



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00481**

(22) Data de depozit: **08/07/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/06/2018** BOPI nr. **6/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2017 BOPI nr. **1/2017**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUINȚEI 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;**
• **MARA ELEONORA-LUMINIȚA, STR.HUȘI
NR.4, BL.B 35, SC.3, ET.1, AP.39,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MOISE ALEXANDRA-GEORGIANA,
STR. BIVOL I, NR. 15, SAT CĂPĂȚĂNEȘTI,
COMUNA MĂRĂCINENI, BZ, RO;**
• **GRĂDINARU IOANA-ANDREEA,
STR. CRIȘULUI NR. 30, BĂICOI, PH, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 107401 (B1); SILVIA L. F. ANDERSEN,
RUBIA G. FLORES, VIVIAN S. MADEIRA,
HUMBERTO J. JOSE AND REGINA F. P. M.
MOREIRA, "SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION OF ACICULAR IRON
OXIDE PARTICLES OBTAINED FROM
ACID MINE DRAINAGE AND THEIR
CATALYTIC PROPERTIES IN TOLUENE
OXIDATION", IND. ENG. CHEM. RES.,
VOL. 51, PP. 764-774, 2012;**
**SHAOAN CHEN, JE-HUN JANG, BRIAN A.
DEMPSEY, BRUCE E. LOGAN,
"EFFICIENT RECOVERY OF NANO-SIZED
IRON OXIDE PARTICLES FROM
SYNTHETIC ACID-MINE DRAINAGE (AMD)
WATER USING FUEL CELL
TECHNOLOGIES", VOL. 45,
PP. 303-307, 2011**

(54) **PROCEDEU DE RECUPERARE A FIERULUI DIN APELE
ACIDE DE MINĂ, SUB FORMĂ DE OXIZI DE FIER**



RO 131633 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a oxizilor de fier cu proprietăți magne-
tice (maghemită $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ și magnetită Fe_3O_4) din apele acide de mină, rezultate în exploatarea
3 miniere de metale neferoase, și sunt destinați utilizării ca absorbanți în domeniul purificării
avansate a apelor reziduale cu conținut de metale grele din industria metalurgică și minerit.

5 Este cunoscut, din brevetul **RO 107401 B1**, un procedeu de obținere a magnetitei
prin tratarea deșeurilor de fier cu azotat de amoniu în soluție apoasă clorhidrică sau sulfurică
7 la temperaturi cuprinse între 80...100°C timp de 2...6 h, urmată de răcirea soluției cu obține-
rea de magnetită.

9 De asemenea, este cunoscută, din articolul "**Synthesis and characterization of
acicular iron oxide particles obtained from acid drainage and their catalytic properties
11 in toluene oxidation**"- **Silvia L. F. Andersen, Rubla G. Flores, Vivian S. Madeira,
Humberto J. Jose and Regina F. P. M. Moreira**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, **51(2)**,
13 **pp. 767-774**, o metodă de obținere a oxizilor de fier din apele de mină producând particule
aciculare și aplicarea lor ca un catalizator pentru arderea compușilor organici volatili, respec-
15 tiv la oxidarea toluenului, rezolvând o problemă semnificativă de mediu care rezultă la oxida-
rea microbiană a piritei în prezența apei sau aerului.

17 Este cunoscută, din articolul "**Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles
from synthetic acid-mine drainage water using fuel cell technologies**", **Shaoan Cheng,
19 Je-Hun Jang, Brian A. Dempsey, Bruce E. Logan**- *Water Research*, vol. **45**, **2011**, pp.
303-307, drenarea apelor acide de mină printr-un procedeu prin care se obțin particule de
21 oxid de fier având dimensiuni adecvate pentru utilizarea ca pigmenți și alte aplicații.

23 Este cunoscut procedeu de obținere a oxizilor de fier din apele de mină, care constă
în neutralizarea cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la $\text{pH} = 3,8$ când precipită $\text{Al}(\text{OH})_3$, apoi neutralizarea cu NaOH
25 la $\text{pH} > 9$ când precipită $\text{Fe}(\text{OH})_2$ urmată de oxidarea parțială și calcinări la temperaturi de
100...700°C [**Rubia Gomes Flores, Silvia Layara Floriani Andersen, Leonardo Kenji
Komay Maia, Humberto Jorge José, Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira,
27 "Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent
or catalyst"**, *Journal of Environmental Management*, Volume **111**, 30 November 2012,
29 **pp. 53-60**; **Silvia Layara Floriani Andersen, Beatriz Pamato Cardoso, Priscila dos Reis
Martins Barbosa, Vivian Stumpf Madeira, Rubia Gomes Flores, Humberto Jorge Jose,
31 Regina de F. P. M. Moreira**, "Preparation and Characterization of Catalysts Produced
from AMD and Their Catalytic Behaviour during Toluene Oxidation", *International
33 Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering- ICBBE*, pp. 1-4, 2011;
**Andersen, S. L. F., Flores R. G., Madeira V. S., Jose H. J., Moreira, R. F. P. M.,
35 "Synthesis and characterization of iron oxides nanoparticles obtained from acid mine
drainage treatment and their catalytic properties to toluene oxidation"**, *Industrial and
37 Engineering Chemistry Research* **51(2)**, 767-774].

39 Procedeu prezintă dezavantajul că nu poate fi aplicat în cazul apelor acide cu con-
ținut de cupru și fier trivalent.

41 De asemenea, este cunoscut procedeu de obținere a oxizilor de fier din apele de
mină cu concentrații de Fe^{2+} între 50...1000 mg/l prin depunere electrochimică la o densitate
43 de curent de 0,04...0,12 mA/cm^2 și $\text{pH} = 4...7,5$ [**Cheng S., Jang J. H., Dempsey B. A.,
Logan B. E.**, "Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-
45 mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies", *Water Research*-Volume **45**,
Issue 1, January 2011, pp. 303-307].

Procedeu prezintă dezavantajul de a necesita o instalație costisitoare.

RO 131633 B1

Se mai cunosc procedeele de obținere a oxizilor de fier Fe_3O_4 și $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, care constau în:	1
- coprecipitarea din soluții clorhidrice sau sulfurice (amestec de ioni Fe^{3+} și Fe^{2+} la un raport molar 2:1, de exemplu FeCl_3 și FeCl_2 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ și FeSO_4) prin neutralizare cu soluții concentrate bazice (NH_4OH , NaOH , KOH) la temperatura camerei sau la temperaturi ridicate de 70...100°C [Imtiaz A. and Rafique U. (2011), "Synthesis of Metal Oxides and its Application as Adsorbent for the Treatment of Wastewater Effluents", International Journal of Chemical and Environmental Engineering, 2(6),3 99/405]; B. E. Morgan, R. E. Loewenthal and O. Lahav, "Fundamental study of a one-step ambient temperature ferrite process for treatment of acid mine drainage waters", ISSN 0378-4738; Water SA Vol. 27 No. 2 April 2001; Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno, "Synthesis of magnetite nanoparticles and exploring of application in the removal of ions Pt^{2+} and Au^{3+} from aqueous solutions", European Chemical Bulletin, Vol. 2, No.7 (2013)];	3 5 7 9 11 13
- tratarea deșeurilor de fier cu soluții concentrate de HCl și H_2SO_4 , reducerea ionilor de fier cu sulfid de sodiu, urmată de precipitarea cu NH_4OH [Masunme Afshar, Gholamreza Karimi, Ezatollah Mozaffari, "Introducing a recycling method for iron oxide nanoadsorbent from mine waste and its application in wastewater treatment", Journal of Middle East Applied Science and Technology, Issue 17, June 2014, pp. 627-632];	15 17
- tratarea hidrotermală a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ în soluție apoasă, în atmosferă de azot, în prezența unui reducător (hidrazină) la temperaturi ridicate 160...200°C, timp de 1...2 h [Diamandescu Constantin Lucian, Tarabasanu-Mihaila Doina Ecaterina, Barb Danila, Popa Mihai, "Procedeu de obținere a magnetitei ultrafine", RO 111444 B]	19 21
- solubilizarea la temperaturi ridicate sub agitare a clorurii de fier în amestec cu uree, răcirea la temperatura ambiantă când are loc precipitarea și calcinarea la temperaturi de peste 650°C [Zuolian Cheng, Annie Lai Kuan Tan, Yong Tao, Dan Shan, Kok Eng Ting, Xi Jiang Yin, "Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater", Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy, Volume 2012, Article ID 608298, 5 pages, doi: 10.1155/2012/608298].	23 25 27 29
Procedeele menționate prezintă unele inconveniente, cum ar fi:	
- utilizarea reactivilor chimici puri, relativ scumpi;	31
- consumuri mari de energie la procesele de calcinare;	
- necesită utilaje construite din materiale rezistente la acțiunea corozivă a unor agenți chimici, cum ar fi acidul clorhidric.	33
Procedeu de obținere a oxizilor de fier cu proprietăți magnetice ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ și Fe_3O_4) din apele de mină are următoarele avantaje:	35
- apele de mină sunt o sursă inepuizabilă ca materie primă;	37
- poate fi aplicat la orice tip de apă acidă de mină care conține ioni de Fe (Fe^{2+} și Fe^{3+}), Cu, Al, Zn, Mg, SO_4^{2-} ;	39
- este economic pentru că utilizează reactivi chimici uzuali, cum ar fi CaCO_3 , NaOH sau KOH și pulbere (șpan) de fier.	41
- oxizii de fier $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ și Fe_3O_4 obținuți cu granulație nanometrică pot fi utilizați ca adsorbanți la purificarea avansată a apelor acide de mină sau a apelor reziduale cu conținut de metale grele din industria metalurgică;	43
- permite extracția selectivă a cuprului și aluminiului din apele de mină sub formă de produse cu valoare economică ridicată.	45

RO 131633 B1

1 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu care
să permită valorificarea oxizilor de fier cu proprietăți magnetice din apele acide de mină, utili-
zați ca adsorbanți pentru purificări de ape reziduale cu conținut de metale grele, cu generare
de produse intermediare, valorificabile.

5 Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea
că se îndepărtează cuprul din apa de mină prin cementarea cu pulbere de fier adăugată în
exces la $pH = 1...2$, la temperatura de minimum $30^{\circ}C$, timp de $1...10$ h; apoi precipitarea
hidrolitică a aluminiului din soluția limpede cu carbonat de calciu la $pH = 5...5,5$, temperatura
de minimum $30^{\circ}C$, timp de 2 h, urmată de oxidarea Fe^{2+} din soluția limpede la Fe^{3+} la un
raport molar de $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,5...0,65$, prin adăugarea de apă oxigenată (perhidrol), la tempe-
ratura de minimum $50^{\circ}C$, pH -ul soluției mai mic de 2, timp de $2...4$ h. Soluția limpede este
tratată în continuare cu soluții alcaline (KOH, NaCl, NH_4OH), temperatura minimum $30^{\circ}C$,
timp de $1...4$ h, la $pH = 9...9,5$ când are loc precipitarea fierului sub formă de oxizi; uscarea
acestora în câmp de microunde la temperatura de $95...110^{\circ}C$, timp de 20 min cu obținerea
unui amestec de oxizi γFe_2O_3 și Fe_3O_4 cu proprietăți magnetice.

15 Invenția este prezentată cu referire la figură, care reprezintă fluxul tehnologic al
procedului.

17 Procedeu de obținere a oxizilor de fier cu proprietăți magnetice (maghemită γFe_2O_3
și magnetită Fe_3O_4) din apele acide de mină rezultate în urma exploatărilor miniere de metale
neferoase conform invenției cuprinde următoarele faze:

21 1. Cementarea cuprului din soluție cu pulbere de fier, cu obținerea unui cement bogat
în cupru.

23 2. Precipitarea aluminiului; soluția limpede de la operația 1 este tratată cu carbonat
de calciu sau hidroxid de potasiu când are loc precipitarea hidrolitică a aluminiului (hidroxid
de aluminiu impurificat cu gips), obținându-se o soluție cu conținut de Fe^{2+} .

25 3. Oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} ; soluția limpede de la operația 2 este acidulată și apoi tratată
27 cu perhidrol (apă oxigenată H_2O_2), când are loc oxidarea parțială (la un raport bine stabilit)
a Fe^{2+} la Fe^{3+} .

29 4. Precipitarea fierului; soluția de la operația 3 este tratată cu soluție alcalină (KOH,
NaCl, NH_4OH) când are loc precipitarea fierului sub formă de oxizi.

31 5. Uscarea precipitatului; oxizii de fier de la operația 4 sunt uscați în câmp de micro-
unde când se obțin oxizii de fier cu proprietăți magnetice (maghemită γFe_2O_3 și magnetită
33 Fe_3O_4).

Din proces rezultă subproduse valorificabile, cum ar fi cement de cupru (operația 1)
și precipitat de aluminiu (operația 2). Oxizii de fier cu proprietăți magnetice utilizați ca adsor-
banți la precipitarea avansată a apelor reziduale cu conținut de metale grele din industria de
metale neferoase (metalurgie, minerit).

37 Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției conform fluxului tehnologic
39 prezentat în figură.

Figura, flux tehnologic - procedeu de obținere a oxizilor de fier din apele acide de
mină utilizați ca adsorbanți la purificări de ape reziduale din industria metalurgică.

Exemplul 1

43 2000 ml apă acidă de mină cu $pH = 2,34$, care conține 0,46 g/l Cu; 2,68 g/l Al; 2,48 g/l
 Fe^{2+} ; 0,58 g/l Fe^{3+} și 1,06 g/l Mg, se amestecă sub agitare cu 7 ml H_2SO_4 conc. și 12 g Fe
45 pulbere la temperatura de $30^{\circ}C$, timp de 3 h, după care amestecul se filtrează, rezultând
2000 ml soluție cu $pH = 2,5$ și 4,4 g cement de cupru. Soluția limpede care conține Al, Fe,
47 și Mg se tratează sub agitare cu 360 ml suspensie $CaCO_3$ 10%, la temperatura de $30^{\circ}C$, timp
de 1 h la $pH = 5$. După filtrare rezultă circa 74 g precipitat de aluminiu și 2300 ml soluție cu

RO 131633 B1

circa 5,57 g/l Fe. În continuare, soluția este acidulată cu 20 ml H_2SO_4 conc. și amestecată sub agitare cu 40 ml perhidrol, cu insuflare de aer la temperatura de 75°C timp de 3 h, când are loc oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} la un raport molar de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,5$. Soluția este în continuare amestecată sub agitare cu soluție alcalină 5M KOH, la temperatură de 30°C timp de 1 h până la $\text{pH} = 9,5$ când precipită fierul sub formă de oxizi. După filtrare, precipitatul se usucă în câmp de microunde la temperatura de 95°C , timp de 20 min, rezultând circa 15 g de pulbere fină neagră de oxizi de fier (65% $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, 35% Fe_3O_4) cu proprietăți magnetice.

Exemplul 2

2000 ml apă acidă de mină se amestecă sub agitare cu 7 ml H_2SO_4 conc. și 10 g Fe pulbere la temperatura de 30°C timp de 1 h și sedimentare 10 h, după care amestecul se filtrează rezultând 3,8 g cement de cupru.

Soluția limpede cu $\text{pH} = 1,73$ se tratează sub agitare cu 120 ml soluție de 5 M KOH, la temperatura de 30°C , timp de 14 h, la $\text{pH} = 5$. După filtrare, soluția limpede cu cca 4,28 g/l Fe^{2+} este acidulată cu H_2SO_4 conc. și amestecată cu 40 ml perhidrol cu insuflare de aer, la temperatura de 75°C , timp de 3 h. Soluția oxidată este în continuare amestecată sub agitare cu soluția amoniacală 5M până la $\text{pH} = 9$, la temperatura de 30°C , timp de 1 h. După filtrare, precipitatul se usucă în câmp de microunde, la temperatura de 95°C , timp de 1 h, rezultând circa 11 g pulbere fină de oxizi de fier magnetici cu granulație sub 24 nm.

RO 131633 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de recuperare a fierului sub formă de oxizi de fier cu proprietăți magnetice, din apele acide de mină rezultate la exploatările miniere de metale neferoase, prin oxidarea

5

Fe^{2+} la Fe^{3+} urmată de tratare alcalină, **caracterizat prin aceea că** se îndepărtează cuprul

7

din apa de mină prin cementarea cu pulbere de fier sau șpan adăugat în exces, la un pH în intervalul 1...2, la o temperatură de 30...60°C, timp de 1...10 h, apoi se precipită hidrolitic

9

aluminiu din soluția limpede cu agenți alcalini selectați dintre $CaCO_3$, NaOH, NH_4OH , la un pH în intervalul 5...5,5, la o temperatură minimă de 30°C, timp de 1...3 h, urmată de oxidarea

11

Fe^{2+} din soluția limpede la Fe^{3+} , până la atingerea unui raport molar de Fe^{3+}/Fe^{2+} de 0,5...0,65 prin adăugare de oxidanți selectați dintre H_2O_2 , $NaNO_3$, Fe^{6+} , O_2 , O_3 , aer, la o temperatură

13

de 50...125°C, pH-ul soluției 1...2, un timp de 2...4 h, și tratarea în continuare a acesteia cu soluții alcaline 3...5 M, selectată dintre soluțiile de $Ca(OH)_2$, NaOH, NH_4OH la o temperatură

15

minimă de 30°C, timp de 1...4 h, la un pH de 9...9,5, cu obținerea unui precipitat fin negru cu dimensiuni nanometrice de oxizi de fier, care se usucă în câmp de microunde la temperatura de 90...105°C, timp de 20 min.

(51) Int.Cl.

C01G 49/02 (2006.01);

C01G 49/06 (2006.01);

C01G 49/08 (2006.01)

