

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2759549

СПОСОБ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Луцкий Денис Сергеевич (RU), Игнатович Александр Сергеевич (RU)*

Заявка № 2021109710

Приоритет изобретения **08 апреля 2021 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **15 ноября 2021 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **08 апреля 2041 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 15/0063 (2021.08); C22B 3/30 (2021.08); B01D 2011/002 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021109710, 08.04.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.04.2021Дата регистрации:
15.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.04.2021

(45) Опубликовано: 15.11.2021 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Луцкий Денис Сергеевич (RU),
Игнатович Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный
университет» (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ЧЕКМАРЕВ А.М. и др.Исследование закономерностей экстракции
ионов меди (II) из медно-аммиачных растворов
экстрагентом класса β-дикетонатов. Доклады
академии наук, 2016, N2, с. 181-184. INDA N.I.
et al. A Kinetic Study of Copper(II) Extraction
using LIX 84-I Impregnated Polymeric Particles
with Different Structures./ Solvent Extraction
Research and (см. прод.)(54) СПОСОБ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ АММИАЧНОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу извлечения меди из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств. Экстракционное извлечение меди включает извлечение меди из водной фазы в органическую, разделение водной и органической фазы с помощью делительной воронки и реэкстракцию меди из органической фазы водным раствором, содержащим от 150 до 200 г/л серной кислоты. Экстракционное извлечение осуществляют при равном соотношении водной фазы, в качестве которой используют раствор аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств, и органической фазы, в качестве которой используют раствор LIX 84-I в керосине с массовой долей от 70,00%. Экстракционное извлечение проводят при температуре от 20 до 25°C в термостатированном внешнем контуре,

при непрерывном перемешивании со скоростью от 400 до 600 об/мин и времени контакта фаз от 15 до 20 мин, с получением органической и водной фаз. Упомянутые фазы анализируют на содержание меди, органическую фазу подвергают реэкстракции. Восстановленную после реэкстракции органическую фазу повторно используют в качестве экстрагента, а водную фазу, представляющую собой водный раствор сернокислой меди, используют для нескольких стадий реэкстракции и накопления в ней сернокислой меди до концентрации 125 г/л. Способ позволяет увеличить степень селективного извлечения меди из аммиачных растворов, содержащих сульфат ионы, с применением жидкостной экстракции. 4 ил., 1 табл., 4 пр.

(56) (продолжение):

Development, Japan, Vol. 25, No 1, 23 - 36 (2018). RU 2571741 C1, 20.12.2015. RU 2700532 C1, 17.09.2019. US 6432167 B1, 13.08.2002.

R U 2 7 5 9 5 4 9 C 1

R U 2 7 5 9 5 4 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 3/30 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 15/0063 (2021.08); *C22B 3/30* (2021.08); *B01D 2011/002* (2021.08)(21)(22) Application: **2021109710, 08.04.2021**(24) Effective date for property rights:
08.04.2021Registration date:
15.11.2021

Priority:

(22) Date of filing: **08.04.2021**(45) Date of publication: **15.11.2021 Bull. № 32**

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",
Patentno-litsenziionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Lutskii Denis Sergeevich (RU),
Ignatovich Aleksandr Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**(54) **METHOD FOR EXTRACTING COPPER FROM SOLUTIONS OF AMMONIA LEACHING SLAGS OF COPPER MELTING PRODUCTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: copper extraction.

SUBSTANCE: invention relates to a method for extracting copper from solutions of ammonia leaching of slags of copper smelting industries. The extraction of copper includes the extraction of copper from the aqueous phase into the organic phase, the separation of the aqueous and organic phases using a separating funnel and the re-extraction of copper from the organic phase with an aqueous solution containing from 150 to 200 g/l of sulfuric acid. Extractive extraction is carried out at an equal ratio of the aqueous phase, which is used as a solution of ammonia leaching of slags from copper smelting industries, and the organic phase, which is used as a solution of LIX 84-I in kerosene with a mass fraction of 70.00%. Extractive extraction is carried out

at a temperature of 20 to 25°C in a thermostated external loop, with continuous stirring at a speed of 400 to 600 rpm and contact time of the phases from 15 to 20 min, to obtain organic and aqueous phases. These phases are analyzed for copper content, the organic phase is subjected to stripping. The organic phase recovered after stripping is reused as an extractant, and the aqueous phase, which is an aqueous solution of copper sulfate, is used for several stages of stripping and the accumulation of copper sulfate in it to a concentration of 125 g/l.

EFFECT: method makes it possible to increase the degree of selective extraction of copper from ammonia solutions containing sulfate ions using liquid extraction.

1 cl, 4 dwg, 1 tbl, 4 ex

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов, в частности, к способу извлечения меди из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств.

Известен способ извлечения меди (II) экстракцией из водных серноокислых растворов (патент РФ № 2668238, опубл. 27.09.2018) извлечение меди из растворов проводят при $\text{pH} < 1$, с применением в качестве экстрагента раствора гидразидов α -разветвленных третичных карбоновых кислот в углеводородном растворителе или в его смеси с модификаторами: 2-этилгексанолам или алкилфенолам.

Недостатком данного способа является возможность экстракции меди только из сильноокислых растворов.

Известен способ экстракции ионов меди (II) из аммиачных растворов. (патент РФ № 2571741, опубл. 20.12.2015), который включает экстракцию меди из растворов аммиачного выщелачивания с использованием экстрагента, состоящего из смеси 1-фенил-3-гептил-1,3-пропандиона и 2-этилгексановой кислоты в количестве от 5 до 10 моль % от содержания 1-фенил-3-гептил-1,3-пропандиона в органическом растворителе, несмешиваемом с водой. Основным результатом изобретения является сокращение времени реэкстракции ионов меди (II).

Недостатком данного способа являются использование концентрированных кислот для регенерации экстрагента, а также, перенос аммиака в экстрагент при экстракции.

Известен способ извлечения ионов меди (II) экстракцией из аммиачных растворов оксимами (Kordosky G.A. Copper recovery using leach/solvent extraction / electrowinning technology: forty years of innovation, 2.2 million tones of copper annually // Int. Solv. Extr. Conf. ISEC Cape Town, - 2002. - p. 853-862). В частности, LIX 860, активным веществом которого является 5-додецилсалицилальдоксим. Этот реагент сочетает в себе высокую кинетику и экстракционную способность со стабильностью и хорошими физическими характеристиками.

Недостатком способа является перенос аммиака при экстракции ионов меди (II) оксимами [J. Hu, Q. Chen, H. Hu, X. Chen, Q. Ma, Z. Yin. Extraction behavior and mechanism of Cu (II) in ammoniacal sulfate solution with β -diketone // Hydrometallurgy - 2012. - Vol. 127-128 - P. 54-61.].

Известен способ извлечения цветных металлов из кислых или щелочных растворов экстракцией (авторское свидетельство СССР №1136485, опубл. 15.06.1992 г.), гидразидами карбоновых кислот или их солями, в том числе гидразидами высших изомерных кислот C_{10} - C_{25}

Недостатками является применение гидразидов это приводит к тому, что при $\text{pH} < 1$ эффективность извлечения меди (II) существенно снижается, а применение реагентов при $\text{pH} < 3 - 4$ без добавления 30 - 50 масс. % модификаторов затруднительно из-за образования трудно расслаивающихся эмульсий, кроме того, емкость по меди (II) невелика (до 2,5-3 г/л).

Известен способ экстракции ионов меди из медно-аммиачных водных растворов (патент РФ № 2700532, опубл. 17.09.2019), который включает обработку медно-аммиачных водных растворов раствором β -дикетона общей формулы 5-алкилгептандион-2,4, где алкильная группа содержит от одного до десяти атомов углерода, или раствор смеси указанных β -дикетонов в несмешиваемом с водой органическом растворителе. Содержание β -дикетонов составляет 10-70 об. %.

Недостатком способа является недостаточная степень извлечения меди в раствор.

Известен способ экстракции ионов меди (II) из водно-аммиачных растворов β -дикетоном (Hi J., Chen Q., Hi H., Chen X., Ma Q., Yin Z., Extraction behavior and mechanism

of Cu (II) in ammoniacal sulfate solution with β -diketone, Hydrometallurgy, 2012, Vol. 127-128, p. 54-61) Экстрагентом в данном методе является вида 4-этил-1-фенил-1,3-октандион, эффективность экстракции меди которым увеличивается с повышением pH, достигая максимального значения при pH 6,5 и впоследствии снижается при более высоком pH.

5 Недостатком данного способа является длительное время достижения экстракционного равновесия, порядка 60 минут.

Известен способ экстракции ионов меди (II) из аммиачных растворов алифатическим β -дикетоном вида 7-этилундекандион-2,4 (патент US № 4205048 А, опубл. 27.05.1980). Данное вещество способно извлекать 91% ионов меди (II) из медно-аммиачного раствора с pH 9, содержащего 150 г/л сульфата аммония, 10 г/л ионов меди в виде сульфата при соотношении водной и органической фаз 1:1.

Недостатком способа является низкое значение извлечения меди при pH > 9 и большая зависимость от концентрации экстрагента.

Известен способ экстракции ионов меди из медно-аммиачных водных растворов органическим экстрагентом (А.М. Чекмарев, Е.С. Кондратьева, В.А. Колесников, А.Ф. Губин, Исследование закономерностей экстракции ионов меди (II) из медно-аммиачных растворов экстрагентом класса β -дикетонов, ДАН, 2016, №2, с. 181-184) принятый за прототип, который представляет собой раствор β -дикетона, имеющего наименование ДХ-510А, в несмешивающемся с водой органическом растворителе, представляющем собой парафин фракций C₁₄-C₁₇. Состав используемого экстрагента не раскрыт.

Недостатком данного способа является низкая экстракционная емкость по ионам меди (II), которая составляет около 10 г/дм³.

Техническим результатом является возможность увеличение степени селективного извлечения меди из аммиачных растворов, содержащих сульфат ионы, с применением жидкостной экстракции.

Технический результат достигается тем, что экстракционное извлечение осуществляют при равном соотношении водной фазы, в качестве которой используют раствор аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств, и органической фазы, в качестве которой используют раствор LIX 84-I в керосине с массовой долей от 70,00 %, экстракционное извлечение проводят при температуре от 20 °С до 25 °С в термостатированном внешнем контуре, при непрерывном перемешивании со скоростью от 400 до 600 оборотов/мин и времени контакта фаз от 15 до 20 мин, с получением органической и водной фаз, после чего упомянутые фазы анализируют на содержание меди, органическую фазу подвергают реэкстракции, причем восстановленную после реэкстракции органическую фазу повторно используют в качестве экстрагента, а водную фазу, представляющую собой водный раствор сернокислой меди, используют для нескольких стадий реэкстракции и накопления в ней сернокислой меди до концентрации 125 г/л.

Способ поясняется следующими фигурами:

40 фиг. 1 - график зависимости степени извлечения меди в экстрагент от соотношения водной и органической фаз.

фиг. 2 - график зависимости степени извлечения меди в экстрагент от концентрации экстрагента в органической фазе (массовая доля, %).

45 фиг. 3 - график зависимости степени извлечения меди в экстрагент от температуры.

фиг. 4 - график зависимости степени извлечения меди в экстрагент от скорости перемешивания.

Способ осуществляют следующим образом. В конический стеклянный реактор помещаются равные объемы водной фазы, представляющей модельный раствор

выщелачивания шлаков медеплавильных производств и органической фазы, представляющей собой раствор 2-гидрокси-5-нонилацетофенон оксима (LIX 84-I) в керосине с массовой долей от 70,00 %. Процесс экстракционного извлечения протекает при поддержании постоянной температуры в диапазоне от 20 °С до 25 °С в термостатированном внешнем контуре, непрерывном перемешивании со скоростью от 400 до 600 оборотов/мин и времени контакта фаз от 15 до 20 мин, с получением органической и водной фаз, после чего упомянутые фазы анализируют на содержание меди, органическую фазу подвергают реэкстракции. Реэкстракция меди из органической фазы осуществляется водным раствором, содержащим от 150 до 200 г/л серной кислоты, смешивающимся в равной пропорции с насыщенным экстрагентом. Процесс реэкстракции протекает в реакторе при поддержании постоянной температуры в диапазоне от 20 °С до 25 °С в термостатированном внешнем контуре, непрерывном перемешивании со скоростью от 400 до 600 оборотов/мин и времени контакта фаз не менее 10 минут. После расслаивания органическую фазу отделяют от водной с помощью делительной воронки. Восстановленную после реэкстракции органическую фазу повторно используют в качестве экстрагента, а водную фазу, представляющую собой водный раствор сернокислой меди, используют для нескольких стадий реэкстракции и накопления в ней сернокислой меди до концентрации 125 г/л.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. В конический стеклянный реактор помещают 100 см³ водной фазы, представляющей собой раствор, моделирующего по составу растворы, получаемые при аммиачном выщелачивании шлаков медеплавильных производств. Состав модельного раствора выщелачивания представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав модельного раствора аммиачного выщелачивания шлака медеплавильного производства

Тип раствора	Содержание, г/дм ³		
	Cu	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
Модельный раствор	20,0	60,0	45,9

К водной фазе приливают 100 см³ органической фазы, представляющей раствор LIX 84-I в керосине с массовой концентрацией 70 % (фиг. 1, 2). Процесс экстракционного извлечения меди проводят при поддержании постоянной температуры 20°С (фиг. 3) с помощью термостатирующего внешнего контура при непрерывном перемешивании магнитной мешалки со скоростью 600 оборотов/мин (фиг. 4) и времени контакта фаз 15 мин (фиг. 3). Далее органическую фазу отделяют от водной с помощью делительной воронки объемом 500 см³. При этом степень извлечения меди из водной фазы в органическую составляет 96,59%.

Водная фаза отправляется на дальнейшую переработку, а органическая фаза подвергается реэкстракции меди.

Реэкстракция меди из органической фазы осуществляется водным раствором, содержащим 200 г/л серной кислоты, смешивающимся в равной пропорции с насыщенным экстрагентом. Процесс реэкстракции протекает в реакторе при поддержании постоянной температуре 25 °С в термостатированном внешнем контуре, непрерывном перемешивании со скоростью 600 оборотов/мин и времени контакта фаз не менее 10 минут. После расслаивания органическую фазу отделяют от водной с помощью делительной воронки. Концентрации меди в водной и органической фазах до и после экстракции и реэкстракции определяются методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением спектрометра Epsilon 3 и подтверждаются титриметрически.

Восстановленную органическую фазу после рекстракции направляют на повторное использование. Образующийся продукт, представляющий собой водный сернокислый раствор меди, используют для нескольких стадий рекстракции и накопления в нем сернокислой меди до концентрации 125 г/л (по ионам меди (II) 50 г/л).

5 Пример 2. В конический стеклянный реактор помещают 100 см³ водной фазы, представляющей собой раствор, моделирующего по составу растворы, получаемые при аммиачном выщелачивании шлаков медеплавильных производств. Состав модельного раствора выщелачивания представлен в таблице 1.

10 К водной фазе приливают 100 см³ органической фазы, представляющей раствор LIX 84-I в керосине с массовой концентрацией 40 % (фиг. 1, 2). Процесс экстракционного извлечения проводят при поддержании постоянной температуры 20°C (фиг. 3) с помощью термостатирующего внешнего контура при непрерывном перемешивании магнитной мешалки со скоростью 600 оборотов/мин (фиг. 4) и времени контакта фаз 15 мин (фиг. 3). Далее органическую фазу отделяют от водной с помощью делительной 15 воронки объемом 500 см³. При этом степень извлечения меди из водной фазы в органическую составляет 53,61 %, что значительно ниже показателей примера 1.

20 Пример 3. В конический стеклянный реактор помещают 200 см³ водной фазы, представляющей собой раствор, моделирующего по составу растворы, получаемые при аммиачном выщелачивании шлаков медеплавильных производств. Состав модельного раствора выщелачивания представлен в таблице 1.

25 К водной фазе приливают 100 см³ органической фазы, представляющей раствор LIX 84-I в керосине с массовой концентрацией 70 % (фиг. 1, 2). Процесс экстракционного извлечения проводят при поддержании постоянной температуры 20°C (фиг. 3) с помощью термостатирующего внешнего контура при непрерывном перемешивании магнитной мешалки со скоростью 600 оборотов/мин (фиг. 4) и времени контакта фаз 15 мин (фиг. 3). Далее органическую фазу отделяют от водной с помощью делительной 30 воронки объемом 500 см³. При этом степень извлечения меди из водной фазы в органическую составляет 67,54 %, что значительно ниже показателей примера 1.

35 Пример 4. В конический стеклянный реактор помещают 100 см³ водной фазы, представляющей собой раствор, моделирующего по составу растворы, получаемые при аммиачном выщелачивании шлаков медеплавильных производств. Состав модельного раствора выщелачивания представлен в таблице 1.

40 К водной фазе приливают 100 см³ органической фазы, представляющей раствор LIX 84-I в керосине с массовой концентрацией 70 % (фиг. 1, 2). Процесс экстракционного извлечения проводят при поддержании постоянной температуры 10°C (фиг. 3) с помощью термостатирующего внешнего контура при непрерывном перемешивании магнитной мешалки со скоростью 450 оборотов/мин (фиг. 4) и времени контакта фаз 15 мин (фиг. 3). Далее органическую фазу отделяют от водной с помощью делительной 45 воронки объемом 500 см³. При этом степень извлечения меди из водной фазы в органическую составляет 47,54 %, что значительно ниже показателей примера 1.

Таким образом, способ позволяет проводить извлечение меди из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств, состава, приведенного в таблице 1, с использованием 70 % раствора LIX 84-I в керосине с достижением степени извлечения 96,59%. А после рекстракции из органической фазы получать продукт, представляющий собой водный сернокислый раствор меди с

концентрацией по ионам меди (II) 50 г/л.

(57) Формула изобретения

5 Способ экстракционного извлечения меди из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств, включающий экстракционное извлечение меди из водной фазы в органическую, разделение водной и органической фазы с помощью делительной воронки и реэкстракцию меди из органической фазы водным раствором, содержащим от 150 до 200 г/л серной кислоты, отличающийся тем, что экстракционное извлечение осуществляют при равном соотношении водной фазы, в качестве которой
10 используют раствор аммиачного выщелачивания шлаков медеплавильных производств, и органической фазы, в качестве которой используют раствор LIX 84-I в керосине с массовой долей от 70,00%, экстракционное извлечение проводят при температуре от 20 до 25°C в термостатированном внешнем контуре, при непрерывном перемешивании со скоростью от 400 до 600 об/мин и времени контакта фаз от 15 до 20 мин, с получением
15 органической и водной фаз, после чего упомянутые фазы анализируют на содержание меди, органическую фазу подвергают реэкстракции, причем восстановленную после реэкстракции органическую фазу повторно используют в качестве экстрагента, а водную фазу, представляющую собой водный раствор сернокислой меди, используют для нескольких стадий реэкстракции и накопления в ней сернокислой меди до концентрации
20 125 г/л.

25

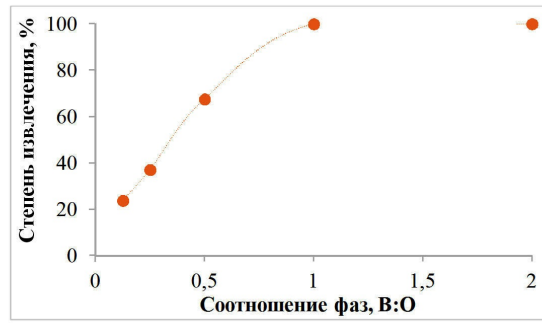
30

35

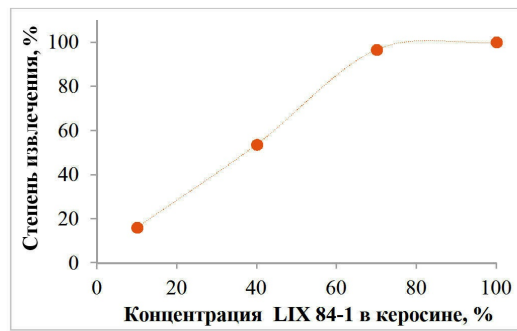
40

45

1

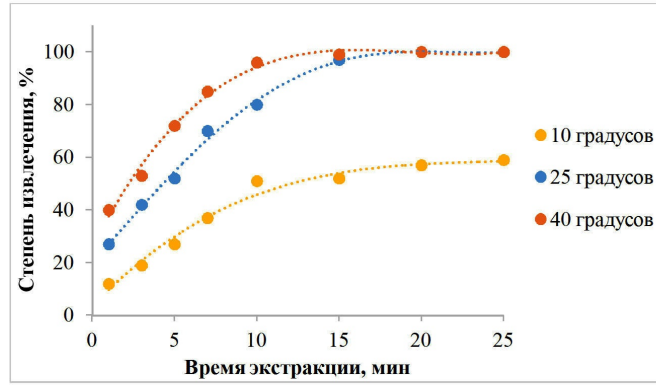


Фиг. 1

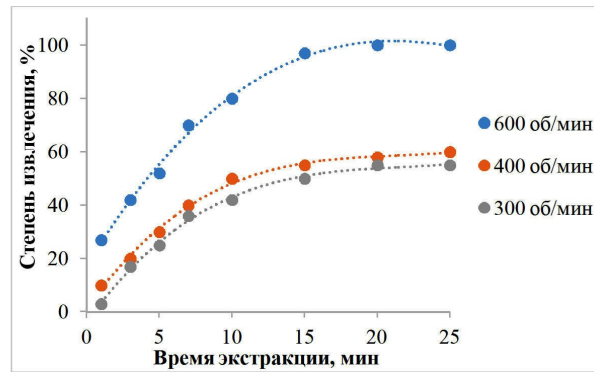


Фиг. 2

2



Фиг. 3



Фиг. 4