



BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **148601**

(22) Data de depozit: **21.10.91**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.09.95 BOPI nr. 9/95

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 91334, 86151

(71) Solicitant: **Institutul de Cercetări și Proiectări Miniere, Baia Mare, RO**

(73) Titular: (72)

(72) Inventatori: **Volcovinschi Gheorghe, Baia Mare, RO**

(54) **Procedeu de prelucrare și separare selectivă, a elementelor utile, din concentrate complexe, sărace sau cu conținut ridicat de impurități**

(57) **Rezumat:** Procedeu de prelucrare și separare selectivă, a elementelor utile, din concentrate complexe, sărace sau cu conținut ridicat de impurități, prin autoclavizarea respectivelor concentrate complexe, cu conținut de sulfură de Pb, Cu, Zn și de metale rare, însoțitoare, în condiții de presiune de oxigen în mediu de acid sulfuric și

după separarea fazelor, reziduul insolubil de sulfuri este prelucrat în continuare hidro și/sau pirometalurgic, pentru îmbogățire și recuperarea elementelor utile, conținute.

Revendicări: 8
Figuri: 3

RO 110068 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de prelucrare și separare selectivă, a elementelor utile, din concentratele complexe, sărace sau cu conținut ridicat de impurități, în vederea separării și concentrării elementelor utile, cu obținerea unor subproduse de calitate îmbunătățită prelucrabile mai avantajos metalurgic.

Se cunoaște un procedeu de separare a metalelor din concentrate complexe prin leșiere sulfurică, fie la presiune normală, fie în autoclavă, sub presiune, cu soluție având H_2SO_4 în exces. Prin leșiere în soluție trec Cu, Zn, Mo, Bi, Fe, iar Pb, în care se colectează metalele prețioase, se separă sub forma unui reziduu insolubil prelucrabil pirometalurgic. Din soluția rezultată se separă Mo și Bi prin precipitare cu Na_2CO_3 , NaOH sau NH_4OH la $pH = 1,8 \dots 2,0$, Cu, prin precipitare sub formă de sulfură de Cu, iar Zn electrolitic (Brevet RO 91334).

De asemenea, se cunoaște un procedeu de prelucrare hidrometalurgică a concentratelor complexe sărace de sulfuri de Cu, Pb și Zn prin leșiere acidă cu soluție cu conținut de HCl și $CaCl_2$ pentru separarea cuprului și a metalelor prețioase existente într-un concentrat cupros prelucrabil pirometalurgic și trecerea Pb și Zn în soluție sub formă de cloruri din care, acestea, se precipită cu H_2S rezultând concentrate bogate (Brevet RO 86151).

Dezavantajele procedeelor cunoscute constau în faptul că, acestea au un consum ridicat al energiei și că rezultă concentrate cu conținut ridicat de impurități, concentrate complexe sărace și produse intermediare, care nu pot fi prelucrate avantajos cu ajutorul tehnologiilor metalurgice existente, crescând în același timp gradul de poluare.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, realizează tratarea concentratelor complexe într-o primă treaptă cu soluție de acid sulfuric până la 10% în exces față de stoechiometricul necesar solubilizării în principal Cu, Zn și Pb și cu adaos de NaCl 10 ... 80 g/l sub presiune de oxigen de 7 ... 15 atm, și după separarea fazelor, reziduu insolubil de sulfuri este prelucrat în continuare hidro și/sau pirometalurgic pentru îmbogățire și recuperarea elementelor utile conținute.

Invenția de față prezintă următoarele

avantaje:

- permite prelucrarea unei game largi de materii prime, atât separat, cât și în amestec;

- permite orientarea prelucrării în faza de preparare pentru obținerea de produse prelucrabile avantajos metalurgic;

- permite obținerea hidrometalurgică a unor subproduse prelucrabile avantajos metalurgic, sau a unor produse finite;

- permite creșterea performanțelor de valorificare și reducere a poluării;

- permite realizarea unor instalații cu posibilități de mecanizare și automatizare.

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1 (fig.1). O probă de concentrat complex cu conținut de: 4 ... 12% Cu, sub formă de calcopirită; 8 ... 15% Pb sub formă de galenă; 10 ... 30% Zn sub formă de blendă și fier sub formă de pirită, a fost tratată cu soluție de acid sulfuric în autoclava sub presiune de oxigen în următoarele condiții de lucru: presiunea de oxigen = 5 ... 15 atm.; temperatura $106 \pm 4^\circ C$; aciditatea inițială a soluției = stoechiometric necesară pentru sulfatizarea elementelor utile, eventual cu un exces de până la 10%; granulația = 70% - 0,063 mm; amestecarea fazelor prin agitare mecanică și prin barbotarea oxigenului în soluție; raportul S:L = 1:3 ... 1:4 și timp de reacție de 2 ... 4 h.

După terminarea oxidării, separarea fazelor s-a făcut prin decantare, fracțiunea de sulfuri având o greutate specifică mai mare decât fracțiunea de sulfați bazici se separă de soluție în timp de 3 ... 10 min. De la decantare a rezultat: decantat + soluție, la un raport S:L = 1:1 în care a trecut și o parte din sulfații bazici. Separarea sulfaților bazici de reziduu decantat s-a făcut prin spălarea acestuia cu apă prin repulpare în contracurent, decantare și filtrare. Sulfații bazici având o greutate specifică mică, au fost antrenați în soluție și apa de spălare. Din soluție + apa de spălare s-a separat reziduu de sulfați bazici prin decantare în prezență de floclanți.

Reziduu de sulfuri în funcție de materia primă prelucrată și de condițiile de lucru utilizate conține: 14 ... 20% Cu; 0,2 ... 0,5% Pb; 0,5 ... 6% Zn; 44 ... 48% S. total; 10 ... 16% S. elementar, etc.

În cazul când reziduul de sulfuri mai conține zinc, acesta se recirculă în proces la solubilizare sau se utilizează la precipitarea cuprului din soluția de sulfat de zinc, sub formă de CuS în urma reacțiilor de interacțiune dintre CuSO_4 din soluție și sulfurile nereacționate (CuFeS_2 , ZnS , etc.) și sulful elementar din reziduu.

Reziduul cupros îmbogățit în cupru corespunde pentru a fi prelucrat metalurgic pentru recuperarea elementelor utile ca atare, sau după o prealabilă tratare pentru extragerea sulfului elementar prin solubilizare cu NaOH la cald și obținerea sulfurii de sodiu (polisulfură de sodiu) prin tratare termică sau altă metodă.

Prin tratarea termică în atmosferă de SO_2 sau N_2 , la temperatură mai mare de 400°C , pe lângă volatilizarea sulfului elementar au loc și reacții de interacțiune sulfură-sulfat, materialul rezultat supus solubilizării sub presiune de oxigen și soluție de acid sulfuric conduce la randamente superioare de solubilizare.

În cazul tratării unui concentrat complex cu conținut de Pb , Cu , Zn și metale rare însoțitoare (Mo , Bi , Cd , etc.), reziduul cupros rezultat cu conținut de sulfură de molibden după tratare termică sulfatizantă urmată de tratare termică cu utilizarea reacțiilor de interacțiune sulfură-sulfat a condus la obținerea unui material oxidat din care elementele utile s-au extras cu randamente superioare prin solubilizare cu soluție de acid sulfuric. Bismutul în funcție de condițiile de lucru utilizate se repartizează în subprodusele solubilizării din care se recuperează selectiv.

Reziduul de sulfați bazici rezultat, cu conținut de 30 ... 50% Pb , se prelucrează piro sau hidrometalurgic pentru recuperarea elementelor utile.

În cazul când conținutul de plumb este mai scăzut, reziduul se tratează cu soluție de sulfură de sodiu 10% la temperatura de $20 \dots 60^\circ\text{C}$, timp de 20 ... 30 min sau cu soluție de hidroxid de sodiu 10% la temperatura de $95 \dots 100^\circ\text{C}$, timp de 20 ... 60 min, în aceste condiții are loc solubilizarea sulfului elementar cu formarea sulfurii de sodiu care în urma reacției de interacțiune sulfură-sulfat se formează sulfura de plumb.

În urma acestei tratări reziduul rezultat

pe lângă faptul că se îmbogățește în plumb, corespunde pentru a fi prelucrat pentru separare și îmbogățire cu ajutorul unor metode fizice cum sunt, separarea gravimetrică sau flotația.

Exemplul 2 (fig.2). O probă de concentrat complex cu conținut de 13,24% Cu sub formă de calcopirită; 8,07% Pb sub formă de galenă; 31,28% fier sub formă de pirită; 44% S ; 0,31 % Pb , etc. după tratare cu soluție de acid sulfuric în autoclavă sub presiune de oxigen pentru solubilizarea zincului la următorii parametri de lucru: presiunea de oxigen = 5 ... 10 atm; temperatura = $106 \pm 4^\circ\text{C}$; timp de reacție = 2 ... 4 h; concentrația inițială a soluției de acid sulfuric = în exces până la 10% față de cel stoichiometric necesar pentru sulfatizarea zincului; raport $\text{S:L} = 1:3 \dots 1:4$; amestecarea fazelor prin agitare mecanică și fluidizare; timp de reacție = 3 h și separarea fazelor prin decantare, spălare cu apă prin repulpăre în contracurent și filtrare, se obține:

- Reziduu de sulfuri, cu conținut de: 16% Cu , 0,23% Zn , 32,74% Fe , 45,4% S , 0,06% Pb , care se prelucrează piro sau hidrometalurgic pentru recuperarea elementelor utile, sau se prelucrează pentru separare și îmbogățire prin utilizarea acestuia la precipitarea cuprului din soluția de sulfat de zinc pe baza reacțiilor de interacțiune sulfură-sulfat și sulf elementar-sulfat. Precipitarea putând fi făcută la sfârșitul solubilizării, sau din soluția separată.

În aceste condiții prin corectarea pH -ului soluției la 3 ... 3,2, prin tratarea cu $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CaO , și reziduu de sulfuri și încălzire la 130°C , timp de 30 min, rezultă un reziduu de sulfuri îmbogățit în cupru cu conținut de cca: 18,6% Cu , 20% Fe , 0,12% Zn , 30% S , 4,2% Ca , 0,03% Pb .

- Reziduu de sulfați bazici cu conținut de: 0,48% Cu , 0,103% Zn , 13,86% Fe , 6,08% S și 1,2% Pb care se depozitează la haldă sau se prelucrează pentru recuperarea avansată a elementelor utile după spălare de sulf elementar.

- Soluție de sulfat de zinc, care se prelucrează pentru recuperarea zincului după o prealabilă purificare.

În cazul când se urmărește trecerea mai avansată în soluție și a cuprului, se

utilizează presiune de oxigen mai ridicată (7 ... 15 atm.). Un conținut de 5 ... 80 g/l NaCl în soluție a condus la îmbunătățirea extracției.

Exemplul 3 (fig.3). O probă de concentrat cupros impurificată cu Pb și Zn, cu conținut de: 16 ... 20% Cu; 3 ... 5% Pb; 3 ... 6% Zn etc. după tratare cu soluție de acid sulfuric sub presiune de oxigen în condițiile: presiunea de oxigen = 3 ... 10 atm; temperatura = 100 ... 110°C, concentrația inițială a soluției de acid sulfuric stoichiometric necesar pentru sulfatizarea Pb și Zn sau cu un exces de până la 10%; raport S:L = 1:2 ... 1:3; granulația = cea rezultată din procesul de preparare, etc. și separarea fazelor prin decantare, spălarea cu apă prin repulpare în contracurent și filtrare, se obține:

- Reziduu cupros, cu conținut de: 20 ... 25% Cu; sub 1% Pb și Zn, care se prelucrează piro sau hidrometalurgic pentru recuperarea elementelor utile.

- Reziduu de sulfați bazici, cu conținut de: 10 ... 20% Pb, care se prelucrează hidrometalurgic pentru recuperarea Pb și a elementelor însoțitoare, sau se tratează pentru separare și îmbogățire în mod similar ca la exemplele anterioare.

- Soluție, care după concentrare în zinc se prelucrează pentru recuperarea zincului după o prealabilă purificare în mod obișnuit.

Separarea reziduului de sulfați bazici de reziduu de sulfuri s-a făcut prin încălzirea tulburii la cca 130°C după ce pH-ul acesteia a fost corectat la 3 ... 3,2 și adăugarea de sulf elementar sau reziduu de sulfuri cu conținut de sulf elementar.

Revendicări

1. Procedeu de prelucrare și separare selectivă, a elementelor utile, din concentrate complexe, sărace sau cu conținut ridicat de impurități prin autoclavizarea respectivelor concentrate complexe cu conținut de sulfuri de Pb, Cu, Zn și de metale rare însoțitoare în condiții de presiune de oxigen, în mediu de acid sulfuric, prestabilite, urmată de separarea fazelor prin decantare, spălare cu apă prin repulpare în contracurent și filtrare și prelucrarea, atât a soluției, cât și a reziduului insolubil de sulfuri, diversificat, în funcție de compoziția acestora pentru recuperarea

elementelor utile, caracterizat prin aceea că realizează tratarea concentratelor complexe într-o primă treaptă cu soluții de acid sulfuric până la 10 % în exces față de stoichiometricul necesar solubilizării, în principal, a Cu, Zn și Pb și cu adaos de NaCl 10 ... 80 g/l sub presiune de oxigen de 7 ... 15 atm și după separarea fazelor reziduale de sulfuri este prelucrat în continuare hidro și/sau piro-metalurgic pentru îmbogățire și recuperarea elementelor utile conținute.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că în varianta în care reziduul separat după prima fază de solubilizare sulfurică mai conține zinc, el se recirculă în prima fază de solubilizare sau se poate utiliza la separarea cuprului din soluția de sulfat de zinc prin precipitare în condiții cunoscute sub formă de CuS și prin interacțiunea dintre sulfatul de cupru din soluție, sulfurile nereacționate din reziduu și sulful elementar se obține un nou reziduu cupros îmbogățit în cupru care poate fi prelucrat pirometalurgic.

3. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 2, caracterizat prin aceea că reziduul cupros poate să fie tratat în prealabil în condiții cunoscute pentru eliminarea parțială a sulfului elementar prin solubilizare în NaOH.

4. Procedeu, conform revendicărilor 1, 2 și 3, caracterizat prin aceea că reziduul cupros îmbogățit, prelucrat sau nu, în prealabil pentru eliminarea parțială a sulfului elementar, este tratat termic în absența oxigenului la temperaturi de 400 ... 500°C pentru volatilizarea sulfului elementar conținut, interacțiunea sulfurilor-sulfaților existenți și descompunerea calcopiritei urmată de extragerea elementelor utile prin solubilizare, în soluție de acid sulfuric sub presiune de oxigen în condiții cunoscute.

5. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că în varianta în care reziduul insolubil conține pe lângă Pb, Cu, Zn, Bi și Mo el se supune tratării termice sulfatizante, urmată de tratarea termică la temperaturi cuprinse între 600 și 700°C în atmosferă de gaz inert SO₂ sau N₂ în condiții cunoscute pentru recuperarea acestora.

6. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în varianta în care reziduul insolubil este constituit din sulfați

bazici cu conținut de Pb și eventual Bi, el se poate trata cu soluție de sulfură de sodiu 10% la 20 ... 60°C timp de 20 ... 30 min pentru trecerea plumbului în sulfură și îmbogățirea în plumb a reziduului.

7. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 6, **caracterizat prin aceea că** reziduul cu conținut de plumb poate să fie tratat cu soluție de NaOH 10 % la temperatura de 95 ... 100°C, timp de 20 ... 60 min pentru trecerea 10 sulfului elementar în soluție, după care are loc

sulfurarea plumbului din sulfat și îmbogățirea în plumb a reziduului.

8. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în varianta în care se obține direct după prima fază de solubilizare un reziduu insolubil îmbogățit în cupru, aceasta poate să fie îmbogățit în continuare prin precipitarea cuprului din soluția de sulfat de zinc la $pH = 3 \dots 3,2$, sau prelucrat direct 10 pirometalurgic.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Iliescu Octavian**

Examinator: **ing. Petolescu Ruxandra**

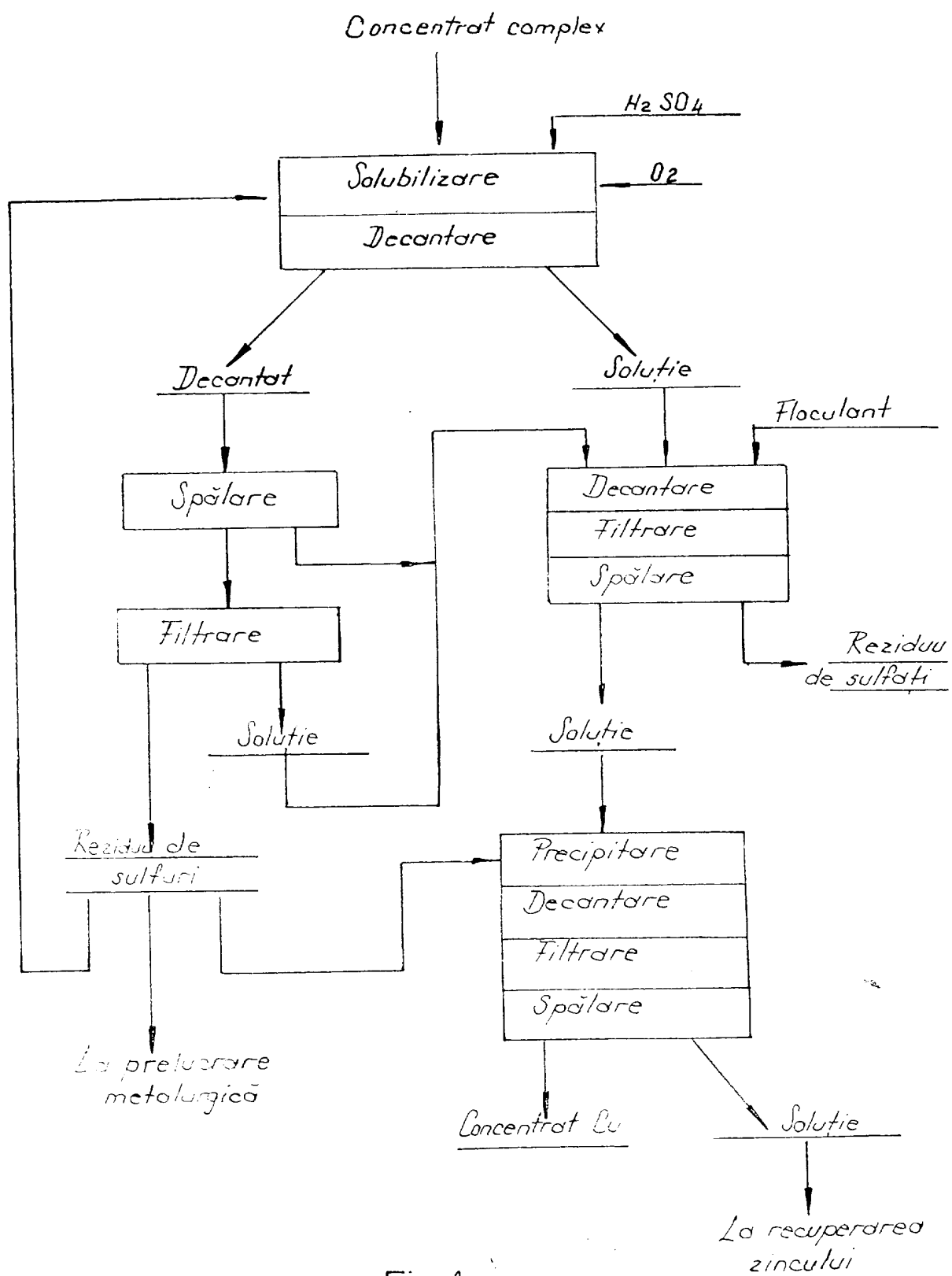


Fig.1

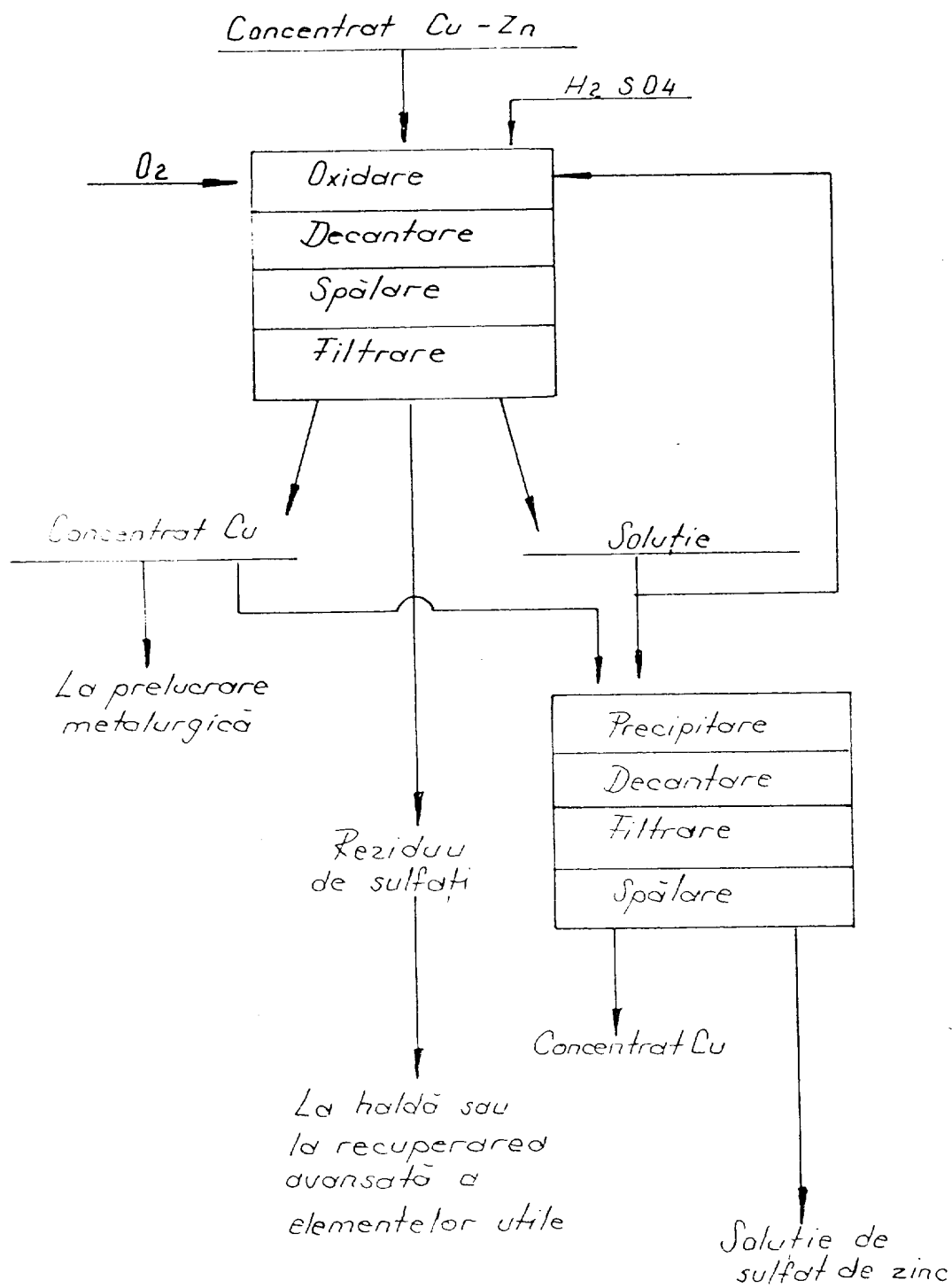


Fig. 2.

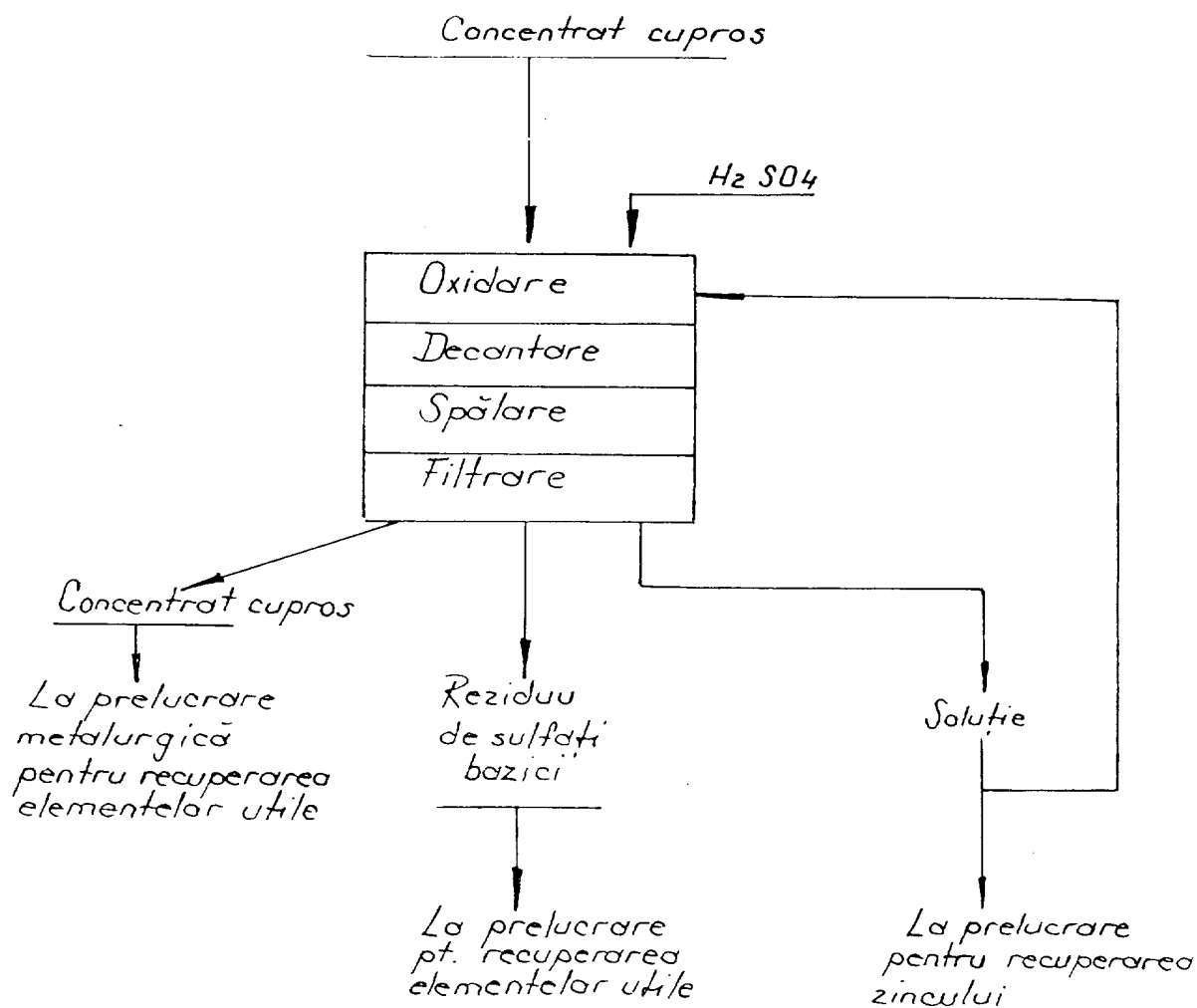


Fig. 3