



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0025470

(51)⁷ C01G 3/00; C22B 15/00

(13) B

(21) 1-2018-01745

(22) 23/04/2018

(45) 25/09/2020 390

(43) 25/07/2018 364A

(73) Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Số 18, đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Ngô Huy Khoa (VN); Phạm Đức Thắng (VN); Nguyễn Trung Kiên (VN); Đỗ Nguyễn Huy Tuấn (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ ĐỒNG OXIT TỪ DUNG DỊCH CHỨA ĐỒNG (II) SULFAT VÀ ĐỒNG (II) CLORUA CÓ LẤN TẠP CHẤT SẮT (II)

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế đồng oxit sạch từ dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) bao gồm các bước: (i) kết tủa dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) bằng dung dịch NaOH, rồi lọc để thu được hỗn hợp chất kết tủa chứa $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CuClOH và $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$; (ii) nung hỗn hợp chất kết tủa thu được ở bước (i) cùng với NaOH rắn để thu được hỗn hợp chứa đồng oxit và muối sắt ferat; và (iii) hòa hỗn hợp chứa đồng oxit và muối sắt ferat thu được ở bước (ii) trong nước, rồi lọc để thu được phần chất rắn là đồng oxit sạch.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực tinh luyện hợp chất của đồng từ dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II). Cụ thể là, đề cập đến phương pháp điều chế đồng oxit sạch từ dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, nhờ áp dụng được tiến bộ khoa học kỹ thuật mà quặng sulfua đồng dễ dàng được hòa tan thành dạng dung dịch đồng (II), theo các quy trình đã biết: Hòa tan đồng theo quy trình Albion: hòa tan tinh quặng sulfua đồng siêu mịn có cỡ hạt dưới 12 μm với sắt (III) sulfat và các muối clorua. Hòa tan đồng theo phương pháp vi sinh vật, chủ yếu là chủng loại vi khuẩn *acidithiobacillus ferroxidans* để chuyển hóa sắt sulfua thành sắt III sulfat, sau đó sắt III sulfat phản ứng với đồng sulfua thành đồng II sulfat và sắt II sulfat. Hòa tách autocla: Hòa tách tinh quặng sulfua trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, cùng với các hợp chất chứa sulfat, clorua để quặng hòa tan các kim loại trong quặng thành dạng dung dịch sulfat, clorua.

Các phương pháp hòa tan nêu trên đều cho kết quả là dung dịch đồng chứa tạp chất sắt, sulfat và clorua.

Ngoài ra, trong công nghiệp chế tạo bảng mạch điện tử cũng phát sinh dịch thải có chứa ion đồng, sắt, clorua.

Vì vậy, cần phải xử lý loại bỏ hai tạp chất sắt để điều chế đồng trong dung dịch thành dạng nguyên liệu khác, một trong các cách đó là điều chế thành đồng oxit sạch. Phương pháp phổ biến để tách tạp chất là oxy hóa sắt II thành sắt III sau đó kết tủa các ion sắt ở độ pH cao, tuy nhiên tinh quặng sulfua sau hòa tan thường có nồng độ sắt (II) cao, độ pH rất thấp, làm ảnh hưởng lớn đến sự đồng

kết tủa của ion đồng (II), dẫn đến làm giảm hiệu suất tách tạp chất này. Vì vậy, cần tiếp tục đẩy mạnh nghiên cứu phát triển các phương pháp mới để điều chế đồng oxit sạch từ dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) mà vẫn loại bỏ hoàn toàn sắt và clorua một cách có hiệu quả kinh tế.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được đề xuất để giải quyết vấn đề nêu trên, tức là điều chế đồng oxit sạch bằng cách tách triệt để tạp chất sắt, clorua trong dung dịch chứa đồng sulfat và đồng clorua có lẫn tạp chất sắt. Đây là phương pháp mang lại hiệu quả kinh tế cao với chi phí đầu tư cơ bản thấp, tốc độ và năng suất nâng cao.

Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế đồng oxit sạch từ dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) bao gồm các bước:

(i) kết tủa dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) bằng dung dịch NaOH, rồi lọc để thu được hỗn hợp chất kết tủa chứa $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CuClOH và $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$;

(ii) nung hỗn hợp chất kết tủa thu được ở bước (i) cùng với NaOH rắn ở nhiệt độ 500°C để thu được hỗn hợp chứa đồng oxit và muối sắt ferat; và

(iii) hòa hỗn hợp chứa đồng oxit và muối sắt ferat thu được ở bước (ii) trong nước, rồi lọc để thu được phân chất rắn là đồng oxit sạch.

Theo một phương án của sáng chế, dung dịch NaOH ở bước (i) được pha chế theo tỷ lệ 1 NaOH : 5 H_2O (tính theo khối lượng).

Theo một phương án khác của sáng chế, độ pH của dung dịch ở bước (i) là 7,5.

Theo một phương án khác nữa của sáng chế, NaOH rắn có độ sạch 99,8%.

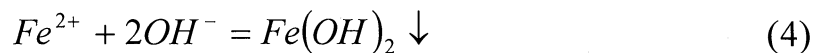
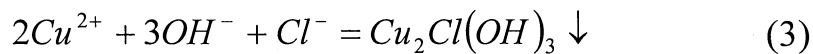
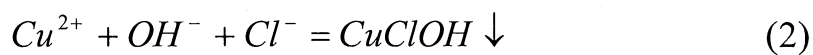
Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp điều chế đồng oxit có độ sạch cao từ dung dịch đồng có chứa sắt và clo với hàm lượng cao, dung dịch này thu được sau hòa tách từ tinh quặng sulfua đồng hoặc dịch thải công nghiệp chế tạo bảng mạch điện tử. Cụ thể từng bước của phương pháp điều chế đồng oxit từ hỗn hợp dịch này sẽ được mô tả và giải thích chi tiết.

Bước (i): kết tủa dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) bằng dung dịch NaOH:

Nguyên liệu dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) là nguyên liệu thu được từ các quy trình công nghiệp đã biết, chẳng hạn có thể là dung dịch hòa tan tinh quặng sulfua đồng (Theo sáng chế số 15650 “Quy trình thủy luyện tinh quặng sulfua đồng” – Cấp theo quyết định số 39807/QĐ-SHTT ngày 04.07.2016). Dung dịch này có nồng độ đồng (II) nằm trong khoảng từ 20-30 g/l, sắt (II) 3-5 g/l, hoặc dung dịch lấy từ dịch thải công nghiệp tẩy rửa bản mạch điện tử. Dung dịch NaOH được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1 phần NaOH rắn trong 5 phần nước (tính theo khối lượng). Bước này được thực hiện như sau: dung dịch muối đồng được khuấy trộn với dung dịch NaOH ở tốc độ khuấy 90-100 vòng/phút, quá trình khuấy trộn sẽ sinh ra các phản ứng (1) đến phản ứng (4); điều chỉnh độ pH của dung dịch sau cùng đến độ pH = 7,5. Mục đích điều chỉnh độ pH đạt 7,5 là để Cu(II) trong dung dịch bị kết tủa hoàn toàn theo các phản ứng (1-3). Sau khi đạt độ pH = 7,5 tiếp tục khuấy khoảng 30 phút. Sau đó, lọc ép dung dịch sau phản ứng để thu hồi lấy cặn, sản phẩm trong cặn sẽ bao gồm hỗn hợp các hợp chất CuClOH , $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$; hỗn hợp này có màu xanh dương hoặc xanh lá cây. Dịch thải chủ yếu chứa NaCl, Na_2SO_4 sẽ được loại bỏ. Như vậy sau công đoạn lọc, phần lớn ion clorua, sulfat được loại bỏ dưới dạng dung dịch.

Các phản ứng tạo kết tủa như sau:



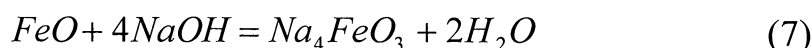
Bước (ii): nung hỗn hợp chất kết tủa thu được ở bước (i) bằng NaOH rắn:

Trộn đều cặn thu được ở bước trên (chính là hỗn hợp chất kết tủa thu được ở bước (i)) với xút rắn, điều chỉnh tăng dần xút rắn sao cho giữ được độ pH của hỗn hợp sau cùng là 14. Quá trình trộn sẽ phát sinh nhiệt làm cho nhiệt độ hỗn hợp tăng lên khoảng 50⁰C làm cho phản ứng (6) xảy ra, sinh ra đồng oxit (II) màu đen, lúc này hỗn hợp sẽ chuyển từ màu xanh sang màu xanh đen. Sau đó, nung hỗn hợp thu được ở bước trên ở nhiệt độ 500⁰C, thời gian giữ nhiệt 500⁰C trong 2h, sau đó không nung nữa mà hạ nhiệt của lò. Mục đích nâng nhiệt độ lên 500⁰C để đảm bảo rằng phản ứng (7) diễn ra hoàn toàn, như vậy toàn bộ sắt trong hỗn hợp sẽ chuyển về dạng muối ferat sắt (II). Quá trình nung nóng sẽ tạo ra các phản ứng sau:

Đầu tiên xảy ra phản ứng phân hủy của hydroxit sắt và đồng theo phản ứng:



Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ lên khoảng 500⁰C lại xảy ra các phản ứng tạo thành ferat natri, phản ứng diễn ra như sau:



Bước (iii): hòa hỗn hợp bằng cách khuấy rửa hỗn hợp thu được sau bước (ii) trong nước, trong đó đảm bảo độ pH lần rửa cuối cùng là bằng 7. Mục đích của việc khuấy rửa là để loại bỏ hoàn toàn xút dư, sắt tồn tại dưới dạng muối ferat và clo. Sau đó, lọc để thu lấy cặn đồng oxit sạch, có độ sạch 99,8%.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sử dụng 98,5 lít dung dịch có nồng độ đồng (II) là 22 g/l (dưới dạng sulfat và clorua) và tạp chất sắt (II) có nồng độ là 4 g/l.

Hòa tan 3 kg NaOH trong 15 lít nước, sau đó rót từ từ dung dịch xút thu được vào dung dịch nêu trên, khuấy đều và liên tục kiểm tra độ pH cho đến khi độ pH đạt giá trị bằng 7,5. Sau khi đạt độ pH = 7,5, tiếp tục khuấy thêm trong 30 phút, để đảm bảo rằng đồng và sắt kết tủa hoàn toàn. Lọc ép dung dịch để thu được 8,3 kg cặn ép (chính là hỗn hợp chất kết tủa chứa $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CuClOH và $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$).

Trộn đều 8,3 kg cặn với 250g NaOH, đem hỗn hợp thu được thiêu ở nhiệt độ 500°C , giữ nhiệt độ 500°C trong 2 giờ, điều kiện môi trường là không khí. Sau khi nung thu được 4,2 kg rắn (là hỗn hợp chứa đồng oxit và muối sắt ferat).

Khuấy rửa 4,2 kg sản phẩm rắn thu được trong 10 lít nước, tốc độ khuấy 90 vòng/phút, thời gian khuấy 1 giờ cho mỗi mẻ. Lần khuấy rửa cuối cùng không chế độ pH của dung dịch là bằng 7. Sau đó lọc ép để thu hồi cặn, thu được 4,1 kg rắn là đồng oxit sạch.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Phương pháp điều chế đồng oxit từ dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) cho phép có thể xử lý dung dịch đồng điều chế được theo sáng chế số (theo sáng chế số 15650 “Quy trình thủy luyện tinh quặng sulfua đồng” cấp theo quyết định số 39807/QĐ-SHTT ngày 04.07.2016) hoặc từ dung dịch đồng clorua thải ra từ công nghiệp sản xuất bản mạch điện tử. Phương pháp này có ý nghĩa tận thu kim loại quý, xử lý môi trường, chất thải nguy hại và sản xuất các sản phẩm của đồng từ nguồn nguyên liệu đầu vào là quặng sulfua.

Phương pháp điều chế đồng oxit từ dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) theo sáng chế có ưu điểm là: loại bỏ hoàn toàn tạp chất sắt và clo ra khỏi đồng. So với phương pháp thông thường thường: oxy

hóa sắt (II) thành sắt (III) để tạo ra kết tủa ở độ pH = 5, nhưng phương pháp này có hiệu suất thu hồi đồng thấp chỉ 60% do đồng bị kết tủa một phần cùng với sắt. Trong khi đó, hiệu suất thu hồi đồng cao tới 99,8% theo sáng chế. Đầu tư cơ bản thấp và dễ thu hồi vốn vì trang thiết bị có thể tự chế, nguyên liệu dễ kiếm và rẻ tiền. Dây chuyền vận hành thiết bị đơn giản và linh hoạt, dễ dàng nâng cấp quy mô mà không ảnh hưởng tới dây chuyền.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế đồng oxit sạch từ dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) bao gồm các bước:

(i) kết tủa dung dịch chứa đồng (II) sulfat và đồng (II) clorua có lẫn tạp chất sắt (II) bằng dung dịch NaOH, rồi lọc để thu được hỗn hợp chất kết tủa chứa $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CuClOH và $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$;

(ii) nung hỗn hợp chất kết tủa thu được ở bước (i) cùng với NaOH rắn ở nhiệt độ 500°C để thu được hỗn hợp chứa đồng oxit và muối sắt ferat; và

(iii) hòa hỗn hợp chứa đồng oxit và muối sắt ferat thu được ở bước (ii) trong nước, rồi lọc để thu được phần chất rắn là đồng oxit sạch.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó độ pH của dung dịch ở bước (i) là 7,5.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch NaOH ở bước (i) được pha chế theo tỷ lệ $1\text{NaOH} : 5\text{H}_2\text{O}$ (tính theo khối lượng).

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó NaOH rắn có độ sạch 99,9%.