



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00481

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

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

(71) Solicitant:
• 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;

• 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,
COMUNA MĂRĂCINENI, BZ, RO;
• GRĂDINARU IOANA-ANDREEA,
STR. CRIȘULUI NR. 30, BĂICOI, PH, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A OXIZILOR DE FIER CU
PROPRIETĂȚI MAGNETICE, DIN APELE ACIDE DE MINĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a oxizilor de fier cu proprietăți magnetice, din apele acide de mină, utilizați ca adsorbant în domeniul epurării apelor reziduale cu conținut de metale grele. Procedeu conform invenției constă în separarea selectivă a cuprului, prin cementare cu pulbere de fier, și a aluminiului prin precipitare hidrolitică la $pH=5...5,5$, oxidarea parțială a Fe^{2+} la Fe^{3+} , din soluția limpede, și precipitarea

hidrolitică a fierului la $pH=9...9,5$, sub formă de oxizi, precipitatul fiind uscat în câmp de microunde, din care rezultă oxizi de fier cu granulația de 24 nm, cu proprietăți magnetice.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Procedeu de obținere a oxizilor de fier cu proprietăți magnetice din apele acide de mină

Autori: Velea Teodor, Moise Alexandra-Georgiana, Mara Luminița, Grădinaru Andreea

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

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 la $\text{pH}>9$ când precipită $\text{Fe}(\text{OH})_2$ urmată de oxidarea parțială și calcinări la temperaturi de $100-700^\circ\text{C}$ [1,2,3].

Procedeu prezintă dezavantajul că nu poate fi aplicat în cazul apelor acide cu conținut de cupru și fier trivalent.

De asemenea este cunoscut procedeu de obținere a oxizilor de fier din apele de mină cu concentrații de Fe^{2+} între $50-1000 \text{ mg/l}$ prin depunere electrochimică la o densitate de curent de $0,04-0,12 \text{ mA/cm}^2$ și $\text{pH}= 4-7,5$ [4].

Procedeu prezintă dezavantajul de a necesita o instalație costisitoare.

Se mai cunosc procedeele de obținere a oxizilor de fier Fe_3O_4 și $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ care constă în:

- 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 $70-100^\circ\text{C}$ [5,6,7];
- tratarea deșeurilor de fier cu azotat de amoniu în soluție apoasă clorhidrică sau sulfurică la temperaturi cuprinse între $80-100^\circ\text{C}$ timp de 2-6 h, urmată de răcirea soluției cu obținerea de magnetită [8,9];
- 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 [10];

-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 [11];

-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 [12].

Procedeele menționate prezintă unele inconveniente cum ar fi:

-utilizarea reactivilor chimici puri, relativ scumpi;

-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.

Obiectivul invenției este acela de a promova un 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 care să asigure următoarele deziderente:

-apele de mină sursă inepuizabilă ca materie primă;

-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-} .

-este economic pentru că utilizează reactivi chimici uzuali cum ar fi CaCO_3 , NaOH sau KOH și pulbere (șpan) de fier.

-oxizii de fier $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ și Fe_3O_4 obținuți cu granulație nanometrică pot fi utilizați ca adsorbenți la purificarea avansată a apelor acide de mină sau a apelor reziduale cu conținut de metale grele din industria metalurgică;

-permite extracția selectivă a cuprului și aluminiului din apele de mină sub formă de produse cu valoare economică ridicată.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu (flux tehnologic) care să permită obținerea oxizilor de fier cu proprietăți magnetice din apele acide de mină utilizați ca adsorbenți pentru purificări de ape reziduale cu conținut de metale grele, cu generare de produse intermediare (cement de cupru, hidroxid de aluminiu), valorificabile.

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 $\text{pH}=1-2$, la temperatura de min. 30 °C, timp de 1-10 h; apoi precipitarea hidrolitică a aluminiului din soluția limpede cu carbonat de calciu la $\text{pH}=5-5,5$, temperatura de min. 30 °C, timp de 2 h, urmat de oxidarea Fe^{2+} din soluția limpede la Fe^{3+} la un raport molar de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=0,5-0,65$, prin

adaugarea de apă oxigenată (perhidrol), la temperatura min. 50°C, pH-ul soluției mai mic de 2, timp de 2-4 h. Soluția limpede este tratată în continuare cu soluții alcaline (KOH, NaCl, NH₄OH), temperatura min. 30°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°C, timp de 20 min cu obținerea unui amestec de oxizi $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ și Fe_3O_4 cu proprietăți magnetice.

Invenția este prezentată cu referire la fig. nr. 1 care reprezintă fluxul tehnologic al procedurii.

Procedura de obținere a oxizilor de fier cu proprietăți magnetice (maghemită $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ și magnetită Fe_3O_4) din apele acide de mină rezultate în urma exploatărilor miniere de metale neferoase conform invenției cuprinde următoarele faze:

1. Cementarea cuprului din soluție cu pulbere de fier, cu obținerea unui cement bogat în cupru.
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+} .
3. Oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} ; soluția limpede de la operația 2. este acidulată și apoi tratată cu perhidrol (apă oxigenată H_2O_2), când are loc oxidarea parțială (la un raport bine stabilit) a Fe^{2+} la Fe^{3+} .
4. Precipitarea fierului; soluția de la operația 3. este tratată cu soluție alcalină (KOH, NaCl, NH₄OH) când are loc precipitarea fierului sub formă de oxizi.
5. Uscarea precipitatului; oxizii de fier de la operația 4. sunt uscați în câmp de microunde când se obțin oxizii de fier cu proprietăți magnetice (maghemită $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ și magnetită 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 adsorbenți la precipitarea avansată a apelor reziduale cu conținut de metale grele din industria de metale neferoase (metalurgie, minerit).

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției conform fluxului tehnologic prezentat în fig. nr. 1.



Exemplu 1.

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 Fe²⁺; 0,58 g/l Fe³⁺ și 1,06 g/l Mg. Se amestecă sub agitare cu 7 ml H₂SO_{4 conc.} și 12 g Fe pulbere la temperatura de 30 °C, timp de 3 h, după care amestecul se filtrează rezultând 2000 ml soluție cu pH=2,5 și 4,4g cement de cupru. Soluția limpede care conține Al, Fe, și Mg se tratează sub agitare cu 360 ml suspensie CaCO₃ 10%, la temperatura de 30°C, timp de 1 h la pH=5. După filtrare rezultă circa 74 g precipitat de aluminiu și 2300 ml soluția cu circa 5,57 g/l Fe²⁺. În continuare, soluția este acidulată cu 20 ml H₂SO_{4 conc.} și amestecată sub agitare cu 40 ml perhidrol, cu insuflare de aer la temperatura de 75 °C timp de 3h, când are loc oxidarea Fe²⁺ la Fe³⁺ la un raport molar de Fe³⁺/Fe²⁺=0,5. Soluția în continuare este amestecată sub agitare cu soluție alcalină 5M KOH, la temperatură de 30 °C timp de 1h până la 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% γFe₂O₃, 35% Fe₃O₄) cu proprietăți magnetice.

Exemplul 2.

2000 ml apă acidă de mină se amestecă sub agitare cu 7 ml H₂SO_{4 conc.} și 10g Fe pulbere la temperatura de 30 °C timp de 1h și sedimentare 10h; după care amestecul se filtrează rezultând 3,8 g cement de cupru.

Soluția limpede cu pH=1,73 se tratează sub agitare cu 120 ml soluție de 5 M KOH; la temperatura de 30 °C, timp de 1h la pH=5. După filtrare soluția limpede cu cca 4,28 g/l Fe²⁺ este acidulată cu H₂SO_{4 conc.} și amestecată cu 40 ml perhidrol cu insuflare de aer, la temperatura de 75°C timp de 3h. Soluția oxidată în continuare este amestecată sub agitare cu soluția amoniacală 5M până la pH=9, la temperatura de 30°C, timp de 1h. După filtrare precipitatul se usucă în câmp de microunde, la temperatura de 95°C, timp de 1h, rezultând cca. 11g pulbere fină de oxizi de fier magnetici cu granulație sub 24 nm.

REVENDICARE

Procedeu de obținere a oxizilor de fier cu proprietăți magnetice (maghemită $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ și magnetită Fe_3O_4) din apele acide de mină rezultate la exploatarea miniere de metale neferoase și care constă în îndepărtarea cuprului prin cementare cu pulbere de fier sau șpan de fier adăugat în exces la $\text{pH}=1-2$ la temperatura de $30-60\text{ }^\circ\text{C}$, timp de $1-10\text{h}$, apoi precipitarea hidrolitică a aluminiului din soluția limpede cu agenți alcalini (CaCO_3 , KOH , NaOH , NH_4OH), la $\text{pH}=5-5,5$, la temperatura min. de $30\text{ }^\circ\text{C}$, timp de $1-3\text{h}$, urmată de oxidarea Fe^{2+} din soluția limpede la Fe^{3+} la un raport molar de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=0,5-0,65$ prin adăugare de oxidanți (H_2O_2 , NaNO_2 , Fe^{6+} , O_2 , O_3 , aer) la temperatura $50-125\text{ }^\circ\text{C}$, pH -ul soluției $1-2$, timp de $2-4\text{h}$ și tratarea în continuare a acesteia cu soluții alcaline $3-5\text{M}$ (CaOH , NaOH , NH_4OH) la temperatura min. $30\text{ }^\circ\text{C}$ timp de $1-4\text{h}$ la un $\text{pH}=9-9,5$ cu obținerea unui precipitat fin negru cu dimensiuni nanometrice de oxizi de fier care se usucă în câmp de microunde la temperatura $90-105\text{ }^\circ\text{C}$, timp de min. 20 min .



Figura 1- 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.

