



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **22/06/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2017** BOPI nr. **9/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2013** BOPI nr. **4/2013**

(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.PM 29, SC.C,  
AP.88, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**FR 2183958; RO 110068 B1;  
US 20090180945 A1**

(54) **PROCEDEU DE OXIDARE A UNOR SULFURI METALIFERE  
DIN CONCENTRATE CU METALE NEFEROASE**



# RO 128298 B1

1           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 concen-  
3 trat oxidat destinat, în continuare, prelucrării în vederea valorificării prin tehnologii hidrometa-  
lurgice.

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

7           - 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  
9 prin electroliză;

11          - 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;

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

15          - 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  
17 solvenți organici și electroliză SX-EW;

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

Procedeele enumerate mai sus prezintă următoarele dezavantaje principale:

21          - generează gaze de SO<sub>2</sub> și prafuri volatile cu conținut de arsen, cadmiu, mercur,  
foarte toxice pentru mediul înconjurător;

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

25          Sunt, de asemenea, cunoscute procedeele hidrometalurgice de oxidare a concentra-  
telor sulfuroase cu conținut de metale neferoase și prețioase, ca de exemplu:

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

31          - oxidarea concentratelor sulfuroase în mediu de sulfați la temperaturi medii  
(140...180°C) și presiuni de 5...15 atm în prezența oxigenului, cu oxidare parțială a ionului  
S<sup>2-</sup> la sulfat și cu obținerea de sulf elementar (procedeele Dynatec, Placer Dome);

33          - oxidarea concentratelor sulfuroase în mediu de sulfați la temperaturi înalte (T>  
200°C) și presiuni de peste 30 atm în prezența oxigenului, cu oxidarea totală a ionului S<sup>2-</sup> la  
35 sulfat (procedeele Sepon, Placer Dome, Mount Gordon);

37          - oxidarea concentratelor sulfuroase în prezența oxigenului în mediu de cloruri (FeCl<sub>3</sub>,  
CuCl<sub>2</sub>, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl, BrCl etc. - procedeele Platsol, Intec, Hydro-Copper). De exemplu,  
documentul **FR 2183958** prezintă un procedeu de oxidare a unor sulfuri metalice de metale  
39 neferoase, aduse în suspendie apoasă, pentru eliberarea sulfurului și a metalelor componente,  
prin adăugarea la suspensia apoasă a unui solvent lichid, cu insuflare de oxigen sau aer  
41 îmbogățit în oxigen la presiune de minimum 3 atm și temperatură de peste 100°C, sulfura  
metalică fiind, de preferință, adusă în prealabil la o granulație sub 145 μm, solventul utilizat  
43 fiind o hidrocarbură clorică.

De asemenea, documentul **RO 110068 B1** prezintă un procedeu de separare a ele-  
45 mentelor utile din concentrate complexe cu conținut de sulfuri de Pb, Cu, Zn și metale rare,  
în condiții de presiune de oxigen, în mediu de acid sulfuric și cu adaos de NaCl, reziduul  
47 cupros sau plumbos rezultat fiind solubilizat cu NaOH, la circa 100°C, pentru eliminarea  
sulfurului, iar documentul **US 20090180945 A1** prezintă un procedeu de tratare a unor efluenți

# RO 128298 B1

cu suspensii metalifere, pentru recuperarea unor metale precum Ni, Co, Mn, Zn, Cu din aceștia, prin tratare cu H <sub>2</sub> S pentru separarea de sulfuri metalice și oxidarea acestora prin flux de oxigen, pentru separarea metalelor conținute, cu utilizarea de carbonat de Ca pentru separarea magneziului.	1 3
Aceste procedee prezintă următoarele dezavantaje:	5
- 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.	7
Mai sunt cunoscute procedee de oxidare a minereurilor și concentratelor sulfuroase, în special a concentratelor de cupru și a piritelor aurifere refractare la cianurare, cu ajutorul microorganismelor (bacterii), precum: procedeul Biocop, Mintek/Bactech, Geocoat etc. În general, aceste procedee se aplică minereurilor și concentratelor sulfuroase sărace sau colective și au o serie de dezavantaje, cum ar fi:	9 11 13
- 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);	15
- necesită utilaje de capacități foarte mari (platforme - halde de depozitare amenajate, vase de reacție, vase de stocare, etc.).	17
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în extragerea, în mod eficient, rentabil și ecologic, a metalelor neferoase și a celor prețioase din sulfurile acestora, prin oxidare.	19 21
Procedeul conform invenției rezolvă această problemă tehnică și 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, la temperatură mai mare de 100°C și presiune mai mare de 1 atm, cu ajutorul unui solvent ales dintre oxidul, hidroxidul și carbonatul de calciu.	23 25
În altă variantă, oxidarea este realizată prin tratarea sulfurilor în amestec cu apă și reziduu feric (cenușă de pirită, reziduu feros de la solubilizarea de metale neferoase din concentratul oxidat) la temperaturi mai mari de 100°C și presiuni moderate, mai mari de 1 atm, în prezența aerului.	27 29
Procedeul conform invenției are loc în condiții prietenoase de lucru și care nu generează alte deșeuri toxice, iar pentru aplicarea lui necesită investiții cu o mare profitabilitate.	31
Prin aplicarea procedeeului de oxidare a sulfurilor de metale din concentratele de metale neferoase și prețioase conform invenției, se obțin avantajele următoare:	33
- realizarea de randamente maxime la extracția metalelor utile (cupru, zinc, plumb, nichel, aur, argint, etc.) din concentratul oxidat la prelucrarea în continuare a acestuia;	35
- utilizarea de reactivi uzuali folosiți în hidrometalurgie;	37
- înlocuiește oxigenul, agentul de oxidare, cu aer;	
- este curat din punct de vedere ecologic, fără a genera gaze toxice, deoarece procesul are loc numai în soluții;	39
- autoclava utilajului principal este confecționată din materiale uzuale și ieftine;	41
- realizează consumuri minime de energie.	
Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig.1 și 2, care reprezintă:	43
- fig. 1, schema fluxului tehnologic al procedeeului de oxidare a sulfurilor de metale neferoase conform invenției, în prima variantă;	45
- fig. 2, schema fluxului tehnologic al procedeeului de oxidare a sulfurilor de metale neferoase, în a doua variantă.	47

# RO 128298 B1

1           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 sulfurilor, în variantele:

3           - în mediu slab alcalin, prin tratarea sulfurilor în amestec cu apă și CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, sau  
5 CaCO<sub>3</sub>, la temperaturi mai mari de 100°C și presiuni moderate, mai mari de 1 atm, în prezența aerului, când are loc oxidarea sulfurilor la oxizi sau carbonați și trecerea în totalitate a ionului S<sup>2-</sup> sub formă de sulfat de calciu hidratat în concentratul oxidat;

7           - în mediu apos, prin tratarea acestora în amestec cu apă și reziduu feric (cenușă de  
9 pirită, reziduu feros de la solubilizarea de metale neferoase din concentratul oxidat) la temperaturi mai mari de 100°C și presiuni moderate, mai mari de 1 atm, în prezența aerului, când are loc oxidarea sulfurilor la sulfați solubili de cupru și zinc, sulfați insolubili de plumb, a fierului sub formă de hematit și a ionului S<sup>2-</sup> sub formă de sulfat în soluție.

11           În continuare, invenția este prezentată cu referire și la fig.1 și 2, prin două exemple de realizare.

13           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:

15           a) Activarea mecanică a concentratelor sulfuroase prin măcinarea avansată a acestuia  
17 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...3 mm de tip Attritor sau IsaMill, timp de 10...60 min.

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

23           b. 1) Oxidarea sulfurilor de metale prin tratarea cu apă și CaO (piatră de var, var  
25 hidratat sau carbonat de calciu în exces 0...50% față de necesarul stoichiometric pentru trecerea ionului S<sup>2-</sup> 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.

27           b. 2) Oxidarea sulfurilor de metale prin tratarea cu apă și reziduu feric în proporție de  
29 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 plumbului și a metalelor prețioase. După procesare, o parte din reziduu feric se întoarce în proces.

31           Se dau, în continuare, 2 exemple de realizare a invenției, conform fluxurilor tehnologice prezentate în fig.1...2.

## Exemplul 1

33           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 min în moară tip Attritor. Concentratul măcinat cu granulația sub 20 μm 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 h, după care s-a introdus circa 56 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat, menținându-se pH-ul soluției la 1,5 timp de 2 h. 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.

# RO 128298 B1

## Exemplul 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 min în moară tip Attritor. Concentratul măcinat cu granulația sub 15 μm 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 h, 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 pH = 1,40 care se prelucrează în vederea extracției cuprului și un reziduu feros circa 197 g cu 0,88% Cu; 8,37% Pb; 13,8% Fe; 9,3% Si; 10,4% C și 6,3% Sh din care se extrag plumbul și metalele prețioase.

# RO 128298 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de oxidare a unor sulfuri metalifere din concentrate cu metale neferoase și prețioase, pentru valorificarea conținutului metalifer de Cu, Zn, Pb, Ni, Au și Ag, prin oxidarea acestor sulfuri în mediu apos, cu un solvent, la temperatură de peste 100°C și presiune mai mare de 1 atm, cu insuflare de aer, aer îmbogățit în oxigen, sau oxigen, **caracterizat prin aceea că** solventul menționat este o soluție de oxid, hidroxid sau carbonat de calciu.

5

7

9

2. Procedeu de oxidare a unor sulfuri metalifere din concentrate cu metale neferoase, prin oxidarea acestor sulfuri în mediu apos, la temperatură de peste 100°C și presiune mai mare de 1 atm, cu insuflare de aer, aer îmbogățit în oxigen, sau oxigen, **caracterizat prin aceea că** oxidarea sulfurilor este realizată în mediu cu pH acid, în amestec cu reziduu feros, cenușă de pirită sau/și țunder, adăugat în proporție de 0...30%.

11

13

3. Procedeu de oxidare a unor sulfuri metalifere, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** oxidarea sulfurilor este realizată în mediu apos cu pH acid, în amestec cu concentrat oxidat recirculat, adăugat în proporție de 0...30%.

15

17

4. Procedeu de oxidare a unor sulfuri metalifere, conform revendicării 1, 2 sau 3, **caracterizat prin aceea că**, înaintea fazei de oxidare, este realizată o fază preliminară de măcinare avansată la dimensiuni sub 40 μm.

(51) Int.Cl.

**C22B 3/06** (2006.01);  
**C22B 15/00** (2006.01);  
**C22B 23/02** (2006.01);  
**C01B 17/06** (2006.01)

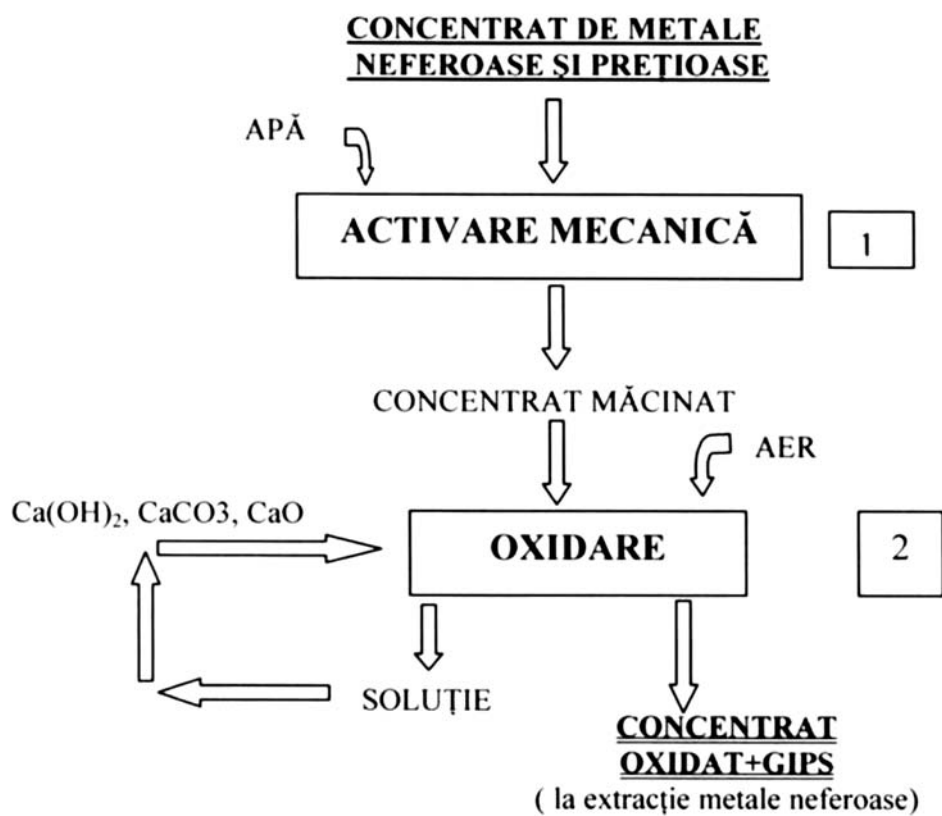


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C22B 3/06 (2006.01);  
 C22B 15/00 (2006.01);  
 C22B 23/02 (2006.01);  
 C01B 17/06 (2006.01)

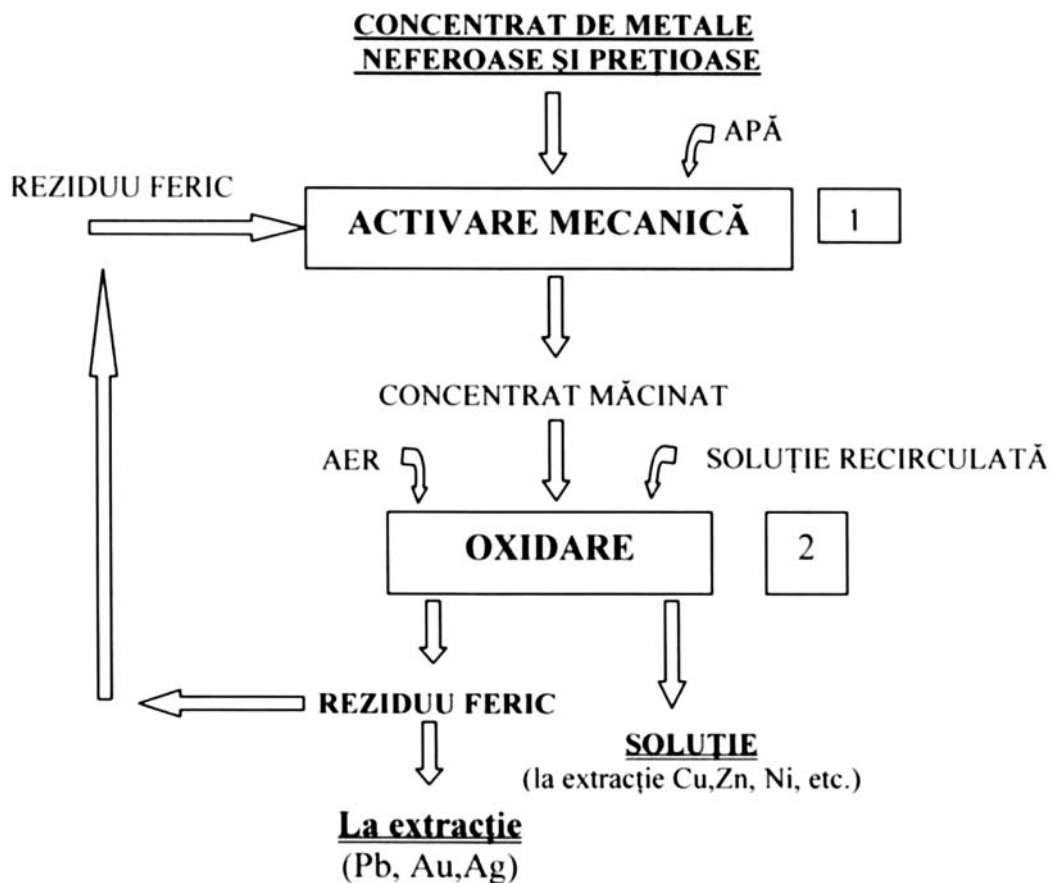


Fig. 2

