

УДК 66.012

Использование гидрокарбонильного процесса в технологии переработки медных руд Удоканского месторождения

Герасимова Наталия Сергеевна

sng-2009@mail.ru

Илюхина Ирина Владиславовна

ilykhinaira8@mail.ru

Илюхин Данила Владиславович

iluhind098@gmail.com

КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

Рассмотрен процесс получения чистой меди из многокомпонентных растворов с использованием одного дешевого реагента — генераторного газа в мягких условиях и за короткое время — менее 10 часов. Предложена технологическая схема этого процесса. Рассмотрены преимущества и недостатки метода получения чистой меди. Установлено, что скорость восстановления Cu (II) до Cu (I) может достигать $1\% \cdot \text{мин}^{-1}$. Процесс можно проводить с использованием технологических газов, содержащих СО: воздушного генераторного, водяного, конвертированного метана. Получаемый хлорид меди (I) характеризуется высокой чистотой. Показано влияние температуры на степень восстановления меди.

Ключевые слова: медь, монооксид углерода, гидрокарбонилирование, восстановление, хлоридный раствор, катализатор, хлорид палладия

Россия является одним из крупных производителей меди в мире. В Удоканском месторождении сосредоточена пятая часть запасов меди России. Для переработки меди в большинстве своем применяют технологическую структуру, основанную на следующей последовательности операций:

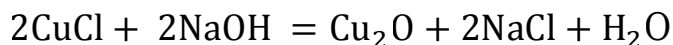
- выщелачивание меди из руд, концентратов и др. промпродуктов;
- экстракционная очистка раствора с получением электролита сульфата меди (II);
- электролиз раствора сульфата меди (II) с нерастворимым анодом и получение катодной меди.

Но эта технология имеет свои недостатки:

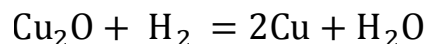
- необходимо постоянно очищать большие объемы исходного раствора и обработанного электролита, применяя экстракцию;
- ограничение концентрации серной кислоты при выщелачивании;
- при электролизе с нерастворимыми анодами происходит большой удельный расход электроэнергии [1].

Поэтому необходимо новое технологическое решение при производстве меди. Одно из таких технологических решений было предложено известной фирмой Oufotec. Оно основывается на химическом восстановлении меди. Предложена сложная многоступенчатая технология выделения чистого хлорида меди (I) из многокомпонентного раствора, полученного при выщелачивании медного концентрата хлоридными растворами.

Она заключается в следующем:



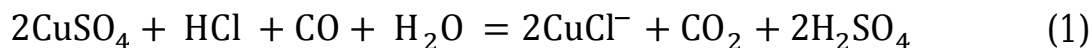
При $t = 800^\circ\text{C}$ оксид меди (I) взаимодействует с H_2 :



В результате полученный медный порошок предлагается перерабатывать.

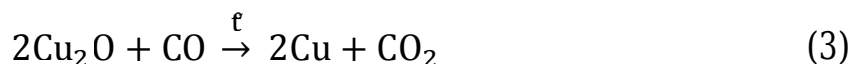
Такая технология производства меди выглядит как правильная, но ее технологическая реализация нецелесообразна из-за сложности выделения чистого хлорида (I) из исходного раствора [2].

Возможен более дешевый процесс выделения чистого хлорида меди (I) из многокомпонентных растворов, полученных при выщелачивании медных руд и промпродуктов. Он протекает при взаимодействии сульфатно-хлоридного раствора и генераторного газа при атмосферном давлении и $t > 20^\circ\text{C}$ за счет химической реакции:

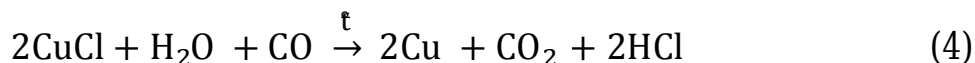


Моделируя механизм реакции (1), с точки зрения термодинамики и кинетики, пришли к выводу, что в зависимости от температуры и парциального давления CO скорость восстановления составляет $\approx 1\%$ мин⁻¹, и позволяет выделить из раствора $\sim 98\%$ меди в форме хлорида меди (II). Процесс восстановления меди (II) до меди (I) является автокаталитическим, где катализатором выступает карбонильный комплекс CuCOCl или его анионная форма CuCOCl_2^- [3].

Чистую медь можно получить путем переработки чистой соли хлорида меди (II) с использованием следующих процессов:



Процессы (2) и (3) можно объединить в один:



Таким образом, одновременно с получением чистой меди происходит регенерация хлористого водорода, необходимого для приготовления сульфатно-хлоридного раствора [4]. Предлагаемая технологическая схема переработки руд Удоканского месторождения приведена на рис. 1.

Для получения 1 т меди в представленном технологическом процессе необходимо:

Расход CO, м ³	352,76
Расход HCl (в обороте), т.....	0,575
Регенерация серной кислоты, т.....	1,543
Расход углерода, т.....	0,190

Проведенные исследования показывают, что под действием карбонильных комплексов меди (I), образующихся за счет каталитического действия хлорокомплекса палладия (II), происходит восстановление меди (II) до меди (I) при действии CO на содержащие Cu(II) растворы при атмосферном давлении, в дальнейшем процесс восстановления протекает в автокаталитическом режиме.

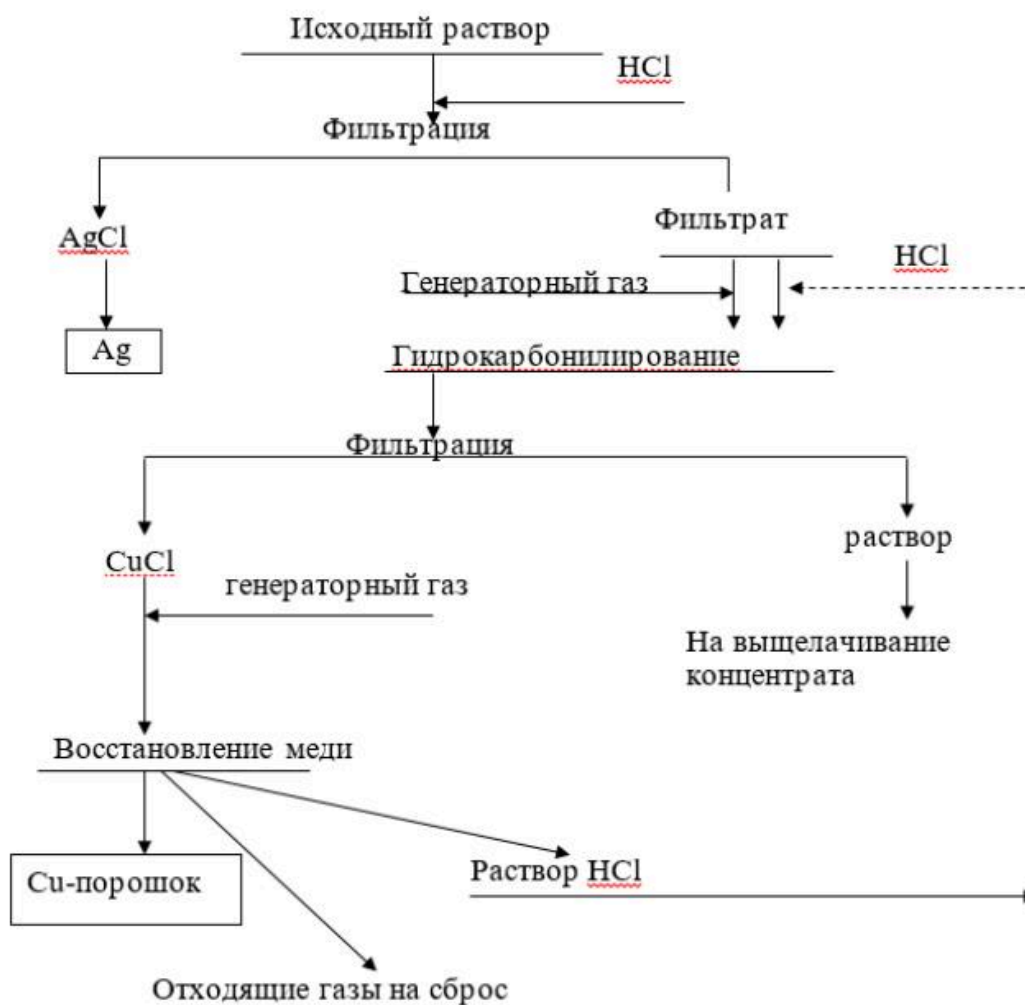


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения меди с использованием генераторного газа

При наличии в растворе ионов серебра в него вводят дозированное количество CaCl_2 , что приводит к осаждению AgCl и некоторого количества CaSO_4 в соответствии с реакцией:



Выделяющийся при реакции (3) порошок меди является обратным продуктом для осаждения CuCl по реакции (2). Регенерация отработанного электролита осуществляется по реакции (3). Длительность процесса хлоридной технологии от начала переработки исходного многокомпонентного сульфат-

ного раствора до начала компании электролиза с нерастворимым анодом электролита CuSO_4 значительно меньше [5].

Реакция (1) подтверждена в следующих экспериментах.

1. Исходный раствор 0,1 л состава, М: 1М CuCl_2 + 0,5 М CuCl обрабатывали СО при комнатной температуре в течение 180 мин. Была достигнута максимальная степень восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ 98 %. Осадок CuCl отделили и в фильтрат внесли 65 мг порошка меди при перемешивании. Через 30 мин. анализ раствора на содержание ионов Cu^{+2} (иодометрия) показал их отсутствие.

2. В другом эксперименте использовали раствор CuSO_4 с концентрацией 1 моль/л. В 100 мл этого раствора внесли 0,1 моля CaCl_2 , что вызвало реакции: $\text{CuSO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$.

Результаты эксперимента показаны в таблице.

Влияние температуры на степень восстановления $\text{Cu (II)} \rightarrow \text{Cu (I)}$

Температура, °С	20	30	40	50	60
Степень восстановления $\text{Cu (II)} \rightarrow \text{Cu (I)}$, %	24	54	85	97	96
Выделения CuCl в осадок, %	5	20	88	98	97
Средняя скорость восстановления, %·мин	0,13	0,30	0,42	0,54	0,53

Новая хлоридная технология выделения меди из сульфатных растворов тяжелых цветных металлов в форме чистой соли CuCl с последующей переработкой ее на оксид меди (I) — Cu_2O щелочным гидролизом имеет очевидное экономическое преимущество.

Литература

- [1] Спицын В.И., Федосеев И.В., Пономарев А.А., Елесин А.И. Кинетика и механизм каталитического восстановления Cu (II) окисью углерода в присутствии хлорида Pd (II) . *Журнал неорганической химии*, 1978, т. 26, вып. 2, с. 454–456.
- [2] Фасман Ф.Б., Марков В.Д., Сокольский Д.В. Каталитическое восстановление неорганических соединений окисью углерода в жидкой фазе. *Журнал прикладной химии*, 1965, т. 38, № 4, с. 791–800.
- [3] Федосеев И.В. Гидрокарбонильный процесс обезмеживания растворов. *Цветные металлы*, 2005, № 8, с. 22–25.
- [4] Федосеев И.В., Максимов В.В. Селективное выделение меди при гидрокарбонилировании сульфатно-хлоридных растворов цветных металлов. *Цветные металлы*, 2010, № 12, с. 39–40.
- [5] Федосеев И.В. Гидрокарбонильные процессы в технологии платиновых металлов. *Цветные металлы*, 2006, № 8, с. 76–82.

The use of the hydrocarbonyl process in the technology of processing copper ores of the udokan deposit

Gerasimova N.S.

sng-2009@mail.ru

Ilyukhina I.V.

ilykhinaira8@mail.ru

Ilyukhin D.V.

iluhind098@gmail.com

BMSTU (KB), Kaluga, Russia

The process of obtaining pure copper from multicomponent solutions using one cheap reagent, generator gas, under mild conditions and in a short time — less than 10 hours, is considered. A technological scheme of this process is proposed. The advantages and disadvantages of the method of obtaining pure copper are considered. It was found that the rate of reduction of Cu(II) to Cu(I) can reach $1\% \cdot \text{min}^{-1}$. The process can be carried out using process gases containing CO: air generator, water, converted methane. The resulting copper (I) chloride is characterized by high purity. The effect of temperature on the degree of copper reduction is shown.

Keywords: copper, carbon monoxide, hydrocarbonylation, reduction, chloride solution, catalyst, palladium chloride