



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00590**

(22) Data de depozit: **22.06.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2013 BOPI nr. **4/2013**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE,
BD. BIRUIŢEI NR. 102,
COMUNA PANTELIMON, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **VELEA TEODOR, STR. ZAMBILELOR
NR. 6, BL. 60, SC.1, ET.2, AP. 5,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PREDICA VASILE, CALEA PLEVNEI
NR.15, SC.A, ET.6, AP.71, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GHERGHE SÂNDICA LILIANA,
ALEEA ILIOARA NR. 1, BL.PM29, SC. C,
AP. 88, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) PROCEDEU DE OXIDARE A SULFURILOR DE METALE DIN CONCENTRATE DE METALE NEFEROASE ȘI PREȚIOASE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de oxidare a sulfurilor metalice în mediu apos, din concentratele cu conținut de metale neferoase și prețioase, folosit pentru extracția Cu, Pb, Zn, Ni, Au, Ag și altora asemenea, prin procedee hidrometalurgice. Procedeu conform invenției constă în oxidarea sulfurilor metalice din concentrate activate mecanic, prin măcinare avansată până la o granulație de sub 40 μ, în mediu apos, în amestec cu carbonat de calciu sau hidroxid de calciu, sau oxid de calciu, sau reziduu feros ca, de exemplu, cenușă de pirită, reziduu feros sau ținder, sau concentrat oxidat recirculat, în proporție de 0...50%, la o temperatură de peste 100°C, presiune mai mare de 1 at, cu insuflare de aer sau aer îmbogățit în oxigen, sau numai oxigen, urmând ca atât soluțiile, cât și concentratul oxidat să fie prelucrate în continuare, pentru extracția metalelor.

Revendicări: 3
Figuri: 2

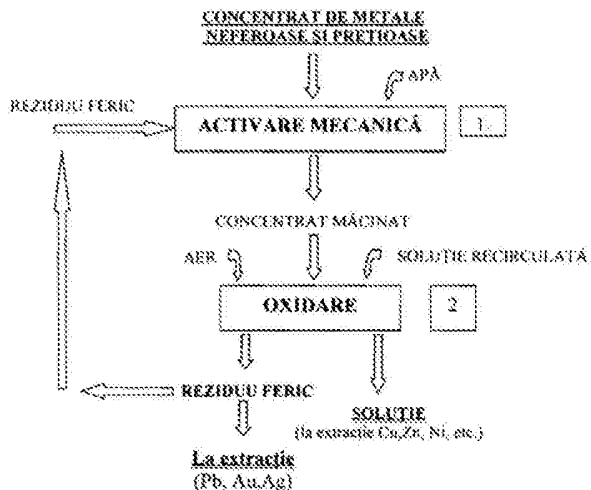


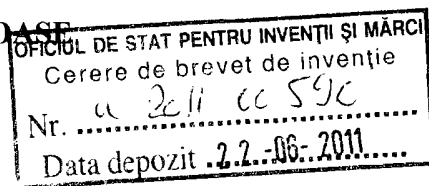
Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art. 32 din Legea nr. 64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art. 23 alin. (1) - (3).



PROCEDEU DE OXIDARE A SULFURILOR DE METALE DIN CONCENTRATE DE METALE NEFEROASE ȘI PREȚIOASE

DESCRIEREA INVENȚIEI



Invenția se referă la un procedeu de oxidare a sulfurilor de metale din concentratele de metale neferoase și prețioase în mediu slab alcalin sau apos cu obținerea unui concentrat oxidat destinat în continuare prelucrării în vederea valorificării prin tehnologii hidrometalurgice.

În scopul oxidării concentratelor sulfuroase cu conținut de metale neferoase și prețioase sunt cunoscute mai multe procedee pirometalurgice cum ar fi :

- oxidarea concentratelor sulfuroase cu conținut de zinc prin prăjire oxidantă în strat fluidizant în vederea valorificării zincului prin solubilizare în soluții de acid sulfuric și extracție prin electroliză

- oxidarea concentratelor sulfuroase cu conținut de plumb sau zinc și colective de plumb – zinc prin prăjire aglomerantă în vederea extracției plumbului și a zincului prin topire reducătoare în cuptoare cu cuvă sau ISP

- oxidarea concentratelor sulfuroase cu conținut de cupru prin prăjire oxidantă în vederea topirii reducătoare în cuptoare cu vatră

- oxidarea concentratelor sulfuroase cu conținut de cupru sau cupru - nichel prin prăjire sulfatizantă în vederea solubilizării cuprului și a nichelului în mediu acid și a extracției cu solvenți organici și electroliză SX –EW

- oxidarea concentratelor de pirită prin prăjire oxidantă în strat fluidizant în vederea obținerii acidului sulfuric

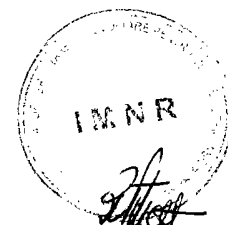
Procedeele enumerate mai sus prezintă următoarele dezavantaje principale:

- generează gaze de SO₂ și prafuri volatile cu conținut de arsen, cadmiu, mercur foarte toxice pentru mediul înconjurător

- rezultă ca subprodus acidul sulfuric, acesta având o piață de desfacere tot mai limitată fapt ce în final conduce la blocarea procesului de fabricație

Este de asemenea cunoscut procedeele hidrometalurgice de oxidare a concentratelor sulfuroase cu conținut de metale neferoase și prețioase ca de exemplu:

- oxidarea concentratelor sulfuroase în mediu de sulfați la temperaturi joase (100 °C>T<140 °C), și presiuni moderate 5-10 atm. în prezența oxigenului cu obținerea de sulf elementar; procedeele AAC/UBC, Activox , Phelps Dodge



- oxidarea concentratelor sulfuroase în mediu de sulfați la temperaturi medii ($140^{\circ}\text{C} > T < 180^{\circ}\text{C}$) și presiuni de 5-15 atm. în prezența oxigenului cu oxidare parțială a ionului S^{2-} la sulfat și cu obținerea de sulf elementar; procedeele Dynatec, Placer Dome

- oxidarea concentratelor sulfuroase în mediu de sulfați la temperaturi înalte ($T > 200^{\circ}\text{C}$) și presiuni de peste 30 atm. în prezența oxigenului cu oxidarea totală a ionului S^{2-} la sulfat; procedeul Sepon, Placer Dome, Mount Gordon

- Oxidarea concentratelor sulfuroase în prezența oxigenului în mediu de cloruri (FeCl_3 , CuCl_2 , NaCl , CaCl_2 , MgCl , BrCl etc.); procedeul Platsol, Intec, Hydro-Copper.

Aceste procedee prezintă următoarele dezavantaje:

- în procesul de oxidare este utilizat oxigenul, un reactiv scump
- utilizează echipamente complexe confecționate din materiale speciale mai ales cele care lucrează la temperaturi și presiuni ridicate sau în mediu corosiv.

Mai este cunoscut procedeul de oxidare al minereurilor și concentratelor sulfuroase în special a concentratelor de cupru și a piritelor aurifere refractare la cianurare cu ajutorul microorganismelor (bacterii); procedeele Biocop, Mintek/Bactech, Geocoat etc. În general acest procedeu se aplică minereurilor și concentratelor sulfuroase sărace sau colective. Acest procedeu are o serie de dezavantaje cum ar fi:

- activarea și dezvoltarea bacteriilor are loc la temperaturi mai mari de 15°C , fapt pentru care aplicarea la scară comercială este realizată în special în zonele cu climă moderată (Africa, Australia, America de Sud)

- necesită utilaje de capacități foarte mari (platforme - halde de depozitare amenajate, vase de reacție, vase de stocare etc.)

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele metodelor menționate mai sus prin aceea că oxidarea sulfurilor de metale din concentratele cu conținut de metale neferoase și prețioase are loc în mediu slab alcalin sau apos în prezența aerului, proces care are loc în condiții prietenoase de lucru și care nu generează alte deșeuri toxice, iar pentru aplicarea lui necesită investiții cu o mare profitabilitate.

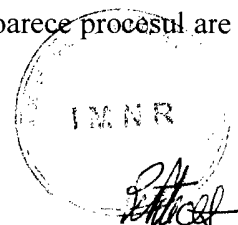
Prin aplicarea procedeeului de oxidare a sulfurilor de metale din concentratele de metale neferoase și prețioase conform invenției se obțin avantajele următoare:

- realizarea de randamente maxime la extracția metalelor utile (cupru, zinc, plumb, nichel, aur, argint etc.) din concentratul oxidat la prelucrarea în continuare a acestuia,

- utilizarea de reactivi uzuali folosiți în hidrometalurgie

- înlocuiește agentul de oxidare oxigenul cu aer

- este curat din punct de vedere ecologic, fără a genera gaze toxice, deoarece procesul are loc numai în soluții



- autoclava utilajul principal este confecționată din materiale uzuale și ieftine
- realizează consumuri minime de energie

Procedeul de oxidare a sulfurilor de metale conform invenției rezolvă problemele tehnice menționate mai sus și constă în activarea mecanică a concentratelor de metale neferoase și prețioase printr-o măcinare avansată, urmată de oxidarea:

- în mediu slab alcalin a sulfurilor prin tratarea acestora în amestec cu apă și CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, la temperaturi și presiuni moderate în prezența aerului, când are loc oxidarea sulfurilor la oxizi sau carbonați și trecerea în totalitate a ionului S²⁻ sub formă de sulfat de calciu hidratat în concentratul oxidat

- în mediu apos a sulfurilor prin tratarea acestora în amestec cu apă și reziduu feric (cenușă de pirită, reziduu feros de la solubilizare metale neferoase din concentratul oxidat) la temperaturi și presiuni moderate în prezența aerului, când are loc oxidarea sulfurilor la sulfați solubili de cupru și zinc, sulfați insolubili de plumb și a fierului sub formă de hematit și a ionului S²⁻ sub formă de sulfat în soluție.

În continuare invenția este prezentată cu referire și la figurile 1-2, care reprezintă fluxurile tehnologice al procedeului.

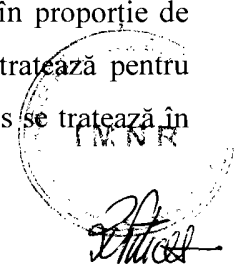
Procedeul de oxidare a sulfurilor de metale din concentrate de metale neferoase și prețioase (concentrate de cupru, de zinc, de plumb, de cupru-nichel, de plumb - zinc, concentrate de pirită auriferă refractare la cianurare, concentrate colective și sărace) conform invenției cuprinde următoarele operații tehnologice:

a). Activarea mecanică a concentratelor sulfuroase prin măcinarea avansată a acestuia în mediu umed la un raport L/S= 2÷5/1 și un raport bile / concentrat = 10÷20/1 într-o moară cu bile de 2-3mm de tip Attritor sau IsaMill, timp de 10-60 minute

b). Oxidarea sulfurilor de metale din concentratele măcinate în mediu apos, la un raport L/S=5 ÷15/1, în prezența aerului, la temperatura de 100-150 °C, presiune totală de minim 1 atm., timp de minim 30 minute, procesul având loc sub agitare astfel:

b.1.) Oxidarea sulfurilor de metale prin tratarea cu apă și CaO (piatră de var, var hidratat sau carbonat de calciu în exces 0-50% față de necesarul stoichiometric necesar trecerii ionului S²⁻ la sulfat de calciu (gips)(fig. 1); concentratul oxidat în amestec cu sulfat de calciu rezultat se tratează în continuare în vederea extracției metalelor neferoase și prețioase prin metode hidrometalurgice cunoscute (solubilizare, purificare soluții, extracție hidrolitică sau electrolitică) și o soluție reziduală pH=6-7,5 care se recirculă în proces.

b.2.) Oxidarea sulfurilor de metale prin tratarea cu apă și reziduu feric în proporție de 0-30% față de concentrat (fig.2); soluția slab acidă cu pH=1,5-2 rezultată se tratează pentru recuperarea metalelor solubile, după care se recirculă în proces, iar reziduu feros se tratează în



vederea extracției a plumbului și a metalelor prețioase. După procesare, o parte din reziduu feric se întoarce în proces.

Se dau în continuare 2 exemple de realizare a invenției conform fluxurilor tehnologice prezentate în figurile nr. 1-2

Exemplu nr. 1

200 gr concentrat de cupru și nichel care conține 7,48% Cu; 7,24 % Ni; 29,70% Fe și 25,5% S în amestec cu 400 ml apă se macină timp de 20 minute în moară tip Attritor. Concentratul măcinat cu granulația sub 20μ în amestec cu 195 g carbonat de calciu (filer) și 2600 ml apă se oxidează în autoclavă la temperatura de 135°C , presiune 7 atm, cu insuflare de aer 125 l/min, timp de 5 ore, după care s-a introdus cca. 56 ml de H_2SO_4 concentrat menținându-se pH-ul soluției la 1,5 timp de 2 ore. După filtrare s-a obținut un reziduu feros în amestec cu gips cu 0,23% Cu și 0,17% Ni care poate fi depus pe haldă și o soluție slab acidă care se prelucrează în vederea extracției cuprului și nichelului.

Exemplu 2

200 gr concentrat de cupru cu cărbune organic care conține 14,40% Cu; 6,34% Pb; 1,45% Zn; 5,65% Ca; 7,03% Fe; 7,25% Si; 12,3% C și 14,7% S în amestec cu apă se macină timp de 20 minute în moară tip Attritor. Concentratul măcinat cu granulația sub 15μ în amestec cu 50 g reziduu feric (hematită), 50 ml acid sulfuric concentrat și 2600 ml apă se oxidează în autoclavă la temperatura de 135°C , presiune 6,5 atm, cu insuflare de aer, timp de 4 ore când are loc oxidarea sulfurilor și solubilizarea cuprului și zincului. După filtrare s-a obținut o soluție slab acidă care conține 9,66 g/l Cu; 1,31 g/l Zn; 0,37 g/l Fe și $\text{pH}=1,40$ care se prelucrează în vederea extracției cuprului și un reziduu feros cca. 197 g cu 0,88% Cu; 8,37% Pb; 13,8% Fe; 9,3% Si; 10,4% C și 6,3% S din care se extrage plumbul și metalele prețioase.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de oxidare a sulfurilor de metale din concentrate de metale neferoase și prețioase în scopul valorificării Cu, Zn, Pb, Ni, Au și Ag caracterizat prin aceea că, acestea sunt oxidate în mediu apos cu conținut de carbonat de calciu sau hidroxid de calciu sau oxid de calciu la temperaturi de peste 100 °C, presiune mai mare de 1 atm., cu insuflare de aer sau aer îmbogățit în oxigen sau oxigen

2. Procedeu de oxidare a sulfurilor de metale din concentrate de metale neferoase și prețioase în scopul valorificării Cu, Zn, Pb, Ni, Au și Ag, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, acestea sunt oxidate în mediu apos în amestec cu reziduu feros (cenușă de pirită, reziduu feros, ținder) sau concentrat oxidat, recirculat, în proporție de 0-30% la temperaturi de peste 100 °C, presiune mai mare de 1 atm., cu insuflare de aer sau aer îmbogățit în oxigen sau oxigen.

3. Procedeu de oxidare a sulfurilor de metale din concentrate de metale neferoase și prețioase în scopul valorificării Cu, Zn, Pb, Ni, Au și Ag, conform revendicării 1 și 2, caracterizat prin aceea că, acesta este activat mecanic înainte de oxidare prin măcinare avansată sub 40μ.



Fig. 1 Flux tehnologic de oxidare a sulfurilor de metale din concentrate de metale neferoase și prețioase - varianta b.1.

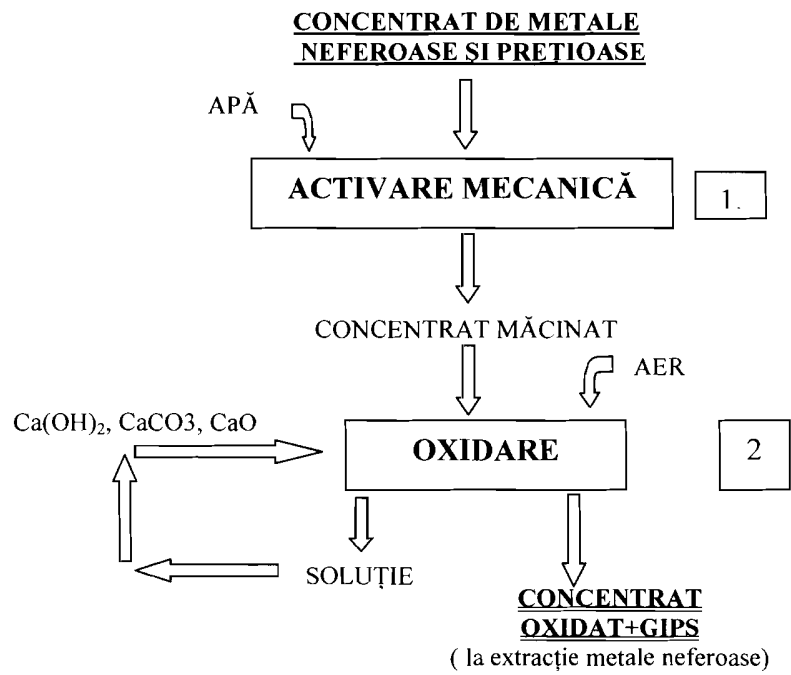


Fig. 2 - Flux tehnologic de oxidare a sulfurilor de metale din concentrate de metale neferoase și prețioase - varianta b.2.

