



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01462**

(22) Data de depozit: **30/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2019** BOPI nr. **12/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2013 BOPI nr. **8/2013**

(73) Titular:
• **CERMAX 2000 PATENTS,**
STR. PREVEDERII NR.26, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **HRIȚAC MIRCEA, STR. PREVEDERII**
NR.26, BL.G8, SC.1, AP.1, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GB 844722; CN 101519728 A; GB 376544 A

(54) **PROCEDEU HIDROMETALURGIC DE OBTINERE
A PULBERII DE CUPRU DIN CENUȘI CUPROASE**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a pulberii de cupru prin tratament pe
cale hidrometalurgică a cenușilor cuproase, a drosurilor conținând oxizi de cupru și suspensii
3 de cupru metalic.

Deșeurile metalurgice cu conținut de cupru metalic și/sau oxid de cupru sunt curent
5 produse în unități de producție care retopesc deșeuri sau lingouri de alamă, bronz și cupru
pentru obținerea diverselor produse. Zgurile rezultate din aceste șarje sunt curent denumite
7 și "drosuri". Acestea sunt purtătoare de cantități importante de cupru ca metal și/sau oxid,
dar și de alte metale utile, care sunt relativ ușor de extras, cum ar fi Zn, Pb. O compoziție
9 chimică generală a drosurilor rezultate de la elaborarea alamei este CuO: 25...45%, ZnO:
5...35%, PbO: 0,1...2%, SiO₂: 0,5...3%, Fe₃O₄: 0,2...10%, Al₂O₃: 0,1...2% și SnO: 0,2...12%.
11 Aceste drosuri au o gamă largă de compoziții în funcție de compoziția topiturilor elaborate;
de exemplu, cele rezultate din elaborarea bronzurilor au conținuturi mai mari de SnO sau de
13 CuO dacă zgurile provin de la topirea cuprului și deșeurilor acestuia. În general, aceste
deșeuri sunt reciclate tot în industria metalurgică, prin înglobarea acestora în minereurile de
15 Cu, Pb și Zn care sunt procesate pentru obținerea elementelor respective. Pe de altă parte,
pulberea de cupru este un produs intermediar cu multiple aplicații tehnice și este obținută
17 prin diverse procedee, cum ar fi: topire și pulverizare cu apă, aer sau azot comprimat, elec-
troliză sau divizare mecanică.

19 Se cunosc mai multe procedee de obținere a pulberilor de cupru, dintre care se
prezintă:

21 - procedeul de topire și pulverizare; prin acesta, o topitură de cupru realizată în
cuptoare electrice sau în flacără este turnată în debit constant, peste aceasta fiind dirijat un
23 jet de aer sau azot comprimat sau de apă cu viteze de peste 150...200 m/s, prin care se
produce o pulverizare a metalului în particule fine de formă aproximativ sferică și care sunt
25 colectate într-un rezervor de apă pentru răcire rapidă;

27 - un al doilea procedeu foarte răspândit este obținerea pulberii de cupru prin elec-
troliza unei soluții de CuSO₄-H₂O cu supratensiuni anod-catod de circa 0,4...0,5 V folosind
un anod din cupru electrolitic. Pulberea obținută are o formă stelată cu un coeficient de formă
29 mic, de circa 0,2...0,4;

31 - sunt cunoscute procedee de obținere a pulberii de cupru prin sinteză chimică prin
reacții chimice în soluții, unde, în funcție de parametrii termodinamici, se pot obține pulberi
de diferite forme și granulații.

33 Dezavantajele acestor procedee constau în:

35 - utilizarea cuprului electrolitic sau aliat ca materie primă, care, fiind un material
scump, conduce la creșterea costului de fabricație a pulberilor obținute;

37 - apariția pierderilor prin oxidare sau dizolvare în electrolit, cu efecte în majorarea
costurilor produselor fabricate.

39 Mai este cunoscut, prin documentul **GB 844722**, un procedeu de recuperare a rezi-
duurilor rezultate la producerea aliajelor de cupru, care constă în tratarea zgurii de la băile
de Cu-Zn cu acid sulfuric pentru dizolvarea zincului, precipitatul conținând cupru rezultat din
41 separarea cuprului din sulfat de cupru prin reacție cu sulfatul de zinc, fiind uscat și calcinat
în cuptor electric pentru recuperarea cuprului, iar soluția de sulfat de zinc este filtrată și tra-
43 tată chimic pentru îndepărtarea impurităților, cuprul fiind recuperat prin contact cu deșeu de
zinc.

45 De asemenea, documentul **CN 101519728 A** prezintă un procedeu de producere a
bismutului utilizând și o etapă de tratare a cenușii de cupru cu acid sulfuric pentru separarea
47 cuprului și a zincului, iar documentul **GB 376544 A** prezintă un procedeu de tratare a oxidului
de zinc prin tratare cu soluție de acid sulfuric și un sulfat, separarea precipitatului, uscare,
49 mărunțire și calcinare la 700...720°C, sulfatul de zinc rezultat fiind recuperat.

Scopul invenției este acela de a folosi ca materie primă pentru fabricarea pulberii de cupru niște materiale deșeu purtătoare de cupru metalic sau oxid care sunt generate în cantități mari în industria metalurgică și turnătorii care nu sunt reciclate decât parțial.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei pulberi de cupru de calitate adecvată, cu costuri reduse, printr-un flux tehnologic simplu și ușor de condus cu mijloace de automatizare și cu eliminarea riscului de poluare cu deșeuri rezultate din acest flux.

Procedeul conform invenției rezolvă această problemă prin aceea că, într-o primă fază, realizează solubilizarea cenușilor cuproase într-o soluție: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ cu 15...20% H_2SO_4 , formată din soluție recirculată-regenerată de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ în proporție de 70...72% și din soluție de H_2SO_4 , 40% agitată 5 min și alimentată cu cenușă cuproasă în raport masic: $L/S = 1,22...1,6$, cu agitarea soluției până la $\text{pH} = 4,8...5$, urmată de decantarea soluției timp de 20 h și transferul soluției, spălarea precipitatului de cenușă cuproasă în trei trepte cu apă reutilizabilă în proces, uscarea precipitatului în tăvi de oțel în cuptor electric la 180°C timp de 5...8 h cu ventilație, dezintegrarea mecanică a prafului uscat și calcinarea în cuptor electric la 820°C timp de 5 h cu amestecare, precipitatul calcinat fiind apoi stocat într-un buncăr, cu reluarea ciclului de solubilizare a cenușii de cupru oxidate pentru dizolvarea CuO în soluția de acid sulfuric, din care, periodic, o parte cu conținut foarte mic de oxizi ai metalelor grele este uscată și depozitată ca deșeu.

Într-o a doua fază, este realizată tratarea soluției de $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ cu șpan de zinc, în cantitate determinată de cantitatea de cupru care se decantează, în relație stoechiometrică: $q_{\text{Zn}} = q_{\text{Cu}} \times 1,12$, cu agitare timp de 10 h și precipitarea cuprului din soluție timp de 20 h, după care soluția de $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ este transferată pentru alimentarea unei linii de electroliză, precipitatul de cupru fiind spălat cu apă curată în două trepte, fiecare în raportul 1,5 l apă/kg praf de cupru, cu agitare timp de 2 h și precipitare în 5 h, apa de spălare fiind transferată în tancul de stocare pentru reutilizare, iar pulberea de cupru fiind inertizată chimic cu un reactiv cunoscut, cu decantarea pulberii de cupru care după evacuarea soluției de inertizare este transferată în tăvi de oțel inox, pentru uscarea pulberii de cupru la 105°C timp de 3...4 h cu amestecare continuă și sitarea pe fracții granulometrice sau pentru calcinarea pulberii de cupru într-un cuptor electric, cu uscare și oxidare, timp de 4,5 h la 740°C .

De asemenea, într-o altă fază, procedeul realizează și regenerarea soluției de $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, transferată în prealabil într-o cuvă de electroliză cu anodi permanenți realizați din Pb cu 4...6% Sb și catodi permanenți din oțel-inox montați pe barele de curent la 40 mm unul de altul, în poziție paralelă și complet imersați în lichid, la o tensiune anod-catod inițială de 3...3,2 V, crescătoare în timpul electrolizei, cu o durată totală de menținere de circa 65...72 h, cu agitarea băii și oprirea alimentării electrice la atingerea tensiunii de 5 V, la o densitate a soluției de 1,25...1,27 kg/dm^3 și un pH de 1...1,5 corespunzătoare unui randament al depunerii de Zn de circa 4...5,2 g Zn/ dm^2h , după care catodii sunt scoși și spălați, soluția de electrolit regenerată, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, fiind utilizată în etapa I pentru solubilizarea cenușii cuproase.

Recuperarea zincului de pe catodii cuvei de electroliză poate fi realizată prin introducerea acestora într-un cuptor electric, suspendați deasupra unei tăvi de oțel inox, și menținerea lor la 570°C timp de 30...40 min, după care catodii sunt scoși din topitura de zinc la cald, zincul lichid fiind turnat în forme de ceramică, fontă sau grafit sub formă de plăci, din care o parte de circa 70% se utilizează ca șpan pentru precipitarea cuprului în etapa a II-a a procesării, restul fiind valorificat ca lingou, zgura rezultată de la topirea zincului, de circa 2...4 kg/100 kg Zn, fiind reintrodusă în cenușa de cupru calcinată și utilizată în etapa de solubilizare a cenușilor cuproase.

Pulberea de cupru obținută prin acest procedeu poate înlocui produsul similar obținut prin procedeul clasic electrolitic și poate avea aceeași destinație ca produs intermediar, având caracteristici fizice similare. Din pulberile obținute prin procedeul care face obiectul invenției se pot produce anumite tipuri de piese obținute prin presare și sinterizare, catalizatori, piese din cupru-grafit cu proprietăți antifricțiune și cu bune caracteristici de conducibilitate electrică sau pentru fabricarea pulberii de oxid de cupru.

Avantajul principal al procedurii îl constituie faptul că, prin acest procedeu, se realizează valorificarea superioară a acestor pulberi oxidice prin obținerea de pulberi de cupru și recuperarea sub diferite forme a celorlalte metale însoțitoare printr-un flux tehnologic compus din secvențe tehnologice ușor de aplicat și de controlat.

Cunoașterea caracteristicilor acestor deșeuri și a valorii metalelor conținute în concentrații importante, încercările repetate și finalizate cu bune rezultate de extragere a acestora în scopul valorificării directe ca pulberi, comparativ cu sistemul greoi de reciclare prin circuitul marilor combinate, cât și înțelegerea impactului negativ al acestor deșeuri asupra mediului la depozitarea în depozite chiar ecologice au dus la concepția acestui procedeu, cu scopul:

- valorificării superioare a conținutului important de metale cu valoare de piață ridicată direct sub formă de produs specializat;

- valorificarea deșeurilor de acest tip printr-o recuperare integrală a elementelor conținute;

- fluxul tehnologic să necesite investiții reduse și să fie simplu de exploatat.

Problemele pe care le rezolvă invenția sunt:

- obținerea de pulberi de cupru de calitate similară celor de fabricație curentă prin metoda electrolitică;

- scăderea costurilor de fabricație prin eliminarea dependenței de utilizare a cuprului electrolitic;

- realizarea unui flux de fabricație din elemente tehnologice simple și ușor de condus, prin implementarea facilă de elemente de automatizare;

- eliminarea poluării prin reciclarea facilă a acestor deșeuri și prin crearea unui flux tehnologic din care să rezulte o cantitate foarte mică de deșeuri inerte față de mediul ambiant.

Procedeul, conform invenției, mai prezintă următoarele avantaje:

- folosește un material ieftin pentru obținerea pulberii de cupru, care constă din deșeuri cu conținuturi ridicate de cupru, ca metal sau oxid care înlocuiește cuprul electrolitic;

- obține pulberea de cupru cu caracteristici fizice similare celui al pulberilor de cupru curent fabricate prin metoda electrolitică, și la un cost de fabricație mai mic;

- folosește elemente de flux tehnologic ușor de condus și care permit implementarea ușoară a automatizării și deservirea de personal de calificare medie și redus ca număr;

- permite extragerea unor metale însoțitoare care se pot reutiliza și, parțial, se pot valorifica separat;

- generează o cantitate mică de deșeuri secundare inerte față de mediu.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, printr-un exemplu de realizarea a invenției în legătură și cu figura, care prezintă schematic instalația de realizare a procedurii.

Conform invenției, solubilizarea cenușilor cuproase este realizată într-o soluție: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ cu 15...20% H_2SO_4 , formată din soluție recirculată-regenerată de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ în proporție de 70...72% și din soluție de H_2SO_4 , 40% agitată 5 min și alimentată cu cenușă cuproasă în raport masic: $\text{L/S} = 1,22\text{...}1,6$, cu agitarea soluției până la $\text{pH} = 4,8\text{...}5$, urmată de decantarea soluției timp de 20 h și transferul soluției, spălarea precipitatului de cenușă cuproasă în trei trepte cu apă reutilizabilă în proces, uscarea precipitatului

în tăvi de oțel în cuptor electric la 180°C timp de 5...8 h cu ventilație, dezintegrarea mecanică a prafului uscat și calcinarea în cuptor electric la 820°C timp de 5 h cu amestecare, precipitatul calcinat fiind apoi stocat într-un buncăr, cu reluarea ciclului de solubilizare a cenușii de cupru oxidate pentru dizolvarea CuO în soluția de acid sulfuric, din care periodic o parte cu conținut foarte mic de oxizi ai metalelor grele este uscată și depozitată ca deșeu.	1
Într-o a doua fază, este realizată tratarea soluției de $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ cu șpan de zinc, în cantitate determinată de cantitatea de cupru care se decantează, în relație stoechiometrică: $q_{\text{Zn}} = q_{\text{Cu}} \times 1,12$, cu agitare timp de 10 h și precipitarea cuprului din soluție timp de 20 h, după care soluția de $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ este transferată pentru alimentarea unei linii de electroliză, precipitatul de cupru fiind spălat cu apă curată în două trepte, fiecare în raportul 1,5 l apă/kg praf de cupru, cu agitare timp de 2 h și precipitare în 5 h, apa de spălare fiind transferată în tancul de stocare pentru reutilizare iar pulberea de cupru fiind inertizată chimic cu un reactiv cunoscut, cu decantarea pulberii de cupru care, după evacuarea soluției de inertizare, este transferată în tăvi de oțel inox, pentru uscarea pulberii de cupru la 105°C timp de 3...4 h cu amestecare continuă și sitarea pe fracții granulometrice sau pentru calcinarea pulberii de cupru într-un cuptor electric, cu uscare și oxidare, timp de 4,5 h la 740°C.	3
Regenerarea soluției de $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ este realizată prin transferarea acesteia într-o cuvă de electroliză cu anodi permanenți realizați din Pb cu 4...6% Sb și catodi permanenți din oțel-inox montați pe barele de curent la 40 mm unul de altul în poziție paralelă și complet imersați în lichid, la o tensiune anod-catod inițială de 3...3,2 V, crescătoare în timpul electrolizei, cu o durată totală de menținere de circa 65...72 h, cu agitarea băii și oprirea alimentării electrice la atingerea tensiunii de 5 V, la o densitate a soluției de 1,25...1,27 kg/dm ³ și un pH de 1...1,5, corespundență unui randament al depunerii de Zn de circa 4...5,2 g Zn/dm ² ·h, după care catodii sunt scoși și spălați, soluția de electrolit regenerată: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ fiind utilizată în etapa I pentru solubilizarea cenușii cuproase.	5
<i>Date generale ale fluxului tehnologic</i>	7
Soluția de dizolvare: soluție de acid sulfuric - concentrație 15...20% în procente de greutate.	9
Materia primă: cenușă cuproasă - dros de alamă sau cupru, zgură de la elaborarea/retopirea lingourilor și a deșeurilor de cupru.	11
Compoziția drosurilor de cupru uzuale provenită de la șarjele de alamă: CuO 25...45%; ZnO 5...35%; SiO ₂ 2...15%; Fe ₃ O ₄ 5...10%; Al ₂ O ₃ 0,5...2%.	13
Granulația cenușii cuproase 95%: < 1,2 mm.	15
Densitate în vrac: 2,5...2,7 kg/dm ³ .	17
Durata unui ciclu de obținere a pulberii de cupru: 100...120 h.	19
Procedee de obținere a pulberii de cupru are următoarele 4 secvențe tehnologice:	21
Treapta I - Solubilizarea cenușilor cuproase.	23
Treapta II - Procesarea secundară a precipitatului de cenușă cuproasă rezultată după tratamentul de solubilizare cu acid.	25
Treapta III - Fluxul de obținere a pulberii de cupru.	27
Treapta IV - Fluxul de regenerare a soluției de $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ și producerii zincului.	29
<i>Echipamente și utilaje</i>	31
Procedee revendicate este realizat prin următoarele elemente de instalație: rezervor de acid sulfuric concentrație 40% 1 , rezervor soluție regenerată de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 2 , rezervor pentru apă de spălare 3 , traseu de alimentare cu acid sulfuric 4 , traseu de alimentare cu soluție recirculată-regenerată 5 , traseul pentru apa de spălare 6 , rezervor de cenușă cu traseu de alimentare - transportor elicoidal - 7 , bazin de solubilizare cenușă cu acid sulfuric și sisteme de agitare a suspensiei 8 , bazin de stocare apă de spălare treapta III 9 , sistem	33

de transfer al soluției reacționate $\text{CuSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ cu pompă de lichid **10**, sistem de transfer al suspensiei de cenușă reacționată și apă de spălare **9-11**, pentru transfer în tancul de decantare, tăvi de oțel de uscare **12** pentru stocarea cenușii decantate cu umiditate de circa 25...30% pentru uscare, bazin de reacție a soluției $\text{CuSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ pentru producerea și decantarea prafului de cupru **13**, sistem de transfer al soluției de $\text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ **14**, în bazinul de stocare a apei de spălare **15**, tăvi de oțel pentru stocarea pulberii de cupru umede **16**, sursa de curent continuu pentru alimentarea bateriei de electroliză cu caracteristica de curent dimensionată pentru asigurarea unei tensiuni anod-catod de 3...5 V și o densitate de curent de circa 8...10 A/dm² **17**, baterie de electroliză anod-catod din aluminiu-oțel inox **18** de 3 mm, alimentate pe bare de cupru **19** cu o secțiune care să asigure o densitate de curent de maxim 5 A/mm², bazin de stocare și spălare a catodilor de inox cu depozit de Zn **20**, tavă de oțel inox **21** pentru fixarea catodilor de inox cu Zn în timpul topirii, moară de dezintegrare a cenușii de cupru reacționate și uscate **22**, cuptor tip cameră cu rezistență electrică **23** pentru funcțiile de: uscare a cenușii de cupru reacționate, uscarea și/sau oxidarea pulberii de cupru, topirea Zn de pe catodii de oțel inox, forme de ceramică sau de grafit pentru turnarea lingourilor de Zn **24**, depozit de lingouri de Zn **25**, expediție lingou de Zn pentru valorificare directă **26**, recirculare Zn ca șpan pentru reacția de producere a pulberii de Cu **27**, traseu expediție pulbere de cupru sau de oxid de cupru după tratamentul de oxidare în cuptorul electric **23-28**.

Tehnologia de lucru

- I. Solubilizarea cenușilor cuproase
 - a. Se încarcă soluție recirculată-regenerată din rezervorul **2** în bazinul de reacție **8**, prin traseul **5**, prin deschiderea unei vane și se alimentează circa 70...72% din volumul soluției de reacție;
 - b. Se alimentează cu soluție H_2SO_4 40% rezervorul de reacție **8**, pentru obținerea unei soluții $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ cu 15...20% H_2SO_4 ;
 - c. Se agită soluția timp de 5 min cu agitatoarele;
 - d. Se alimentează cu cenușa din rezervorul **7**, timp de 10 min, bazinul de reacție **8**, în raportul de greutate de 38...45% greutate cenușă cuproasă/greutate soluție, timp în care agitatoarele sunt în funcțiune;
 - e. Se agită soluția timp de 4 h;
 - f. Decantare soluție timp de 20 h;
 - g. Se măsoară pH la fiecare 4 h până când ajunge la valoarea de 4,8...5;
 - h. Transferul soluției $\text{CuSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ cu sistemul de transfer **10**, în bazinul de reacție **13**, pentru precipitarea pulberii de Cu.
 - I. Spălare precipitat cenușă de cupru reacționată:
 - operația de spălare - 1:
 - a) se pompează apa de spălare din bazinul **9**, și apa curată din rezervorul de apă **3**, peste precipitatul de cenușă cuproasă în raportul 0,7 l soluție de spălare și 0,1 l apă curată;
 - b) se agită timp de 4 h cu agitatoarele;
 - c) se decantează timp de 10 h;
 - d) se aspiră soluția de spălare **1** cu pompa de transfer în bazinul de precipitare pulbere de Cu **13**.
 - operația de spălare - 2:
 - e) se repetă aceeași operație ca faza de spălare 2.
 - operația de spălare - 3:
 - f) pompează apă curată din rezervorul **3**, în raportul 0,7 l/kg de cenușă reacționată și se agită cu agitatoarele;

RO 128754 B1

g) se pornește pompa de lichid 11 , în timpul agitării și se transferă suspensia în bazinul de spălare 9 ;	1
h) se scoate manual restul de nămol rămas în rezervoare apreciat la circa 20% din cantitate și se transferă în bazinul 9 ;	3
i) se continuă agitarea suspensiei în bazinul de spălare 9 , încă 4 h;	5
j) se decantează suspensia timp de 10 h;	
k) apa de spălare este utilizată pentru faza de spălare 1 a precipitatului de cenușă cuproasă alimentată în bazinul 8 .	7
II. Fluxul de procesare a cenușii cuproase după tratamentul cu acid:	9
a. Precipitatul de cenușă cuproasă se scoate manual din rezervorul de spălare 9 , după evacuarea apei de spălare, și se depune în tăvile de oțel 12 ;	11
b. Se usucă în cuptorul electric 23 , la 180°C timp de 5...8 h cu ventilație;	
c. Praful uscat se dezintegrează în moara ventilator 22 , din care este evacuat cu o granulație sub 1 mm;	13
d. Se introduce în tăvile de oțel inox 12 ;	15
e. Se calcinează în cuptorul electric 23 , în regim de încălzire la 820°C timp de 5 h, timp în care se amestecă la intervale de 15 min;	17
f. După calcinare, se stochează în buncărul 7 ;	
g. Se reintroduce praful uscat în faza de alimentare în bazinul 8 , pentru solubilizarea oxidului de cupru în acid sulfuric.	19
III Fluxul tehnologic de obținere a pulberii de cupru:	21
a. Soluția de $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ din bazinul 8 se transferă în tancul de reacție 13 ;	
b. Se alimentează manual cu șpan de zinc 27 , în cantitate determinată de cantitatea de cupru care se decantează în relația $q_{\text{zn}} = q_{\text{cu}} \times 1,12$;	23
c. Se agită soluția timp de 10 h;	25
d. Precipitare timp de 20 h;	
e. Soluția de $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ se transferă în tancul de stocare 15 , pentru alimentarea liniei de electroliză;	27
f. Spălare precipitat de cupru cu apă curată din tancul 3 , în raportul 1,5 l/kg praful de cupru;	29
g. Se agită timp de 2 h;	31
h. Precipitare 5 h;	
i. Transferul apei de spălare în tancul de stocare apă de spălare 9 , care este utilizată la spălarea în faza II de pe linia de solubilizare a cenușii de cupru;	33
j. Evacuare manuală a pulberii de cupru precipitate în tăvile de oțel inox 16 , cu înălțimea stratului de circa 50 mm;	35
k. Calcinarea pulberii de cupru în cuptorul electric 23 , cu parametrii:	37
- durata de oxidare: 4 h 30 min;	
- temperatura de oxidare: 740°C;	39
- amestecare: la intervale de 15 min sau continuu;	
- scoatere din cuptorul electric;	41
- cântărire: creșterea de greutate medie raport 1,20...1,25, raportul greutateii cuprului oxidat față de pulberea de cupru inițială;	43
- depozitare în butoaie de tablă pentru expediție 28 .	
IV. Fluxul tehnologic de recuperare Zn și regenerare soluție uzată:	45
a) Soluția din tancul de stocare 15 este transferată cu sistemul 14 în cuva de electroliză 18 , până la umplerea pe înălțimea cu 200 mm mai mare decât înălțimea plăcilor anod și catod;	47

- 1 b) Anozii și catozii se montează manual pe barele de curent **19**, la distanța de 40 mm
în poziție paralelă și complet imersați în lichid;
- 3 c) Se cuplează sistemul la sursă de curent **17** și se reglează la o tensiune anod-catod
de 3...3,2 V;
- 5 d) Se măsoară pH și densitatea soluției de electrolit la fiecare 8 h și o dată cu
scăderea valorii pH se mărește tensiunea până la 4,8...5 V;
- 7 e) La fiecare 24 h se cântărește depozitul de zinc de pe fiecare catod și se face
graficul de creștere a greutatei. Durata totală de menținere este de circa 65...72 h;
- 9 f) Băile de electrolit se agită la fiecare 2 h câte 15 min;
- 11 g) Oprirea electrolizei se face la atingerea tensiunii de lucru de 5 V o densitate a
soluției de 1,25...1,27 kg/dm³ și un pH de 1;
- 13 h) Se transferă soluția de electrolit H₂SO₄-ZnSO₄-H₂O regenerată cu pompă în tancul
de stocare **2**;
- 15 i) Catozii se scot din tanc manual și sunt depuși într-o altă cuvă **20**, unde sunt spălați
cu apă prin stropire, care ulterior este transferată în tancul cu apă de spălare **9**;
- 17 j) Catozii sunt introduși în cuptorul electric în poziție înclinată într-o tavă de oțel inox
21, unde sunt menținuți la temperatura de 570°C timp de 30...40 min, după care sunt scoși
din baie la cald. Zincul lichid este scos cu o lingură de oțel și se toarnă în forme de ceramică
sau de grafit **24**;
- 21 k) Din plăcile de zinc se scoate șpan prin strunjire la freză, care este utilizat pentru
precipitarea cuprului în etapa a II-a a procesării care urmează circuitul **27**;
- 23 l) Cantitatea de zinc recuperat este de circa 4...5,2 gr Zn/dm² x h și un ciclu de pro-
cesare poate dura 50...72 h. Din această cantitate, circa 70% se utilizează în proces la
fiecare ciclu de precipitare Cu **27**, iar restul se valorifică direct în zona **26**.
- 25 m) Zgura rezultată de la topirea zincului, de circa 2...4 kg/100 kg, este reintrodusă
în cenușa de cupru calcinată și se reciclează prin etapa I de solubilizare.
- 27 Avantajele procedurii de obținere a pulberii de cupru prin procedeul hidrometalurgic
sunt:
- 29 - obținerea de pulberi de cupru de calitate similară celor de fabricație curentă prin
metoda electrolitică;
- 31 - scăderea costurilor de fabricație prin eliminarea dependenței de utilizare a cuprului
electrolitic;
- 33 - extracția simultană de metale utile care sunt parțial recirculate în fluxul de obținere
a pulberii de cupru și o parte care poate fi valorificată direct;
- 35 - realizarea unui flux de fabricație din elemente tehnologice simple și ușor de condus
prin implementarea facilă de elemente de automatizare;
- 37 - eliminarea poluării prin reciclarea facilă a acestor deșeuri și prin crearea unui flux
tehnologic din care să rezulte o cantitate foarte mică de deșeuri inerte față de mediul ambient
- 39 concomitant cu utilizarea în flux a soluțiilor de acid sulfuric uzat.

1. Procedeu hidrometalurgic de obținere a pulberii de cupru din cenuși cuproase, care, într-o primă fază, realizează tratarea oxidului de cupru cu soluție de acid sulfuric și sulfat de zinc, separarea soluției, filtrarea precipitatului cupros și utilizarea soluției separate pentru separarea cuprului, **caracterizat prin aceea că** solubilizarea cenușilor cuproase este realizată într-o soluție: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ cu 15...20% H_2SO_4 , formată din soluție recirculată-regenerată de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ în proporție de 70...72% și din soluție de H_2SO_4 , 40% agitată 5 min și alimentată cu cenușă cuproasă în raport masic: $L/S = 1,22...1,6$, cu agitarea soluției până la $\text{pH} = 4,8...5$, urmată de decantarea soluției timp de 20 h și transferul soluției, spălarea precipitatului de cenușă cuproasă în trei trepte cu apă reutilizabilă în proces, uscarea precipitatului în tăvi de oțel în cuptor electric la 180°C timp de 5...8 h cu ventilație, dezintegrarea mecanică a prafului uscat și calcinarea în cuptor electric la 820°C timp de 5 h cu amestecare, precipitatul calcinat fiind apoi stocat într-un buncăr, cu reluarea ciclului de solubilizare a cenușii de cupru oxidate pentru dizolvarea CuO în soluția de acid sulfuric, din care, periodic, o parte cu conținut foarte mic de oxizi ai metalelor grele este uscată și depozitată ca deșeu, într-o a doua fază fiind realizată tratarea soluției de $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ cu șpan de zinc, în cantitate determinată de cantitatea de cupru care se decantează, în relație stoechiometrică: $q_{\text{Zn}} = q_{\text{Cu}} \times 1,12$, cu agitare timp de 10 h și precipitarea cuprului din soluție timp de 20 h, după care soluția de $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ este transferată pentru alimentarea unei linii de electroliză, precipitatul de cupru fiind spălat cu apă curată în două trepte, fiecare în raportul 1,5 l apă/kg praf de cupru, cu agitare timp de 2 h și precipitare în 5 h, apa de spălare fiind transferată în tancul de stocare pentru reutilizare, iar pulberea de cupru fiind inertizată chimic cu un reactiv cunoscut, cu decantarea pulberii de cupru care, după evacuarea soluției de inertizare, este transferată în tăvi de oțel inox, pentru uscarea pulberii de cupru la 105°C timp de 3...4 h cu amestecare continuă și sitarea pe fracții granulometrice sau pentru calcinarea pulberii de cupru într-un cuptor electric, cu uscare și oxidare, timp de 4,5 h la 740°C .

2. Procedeu hidrometalurgic de obținere a pulberii de cupru, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** realizează și regenerarea soluției de $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ transferată în prealabil într-o cuvă de electroliză cu anodi permanenți realizați din Pb cu 4...6% Sb și catodi permanenți din oțel-inox montați pe barele de curent la 40 mm unul de altul în poziție paralelă și complet imersați în lichid, la o tensiune anod-catod inițială de 3...3,2 V, crescătoare în timpul electrolizei, cu o durată totală de menținere de circa 65...72 h, cu agitarea băii și oprirea alimentării electrice la atingerea tensiunii de 5 V, la o densitate a soluției de 1,25...1,27 kg/dm^3 și un pH de 1...1,5, corespunzătoare unui randament al depunerii de Zn de circa 4...5,2 g $\text{Zn/dm}^2\text{h}$, după care catodii sunt scoși și spălați, soluția de electrolit regenerată, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, fiind utilizată în etapa I pentru solubilizarea cenușii cuproase.

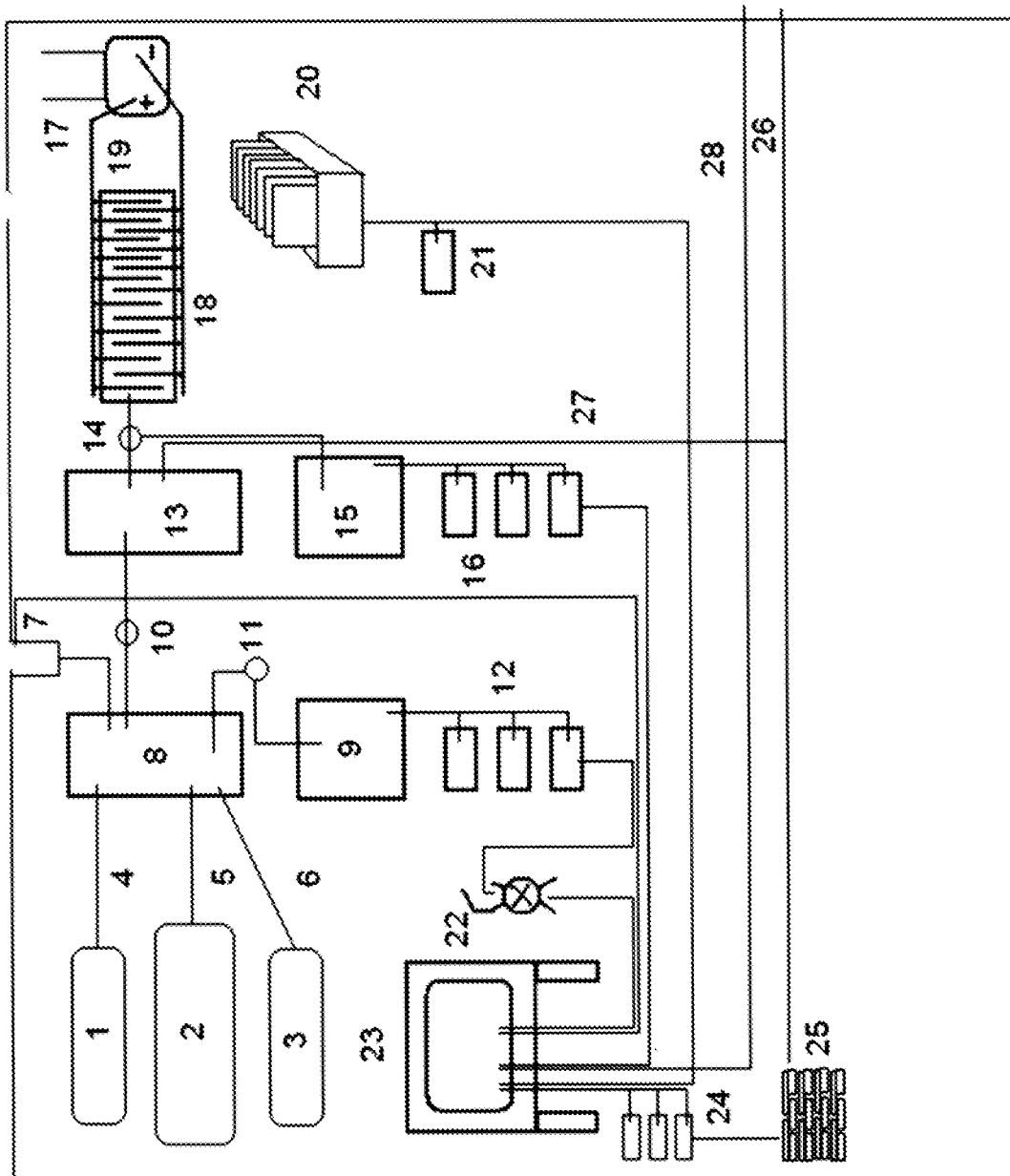
3. Procedeu hidrometalurgic de obținere a pulberii de cupru, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** realizează și recuperarea zincului de pe catodii cuvei de electroliză prin introducerea acestora într-un cuptor electric, suspendați deasupra unei tăvi de oțel inox, și menținerea lor la 570°C timp de 30...40 min, după care catodii sunt scoși din topitura de zinc la cald, zincul lichid fiind turnat în forme de ceramică, fontă sau grafit sub formă de plăci din care o parte de circa 70% se utilizează ca șpan pentru precipitarea cuprului în etapa a II-a a procesării, restul fiind valorificat ca lingou, zgura rezultată de la topirea zincului, de circa 2...4 kg/100 kg Zn, fiind reintrodusă în cenușa de cupru calcinată și utilizată în etapa de solubilizare a cenușilor cuproase.

(51) Int.Cl.

C22B 15/00 (2006.01),

C22B 7/02 (2006.01),

C22B 3/00 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 533/2019