



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2005 00044**

(22) Data de depozit: **21.01.2005**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2011** BOPI nr. **9/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.11.2006 BOPI nr. **11/2006**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIȚEI NR. 102, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4276084

(54) **PROCEDEU HIDROMETALURGIC DE SEPARARE ȘI
RECUPERARE A PLUMBULUI DIN CONCENTRATE
SULFUROASE**

(57) **Rezumat:**

Prezenta invenție se referă la un procedeu hidro-metalurgic de separare și recuperare a plumbului din concentrate sulfuroase, sub formă de plumb metalic de puritate ridicată, destinat utilizării în domeniul metalurgiei extractive a plumbului primar. Procedeu conform invenției constă în oxidarea unui concentrat de plumb în mediu apos, în atmosferă oxidantă, prin tratare în amestec cu apă acidulată la $pH = 0...3$ și în prezență de ioni de Fe^{3+} , la o temperatură de $100...250^{\circ}C$ și presiune parțială de oxigen de minimum 10 bar, timp de 5 min, urmată de tratarea concentratului de plumb

oxidat, cu soluții de hidroxid de sodiu $0,1...1,0 M$, la o temperatură de $5...100^{\circ}C$, timp de 3 min, după care are loc solubilizarea plumbului din concentratul de plumb oxidat și desulfatat prin tratare cu electrolit epuizat de acid hexafluosilicic, la o temperatură de minimum $5^{\circ}C$, timp de minimum 5 min, filtrarea și separarea din soluție, prin electroliză, la o densitate de curent de $80...1500 A/m^2$.

Revendicări: 1
Figuri: 1



RO 123342 B1

1 Invenția se referă la un procedeu hidrometalurgic de separare și recuperare a
plumbului din concentrate sulfuroase, sub formă de plumb metalic de puritate ridicată,
3 destinat utilizării în domeniul metalurgiei extractive a plumbului primar.

5 Este cunoscut procedeu actual pirometalurgic clasic, de topire reducătoare, care
constă în prăjirea aglomerantă a concentratelor plumboase sau plumbo-zincoase sulfuroase
și reducerea aglomeratului în furnale cu cuvă tip Water-Jacket sau I.S.P. (Imperial Smelting
7 Processes) și care prezintă următoarele dezavantaje principale:

- 9 - poluarea intensă a mediului înconjurător cu prafuri volatile și pulberi în suspensie
cu conținut de plumb și compuși de plumb și gaze toxice cu conținut de SO₂, CO și CO₂;
- 11 - generarea unor cantități însemnate de alte deșeuri, cum ar fi zgurile, prafurile
volatile, pulberea albastră etc., care creează probleme mari la depozitare, procesare sau
inertizare.

13 De asemenea, se cunosc anumite procedee hidrometalurgice, în care plumbul din
concentratul sulfuros este solubilizat prin tratare cu anumiți agenți chimici, cum ar fi clorura
15 de sodiu, clorura ferică, clorura cuprică, acid hexafluosilicic, hexafluosilicat feric, hidroxid de
sodiu etc., urmat de purificarea soluțiilor bogate în plumb și separarea și recuperarea
17 plumbului din soluții sub formă metalică (brevet **US 4276084**).

19 Procedeele hidrometalurgice studiate până în prezent arată unele inconveniente
privind aplicarea lor industrială, cum ar fi:

- 21 - necesitatea execuției unor echipamente care să reziste la acțiunea puternic corozivă
a unor agenți chimici, cum ar fi clorura ferică, clorura cuprică, clorura de sodiu;
- 23 - necesitatea purificării soluțiilor cu conținut de plumb.

25 Problema care apare în cazul valorificării plumbului din concentratele sulfuroase și
pe care o rezolvă invenția constă în găsirea unui procedeu hidrometalurgic care să reducă
în totalitate sau la minimum posibil gradul de poluare a mediului înconjurător cu plumb și
27 compuși de plumb, de obținere a unui produs finit de marcă și care să fie eficient din punct
de vedere economic.

29 Procedeu de obținere a plumbului metalic din concentrate sulfuroase conform
invenției rezolvă această problemă tehnică și constă în oxidarea în mediu apos a sulfurilor
de metale la sulfați, prin tratarea acestora în amestec cu apă, în prezența Fe³⁺, la temperaturi
și presiuni de oxigen ridicate, când are loc trecerea în soluții a cuprului, zincului, fierului
(parțial) și oxidarea sulfurii de plumb la sulfat de plumb insolubil, urmată de eliminarea
33 avansată a ionului SO₄²⁻ din concentratul oxidat, prin tratarea acestuia cu soluții alcaline,
solubilizarea concentratului de plumb astfel desulfatat în soluții de acid hexafluosilicic și în
35 final separarea plumbului din soluții prin depunere electrolică.

37 Procedeu conform invenției prezintă avantajele următoare:

- 39 - procedeu este în totalitate hidrometalurgic și asigură condiții de lucru foarte bune,
fără a exista pericolul contaminării personalului din exploatare și întreținere cu plumb și/sau
compuși toxici ai acestuia;
- 41 - nu generează alte deșeuri toxice sau subproduse toxice (prafuri volatile, pulbere
albastră, gaze cu SO₂, CO, CO₂);
- 43 - asigură recircularea integrală a soluțiilor, ceea ce înseamnă consumuri specifice
mici de reactivi chimici;
- 45 - permite prelucrarea și a unor concentrate mai sărace în plumb și care conțin cupru
și zinc (concentrate complexe);
- 47 - necesită, cu excepția autoclavei, utilaje de construcție simplă (vase cu agitator,
decantoare, filtre, centrifugă, pompe centrifugale, celule de electroliză);
- permite obținerea unui plumb metalic de puritate ridicată, de minimum 99,99%.

RO 123342 B1

Invenția este prezentată în continuare cu referire și la figură, care reprezintă fluxul tehnologic al procedurii.	1
Procedura de valorificare a plumbului din concentrate sulfuroase cu conținut de plumb conform invenției cuprinde următoarele faze:	3
- a) Oxidarea sulfurilor de metale din concentrat în mediu apos prin tratarea cu apă slab acidulată la $pH = 0...3$, cu conținut de Fe^{3+} la un raport L:S = 3÷7,5:1 (în greutate), în prezență de oxigen, procesul având loc sub agitare, la temperatura de 100...250°C, presiunea parțială de oxigen de minimum 10 at și timp de minimum 5 min; soluția acidă rezultată se tratează pentru recuperarea de Cu, Zn prin precipitare hidrolitică și se recirculă în proces.	5
- b) Desulfatarea concentratului de plumb oxidat prin tratarea cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 0,1...1 M, procesul având loc sub agitare, la temperatura de 5...100°C, timp de minimum 3 min; soluția rezultată după desulfatare se tratează cu hidroxid de calciu, în vederea regenerării hidroxidului de sodiu și se recirculă în proces.	11
- c) Solubilizarea plumbului din concentratul de plumb oxidat și desulfat prin tratarea cu electrolit epuizat de acid hexafluosilicic, procesul având loc sub agitare, la temperatura de minimum 5°C, timp de minimum 5 min, cu obținerea unui electrolit bogat în plumb (60...80 g/l Pb și 80...100 g/l H_2SiF_6 liber).	15
- d) Separarea plumbului din soluția limpede de acid hexafluosilicic rezultată, prin depunere electrolitică, la o densitate de curent de 80...1500 A/m, utilizând aditivi cum ar fi clei de oase minimum 0,05 g/l, lignosulfonat de sodiu minimum 0,5 g/l și fosfor minimum 0,1 g/l când are loc depunerea la catod a plumbului sub formă de metal de puritate 99,99%.	17
Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției, conform fluxului tehnologic prezentat în figură.	19
Exemplul 1.	21
- 100 g concentrat plumbos care conține 62,53% Pb; 1,3% Cu; 4,04% Zn; 8,21% Fe și 21,79% S se tratează cu 600 ml apă acidulată la $pH = 2$, conținând Fe^{3+} la temperatura de 200°C, în prezența oxigenului la $PO_2 = 14$ at, timp de 4 h. După filtrare, concentratul de plumb oxidat se tratează în continuare cu soluție de hidroxid de sodiu 0,25 M, timp de 120 min, la temperatura de 60°C. După filtrare, se obține o soluție care conține circa 0,05 g/l Pb, 5,75 g/l Na și 12,45 g/l SO_4^{2-} , soluție care se tratează cu hidroxid de calciu în vederea regenerării hidroxidului de sodiu și concentrat de plumb desulfat cu circa 75% Pb, care se dizolvă în 1,200 ml soluție acid hexafluosilicic (electrolit epuizat cu circa 40 g/l Pb și 120 g/l H_2SiF_6) la temperatura de 25°C, timp de 4 h. După filtrare, se obține un electrolit bogat în plumb și un reziduu care poate fi prelucrat în continuare în vederea recuperării metalelor prețioase. Din electrolitul cu circa 80 g/l Pb și 84 g/l H_2SiF_6 , în prezență de clei de oase 0,05 g/l, lignosulfonat de sodiu 3 g/l și fosfor 0,5 g/l, se separă plumbul prin electroliză la o densitate de curent de 150 A/m când se obține plumb de puritate 99,99%, cu un randament de curent de 97%	23
Exemplul 2. Se procedează ca la exemplul 1, cu deosebirea că soluția de acid hexafluosilicic bogată în plumb (electrolit îmbogățit), obținută după solubilizare cu recirculare de electrolit epuizat, a fost tratată suplimentar cu plumb foite, când are loc scăderea conținutului de cupru din soluție, prin cementare, sub limita de 0,01 g/l. Puritya plumbului metalic obținut la electroliză este tot de 99,99%.	25

RO 123342 B1

1

Revendicare

3

Procedeu hidrometalurgic de separare și recuperare a plumbului din concentrate sulfuroase, cuprinzând o fază de oxidare în apă slab acidulată de temperatură ridicată și în atmosferă oxidantă, și o fază de separare electrolică a plumbului, **caracterizat prin aceea că este realizat prin următoarea succesiune de faze:**

7

- oxidare în mediu apos, în atmosferă oxidantă, cu apă slab acidulată la $pH = 0...3$ și în prezență de Fe^{3+} la temperatură de $100...250^{\circ}C$ și presiune parțială de oxigen de minimum 10 at, timp de minimum 5 min; - tratarea concentratului de Pb oxidat cu soluție de NaOH 0,1÷1 M, la $5\div100^{\circ}C$, timp de minimum 3 min; - dizolvarea concentratului de Pb oxidat și desulfatat în soluție de acid hexafluosilicic (electrolit epuizat), la minimum $5^{\circ}C$, timp de minimum 5 min; - filtrarea soluției;

11

13

- separarea prin electroliză, din soluția electrolică îmbogățită, a plumbului, la o densitate de curent de $80...1500 A/m^2$, prin depunere de Pb de înaltă puritate la catod.

