



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102479** (13) **C2**  
(51) МПК

**C02F 103/16** (2006.01)

**C23F 1/46** (2006.01)

**C02F 1/62** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: **а 2012 06159**  
(22) Дата подання заявки: **22.05.2012**  
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.07.2013**  
(41) Публікація відомостей про заявку: **25.01.2013, Бюл.№ 2**  
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.07.2013, Бюл.№ 13**

(72) Винахідник(и):  
**Даценко Віта Василівна (UA),**  
**Хоботова Еліна Борисівна (UA),**  
**Сгорова Лілія Михайлівна (UA),**  
**Ларін Василь Іванович (UA)**

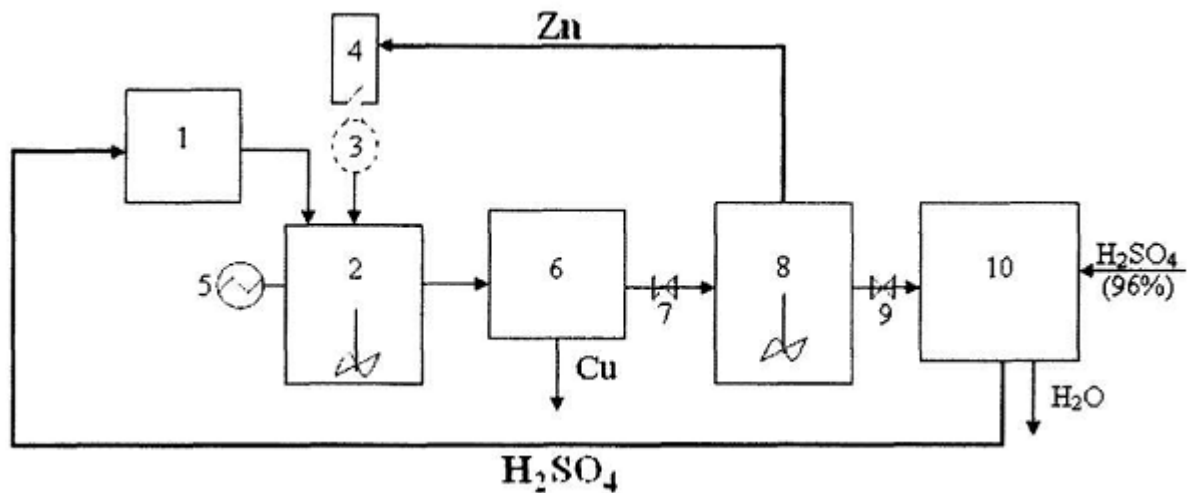
(73) Власник(и):  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ**  
**АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ**  
**УНІВЕРСИТЕТ,**  
вул. Петровського, 25, м. Харків, 61002 (UA),  
**Даценко Віта Василівна,**  
вул. Академіка Павлова, 311, кв. 148, м. Харків, 61168 (UA),  
**Хоботова Еліна Борисівна,**  
вул. Скорохода, 24, кв. 11, м. 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)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:  
Крысенко Н. С., Крысенко Л. Л., Падалка В. П., Косенко В. Н. Кинетика осаждения меди из раствора сульфата цинка. Тр. Запорож. гос. инж. акад. Metallurgia. 2000, N 3, С. 31-34  
US 4149945 A, 17.04.1979  
I.M. Ahmed, Y.A. El-Nadi, J.A. Daoud. Cementation of copper from spent copper-pickle sulfate solution by zinc ash. Hydrometallurgy 110 (2011), p. 62-66  
Гопиус А. Е. Постников Г. С. Травление латуней и метод регенерации травильных растворов. - М. 1962, С. 29-49  
GB 183117 A, 05.04.1923  
GB 1393606 A, 07.05.1975  
BG 110757 A, 29.07.2011  
DE 3819020 A1, 15.12.1999  
Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1981. С. 57-60  
RU 2070587 C1, 20.12.1996  
SU 1724710 A1, 07.04.1992

**UA 102479 C2**

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МІДІ ПРИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СУЛЬФАТНИХ МІДНО-ЦИНКОВИХ РОЗЧИНІВ ТРАВЛЕННЯ ЛАТУНІ****(57) Реферат:**

Спосіб передбачає контактне осадження іонів міді у вигляді чистого металу цинковим порошком, виділення цинку з розчину в процесі електролізу і повернення сульфатвміщуючого розчину до технологічного циклу електрохімічного травлення латуні, і може бути використаний на підприємствах кольорової металургії, де використовують процеси обробки міді та її сплавів. Розділення іонів міді і цинку в регенованому розчині проводять витісненням міді за допомогою порошку металевого цинку у кількості, що перевищує стехіометричне 1,36 за температурою 298 К, перемішуванні із швидкістю 250-280 об/хв, протягом 15-30 хвилин, відділений від осаду міді цинквміщуючий фільтрат направляють на електрохімічне виділення цинку при пропусканні електричного струму, відновлений цинк механічно знімають з катодної пластини і знову повертають до процесу цементації, а сульфатну кислоту, що утворюється в анодному просторі, після концентрування повертають до технологічного процесу травлення латуні. Забезпечення замкнутості, маловідходності і ресурсозбереження способу регенерації відпрацьованих розчинів травлення латуні, з одночасним підвищенням ефективності його стадій.



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

5 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 окисненим цинквміщуючим матеріалом і відділення отриманого осаду, відрізняється тим, що як окиснений цинквміщуючий матеріал використовують гідроксокарбонат цинку, процес ведуть при масовому співвідношенні цинку і міді (1,7-3,0): 1. Недоліком запропонованого способу є висока витрата цинквміщуючої сполуки і додаткова витрата реагентів для синтезу цементатора.

10 Відомий спосіб отримання порошку міді з хлоридних мідьвміщуючих розчинів [RU № 2052324 C1. Спосіб отримання порошку міді з мідьвміщуючих 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/м<sup>3</sup>, концентрація соляної кислоти - 10-50 кг/м<sup>3</sup>, 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.

20 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 пилу, 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 метало-іони 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.

35 Задачею винаходу є забезпечення замкнутості, маловідходності і ресурсозбереження способу регенерації відпрацьованих розчинів травлення латуні, з одночасним підвищенням ефективності його стадій: контактної витіснення міді порошком цинку, електрохімічного отримання цинку і сульфатної кислоти з подальшим поверненням їх до рециркуляції технологічного процесу.

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

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

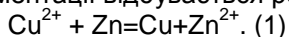
Схема способу отримання міді при регенерації відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів травлення латуні наведено на кресленні.

50 Після процесу обробки латуні відпрацьований сульфатний мідно-цинковий електроліт з ємності 1 поступає на перший ступінь очищення у відділення 2 для контактної осадження іонів міді порошком цинку. Цементатор-цинк поступає у відділення 2 через дозатор 3 з резервуару 4. Цементацію міді у відділенні 2 проводять при перемішуванні за постійною температурою 298 К, яку підтримує терморегулятор 5. Осад металеві 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. Сульфатвміщуючий 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

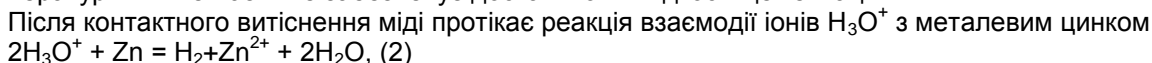
міді і цинку складають моль/л:  $C_{Cu^{2+}}^0 = 0,87$ ;  $C_{Zn^{2+}}^0 = 0,82$ , додають 1,36-кратний надлишок цинкового порошку з діаметром частинок 0,063-0,2 мм. В результаті протікання процесу цементації відбувається реакція контактного виділення міді на цинковому порошку



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 менш 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 сушки цей цінний продукт може бути використаний в якості початкової речовини у порошковій металургії.

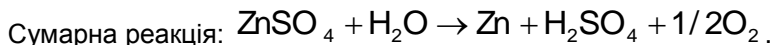
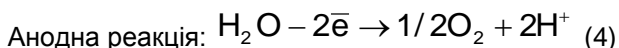
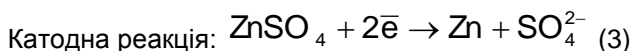
Приклад 2. Стосується умов і часу проведення цементації. Контактне витіснення проводять при температурі 298 К і перемішуванні зі швидкістю 250-280 об/хв протягом 15-30 хвилин. В ході реакції суміш розігрівається, тому підтримку постійної температури досягають термостатуванням розчину. Проведення процесу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



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, поступає 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 А·м<sup>-2</sup> через водно-цинковий розчин з використанням інертного аноду. При цьому цинк заряджається і осідає на цинковому катоді. Перевищення значень щільності струму виявляє небажане підвищення напруги на електролізері, отже, в збільшенні енерговитрат. Через кожні 20-25 годин процес зупиняють, катоди з осадженим 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 більш 99 % цинку, і залишковий вміст складає 0,1 г/л.

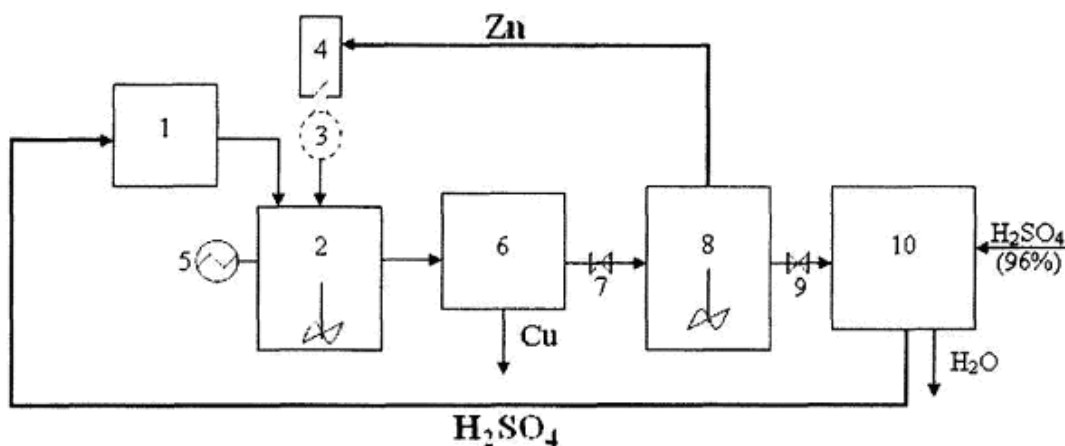
Приклад 4. Стосується отримання сульфатної кислоти на стадії електрохімічного виділення цинку в анодному просторі електролізера за реакції (4). При цьому за рахунок утворення іонів H<sup>+</sup> і міграції під впливом електричного поля іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> відбувається утворення анодної сульфатної кислоти. За мірою протікання процесу концентрація кислоти зростає, розчин аналізу має значення рН=1,1-1,3, що недостатньо для його повернення в технологічний процес. Крім того, об'єм отриманої анодної кислоти більш 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 технологічному регламенту, 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 контактної витіснення міді цинком з сульфатних мідно-цинкових розчинів має наступні переваги: відсутність додаткової витрати хімічних реагентів на протікання стадій способу регенерації, маловідходність, 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.

#### 15 ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

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 контактної витіснення порошком цинку при масовому співвідношенні міді і цинкового порошку 1 : 1,36 за температурою 298 К, після відділення осаду міді цинкміщуючий фільтрат направляють на електрохімічне виділення цинку з періодичним поверненням отриманого металу на стадію контактної витіснення, а сульфатну кислоту, що утворюється в анодному просторі електролізера, після концентрування направляють до повторного технологічного циклу.



Фіг.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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