



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2012 00748**

(22) Data de depozit: **23.10.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2013 BOPI nr. **7/2013**

(71) Solicitant:
• **MĂLUȘEL VIOREL- ALEXANDRU,**
STR.APULUM NR.2, BL.AC 25, SC.1, AP.5,
ALBA IULIA, AB, RO

(72) Inventatori:
• **MĂLUȘEL VIOREL- ALEXANDRU,**
STR.APULUM NR.2, BL.AC 25, SC.1, AP.5,
ALBA IULIA, AB, RO;

• **POPA IOAN-FLORENTIN,**
STR. LAVANDEI NR.2, BL.P35, SC.3, ET.2,
AP.34, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **GOLDSTEIN JACK,**
STR.ANDREI MUREȘAN NR.2, AP.2,
BAIA MARE, MM, RO;
• **OȘANU LIANA-ROZICA, BD.BUCUREȘTI,**
NR.34B, AP.19, BAIA MARE, MM, RO

(54) **TEHNOLOGIE DE DEZARSENIERE A PIRITELOR
ARSENO-AURIFERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de extragere a arseniului din piritele arseno-aurifere. Procedeu conform invenției constă din tratarea piritelor având un conținut de arsen de minimum 0,3% cu o soluție conținând sulfură de sodiu și hidroxid de sodiu, la o temperatură de 40...60°C, timp de 2...4 h, urmată de filtrarea suspensiei din care se separă pirita având un conținut de

arsen de 0,2...0,5%, iar soluția alcalină rezultată este acidulată cu acid sulfuric până la o valoare pH de 0,5...1, din care se separă sulfura de arsen având o concentrație de 98,5% și o granulație de 30...70 μm.

Revendicări: 2



2012 0738

12

2.3.10-2012

TEHNOLOGIE DE DEZARSENIERE A PIRITELOR ARSENO – AURIFERE

Invenția de față se referă la un procedeu de extragere a arseniului sub formă de trisulfură din piritele arseno – aurifere pe cale chimică , utilizând ca reactiv o soluție de sulfură și hidroxid de sodiu .

Sunt cunoscute procedee de dezarseniere a piritelor arsenioase cu conținuturi de 0,5...10% As , prin prăjire oxidantă la temperaturi de 800 – 1.100⁰C . Sulfur și arsenul trec în gaze sub formă de oxizi , iar fierul , metalele neferoase și nobile rămân în prăjit . Separarea arseniului din gaze sub formă de As₂O₃ se realizează în procesul purificării acestora , el separându-se sub forma unui nămol . Sunt experimentate și procedee de dezarseniere a piritelor arseno – aurifere prin solubilizarea arseniului în medii alcaline , la temperaturi și presiuni ridicate cu obținerea unor compuși de tipul arseniți – arseniați , cu o utilizare industrială scăzută , sau la temperaturi medii (40 – 80⁰C) și la presiune atmosferică cu obținerea pentasulfurii de arsen , produs cu utilizare limitată .

De exemplu : în brevetul RO 120980/2007 , solubilizarea arseniului dintr-o pirită cu 0,3...2,5% As , se realizează prin agitarea unei suspensii într-o soluție ce conține 30g/l Na₂CO₃ și 10g/l NaOH la un raport solid : lichid de 1 : 3 ; la o temperatură de 40...80⁰C , timp de 1...4 ore . Suspensia este filtrată . Soluția cu un conținut de arsen de 15 – 20 g/l după recirculare , este acidulată cu acid sulfuric 30% la un pH de 0,5 – 1,5 , când se separă pentasulfura de arsen cu o puritate de 97 – 98% .

Aceste procedee prezintă următoarele dezavantaje :

- Supun în primă fază concentratul piritos la operații de oxidare la temperaturi ridicate (800 – 1.100⁰C) sau la presiuni de 40 – 100 atm. în medii alcaline sau acide .
- Soluțiile sau nămolurile arsenioase obținute sunt deșeuri sau produse colaterale ce necesită prelucrări ulterioare la produse de tipul As₂O₃ sau As₂S₃ .
- Sunt tehnologii energofage .

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este realizarea unei tehnologii de dezarseniere a piritelor arseno – aurifere pe cale chimică , cu obținerea unui produs - trisulfura de arsen de o puritate de 98,5% cu o folosire largă în industrie și o pirită dezarseniată utilizabilă la valorificarea sulfurului și a metalelor neferoase și nobile .

Soluția problemei tehnice menționate constă în tratarea piritii arseno – aurifere cu un minim de 0,3% As , sub agitare , la o temperatură de 40 – 60⁰C , cu o soluție ce conține 25...50 g/l Na₂S·2H₂O și 10...20 g/l NaOH , timp de 2...4 ore , urmată de filtrarea suspensiei. Pirită separată pe filtru și spălată cu apă este produsul finit cu 0,2...0,5% As ; iar soluția alcalină este acidulată cu acid sulfuric diluat la un pH de 0,5...1 , când se separă trisulfura de arsen cristalină , care după spălare , filtrare și uscare are un conținut de 98,5% As₂S₃ .

Reacțiile care au loc în proces sunt următoarele :

1. FeS₂·As₂S₅ + Na₂S = FeS₂ + As₂S₃ · Na₂S₃
2. FeS₂·As₂S₃ + Na₂S = FeS₂ + As₂S₃ · Na₂S
3. As₂S₃ · Na₂S₃ + 2NaOH = As₂S₃ · Na₂S + 2Na₂S + H₂O + 1/2O₂
4. As₂S₃ · Na₂S + H₂SO₄ = As₂S₃ + Na₂SO₄ + H₂S
5. H₂S + 2NaOH = Na₂S + 2H₂O
6. Na₂SO₄ + Ca(OH)₂ = CaSO₄ + 2NaOH

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje :

- se realizează separarea arseniului din piritele arsenioase la un conținut remanent de minim 0,2% As ; ceea ce permite prelucrarea acestora pentru extragerea sulfurului și a metalelor neferoase și nobile prin procedee clasice .
- separă arsenul sub formă de trisulfură , produs cu o largă utilizare industrială .

- o eficiență economică ridicată .
Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1 .

Într-un reactor confecționat din oțel cu o capacitate de 10 mc , prevăzut cu un sistem de agitare mecanică și manta de încălzire , se introduc 8 mc soluție ce conține 50 kg/mc $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și 20 kg/mc NaOH .

Soluția se încălzește la 50°C și se adaugă sub agitare 5 t pirită arseno – auriferă cu 1,8% As provenită de la operația de flotare a minereului piritos (granulație maximă 0,01 m/m) Operația se continuă 2,5 ore la temperatura de 50°C . Reactorul este etanș , iar gazele și vaporii de apă formați conform reacțiilor 1 , 2 , 3 sunt reținuți într-un turn prevăzut cu o umplutură din material ceramic sau policlorură de vinil și stropit cu soluție de 20% NaOH .

După terminarea operației de dizolvare , suspensia este filtrată pe un filtru rotativ sub vid sau un filtru presă . Pirită filtrată este spălată pe filtru cu 0,5 – 0,7 mc apă și este produsul finit ce conține 0,4% As . Soluția arsenioasă filtrată (7,5 mc) este tratată într-un reactor din fontă emailată sau oțel cauciucat de 10 mc prevăzut cu agitator și sub aspirație , cu o soluție de acid sulfuric 30% la $\text{pH} = 0,7$. Gazele formate conform reacțiilor 4 și 5 sunt reținute într-un turn similar cu cel de la operația de dezarseniere . Suspensia formată din As_2S_3 de culoare galben auriu și o soluție de sulfat de sodiu , este filtrată pe un filtru rotativ , presă sau centrifugal . Produsul finit este uscat la $80 - 90^\circ\text{C}$, este măcinat , are o puritate de 98,5% As_2S_3 și o granulație de 30 – 70 μ .

Apele reziduale acide cu un conținut de 50 – 55 g/l Na_2SO_4 sunt purificate în reactoare din beton cu o suspensie de hidroxid de calciu și în final cu alumină hidratată .

Exemplul 2 .

Operațiile decurg identic ca și în cazul exemplului 1 cu diferența că materia primă este o pirită cu 0,9% As și că soluția de dezarseniere are o concentrație de 30 g/l $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și 15 g/l NaOH ; iar pirită dezarseniată are un conținut de 0,2% As .

Procedeele conform invenției permite prelucrarea piritelor arseno – aurifere cu obținerea trisulfurii de arsen , respectiv prelucrarea sa cu obținerea metalelor neferoase și nobile .



REVENDICĂRI

1. Procedu de dezarseniere a piritelor arseno – aurifere , **caracterizat prin aceea că** , solubilizează arseniul într-o soluție cu un conținut de 25 – 50 g/l $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și 10 – 20 g/l NaOH la un raport solid : lichid de 1:1.....1:2 , o temperatură de 40 – 60°C și o granulație de max. 0,01 m/m .

2. Procedu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea că** , separă arseniul din soluția obținută la solubilizare sub formă de As_2S_3 , prin acidularea soluției cu acid sulfuric la un pH de 0,5.....1,0 .