

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **043522**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.05.30**

(21) Номер заявки  
**202192448**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.02.18**

(51) Int. Cl. **C25C 1/12** (2006.01)  
**C25C 7/02** (2006.01)  
**C25D 3/38** (2006.01)

**(54) СПОСОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ**(31) **BE2019/5145**(32) **2019.03.08**(33) **BE**(43) **2022.02.17**(86) **PCT/EP2020/054196**(87) **WO 2020/182425 2020.09.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЮМИКОР (BE)**

(72) Изобретатель:  
**Аннебель Том, Граде Ханс, Гофман Дан, Верхаге Фредерик (BE)**

(74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,  
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(56) MOELLER C A ET AL.: "Influence of As, Sb, Bi and 0 on Copper Anode Behaviour – Part 1: Passivation Characteristics", WORLD OF METALLURGY - ERZMETALL, GDMB - MEDIENVERLAG, CLAUSTHAL-ZELLERFELD, DE, vol. 61, no. 6, 1 November 2008 (2008-11-01), pages 357-367, XP001518293, ISSN: 1613-2394 abstract, figure 5, table 2, alinea 3.3  
US-A-3959112

WEN-KE ZHOU ET AL.: "Reduction and deposition of arsenic in copper electrolyte", TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA : ENGLISH EDITION = ZHONGGUO-YOUSE-JINSHU-XUEBAO, vol. 21, no. 12, 1 December 2011 (2011-12-01), pages 2772-2777, XP055634125, AMSTERDAM, NL ISSN: 1003-6326, DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61122-9 abstract, figure 6, alineas 2, 3.1 en 3.2

(57) Настоящее изобретение касается способа электрохимического извлечения меди, пригодной для производства катодов улучшенного качества, из сильно загрязненных электролитов. Упомянутый способ осуществляется в содержащих множество анодов и катодов электролизерах, оборудованных в их донной части элементами для барботирования газа. Упомянутый способ включает стадию барботирования газа на катодах и отличается тем, что упомянутый раствор содержит более чем 100 мг/л мышьяка. Настоящее изобретение предлагает альтернативное решение проблемы качества катода при работе с сильно загрязненными электролитами, в частности, когда они содержат высокие концентрации мышьяка.

**B1****043522****043522****B1**

Настоящее изобретение касается способа электрохимического извлечения меди, пригодной для производства катодов улучшенного качества, из сильно загрязненных электролитов.

Процессы плавки, применяемые к первичным или вторичным материалам, содержащим медь, обычно приводят к получению металлического сплава на основе меди. Это сплав, чаще всего имеющий сульфидную природу, который при этом называют "штейном". В зависимости от материалов, подаваемых в плавильную печь, на этом этапе также могут быть собраны значительные количества других элементов, таких, как драгоценные металлы, и ряд примесей, таких как мышьяк, сурьма, висмут, свинец, теллур и селен.

Затем фаза на основе меди подвергается дальнейшим стадиям процесса для извлечения драгоценных металлов быстро и с высоким выходом. Важно также извлечь медь. В соответствии с известными способами, сплавы или штейны на основе меди тонко измельчают, а затем выщелачивают в серной кислоте в окислительных условиях. Драгоценные металлы остаются в осадке, который отделяют декантированием и/или фильтрованием. Продукт выщелачивания содержит сульфат меди и называется "электролитом" ввиду следующего этапа процесса - электрохимического извлечения, на котором медь извлекается в виде катодов. Электролит также будет содержать много примесей, содержащихся в сплаве или штейне.

Во время электрохимического извлечения серная кислота регенерируется на аноде. Сильнокислый и обедненный медью отработанный электролит рециркулируют на стадию выщелачивания. Благодаря этому замкнутому контуру в электролите постепенно накапливаются примеси. Это накопление должно быть уменьшено, что обычно достигается путем отведения части общего потока электролита и проведения специальных этапов его очистки. Отводимый поток, также известный как "слив", компенсируется добавлением свежего раствора кислоты.

Обычно желательно ограничить количество слива, поскольку специальные этапы очистки сложны и дороги. С этой целью в электролите допускают относительно высокие концентрации примесей.

Однако присутствие примесей в электролите напрямую влияет на чистоту медных катодов. Примеси действительно могут попадать в катоды в соответствии с разными механизмами. Они могут осаждаться совместно с медью вследствие образования электролитического покрытия (например, серебро и висмут) или встраиваться в катоды в виде осадков (мышьяк, сурьма, висмут) или в виде частиц (свинец). Эти примеси напрямую влияют на коммерческую ценность этих катодов. Эта проблема еще больше усугубляется при применении плотности тока выше  $250 \text{ A/m}^2$ .

Уровень примесей в катодах зависит от примесей в обрабатываемых медьсодержащих первичных или вторичных материалах. Мышьяк часто является наиболее критичным элементом, за ним следует висмут. ASTM B115-10 (2016) определяет предельные количества примесей в электролитических медных катодах "Grade 1". Согласно этому стандарту, допускается содержание мышьяка до  $5 \text{ млн}^{-1}$ , а висмута - до  $1 \text{ млн}^{-1}$ . Производство катодов "Grade 1", конечно, желательно, но не обязательно.

Проблема катодной чистоты при работе с сильно загрязненными электролитами, что означает, что они содержат высокие концентрации примесей, часто решается путем наращивания процесса извлечения меди растворителем в контуре электролита. Затем выполняется этап электрохимического извлечения из почти чистого раствора сульфата меди, что гарантирует высочайшее качество катода. Однако добавление экстракции растворителем влечет за собой значительные недостатки, такие как капитальные затраты на установку и эксплуатационные проблемы при работе с легковоспламеняющимися растворителями.

Целью настоящего изобретения является предоставление альтернативного решения проблемы качества катода при работе с сильно загрязненными электролитами, в частности тогда, когда они содержат высокие концентрации мышьяка или висмута. Используется барботирование газа в нижней части электролизера.

Системы барботирования воздуха в электролизерах меди известны, например, из патента США № 3,959,112 (A). Было признано, что эти системы улучшают гладкость поверхности катодов. Это может быть важно для подавления образования дендритов, что может привести к короткому замыканию между анодами и катодами. Однако использование барботирования в сочетании с сильно загрязненными электролитами не раскрывается.

Предпринималось мало усилий для того, чтобы избежать включения мышьяка или висмута, поскольку большинство установок для электрохимического извлечения для удаления примесей работают с экстракцией растворителем между операциями выщелачивания и электрохимическим извлечением, или же в сырье эти элементы перед выщелачиванием не содержатся.

Настоящее изобретение относится к способу электрохимического извлечения меди из кислого раствора сульфата меди, причем упомянутый способ осуществляется в содержащих множество анодов и катодов электролизерах, оборудованных элементами для барботирования газа, включает стадию барботирования газа, предпочтительно, равномерно по всей поверхности катодов, и отличается тем, что упомянутый раствор содержит более чем  $100 \text{ мг/л}$  мышьяка. Влияние барботирования особенно благоприятно, когда раствор содержит более  $500 \text{ мг/л}$  мышьяка, и еще более, когда раствор содержит более  $2 \text{ г/л}$  мышьяка. Подходящие растворы могут содержать от  $20 \text{ г/л}$  до  $60 \text{ г/л}$  меди и от  $80 \text{ г/л}$  до  $220 \text{ г/л}$  свободной кислоты; это те концентрации, которые обычно встречаются при электрохимическом извлечении меди.

Следует отметить, что при электрохимическом извлечении аноды представляют собой инертные аноды, другими словами, аноды, которые в используемых условиях обработки не растворяются в электролите в значительной степени.

При электрохимическом извлечении меди сами аноды не содержат меди.

Элементы для барботирования газа предпочтительно размещаются ниже самого нижнего края катодов.

Элементы для барботирования газа предпочтительно размещаются в донной части электролизеров.

Барботирование может осуществляться путем вдувания газа в нижнюю часть электролизеров через трубки, установленные по длине электролизера. Они могут быть расположены перпендикулярно катодам. Трубки могут быть либо микропористыми, либо иметь отверстия миллиметрового размера по всей своей длине, благодаря чему достигается равномерное распределение газа по всей поверхности катодов. Концентрация мышьяка значительно ниже 100 мг/л представляет меньшую проблему, поскольку количества, попадающие в катоды, остаются допустимыми даже при использовании плотности тока 250 А/м<sup>2</sup> или более.

Настоящий способ также эффективен для уменьшения загрязнения катодов висмутом, в частности, когда раствор содержит более чем 1 мг/л висмута. Барботирование остается полезным при работе с раствором, содержащим больше Вi, например 10 мг/л или более.

Технология барботирования в соответствии с настоящим изобретением действительно обеспечивает значительное снижение содержания мышьяка, висмута и других примесей в катодах.

Качество катодов остается приемлемым или даже совместимым с "Grade 1" для растворов, содержащих до 5 г/л мышьяка и/или до 200 мг/л висмута. Растворы, содержащие еще большее количество примесей, могут успешно обрабатываться в соответствии с настоящим изобретением, даже если в этом случае можно ожидать катодов более низкого качества. Вышеуказанные максимумы для мышьяка или висмута редко достигаются на практике, поскольку другие примеси, такие как серебро, будут определять уровень слива, обеспечивающий более низкие концентрации.

В предпочтительном варианте осуществления настоящий способ представляет собой процесс электрохимического извлечения меди, содержащей не более 15 млн<sup>-1</sup> As.

В предпочтительном варианте осуществления настоящий способ представляет собой процесс электрохимического извлечения меди, содержащей не более 3 млн<sup>-1</sup> Вi.

Оба эти предела соответствуют верхнему пределу, разрешенному для меди "Grade 2" согласно ASTM B115-10 (2016).

Газ для барботирования может быть любым неактивным газом, например азотом, но может также содержать кислород. Воздух является предпочтительным. Предпочтительный расход газа от 0,02 нормальных м<sup>3</sup>/ч до 0,5 нормальных м<sup>3</sup>/ч на м<sup>3</sup> раствора. Более низкие расходы могут быть недостаточными, чтобы гарантировать явное влияние на качество катода, в то время как более высокие расходы могут привести к чрезмерному образованию кислотного тумана при барботировании через электролит.

Определение обозначения "нормальный м<sup>3</sup>" приведено в ISO 2533:1975 и указывает объем газа, выраженный при давлении 1013 мбар (1,013·10<sup>5</sup> Па) и температуре 15°C. В технике для этого используется символ Нм<sup>3</sup>.

С экономической точки зрения процесс электрохимического извлечения выгодно проводить при плотности тока более 250 А/м<sup>2</sup>.

Настоящее изобретение также касается использования содержащих множество анодов и катодов электролизеров, оборудованных элементами для барботирования газа, предназначенными для барботирования газа предпочтительно равномерно по всей поверхности катодов, для извлечения меди из кислого раствора сульфата меди, также содержащего от 100 мг/л до 5 г/л мышьяка.

Предпочтительно элементы для барботирования газа размещаются в донной части электролизеров.

Это вышеупомянутое применение предпочтительно для растворов, также содержащих от 1 мг/л до 200 мг/л висмута.

Настоящее изобретение также относится к способу производства меди, в котором кислый раствор сульфата меди получают растворением одного или нескольких исходных сырьевых материалов в водной серной кислоте, причем кислый раствор сульфата меди затем подвергают обработке в процессе электрохимического извлечения меди согласно настоящему изобретению. Предпочтительно кислый раствор сульфата меди получают путем неэлектролитического растворения и/или в реакторе, отдельном от электролизеров.

Считается, что к включению примесей, таких как мышьяк и висмут, могут привести различные механизмы: (i) включение твердых частиц, содержащих мышьяк и висмут, (ii) восстановление мышьяка и последующее совместное осаждение арсенидов меди, (iii) электроосаждение висмута и (iv) включение электролита. Эти механизмы более очевидны при работе с более высокими плотностями тока и в момент начала зародышеобразования меди. При работе с более высокими плотностями тока на стартовых листах получают смешанные потенциалы, что приводит к локально очень высоким плотностям тока. Следствием последнего является образование очень пористых отложений меди, что приводит к включению электролита и частиц, а также к обеднению меди на поверхности, что приводит к восстановлению висмута и мышьяка с электроосаждением, как следствие, металлического висмута и арсенида меди. Поэтому

работа с вышеупомянутыми электролитами обычно ограничивается относительно низкой и неэкономичной плотностью тока менее  $200 \text{ A/m}^2$ .

Согласно настоящему изобретению вышеописанное инкапсулирование примесей можно уменьшить или избежать путем барботирования. Предполагается, что барботирование обеспечивает лучшее перемешивание на поверхности катода, что приводит к уменьшению толщины граничного слоя. Таким образом можно избежать истощения запасов меди, которое происходит особенно при локальном увеличении тока. Например, плотность тока значительно увеличивается при снятии катодов и повторном введении заготовок. Другой причиной локально более высоких плотностей тока, до  $1000 \text{ A/m}^2$ , является разница в толщине пассивирующего слоя заготовок из нержавеющей стали. Совместное электроосаждение серебра и висмута и образование арсенида меди происходит главным образом в этих случаях более высоких плотностей тока. Подача достаточного количества ионов меди на катод благодаря улучшенному смешиванию приводит к уменьшению электроосаждения других элементов. Уменьшение толщины границы также приводит к лучшему зарождению центров кристаллизации меди на стальной поверхности и более плотной структуре меди. Это позволяет избежать включения осадков мышьяка и висмута.

Пример 1 и пример 2 иллюстрируют настоящее изобретение на синтетических растворах, содержащих, соответственно, As и Bi.

Пример 3 выполнен с использованием реальных растворов из цеха. Содержание висмута в этих растворах значительно варьируется в зависимости от материалов, перерабатываемых в плавильной печи. В этих трех примерах электрохимическое извлечение осуществляют с использованием лабораторного оборудования.

Пример 4 выполнялся в реальном цеху. Сравниваются результаты, полученные с барботированием и без него.

Во всех примерах использовался анод на основе свинца.

Пример 1.

Кристаллы сульфата меди, серную кислоту и As (в виде  $\text{H}_3\text{As}_2\text{O}_5$ ) добавляли в воду с образованием водного раствора, содержащего  $40 \text{ г/л Cu}$ ,  $2,5 \text{ г/л As}$  и  $180 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ . Приблизительно  $0,270$  литра этого электролита переносили в две отдельные ячейки Хулла, каждая из которых имела анодную поверхность  $30 \text{ см}^2$  и катодную поверхность  $46 \text{ см}^2$ . На выпрямитель подавали ток  $2 \text{ A}$ , в результате чего катодная плотность тока составляла от  $75 \text{ A/m}^2$  до  $2070 \text{ A/m}^2$ . В одной из ячеек Хулла электролит барботировался с использованием микропористых трубок, тогда как в другую ячейку воздух не подавался. Выделение кислорода являлось основной реакцией на аноде, восстановление меди представляло собой основную реакцию на катоде. Через 3 часа эксперимент останавливали и определяли химическое качество осажденной меди для различных зон с различной плотностью тока. При плотности тока, характерной для большинства установок электрохимического извлечения (от  $250 \text{ A/m}^2$  до  $500 \text{ A/m}^2$ ), концентрация мышьяка в катоде из эксперимента с барботированием воздуха составляла  $1-2 \text{ млн}^{-1}$ , тогда как концентрация мышьяка в эксперименте без барботирования составляла от  $1700 \text{ млн}^{-1}$  до  $5800 \text{ млн}^{-1}$ . Это хорошо видно по внешнему виду катодов, поскольку черные отложения предполагают образование арсенида меди и, следовательно, присутствие As.

Таким образом, извлечение As при концентрации  $2,5 \text{ г/л}$  сильно подавлялось барботированием, вплоть до уровня, который может быть совместим с катодами "Grade 1".

Пример 2.

Кристаллы сульфата меди, серную кислоту и Bi (в виде  $\text{BiSO}_4$ ) добавляли в воду с образованием водного раствора, содержащего  $40 \text{ г/л Cu}$ ,  $200 \text{ мг/л Bi}$  и  $180 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ . Приблизительно  $0,270$  литра этого электролита переносили в две отдельные ячейки Хулла, каждая из которых имела анодную поверхность  $30 \text{ см}^2$  и катодную поверхность  $46 \text{ см}^2$ . На выпрямитель подавали ток  $2 \text{ A}$ , в результате чего катодная плотность тока составляла от  $75 \text{ A/m}^2$  до  $2070 \text{ A/m}^2$ . В одной из ячеек Хулла электролит барботировался с использованием микропористых трубок, тогда как в другую ячейку воздух не подавался. Через 3 часа эксперимент останавливали, и определяли химическое качество осажденной меди для различных зон с различной плотностью тока. При плотности тока, характерной для большинства установок электрохимического извлечения (от  $250 \text{ A/m}^2$  до  $500 \text{ A/m}^2$ ), концентрация висмута в катоде из эксперимента с барботированием воздуха составляла от  $50 \text{ млн}^{-1}$  до  $1100 \text{ млн}^{-1}$ , тогда как концентрация Bi в эксперименте без барботирования составляла от  $3000 \text{ млн}^{-1}$  до  $5000 \text{ млн}^{-1}$ .

Таким образом, извлечение Bi при концентрации  $200 \text{ мг/л}$  значительно подавлялось барботированием, хотя желаемая совместимость с критериями "Grade 1" не всегда достигалась.

Пример 3.

В этом эксперименте использовался электролит из цеха электрохимического извлечения меди, содержащий от  $37 \text{ г/л}$  до  $50 \text{ г/л Cu}$ , от  $1,5 \text{ г/л}$  до  $3 \text{ г/л As}$ , от  $10 \text{ мг/л}$  до  $200 \text{ мг/л Bi}$  и от  $160 \text{ г/л}$  до  $200 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ . Приблизительно  $0,270$  литра этого электролита переносили в две отдельные ячейки Хулла, каждая из которых имела анодную поверхность  $30 \text{ см}^2$  и катодную поверхность  $46 \text{ см}^2$ . На выпрямитель подавали ток  $2 \text{ A}$ , в результате чего катодная плотность тока составляла от  $75 \text{ A/m}^2$  до  $2070 \text{ A/m}^2$ . В одной из ячеек Хулла электролит барботировался с использованием микропористых трубок, тогда как в другую ячейку воздух не подавался. Через 3 часа эксперимент останавливали и определяли химическое качество

осажденной меди для различных зон с различной плотностью тока. При плотности тока, характерной для большинства установок электрохимического извлечения (от 250 А/м<sup>2</sup> до 500 А/м<sup>2</sup>), концентрация примесей в катоде из эксперимента с барботированием воздуха составляла от 1 млн<sup>-1</sup> до 2 млн<sup>-1</sup> As и от 1 млн<sup>-1</sup> до 10 млн<sup>-1</sup> Вi, тогда как концентрация примесей в эксперименте без барботирования составляла от 20 млн<sup>-1</sup> до 1000 млн<sup>-1</sup> As и от 180 млн<sup>-1</sup> до 650 млн<sup>-1</sup> Вi.

Извлечение As и Вi при концентрациях до 3 г/л и 200 мг/л, соответственно, хорошо подавлялось барботированием до уровня, который для As может быть совместим с катодами "Grade 1".

Пример 4.

В этом эксперименте использовались два промышленных электролизера, каждый из которых имел отдельный рециркуляционный резервуар, но общий выпрямитель. Каждый электролизер содержал 40 анодов и 39 катодов площадью 0,84 м<sup>2</sup> каждый. Один электролизер работал с трубками для барботирования воздуха в донной части электролизера, тогда как в другом электролизере воздух для барботирования не подавался. В ходе экспериментов плотность тока варьировалась от 275 А/м<sup>2</sup> до 425 А/м<sup>2</sup>. Типичный состав электролита составлял от 37 г/л до 50 г/л Cu, от 1,5 г/л до 5 г/л As, от 10 мг/л до 20 мг/л Вi и от 160 г/л до 200 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Катоды выращивали в течение приблизительно 7 дней и собирали при толщине от 6 мм до 10 мм. После сбора и зачистки, 50 кг образца было отобрано путем высечки меди по диагонали катода. Образец плавил в индукционной печи, и концентрацию примесей определяли с помощью искровой оптико-эмиссионной спектроскопии. Концентрация примесей приведена в таблице.

Концентрация (млн<sup>-1</sup>) примесей в катодах

Барботирование	Плотность тока (А/м <sup>2</sup> )	As (млн <sup>-1</sup> )	Вi (млн <sup>-1</sup> )
Нет	310	5	2
Да	310	1	1
Нет	370	4	3
Да	370	1	1

Извлечение As и Вi при концентрациях до 5 г/л и 20 мг/л, соответственно, заметно подавлялось барботированием до уровня, который соответствовал критериям катодов "Grade 1" для As и Вi.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ электрохимического извлечения меди из кислого раствора сульфата меди, выполняемый в содержащих множество анодов и катодов электролизерах, оборудованных элементами для барботирования газа, который включает стадию барботирования газа по всей поверхности катодов, причем газ для барботирования представляет собой воздух, а упомянутый раствор содержит более чем 100 мг/л мышьяка.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутый раствор также содержит более 1 мг/л Вi.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что упомянутый раствор содержит до 5 г/л As и/или до 200 мг/л Вi.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что расход газа для барботирования составляет от 0,02 нормальных м<sup>3</sup>/ч до 0,5 нормальных м<sup>3</sup>/ч на м<sup>3</sup> раствора.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что способ электрохимического извлечения осуществляют при плотности тока более чем 250 А/м<sup>2</sup>.

6. Способ производства меди, в котором кислый раствор сульфата меди получают растворением одного или нескольких исходных материалов в водной серной кислоте, отличающийся тем, что упомянутый кислый раствор сульфата меди затем обрабатывают способом по любому из пп.1-5.

7. Способ производства меди по п.6, отличающийся тем, что упомянутый кислый раствор сульфата меди получают неэлектролитическим растворением.

8. Способ производства меди по п.6 или 7, отличающийся тем, что упомянутый кислый раствор сульфата меди получают в реакторе, отдельном от электролизеров.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2