



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00697**

(22) Data de depozit: **31/10/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/10/2020** BOPI nr. **10/2020**

(71) Solicitant:  
• **COSFEL ACTUAL S.R.L.**,  
CALEA GRIVIȚEI NT. 95-97, MANSARDA,  
CAMERA M4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR**,  
BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,  
RO

(72) Inventatori:  
• **COSMULESCU SUSANA FELICIA**,  
STR. SERBOTA NR. 1, BL. V19, SC. 1,  
AP. 159, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **DRAGOESCU MARIUS FLORIN**,  
STR. STICLARI NR. 23B,  
BOLDEȘTI-SCĂENI, PH, RO;  
• **DUMITRESCU DANIELA VIOLETA**,  
STR. ANTON COLORIAN NR. 1, BL. 9A,  
SC. 2, ET. 4, AP. 38, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• **BURADA MARIAN**, STR.STRAJA, NR.3,  
BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO

## (54) PROCEDEU DE RECUPERARE NECONVENȚIONALĂ A NEFEROASELOR DIN ZGURI

(57) Rezumat:

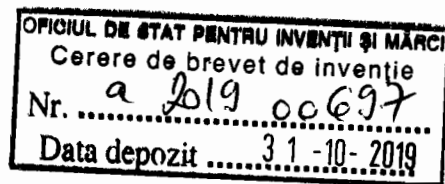
Invenția se referă la un procedeu de recuperare a metalelor neferoase din zguri utilizând încălzirea directă cu microunde în domeniul de frecvențe de 2000...3000 MHz și densitatea de putere aplicată în microunde de 15...3500 W/kg, de preferință între 50...1500 W/kg, în prezența unor agenți reducători. Procedeu conform invenției constă în mărunțirea zgurilor la dimensiuni cuprinse între 1 μm și 30 mm, de preferință între 20...30 μm, corelată cu adâncimea de pătrundere a microundelor care depinde de fondul de metale prezente în zgură și de compoziția acesteia, procedeu utilizând un cuptor cu microunde în care se amplasează un creuzet realizat din ceramică refractară transparentă la microunde, rezistentă la șocuri termice, rezistentă la atacul coroziv al topiturii metalice cu sau

fără prezența agenților reducători, de preferință din magnezită, creuzetul realizat din material refractar transparent la microunde este amplasat pe un suport ceramic susceptibil la microunde, de preferință din carbură de siliciu, cu grosimea și perioada de rotire controlate, care să asigure aport suplimentar de căldură pe tot parcursul procesului pentru a accelera topirea metalelor din zgură, precum și generarea unei agitări centrifugale a masei supuse procesului de topire, viteza de rotație fiind cuprinsă între 0...10 rpm, de preferință între 0...5 rpm, în vederea omogenizării câmpului de microunde în masa creuzetului și în masa de lucru.

Revendicări: 5

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





## PROCEDEU DE RECUPERARE NECONVENTIONALĂ A NEFEROASELOR DIN ZGURI

**Titular:** SC COSFEL ACTUAL S.R.L., CALEA GRIVITEI, NR. 95 - 97, MANSARDA, CAM. M4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

### Inventatori:

- COSMULESCU SUSANA FELICIA, STR. SERBOTA NR.1, BL. V9, SC.1, AP.159, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO
- DRĂGOESCU MARIUS FLORIN, STR. STICLARI NR. 23B, BOLDESTI – SCAENI, PRAHOVA, ROMANIA
- DUMITRESCU VIOLETA DANIELA, STR. ANTON COLORIAN, NR. 1, BLOC 9A, SC. 2, ET. 4, AP. 38, SECTOR 4, BUCUREȘTI
- BURADA MARIAN, STR. STRAJA, NR. 3, BLOC 62BIS, SC.2, ET. 3, AP. 26, SECTOR 4, BUCUREȘTI

Invenția se referă la un procedeu de recuperare a neferoaselor din zguri utilizând încălzirea cu microunde.

Este cunoscut faptul că, zgurile sunt subproduse specifice proceselor metalurgice sau proceselor de incinerare. În funcție de origini și caracteristici, zgura principală poate fi clasificată în trei categorii, și anume zgură feroasă, zgură neferoasă și zgură de incinerare. Zgurile conțin de obicei o cantitate valoroasă de metale. Zgura este un amestec de oxizi metalici și oxizi de siliciu, dar poate conține de asemenea sulfuri metalice și metale în forma elementară.

Zgurile reprezintă o resursă secundară de metale, fiind utilizate drept resurse materiale în multe domenii. În plus, pentru unele aplicații, zgurile au proprietăți comparabile sau chiar mai bune decât materialele lor competitive. A treia caracteristică este că unele zgură conțin o cantitate notabilă de metale nocive sau grele. Eliberarea acestor metale poate cauza probleme de mediu.

Metoda convențională pentru eliminarea zgurilor este depozitarea în halde. Depozitele din ce în ce mai mari de zgură nu numai că ocupă suprafețe notabile de teren, dar și risipesc resurse și pot avea un impact asupra mediului din cauza poluării apei. Prin urmare, este de dorit să se recupereze și să se utilizeze metalele din zguri.

În ultimele decenii au fost efectuate studii ample privind recuperarea metalelor din zguri neferoase. Majoritatea studiilor s-au referit la recuperarea metalelor din zgura de cupru. Recent, a

fost acordată atenție și tratării zgurilor ce conțin săruri ale metalelor, datorită generării în creștere rapide precum și a efectului său grav asupra mediului. Spre deosebire de zgurile de fier și oțel, depozitarea zgurilor neferoase poate cauza probleme de mediu, deoarece acestea conțin de obicei o cantitate notabilă de metale grele sau chiar elemente toxice cu o solubilitate relativ ridicată. Dezvoltarea unor noi metode și tehnologii a favorizat reciclarea sărurilor și a deeurilor de aluminiu din zgura cu săruri și de a transforma această zgură toxică în materiale utile.

Dintre toate tipurile de zgura, zgura de cupru a fost supusă celor mai ample lucrări de cercetare, având și o lungă istorie de peste 100 de ani. Sunt cunoscute lucrările de recuperare a Cu, Ni și Co din zgura de cupru. În general, principalele componente ale zgurilor de cupru sunt Fe și SiO<sub>2</sub> cu o pondere masică de 25-50% pentru fiecare component principal. Aproape toate zgurile de cupru conțin o cantitate de Cu (0,5-3,7%) comparabilă sau chiar mai mare față de minereurile de cupru. În funcție de origini, unele zguri conțin Co și / sau Ni la niveluri economice de recuperare și utilizare, în timp ce în alte cazuri se întâlnesc elemente toxice (As) și metale grele (Pb).

Au fost raportate o serie de metode pentru recuperarea metalelor din zgura de cupru. Practic, ele pot fi clasificate în trei categorii, și anume flotatie, leșiere și prăjirea.

Zgura de prăjire este o zgură relativ nouă, în continuă creștere. În ultimii ani, au fost raportate mai multe studii privind tratamentul, utilizarea și recuperarea metalelor din zgura de incinerare, în mare parte în Germania și Japonia. Prin prelucrarea zgurii de incinerare prin separare mecanică se pot obține resturi de Fe și metale neferoase precum Al, Cu, Pb, Zn și Ag.

În brevetul **US8211206 B2** este prezentată o metoda de procesare a oxizilor metalici conținuți în zgurile metalurgice pentru a produce zguri curate. Zgurile sunt curățate prin utilizarea unor agenți reducători pentru a obține metalul topit care conține preponderent feromangan, împreună cu zgura procesată topită. După răcirea zgurii procesate, aceasta este mărunțită și utilizată ca material pentru obținerea de caramizi, în formularea betoanelor uscate, în formularea cimenturilor, ca agregat în industria de construcții.

În brevetul **US9435005 B2** este prezentată o metoda de procesare a zgurilor din metalurgia neferoasă pentru a produce zguri curate cu conținutul minim de metale neferoase pentru a putea fi utilizate ca material de construcții. Metoda de curățare a zgurilor se bazează pe utilizarea unor agenți reducători, în regim de amestecare continuă pentru a preveni separarea fazei metalice

generate de zgura saracita in metale. In acest fel, creste frecventa de ciocnire a picaturilor de metal generate contribuind astfel la cresterea acestor picaturi, nefiind necesar un timp de sedimentare a acestora.

In brevetul **US7541561B2** este prezentat un proces privind incalzirea in camp de microunde a unor materiale pulverulente in vederea topirii sau sinterizarii progresive. In acest scop, materialul pulverulent este asezat progresiv in functie de distributia granulometrica astfel incat particulele cele mai mici sa fie incalzite primele. Au fost obtinute in acest fel componente metalice pe baza de superaliaje de fier, cobalt sau nichel, utilizate pentru operarea la temperaturi ridicate ca in cazul motoarelor cu turbine pe gaz.

Este cunoscut faptul ca pulberile metalice pot absorbi microundele, fapt ce conduce la cresterea temperaturii in material prin polarizare interfaciala descrisa prin mecanismul Maxwell-Wagner-Sillars. Absorbția radiației în majoritatea pulberilor metalice la o frecvență standard a microundelor de 2,45 GHz se datorează în mare măsură pierderilor de tip magnetic asociate cu curenții turbionari indusi în particule de componenta magnetică a câmpului cu microunde. La utilizarea energiei microundelor pentru încălzirea pulberilor compacte, trebuie acordată atenție raportului dintre dimensiunea particulelor și adâncimea de patrundere pentru maximizarea eficienței incalzirii. S-a constatat faptul că mărimea particulei în raport cu adâncimea de patrundere este un parametru important atunci când se încălzesc particulele conductive deoarece se constata un maxim teoretic în absorbția microundelor pentru valoarea de aproximativ 2,4 a acestui raport. Dacă dimensiunea particulei este mai mică decât adâncimea de patrundere, atunci o parte din puterea microundelor este transmisă prin eșantion și nu se absoarbe. Dacă dimensiunea particulei este mult mai mare decât adâncimea de patrundere, atunci cea mai mare parte a puterii în microunde ar fi reflectată și din nou nu va fi absorbită. În ceea ce privește compactarea, acest lucru ar maximiza absorbția microundelor în materialul compact în profunzimea efectivă a stratului privit ca un întreg.

Problema tehnica pe care o rezolva propunerea de inventie consta in utilizarea unui procedeu de recuperare a metalelor neferoase din zgurile asociate utilizand incalzirea directa cu microunde in prezenta unor agenti reductorii. Aplicarea acestei metode neconventionale pentru

recuperarea asistata cu microunde a metalelor neferoase in regim controlat, are urmatoarele avantaje:

- durata de extractie se reduce de la ore la zeci de minute;
- căldura este generată rapid și direct în materialul încălzit, eliminând astfel necesitatea încălzirii întregii incinte termice (cuptor) peste temperatura de încărcare (transfer de energie, nu transfer de căldură);
- procesul este adecvat pentru controlul automat, energia microundelor fiind disponibilă instantaneu;
- echipamentul generator de microunde prezintă o economie de spațiu și flexibilitate de adaptare;
- încălzirea selectivă a materialelor;
- pornire și oprire rapidă;
- prietenos cu mediul.

Pentru recuperarea metalelor neferoase din zgura conform acestei descrieri de brevet se utilizeaza un cuptor de topire cu microunde tip multimod, cu controlul temperaturii. Sistemul de generare a microundelor al cuptorului de topire lucreaza in domeniul de frecventa 2000-3000 MHz, putand avea o densitate de putere aplicata in microunde de 15 – 3500 W/kg amestec de extractie, de preferinta intre 50 si 1500 W/kg. Durata de atingere a temperaturii de lucru este de 1 pana la de 35 minute. Pentru realizarea recuperarii metalelor neferoase din zgura, se mentine amestecul de lucru la temperatura de operare pe durata a 1 – 75 minute, in campul de microunde. Recuperarea metalelor neferoase se realizeaza in atmosfera de azot si / sau conditii reductoare.

Cuptorul de topire in care are loc recuperarea este constituit dintr-o incinta metalica in care se injecteaza microundele prin intermediul unor ferestre. Incinta metalica este izolata la interior cu material termoizolator transparent la microunde tip alumina modificata. Recuperarea propriu-zisa a metalelor neferoase are loc intr-un creuzet realizat din ceramica refractara transparenta la microunde, rezistenta la socuri termice, rezistenta la atacul coroziv al topitului metalic cu sau fara prezenta agentilor reductori. drept agenti reductori se pot utiliza halogenuri ale metalelor alcaline sau alcalino-pamantoase, mangal, negru de fum, criolita, carbonat de sodiu, ca atare sau in diferite rapoarte, in functie de natura metalelor din masa de zgura. Creuzetul din material refractar este amplasat pe un suport din ceramica susceptoare la microunde de preferinta din carbura de siliciu, cu grosime si perioada de rotatie controlate, care sa asigure urmatoarele functiuni:



- aport suplimentar de caldura pe parcursul procesului pentru a accelera topirea metalelor din deseuri,

- omogenizarea campului de microunde in masa creuzetului si in masa de lucru

- generarea unei agitari centrifugale a masei supuse procesului de topire, viteza de rotatie fiind cuprinsa intre 0...10 rpm, de preferinta intre 0 si 5 rpm.

Etapele procesului de recuperare a metalelor neferoase din zguri conform descrierii de brevet sunt:

(1) macinarea zgurilor de metale, cu distributia granulometrica cuprinsa intre 1  $\mu\text{m}$  – 30 mm, de preferinta intre 20 – 1500  $\mu\text{m}$

(2) incalzirea directa in camp de microunde a amestecului de zgura macinata si agentul reductor;

(3) mentinerea in camp de microunde a masei tratate termic in vederea separarii metalelor topite ;

(4) separarea mecanica a zgurii saracite de masa de metal topit;

(5) turnarea in lingouri a metalului topit.

In continuare se prezinta doua exemple de recuperare a metalelor neferoase conform propunerii de inventie, precum si rezultatele determinarii continutului in componentele de interes ale probelor de zgura inainte si dupa etapa parcursa.

#### **Exemplul 1.** Extractia metale neferoase din zgura de cupru

Intr-un cuptor de topire asistat de microunde cu frecventa de 2,45 GHz, se pun intr-un creuzet de magnezita 1000 g zgura de cupru sub forma de pulbere cu granulatia cuprinsa intre 80  $\mu\text{m}$  si 2 mm. Zgura de cupru provine de la elaborarea de aliaje de cupru si prezinta urmatoarea compozitie: 30 - 32,5% Cu, 3 - 5,5% Al, 11,5 - 14,7% Fe, 0,04 - 0,12% Ni, 6,8 - 10,7% Si, 2,7 - 4,5% Zn, 0,3 - 0,5% Sn. Se adauga 50 g dintr-un amestec de carbonat de sodiu: borax aflat in raport masic 1:1, se omogenizeaza si se porneste incalzirea cu microunde cu frecventa de 2,45 GHz. Densitatea de putere de microunde aplicata a fost de 8 W/ g masa de tratare electrometalurgica. Dupa atingerea temperaturii de 1280°C, se mentine pe durata a 35 minute, timp in care creuzetul este rotit cu viteza de 3 rpm prin intermediul suportului ceramic. Se indeparteaza mecanic zgura de pe suprafata topiturii metalice dupa care se efectueaza turnarea in lingotiera a

metalului topit. După răcirea lingoului s-a măsurat o masă de 303,9 g metale recuperate. În urma analizelor spectrografice efectuate, lingoul rezultat prezintă următoarea compoziție: 71,9% Cu, Al < 0,02%, 2,28% Ni, 0,03% Si, 8,34% Zn, 3,42% Sn.

**Exemplul 2.** Extractia metale neferoase din zgura pentru elaborare aluminiu

Intr-un cuptor de topire asistat de microunde cu frecvența de 2,45 GHz, se pun într-un creuzet de magnezita 500 g zgura pentru elaborare aluminiu sub formă granulară cu granulatia cuprinsă între 120  $\mu$ m și 10 mm. Zgura pentru elaborare aluminiu prezintă următoarea compoziție: 48-65% Al, 0,3-0,4% Ca, 1-2,5% Fe, 0,5-7,3% Mg, 4,5-7 Si, 0,1-0,2% Zn, 0,1-0,5% Cu, 0,2-1,2% Mn, 0,1-0,3% Ni. Se adaugă 10% flux format din NaCl : KCl : criolita (40:40:20 % masic), se omogenizează și se pornește încălzirea cu microunde. Densitatea de putere de microunde aplicată a fost de 5 W/ g masă de tratare electrometalurgică. După atingerea temperaturii de 780°C, se menține pe durata a 30 minute, timp în care creuzetul este rotit cu viteză de 3 rpm prin intermediul suportului ceramic. Se îndepărtează mecanic zgura de pe suprafața topiturii metalice după care se efectuează turnarea în lingotiera a metalului topit. După răcirea lingoului s-a măsurat o masă de 360 g metale recuperate.

**Exemplul 3.** Extractia metale neferoase din zgura pentru elaborare aliaj zinc - aluminiu

Intr-un cuptor de topire asistat de microunde cu frecvența de 2,45 GHz, se pun într-un creuzet de magnezita 500 g zgura pentru elaborare aliaj zinc - aluminiu sub formă granulară. Zgura pentru elaborare aliaj zinc - aluminiu prezintă următoarea compoziție: 60-65% Zn, 3,7 - 5% Al, 0,5-1% Cu, 0,1-0,2% Fe, 0,5-1% Mg, 0,7-1% Si. Peste masă de zgura se adaugă un strat de mangal uscat în prealabil. Se pornește încălzirea cu microunde, aplicându-se o densitate de putere de microunde aplicată de 5 W/ g masă de tratare electrometalurgică. După atingerea temperaturii de 700°C, se menține pe durata a 30 minute, timp în care creuzetul este rotit cu viteză de 3 rpm prin intermediul suportului ceramic. Se îndepărtează mecanic zgura de pe suprafața topiturii metalice după care se efectuează turnarea în lingotiera a metalului topit. După răcirea lingoului s-a măsurat o masă de 280 g metale recuperate.

## REVEDICARI

1. Procedeu de recuperare a metalelor neferoase din zguri utilizand incalzirea directa cu microunde in prezenta unor agenti reducatori.

2. Procedeu conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca recuperarea de neferoase din zguri se realizeaza in domeniul de frecvente de 2000 - 3000 MHz si densitatea de putere in microunde aplicata de 15 – 3500 W/kg, de preferinta intre 50 si 1500 W/kg.

3. Procedeu conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca zgurile utilizate se utilizeaza sub forma maruntita, cu dimensiuni situate intre 1  $\mu\text{m}$  – 30 mm, de preferinta intre 20 – 1500  $\mu\text{m}$ , corelata cu de adancimea de patrundere a microundelor ce depinde de fondul de metale prezente in zgura si compozitia acesteia.

4. Procedeu conform revendicarilor 1, 2 si 3 caracterizat prin aceea ca este utilizat un cuptor de topire cu microunde in care se amplaseaza un creuzet realizat din ceramica refractara transparenta la microunde, rezistenta la socuri termice, rezistenta la atacul coroziv al topitunii metalice cu sau fara prezenta agentilor reducatori de preferinta din magnezita

5. Procedeu conform revendicarilor 1, 2 si 3 caracterizat prin aceea ca, creuzetul din material refractar transparent la microunde este amplasat pe un suport din ceramica susceptoare la microunde de preferinta carbura de siliciu, cu grosime si perioada de rotatie controlate, care sa asigure aport suplimentar de caldura pe parcursul procesului pentru a accelera topirea metalelor din deseuri, precum si generarea unei agitari centrifugale a masei supuse procesului de topire, viteza de rotatie fiind cuprinsa intre 0...10 rpm, de preferinta intre 0 si 5 rpm in vederea omogenizarii campului de microunde in masa de lucru.