



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00990

(22) Data de depozit: 03.10.2011

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NATIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD. BIRUINTEI NR.102,
COMUNA PANTELIMON, IF, RO;
• INSTITUTUL NATIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR. HUȘI
NR. 4, BL.B35, SC.3, AP.9, ET.1, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PREDICA VASILE, CALEA PLEVNEI
NR.15, SC.A, ET.6, AP.71, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SÂRBU ANDREI, STR. VALEA OL TULUI
NR. 16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• SÂRBU LILIANA, STR. VALEA OL TULUI
NR. 16, BL. A 28, SC.C, ET. 2, AP. 37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• ENACHE LENUTA, SOS. VERGULUI
NR. 65, BL. 17, SC. H, AP. 31, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BADILITĂ VIOREL,
STR. GURA IALOMITEI NR. 3, BL. PC9,
SC. A, AP. 6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;

• CAPOTA PETRE, STR. IACOB ANDREI
NR. 34, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• FRUTH OPRISAN VICTOR,
STR. PLANTELEOR NR. 14, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GAREA SORINA ALEXANDRA,
STR.PRASILEI NR.8, SECTOR 4,
BUCURESTI, B, RO;
• SOARE VICTORIA,
BD. THEODOR PALADY NR.29, BL. N3A,
SC. A, AP. 9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• NEAGU ELEONORA, STR. LUNC SOARA
NR. 1, BL. 52, SC. A, AP. 35, SECTOR 2,
BUCURESTI, B, RO;
• PURCARU VICTORIA, STR. BĂDEȘTI
NR. 3, BL. 57, AP. 24, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• STOICIU FLORENTIN, STR. UNIRII
NR. 35, BRANESTI, IF, RO;
• GHERGHE SÂNDICA LILIANA,
ALEEA ILIOARA NR. 1, BL. PM29, SC.C,
AP. 88, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• LUPU CORNELIA, STR. MELODIILOR,
BL. L 11, SC. C, AP. 1, DRAGAȘANI, VL,
RO;
• GHITĂ MIHAI, BD. 1 DECEMBRIE 1918,
NR. 20, BL. 2, SC. 2, ET.8, AP. 70,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• ISPAS ADRIANA, BD. UVERTURII NR. 83,
BL. 015, SC. D, AP. 107, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• LUNGU ANAMARIA, STR. STĂNJENEILO
NR. 8, BL. 1A, SC. A, AP. 9, ET. 2, SINAI
PH, RO

(54) PROCEDEU DE PRELUCRARE A SERPENTINITEI, PRODUSE ȘI INSTALAȚIE

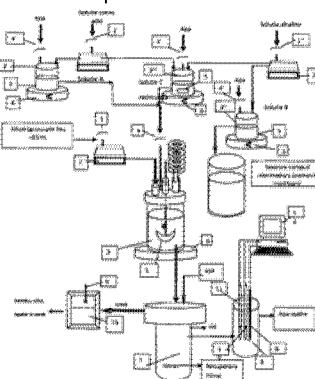
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de prelucrare a serpentinitelor și la o instalație pentru aplicarea procedeului. Procedeul conform inventiei constă: dintr-o primă etapă de solubilizare a serpentinitelor având o granulație de maximum 63 μ în mediul apelor, la o temperatură de 95...105°C și presiune atmosferică, cu recircularea apelor de proces acide, în prezența unor soluții 3...6 M de acid azotic sau acid clorhidric; într-o a doua etapă, se diluează suspensia și se filtrează, separându-se, fazele lichidă concentrată având conținut de Mg, Fe și Al și o tură solidă, care, într-o a treia etapă, este supusă la două cicluri de spălare, urmând ca, într-o a patra etapă, să fie uscată, rezultând o pulbere având minimum 60% dioxid de siliciu, Si, Fe, Mg; soluția acidă rezultată la filtrare se tratează cu azotit de sodiu și soluție alcalină saturată de carbonat de sodiu, din care precipită un compus oxidic de fier trivalent, după care filtratul rezultat după separarea fierului din soluție se separă prin precipitare cu soluție de hidroxid de sodiu și soluție saturată de carbonat de sodiu până la o valoare pH de 11...12, din care rezultă 89% hidroxid de magneziu, iar în final soluția reziduală are în compoziție 0,033% Mg, 0,0024% Fe, 44,46% Na, și se recirculă la etapa de precipitare cu alcalii. Instalația conform inventiei este formată din niște dozatoare (1, 1, 1) pentru lichide și solide, o balanță (2) analitică, un reactor (3) pentru tratarea acidă a serpentinitelor, niște vase (3, 3, 3) pentru preparare soluție acidă, alcalină, respectiv, amestec,

niște dozatoare (4, 4') pentru lichide, prevăzute cu un agitator (5) mecanic, niște vase (7 și 8) de filtrare și colectare filtrat, un senzor (9) de temperatură, niște electrozi (10 și 11) de pH și conductivitate, o unitate (12) de înregistrare și prelucrare date, o etuvă (13) pentru uscarea pulberilor.

Revendicări: 5

Figuri: 1



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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Înținderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 128499 A2

Procedeu de prelucrare a serpentinei, produse si instalatie

12

| | |
|---|--------------|
| MINISTERUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI | |
| Cerere de brevet de inventie | |
| Nr. | a 2011 00990 |
| Date de depozit | 03 -10- 2011 |

1. DESCRIERE

Inventia se refera la un procedeu de prelucrare a serpentinei, pentru valorificarea eficienta a unei materii prime nepericuloase sub forma unui silicat natural pe baza de magneziu, prin solubilizarea acestuia in mediu apesar cu o solutie cu continut de acid mineral de tip HCl sau NO₃, care permite reducerea costurilor de procesare prin numarul redus de faze de procesare si recircularea apelor de proces, cand se obtin produse cu valoare comerciala sub forma unui reziduu gelatinos de silice amorfă activa cu puritate de peste 60%, pulbere formata din agregate de zeci de microni pe baza de brucit, Mg(OH)₂ peste 89% obtinuta prin precipitare si pulbere de oxizi de Fe³⁺ obtinuta prin precipitare in mediu alcalin, produse cu diferite aplicatii industriale.

In prezent sunt cunoscute mai multe procedee de tratare a silicatilor naturali cu continut de magneziu sub forma de olivina, talc sau serpentinit, avand ca obiective obtinerea de produse comerciale cu valoare adaugata in special pe baza de silice amorfă si compusi cu magneziu, nichel sau mangan in functie de originea geologica a silicatilor prelucrati, si de adeseamenea sunt cunoscute procedee de obtinere a acestora avand ca obiectiv obtinerea compusilor de tipul sulfatului de magneziu cristale MgSO₄.7H₂O cu aplicatii in tratarea apelor, in industria textila, in industria chimica si in siderurgie, si a unei silicei amorse reactive chimic, cu particule sferice de granulatie si porozitate controlata si cu suprafete specifice ridicate cuprinse in domeniul 150 - 250m²/g, ce constau in solubilizarea in pana la sase etape intr-o reactie puternic exoterma cu efervescenta, a silicatului natural in mediu apesar concentrat in acid sulfuric, urmata de mai multe etape de separare prin centrifugare repeatate a materialului solid si a cristalelor de sulfat de magneziu ca in patent ES 2025338, publicat si ca EP 889055729 si patent MX PAO2011706A, in care pentru a desface structura moleculara a silicatului se foloseste o solutie concentrata de acid sulfuric pentru a obtine o solutie concentrata cu continut de magneziu, nichel, mangan, si pamanturi rare, si materialele de tip feldspat ce insotesc serpentina se transforma intr-o argila bentonistica, si in care pentru separarea materialului solid se utilizeaza decantare DOR pentru sedimentare un timp de 12 pana la 48 ore a suspensiei care se filtreaza apoi prin centrifugare in operatii repeatate, iar la final reziduul de silice se usuca la 250°C , precipitare in mediu acid de acid clorhidric 6N dupa solubilizarea silicatului natural de tip olivina, serpentinit sau talc pretratate in prealabil, si solubilizate in contracurent intr-un reactor din otel prevazut cu agitare (300 – 500 rpm), ca in patent PI 9407389A, si patent SUA 5780005, in care reziduul de silice se separa si se spala in operatii succesive prin centrifugare pana la pH 6, dupa care reziduul se usuca la 110°C.

Conform acestor procedee pentru obtinerea produselor cu valoare economica rezultate prin valorificarea silicatilor naturali cu continut de magneziu calculat ca oxid de peste 30% si dioxid de siliciu de peste 40% sunt necesare un numar mare de etape de procesare, aplicate in mod repetat, in principal cauzate de reactiile puternic exoterme, care au loc cu efervescenta, de asemenei este necesar un timp indelungat de pana la 12-48 ore pentru separarea reziduului de silice, care se separa si se spala in etape repetitive prin centrifugare, sau se obtine un reziduu de tip bentonitic pentru care nu sunt precizate posibile domenii de aplicare si utilizare.

Procedeele prezентate mai sus prezinta urmatoarele dezavantaje: costul materiilor prime, necesitatea unui numar ridicat de etape de procesare, consumuri energetice mari, volum mare de ape uzate, probleme deosebite de sinteza si densificare a produselor solide rezultate.

Procedeul conform inventiei elimina dezavantajele enumerate prin aceea ca pentru valorificarea eficienta a silicatului natural de tipul serpentinitei sub forma de produse cu valoare

economica comerciala se utilizeaza o materie prima ieftina, constand dintr-o roca reziduu rezultata la exploatarea si separarea azbestului crisotilic, cu un continut relativ redus de faze minerale cu continut de magneziu: antigorite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ de circa 70%, pyroaurite $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16.4}(H_2O)$ circa 15%, talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 5-10% si chlorite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ sub 5%, determinate prin analiza de difractie de raze X si prin analiza de microscopie optica, sunt necesare consumuri energetice reduse, rezulta un volum redus de ape de proces, procesele au loc la presiune atmosferica in vase de reactie cu constructie obisnuita si temperaturi sub $100^{\circ}C$, care permit valorificarea completa a serpentinei sub forma de produse si subproduse cu valoare economica certa destinate aplicatiilor industriale.

Procedeul de prelucrare a serpentinei conform inventiei, consta intr-o prima faza de solubilizare la un raport de masa solid:lichid 3,5-4,5 :1 in intr-o singura treapta a serpentinei cu o granulatie sub 63 microni in mediu apas, la temperaturi scazute (cuprinse in domeniul $95-105^{\circ}C$) si presiune atmosferica, in circuit inchis cu recircularea apelor de proces rezultate la spalarea reziduului cu continut de dioxid de siliciu, folosind solutii acide cu concentratie in domeniul (3-6M), de acid azotic sau acid clorhidric, pentru ruperea legaturilor Si-Mg din minerale, si trecerea in solutie a elementelor solubile majoritare si a celor sub forma de impuritati din componenta silicatului natural (serpentinit) folosit ca materie prima, urmata de o adoua faza in care pentru separarea fazelor lichida si solida prin operatii specifice de filtrare sub vid se diluaza suspensia obtinuta la solubilizare cu pana 1/3 % de volum apa distilata calculata in raport cu cantitatea de suspensie obtinuta la solubilizare, dupa care turta de reziduu solid obtinut se supune unei a treia faze de proces in care turta de reziduu solid se spala direct pe filtru cu apa fierbinete a reziduului insolubil cu continut de dioxid de silice in cel putin doua trepte de spalare, urmata de o a cincea etapa de uscare prin tratament termic in atmosfera obisnuita la $80^{\circ}C$ timp de 2h, pentru indepartarea continutului de umiditate din reziduu, cand se obtine o pulbere solida cu concentratie de peste 60% silice in general amorfa. Prima apa de spalare a reziduului de silice, conform inventiei se recircula in procent volumic de $\frac{1}{2}$ la prima etapa de solubilizare contribuind astfel la reducerea cantitatii de acid concentrat utilizat cu pana la 5-10% fata de cazul in care nu se recircula aceasta apa de proces, si celalalta cantitate de $\frac{1}{2}$ din prima apa de spalare a reziduului se recircula la prima treapta de spalare a turlei rezultata la separarea fazelor lichida si solida dupa solubilizare. Cea de a doua apa de spala a reziduului de silice, conform inventiei se recircula in proces in cantitate $\frac{1}{2}$ exprimata in % de volum la diluarea solutiei muma concentrate rezultate la solubilizare si in restul de $\frac{1}{2}$ se recircula la prima etapa de spalare a turlei de reziduu separata prin filtrare sub vid. Astfel, conform inventiei se recircula in proces in totalitate apele de proces acide care nu mai necesita neutralizare si se reduce semnificativ cu pana la 50% consumul de ape de proces. Faza lichida obtinuta dupa diluarea solutiei muma concentrate este valorificata conform inventiei printr-o prima etapa de oxidare cu azotit de sodiu si barbotare cu aer a ionilor de fier din solutie la Fe^{3+} urmata de alte doua doua etape successive de separare a compusilor cu fier si magneziu din solutia concentrata (muma) prin precipitare cu solutii alcaline de hidroxid de sodiu 1-2 M, amoniu 20-25% si/sau carbonat de sodiu la saturatie, o a treia etapa de separare prin filtrare sub vid a fazelor solide precipitate, urmate de spalarea precipitatelor si uscarea turzelor de obtinute dupa filtrare, cand se obtin pulberi cu continut de Fe_2O_3 si $Mg(OH)$ cu peste 89% brucit, care prezinta valoare economica comerciala.

Instalatia de prelucrare a serpentinei, conform inventiei, prezentata in figura 1 se compune din: 1,1' , 1" dozatoare solide (silicati, solutii), 2 balanta analitica, 3 reactor de inox rezistent la coroziune pentru tratare acida a serpentinei, 3' vas preparare solutie acida, 3" vas preparare solutie alcalina, 3''' vas preparare solutie amestec, 4, 4', dozatoare lichide (solutii A,B sau C si apa), 5-agitatoare mecanice; 6 sursa de incalzire al mediului de reactie la $95^{\circ}C$ 7 vas filtrare la vid ca filtru presa ; 8 vas colectare filtrat - apa spalare, 9 senzor temperatura, 10 electrod pH, 11 electrod de

conductivitate, 12 unitate PC cu display prelucrare date experimentale, 13 etuva electrica pentru uscarea pulberilor.

Se prezinta in continuare un exemplu de realizare a inventiei, fara a-l considera limitativ.

Exemplul 1. Intr-un vas de reactie termorezistent din sticla tip Pyrex sau similar, sau din otel inoxidabil 316, se introduc 1528 ml de solutie de acid azotic cu densitatea de 1,31 g/cm³, si 440 g serpentinit cu compozitia urmatoare: Mg 25,21%, Fe 6,13%, Si 15,2% Na 0,2%, Ca 0,63%, Cr 0,29%, H₂O 0,45% ca umiditate, si pierderi la calcinare (PC) la 1000°C 17,43%, cu granulatie sub 63 microni, sub agitare continua cu 350 rpm, dupa care suspensia se incalzeste cu ajutorul unei surse de incalzire exterioare pana la temperatura de regim de 95°C., timp de 2 ore, ctimp in care are loc reactia de solubilizare a serpentinei cu trecerea in solutie a elementelor solubile (fier si magneziu). Suspensia cu un raport initial de masa de solid:lichid de 3,5:1, dupa solubilizarea completa elementelor solubile din serpentina, se supune separarii fazelor lichide si solide prin filtrare in vid pe filtru presa la 3 atm timp de 30 minute cand se obtine un volum de faza lichid de 1180 ml concentrata cu un continut de 55 g/l Mg si 12,5 g/l Fe, 0,7 g/l aluminiu (Al) determinate analitic prin procedee clasice de analiza chimica, si o turta de reziduu umed in cantitate de 175 g, care se spala pe filtru prin recircularea apelor de spalare si apa proaspata. Turta de reziduu spalata se usuca in etuva electrica la 80°C, o durata de 2 ore cand se obtine o pulbere cu continut de dioxid de silicu de cel putin 60%, cu urmatoarea compozitie chimica: Si 35.16%, Fe 0.98%, Mg 0.67%, umiditate 13.82% si pierderi la calcinare (1000°C) 26.4%.

Solutia acida rezultata la filtrare se trateaza dupa necesitati cu o cantitate de azotit de sodiu cristalizat in curent de aer prin barbotare continua si adaugare de solutie alcalina saturata de carbonat de sodiu pana la atingerea unui pH in solutie de maxim 6.5 upH, cand are loc precipitarea compusului oxidic cu fier trivalent Fe³⁺. Aceasta se separa prin filtrare sub vid timp de 15-30 minute si spala cu apa distilata pe filtru, dupa care turta care se obtine se usuca la 105°C o durata de 2 ore si se calcineaza la 300 °C, cu urmatoarea compozitie chimica: 22.56% Fe, 22.4% Fe³⁺, 5.85% Mg, 0.14% Fe²⁺, 3.08% Na, 31.93% H₂O, 47.67% PC (1000°C).. Se obtine o pulbere de oxizi de fier trivalent care se preteaza sa fie utilizata in diverse aplicatii.

Filtratul obtinut dupa separarea fierului din solutie se supune in continuare unei operatii de separare prin precipitare la temperatura camerei (25°C) utilizand solutie de hidroxid de sodiu 1-2 M sau solutie saturata de carbonat de sodiu pana la atingerea unui nivel de pH in solutie de pana la 11-12 upH cand are loc separarea magneziului in principal sub forma de Mg(OH) brucit, peste 89% determinat prin analize de difractie de raze X, folosit in numeroase aplicatii industriale.

Solutia reziduala obtinuta in final, are compozitia chimica urmatoare Mg 0.033%, Fe 0.0024%, Na 44.46%, NO₃⁻ 4.5%, CO₃²⁻ 2.92%, si se recircula la faza de precipitare cu alcalii.

REVENDICARI:

1. Procedeu de prelucrare a serpentinei, caracterizat prin aceea ca, pentru tratarea serpentinei cu o granulatie sub 63 microni cu un continut antigorite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ de circa 70%, pyroaurite $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16.4}(H_2O)$ circa 15%, talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 5-10% si chlorite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ sub 5%, si o componitie chimica cuprinsa in domeniul : Mg 21.1- 26,9%, Fe 6,0 - 8.92%, Si 15,0 – 19.85 % Na 0,2 – 0.5 %, Ca 0,63-1.6 %, Cr 0,29- 0.35 %, H₂O 0,45- 0.5 % ca umiditate, si pierderi la calcinare (PC) la 1000°C 17,43 – 18 %, se prelucraza prin solubilizare acida cu solutie de acid azotic sau acid clorhidric de concentratie 3-6M cu recircularea apelor de proces rezultate la spalarea reziduului de silice la faza de solubilizare si in prima treapta de spalare si de la separarea prin precipitare a elementelor solubile din serpentinit, fier si magneziu, cand se obtin pulberi sub forma de compusi cu valoare economica certa.

2. Produs obtinut prin procedeul definit in revendicarea 1, sub forma de pulbere cu continut de dioxid de siliciu de cel putin 60% majoritar amorf cu componitie chimica cuprinsa intr-un domeniu cu 60-76% SiO₂, 1.7-2.5% Cr₂O₃, 1.4-1.8% Fe₂O₃ , 0.04-0.1% Na₂O, 0.1-0.25 % CaO, 1.4-2.1% Al₂O₃, 13.1-28.5% H₂O ca umiditate si 20-35% pierderi la calcinare (PC 1000°C).

3. Produs obtinut prin procedeul definit in revendicarea 1, sub forma de pulbere de oxizi cu continut de fier trivalent cu urmatoarea componitie chimica 17.5-42.8% Fe, 17.1-41.9% Fe³⁺, 2.3-5.85% Mg, 0.14-0.17% Fe²⁺, 1.28-3.5% , Na 0.31- 0.93% H₂O, 35- 47.67% PC (1000°C).

4. Produs obtinut prin procedeul definit in revendicarea 1, sub forma de pulbere cu continut de hidroxid de magneziu (brucit) peste 89% determinat prin analiza de difractie de raze X, cu componitie chimica: 30-38% Mg, 0.006-0.016 % Fe, 0.02-0.6 % Na, 37-45% pierderi la calcinare (PC 1000°C).

5. Instalatie utilizata pentru procedeul definit in revendicarea 1, prezentata ca in figura 1, compusa din : 1,1' , 1"dozatoare solide (silicati, solutii), 2 balanta analitica, 3 reactor de inox rezistent la coroziune pentru tratare acida a serpentinei, 3' vas preparare solutie acida, 3" vas preparare solutie alcalina, 3'" vas preparare solutie amestec, 4, 4', dozatoare lichide (solutii A,B sau C si apa), 5-agitatoare mecanice; 6 sursa de incalzire al mediului de reactie la 95°C 7 vas filtrare la vid ca filtru presa ; 8 vas colectare filtrat - apa spalare, 9 senzor temperatura, 10 electrod pH, 11 electrod de conductivitate, 12 unitate PC cu display prelucrare date experimentale, 13 etuva electrica pentru uscarea pulberilor.

3. DESENE EXPLICATIVE

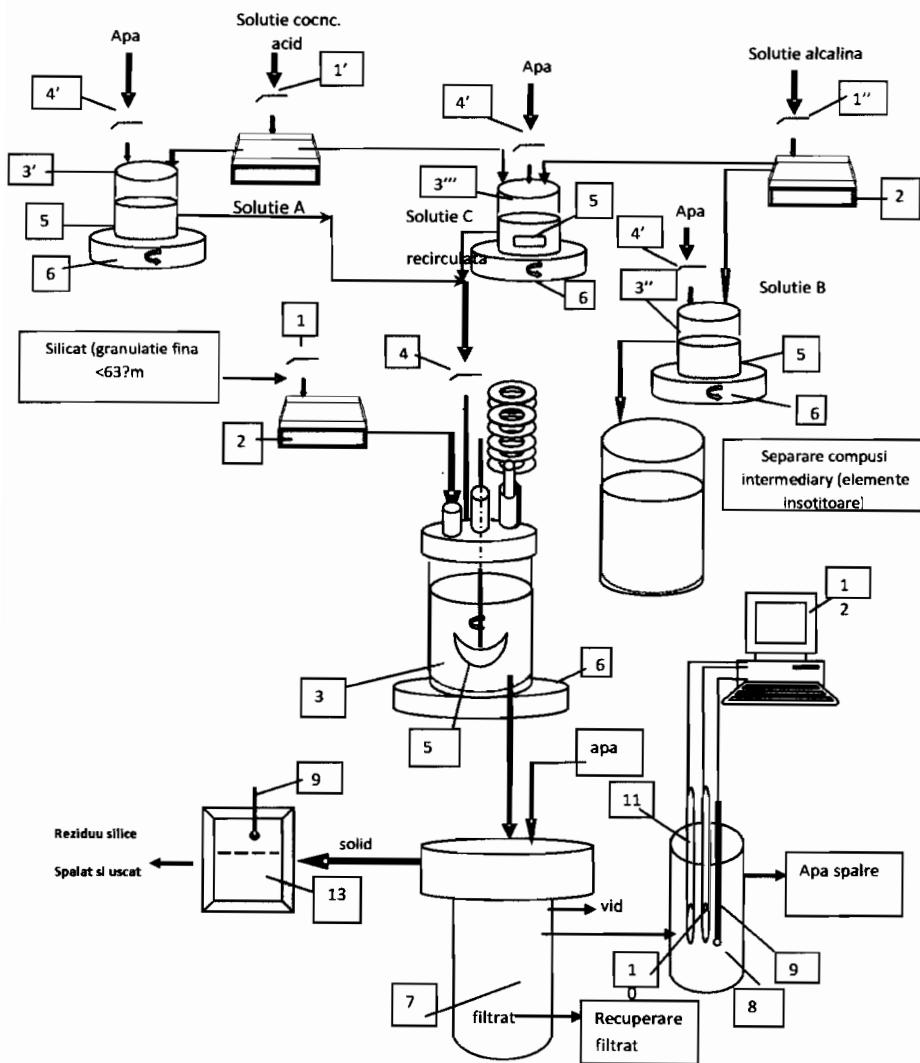


Fig. 1