РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 628 946**(13) **C2**

(51) МПК
C22B 15/00 (2006.01)
C25C 1/12 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2015146698, 29.10.2015**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.10.2015

Дата регистрации:
23.08.2017

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **29.10.2015**

(43) Дата публикации заявки: **04.05.2017** Бюл. № 13

(45) Опубликовано: **23.08.2017** Бюл. № 24

Адрес для переписки:
117418, Москва, ул. Новочерёмушкинская, 49к1, кв. 367, Федосееву Игорю Владимировичу

(72) Автор(ы):
Федосеев Игорь Владимирович (RU),
Федосеева Нэля Семёновна (RU),
Марамыгина Евгения Игоревна (RU),
Марамыгин Кирилл Вячеславович (RU),
Марамыгина Мария Вячеславовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федосеев Игорь Владимирович (RU),
Федосеева Нэля Семёновна (RU),
Марамыгина Евгения Игоревна (RU),
Марамыгин Кирилл Вячеславович (RU),
Марамыгина Мария Вячеславовна (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2075547 C1, 20.03.1997. RU 2070589 C1, 20.12.1996. RU 2178342 C1, 20.01.2002. RU 2134311 C1, 10.08.1999. WO 9641027 A1, 19.12.1996. GB 2250515 A, 10.06.1992. US 5468353 A, 21.11.1995.**

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЧИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $CuSO_4$ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ И ЕГО РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАТОДНОЙ МЕДИ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ С НЕРАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии меди. Способ переработки многокомпонентных хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов для получения чистого электролита $CuSO_4$ и для его регенерации после электролиза с нерастворимым анодом включает осаждение из исходного раствора чистой соли CuCl действием на него ранее полученным порошком меди с последующим гидролитическим разложением CuCl водяным паром при температуре, равной или более 100°C, с получением оксида меди (I) - Cu_2O. Далее действием оксида меди на раствор серной кислоты получают чистый электролит $CuSO_4$ и порошок меди. При этом образующийся в процессе порошок меди используют для выделения CuCl из исходного раствора. Техническими результатами предлагаемого способа являются быстрое и дешевое извлечение меди из многокомпонентных растворов в форме CuCl, простая и дешевая переработка ее на чистый электролит $CuSO_4$ и его регенерация в процессе электролиза с нерастворимым анодом. 2 пр.

RU 2628946 C2

RU 2628946 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 628 946**(13) **C2**

(51) Int. Cl.
C22B 15/00 (2006.01)
C25C 1/12 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2015146698, 29.10.2015**

(24) Effective date for property rights:
29.10.2015

Registration date:
23.08.2017

Priority:
(22) Date of filing: **29.10.2015**

(43) Application published: **04.05.2017** Bull. № **13**

(45) Date of publication: **23.08.2017** Bull. № **24**

Mail address:
117418, Moskva, ul. Novocheremushkinskaya, 49k1, kv. 367, Fedoseevu Igoryu Vladimirovichu

(72) Inventor(s):
Fedoseev Igor Vladimirovich (RU),
Fedoseeva Nelya Semenovna (RU),
Maramygina Evgeniya Igorevna (RU),
Maramygin Kirill Vyacheslavovich (RU),
Maramygina Mariya Vyacheslavovna (RU)

(73) Proprietor(s):
Fedoseev Igor Vladimirovich (RU),
Fedoseeva Nelya Semenovna (RU),
Maramygina Evgeniya Igorevna (RU),
Maramygin Kirill Vyacheslavovich (RU),
Maramygina Mariya Vyacheslavovna (RU)

(54) PREPARATION METHOD OF PURE ELECTROLYTIC CONDUCTOR $CuSo_4$ FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS AND ITS REGENERATION, WHEN PRODUCING CATHODE COPPER BY ELECTROLYSIS WITH INSOLUBLE ANODE

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: processing method of multicomponent chloride and chloride-sulfate solutions to produce the pure electrolytic $CuSO_4$ and for its regeneration after electrolysis with the insoluble anode involves the precipitation from the initial solution of the pure CuCl salt by the action of previously obtained copper powder with further hydrolytic decomposition of CuCl by the water vapor at the temperature equal to or greater than 100°C, to obtain the copper oxide (I) - Cu_2O. Further by the copper oxide action on the sulfuric acid solution obtain the pure electrolyte $CuSO_4$ and the copper powder. At that the copper powder, formed in the process, is used to separate CuCl from the initial solution.

EFFECT: quick and cheap copper extraction from multicomponent solutions in the form of CuCl, simple and cheap processing of it for pure electrolyte $CuSO_4$ and its regeneration in the electrolysis process with the insoluble anode.

2 ex

RU 2628946 C2

RU 2628946 C2

Предлагаемое изобретение относится к области гидрометаллургии цветных металлов, в том числе к гидрометаллургии меди.

В настоящее время для получения чистой меди в мировой практике все большие масштабы приобретает гидрометаллургический способ, заключающейся в том, что из медных руд, их концентратов и других промпродуктов выщелачивается медь и другие сопутствующие металлы: Ni, Zn, Fe, Pb, Ag и другие, то есть получают многокомпонентные медьсодержащие растворы.

Выщелачивание проводят действием на исходные материалы различных реагентов. В частности, используют раствор хлорида меди (II) и окислителя - хлора или кислорода, а также H_2SO_4. В результате получают хлоридный и Z-хлоридно-сульфатный или сульфатный многокомпонентный раствор.

Так, действием раствора $CuCl_2+Cl_2$ на медно-никелевые файнштейны получают хлоридно-сульфатный раствор, содержащий медь, никель, кобальт, железо. Для получения чистого электролита $CuSO_4$ из этого раствора медь осаждают в форме Cu_2S, осадок подвергают обжигу, а из огарка действием серной кислоты получают электролит $CuSO_4$. Затем подвергают его электролизу с нерастворимым анодом и получают катодную медь (Цветные металлы, 2014, №9, с. 81-88).

Предложено получать растворы хлорида меди (II) - $CuCl_2$ действием раствора $CuCl+Cl_2$ на сульфидный медный концентрат. Полученный раствор перерабатывают на электролит $CuSO_4$ путем экстракции в присутствии серной кислоты. Полученный раствор $CuSO_4$ подвергают электролизу с нерастворимым анодом с получением катодной меди (Processing of Copper, 2013, Chili, p. 285-295).

Для получения электролита $CuSO_4$ при переработке окисленной руды Удоканского месторождения предложено ее выщелачивание серной кислотой с последующей очисткой раствора экстракцией (Патент РФ 23397113 от 16.04.2007).

Недостатками экстракционных способов приготовления электролита $CuSO_4$ для получения катодной меди электролизом с нерастворимым анодом являются:

- высокая стоимость реагентов - экстрагентов;
- использование горючего растворителя - керосина;
- узкие пределы кислотности растворов (pH=1,3-3,0), направляемых на экстракцию;
- большие объемы растворов в обороте;
- неполная очистка электролита $CuSO_4$ от примесей - Ni, Co, Zn, Fe и др.

Предлагаемый способ основан на выделении меди из многокомпонентных растворов путем восстановления Cu(II)→Cu(I) и осаждении чистой соли CuCl. Известен ряд способов восстановления меди (II) до меди (I) действием на растворы различными восстановителями - Co, H_2, Cu и др. (Некрасов Б.В. Основы общей химии, т. 2, 1973, М., Химия, с. 688).

Наиболее близким к предлагаемому является способ восстановления меди (II) до меди (I) действием на растворы, содержащие ионы Cu^{+2} и Cl^- металлической меди, что приводит к выделению соли CuCl за счет реакции:

$$Cu^{+2}+2Cl^-+Cu^0=2CuCl\downarrow$$

Но для осуществления этого способа необходимо иметь отдельное производство медного порошка.

Последний в промышленных масштабах получают электролизом раствора $CuSO_4$ с нерастворимым анодом, что определяет высокую стоимость медного порошка. К

тому же необходимо получать электролит $CuSO_4$ и регенерировать его в процессе электролиза.

В предлагаемом изобретении, включающем технологию переработки многокомпонентных растворов от выщелачивания медьсодержащих промышленных продуктов - концентратов, штейнов, файнштейнов и других - на чистый электролит $CuSO_4$ и его регенерацию в процессе электролиза с нерастворимым анодом, выполняют следующие последовательные операции:

1. В исходный раствор вводят порошок меди при t=20-50°C и перемешивают. При этом происходит осаждение чистой соли CuCl за счет реакции:

$$Cu + Cu^2 + 2Cl^- = 2CuCl\ (1)$$

2. Соль CuCl отделают от раствора и обрабатывают ее водяным паром при t≈100°C, что вызывает ее гидролиз с образование оксида меди (I) и хлористого водорода по реакции:

$$2CuCl + H_2O \xrightarrow{t^\circ} Cu_2O + 2HCl\ (2)$$

Хлористый водород в форме соляной кислоты используют для выщелачивания исходного продукта.

3. Оксид меди (I) растворяют в серной кислоте и получают чистый электролит $CuSO_4$ и медный порошок по реакции:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O\ (3)$$

4. Электролит $CuSO_4$ подвергают электролизу с нерастворимым анодом и получают катодную медь по электрохимической реакции:

$$CuSO_4 + H_2O = Cu + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2\ (4)$$

5. В результате реакции (4) в электролите уменьшается содержание $CuSO_4$ и увеличивается концентрация H_2SO_4. При достижении определенных концентраций $CuSO_4$ и H_2SO_4 в электролите его необходимо регенерировать, то есть увеличить концентрацию $CuSO_4$ и уменьшить концентрацию H_2SO_4.

Для регенерации электролита в него вносят соответствующее количество Cu_2O. За счет реакции (3) достигают необходимое увеличение концентрации $CuSO_4$ и уменьшение содержания H_2SO_4.

6. Порошок меди, образующийся при получении электролита $CuSO_4$ и его регенерации по реакции (3), направляют на выделение соли CuCl из исходного раствора по реакции (1) с последующим проведением операций по пунктам 2, 3, 4, 5.

Для запуска описанной технологии необходимо первоначально использовать медный порошок, полученный по одной из известных технологий, в частности путем электролиза. Это позволяет достигнуть непрерывного процесса получения чистого электролита $CuSO_4$ и его регенерации при электролизе с нерастворимым анодом и получением товарного продукта - катодной меди высокой чистоты.

Примеры использования предлагаемого способа.

Пример 1

Состав исходного раствора, г/л:

Cu - 63,5; Ni - 3,4; Fe - 1,5; Cl^- - 72,3; SO_4^{-2} - 20,7

К 100 мл исходного раствора добавляют 6,35 г порошка меди, полученного электрохимическим способом, и перемешивают смесь при 20°С в течение 30 минут. В результате реакции (1) выпадает осадок CuCl, который отделяют от раствора фильтрацией. Затем осадок CuCl помещают в трубчатую печь, через которую пропускают водяной пар при t=103°С в течение двух часов. В результате за счет протекания реакции (2) получают оксид меди (I) - Cu_2O, который вносят в 100 мл раствора серной кислоты с концентрацией 120 г/л и перемешивают в течение 30 минут при t=21°С. За счет реакции (3) получают чистый раствор электролита $CuSO_4$ с концентрацией меди 63,4 г/л и медный порошок массой 6,35 г.

Медный порошок отделяют от раствора и вносят в 100 мл исходного раствора. В результате по реакции (1) получают новый осадок CuCl, который перерабатывают на Cu_2O по реакции (2), как указано выше.

Полученный ранее электролит $CuSO_4$ подвергают электролизу с нерастворимым анодом. По мере изменения состава электролита согласно уравнению (4) его корректируют, добавляя полученный оксид меди (I) - Cu_2O. Согласно уравнению (3) происходит регенерация электролита и выделение порошка меди, который используют для выделения CuCl из исходного электролита по реакции (1). Далее проводят операции в соответствии с реакциями (2, 3, 4).

Таких циклов было проведено четыре. В результате была получена катодная медь, которая по данным анализа содержала >99,99% Cu.

Пример 2

Состав исходного раствора, г/л:

Cu - 95,2; Ni - 56,1; Fe - 3,8; Cl^- - 71,0; SO_4^{-2} - 96,0

К 100 мл исходного раствора добавляют 9,52 г порошка меди, полученного электрохимическим способом, и перемешивают смесь при 20,5°С в течение 30 минут. В результате реакции (1) выпадает осадок CuCl, который отделяют от раствора фильтрацией. Затем осадок CuCl помещают в трубчатую печь, через которую пропускают водяной пар при t=100-102°С в течение двух часов. В результате за счет протекания реакции (2) получают оксид меди (I) - Cu_2O, который вносят в 100 мл раствора H_2SO_4 с концентрацией серной кислоты 140 г/л и перемешивают в течение 30 минут при t=20,5°С. За счет реакции (3) получают чистый раствор электролита $CuSO_4$ с концентрацией меди 95,1 г/л и 9,5 г медного порошка. Медный порошок отделяют от раствора и вносят в 100 мл исходного раствора. В результате по реакции (1) получают новый осадок CuCl, который перерабатывают на Cu_2O по реакции (2), как описано в примере 1.

Полученный ранее электролит $CuSO_4$ подвергают электролизу с нерастворимым анодом. По мере изменения состава электролита согласно уравнению (4) его корректируют, добавляя полученный оксид меди (I) - Cu_2O. Согласно уравнению (3) происходит регенерация электролита и выделение порошка меди, который используют для выделения CuCl из исходного электролита по реакции (1). Далее проводят операции в соответствии с реакциями (2, 3, 4).

Таких циклов было проведено пять. В результате была получена катодная медь, которая по данным анализа содержала >99,99% Cu.

Таким образом, использование предлагаемого изобретения позволяет быстро и эффективно перерабатывать многокомпонентные хлоридные и хлоридно-сульфатные

растворы, которые получают при выщелачивании медьсодержащих промпродуктов - концентратов, штейнов, файнштейнов и др., на чистый электролит $CuSO_4$, регенерировать его в процессе электролиза с нерастворимым анодом без использования других реактивов и получать катодную медь высоких марок.

(57) Формула изобретения

Способ переработки многокомпонентных хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов с получением чистого электролита $CuSO_4$ и его регенерацией после электролиза с нерастворимым анодом, включающий осаждение меди из исходного раствора в виде чистой соли CuCl воздействием на него ранее полученным порошком меди с последующим гидролитическим разложением CuCl водяным паром при температуре, равной или более 100°C, с получением оксида меди (I) - Cu_2O, при воздействии которого на раствор серной кислоты получают чистый электролит $CuSO_4$ и порошок меди, при этом образующийся в процессе порошок меди используют для выделения CuCl из исходного раствора.