño de partícula seleccionado.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es un diagrama de flujo del proceso de tratamiento de la composición metalúrgica, tal como el polvo de EAF, para producir una solución filtrada y un sólido que incluye óxido férrico.

La Fig 2 es un diagrama de flujo expandido de la Figura 1, el cual adiciona un segundo paso de lixiviación al proceso de obtención del óxido férrico.

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

La Fig 4 es un difractograma de rayos X de una muestra luego de un tratamiento de lixiviado presurizado.

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

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

La Fig 7 es un diagrama de flujo para el proceso de precipitación sembrado.

La Fig 8 ilustra el tamaño y color de los precipitados obtenidos bajo diferentes condiciones de reacción de los procesos sembrados.

DESCRIPCION DETALLADA

Como se describió aquí, un proceso mejorado para el tratamiento de polvo metalúrgico involucra el lixiviado del polvo metalúrgico con ácido nítrico en condiciones de presión elevada, y generalmente condiciones de temperatura elevada, para disolver uno o mas de los componentes metálicos del polvo mientras que deja un residuo de óxido férrico. Este proceso esta levantado 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 . Puesto que muchos de los otros metales contaminantes son solubilizados en ácido nítrico bajo condiciones a las cuales el óxido férrico se precipita, el óxido férrico puede ser separado de los otros constituyentes metálicos. El proceso de lixiviación a alta presión puede ser repetido sobre el residuo/precipitado de un paso de lixiviación para obtener un nivel de pureza mejorado del óxido férrico. También se ha descubierto que un lixiviación a baja presión inicial puede ser realizada opcionalmente para procesar inicialmente el polvo para remover cantidades significativas de los metales no de hierro bajo condiciones del pH en las cuales el hierro permanece en forma sólida. La

aproximación de lixiviado a alta presión puede ser usada para recuperar casi todo el hierro del polvo original en formas muy puras.

El polvo metalúrgico, como se emplea aquí, es cualquier compuesto metálico no puro que incluye proporciones significativas de compuestos de hierro. Polvos de metal adecuados incluyen, por ejemplo, polvo metalúrgico de procesos de manufactura de acero, tales como el polvo de EAF, así como chatarra de hierro, sarro de hierro recuperado de las líneas de limpieza de acero, cascarilla de laminación, minerales que contienen hierro y pigmentos basados en hierro de bajo grado. Puesto que es impuro, el polvo metalúrgico generalmente incluye al menos cerca del 10 por ciento en moles de metales no de hierro antes del procesado.

En el proceso mejorado de aquí, la formación de sólidos de óxido férrico libera el correspondiente ácido nítrico que en condiciones de presión ambientales formaría una solución de nitrato férrico. Una mejor separación de los metales no de hierro de óxido férrico es alcanzada con exceso de ácido nítrico presente durante el lixiviado a alta presión. En algunas incorporaciones, el exceso de ácido nítrico puede ser recuperado directamente para reutilización sin evaporación de agua puesto que el ácido nítrico en la solución filtrada puede ser desviado de regreso al proceso de lixiviado, posiblemente con la adición de más ácido. Alternativamente, el filtrado puede ser desviado para recuperar otros constituyentes metálicos en la solución. Los procesos de lixiviado a alta presión descritos aquí pueden ser usados para obtener óxidos férricos de purzas muy altas en un proceso eficiente con materiales que pueden ser fácilmente manipulados.

Una alta proporción del zinc del polvo metalúrgico de EAF esta presente en la forma de ferritas ($\text{ZnO} \bullet \text{Fe}_2\text{O}_3$), las cuales se han mostrado resistentes a los procesos de lixiviado. Algunas técnicas de lixiviado han usado un lixiviado de dos etapas bajo temperatura y presión ambientes para obtener productos precipitados

razonablemente puros y un proceso de regeneración de ácido nítrico desde nitratos , tales como los procesos descritos en la Patente US Nos 5,912,402 y 6,424,909, que son incorporados aquí por referencia. Cuando se realiza el proceso bajo presión atmosférica, una composición básica es adicionada para precipitar hidróxido férrico.

En contraste, como se describe aquí, las técnicas para recuperar valores metálicos de polvos metalúrgicos realizan la reacción del polvo metalúrgico con ácido nítrico bajo condiciones presurizadas, para formar óxido férrico a partir de una solución de nitrato de meta. Un proceso de lixiviado bajo presión produce un precipitado de óxido férrico purificado con cantidades suficientes de otros metales removidos de tal manera que el material resultante no es un desecho tóxico. Generalmente, todos los materiales a través del procesamiento son para manipular directamente.

El proceso mejorado descrito aquí puede incluir un lavado inicial con agua del polvo metalúrgico, de esta forma removiendo algunos de los compuestos de cloruro y tal vez otros contaminantes contenidos en el polvo. Un opcional, lixiviado preliminar del polvo con ácido nítrico puede ser realizado bajo condiciones de presión atmosférica, generalmente antes de realizar un lixiviado presurizado. El lixiviado de ácido nítrico preliminar es realizado a un pH al cual el hierro es insoluble pero muchos de los metales no de hierro son algo solubles. Remoción del filtrado produce un residuo sólido en un primer nivel de purificación.

Los materiales de proceso para el lixiviado presurizado son sólidos, los cuales pueden ser polvos metalúrgicos no procesados o sólidos obtenidos luego de uno o mas pasos de purificación, tales como lavado o lixiviado ácido bajo condiciones atmosféricas. El sólido del proceso es reaccionado con ácido nítrico en condiciones de presión aumentadas, y generalmente condiciones de temperatura

aumentadas. El ácido puede ser adicionado a los sólidos bajo condiciones presurizadas o a condiciones ambientales, aunque generalmente la presión puede ser incrementada luego de la adición del ácido. El óxido férrico es formado en ácido nítrico bajo condiciones de presión y temperatura elevadas. Así, una cantidad significativa del hierro en los sólidos puede ser recogido como óxido férrico. De otra parte una proporción significativa de los otros metales es disuelta por el ácido nítrico dentro de la solución en condiciones de presión elevada. Puesto que muchos de los metales no-férricos son disueltos, el óxido férrico, el óxido férrico recuperado esta altamente purificado en relación con el desecho metalúrgico de inicio. Así, el proceso descrito aquí generalmente produce un óxido férrico sólido con niveles de contaminación muy por debajo de los límites actuales de desechos tóxicos de la EPA. Cualquier gas NO_x que es generado durante este paso puede ser recogido y subsecuentemente reciclado en ácido nítrico. El paso de lixiviado presurizado puede ser repetido una o mas veces para mejorar la pureza del óxido férrico. Específicamente, usando la forma sólida de un lixiviado presurizado en un segundo lixiviado presurizado, el metal no ferroso remanente es disuelto en solución durante el siguiente paso del proceso. En algunas incorporaciones, el óxido férrico que es generado puede ser suficientemente puro para una variedad de usos incluyendo aplicaciones de alto valor, tales como un pigmento, en cintas magnéticas, en un compuesto para polichado y en una variedad de otros usos.

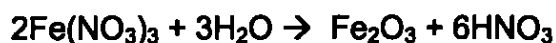
Puesto que el hierro no es disuelto en el paso de lixiviado presurizado una vez que la presión y la temperatura alcanzan sus niveles objetivo, el ácido nítrico no es consumido como nitrato férrico. Así, menos ácido nítrico es consumido en comparación con aproximaciones que disuelven el hierro en ácido nítrico y subsecuentemente precipitan el hierro de la solución mediante el ajuste del pH. Generalmente, un exceso de ácido nítrico es adicionado en los pasos de lixiviado presurizado. Así, el filtrado de cada lixiviado ácido pueden contener ácido nítrico

residual. Este ácido nítrico residual puede ser usado retornando el filtrado, posiblemente con ácido nítrico adicionado, a otro paso de lixiviado ácido. Una vez que el filtrado tiene cantidades excesivas de metales no de hierro, el filtrado puede ser desviado a otros pasos del proceso para recuperar los otros metales en vez de a un paso de lixiviado para usar el exceso de ácido. También, porciones diferentes del filtrado pueden ser desviadas para otros usos, por ejemplo, una porción puede ser reciclada por su contenido de ácido nítrico mientras que otras partes es desviada para recuperar los metales no-ferrosos.

El proceso mejorado para la precipitación de óxido férrico envuelve el uso de un tanque a presión o autoclave que permite que las reacciones ocurran a altas temperaturas y elevadas presiones. Tanques a presión adecuados para operar bajo alta temperatura y alta presión son proveídos por varios suministradores o pueden ser contruidos apropiadamente. Por ejemplo, reactores de titanio con capacidades de presión apropiadas pueden ser usados. El tamaño del tanque a presión puede ser escalado, por ejemplo, para manejar la cantidad deseada de polvo metalúrgico a ser tratado en un momento dado. El tanque de presión puede ser conectado con tubos para la transferencia de materiales hacia adentro y hacia fuera del tanque, o que materiales dentro de otros tanques puedan ser trasferidos dentro o fuera del tanque a presión manualmente. En algunas incorporaciones, el tanque puede contener tubos para la transferencia de los gases NO_x al proceso de reciclado de ácido nítrico. El tanque específico que tiene contacto con las soluciones generalmente tiene una superficie interna que es diseñada para soportar el contacto con ácidos concentrados, tales como ácido nítrico. Las superficies internas que pueden ser adecuadas para tales tanques a presión incluyen titanio, cerámica, vidrio y similares. El tanque puede o puede no estar adecuado para proporcionar agitación de los materiales, durante el proceso.

En general, el tratamiento de polvo metalúrgico puede ser realizado en la vecindad de instalaciones de EAF, BOF u otra instalación generadora de polvo, o el polvo puede ser transportado a una instalación central de recuperación. Si el proceso de recuperación descrito aquí es practicado cerca de una instalación productora de polvo individual, el transporte de los desechos peligrosos y las responsabilidades asociadas con el transporte de desechos tóxicos y peligrosos puede ser reducido o eliminado. Adicionalmente, la necesidad de almacenamiento de tales desechos peligrosos puede ser reducida y potencialmente eliminada.

El método mejorado para tratar polvo metalúrgico y recupera químicos usados descrito aquí esta basado en las solubilidades diferentes de los compuestos metálicos en una solución de ácido nítrico bajo temperatura y presión elevadas. En particular, formas de óxido férrico insolubles a altas temperaturas en una solución acuosa ácido nítrico/nitrato de metal. Por ejemplo, nitrato de hierro se hidroliza y precipita a altas temperaturas y presiones. La reacción de formación del óxido férrico es como sigue:



En la presente reacción, nosotros no necesitamos considerar si el nitrato de hierro es o no un intermediario formal en el proceso, sino que el resultado final del proceso es que el óxido férrico es formado. Así, el proceso comprende la reacción del polvo metalúrgico o una forma parcialmente purificada de él con una solución de ácido nítrico bajo temperaturas y presiones elevadas, que pueden resultar en la completa o casi completa disolución de los compuestos metálicos no de hierro, tales como compuestos de zinc, manganeso, cadmio y plomo, que están presentes en el polvo metalúrgico. La filtración de los sólidos resulta en la separación del óxido férrico del filtrado, que generalmente contiene metales no ferrosos disueltos. Otros valores metálicos pueden ser recuperados del filtrado por

procesamiento adicional, y cualquier ácido nítrico no reaccionado en el filtrado puede ser reutilizado, si se desea.

El proceso de recuperación es resumido en la Figura 1. El proceso de recuperación puede incluir un paso opcional de lavado 100 del polvo metalúrgico con agua. El polvo lavado es filtrado 102 para separar los sólidos residuales del agua de lavado. El proceso también opcionalmente incluye un lixiviado preliminar o pre-lixiviado 104 con ácido nítrico que es realizado a temperatura y presión ambiente. La lechada de pre-lixiviado es filtrada 106 con los residuos sólidos derivados para lixiviado adicional y el líquido filtrado es derivado para procesamiento adicional para recuperar los metales no ferrosos. Tratamientos preliminares adicionales pueden ser realizados también, si se desea. El residuo de uno o mas tratamientos preliminares es sometido a una lixiviado presurizado de ácido nítrico 108. La lechada del lixiviado de ácido nítrico es filtrada 110. Los sólidos del lixiviado de ácido nítrico presurizado son óxidos férricos purificados que son usados en la forma purificada u opcionalmente sometidos a una lixiviado presurizado adicional para purificar mas el material, como se describe además abajo. Los filtrados de los varios pasos de lixiviado pueden ser derivados para reusar el ácido nítrico o para procesamiento adicional para recuperar los componentes de metales no ferrosos. El procesamiento adicional de los filtrados es descrito abajo. También, los sólidos residuales pueden ser sometidos a uno o mas pasos de lixiviado presurizado adicional, como se describe abajo. Cada uno de los pasos individualmente o grupos de pasos colectivamente pueden ser realizados en el modo de cochada o alternativamente en una operación continua.

En algunas incorporaciones, puede ser benéfico realizar este paso inicial de lavado 100 del polvo metalúrgico con agua antes de la adición del ácido nítrico. En particular, el lavado con agua puede remover haluros de metal indeseables y otros compuestos solubles de los sólidos así que ellos no estén presentes en los

pasos del proceso posterior. En general, agua suficiente puede ser adicionada al desecho metálico para remover los compuestos deseados. Generalmente, la mezcla es agitada para facilitar el proceso de solubilización. Este lavado puede ser realizado en cualquier tanque razonable.

La mezcla lavada con agua puede ser sometida a una separación sólido-líquido 102 para separar un residuo de polvo metalúrgico lavado de una solución filtrada. El proceso de separación 102 puede ser realizado por filtración a presión, filtración por vacío, filtración por gravedad así como decantando el líquido del sólido, opcionalmente después de centrifugado. Para las aproximaciones de filtración, medios filtrantes estándar comerciales pueden ser usados, tal como filtro de tela de polímero tejida, papel de filtro, filtro cerámico y similares. Independientemente de la aproximación a la separación, por conveniencia el líquido separado es referido como el filtrado, y los sólidos separados son referidos como el precipitado. El filtrado luego puede ser enviado a un sistema de tratamiento de agua para procesamiento. Los residuos sólidos pueden ser procesados mas en un lavado ácido, que puede ser un pre-lixiviado 104 o directamente un lixiviado de ácido presurizado 108.

Lavado o no lavado el polvo metalúrgico puede ser reaccionado opcionalmente, es decir, lixiviado 104 con solución de ácido nítrico a presión atmosférica. Suficiente ácido nítrico es generalmente adicionado para bajar los pH a valores en los que cantidades significativas de metales no ferrosos son disueltos dentro de la solución ácida sin disolver una cantidad significativa de compuestos de hierro. El pH puede ser ajustado para estar entre 0.25 y cerca de 2.5 , en otras incorporaciones de cerca de 0.35 a cerca de 2.0, y en incorporaciones adicionales de cerca de 0.5 a cerca de 1.5. La cantidad de hierro que permanece en el residuo sólido generalmente es al menos 95 por ciento en peso, en incorporaciones adicionales al menos el 97 por ciento en peso, y en otras adicionales al menos el

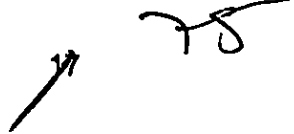
99 por ciento en peso. Una persona de habilidades comunes en el arte reconocerá que los rangos adicionales de pH y contenido de hierro están contemplados y están dentro del presente descubrimiento.

En principio, uno o mas pasos de pre-procesamiento adicional pueden ser realizados para preparar el desecho de metal sólido antes de realizar el paso de lixiviado ácido a alta presión. Similarmente, el lavado opcional con agua y/o el pre-lixiviado puede ser o no ser realizado. Sin embargo, el sólido seleccionado es luego sometido a un paso de lixiviado en ácido nítrico a alta presión 108. Generalmente, los materiales son luego sometidos a temperaturas elevadas durante este paso. Durante este paso, una mezcla es formada como una pasta o lechada de la solución de ácido nítrico y el desecho de metal sólido. El agua y/ o ácido puede ser o no ser adicionado en condiciones de altas temperatura y presión para alcanzar los resultados deseados. Mas aún, una porción de agua y/o ácido puede ser adicionada a presión ambiente y una porción adicional puede ser adicionada a temperatura y presión elevadas. El orden de realización de este paso puede depender del aparato seleccionado para realizar el proceso puesto que puede ser mas o menos difícil el adicionar materiales dentro del tanque presurizado. La mezcla puede ser agitada para facilitar la solubilización de los metales no-ferrosos.

La cantidad de ácido nítrico adicionada es una función de la concentración del ácido y el volumen de la solución ácido. Mientras que en principio ácido nítrico puro puede ser usado, puede ser difícil de manipular y costos el usos de ácido nítrico sin diluir. En general, el polvo metalúrgico es reaccionado con ácido nítrico en solución que tiene una concentración en el rango de 10 por ciento en peso a cerca de 75 por ciento en peso, en algunas incorporaciones, de cerca de 20 por ciento en peso a 70 por ciento en peso, y en incorporaciones adicionales, de cerca de 25 por ciento en peso a cerca de 65 por ciento en peso de solución de ácido

74

nítrico. El ácido nítrico puede ser suministrado desde un suministrador de ácido nítrico, el cual puede incluir ácido nítrico reciclado y/o un suministro de ácido nítrico fresco. Con respecto a cantidades relativas en las composiciones, los pesos relativos de ácido nítrico y desecho de metal generalmente dependen de la concentración de la solución de ácido nítrico. También, si una solución mas concentrada de ácido nítrico es adicionada para formar la pulpa, agua adicional puede ser también adicionada. Para soluciones de ácido nítrico diluidas, una razón de pesos de ácido nítrico a polvo metalúrgico puede ser, por ejemplo, una razón de tres a uno (3:1) o mas alta por peso de solución ácida a polvo metalúrgico seco. En otras incorporaciones con una concentración de ácido mas alta, una razón de uno a uno (1:1) o menor por peso de solución ácida a polvo metalúrgico seco puede ser usada. En general, la cantidad deseada de ácido adicionada puede también depender de la composición del polvo de metal. La cantidad de ácido puede ser evaluada examinando el ácido en la mezcla resultante. La concentración de ácido en la muestra resultante puede ser seleccionada para obtener la solubilización deseada de los metales no ferrosos en el filtrado de la solución. Un lixiviado aceptable puede ser logrado sin ácido libre en la mezcla. Sin embargo, generalmente un óxido férrico mas puro es obtenido cuando la mezcla contiene ácido nítrico libre. La concentración de ácido nítrico libre puede ser al menos 5 gramos/litro (g/L), y en algunas incorporaciones al menos cerca de 15 g/L, en incorporaciones adicionales al menos 30 g/L y en incorporaciones adicionales al menos cerca de 50 g/L. Aunque el ácido libre puede ser medido en varios momentos durante el proceso de solubilización a elevadas presiones, estos valores pueden ser considerados los valores de equilibrio después de un suficiente período de tiempo en que las concentraciones no cambian mas significativamente. Una persona de habilidades normales en el arte reconocerá que rangos adicionales de las concentraciones de ácido reactantes, relaciones de peso de ácido a cantidades sólidas y concentraciones de ácido libre dentro de las



relaciones explícitas indicadas arriba están contempladas y están dentro del alcance de la presente invención 108.

La cantidad de ácido adicionada pueden envolver intercambios con respecto a costo y resultados. La adición de mas ácido incrementa el costo del ácido, pero la adición de mas ácido puede resultar en una mejor solubilización de los metales no de hierro. Una mejor solubilización de los metales no ferrosos resultan en un producto de óxido férrico mas puro. En particular, para obtener la mas completa disolución de plomo y zinc, la presencia de ácido nítrico libre puede ser deseable durante y después del lixiviado con ácido nítrico. Si cantidades mas bajas de ácido nítrico son empleadas , ferritas no disueltas pueden permanecer en los sólidos. Sin embargo, múltiples lixiviados de ácido nítrico pueden ser realizados para disolver los metales no ferrosos, sean o no en la forma de ferritas, y para recuperar precipitados de óxido férrico mas puros.

El proceso de lixiviado con ácido nítrico a alta presión puede envolver uno o mas pasos dentro del proceso. Por ejemplo, para realizar un lixiviado a alta presión, el polvo metalúrgico y el ácido nítrico pueden ser combinados a temperatura y presión ambientes para formar una lechada o pulpa. La mezcla puede ser realizada en un tanque a presión, o la mezcla puede ser realizada en otro tanque y luego trasferida al tanque a presión para realizar el lixiviado a alta presión. En algunas incorporaciones, el polvo metalúrgico y el ácido nítrico pueden ser combinados a elevadas temperatura y/o presión, por ejemplo, la temperatura y presión usada para precipitar óxido férrico.

En una incorporación particular, el ácido nítrico y el polvo metálico generalmente es mezclado inicialmente a temperatura ambiente La mezcla puede ser o no ser colocada dentro del tanque a presión. Si la mezcla es inicialmente realizada por fuera del tanque a presión, la mezcla es trasportada dentro del tanque a presión.

La presión puede ser incrementada cerrando el tanque a presión e incrementando la temperatura. Vapor puede ser inyectado para efectuar el incremento en ambas la temperatura y la presión. Alternativamente o adicionalmente, el reactor puede ser calentado con un cobertor de calentamiento o similar y/o la lechada puede ser calentada durante la transferencia al tanque de reacción.

Una vez formada la combinación de polvo y ácido, la mezcla puede ser mezclada a presión ambiente en algunas incorporaciones por al menos un cuarto de hora y en incorporaciones adicionales por media a una hora a cerca de cinco horas en incorporaciones adicionales por cerca de una hora a cerca de dos horas. También, el tiempo de reacción bajo elevadas temperaturas debe ser seleccionado para alcanzar la solubilización deseada de los metales no ferrosos dentro de la solución de ácido nítrico. En general, después de un período de tiempo suficiente, la mezcla alcanza un equilibrio tal que la composición no cambia significativamente con el paso de mas tiempo. En los ejemplos de abajo, la composición generalmente paró de cambiar después de 2 horas a cerca de 2.5 horas. Generalmente, el lixiviado dentro de los rangos de presión y temperatura seleccionados es realizado por al menos 30 minutos, en incorporaciones adicionales por al menos una hora, en otras incorporaciones por al menos dos horas, y en otras incorporaciones por cerca de 2.5 horas a cerca de 5 horas. Una persona de habilidades comunes en el arte reconocerá que los tiempos de reacción adicionales dentro de los rangos explícitos de reacción están contemplados y están dentro del presente descubrimiento. Agitadores mecánicos y otros aparatos de mezclado pueden ser usados para mezclar la lechada.

Adicionalmente, las elevadas temperaturas y presiones usadas durante el lixiviado con ácido nítrico a lata presión paso 108 incrementan la disolución de zinc, plomo y otros metales no ferrosos. La presión y temperatura pueden también influenciar las ratas de disolución. Sobre rangos apropiados de las elevadas temperaturas y

presiones de la solución de ácido nítrico en el tanque de presión, el óxido férrico es casi completamente insoluble tal que casi todo el hierro es recuperado como óxido férrico. Así, el óxido férrico puede ser separado de los metales no de hierro que permanecen en la solución. Impurezas pueden resultar, por ejemplo, de ferritas sólidas que mantienen metales no de hierro dentro de los sólidos. En algunas incorporaciones, la reacción de lixiviado de alta presión generalmente tiene lugar a temperaturas en el rango de al menos 150 °C, en incorporaciones adicionales de cerca de 200 °C a cerca de 500 °C, en otras incorporaciones de cerca de 225 °C a cerca de 400 °C, y en otras incorporaciones de cerca de 250 °C a cerca de 350 °C. Adicionalmente, la presión en el tanque de presión generalmente puede ser mantenida en un valor del al menos 225 psig, en incorporaciones adicionales de cerca de 250 psig a cerca de 800 psig, en otras incorporaciones de cerca de 275 a cerca de 600 psig, y en algunas incorporaciones de cerca de 300 psig a cerca de 500 psig. La psig (libras por pulgada cuadrada) es una medida de la presión tal que es la cantidad sobre la presión atmosférica. Para el proceso por cochadas, los valores anteriores pueden ser valores promedio potencialmente luego de un período transitorio en el cual la temperatura y la presión ascienden a las condiciones promedio de procesamiento. Una persona de habilidades normales en el arte reconocerá que rangos adicionales de temperatura y presión dentro de los rangos explícitos están contempladas y están dentro del alcance del presente descubrimiento.

El paso 108 de lixiviado con ácido nítrico a alta presión puede generar gas NO_x el cual puede ser ventilado hacia una localización para su recolección y la recuperación de nítrico mediante la combinación del gas con agua. La ventilación de cualquiera de los gases de óxido nítrico debe ser realizada con la debida consideración para mantener la presión en el tanque de presión en los niveles deseados. Similarmente, los gases de óxido nítrico recogidos pueden ser aislados del tanque a presión para su recuperación, por ejemplo usando válvulas de

presión convencional. Los gases nítricos representados por NO_x pueden ser convertidos en ácido nítrico para reutilización, por ejemplo, siguiendo el procedimiento descrito en la patente US 6,264,909 a Drinkard, Jr, titulada "Producción de Ácido Nítrico y Reciclado" incorporada aquí por referencia.

El sólido residual que incluye mayormente óxido férrico es separado 110 del filtrado. Adicionalmente, el sólido residual puede ser lavado para remover metales no ferrosos solubilizados que se pegan a los sólidos durante el paso de separación. En general, el lavado puede ser realizado en cualquier forma razonable. En una incorporación, uno o mas pasos de lavado son usados en cada uno de los cuales esta involucrado la suspensión de los sólidos en agua y el filtrado de los sólidos. Suficiente agua puede ser usada para realizar la suspensión en cada caso. Los pasos de lavado pueden ser repetidos hasta que el agua de lavado tenga el nivel de pureza deseado.. El agua de lavado puede ser adicionada al filtrado inicial, separadamente procesada para remover los componentes de metal o de otra manera tratada para su disposición.

El filtrado del lixiviado a alta presión generalmente tiene ácido nítrico libre así como cantidades significativas de metales no ferrosos solubilizados. Esta solución puede ser alternativamente retomada para realizar pasos de lixiviado adicionales a presión ambiente o a elevadas presiones para hacer uso del ácido nítrico libre. Ácido nítrico adicional puede ser adicionado del suministro de ácido nítrico para obtener los niveles deseados de ácido para el lixiviado. Adicionalmente o alternativamente, una porción o todo el filtrado puede ser dirigido a procesamiento adicional para recuperar los metales no ferrosos de la solución, como se describe abajo. La Fig 1 muestra las trayectorias de procesamiento alternativas para el filtrado de la solución.

La Fig 2 expande sobre el proceso de recuperación mejorado mostrado en la Fig 1 mostrando la adición de otro paso de lixiviado con ácido nítrico presurizado 112, en el cual los sólidos de óxido férrico del primer paso de lixiviado con ácido nítrico presurizado son contactados con ácido nítrico adicional y sometidos a elevadas presiones, generalmente con la adición de calor. En el paso adicional de lixiviado 112, el ácido nítrico puede ser adicionado al precipitado de óxido férrico o bajo elevada presión o adicionado a presión ambiente y luego reaccionado bajo presión. El paso de lixiviado con ácido nítrico adicional 112 generalmente es conducido similarmente al paso inicial de lixiviado con ácido nítrico adicional 108 descrito antes. Generalmente, el lixiviado con ácido nítrico es realizado con ácido nítrico libre presente. Los niveles de ácido nítrico libre pueden ser comparables a aquellos descritos arriba para el paso de lixiviado 108. Puesto que los productos han sido ya purificados, cantidades mas bajas de ácido pueden ser necesarias para el lixiviado presurizado 112. Ferritas adicionales pueden ser disueltas en este segundo lixiviado, resultando en un producto de óxido férrico mas puro. Cualquier gas de NO_x producido en esta etapa puede ser reciclado de acuerdo a la recuperación de ácido nítrico.

Después de que suficiente tiempo ha transcurrido, los materiales del segundo lixiviado a presión son sometidos a filtración 114. Los sólidos pueden ser también lavados con cantidades variables de agua, como se describió antes con respecto al paso de filtración 110. los sólidos/precipitado de la filtración son óxido férrico purificado. El filtrado de este segundo lixiviado pueden ser o no combinados con el filtrado de una etapa de lixiviado mas temprana, y los filtrados individuales o combinados pueden ser reutilizados, opcionalmente con la adición de mas ácido nítrico, en otro paso de lixiviado o procesados adicionalmente para recuperar los metales no ferrosos. Porciones del filtrado pueden ser procesadas de manera diferente , como se desee. Uno o mas pasos de lixiviado presurizado adicionales

pueden ser también realizados par incrementar más la pureza del producto sólido de óxido férrico.

Usando uno, dos o mas pasos de lixiviado presurizado, el óxido férrico resultante puede tener valores de metales contaminantes con niveles tan reducidos como se desee. Con dos pasos de procesamiento presurizado, es posible obtener óxido férrico sin la mayoría de los metales no ferrosos. Cromo es evidentemente muy difícil de separar del óxido férrico y se co-precipita con el óxido férrico. Pero otros metales pesados generalmente son removidos en el lixiviado de ácido nítrico presurizado para purificar el óxido férrico. Oxido férrico puro (Fe_2O_3) tiene 69.94 por ciento en peso de hierro y 30.06 por ciento en peso de oxígeno.

Las solubilidades diferentes son suficientes para que al menos cerca del 95 por ciento, en algunas incorporaciones al menos cerca del 97.5 % y en incorporaciones adicionales al menos el 99% del hierro inicial en los desechos metalúrgicos alimentados al lixiviado con ácido nítrico presurizado pueda ser recuperado como óxido férrico purificado. En general, es posible obtener un producto sólido con al menos el 70 5 en peso , en incorporaciones adicionales al menos cerca del 80 por ciento en peso de óxido férrico y en otras incorporaciones de cerca de 85 acerca de 95 por ciento en peso de óxido férrico. En algunos materiales de óxido férrico purificados, una mayoría de las impurezas corresponde a silicatos. Al mismo tiempo, es posible reducir los niveles de zinc a valores muy bajos, tales como niveles menores del 5% del zinc inicial. Específicamente, las concentraciones de zinc el los sólidos de óxido férrico pueden ser reducidos a valores no mayores del 10 por ciento en peso, en incorporaciones adicionales a no mas del 2 por ciento en peso,. En otras incorporaciones a no mas del 0.5 por ciento en peso y en incorporaciones adicionales a no mas del 0.1 por ciento en peso. Una persona de habilidades normales en el arte reconocerá que rangos

adicionales composición dentro de los rangos explícitos están contemplados y están dentro del alcance del presente descubrimiento.

Similarmente, plomo, cadmio y manganeso pueden ser reducidos a bajas concentraciones. En particular, niveles tóxicos de plomo pueden ser reducidos a no mas del 0.1 por ciento en peso, en otras incorporaciones a no mas del cerca del 0.05 por ciento en peso en incorporaciones adicionales a no mas del 0.04 por ciento en peso. Otros niveles de metales, tales como arsénico, cadmio, manganeso pueden ser reducidos similarmente. Una persona de habilidades normales en el arte reconocerá que rangos adicionales de concentraciones están contemplados y están dentro del alcance del presente descubrimiento. Puesto que las concentraciones de metales pesados pueden ser reducidas significativamente en los sólidos de óxido férrico purificados, hay muchas opciones para manipular los productos sólidos, incluyendo la disposición de los sólidos como un desecho regular, llevar el producto de regreso a la operación de producción de acero o usar el producto para usos mas valiosos, tales como pigmentos. Para usar como pigmentos, los óxidos férricos purificados pueden ser incorporados, por ejemplo, en compuestos de recubrimiento combinando el óxido férrico con un vehículo liquido adecuado. Alternativamente o adicionalmente, el óxido férrico purificado puede ser combinado con un compuesto de moldeo para moldeado en un objeto sólido que incluye el óxido férrico como un pigmento. La composición moldeable puede incluir, por ejemplo, un polímero o un concreto. La formación del objeto sólido puede estar basada en cualquiera de una variedad de aproximaciones incluyendo, por ejemplo, cualquiera de las aproximaciones de moldeo, aproximaciones de extrusión y similares.

Un resultado significativo del proceso es que el polvo producto no puede ser mas clasificado como un desecho tóxico bajo los estándares actuales de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) bajo limites de Toxicidad Característica del

Procedimiento de Lixiviado, Toxicidad Característica de desechos metálicos para rellenos como se encuentra en el Código de Regulaciones Federales 40 C.F.R. § 261.24 (Características de Toxicidad), incorporados aquí por referencia. En particular, se ha demostrado que cantidades suficientes de metales pesados pueden ser removidos con un único lixiviado con ácido nítrico presurizado, como se describe aquí, que los sólidos resultantes no son mas desechos tóxicos bajo los estándares para desechos sólidos de EPA 2004, incorporado aquí por referencia. Específicamente, cantidades suficientes de arsénico, bario, cromo, mercurio, níquel y plomo son removidos. La habilidad para tratar el polvo para formar un sólido que no es un desecho peligroso es un resultado importante del proceso. Por supuesto, con procesamiento apropiado, el proceso descrito aquí puede mejorar mas la pureza del óxido férrico resultante no solo para tener un material que no es un desecho peligroso, pero que es adecuado para usos deseados como pigmentos. En particular óxido férrico cristalino puede ser producido a partir del proceso descrito aquí el cual tienen características deseables para usos variados, tal como pigmentos, que se benefician adicionalmente de la cristalinidad del óxido férrico purificado. Una cristalinidad sustancial puede ser verificada usando difracción de rayos x de los materiales producidos.

El filtrado luego de la remoción del óxido férrico incluye ácido nítrico y compuestos de metales no ferrosos disueltos, aunque algún hierro residual permanece en solución, la cual es una cantidad no-trivial aun si es una pequeña fracción del hierro original en el polvo. Generalmente, una fracción significativa del metal remanente es zinc. Los metales remanentes pueden ser recuperados para producir materiales útiles.

Los metales adicionales pueden ser recuperados de la solución de filtrado de nitratos de metal. En una ruta, el filtrado, F, de la recuperación del hierro es evaporado 140, generalmente mediante la aplicación de calor, para concentrar la

solución. Generalmente, la mayoría de los metales diferentes al zinc precipitan antes que el nitrato de zinc. En consecuencia, el concentrado puede ser recogido y usado para procesamiento adicional para recuperar otros metales. Alternativamente o adicionalmente, la solución puede ser evaporada hasta secado y descompuesta para producir óxidos de metales, oxígeno y gas de óxido de nitrógeno (NO_x) el cual puede ser recuperado y adicionado al agua para formar ácido nítrico. Los óxidos de metales pueden ser procesados adicionalmente para recuperar los metales deseados. Aproximaciones para la recuperación de los metales no ferrosos son descritas adicionalmente en la Patente US 5,912,402 a Drinkkard, Jr et al, titulada "Proceso de Reciclado de Polvo Metalúrgico" incorporada aquí por referencia.

APARATO

Generalmente, los diferentes pasos del proceso de recuperación de metal pueden ser realizados con tanques y reactores comercialmente disponibles. Los pasos de lixiviado con ácido nítrico presurizado combinan varios reactantes y equipamiento para realizar la purificación de óxido férrico. Una incorporación de un aparato para realizar el lixiviado con ácido nítrico presurizado para tratar polvo metalúrgico puede incluir polvo metalúrgico y solución acuosa de ácido nítrico en un tanque de reacción sellado capaz de soportar las presiones alcanzadas durante el proceso. Los tanques usados por algunos de los pasos de los procesos de recuperación no necesariamente tienen que ser tanques a presión.

El polvo metalúrgico puede ser suministrado de un Horno de Arco Eléctrico (EAF), un Horno de Oxígeno Básico (BOF) o algunos otros procesos que producen desechos de polvo metalúrgico. El agua usada en el aparato para lavar el polvo metalúrgico puede ser agua de la ciudad, agua desionizada, otra agua procesada o una combinación de ellas.

Refiriendo a la Fig 3, un diagrama esquemático muestra un reactor adecuado para realizar el lixiviado con ácido nítrico presurizado. El sistema de reacción 200 incluye un tanque a presión reactor 202, una pasta o pulpa 204 de la solución acuosa de ácido nítrico y polco metalúrgico, un elemento de calentamiento 206, y un impulsor 208 para agitar la mezcla/pulpa de reacción. Sistemas de reacción adecuados pueden ser adaptados de reactores comerciales o pueden ser contruidos a partir de materiales disponibles. Por ejemplo, reactores adecuados incluyen, por ejemplo, reactores a presión producidos por Parr Instrument Co., Moline IL

La solución de ácido nítrico puede ser proveída por un abastecedor de ácido nítrico, el cual puede ser obtenido de fuentes comerciales, el sistema de reciclado de ácido nítrico que recupera los gases de óxido de nitrógeno que son hidratados para formar ácido nítrico, soluciones de filtrado del paso de lixiviado que tiene ácido nítrico libre , o combinaciones de ellos.

PROCESO DE PRECIPITACION SEMBRADA

En una incorporación del proceso de precipitación sembrado como se ilustra en la Figura 7, el hierro es disuelto en ácido para formar una solución de sal de hierro en la etapa de lixiviado con ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. El hierro puede ser solubilizado y precipitado a partir de sales de sulfato férrico o soluciones de cloruro de hierro. Por ejemplo, ver "Formation of Pure Hematite by Hydrolisis of Iron (III) Salt Solutions under Hydrothermal Conditions" B Voight and Gobler in, Crystal Research Technology, vol 21, 1986, pp 1177-1183).

Sólidos semilla son adicionados a la etapa de precipitación de hierro a presión, y la mezcla es sometida a elevadas temperaturas y presiones por un tiempo suficiente para obtener precipitados de un tamaño de partícula escogido.

En otra incorporación, sólidos de hierro, tales como magnetita, son combinados con un ácido, por ejemplo ácido nítrico, y lixiviados en reactores agitados para solubilizar el hierro y formar una solución de sal de hierro (400): El arreglo exacto de la etapa de lixiviado dependerá de las características de los sólidos de hierro que son usados. El lixiviado puede ser realizado en una sola etapa o en múltiples etapas arregladas en "serie" o en "paralelo" Reciclado de los sólidos parcialmente lixiviados de la corriente de productos de la etapa de lixiviado reenviados al extremo de alimentación de la etapa de lixiviado puede ser de utilidad para incrementar la solubilización de hierro.

En varias incorporaciones, esta previsto el uso de magnetita como el sólido semilla de hierro en combinación con la solución de alimentación para el lixiviado ácido. El lixiviado ácido podría también ser realizado usando otros sólidos semilla que contengan hierro. Estos pueden incluir chatarra de hierro y otros materiales tales como desechos metalúrgicos y concentrados de mina. Por ejemplo, soluciones de desecho del decapado de los productos de acero. Opcionalmente soluciones de sales de hierro de nitratos, sulfatos y cloruros pueden también ser usadas. Dependiendo de los sólidos semilla utilizados, el arreglo exacto del circuito de lixiviado puede ser modificado concordantemente.

Una cierta porción de material insoluble puede estar contenida en los sólidos semilla. Después del lixiviado ácido (400), las soluciones de sal de hierro pueden ser sometidas a una etapa de separación líquido/sólido. Esto puede ser realizado usando numerosas técnicas convencionales que incluyen filtración (vacío y presión), sedimentación o combinación de ambas técnicas. Cualquier sólido

insoluble puede ser procesado en una etapa de desnitrificación (401) a alta temperatura para remover la humedad residual y nitratos. La temperatura requerida para desnitrificación dependerá del nivel de nitratos residuales que son aceptables y generalmente varía de cerca de 400 °C hasta cerca de 700 °C. Humedad y gases de nitrato removidos durante (401) pueden ser removidos para reutilización usando condensación convencional y tecnologías de raspado.

Las soluciones de sales de hierro de la etapa de lixiviado (400) pueden ser luego utilizadas como solución de alimentación para la etapa de precipitación de hierro presurizada (402). Antes de la precipitación, sólidos semilla de óxido de hierro pueden ser combinados con la solución de alimentación de sal de hierro, en un tanque de mezclado, para formar una lechada de alimentación de solución/sólidos semilla. La cantidad de sólido semilla utilizado y/o la razón de semilla puede ser ajustada para controlar el tamaño de partícula de los óxidos de hierro precipitados en la lechada producto. La razón de semilla se refiere a la razón de peso del sólido semilla al peso del precipitado de óxido de hierro que se esperaría ser obtenido de una reacción de precipitación no sembrada bajo condiciones de precipitación escogidas con una solución de alimentación escogida. La razón de semilla es calculada con base en el peso de producto precipitado de una reacción de prueba de precipitación no sembrada a presión. Por ejemplo, uno realizaría una reacción de precipitación a presión no sembrada usando un volumen conocido de solución de alimentación que tiene una concentración conocida de hierro disuelto, a una temperatura y presión dadas y pesa el precipitado de óxido férrico resultante de la reacción para determinar la eficiencia de la reacción, es decir, la proporción de hierro disuelto que es precipitada bajo estas condiciones escogidas no sembradas. Basado en el peso de los productos, una razón de semilla escogida puede luego ser seleccionada para reacciones de precipitación a presión sembradas subsecuentes. La razón de semilla puede, por ejemplo, variar de cerca de 20 % a cerca de 2000 % de los nuevos óxidos de hierro que serán precipitados. En otra

incorporación, el proceso de precipitación sembrado puede ser realizado usando una razón de semilla de cerca de 50 % a cerca de 500 %. Alternativamente, todo o una porción del material semilla puede ser inyectado directamente en el reactor de precipitación a presión durante el proceso de precipitación. En otra incorporación, los sólidos semilla pueden ser molidos a tamaño pigmento de aproximadamente menos de 2 micrones, antes de ser adicionados a la etapa de precipitación a presión para mejorar el control del tamaño de partícula del producto precipitado.

En incorporaciones alternativas, el proceso de precipitación sembrado puede ser realizado usando una razón de semilla en el rango escogido desde cualquier valor mínimo de cerca de 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 mas alto de 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, o 2000%.

En varias incorporaciones, la etapa de precipitación de hierro a presión (402) puede ser realizada o por cochada o de manera continua. En varias incorporaciones, un reactor de precipitación a presión agitado es utilizado para mantener los sólidos sembrados en suspensión durante el proceso de precipitación, el reactor puede ser construido con vertederos internos para dividir el tanque en un número de compartimentos en serie, con cada compartimento agitado individualmente. Alternativamente, cualquier número de tanques agitados individualmente pueden ser arreglados en serie. Una persona hábil en el arte apreciará que otros arreglos del reactor están también contemplados para lograr el proceso de precipitación continua.

En varias incorporaciones, las lechadas de soluciones de alimentación de sales de hierro/sólido semilla pueden ser calentadas antes de entrar al reactor de precipitación y/o mientras la precipitación está teniendo lugar. El calentamiento puede ser realizado o directa o indirectamente. En algunas incorporaciones, el calor puede ser recuperado de la lechada producto de precipitación (402) y usada para calentar la siguiente lechada alimentación/semilla. La extensión de la precipitación de hierro puede ser dependiente de la temperatura utilizada durante la precipitación y la concentración de hierro y ácido libre en la lechada de alimentación. A medida que la concentración de hierro disuelto y ácido libre son incrementados, la temperatura requerida para obtener el mismo nivel de precipitación también se incrementa. En otra incorporación, la economía del diseños de tanques de proceso convencionales dicta temperaturas de cerca de 100 °C a cerca de 300 °C con la lechada alimentación/semilla conteniendo de cerca de 5 g/l de hierro disuelto hasta el inicio de la cristalización de la sal férrica. Una cantidad similar de ácido libre podría también ser usada en otras incorporaciones. Estas condiciones requerirán presiones por encima de la presión atmosférica de hasta 1300 psig. Otros diseños de tanques de reacción pueden permitir concentraciones de hierro y ácido libre mas altas y correspondientemente mas altas temperaturas serían utilizadas. En general, el proceso sembrado es una reacción rápida. Las reacciones de precipitación se completan muy rápidamente, en algunos casos requiriendo tiempos de retención de menos de 1 hora. Temperaturas de precipitación mas altas pueden reducir los tiempos de precipitación en algunas incorporaciones. En varias incorporaciones el proceso de precipitación sembrado puede tener tiempos de retención entre cerca de un minuto a cerca de seis horas. En varias incorporaciones, el proceso de precipitación sembrado puede tener tiempos de retención entre cerca de treinta minutos a cerca de una hora.

En incorporaciones alternativas, el proceso de precipitación sembrado puede tener tiempos de retención de cualquier valor mínimo a cerca de 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 cualquier valor mas alto de tiempo de 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.

En varias incorporaciones, el proceso de precipitación sembrado puede utilizar temperaturas de cerca de 100 °C a cerca de 300 °C. En otras incorporaciones, temperaturas de cerca de 175 °C a cerca de 250 °C pueden ser usadas. En otras incorporaciones temperaturas mas bajas de cerca de 130 °C a cerca de 175 °C pueden ser utilizadas, especialmente si soluciones con concentraciones de hierro mas bajas son empleadas. En incorporaciones alternativas, el proceso de precipitación sembrado puede ser realizado a temperaturas, o rangos de temperaturas seleccionados de cualquier valor mínimo a cerca de 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, o 175°C, a cualquier valor mas alto de cerca de 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 incorporaciones, las presiones asociadas con los rangos de temperatura de 175 °C a 250 °C son de cerca de 100 psig a cerca de 600 psig.

En incorporaciones alternativas, el proceso de precipitación sembrado puede ser realizado a presión, o un rango de presión seleccionado de cualquier valor mínimo a cerca de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 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, or 300 psig, a cualquier valor mas alto de cerca de 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, 1150, 1160, 1170, 1180, 1190, 1200, 1210, 1220, 1230, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280, 1290, o 1300 psig.

En otras incorporaciones las temperaturas pueden ser moduladas para controlar el tamaño de partícula y la apariencia. Por ejemplo, mas altas temperaturas generalmente resultan en partículas mas grandes con texturas superficiales mas suaves mientras que mas bajas temperaturas pueden producir partículas con superficies mas rugosas. En algunas incorporaciones, las temperaturas mas bajas a una razón de semilla dada pueden resultar en partículas mas pequeñas que las correspondientes a altas temperaturas.

En varias incorporaciones, después de la etapa de precipitación a presión (402), la lechada producto puede ser descargad desde el reactor donde podría ser enfriada y retornada a presión atmosférica. El enfriamiento puede ocurrir por medios indirectos, inyección directa o oleadas de vapor a medida que la presión es liberada. La corriente de lechad producto puede luego ser sometida a un proceso de separación sólido/líquido. Esto puede ser realizado usando un número de técnicas de convencionales incluyendo filtración (vacío y presión), sedimentación o combinación de ambas técnicas. En otra incorporación, una porción de los sólidos precipitados pueden ser desviada y reciclada como sólidos semilla para la precipitación a presión. En otra incorporación, los sólidos del producto final pueden ser desnitrificados/calcinados (403) para remover cualquier agua residual y nitratos. Las temperaturas requeridas para desnitrificación pueden en general

estar por encima de cerca de 400 °C a cerca de 700 °C. Humedad y gases de nitratos removida durante esta etapa (403) pueden ser recuperados para reusar usando condensación convencional y tecnologías de raspado. En otras incorporaciones, los sólidos secos pueden luego ser procesados convencionalmente como un material de pigmento.

Durante el proceso de precipitación a presión, el hierro en solución puede ser hidrolizado para formar sólidos de óxido férrico. En una incorporación, el componente ácido de las especies puede ser recuperado o regenerado en solución, por ejemplo, en la forma de ácido nítrico. Luego de la separación líquido/sólido, la mayoría de esta solución puede ser reciclada para la etapa de lixiviado ácido (400) para producir solución de nitrato férrico nueva para la producción de mas pigmento. En algunas incorporaciones, la corriente de purga puede ser utilizada para remover una porción de la solución de ácido regenerada. El propósito de esta purga es mantener niveles aceptables de otras impurezas menores no ferrosas que se pueden solubilizar en la etapa de lixiviado ácido (400). La razón de volumen de purga a volumen de solución reciclada puede depender de las cantidades de estas impurezas en solución. Las impurezas dependen de la fuente de material de alimentación del hierro que este siendo utilizada y puede incluir típicamente elementos tales como manganeso, aluminio, calcio, magnesio, sodio, etc

En varias incorporaciones hay muchos procesos de tratamiento potencial disponibles para la corriente de purga de solución de nitrato. En una incorporación, la corriente puede ser sometida a un proceso de destilación (404) para concentrar el ácido y los nitratos de metal solubles mediante la remoción de una sobrecorriente de agua/nitratos débiles. Los fondos de destilación pueden luego ser sometidos a un secado directo por rociado (405) el cual remueve la mayoría del ácido nítrico y agua dejando un producto sólido de óxidos de metal con

algunos nitratos residuales y humedad. Las cabezas del rociador de secado pueden ser tratadas por condensación y raspadores para recuperar el ácido nítrico el cual puede luego ser reciclado a la etapa de lixiviado ácido (400) del proceso. En otra incorporación, los sólidos del proceso de secado por rociado pueden ser tratados mas para remover nitratos/humedad residual por desnitrificación (401).

Alternativamente en otra incorporación, la corriente de purgado de nitrato puede ser tratada via precipitación alcalina (es decir cal) para precipitar la mayoría de las impurezas metálicas (406). La lechada de la precipitación puede luego ser procesada por separación sólido/líquido para remover los sólidos precipitados que luego pueden ser sometidos a una etapa de desnitrificación (401) para eliminar nitratos residuales y humedad. La solución (filtrado) de la separación sólido/líquido puede ser concentrada vía evaporación (407) para producir una solución de nitrato de calcio de grado comercial que puede ser vendida. Dependiendo de la escogencia del alcalino para la precipitación, diferentes soluciones producto pueden ser preparadas. La escogencia de la solución de procesamiento para la solución de purga de nitrato dependerá en numerosos parámetros específicos del proyecto. La meta de los tratamientos es recuperar valor para los nitratos contenidos y producir productos que tengan un valor económico.

En varias incorporaciones, ambas la razón de semilla y la temperatura pueden ser modificadas para precisar las características de las partículas obtenidas por precipitación. Modificaciones a la razón de semilla y temperatura resultan en la producción de un amplio rango de colores de pigmentos y tamaños. Por ejemplo, tonos rojos desde rojos "tono amarillo" (partículas fina) a rojos "tono azul" (partículas mas gruesas pueden ser obtenidos). El proceso de precipitación sembrado permite control del tamaño y color de los precipitados directamente cuando las partículas están siendo formadas. En otra incorporación, si

modificaciones adicionales son requeridas, los precipitados pueden ser procesados convencionalmente por subsecuente calcinación y/o molienda.

En varias incorporaciones, los precipitados obtenidos por los procesos de precipitación sembrados tienen diámetros promedio de partícula de cerca de 0.1 micrones a cerca de 10 micrones. En varias incorporaciones, los precipitados obtenidos por el proceso de precipitación sembrado tienen diámetros de partículas de cerca de 0.15 micrones hasta 2.5 micrones. En incorporaciones alternativas, los tamaños promedio de las partículas (d_{50}) de los precipitados de óxido férrico obtenidos por el proceso de precipitación sembrado son escogidos desde un valor mínimo de cerca 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 micrones, a cualquier valor máximo mas alto de cerca de 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 micrones.

En varias incorporaciones, para obtener soluciones salinas de hierro disuelto, magnetita puede ser disuelta en ácido nítrico. En otra incorporación, sólidos de hierro tales como hematita o decapados de desecho de productos de acero pueden ser usado con el proceso reivindicado. En otra incorporación, sales diferentes de los nitratos férricos pueden ser usadas, por ejemplo sulfatos y cloruros pueden ser usados.

En otra incorporación, la concentración de hierro disuelto en la solución salina puede variar de cerca de 5 g/L hasta el comienzo de la cristalización de la sal férrica. En otra incorporación, la concentración de hierro disuelto en la solución salina puede variar de cerca de 10 g/L a cerca de 100 g/L. En otra incorporación, la concentración de hierro disuelto en la solución salina puede variar de cerca de 30 g/L a 60 g/L. En incorporaciones alternativas, la concentración de hierro disuelto es escogida desde cualquier valor mínimo de cerca de 5, 10, 15, 20, o 30

g/L., a cualquier valor máximo de cerca de 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 g/L o hasta el comienzo de la cristalización.

En una incorporación, la concentración de ácido libre en la solución salina de hierro puede variar de 0 a cerca de 150 g/L. En una incorporación, la concentración de ácido libre en la solución salina de hierro puede variar de 30 a cerca de 70 g/L. Una persona hábil en el arte apreciará que concentraciones de ácido libre más altas pueden ser usadas pero requerirán tanques de reacción especiales para tolerar las altas presiones. En incorporaciones alternativas, la concentración de ácido libre es escogida desde un valor mínimo de cerca de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, o 75 g/L, a cualquier valor máximo de cerca de 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, o 150 g/L.

Material semilla adecuado puede ser cualquier material que permita la recuperación de precipitados que tengan las características deseadas. En una incorporación, los pigmentos de óxido de hierro Bayferrox™ 105M o 103M (Lanxess) comercialmente disponibles pueden ser usados. En varias incorporaciones, el material semilla puede ser reciclado dentro del proceso y en consecuencia material adquirido externamente no será requeridos. El material semilla será desviado de la corriente producto desde la etapa de precipitación a presión (402) y será reciclado como se requiera. La semilla reciclada puede ser sometida a molienda para mejorar mas las características deseadas del producto precipitado. En general, las relaciones de semilla se refieren a la cantidad de sólidos semilla contra la cantidad de precipitados de óxido de hierro nuevos. En varias incorporaciones, este proceso utiliza relaciones de semilla de cerca de 20 % a cerca de 2000 %.

Este rango de tamaño es característico de los óxidos de hierro del grado pigmento. En varias incorporaciones, a medida que la razón de semilla y la temperatura son ajustadas, el tamaño de partícula puede ser modulado. A medida que el tamaño de partícula se incrementa, el tono de color de los precipitados gradualmente cambia de un rojo fino "tono amarillo" a un rojo grueso "tono azul". Un tamaño de partícula escogido es cualquiera que sea deseado. En algunas incorporaciones el tamaño de partícula escogido puede ser más fino y una alta razón de semilla, o alternatively una más baja temperatura puede ser usada en el proceso. Si tamaños de partículas más gruesas son deseadas, una razón de semilla más baja, o alternatively una más alta temperatura pueden ser usadas en el proceso.

En varias incorporaciones, los precipitados de óxido férrico obtenidos del proceso de precipitación sembrado tienen un L^* de cerca de 40 a cerca de 60. En varias incorporaciones, los precipitados de óxido férrico obtenidos del proceso de precipitación sembrado tienen un L^* de cerca de 49 a cerca de 55. En incorporaciones alternativas los precipitados de óxido férrico pueden tener un L^* escogido de un valor mínimo de cerca de 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 o 50, a cualquier valor máximo de cerca de 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 o 60. En varias incorporaciones, los precipitados de óxido férrico obtenidos del proceso de precipitación sembrado tienen un a^* de cerca de 19 a cerca de 33. En incorporaciones alternativas los precipitados de óxido férrico pueden tener un a^* escogido de un valor mínimo de cerca de 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 o 25 a cualquier valor máximo de cerca de 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 o 40. En varias incorporaciones, los precipitados de óxido férrico obtenidos del proceso de precipitación sembrado tienen un b^* de cerca de 5 a cerca de 35. En varias incorporaciones, los precipitados de óxido férrico obtenidos del proceso de precipitación sembrado tienen un b^* de cerca de 12 a cerca de 28. En incorporaciones alternativas los precipitados de óxido férrico

pueden tener un b* escogido de un valor mínimo de cerca de 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 a cualquier valor máximo de cerca de 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 o 35.

EJEMPLOS

El polvo metalúrgico usado en las siguientes pruebas fue producido como resultado de una operación de producción de acero y fue polvo de EAF. El polvo de EAF que fue proveído para las distintas pruebas

EJEMPLO 1- PRUEBAS DE LIXIVIADO CON ACIDO NÍTRICO A PRESIÓN DE POLVO METALURGICO

Estos ejemplos demuestran la factibilidad de la precipitación de óxido férrico y la solubilización de otros metales de la lechada de polvo metalúrgico y ácido nítrico. El proceso es realizado en un tanque presurizado con la aplicación de calor con condiciones escogidas para obtener una buena separación de los sólidos de óxido férrico. Las temperaturas de lixiviado y los niveles de ácido libre en las pruebas fueron variadas para explorar los resultados bajo diferentes condiciones. Estas pruebas utilizaron muestras de polvo de EAF con los siguientes componentes, como se determino por análisis simples.

TABLA 1

Componente	Porcentaje en Peso (%)
Hierro	26.0
Zinc	27 0
Plomo	1.4
Cadmio	0.081
Manganeso	3.4
Cromo	0.25

Una cantidad (240 g) de polvo de EAF fue convertido en pulpa con 400 mL de agua desionizada y mezclada con un mezclador mecánico en un reactor. El reactor fue un reactor a presión Parr (Parr Instrument Co., Moline, IL) con agitación. Mientras se mezclaban, ácido nítrico al 69% fue adicionado lentamente (por un lapso de 30 minutos) a la mezcla. El ácido fue adicionado para producir una razón de adición de ácido total de 1175 g de ácido al 69% por kg de polvo seco. La lechada se mezclada durante 60 minutos desde el momento de la última adición de ácido. Al final del tiempo de mezclado, una muestra de pulpa de 25 mL fue removida del tanque de reacción y filtrada. La solución muestra (filtrado) fue recogida y sometida a análisis. La muestra de la costra residual en el filtro fue lavada con agua desionizada, secada y pesada. Una parte de la costra del filtro fue analizada en su composición.

Una cantidad adicional de ácido nítrico al 69 % fue adicionada a la lechada de polvo premezclada antes de introducir la lechada en el tanque del reactor. El material en el reactor fue mezclado por 30 minutos adicionales, y luego el tanque autoclave fue sellado.

El material en el tanque autoclave fue calentado a 180-220 °C durante 3 horas, a través de calentamiento externo del tanque. La presión en el tanque fue monitoreada tal que el tanque fue ventilado si la presión se aproximaba a 400 psig. Muestras cinéticas, es decir, muestras intermedias, del material del autoclave fueron tomadas a 1 hora y a 2 horas desde el momento en que el material alcanzo temperatura. Las muestras de pulpa cinéticas fueron filtradas, y las muestra de solución lixiviada a presión (filtrado) fueron recogidas y analizadas. Las muestra de la costra de residuo del filtro fueron lavadas con agua desionizada, secadas, pesadas y analizadas.

Al final de las 3 horas, el autoclave fue enfriado y la presión fue liberada. El filtrado fue recogido y analizado. El residuo de la costra del filtro fue desplazado por lavado tres veces con agua fresca. Las soluciones lavadas fueron combinadas y analizadas. El residuo de costra de filtro fue secado, pesado y anlizado.

El lixiviado inicial (a presión atmosférica) y las condiciones de lixiviado a presión son resumidas abajo

<u>Mezcla Inicial</u>		<u>Adicionado a la Mezcla Inicial para</u> <u>Lixiviado Ácido a Presión</u>	
Peso alimentado (g)	240	Agua desionizada	200
Agua desionizada	400	Ácido nítrico al 69%	variado
Ácido nítrico al 69%	282	Densidad de la pulpa	15-20
		(% sólidos w/w)	
Tiempo (minutos)	60	Temperatura (°C)	180-220
Densidad de la pulpa	26	Tiempo (a temperatura) (minutos)	180
		(% sólidos w/w)	

TABLA 2

	PREMEZCLA			PAL				
Ensayo No	Nítrico al 69% (Alimentación kg/t)	Densidad de la pulpa % sólidos	Tiempo de Lixiviado (h)	Nítrco al 69% (Alimentación kg/t)	Densidad de la pulpa % sólidos	Temp °C	Oxígeno sobre psi	Tiempo de Lixiviado (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 un mejor molido

La Tabla 2 proporciona condiciones de operación claves para la prueba de lixiviado en autoclave. Para el momento que el reactor estaba en temperatura, la presión del reactor generalmente varió entre 360 psig y 500 psig cuando el reactor estaba cerca de 220 °C y mas de 100 psig cuando el lixiviado fue realizado a 180 °C. La Tabla 3 provee resultado de las muestras tomadas durante y al final del proceso de lixiviado.

TABLE 3

Resultados de
Análisis

Estrada No.	Tiempo de Muestreo (h)	Análisis del Material (g/l)						Lote Labor (g/l)	Análisis (%)						Normalización (%)					
		Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn		Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn
PAL 1	Presencia							4	0.0130	0.37	43	5.60	0.1	14.0						
	1	220	8.7	440	7600	3500	57700	17	0.0030	0.50	58	0.99	0.0	3.7	98.5	1.5	0.7	67.3	98.6	93.3
	2	220	1.6	86	8300	3500	61000	13	0.0021	0.40	50	0.54	0.0	2.5	99.0	0.4	0.2	99.3	98.9	95.7
PAL 4	1	220	3.3	230	8500	3600	63180	19	0.0023	0.6	58	0.61	0.0	2.6	98.9	0.5	0.3	92.3	98.7	95.4
	2	220	46	1100	8400	3600	69000	44	0.0016	0.41	45	0.26	0.026	0.83	98.1	8.0	1.9	96.1	98.6	98.5
	3	210	6.9	260	8500	3900	68000	36	0.0005	0.48	56	0.10	0.027	0.16	99.8	1.4	0.4	98.8	99.2	99.8
PAL 3	1	220	6.4	500	9100	3700	72000	40	0.0005	0.58	57	0.06	0.032	0.20	99.7	1.1	0.8	99.3	99.0	99.7
	2	200	47	1900	7900	3300	64000	62	0.0022	0.44	50	0.23	0.05	0.98	98.8	8.6	3.2	96.8	98.4	98.3
	3	210	24	700	8000	3300	62000	62	0.0020	0.47	53	0.12	0.05	0.70	99.0	4.6	1.2	98.4	98.4	98.8
PAL 6	1	220	33	1800	9600	3900	67000	63	0.0023	0.56	56	0.14	0.06	0.84	98.8	5.5	2.0	98.2	98.3	98.7
	2	217	70	2690	8770	3470	71000	100	0.0001	0.35	43	0.14	0.029	0.42	99.5	15.9	4.6	98.3	99.1	99.4
	3	228	44	1540	9420	3660	73300	103	0.0003	0.45	55	0.08	0.013	0.06	99.5	7.8	2.4	99.0	99.1	99.9
PAL 5	1	210	85	3930	8460	3310	67900	91	0.0001	0.44	54	0.09	0.020	0.11	99.5	16.9	15.2	99.0	99.1	99.8
	2.5	220	91	1560	9020	3500	73700	88	0.002	0.37	52	0.11	0.030	0.43	99.2	21.3	3.2	98.9	98.4	99.5
	3	221	57	640	8950	3500	72500	77	0.002	0.37	54	0.03	0.013	0.06	99.2	17.3	3.5	99.7	98.4	99.9
PAL 2	Presencia	330	210	10000	2900	5700	84000	...	0.0120	0.37	41	5.10	0.083	13.0	93.7	23.3	11.6	23.4	97.3	77.6
	1	200	280	4700	4200	3500	55000	53	0.0067	0.28	43	3.60	0.053	11.0	96.1	42.2	8.2	48.8	98.2	80.3
	2	210	290	2900	5900	4000	64000	43	0.0054	0.29	47	2.90	0.040	9.4	96.8	42.6	4.4	60.2	98.7	83.5
PAL 7	Presencia	230	290	2400	8000	3900	69000	23	0.0046	0.32	51	1.40	0.045	5.9	97.5	41.1	3.6	81.2	98.5	90.0
	1	200	87	1700	8000	3100	64000	71	0.013	0.36	41	5.2	0.078	14	93.1	24.0	11.7	20.2	87.0	74.7
	2	190	76	1200	7700	3000	61000	70	0.0018	0.47	54	0.077	0.024	0.22	99.2	16.8	3.3	99.3	99.3	99.7
PAL 7	3	170	60	880	7400	3000	64000	80	0.0005	0.5	58	0.023	0.021	0.034	99.8	15.0	2.3	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	98.7	99.4	100.0

42/10/98

Resumen de Resultados para PAL1-PAL7

Parece que , generalmente, la mayor temperatura y los mayores niveles de ácido libre resultan en una disolución mas completa de los contenidos de ferrita del polvo de EAF y, consecuentemente, en niveles de impurezas de sólidos residuales mas bajos.

La Tabla 4 resume los resultados de TCLP (Características de Toxicidad del Procedimiento de Lixiviado) para las muestras PAL1 y PAL4, y también contiene los límites de la EPA para sacar de la lista a un material producido a partir de un desecho peligroso.

TABLA 4

	As (mg/L)	Ba (mg/L)	Cr (mg/L)	Hg (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)
Límite EPA (eliminación de la lista)	0.5	7.6	0.33	0.001	1.0	0.15
PAL I	<0.05	0.10	0.10	<0.001	<0.02	0.02
PAL 4	<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 el cromo fue muy alta, y generalmente alcanzó niveles de 99+. El producto de hierro final generalmente incluyo el contenido de cromo del polvo inicial. Sin embargo, el uso de niveles mas altos de ácido generalmente resultó en una mayor remoción de materiales no ferrosos, y en correspondencia en un mas bajo nivel de impurezas. Un contenido de hierro que se aproxima al 60% indica que el hierro estaba presente en la forma de hematita cristalina con una cantidad (10 –15 % en peso) de insolubles de polvo (silicatos). La recuperación de hierro fue mayor del 95 %. Los niveles de zinc, manganeso y plomo disminuyeron con el incremento en

44 100
702

las cantidades de ácido. La extracción de los metales no ferrosos dentro de la solución aparentemente estaba completa después de 2 a 2.5 horas.

EJEMPLO 2 – RESULTADOS DE LIXIVIADO PRESURIZADO CON UN SEGUNDO MONTAJE EXPERIMENTAL

Estos ejemplos demuestran la factibilidad de la precipitación de óxido férrico y la solubilización de otros metales de la lechada de polvo metalúrgico y ácido nítrico. El proceso es realizado en un tanque presurizado con la aplicación de calor con condiciones escogidas para obtener una buena separación de los sólidos de óxido férrico. Las temperaturas de lixiviado y los niveles de ácido libre en las pruebas fueron variadas para explorar los resultados bajo diferentes condiciones. Estas pruebas fueron realizadas de manera similar a esas del ejemplo 1 usando un arreglo de prueba alternativo. Estas pruebas utilizaron muestras de polvo de EAF con los siguientes componentes, como se determino por análisis simples.

TABLA 5

Componente	Porcentaje en Peso (%)
Hierro	22.0
Zinc	23.7
Plomo	2.1
Cadmio	0.073
Manganeso	2.87
Cromo	0.20

Una cantidad de polvo de EAF (310 g de peso húmedo/249 g de peso seco) fue convertido en pulpa usando 30 minutos de mezclado con 748 g de solución de ácido nítrico al 44.2 por ciento en peso para obtener un peso de lechada de 997 g con 25 por ciento de sólidos. El mezclado inicial fue realizado antes del calentamiento. Estas pruebas fueron también realizadas en un reactor presurizado

48
70(1
103

a temperatura de 220 °C durante 120 minutos. La presión máxima de estos experimentos fue 620 psig sin purga. Como se muestra en la Tabla 6, esta prueba una vez mas demuestra la habilidad del proceso de lixiviado para obtener purezas de óxido férrico por debajo de los límites de la EPA tal que los materiales dejan de ser desechos peligrosos.

TABLA 6	As (mg/L)	Ba (mg/L)	Cr (mg/L)	Hg (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)
Límite EPA (eliminación 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	0.002	<0.073

EJEMPLO 3 – LIXIVIADO SECUNDARIO DE LOS RESIDUOS DE PRUEBA

Productos del primer lixiviado presurizado fueron sometidos a un segundo lixiviado presurizado para demostrar una reducción adicional en los niveles de contaminación. Una de estas pruebas fue realizada con productos del Ejemplo 1 y una segunda prueba fue realizada con productos del Ejemplo 2.

Una muestra de residuo de costra de filtro de 35 g de peso seco producida en un proceso de lixiviado singular (el residuo es de PAL6 del Ejemplo 1), fue reconvertido en pulpa con 706 g de agua desionizada y 40 g de solución fresca de ácido nítrico al 59 % en peso y re-lixiviada. El ácido nítrico fue adicionado al residuo antes de la introducción de la muestra al reactor. La lechada de lixiviado era de aproximadamente 20 % de sólidos. Un reactor Parr agitado fue utilizado con un presión de vapor de cerca de 317 psig. Las pruebas de lixiviado a presión de "segunda etapa" fueron realizados en una forma similar a las pruebas de lixiviado a presión de la primera etapa. Generalmente, el segundo paso de lixiviado fue capaz de reducir más los niveles de impurezas en el producto de

48
102
104

residuo de hierro de lixiviado de etapa singular. La Tabla 7 provee los resultados del segundo lixiviado.

TABLA 7

Ensayo	Grados C	Ácido Libre	Fe (%)	Zn (%)	Pb(%)	Cd (%)	Mn (%)	Cr (%)
Primer Lixiviado (PAL 6)	220	91	54	0.11	0.021	0.001	0.088	0.44
Segundo Lixiviado (PAL 6)	220	37	59	0.03	<0.02	<0.0005	0.067	0.53

Una segunda prueba de lixiviado de dos etapas fue también realizada basada en el producto del proceso de lixiviado descrito en el Ejemplo 2 con la cantidad de ácido nítrico que se describe abajo. El residuo inicial fue preparado adicionando 330 g de costra de filtro de polvo lavado con agua (240 g de peso seco) a 720 g de ácido nítrico al 27 %. A la lechada se le permitió mezclarse durante 20 minutos antes de ser colocada en el reactor Parr. La temperatura del reactor fue luego elevada hasta 220 °C y mantenida durante tres horas a temperatura. La etapa de lixiviado a presión resultó en un nivel de ácido nítrico libre residual final bajo de 15 g/L que conllevó una disolución incompleta del polvo. En la segunda prueba de lixiviado a presión, 80 g de residuo seco de la primera prueba fue combinado con 320 g de ácido nítrico al 20 % y reaccionados en un autoclave durante 1.5 horas a 220 °C (2868-8). El residuo final tenia niveles de impureza bajos, como se presenta en la Tabla 8.

TABLA 8

Ensayo	Grados C	Ácido Libre (g/L)	Fe (%)	Zn (%)	Pb(%)	Cd (%)	Mn (%)	Cr (%)
Primer Lixiviado	220	15	42	9.9	0.102	0.009	3.7	0.36

(PAL 6)								
Segundo Lixiviado (PAL 6)	220	82	56	0.10	0.008	N/A	0.08	N/A

El segundo lixiviado es capaz de incrementar significativamente la pureza del óxido férrico con respecto a metales no ferrosos excepto por el cromo. Esto es cierto aun si el primer lixiviado es realizado bajo condiciones de niveles mas bajos de ácido libre (disolución incompleta)

EJEMPLO 4 – PRUEBAS DE PRELIXIVIADO

Este experimento demuestra que el desempeño del primer paso de lixiviado a presión atmosférica puede reducir efectivamente los niveles de impurezas antes de realizar un procesamiento adicional.

El pH de la lechada puede ser controlada para ajustar la pureza del producto de este lixiviado atmosférico. La prueba fue realizada con una lechada con cerca del 30 5 en peso de sólidos. Unos 240 g de sólidos fueron combinados con 400 g de agua. Luego, una solución al 69 % de ácido nítrico fue adicionado para obtener el pH deseado. las condiciones de prueba para cuatro carreras son presentados en la Tabla 9.

TABLA 9

Ensayo No	pH	Densidad de la pulpa % sólidos	Tiempo de Lixiviado (min)	Temp (°C)	Nítrico al 69% (Alimentación kg/t)
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 significa alimentación agregada a la solución de ácido

TABLA 10

El residuo sólido de las pruebas fue además analizado. Los resultados de los análisis son presentados en la Tabla 10

Puzoso N.	Tiempo de Exposición (hr.)	Análisis de la Solución (mg/l.)						Análisis del Residuo (%)						Distribución (%)					
		Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn	Cd	Cr	Pb	Mn	Pb	Zn
NL-3	0	371	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	64.2	59.4
	2	339	3.5	37	1200	4300	73000	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
	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
NL-3	0	320	12	310	1700	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	78000	0.0130	0.40	40	5.1	0.48	15	90.7	1.6	0.5	10.1	81.8	69.9
	2	310	28	1300	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
	3	310	32	1000	1300	4800	75000	0.0140	0.39	40	5.5	0.28	15	92.3	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
NL-4	0	320	39	1500	1300	4800	74000	0.0199	0.38	39	5.1	0.43	16	86.3	3.7	1.3	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
	2	340	81	4500	1600	5200	81000	0.0132	0.39	41	5.5	0.23	15	92.3	9.1	5.0	12.2	91.7	72.1
	3	330	120	6400	1700	5300	82000	0.0130	0.39	41	5.5	0.30	15	92.5	12.9	7.1	13.1	92.7	72.7
	4	320	130	6900	1800	4900	78000	0.0128	0.34	41	5.9	0.18	16	92.2	15.3	7.1	12.6	93.0	69.8
NL-5	0	377	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	1.16	620	2800	5000	74000	0.0140	0.40	38	5.2	0.12	13	92.2	13.8	8.3	17.5	96.8	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	5450	86000	0.0110	0.40	38	4.7	0.17	12	92.9	2.9	0.2	16.3	93.0	74.9

48
1.6
104

40
107 105

Estos resultados muestran que el pH puede ser ajustado para disolver cantidades significativas de los materiales no ferrosos mientras que dejan la mayoría del hierro en los sólidos. Así, un sólido mas purificado puede ser usado en el proceso de lixiviado presurizado resultante.

EJEMPLO 5 – DATOS DE XRF (CRISTALINIDAD)

Este ejemplo presenta datos de rayos x que muestran que el Fe_2O_3 recuperado es una forma de hematita cristalina.

En referencia a la Figuras 4 y 5, los datos de difracción de rayos x son mostrados para las muestras Pal6 y 2868-12 de los ejemplos anteriores. Los datos de difracción de rayos x fueron obtenidos en un Difractómetro Siemens D5000 usando radiación de Co. El componente cristalino principal de estos difractogramas es la hematita Fe_2O_3 . Para comparación, un difractograma de rayos x es mostrado en la Figura 6 para el material antes de las pruebas de lixiviado. Este material demuestra una fase mayor de zincita (ZnO) y 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 están relacionados con el proceso modificado

EJEMPLO 6 – PRUEBAS DE COCHADAS PARA PROCESOS SEMBRADOS

La solución de sal para las pruebas fue preparada mezclando sales de nitrato de hierro del grado reagente con agua desionizada para obtener la concentración de hierro disuelto inicial deseada. En otra incorporación, los sólidos de hierro son solubilizados en ácido nítrico o sulfúrico. Una solución de ácido nítrico al 69 % fue adicionada para producir un nivel de ácido libre residual que sería indicativo de

80 108 108

una solución producida por una reacción entre ácido nítrico y un sólido de hierro como la magnetita. La siguiente serie de ensayos fue realizada utilizando varias condiciones de reacción. Algunos parámetros experimentales que fueron evaluados son: concentración de hierro, concentración de ácido libre, razón de semilla (razón de hierro en los sólidos semilla a hierro disuelto en la solución de sal inicial), temperatura y tiempo de reacción.

Un tanque reactor a presión Parr de 2 litros fue empleado para todas las pruebas. El tanque fue equipado con un mezclador mecánico para agitación. Para cada prueba, aproximadamente 1000 mL de solución de alimentación fue adicionada al reactor con la cantidad deseada de sólidos semilla.

Pigmentos de óxido de hierro Bayferrox™ 105M (Lanxess) fue usado como la semilla para las pruebas. El reactor es sellado y calentado a la temperatura objetivo con la presión asociada. Por ejemplo, a 50 g/L de hierro inicial en solución temperaturas y presiones de aproximadamente 155 psig y 175 °C hasta aproximadamente 500 psig a 240 °C pueden ser usadas. Una vez completado el tiempo de reacción, el reactor fue enfriado y la presión liberada. La lechada fue filtrada y el filtrado recogido y analizado. Muchas técnicas convencionales de separación sólido/líquido pueden ser usadas en esta etapa, por ejemplo, sedimentación, filtración, centrifugación etc. El residuo de costra de filtro fue desplazado por lavado con agua fresca y la soluciones de lavado fueron combinadas y analizadas. El residuo de costra de filtro lavado fue secado, pesado y analizado.

Muchas pruebas fueron realizadas para analizar los sólidos precipitados, tal como una determinación de metal mediante ICP y análisis de tamaño usando un analizador Micromeretics SediGraph™ 5100. Los diámetros de las partículas son indicados como d_{50} que es el tamaño del 50% de los sólidos mas finos. Los

51
109507

resultados de estos análisis son resumidos en la Tabla 11. adicionalmente, los sólidos son analizados por sus propiedades de color usando un sistema CIELAB. Los datos de color, resumidos en la Tabla 12 y también mostrados en la Figura 8, fue obtenido usando un Datacolor Spectragraph™ SF450.

TABLA 11. Las mostradas son las diferentes condiciones de operación utilizadas para los ensayos de precipitación sembrados

Ensayo	Temp (°C)	Razón de Semilla (%)	Concentración Inicial de Hierro (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

TABLA 12. Un resumen de los análisis de color comparados con el tamaño de los precipitados obtenidos de las diferentes condiciones de ensayo resumidas en la tabla 11.

Ensayo	L*	a*	b*	d ₅₀
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

52 110 508

Para mediar los parámetros L^* a^* b^* de los precipitados de las pruebas, molinos de jarras US Stoneware con aproximadamente 550 g de medio de zirconio fueron usados. Una mezcla de 2.5 g de pigmento y 25 g de pintura blanca "base 2" se les permitió rotar durante 1 hora. La mezcla fue colocada con pipeta sobre una carta de opacidad Leneta, donde la mezcla de pigmento fue extendida con un varilla de acero inoxidable # 52. Una vez que la mezcla de pigmento extendida se seco fue analizada con un maquina Datacolor™ 450. Los resultados de Datacolor™ mostrados en la Tabla 12 son parámetros $L^*a^*b^*$ reales para el color precipitado.

Pigmentos de óxido de hierro sintéticos son producidos comercialmente en uan rango de tonos de color desde los pigmentos rojos "tono amarillo" hasta pigmentos rojos "tono azul". Los datos de análisis para Bayferrox™ 105 M y 130 M (Lanxess) han sido incluidos en las Tablas 11 y 12 para propósitos de referencia. Estos pigmentos son dos de los mas comúnmente usados productos de óxidos de hierro sintéticos actualmente disponible. Las muestras PPT mostradas en la Tabla 12 tienen parámetros de color que caen en el mismo rango de Bayferrox™ 105 M y 130 M.

Las muestras para análisis del tamaño de partícula fueron preparadas usando 2 5 gramos de sólidos de pigmento adicionados a 80 ml de glicerina al 50%. El pigmento y la glicerina fueron luego mezclados en un vaso de precipitados usando un agitador magnético. Después de 5-10 minutos la mezcla fue sonicada con 20 % de potencia y una amplitud de 40. Una vez los aglomerados fueron rotos la mezcla pigmento/glicerina fue adicionada a la cámara de mezclado del analizador Sedigrapp 5100™.

Las pruebas, resumidas en las Tablas 11 y 12, demuestran la habilidad para controlar el tamaño de partícula y precipitar características de color mediante diferentes relaciones de semilla. Reduciendo la razón de semilla de 300 a 400 %

hasta 50 % incrementa el tamaño de las partículas precipitadas (d_{50}) de 0.37 micrones a mas de 1.34 micrones. Este rango de tamaños es característico de materiales de óxido de hierro del grado pigmento que son convencionalmente producidos a través de un proceso estilo Penniman. El uso de mas altas temperaturas de precipitación fue también identificado como un método para incrementar el tamaño de partícula.

A medida que la razón de semilla es reducida y el tamaño de partícula se incrementa, el tono de color de los precipitados cambia gradualmente de un rojo "tono amarillo" (PPT 18 y PPT 20) a un rojo "tono azul" (PPT 22). El cambio de color puede ser visto en la Tabla 12 a medida que los parámetros "a" y "b" cambian de valores de los valores similares a Bayferrox™ 105 M con razones de semillas altas (PPT 18 y PPT 20) a esos similares a Bayferrox™ 130 M con razones de semilla bajas (PPT 22). Esta habilidad para producir un rango de tonos de pigmentos permite que el proceso sea un alternativa viable a técnicas mas convencionales.

Una serie de pruebas adicionales fueron realizadas para determinar el impacto de los parámetros del proceso en la precipitación de los sólidos de óxido de hierro a elevadas temperaturas/presiones. Algunos parámetros de proceso que fueron evaluados incluyen temperatura de precipitación, concentración de hierro y ácido nítrico libre en las soluciones de alimentación de precipitación y el tiempo de reacción. Los resultados de estas pruebas son resumidos en las Tablas 13 a 16. El equipo y procedimientos para estas pruebas fueron idénticos a esos esbozados para los resultados cuyos resultados se resumen en la Tabla 11.

54 170
712

TABLA 13. Efecto de la temperatura en la precipitación de hierro de la solución

Ensayo	Temp (°C)	Razón de Semilla (%)	Concentración Inicial de Hierro (g/L)	Ácido Libre Inicial (g/L)	Tiempo de Reacción (hr)	Precipitación de hierro de 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 en la solución en la precipitación del hierro de la solución

Ensayo	Temp (°C)	Razón de Semilla (%)	Fe Inicial (g/L)	FA Inicial (g/L)	Tiempo (hr)	Precipitación de Fe de 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

TABLA 15. Efecto de la concentración de ácido libre en la solución en la precipitación del hierro de la solución

Ensayo	Temp (°C)	Razón de Semilla (%)	Fe Inicial (g/L)	FA Inicial (g/L)	Tiempo (hr)	Precipitación de Fe de 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 en la precipitación del hierro de la solución

Ensayo	Temp	Razón de	Fe Inicial	FA Inicial	Tiempo	Precipitación
--------	------	----------	------------	------------	--------	---------------

	(°C)	Semilla (%)	(g/L)	(g/L)	(hr)	de Fe de 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

Los análisis de color CIELAB también demostraron que la intensidad de color (parámetro "L") es similar a esa de los estándares Bayferrox™ 105 M/130M. La intensidad del color es afectada por la distribución de tamaño de los materiales de pigmento. La presencia de una amplia distribución con grandes cantidades de partículas finas resultan en una potencia de color mas débil (parámetro de intensidad "L" reducido). La Tabla 17 abajo muestra los factores de inclinación de las distribuciones de tamaño de partícula para las muestras precipitadas a presión versos esas del los estándares Bayferrox™ 105 M/130M. Los factores de inclinación de las distribuciones fueron calculados como $1/(d_{80} - d_{50})$. Los tamaños de partícula indicados como d_{80} son los tamaños por debajo de los cuales los sólidos son mas finos. Una inclinación mas fuerte (un valor mayor de $1/(d_{80} - d_{50})$) indica una distribución granulométrica mas estrecha y en consecuencia menos finos. Las muestras de precipitados a presión tienen valores de inclinación e intensidades de color (parámetro "L") típicos (o mejores) que el rango de óxido de hierro sintéticos representados por los estándares Bayferrox™ 105 M/130M.

TABLA 17. Pendiente de las curvas de distribución del tamaño del óxido de hierro precipitado

Ensayo	Pendiente $1/(d_{80}-d_{50})$
PAL22	0.66

56
114
612

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

Los datos resumidos en las Tablas 13 a 17 proveen los siguientes planteamientos sobre las reacciones de precipitación a presiones elevadas. El incremento de la temperatura de precipitación cambia el punto de equilibrio para las reacciones de precipitación de hierro y mejora la recuperación de hierro de la solución para los sólidos de óxido de hierro. Niveles incrementados de hierro disuelto y ácido nítrico libre en la solución cambia el equilibrio de las reacciones de precipitación en la dirección opuesta y en consecuencia resulta en reducciones en el hierro recuperado para los sólidos precipitados. El impacto de los cambios de concentración de la solución es el 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 es precipitado.

A temperaturas de precipitación mas bajas (150-175 °C) hay un notable mejoramiento en la recuperación de hierro precipitado cuando el tiempo de reacción se incrementa de 0.5 a 1.0 horas. A medida que la temperatura es incrementada (200 °C) la cinética de la reacción se incrementa al punto que las reacciones de precipitación están esencialmente completas después de 0.5 horas. Incremento adicional en la temperatura debe permitir reducciones adicionales del tiempo de reacción.

57 #3
115

EJEMPLO 7 SIMULACION DE CICLO CONTINUO PARA PROCESOS SEMBRADOS

Simulaciones de pruebas continuas o experimentos de ciclo cerrado fueron realizados. La solución de lixiviado para estas pruebas fue preparada disolviendo un concentrado de magnetita (Iron Ore Company of Canada) en solución de ácido nítrico al 25 %. La solución resultante fue luego diluida con agua destilada para producir una solución final que tiene un contenido de hierro disuelto de 42 –45 g/L. Las soluciones diluidas resultantes contenían aproximadamente 45 g/L de ácido nítrico libre.

Las pruebas de ciclo cerrado fueron empleadas para simular un proceso continuo a través del uso de una serie de reacciones en cochada. El mismo aparato descrito antes para las pruebas por cochadas fue usado para el trabajo de ciclo cerrado. Para el paso inicial de cada ciclo, Bayferrox™ 105M (Lanxees) fue usado como el material de semilla inicial. Después de que la primera precipitación es completada, los sólidos precipitados son removidos. En ese momento una porción de estos sólidos es luego separada y usada como material semilla para la segunda precipitación en la serie. Este proceso es repetido un número de veces manteniendo a través de las pruebas la misma razón de semilla. El número total de ensayos en el ciclo es seleccionado para asegurara que los sólidos de pigmento precipitados del ensayo final es representativo de los sería esperado de un proceso de operación continuo. Solo los sólidos de cada ensayo son reciclados para la siguiente prueba en la serie. Los filtrados de los ensayos son analizados y luego desechados.

Después de varias repeticiones (típicamente de 5-10), los sólidos de Bayferrox™ 105M (Lanxees) originales usados como semillas en la primera precipitación son esencialmente removidos del sistema y reemplazados con el producto precipitado

58
716 144

nuevo. Mientras mas alta la razón de semilla que sea usada, mas las repeticiones requeridas en la series para efectivamente eliminar el material semilla inicial. Los productos de cada ensayo (sólidos/líquidos) fueron analizados de acuerdo a los mismos procedimientos que fueron aplicados en los procedimientos por cochada. Estos resultados son mostrados en las Tablas 18 y 19.

TABLA 18. Resumen de los resultados continuos

Ensayo	Temp (°C)	Semilla (%)	Fe Inicial (g/L)	FA Inicial (g/L)	Repeticiones en series de ensayos
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 resumen de los análisis de color y tamaño de los precipitados obtenidos de las series de ensayos de "ciclo cerrado" en la tabla 18.

Ensayo	L*	a*	b*	d ₅₀ (micrones)
Ciclo Cerrado 1	49.87	25.14	15.56	0.96

La serie de ensayos de ciclo cerrado fueron realizadas a 200 °C con una razón de semilla variando de 80 5 a 350 %. La Tabla 19 muestra los análisis de tamaño y color para los precipitados finales producidos en cada serie de ensayos. Una vez mas, pigmentos Bayferrox™ 105M/130 M (Lanxees) fueron incluidos como referencia. La recuperación de hierro de las soluciones en los sólidos precipitados varió de aproximadamente 80-90 % para todos los ensayos individuales en cada serie de ensayos de ciclo cerrado.

Los precipitados producidos por la serie de ensayos de ciclo cerrado usando soluciones de lixiviado de magnetita fueron mas gruesos que esos producidos en pruebas por cochada singulares cuando se utilizaron parámetros de precipitación similares. Los resultados de la reacción continua simulada también ilustran el hecho de que los parámetros de color y tamaño de partícula pueden ser controlados variando la razón de semilla para producir sólidos precipitados del grado pigmento. Las razones de semilla mas altas usadas en las series de ciclo cerrado produjeron el precipitado mas fino ($d_{50} = 0.90$ micrones). A medida que la razón de semilla fue reducida, el tamaño de partícula d_{50} del precipitado se incremento (0.96 para semilla al 200 % y 4.5 micrones para semilla al 80%). Los cambios del tamaño de precipitado fueron acompañados por un correspondiente cambio de color entre materiales mas "amarillo-rojo" a razones de semilla altas (partículas mas finas) y mas " azul-rojo" a razones de semilla bajas (partículas mas gruesas). Estas tendencias son idénticas a aquellas mostradas en el proceso en cochada.

Como se entenderá por aquellos hábiles en el arte, incorporaciones adicionales pueden ser practicadas dentro del objeto y pretenciones del presente descubrimiento de la invención. Las incorporaciones anteriores pretenden ser ilustrativas y no limitantes. Incorporaciones adicionales están dentro de las reivindicaciones. Aunque la presente invención ha sido descrita con referencia a incorporaciones particulares, trabajadores hábiles en el arte reconocerán que cambios pueden ser hechos en la forma y detalle sin apartarse del espíritu y objeto de la invención.

60 ✓ 118 H6

Nosotros Reivindicamos

1. Un proceso para la producción de precipitados de óxido férrico que tienen un tamaño de partícula escogido, que comprende seleccionar una combinación de temperatura y razones de semilla, y realizar dicho proceso a presiones por encima de la atmosférica para obtener precipitados de óxido férrico del tamaño de partícula seleccionado.
2. El proceso de la reivindicación 1 donde la razón de semilla es la razón del peso de los sólidos semilla al peso del producto precipitado no sembrado esperado.
3. El proceso de la reivindicación 1 donde la temperatura es de cerca de 100 °C a cerca de 300 °C.
4. El proceso de la reivindicación 1 donde la temperatura es de cerca de 175 °C a cerca de 240 °C.
5. El proceso de la reivindicación 1 donde la razón de semilla es desde 20% a cerca de 2000 %.
6. El proceso de la reivindicación 1 donde la razón de semilla es desde 50% a cerca de 500 %.
7. El proceso de la reivindicación 1 donde el tamaño de partícula seleccionado es desde 0.1 a cerca de 10 micrones.
8. El proceso de la reivindicación 1 donde el tamaño de partícula seleccionado es desde 0.15 a cerca de 2.5 micrones.

or 11.7
119

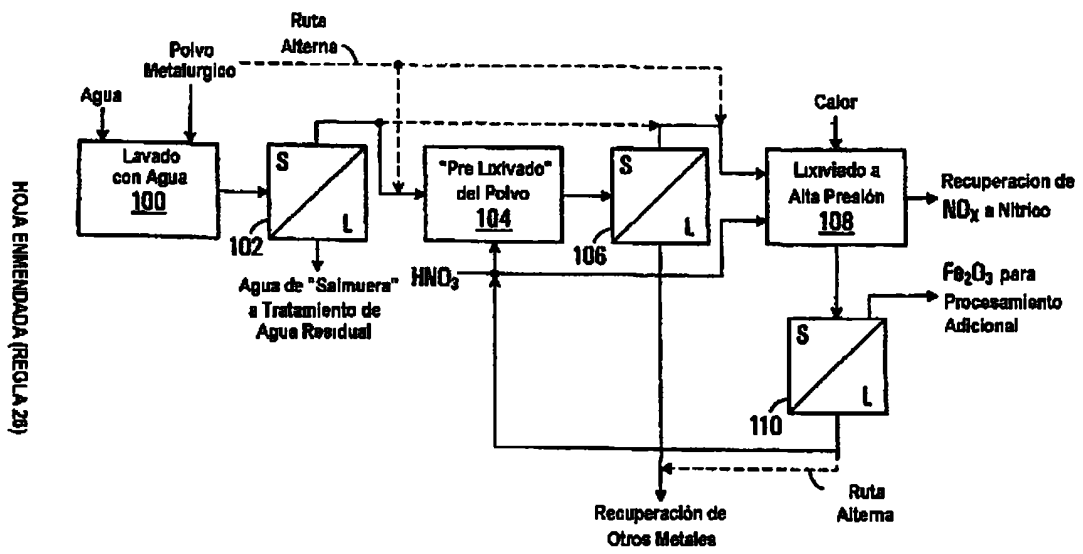
9. El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico son obtenidos en cerca de un minuto a cerca de 6 horas.
10. El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico son obtenidos en cerca de 30 minutos a cerca de 1 hora.
11. El proceso de la reivindicación 1 donde dicho proceso es realizado a una presión de cerca de 10 a cerca de 1300 psig.
12. El proceso de la reivindicación 1 donde dicho proceso es realizado a una presión de cerca de 100 a cerca de 500 psig.
13. El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico son obtenidos de una solución de alimentación que incluye hierro solubilizado en una de ácido nítrico, ácido sulfúrico u ácido clorhídrico.
14. El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico son obtenidos de una solución de alimentación que incluye hierro solubilizado en ácido nítrico.
15. El proceso de la reivindicación 13 donde la solución de alimentación tiene una concentración de hierro de cerca de 5 g/L hasta el inicio de la cristalización de la sal férrica.
16. El proceso de la reivindicación 13 donde la solución de alimentación tiene una concentración de hierro de cerca de 10 g/L hasta cerca de 100 g/L
17. El proceso de la reivindicación 13 donde la solución de alimentación tiene una concentración de hierro de cerca de 30 g/L hasta cerca de 60 g/L

82
120
H8

- 18.El proceso de la reivindicación 13 donde la solución de alimentación tiene una concentración de hierro de cerca de 0 g/L hasta cerca de 150 g/L.
- 19.El proceso de la reivindicación 13 donde la solución de alimentación tiene una concentración de hierro de cerca de 30 g/L hasta cerca de 70 g/L
- 20.El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico tiene un L^* de cerca de 40 a cerca de 60.
- 21.El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico tiene un L^* de cerca de 49 a cerca de 55.
- 22.El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico tiene un a^* de cerca de 10 a cerca de 40.
- 23.El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico tiene un a^* de cerca de 19 a cerca de 33.
- 24.El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico tiene un b^* de cerca de 5 a cerca de 35.
- 25.El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico tiene un b^* de cerca de 12 a cerca de 28.
- 26.El proceso de la reivindicación 1 realizado en cochada o en una forma continua.
- 27 El proceso de la reivindicación 1 donde los precipitados de óxido férrico tienen una textura superficial suave.

RESUMEN

Métodos mejorados para el tratamiento de compuestos metalúrgicos que envuelven la reacción de un compuesto metalúrgico con una solución acuosa de ácido nítrico. La reacción es realizada a presiones del al menos 220 psg y temperaturas de al menos 100 °C. Los compuestos metalúrgicos incluyen hierro y uno o mas metales no ferrosos. La reacción disuelve al menos parte de los compuestos metálicos no-ferrosos dentro de la solución que está en contacto con el óxido férrico sólido. La reacción puede ser repetida sobre los sólidos aislados para incrementar la pureza de los sólidos de óxido férrico. El Zinc puede ser removido de las soluciones de metales mezclados obtenidas de polvo de hornos mediante la adición de una base para precipitar hidróxido de zinc.



1/8

FIG. 1

128

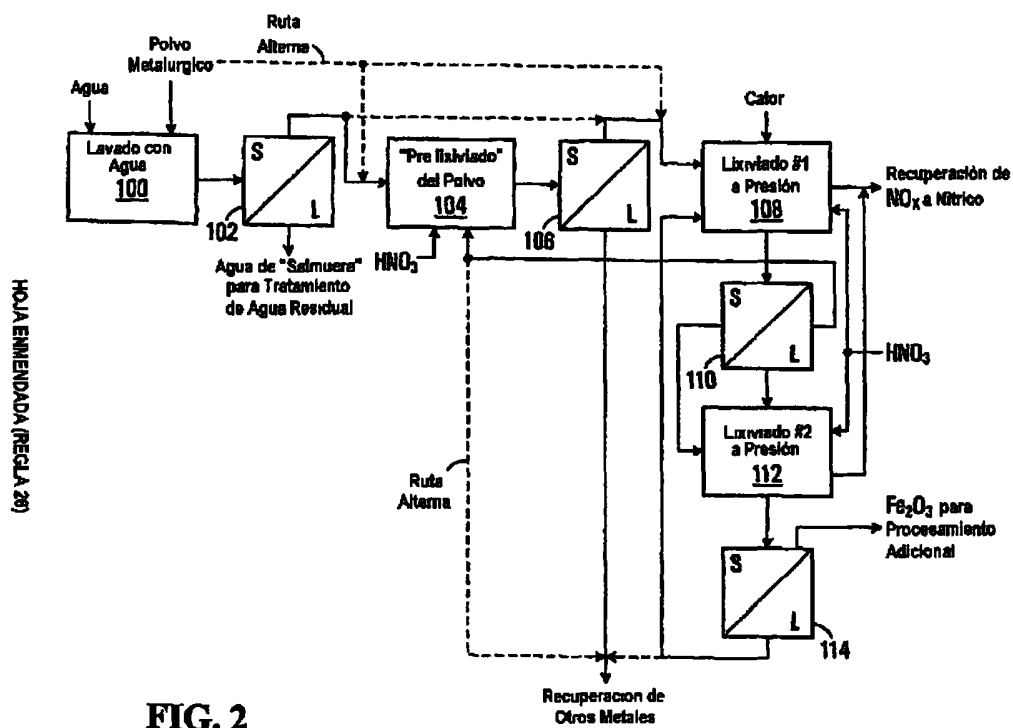


FIG. 2

3/8

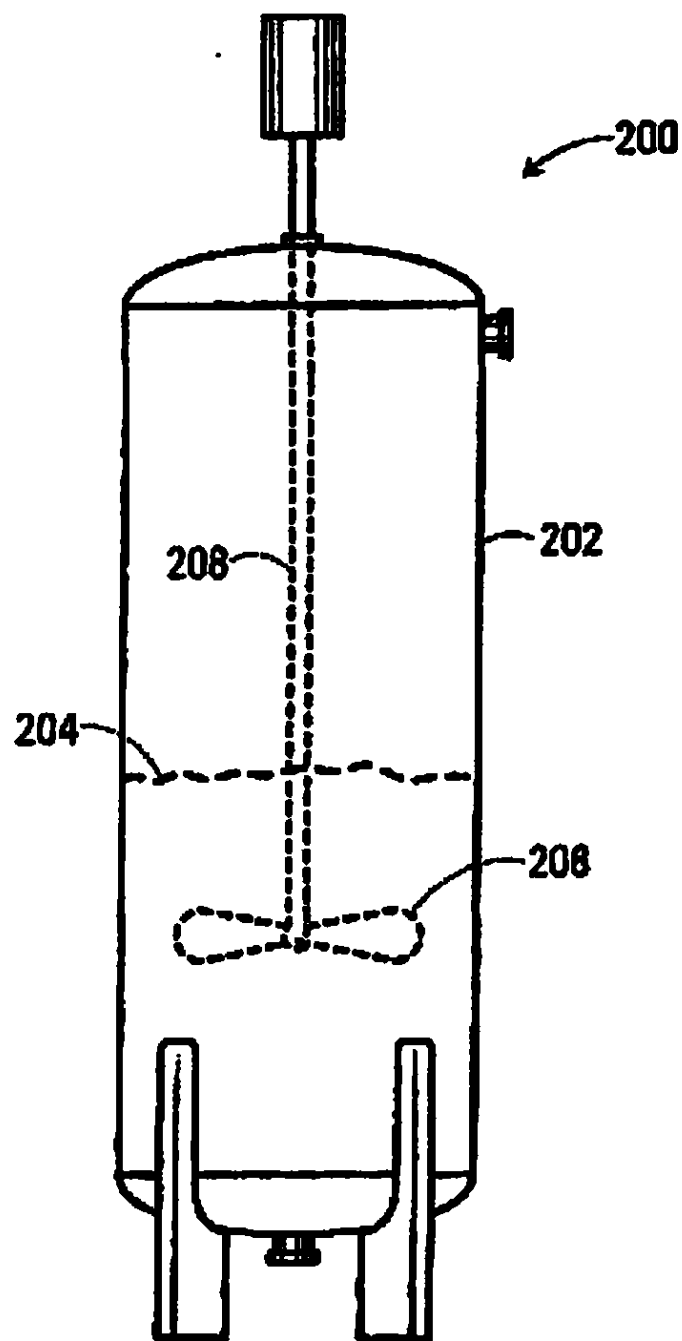


FIG. 3

HOJA ENMENDADA (REGLA 26)

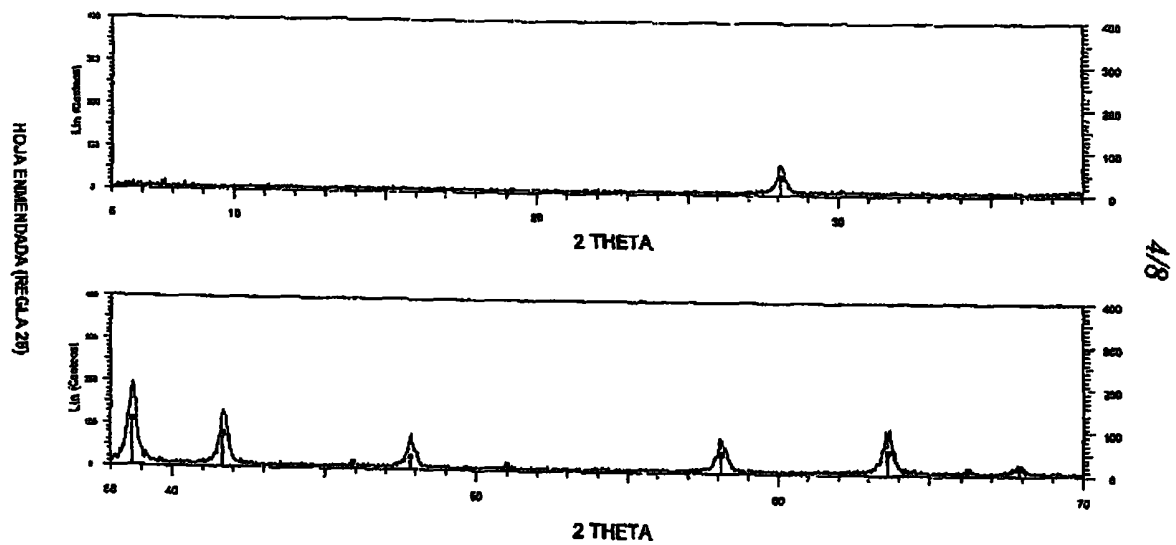


FIG. 4

123

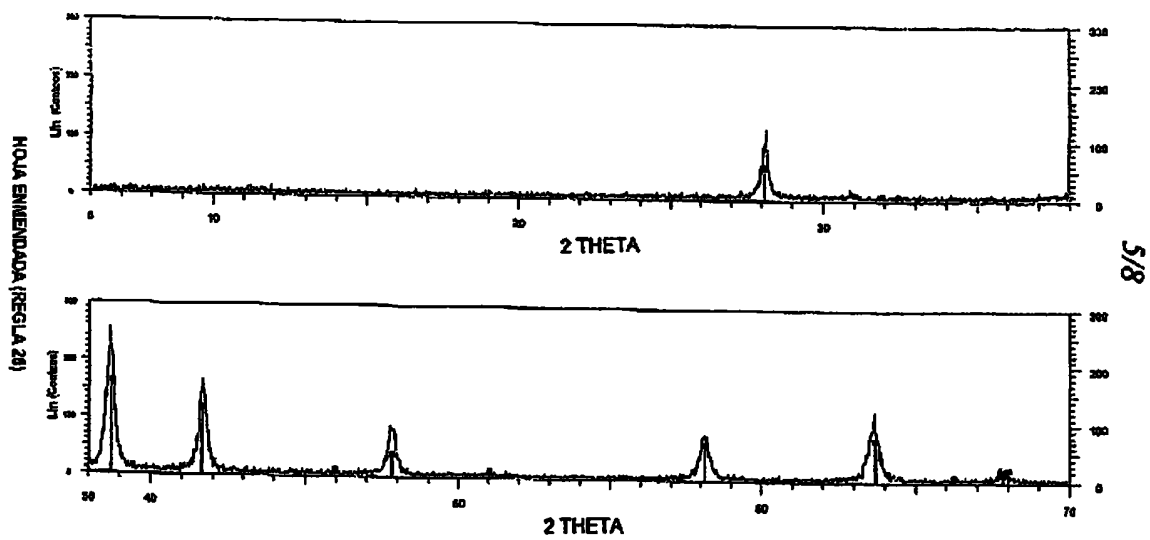


FIG. 5

88-1271

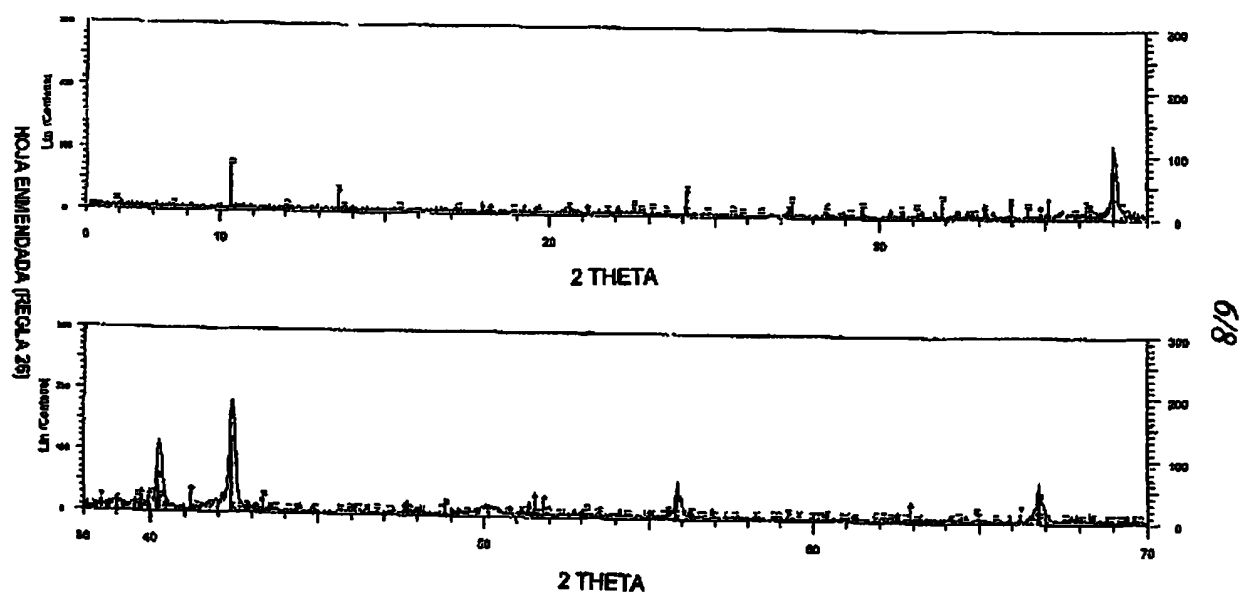


FIG. 6

8/8

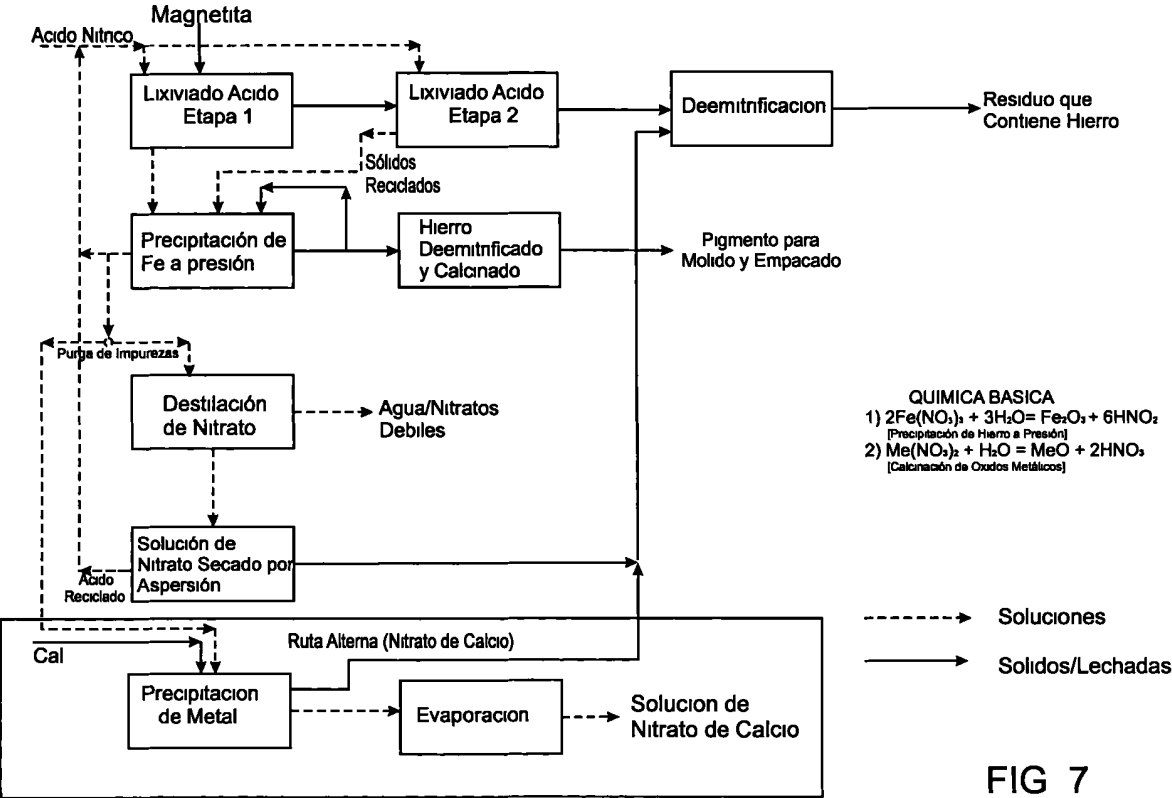


FIG 7

8/8

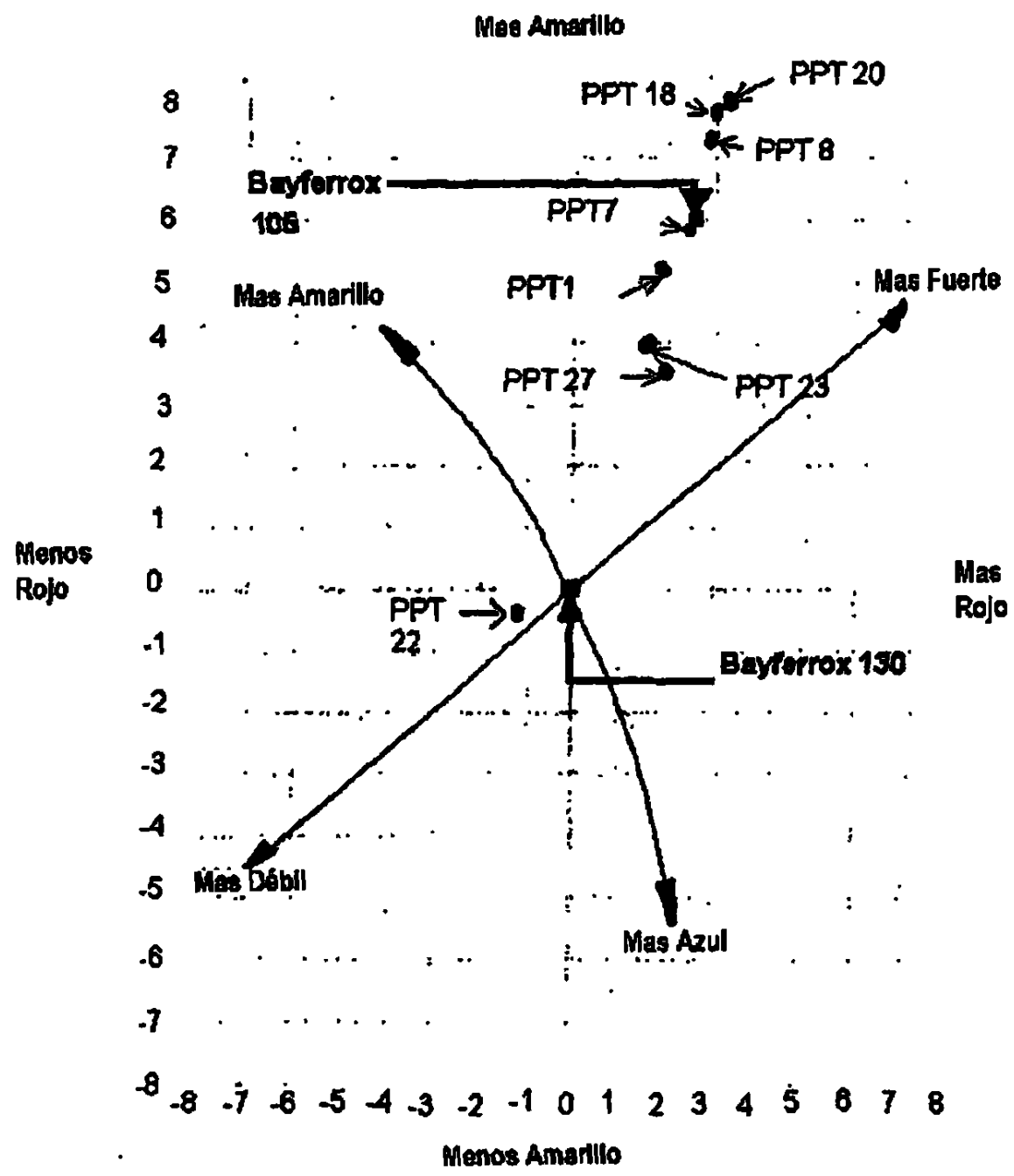


FIG. 8

HOJA ENMENDADA (REGLA 26)

130/28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2005/000654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7). C22B 3/22, C22B 3/06, C01G 49/06, C22B 3/44, C22B 7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7: C22B, C01G USPC: 75, 423 CPC: 53

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used)
Delphion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	US 2,643,204 (Mancke) 23 June 1953 (23-06-1953) * whole document *	1, 3, 4, 13, 14
Y	US 2,762,703 (Mancke) 11 September 1956 (11-09-1956) * whole document *	1, 3, 4, 11-14
Y	US 2,916,357 (Schaufelberger) 8 December 1959 (08-12-1959) * col. 2, 1.20-28, 50-57, 65-72; example 2 *	1, 3, 4, 7, 11-14, 27
Y	US 4,097,271 (Swinkels et al.) 27 June 1978 (27-06-1978) * col. 8, 1.6-13, 19-21, claim 1 *	1, 3, 9, 10
Y	US 4,282,190 (Müller et al.) 4 August 1981 (04-08-1981) * col. 2, 1.1-15; examples *	1, 3, 4, 9, 10-13, 15
X Y	US 4,414,196 (Matsumoto et al.) 9 November 1983 (08-11-1983) * col. 1, 1.59-68; col. 4, 1.24-27; col. 5, 1.25-32 *	1-4, 7-12, 15-27 13, 14

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"A" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

29 July 2005 (29-05-2005)

Date of mailing of the international search report

17 August 2005 (17-08-2005)

Name and mailing address of the ISA/CA
Canadian Intellectual Property Office
Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT
50 Victoria Street
Gatineau, Quebec K1A 0C9
Facsimile No.: 001(819)953-2476

Authorized officer

Jay Fothergill (819) 997-4842

137 129

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.
PCT/CA2005/000654

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	US 6,616,747 (Sumita) 9 September 2003 (09-09-2003) * background of invention; col.3, 130-40, 61-67, col.2, 11-5; example 1 *	1, 7, 8, 13, 14, 20-25, 27
Y	CA 2,156,295 (McElroy) 1 September 1994 (01-09-1994) * p 6, 116-29; p.11, 131-34; claim 1 *	1, 3, 4, 9, 26
A	JP 56-129615 A2 (Katsuyasu et al.) 9 October 1981 (09-10-1981) * abstract *	1, 3

132 130

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2005/000654

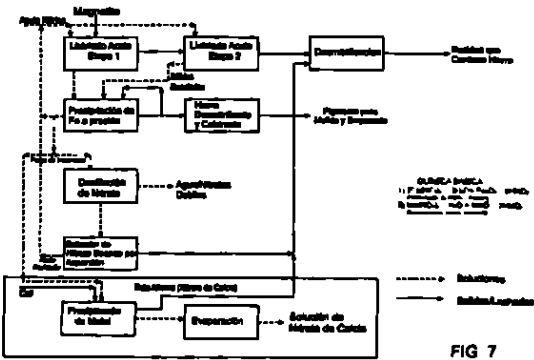
Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2643204	23-06-1953	none	
US2762703	11-08-1956	none	
US2916357	08-12-1959	none	
US4097271	27-06-1978	CA1063809 A1	09-10-1979
US4414196	08-11-1983	DE3146982 A1 JP1318707C C JP57123831 A US4379183 A	08-07-1982 29-05-1986 02-08-1982 05-04-1983
US6816747	09-09-2003	CN1406873 A CN1406874 A EP1293480 A1 JP2003201122 A	02-04-2003 02-04-2003 19-03-2003 15-07-2003
CA2158295	01-09-1994	AT152185T T AU6034494 A DE69402834D D1 DE69402834T T2 DK685001T T3 EP0685001 A1 ES2100700T T3 GR3023455T T3 US536297 A WO9419501 A1	15-05-1997 14-09-1994 28-05-1997 23-10-1997 27-10-1997 08-12-1995 16-06-1997 29-08-1997 09-08-1994 01-09-1994
JP56129615	09-10-1981	JP1278794C C	29-08-1985

AC Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCTd3	
(21) N° de solicitud		(51) Int Cl C22B 003/022	
22) Fecha de solicitud		(71)Solicitante(s) METALOX INTERNATIONAL	
(30) Proridad	(31) No. Prioridad 10/834,522	(32) Fecha 29/04/2004	(33) País US
		(72) Inventor(es) DARREN KONINGEN Y OTROS	
		(74) Apoderado EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 29/11/2006		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha 10/11/2005	
Fecha de presentación de la solicitud: 29/04/2005		N° publicación WO 2005/108053 A1	
No de solicitud PCT/CA2005/000654			
(54) Título PRECIPITACIÓN DE OXIDO DE HIERRO A PARTIR DE SOLUCIONES DE SALES DE HIERRO ACIDICAS			

REIVINDICACIONES

- 1 Un proceso para la producción de precipitados de óxido férrico que tienen un tamaño de partícula escogido, que comprende seleccionar una combinación de temperatura y razones de semilla, y realizar dicho proceso a presiones por encima de la atmosférica para obtener precipitados de óxido férrico del tamaño de partícula seleccionado
- 2 El proceso de la reivindicación1 donde la razón de semilla es la razón del peso de los sólidos semilla al peso del producto precipitado no sembrado esperado.
- 3 El proceso de la reivindicación 1 donde la temperatura es de cerca de 100 °C a cerca de 300 °C.
4. El proceso de la reivindicación 1 donde la temperatura es de cerca de 175 °C a cerca de 240 °C
- 5 El proceso de la reivindicación 1 donde la razón de semilla es desde 20% a cerca de 2000 %

6. El proceso de la reivindicación 1 donde la razón de semilla es desde 50% a cerca de 500 %
- 7 El proceso de la reivindicación 1 donde el tamaño de partícula seleccionado es desde 0.1 a cerca de 10 micrones
8. El proceso de la reivindicación 1 donde el tamaño de partícula seleccionado es desde 0.15 a cerca de 2.5 micrones



 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		FORMATO DE DIGITALIZACION RELACION DE ANEXOS		 Royal Technologies S.A. Desarrollo de Soluciones Digitales
Expediente No		06120219	No de Folia	
Item		No de unidades		
1	CD			
2	DVD			
3	REVISTA			
4	LIBRO			
5	PERIODICO			
6	DISQUETES			
7	SOBRE DE MANILA			
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA			
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO	✓		
10	OTROS:			
Observaciones: Asíte final				

135 123

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-120219- -00000-0000
Fec 2006-11-28 17 12 38 Dep 2020 NUECREACIONES
Tra 11 PATENTE I/II
Eve J/8 FASE NACIONAL I
Act 411 PRESENTACION Folios 133

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176085-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 86,290
FECHA : NOVIEMBRE 8 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050 00110-6	54739450	07/11/2006	47,091,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL	\$ 463,000.00

CON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO 15666 841 001 2

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Descripción de la invención []
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable _____

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

137

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO

REFERENCIA	Radicación No.	6 120219
	Solicitud internacional	PCT/CA2005/000654
	Fecha inicio fase nacional	29/11/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

820

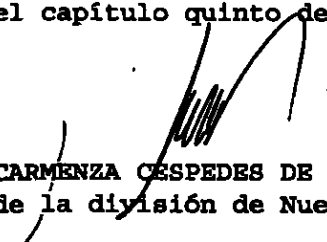
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 26.ENE.2007
adpall