



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 016 103** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **C 22 B 3/44// C 22 B 15:00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 5018920/02, 31.03.1992

(46) Дата публикации: 15.07.1994

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N 912672, кл. C 02F 1/62, 1978.

(71) Заявитель:

Писарук В.И.,
Фалендыш Н.Ф.,
Демченко В.Я.,
Шульженко О.Ф.,
Пинчук В.П.

(72) Изобретатель: Писарук В.И.,
Фалендыш Н.Ф., Демченко В.Я., Шульженко
О.Ф., Пинчук В.П., Нога Б.В.

(73) Патентообладатель:

Писарук Виктор Иванович,
Стояченко Игорь Леонидович

(71) Заявитель (прод.):
Нога Б.В.

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Использование: способы извлечения металлов из отходов утилизацией отходов травильного производства, радиотехническая, полиграфическая и другие отрасли промышленности, где применяется травление медных поверхностей. Сущность: при переработке медно-аммиачных растворов их рН доводят до 8,2 - 8,8, после чего растворы

нагревают до 75 - 90°C, а затем обрабатывают их щелочью до рН 12,5 - 13,5 при перемешивании. Нагревание до 75 - 90°C осуществляют, барботируя через растворы водяной пар или воздух. В предпочтительном варианте выполнения способа после нагревания растворов до 75 - 90°C в обрабатываемый раствор вводят порошок оксида меди. 2 з.п.ф-лы, 1 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 016 103** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **C 22 B 3/44// C 22 B 15:00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5018920/02, 31.03.1992

(46) Date of publication: 15.07.1994

(71) Applicant:

PISARUK V.I.,
FALENDYSH N.F.,
DEMCHENKO V.JA.,
SHUL'ZHENKO O.F.,
PINCHUK V.P.

(72) Inventor: PISARUK V.I.,
FALENDYSH N.F., DEMCHENKO
V.JA., SHUL'ZHENKO O.F., PINCHUK
V.P., NOGA B.V.

(73) Proprietor:
PISARUK VIKTOR IVANOVICH,
STOJACHENKO IGOR' LEONIDOVICH

(71) Applicant (cont.):
NOGA B.V.

(54) **METHOD OF PROCESSING COPPER-AMMONIA SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: radio technique, polygraphy and other industry branches. SUBSTANCE: method comprises steps of making pH of copper-ammonia solutions, being processed, equal to 8.2-8.8; subsequent heating of the solutions up to 75-90 C; treating them by alkali till achieving pH value, equal to

12.5-13.5, at agitation; performing the above mentioned heating process up to 75-90 C by bubbling steam or air through the solutions. In preferred variant of the invention, when the solutions had been heated up to 75-90 C, introducing to the solution powdered copper oxide. EFFECT: enhanced efficiency of metal recovery. 3 cl, 1 tbl

Изобретение относится к способам извлечения металлов из отходов способом утилизации отходов травильного производства и может быть использовано в радиотехнической, полиграфической и других отраслях промышленности, где применяется травление медных поверхностей.

Для травления поверхности меди широко применяются растворы, содержащие аммиак. В результате травления медь переходит в раствор, образуя растворимые в воде медно-аммиачные комплексы $[Cu(NH_4)_2]^{2+}$, а также другого строения.

Полученный в результате травления меди раствор, содержащий такие комплексы, который может также содержать другие анионы, например хлора, нитрат-ионы и др., называется в настоящей заявке медно-аммиачным раствором (такой раствор может быть получен и в других технологических процессах, отличных от травления).

Возникает задача переработки таких растворов, в частности, с целью извлечения из них меди или ее соединений, а также других компонентов, которые могли бы быть использованы в дальнейшем в хозяйственном обороте.

Известен электрохимический способ переработки медно-аммиачных растворов, включающий их электролиз (авт.св. N 1407994, кл. С 23 G 1/36, 1986). Недостатком этого способа является неполное извлечение меди из раствора; способ сложен - требует специального аппаратного оформления, охлаждения электродов. Способ недостаточно надежен и требует применения специальных мер безопасности.

Известен способ переработки медноаммиачных (травильных) растворов, включающий обработку раствора реагентом - соляной кислотой, осаждение меди в виде осадка - труднорастворимого соединения. Осадок обрабатывают раствором сегнетовой соли и едким натром (авт.св. N 1303631, кл. С 23 G 1/36, 1986). Осадок плохо фильтруется, имеет сложный состав, что затрудняет его утилизацию, в частности, выделение из него меди в чистом виде.

Известен способ переработки медно-аммиачных растворов, включающий обработку растворов реагентом (полиэтиленоксидом), нагревание растворов, отдувку аммиака, выделение (фильтрацию) образующегося осадка гидроксида меди (авт.св. N 1481209, кл. С 02 F 1/62, 1987).

Недостатком этого способа является недостаточная полнота выделения меди из раствора, трудность фильтрации осадка гидроксида меди, а также необходимость использования специальных реактивов - полиэтиленоксида, что усложняет способ.

Наиболее близким к предложенному по технической сущности и достигаемым результатам является способ переработки растворов, содержащих тяжелые и цветные металлы, в частности медно-аммиачных растворов, включающий обработку растворов щелочью, нагревание реагент-щелочного раствора, выделение выпавшего осадка. Щелочной раствор нагревают до 90-107°C (авт.св. N 912672, кл. С 02 F 1/62, 1978).

Недостатком этого способа является неполнота извлечения меди из раствора, образование осадка, который является

достаточно сложным соединением, утилизация которого затруднена.

Была поставлена задача повысить полноту извлечения меди из раствора, повысить технологичность способа за счет получения кондиционного (легко утилизируемого) и легко отделяемого осадка.

Эта задача была решена в настоящем изобретении.

В способе переработки медно-аммиачных растворов, включающем обработку растворов щелочью, нагревание реагентов, выделение выпавшего осадка, согласно изобретению доводят pH обрабатываемых растворов до 8,2-8,8, после чего растворы нагревают до 75-90°C, а затем обрабатывают их щелочью до pH 12,5-13,5 при перемешивании.

Нагревание до 75-90°C можно осуществлять, барботируя через растворы водяной пар или горячий воздух или другими методами. В предпочтительном варианте выполнения способа после нагревания (до обработки щелочью, одновременно с такой обработкой) растворов до 75-90°C в обрабатываемый раствор вводят порошок оксида меди.

Указанные выше приемы способа в упомянутой последовательности обеспечивают достижение следующего технического эффекта. После обработки растворов щелочью до pH 12,5-13,5 из них выпадает крупнокристаллический, легко фильтруемый осадок оксида меди CuO. Этот продукт, в отличие от получаемого по прототипу, легко утилизируется, не содержит примесей других соединений меди. Остаточное содержание меди в растворе снижается до $\approx 0,3$ мг/дм³, т.е. увеличивается полнота осаждения меди. В растворе может остаться практически чистый (не содержащий ионов тяжелых металлов) гидроксид аммония. Вследствие этого он может быть использован, например, в сельском хозяйстве, как удобрение. Таким образом, повышается комплексность переработки медноаммиачных растворов.

Исходные медно-аммиачные растворы имеют различный pH. Если он находится в пределах 8,2-8,8, приступают к нагреванию раствора. Если же pH находится за этими пределами, необходимо довести pH до этих значений, добавляя кислоту или щелочь. Если раствор обработать до pH 8,2 в осадок выпадает не чистый оксид меди, а с примесью основных солей, что затрудняет утилизацию осадка. Если раствор обработать до pH>8,8, в осадок выпадают другие соединения меди.

Концентрация меди в исходном медно-аммиачном растворе обычно составляет 320-30 мг/дм³.

Медноаммиачные растворы могут содержать другие анионы, например, хлориды, нитраты.

После операции корректировки pH растворы нагревают до 75-90°C. Если нагревание производить до температуры <75 °C, процесс выпадения осадка оксида меди будет достаточно медленным. Нагревание до температуры > 90° не приведет к дополнительному положительному эффекту, а вызовет излишний расход энергии.

Нагревание раствора можно производить, барботируя через него водяной пар или

горячий воздух. Следует отметить, что только нагревание обрабатываемого раствора (а не щелочного раствора) обеспечивает достижение вышеупомянутого технического эффекта.

После нагревания растворов их обрабатывают щелочью до pH 12,5-13,5. В качестве щелочи используют растворы гидроксидов натрия, калия или других щелочных металлов с предпочтительной концентрацией 10-40%.

Если обработку щелочью вести до $\text{pH} < 1,25$ извлечение меди из раствора будет неполным, процесс выпадения осадка будет медленным. Если обработку щелочью вести до $\text{pH} > 13,5$, это не приведет к дополнительному положительному эффекту, а только к увеличению расхода щелочи и вызывает необходимость ее последующей нейтрализации в случае использования раствора аммиака в сельском хозяйстве, при дальнейшем обработке фильтрата.

Введение в обрабатываемый раствор после его нагревания до 75-90 °C порошка оксида меди ускоряет образование и выпадение осадка.

Порошок оксида меди вводят при перемешивании предпочтительно в количестве 0,05-0,15 г/дм³.

Предложенный способ отличается от известных и тем, что доводят pH обрабатываемых растворов до 8,2-8,8, после чего растворы нагревают до 75-90°C, а затем обрабатывают их щелочью до pH 12,5-13,5, при перемешивании. Таким образом, предложенный способ удовлетворяет критерию изобретения "новизна".

Отмеченные отличительные признаки связаны между собой, и невозможно выделить функцию каждого из них в достижении отмеченного выше технического эффекта. Таким образом, эти признаки следует рассматривать как единый блок. Данный блок признаков не описан в каком-либо решении в патентной и научно-технической литературе. Таким образом, предложенное решение удовлетворяет критерию изобретения "изобретательский уровень".

Предложенное техническое решение может использоваться во всех отраслях промышленности, где в качестве отходов образуются медно-аммиачные растворы, например, радиотехнической, полиграфической промышленности. Предложенный способ позволяет повысить полноту извлечения меди из раствора, повысить технологичность ее выделения за счет получения легко отделяемого и утилизируемого чистого осадка CuO, а также повысить комплексность переработки медно-аммиачного раствора за счет получения чистого раствора аммиака, пригодного к вовлечению в хозяйственный оборот. Таким образом, предложенное решение удовлетворяет критерию изобретения "промышленная применимость".

Пример 1. К 70 л подогретого до 75°C. обработанного медно-аммиачного раствора с pH 8,4, содержащего 110 г/дм³ хлорида меди и 180 г/дм³ аммиака, добавляют при перемешивании 6 л 40% раствора NaOH до значения pH 12,5. В течение 7 мин происходит

осаждение образовавшегося оксида меди в виде черного кристаллического осадка. После отделения осадка в очищенном растворе содержание меди составило 0,30 мг/дм³. Результаты приведены в таблице.

Примеры 2-6. Способ осуществляют по примеру 1, однако изменяют pH исходного раствора и другие условия. Результаты приведены в таблице.

Пример 7. К 70 литрам подогретого до 80°C отработанного медно-аммиачного раствора с pH 8,4, содержащего 110 г/дм³ хлорида меди и 180 г/дм³ аммиака, добавляют при перемешивании 6,5 л 40% раствора NaOH до значения pH 13,0 и 10 г оксида меди, играющего роль затравки.

В течение 5 мин происходит осаждение образующегося оксида меди в виде черного кристаллического осадка. После отделения осадка в очищенном растворе содержание меди составило 0,30 мг/дм³.

Пример 8. 46 л кислого травильного раствора, содержащего 90 г/дм³ хлорной меди, смешивают с 24 л медно-аммиачного раствора, содержащего 110 г/дм³ хлорной меди и 180 г/дм³ аммиака. После смешения pH раствора доводят до 8,2. Полученный раствор подогревают до 80°C и добавляют к нему при перемешивании 6,5 л 40% раствора NaOH до значения pH 13,0.

В течение 7 мин происходит осаждения образующегося оксида меди в виде черного кристаллического осадка. После отделения осадка в очищенном растворе содержание меди составило 0,35 мг/дм³.

Примеры 9-11. Способ осуществляют по примеру 1, однако изменяют условия. Результаты приведены в таблице.

Пример 12. Через отработанный медно-аммиачный раствор с pH 8,6, содержащий 100 г/дм³ хлорида меди и 160 г/дм³ аммиака, в течение 15 мин барботируют пар с температурой 110°C до достижения температуры раствора 80°C. Затем при перемешивании добавляют 6 л 40% раствора NaOH до значения pH 13,0.

В течение 7 мин происходит осаждение образовавшегося оксида меди в виде черного кристаллического осадка. После отделения осадка в очищенном растворе содержание меди составило 0,29 мг/дм³.

Примеры 13 и 14. Способ осуществляют по примеру 1, однако изменяют условия. Результаты указаны в таблице.

Пример 15. Способ осуществляют по прототипу.

Результаты указаны в таблице.

Таким образом, предложенный способ позволяет повысить полноту извлечения меди из раствора, а также технологичность способа.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ, включающий обработку растворов щелочью, выделение выпавшего осадка, отличающийся тем, что перед обработкой растворов щелочью pH обрабатываемых растворов доводят до 8,2 - 8, после чего растворы нагревают до 75 - 90°C, а обработку щелочью ведут до pH 12,5 - 13,5 при перемешивании.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что нагревание до 75 - 90°C осуществляют,

барботируя через растворы водяной пар или горячий воздух.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что

после нагревания растворов до 75 - 90 °С в обрабатываемый раствор вводят порошок оксида меди.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Пример	pH исходного раствора	Концентрация меди в исход- ном растворе. г/дм ³	Концентрация NH ₃ в исход- ном растворе. г/дм ³ (в пересчете)	pH после первой корректировки
1	8,4	110	180	8,4
2	8,8	95	170	8,8
3	8,2	100	180	8,2
4	9,5	95	170	8,4
5	8,4	100	170	8,4
6	8,4	105	180	8,4
7	8,4	110	180	8,4
8	2	30	60	8,2
9	1,9	35	65	8,8
10	2,5	30	60	7,5
11	2,5	40	70	9,5
12	8,6	100	160	8,4
13	8,4	90	180	8,4
14	8,4	95	170	8,4
15	8,4	110	180	-

Пример	Температура нагретого раствора, °C	pH после обработки рас- твора щелочью	Концентрация меди в раство- ре после отде- ления осадка, мг/дм ³	Примечание
1	75	12,5	0,30	В осадке при- сутствует гидро- ксид меди, время осажде- ния 20 мин.
2	90	13,5	0,32	
3	80	13,0	0,35	
4	80	13,0	1,30	
5	65	13,0	100,2	В осадке при- сутствуют основ- ные соли меди В осадке при- сутствует гидро- ксид меди В осадке при- сутствуют ос- новные соли меди избыточ- ный расход ще- лочи
6	97	13,0	0,31	
7	80	13,0	0,30	
8	80	13,0	0,35	
9	80	13,0	0,32	
10	80	13,0	15,3	
11	80	13,0	1,07	
12	80	13,0	0,29	
13	80	11,5	105,4	
14	80	14,5	0,27	
15	99 (щелочи)	12,5	5,7	