



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **74500** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
C02F 9/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 06163	(72) Винахідник(и): Даценко Віта Василівна (UA), Хоботова Еліна Борисівна (UA), Сгорова Лілія Михайлівна (UA), Ларін Василь Іванович (UA)
(22) Дата подання заявки: 22.05.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.10.2012	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2012, Бюл.№ 20	(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Петровського, 25, м. Харків, 61002 (UA), Даценко Віта Василівна, вул. Академіка Павлова, 311, кв. 148, м. Харків, 61168 (UA), Хоботова Еліна Борисівна, вул. Скорохода, 24, кв. 11, м. Харків, 61093 (UA), Сгорова Лілія Михайлівна, вул. Тобольська, 31-а, кв. 1, м. Харків (UA), Ларін Василь Іванович, вул. Красношкільна набережна, 22, кв. 74, м. Харків, 61010 (UA)

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МІДІ ПРИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СУЛЬФАТНИХ МІДНО-ЦИНКОВИХ РОЗЧИНІВ ТРАВЛЕННЯ ЛАТУНІ

(57) Реферат:

Спосіб отримання міді при регенерації відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів травлення латуні включає контактне витіснення міді цинковим порошком, направлення цинквмісного фільтрату на електрохімічне виділення цинку з періодичним поверненням отриманого металу на стадію цементації міді, направлення сульфатної кислоти, що утворилася після концентрування, до повторного технологічного циклу.

UA 74500 U

Корисна модель належить до кольорової металургії і може бути використана при очищенні сульфатних мідно-цинкових розчинів на підприємствах кольорової металургії, де використовуються процеси обробки міді та її сплавів.

Відомий спосіб очищення цинкових розчинів від міді [SU № 1586213 A1. Спосіб очищення цинкових розчинів від міді / Хан О.А., Мариніна К.І, Шарова Т.Ф., Сапригін А.Ф., Дорофєєв В.М. - Заявка: 4489253/02, 03.10.1988; Опубл.: 10.08.1999], що включає обробку цинкових розчинів окисненням цинквмісним матеріалом і відділення отриманого осаду, відрізняється тим, що як окиснений цинквмісний матеріал використовують гідроксокарбонат цинку, процес ведуть при масовому співвідношенні цинку і міді (1,7-3,0):1. Недоліком запропонованого способу є висока витрата цинквмісної сполуки і додаткова витрата реагентів для синтезу цементатора.

Відомий спосіб отримання порошку міді з хлоридних мідьвмісних розчинів [RU № 2052324 C1. Спосіб отримання порошку міді з мідьвмісних хлоридних розчинів / Кисельов А.В., Погудін О.В., Неясов Г.В., Чуб А.В., Криворучко С.Л. - Заявка: 5067572/02, 07.10.1992; Опубл.: 20.01.1996], що дозволяє осаджати мідь з водних розчинів залізним скрапом. Процес цементації ведуть за наступних умов: сумарна концентрація хлоридів натрію та калію в розчині 50-300 кг/м³, концентрація соляної кислоти - 10-50 кг/м³, температура - 50-105 °С. Недоліком запропонованого способу є великі енерговитрати, використання додаткових хімічних реагентів та невисока чистота порошку міді, що утворюється при неповному розчиненні залізного сердечника.

Найбільш близьким до запропонованого є спосіб очищення сульфатних цинкових розчинів від домішок [RU № 2186131 C1. Спосіб очищення сульфатних цинкових розчинів від домішок / Казанбаєв Л.А.; Козлов П.А.; Колесников А.В. - Заявка: 2000126452/02, 20.10.2000; Опубл.: 27.07.2002], що включає очищення від міді і, частково, від кадмію на першій стадії, від кобальту і нікелю - на другій стадії за допомогою цинкового пилю, який приготовано із сплаву, що додатково містить залізо і свинець, за температури 60 °С протягом 30 хв. до залишкового вмісту міді 0,5-300 мг/л. Недоліками вказаного способу є застосування цементатора у вигляді трикомпонентного сплаву. При виділенні важких металів з відпрацьованих технологічних розчинів шляхом контактного видалення у розчині залишаються іони легуючих домішок - залізо і свинець, що знижує ефективність процесу очищення, так як вказані металоіони залишаються у розчині. Крім того, пропонований спосіб не забезпечує повного видалення іонів міді (0,5-300 мг/л), у розчині залишається достатньо висока їх концентрація. До недоліків також слід віднести високі витрати енергоресурсів на нагрів розчинів.

В основу корисної моделі поставлена задача забезпечення замкнутості, маловідхідності і ресурсозбереження способу регенерації відпрацьованих розчинів травлення латуні, з одночасним підвищенням ефективності його стадій: контактного витіснення міді порошком цинку, електрохімічного отримання цинку і сульфатної кислоти з подальшим поверненням їх до рециклу технологічного процесу.

Поставлена задача вирішується при контактному осадженні іонів міді у вигляді чистого металу цинковим порошком, виділенні цинку з розчину в процесі електролізу і поверненні сульфатвмісного розчину до технологічного циклу електрохімічного травлення латуні.

Для здійснення способу необхідне дотримання оптимальних параметрів процесу: розділення іонів міді і цинку в регенованому розчині витісненням міді за допомогою порошку металевго цинку; розділення осаду і фільтрату; електрохімічне виділення цинку з фільтрату і повернення його до процесу цементації; повернення електрохімічного фільтрату, що містить сульфатіони, до технологічного процесу травлення латуні. Вибір оптимальних значень кожного параметра ілюструється прикладами.

Схема способу отримання міді при регенерації відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів травлення латуні наведено на кресленні, де: 1 - ємність з відпрацьованим мідно-цинковим електролітом; 2 - відділення контактного осадження іонів міді; 3 - дозатор; 4 - резервуар-цементатор; 5 - терморегулятор; 6 - відстійник-розподільник; 7, 9 - насоси; 8 - електролізер; 10 - вакуумний випарник.

Після процесу обробки латуні відпрацьований сульфатний мідно-цинковий електроліт з ємності 1 надходить на перший ступінь очищення у відділення 2 для контактного осадження іонів міді порошком цинку. Цементатор-цинк надходить у відділення 2 через дозатор 3 з резервуара 4. Цементацію міді у відділенні 2 проводять при перемішуванні за постійної температури 298 К, яку підтримує терморегулятор 5. Осад металевої міді після декантації та відстоювання у відстійнику-розподільнику 6 відправляють на утилізацію, а потік фільтрату цинкового купоросу через насос 7 направляють до електролізера 8 для видалення цинку. Процес проводять при інтенсивному перемішуванні розчину, оскільки швидкість видалення цинку у таких розчинах обмежена стадією транспорту частинок, що розряджаються на катоді.

Відновлений у камері 8 цинк відокремлюють від розчину і направляють на стадію цементації міді у відділення 2. При електролізі розчину цинкового купоросу відбувається не тільки виділення цинку на катоді, але і утворення в анодному просторі сульфатної кислоти. Сульфатвмісний розчин, який залишився у камері 8, відкачують через насос 9 у вакуумний випарник 10, де об'єм розчину сульфатної кислоти у розчині доводять до значення, потрібного за технологічним процесом. Після цього отриманий розчин кислоти коректують концентрованою сульфатною кислотою (96 %) до значень, потрібних технологічним регламентом, і повертають до технологічного процесу.

Приклад 1. Стосується оптимізації співвідношення "мідь:цинк" при контактному осадженні іонів міді(II) металом-цементатором цинком. До модельного розчину, в якому концентрації іонів міді і цинку складають моль/л: $C_{Cu^{2+}}^0 = 0,87$; $C_{Zn^{2+}}^0 = 0,82$, додають 1,36-кратний надлишок цинкового порошку з діаметром частинок 0,063-0,2 мм. В результаті протікання процесу цементації відбувається реакція контактного виділення міді на цинковому порошку

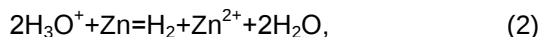


Оптимальне відношення цинку до розчиненої міді (1:1,36) забезпечує швидке протікання реакції цементації (15-30 хв). На першій стадії очищення ступінь витягання складає не менше 99 % міді. Ступінь чистоти порошку міді складає 99,9 %. Такий надлишок цинку запобігає зворотному розчиненню цементного осаду, дозволяє підвищити ступінь витягання іонів міді(II) і скорочує час проведення обробки. Цементацію проводять при інтенсивному перемішуванні, що інтенсифікує обмін розчину і цементатора.

Після відстоювання розчину 10-15 хвилин осад, що містить металеву мідь, відокремлюють від фільтрату. Після промивки, стабілізації і сушіння цей цінний продукт може бути використаний як початкова речовина у порошковій металургії.

Приклад 2. Стосується умов і часу проведення цементації. Контактне витіснення проводять при температурі 298 К і перемішуванні зі швидкістю 250-280 об./хв протягом 15-30 хвилин. В ході реакції суміш розігрівається, тому підтримку постійної температури досягають термостатуванням розчину. Проведення процесу за температури вище 298 К веде до втрати електроліту за рахунок його випаровування і збільшення енерговитрат. Зменшення температури нижче 298 К не забезпечує достатньої швидкості цементації.

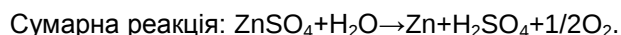
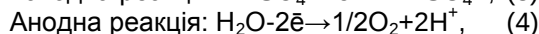
Після контактного витіснення міді протікає реакція взаємодії іонів H_3O^+ з металевим цинком



за результатом якої рН розчинів збільшується з 3,3 до 6,0. Реакція, що відбувається, знижує ефективність проведення процесу цементації. Тому час проведення цементації за регламентом 15-30 хвилин не допускає протікання побічної реакції виділення водню на цинку.

Коли фільтрат стає прозорим, цементацію припиняють, розчин відстоюють 10-15 хвилин і декантують.

Приклад 3. Стосується електрохімічного виділення цинку. Фільтрат, що містить $C_{Zn^{2+}} = 1,47$ моль/л, надходить до електролізера для проведення процесу електрохімічного осадження цинку. У катодному просторі електролізера відбувається доочистка розчину від катіонів цинку, а в анодному просторі - утворення сульфатної кислоти.



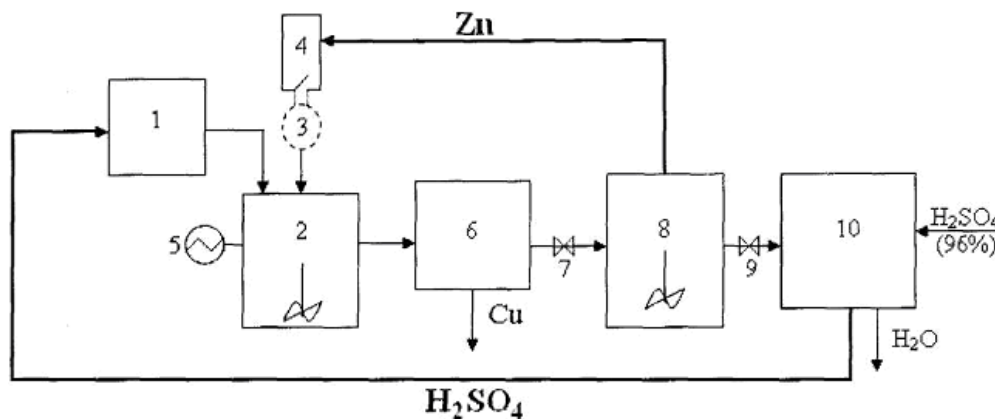
Електроліз цинку здійснюють при пропусканні електричного струму щільністю $400 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ через водно-цинковий розчин з використанням інертного анода. При цьому цинк заряджається і осідає на цинковому катоді. Перевищення значень щільності струму виявляє небажане підвищення напруги на електролізері, отже, і збільшення енерговитрат. Через кожні 20-25 годин процес зупиняють, катоди з осадженням на них цинком витягають, промивають і механічно знімають цинк з катодної пластини. Процес проводять при кімнатній температурі і інтенсивному перемішуванні розчину, оскільки швидкість осадження цинку в таких розчинах обмежується стадією транспорту частинок, які розряджаються на катоді. Осад, що виділяється при електролізі на катоді, містить 95-99 % цинку. На цьому ступені з розчину виводиться більше 99 % цинку, і залишковий вміст складає 0,1 г/л.

Приклад 4. Стосується отримання сульфатної кислоти на стадії електрохімічного виділення цинку в анодному просторі електролізера за реакції (4). При цьому за рахунок утворення іонів H^+ і міграції під впливом електричного поля іонів SO_4^{2-} відбувається утворення анодної сульфатної кислоти. За мірою протікання процесу концентрація кислоти зростає, розчин аналіту має значення $pH=1,1-1,3$, що недостатньо для його повернення в технологічний процес. Крім того, об'єм отриманої анодної кислоти більше, ніж потрібно в технологічному процесі. Тому анодну кислоту піддають низькотемпературному випаровуванню у вакуумному випарнику, за рахунок чого об'єм розчину сульфатної кислоти в розчині доводять до значення, потрібного в технологічному процесі. Після цього отриманий розчин сульфатної кислоти коректують концентрованою сульфатною кислотою (96 %) до значень, потрібних згідно з технологічним регламентом, і повертають до технологічного процесу. Пари води направляють на проведення додаткових необхідних операцій. Таким чином, разом з виділенням металів відбувається регенерація кислоти з одночасним створенням замкнутих технологічних циклів по промивальній воді і по сірчаній кислоті.

Запропонований спосіб контактного витіснення міді цинком з сульфатних мідно-цинкових розчинів має наступні переваги: відсутність додаткової витрати хімічних реагентів на протікання стадій способу регенерації, маловідхідність, замкнутість циклу, тобто, "травлення - регенерація", оптимізація, простота здійснення та високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, повне осадження іонів міді(II) з відпрацьованих електролітів, економія енергоресурсів за рахунок скорочення часу технологічного циклу.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання міді при регенерації відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів травлення латуні, що включає контактне витіснення міді цинковим порошком на першій стадії регенерації, який **відрізняється** тим, що мідь з відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину отримують методом контактного витіснення порошком цинку при масовому співвідношенні міді і цинкового порошку 1:1,36 за температури 298 К, після відділення осаду міді цинкмісний фільтрат направляють на електрохімічне виділення цинку з періодичним поверненням отриманого металу на стадію цементації міді, а сульфатну кислоту, що утворюється в анодному просторі електролізера, після концентрування направляють до повторного технологічного циклу.



Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601