



(11) **RO 126127 B1**

(51) **Int.Cl.**

C22B 3/12 (2006.01),

B03D 1/012 (2006.01),

B03D 103/02 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00900**

(22) Data de depozit: **27.09.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.09.2012** BOPI nr. **9/2012**

(41) Data publicării cererii:

30.03.2011

BOPI nr. **3/2011**

(73) Titular:

• **BIVOLARU MARIN**, *BD.DACIA NR.64, AP.7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **AGARBICEANU ALEXANDRU**,
STR.SINTUHALM NR.67C, DEVA, HD, RO;
• **DAMOC FLORICA RODICA**,
BD.22 DECEMBRIE, BL.41, AP.31, DEVA, HD, RO;
• **HASA RADU IOAN**, *STR.V.BRANIȘTE NR.9, DEVA, HD, RO*

(72) Inventatori:

• **BIVOLARU MARIN**, *BD.DACIA NR.64, AP.7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **AGARBICEANU ALEXANDRU**,
STR.SINTUHALM NR.67C, DEVA, HD, RO;
• **DAMOC FLORICA RODICA**,
BD.22 DECEMBRIE, BL.41, AP.31, DEVA, HD, RO;
• **HASA RADU IOAN**, *STR.V.BRANIȘTE NR.9, DEVA, HD, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:

BG 64978 B1; SE 8204193 A; RO 102000

(54)

PROCEDEU DE VALORIFICARE A CENUȘEI REZULTATE DIN ARDEREA PIRITELOR

Examinator: **ing. ARGHIRESCU MARIUS**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 126127 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de valorificare a cenușei rezultate în urma arderii
2 piritelor din procesul de fabricație a îngrășămintelor, cu obținere de minereu de fier,
3 concentrat cupros și concentrat plumbozincos.

4 În timp, în urma arderii piritelor, pot rezulta cantități impresionante de cenuși, de circa
5 18.000.000 t. Din analiza compoziției acestor cenuși, s-a observat faptul că, pe lângă un
6 conținut mare de fier, acestea mai conțin și cantități importante de Cu, Pb, Zn, Au și Ag. Se
7 remarcă astfel că există zăcăminte cu mult mai sărace de minereuri care au fost exploatate.

8 Sunt cunoscute diverse procedee de recuperare a elementelor utile din cenușile
9 piritice, cum ar fi procedeele pirometalurgice și hidrometalurgice, dar care au fost
10 abandonate, datorită costurilor foarte mari de fabricație, utilizarea cianurilor la recuperarea
11 aurului, cu generarea unor probleme dificile de protecție a mediului și utilizarea unor reactivi
12 scumpi. Nu în ultimul rând, aceste procedee sunt energofage, fiind necesare consumuri
13 importante de combustibil și energie electrică.

14 Se poate aminti procedeul KOWA -SEIKO, care a și realizat o instalație la Turnu
15 Măgurele, dar care a fost abandonată, datorită motivelor amintite anterior. Datorită faptului
16 că metalele conținute în cenuși se regăsesc în mare parte sub formă de oxizi, fapt ce face
17 practic imposibilă separarea metalelor prin procedeul clasic de flotare, s-a apelat la tehnolo-
18 giile pirometalurgice. De asemenea, documentul **BG 64978 B1** prezintă un procedeu de
19 recuperare a metalelor prețioase conținute de minereuri piritice, cuproase, prin fazele de:
20 măcinare în trei stadii; clasificare inertială, cu clasor spiralat și flotație selectivă, iar docu-
21 mentul **SE 8204193 A** prezintă un procedeu de separare a unor minerale sau metale din
22 minereuri măcinare prin flotație în cascadă. Pentru aceste procedee, este cunoscută ca
23 necesară măcinarea la o finețe de 0, 074 mm în proporție de mai mult de 85%, în vederea
24 flotației de recuperare a metalelor din materie piritică, de exemplu, prin documentul
25 **RO 102000**.

26 Problema tehnică, obiectivă, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea unei
27 succesiuni de faze cu parametri adecvați, de recuperare a metalelor conținute de cenușile
28 rezultate din arderea piritelor, care să permită o recuperare eficientă a acestor metale, în
29 mod ecologic, nepoluant.

30 Procedeul conform invenției, de valorificare a cenușei rezultate din arderea piritelor,
31 constând dintr-un amestec de oxizi metalici, metale acoperite cu oxizi și sulfuri nearse,
32 rezolvă această problemă tehnică, printr-o succesiune de faze constând în măcinarea la o
33 granulație optimă de 0, 074 mm, circa 85...90%, control al granulației realizat cu un clasor
34 dublu spiralat și flotație, cu particularitatea că, în faza de măcinare, cenușa menționată este
35 tratată cu sulfură de sodiu, împreună cu circa 80% din reactivii de flotare, în vederea flotației,
36 cu corectarea pH-ului, iar flotația este realizată în două trepte, pentru separarea minereului
37 de Fe și a unui concentrat comun de Cu, Au, Ag, Pb și Zn. După flotația în două trepte,
38 pentru separarea de concentrat de Pb-Zn, când acesta depășește 20%, procedeul include
39 și o flotație suplimentară.

40 Avantajele procedeuului invenției, în comparație cu procedeele pirometalurgice și
41 hidrometalurgice, constau în următoarele:

42 - procesul este foarte simplu, nu este un proces energofag - procesul se realizează
43 la temperatură ambiantă;

44 - instalația de aplicare a procedeuului se realizează cu utilaje comune din industria de
45 preparare a minereurilor neferoase;

46 - procedeul este închis - nu rezultă reziduuri care trebuie depozitate sau neutralizate;

47 - reactivii utilizați sunt reactivi comuni, folosiți în procesele de preparare a minereurilor
48 neferoase.

Invenția este prezentată pe larg, în continuare, în legătură și cu fig. 1 și 2, care reprezintă:	1
- fig. 1, schema fluxului tehnologic;	3
- fig. 2, schema simplificată a fluxului tehnologic, cu menționarea conținuturilor.	
Procedeul conform invenției apelează la tehnologia clasică de preparare a minereurilor neferoase, introducând, în procesul tehnologic, reactivi care fac posibilă flotarea. Piritele supuse prăjirii, utilizate la fabricarea acidului sulfuric, sunt un produs de prelucrare a minereurilor de neferoase, și conțin un amestec de sulfuri de Fe, Cu, Pb, Zn, Au, Ag, în care principalul component îl reprezintă sulfura de fier: FeS (pirita).	5
Toate aceste sulfuri, de regulă cristalizează împreună, formând concrețiuni cristaline. Procesul de flotare se bazează pe calitățile tensioactive ale sulfurilor de a flota în procesul de preparare a minereurilor. La faza de măcinare, aceste concrețiuni nu sunt sfărâmate în totalitate, astfel că nu s-a putut obține o flotare selectivă, un produs cu conținuturi exclusiv de pirită (FeS), ci un amestec de sulfuri de metale, în urma arderii piritelor în pat fluidizant, formând concrețiuni cristaline în amestec cu resturi de sulfuri nearese, metale și oxizi de metale ca atare. Metalele care se regăsesc în concrețiuni cristaline, precum și metalele cristalizate ca atare, sunt acoperite cu un strat foarte rezistent de oxizi, destul de inert chimic, dar care datorită calității slabe tensioactive a oxizilor, flotează greu, practic, industrial nesemnificativ.	7
Procedeul conform invenției realizează, într-o primă fază, sfărâmarea concrețiunilor cristaline, prin procesul de măcinare, pentru separarea și individualizarea metalelor, distrugerea peliculei de oxizi de pe suprafața metalelor prin măcinare, urmată de controlul granulației optime, în procesul de flotare, prin măcinare și clasare, atacul suprafețelor de metale și oxizi de metale, cu sulfură de sodiu Na_2S și formarea unei pelicule micronice, de sulfuri, pe suprafața lor, favorizând procesul de flotare. Atacul chimic se realizează optim la faza de măcinare, unde suprafețele metalelor sunt proaspăt curățate de oxizi, astfel încât viteza de reacție a sulfurii de sodiu este mai mare, reacția fiind cantitativă. Urmează flotarea în două trepte și, la nevoie, în trei trepte, în care produsele supuse flotării sunt îngroșate și filtrate, în final, rezultând trei produse: minereu de fier, concentrat cupros și concentrat plumbosincos. Cenușile piritice, prin stocare sau aglomerare, formează bulgări consistenti. Ca urmare, și din acest motiv, procedeul recurge la o fază de măcinare într-o moară cu bile, în care se realizează dezagregarea bulgărilor, distrugerea concrețiunilor minerale, rezultate în urma prăjirii, și distrugerea peliculei de oxizi, formată pe suprafața metalelor, prin atacul cu sulfură de sodiu, particulele de metal dezoxidate transformându-se în sulfuri, prin asigurarea unui contact intim cu reactivii de flotare; de asemenea, se dozează apa și se formează turbureala, condiție strict necesară procesului de flotare.	9
S-a determinat că raportul de diluție necesar este $S/L=1/3$. În moara cu bile se introduc sulfura de sodiu și circa 80% din reactivii de flotare, pentru a asigura timpul de contact necesar, urmând ca restul de reactivi să fie dozați pe parcurs, prin operații de corecție. Controlul granulației se face prin intermediul unui clasor dublu spiralat, de unde partea grobă este recirculată, în moară continuând procesul de măcinare până la granulația optimă. În principiu, s-a determinat că la o finețe de măcinare de 85...90%, clasa 0, 074 mm, randamentul maxim de extracție la Cu este de 66%, iar la Au, este de 68%.	11
Deci, la faza de măcinare, se introduc circa 80% din reactivii de flotare și, în principal, de sulfură de sodiu sub formă de soluție. În general, sunt necesare circa 80...120 g/t sulfură de sodiu, în funcție de conținutul cenușii în metale și oxizi, reactivi colectori de tipul xantați amilic sau butilic, lapte de var pentru reglarea pH-lui și depresarea Pb-lui și Zn-ului, la un consum de circa 0,4...0,7 kg/t, și reactiv spumant dowfrot 250, la un consum de circa 60...70 g/t.	13

După faza de măcinare, turbureala este recepționată într-un vas cu agitare, unde se face corecția cu reactivi de flotare și unde se asigură un timp de contact minim de 10 min. După această fază, turbureala este trimisă la celulele de flotare pneumomecanice, unde se produce o primă separare, metalele neferoase, în principal, fiind colectate sub formă de spumă și conduse la un vas de recepție. Produsul de cameră, care, în principal este constituit din oxizi de fier, se hidrociclonează și se filtrează, iar produsul rezultat, datorită conținutului în fier, constituie un produs final, tip minereu de fier. Turbureala rezultată de la hidrocicloneare se decantează și filtrează, apa fiind recirculată în procesul de fabricație, iar turta rezultată constituie de asemenea minereu de fier. Metalele neferoase colectate constituie un concentrat colectiv, care, pe lângă amestecul de neferoase, mai conține și cantități importante de oxizi de fier, motiv pentru care se procedează la o fază suplimentară de flotare. Spuma colectată la prima flotare este recepționată într-un vas colector cu agitare, în care se face corecția, prin dozarea de reactivi colectori și spumanți. Celulele de flotare sunt pneumomecanice, dar având în vedere că volumul supus flotării este mai mic: circa 50% din volumul inițial, capacitatea celulelor de flotare va fi mai mică. În situația în care conținutul de Pb și Zn este mare în concentratul separat prin spumare, acesta se supune unei noi operații de flotare, în care concentratul colectiv se separă în concentrat cupros, cu conținuturi de minimum 20% Cu, și un concentrat plumbozincos obținut prin depresare. Cele două produse se filtrează și se livrează ca atare, iar apa filtrată se recirculă în proces. După cum se observă, procesul tehnologic este închis, halda de cenuși fiind transformată în trei produse vandabile: minereu de fier, concentrat cupros și concentrat plumbozincos, (conținuturile date în fig. 2), care sunt utilizate în industria metalurgică, iar apa se recirculă integral în proces, fiind totuși necesară apă de adaos, datorită umidității remanente în produsele finite.

Este prezentat în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Pentru valorificare, cenușa depozitată în halde de-a lungul timpului nu poate fi încărcată ca atare, deoarece pe lângă faptul că s-a aglomerat, pe haldă au fost aruncate și alte resturi, ca deșeuri de fier vechi, gunoaie și alte reziduuri provenite din incinta combinatelor. Ca urmare, prima operație necesară este sortarea cenușilor de restul gunoaielor, prin sortare și ciuruire, după care cenușa 1 este condusă la un buncăr, de unde, printr-un alimentator, este dozată pe o bandă transportoare 2 și trimisă la o moară cu bile 3.

Aici se produce dozajul de apă tehnologică, sulfură de sodiu, reactivi de flotare, și având în vedere că pH-ul cenușii este slab acid: 5, 2÷5, 5, trebuie și o ușoară corecție a pH-ului cu lapte de var, la un pH de 6, pentru ca turbureala, care la rândul ei capătă un caracter ușor acid, să nu elibereze hidrogen sulfurat în contact cu sulfura de sodiu - un gaz foarte toxic. Timpul necesar măcinării variază în funcție de componente, între 20 și 40 min. Pentru controlul granulației, se utilizează un clasor dublu spiralat 4, unde refuzul (partea grobă) este recirculat în moară. Pentru a nu încărca cu un volum mare de apă procesul de măcinare, în moară se introduce o parte de apă, corecția raportului: S/L=1/3 se produce în clasorul spiralat. Turbureala se colectează într-un vas cu agitare 5, în care se dozează și restul de reactivi, și se asigură un timp de contact suplimentar, de circa 10 min.

Controlul dozajului de reactivi se face prin reglarea debitului de soluții și concentrația soluțiilor de reactivi. Turbureala este condusă la prima treaptă de flotare, care se realizează în baterii de mașini de flotare 6, de tipul pneumomecanice, de 5,7 mc fiecare. Materialele neferoase sunt colectate în spumă, iar materialele feroase sunt colectate în produsul de cameră. Materialele neferoase colectate în spumă constituie un concentrat colectiv de slabă calitate, fiind un amestec de oxizi de fier și metale neferoase, în care principalele componente se găsesc sub raportul:

- CuO = 5...10%; - PbO = 2...8%; - ZnO = 1,5...10%;
- Au = 3...9 g/t; - Ag = 10...40 g/t; - Fe₂O₃ = 20...30%; - SiO₂ = 4...8%.

RO 126127 B1

Spuma colectată este condusă la un vas cu amestecare 7 , unde se face o corecție	1
cu reactivi de flotare și se asigură un timp de contact de cel puțin 5 min. Amestecul este	
condus la treapta a doua de flotare, la baterie de mașini de flotare 8 , constituită din mașini	3
pneumomecanice de 2,8 mc. Spuma colectată (în funcție de conținutul de Pb și Zn, este	
condusă la un îngroșător, unde apa decantată este recirculată în proces, iar îngroșatul este	5
filtrat pe filtru tip tambur cu vid, și poate rezulta un produs finit, tip concentrat colectiv. În	
situația în care conținuturile de PbO și ZnO au valori mari, ce depășesc 15...20%, se	7
recomandă o reflatare. Deci spuma colectată se introduce într-un amestecător 13 , unde se	
face dozarea de lapte de var ca reactiv de depesare, și o corecție cu reactivi colectorii, și	9
produsul este condus la baterii de mașini de flotare pneumomecanice 14 , de 2,8 mc. În	
spumă se colectează, după îngroșare și filtrare 15 , pe filtre tip tambur cu vid, un concentrat	11
cupros 17 , având următoarea componență principală:	
	13
- CuO = 19...30%; - PbO = 0, 2...0,6%; - ZnO = 0,3...10%; - Au = 10...48 g/t;	
- Ag = 25...100 g/t.	15
Produsul de cameră, după îngroșare și filtrare 16 , pe filtre tambur cu vid, se obține	17
un concentrat plumbosincos 18 , având următoarea componență principală:	
	19
- PbO = 18...30%; - ZnO = 18...32%; - CuO = 1...6%; - Ag = 1...8g/t ; - Au = 2,5...2 g/t.	
	21
Produsele de cameră, de la flotarea unu și doi (poziția 6 și 8), în comun, sunt	
colectate într-un îngroșător II, unde îngroșatul este filtrat pe filtru tambur cu vid 12 , iar apa	23
decantată, împreună cu apa colectată de la filtre, este recirculată în proces. Filtratul	
constituie un produs finit, tip minereu de fier 10 , cu următoarea componență principală:	25
- Fe ₂ O ₃ = 62...80%; - CuO = 0,08...1%; - ZnO = 0,08...1%; - Au = 0,07...0,2 g/t;	27
Ag = 1...3 g/t.	
	29
În scopul reducerii volumului îngroșătorului și al măririi eficienței, înainte de	
îngroșător, se intercalează un hidrociclon 9 , unde îngroșatul este condus la un filtru tambur	31
12 , iar preaplinul la îngroșător, și urmează circuitul descris anterior. Vehicularea tulburelii la	
toate fazele se realizează cu ajutorul pompelor cauciucate, din cauza caracterului abraziv	33
al tulburelii. Scăpările de soluții sunt colectate și conduse la îngroșător, și urmează circuitul,	
iar apa decantată este recirculată. Procesul tehnologic este un proces închis, fără deversări	35
sau scăpări în exterior, cu emisii poluante, și, de asemenea, nu se degajă noxe care să	
contamineze aerul. Procesul se petrece la temperatură ambiantă.	37

1

Revendicări

3

1. Procedeu de valorificare a cenușei rezultate din arderea piritelor, constând dintr-un amestec de oxizi metalici, metale acoperite cu oxizi și sulfuri nearse, prin măcinare la o granulație optimă de 0,074 mm, circa 85...90%, control al granulației, realizat cu un clasor dublu spiralat și flotație, **caracterizat prin aceea că**, în faza de măcinare, cenușa menționată este tratată cu sulfură de sodiu, împreună cu circa 80% din reactivii de flotare, în vederea flotației, cu corectarea pH-ului, iar flotația este realizată în două trepte, pentru separarea minereului de Fe și a unui concentrat comun de Cu, Au, Ag, Pb și Zn.

9

11

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, după flotația în două trepte, include o flotație suplimentară, pentru separarea de concentrat de Pb-Zn, când acesta depășește 20%.

(51) Int.Cl.

C22B 3/12 (2006.01).

B03D 1/012 (2006.01).

B03D 103/02 (2006.01)

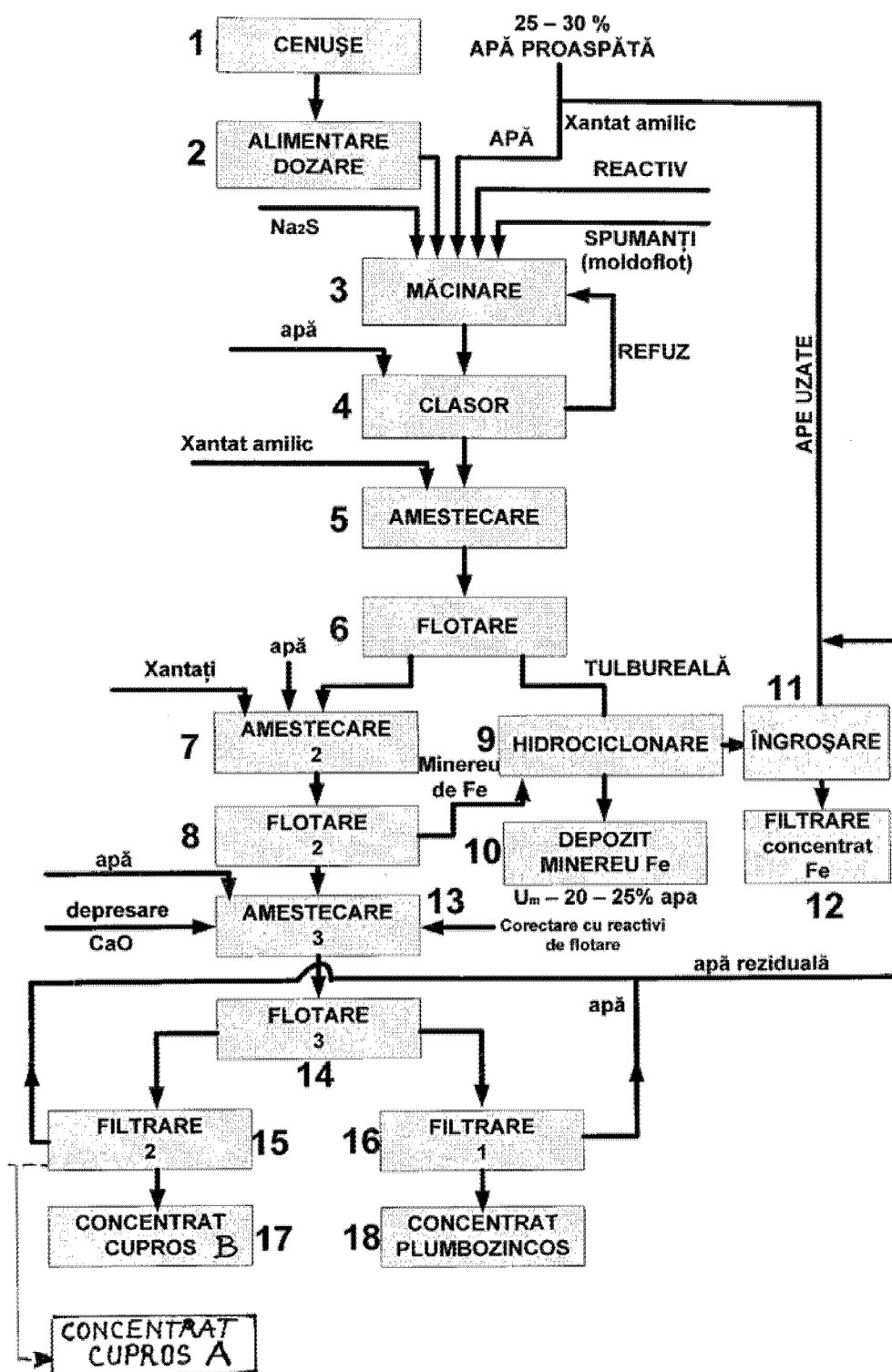


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C22B 3/12 (2006.01),

B03D 1/012 (2006.01),

B03D 103/02 (2006.01)

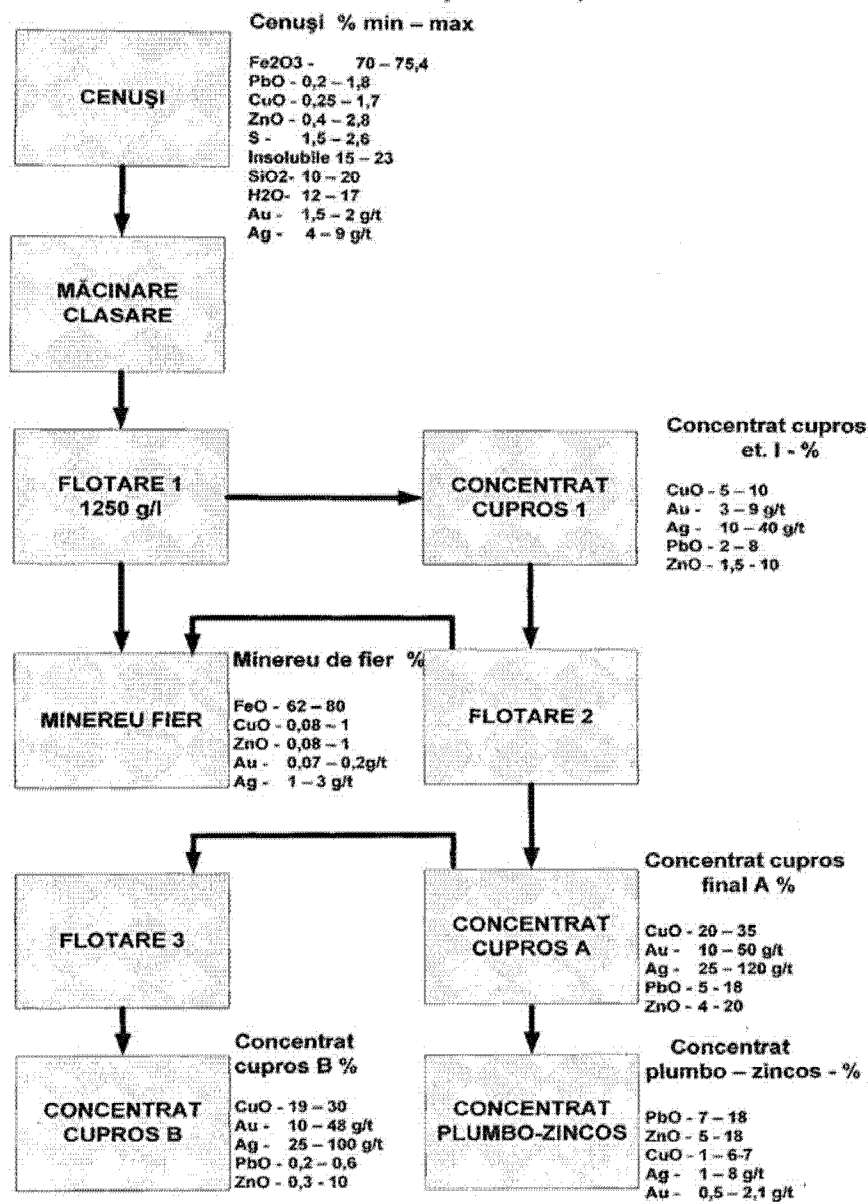
**FLUX TEHNOLOGIC
(CONȚINUTURI)**

Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 492/2012