



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0028543

(51)<sup>7</sup> C01G 3/02 (13) B

(21) 1-2018-04888

(22) 01/11/2018

(45) 25/06/2021 399

(43) 25/01/2019 370A

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

(72) Phạm Đức Thắng (VN); Nguyễn Mạnh Khải (VN); Ngô Huy Khoa (VN); Nguyễn  
Trung Kiên (VN); Đỗ Nguyễn Huy Tuấn (VN); Đỗ Thị Duyên (VN); Lê Hồng  
Duyên (VN).

#### (54) PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA BỘT ĐỒNG

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp oxy hóa bột đồng bao gồm các bước:

(i) tạo ra lớp đồng oxyclorua dạng  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuClOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  trên bề mặt bột đồng bằng cách ngâm bột đồng vào dung dịch axit  $\text{HCl}$  0,5 đến 0,6M với tỷ lệ khối lượng rắn lỏng (bột đồng/dung dịch axit  $\text{HCl}$ ) từ 1:2 đến 1:5, nhỏ giọt  $\text{H}_2\text{O}_2$  với lượng từ 3 đến 10% khối lượng của bột đồng, khuấy đều đến khi độ pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 3 đến 4;

(ii) chuyển hóa các hợp chất đồng oxyclorua trên bề mặt bột đồng bằng cách ngâm bột đồng có lớp đồng oxyclorua vào dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  đậm đặc để tạo ra  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  và phức chất  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  dễ bị nhiệt phân trong quá trình nung; và

(iii) nung bột đồng đã được amoni hóa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 450°C, trong điều kiện có cấp khí oxy để nhiệt phân  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  và phức chất  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  tạo ra  $\text{CuO}$  và  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$  thăng hoa, tạo điều kiện cho quá trình oxy hóa tiếp theo vào sâu bên trong các hạt của bột đồng, nhờ thế hoàn tất quá trình oxy hóa bột đồng.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến phương pháp sơ chế bột đồng để tạo thuận lợi cho các quá trình chế biến sâu, chẳng hạn như sản xuất đồng sulfat và kim loại đồng hàm lượng cao. Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp oxy hóa bột đồng có nhiệt độ oxy hóa thấp, hiệu quả oxy hóa cao.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Đồng và các hợp chất của đồng được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp, nông nghiệp, trong các ngành kỹ thuật và là một trong những kim loại có khả năng tái sử dụng nhiều nhất. Đồng, thường là bột đồng, có bề mặt bị thụ động hóa trong không khí nên trở thành tác nhân khó phản ứng. Hơn nữa, đồng cũng là kim loại yếu, khó tham gia các phản ứng hóa học. Vì vậy, để tinh chế đồng và sản xuất các hợp chất của đồng từ bột đồng cần phải hòa tách chúng bằng các axit mạnh, ở điều kiện khắc nghiệt. Bột đồng thường thu được từ các bể điện phân, quy trình xi măng hóa (bột đồng từ quá trình khử muối đồng bằng sắt hoặc kẽm) hoặc từ việc nghiền đồng, đồng phế thải. Oxy hóa bột đồng sẽ tạo ra đồng (II) oxit, là hợp chất dễ tham gia các phản ứng hóa học, dễ hòa tan bằng axit nên tạo thuận lợi cho quá trình chế biến sâu tiếp theo, chẳng hạn như sản xuất đồng sulfat.

Đã biết quá trình oxy hóa bột đồng bằng cách nung (còn gọi là rang) bột đồng trong không khí (môi trường chứa oxy) ở nhiệt độ cao từ khoảng 700 đến 800°C, ở áp suất thường hoặc áp suất cao. Quá trình oxy hóa ở áp suất khí quyển kéo dài hàng chục giờ và hầu như không xảy ra triệt để (mức độ oxy hóa chỉ đạt xấp xỉ 75 đến 80%). Hơn nữa thiết bị lò nung công kênh, tốn kém năng lượng để duy trì nhiệt độ cao. Trong điều kiện áp suất cao giàu khí oxy, quá trình xảy ra nhanh nhưng thiết bị đắt tiền, vận hành tốn kém và năng suất bị hạn chế bởi năng lực thiết bị.

Cũng đã biết việc oxy hóa kết hợp hòa tách bột đồng để sản xuất đồng sulfat bằng cách sục oxy hoặc cung cấp chất oxy hóa như oxy già vào dung dịch axit sulfuric. Quy trình này đơn giản, đầu tư không lớn nhưng chỉ áp dụng hiệu quả với các bột đồng có kích thước nhỏ hơn  $100\mu\text{m}$ , dịch hòa tách chỉ đạt độ bão hòa tối đa khoảng 79,5 g/lít ở nhiệt độ  $70^\circ\text{C}$ , cần tiếp tục cô đặc dung dịch đồng sulfat mới có thể đạt nồng độ kết tinh.

Như vậy, vẫn có nhu cầu cao đối với phương pháp oxy hóa bột đồng để thực hiện, hiệu quả và chi phí được giảm thiểu.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp oxy hóa bột đồng để thực hiện, chi phí thiết bị thấp và hiệu quả oxy hóa cao.

Mục đích nêu trên đạt được bằng cách chuyển hóa các lớp thụ động và lớp đồng trên bề mặt bột đồng thành hợp chất dễ nhiệt phân ở nhiệt độ thấp, đồng thời trong quá trình bốc hơi khi nhiệt phân, bề mặt bột đồng sẽ được làm tơi xốp, nhiều lỗ rỗng, tạo điều kiện để thực hiện oxy hóa lớp đồng bên trong một cách dễ dàng và triệt để, do lớp đồng bên trong lõi của hạt bột đồng là lớp đồng tươi mới.

Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp oxy hóa bột đồng ở nhiệt độ nung trung bình bao gồm các bước:

(i) tạo ra lớp đồng oxyclorua dạng  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuClOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  trên bề mặt bột đồng bằng cách ngâm bột đồng vào dung dịch axit  $\text{HCl}$  có nồng độ từ 0,5 đến 0,6M với tỷ lệ khối lượng rắn lỏng (bột đồng/dung dịch axit  $\text{HCl}$ ) từ 1:2 đến 1:5, nhỏ giọt  $\text{H}_2\text{O}_2$  với lượng từ 3 đến 10% khối lượng của bột đồng, khuấy đều đến khi độ pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 3 đến 4;

(ii) chuyển hóa các hợp chất đồng oxyclorua trên bề mặt bột đồng bằng cách ngâm bột đồng có lớp đồng oxyclorua vào dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  đậm đặc để tạo ra  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  và phức chất  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  để bị nhiệt phân trong quá trình nung;

(iii) nung bột đồng đã được amoni hóa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 450°C, trong điều kiện có cấp khí oxy để nhiệt phân  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  và phức chất  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  tạo ra  $\text{CuO}$  và  $\text{NH}_3.\text{HCl}$  thăng hoa, tạo điều kiện cho quá trình oxy hóa tiếp theo vào sâu bên trong các hạt của bột đồng, nhờ thế hoàn tất quá trình oxy hóa bột đồng.

Theo một phương án khác, bột đồng được chọn từ nhóm bao gồm bột đồng điện phân, bột đồng xi măng hóa và bột đồng được nghiền, và bột đồng có cỡ hạt không lớn hơn 500 $\mu\text{m}$ .

Theo một phương án khác nữa, lượng  $\text{NH}_4\text{OH}$  đậm đặc nằm trong khoảng từ 15 đến 25% khối lượng của bột đồng ban đầu.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết theo từng công đoạn thực hiện, các phương án ưu tiên cũng sẽ được mô tả.

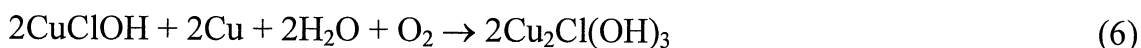
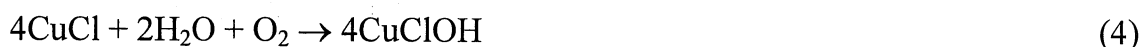
Bột đồng thích hợp sử dụng trong sáng chế này là bột đồng thu được từ quá trình điện phân, quá trình xi măng hóa hoặc bột đồng nghiền nhỏ. Kích thước bột đồng ưu tiên càng nhỏ càng tốt, tuy nhiên để cân bằng giữa chi phí nghiền và hiệu quả oxy hóa thì kích thước bột đồng không được lớn hơn 500 $\mu\text{m}$ . Tức là, bột đồng thu được từ quá trình điện phân hoặc xi măng hóa có thể được trực tiếp sử dụng mà không qua nghiền. Bột đồng điện phân hoặc bột đồng xi măng hóa có lỗ xốp bề mặt lớn nên tạo thuận lợi cho quy trình theo sáng chế này, vì vậy, tốt nhất nếu bột đồng là bột đồng thu được từ quá trình điện phân hoặc xi măng hóa.

Trên bề mặt của bột đồng thường có lớp thụ động hóa bề mặt bao kín khí bề mặt bột đồng. Trong bước (i) của quy trình theo sáng chế, bề mặt bột đồng, bao gồm cả đồng ở gần dưới lớp bề mặt này được chuyển hóa thành dạng đồng oxyclorua dạng  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuClOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Lớp đồng oxy clorua này lỏng lẻo không kín khí nên lớp đồng phía dưới sẽ tiếp tục được chuyển hóa. Việc oxyclorua hóa đồng được thực hiện bằng cách bổ sung bột đồng vào dung dịch

axit HCl có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,5M đến 0,6M, khuấy đều kết hợp nhỏ giọt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Phản ứng tạo oxyclorua đồng sẽ xảy ra từ từ, thường kết thúc khi độ pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 3 đến 4. Thời gian phản ứng dài hay ngắn phụ thuộc vào lượng các chất tham gia phản ứng, nhưng thường kéo dài từ vài ngày đến hơn chục ngày. Tỷ lệ khối lượng của bột đồng:dung dịch axit HCl nằm trong khoảng từ 1:2 đến 1:5, tốt hơn là 1:3. Lượng oxy già bằng 3 đến 10% khối lượng của bột đồng ban đầu. Sau khi toàn bộ lượng oxy già đã được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng, tiếp tục khuấy nhẹ để phản ứng xảy ra triệt để. Oxy già là loại có bán sẵn trên thị trường có nồng độ nằm trong khoảng từ 35 đến 50%.

Sau khi kết thúc phản ứng oxyclorua hóa đồng, tức là khi độ pH của dung dịch phản ứng nằm trong khoảng từ 3 đến 4, thì vớt bột đồng ra khỏi dung dịch và để ráo nước, trước khi thực hiện phản ứng amoni hóa.

Các phản ứng xảy ra trong quá trình oxyclorua đồng lần lượt như sau:

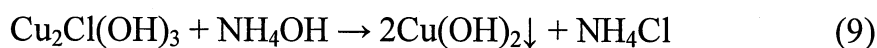
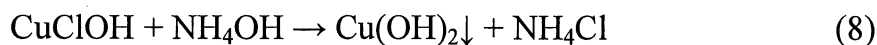
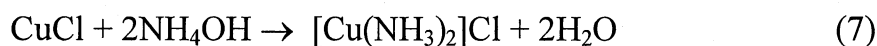


Các sản phẩm cuối cùng của bước oxyclorua hóa đồng bao gồm CuCl, CuClOH và Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>.

Việc chuyển hóa các hợp chất đồng oxyclorua trên bề mặt bột đồng bằng phản ứng amoni hóa được thực hiện bằng cách ngâm bột đồng có lớp đồng

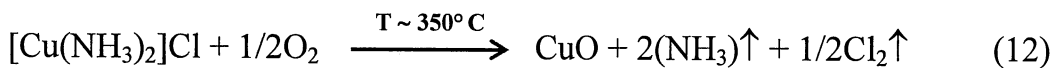
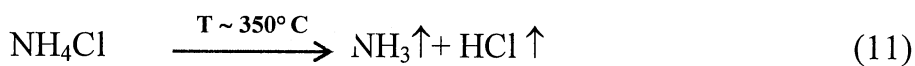
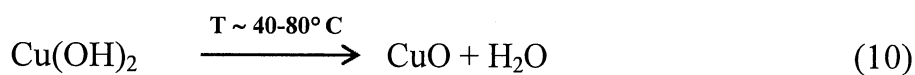
oxyclorua thu được ở trên vào dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  đậm đặc để tạo ra  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  và phức chất  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  dễ bị nhiệt phân trong quá trình nung.

Dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  đậm đặc thường có nồng độ khoảng từ 25 đến 27%, lượng dùng nằm trong khoảng từ 15 đến 25% khối lượng của bột đồng ban đầu. Bột đồng đã được oxyclorua hóa được bổ sung vào dung dịch amoniac đậm đặc nêu trên, trộn đều và để yên trong một khoảng thời gian, thường là vài ngày, đến khi phản ứng hoàn tất. Thời điểm kết thúc phản ứng là khi bột đồng đã ráo nước, lúc này  $\text{NH}_4\text{OH}$  đã phản ứng hoàn tất để tạo ra các phức và hydroxyt đồng, một phần nước bay hơi và một phần nằm trong các tinh thể kết tinh trên bề mặt bột đồng. Các phản ứng xảy ra trong quá trình chuyển hóa oxyclorua trên bề mặt hạt đồng bằng amoni hydroxyt như sau:

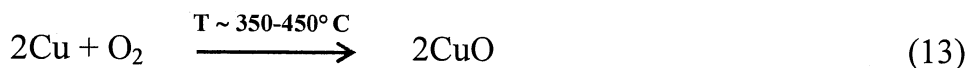


Bột đồng đã được chuyển hóa ở trên được đem đi nung trong môi trường thổi khí oxy ở nhiệt nằm trong khoảng từ 350 đến 450°C, là nhiệt độ thấp hơn nhiều so với quá trình nung oxy hóa bột đồng thông thường.

Các phản ứng phân hủy khi nung bao gồm:



Lớp  $\text{CuO}$  tạo thành trên bề mặt từ các phản ứng (10)-(11)-(12) rất xốp do sự thăng hoa của  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nên oxy có thể dễ dàng thẩm thấu tiếp cận với phần lõi của hạt đồng còn sót lại và tiếp tục oxy hóa đồng theo phản ứng :



Sản phẩm nung cuối cùng là CuO với bột đồng có cỡ hạt nhỏ, chẳng hạn như dưới  $300\mu\text{m}$ , và chứa ít nhất 95% là CuO, còn lại một lượng rất nhỏ đồng kim loại với trường hợp bột đồng có cỡ hạt lớn, chẳng hạn như cỡ hạt khoảng  $500\mu\text{m}$ .

Trong quá trình nung bột đồng, tùy ý khuấy đảo khối bột để oxy dễ dàng tiếp cận vào bột đồng. Thời gian nung tùy thuộc vào kích thước và khối lượng bột đồng, nhưng thường kéo dài từ 1 đến vài giờ, chẳng hạn như 6 giờ.

Bột đồng sau nung này dễ dàng hòa tách trong dung dịch axit sulfuric để tạo ra dung dịch sulfat đồng bão hòa ở nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$ . Từ dung dịch bão hòa này sẽ kết tinh được tinh thể sulfat đồng khi dung dịch được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Theo một phương án khác, CuO thu được này cũng có thể được dễ dàng sử dụng trong các phản ứng tinh chế sâu khác, tùy theo nhu cầu người sử dụng.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Ví dụ 1: sản xuất đồng (II) oxit từ bột đồng

Bột đồng thương mại là sản phẩm của quá trình điện phân dung dịch chứa ion đồng có hàm lượng khoảng 95%, bán sẵn trên thị trường. Dùng 105 kg bột đồng ngâm trong 300 lít dung dịch axit clohydric nồng độ 0,5M; quá trình ngâm được bổ sung nhỏ giọt 5kg  $\text{H}_2\text{O}_2$ , khuấy nhẹ cho các chất phản ứng phân tán đều, để yên cho đến khi độ pH của dung dịch bằng 4 thì kết thúc. Vớt bột đồng sau chuyển hóa và để ráo nước. Tiếp theo, bổ sung bột đồng này vào 30 lít dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%, để yên cho đến khi hỗn hợp trở nên khô ráo. Cuối cùng, bột đồng sau amoni hóa được nung trong lò có nhiệt độ ổn định ở  $400^\circ\text{C}$  trong thời gian giờ để các hợp chất trên bề mặt bột đồng bị nhiệt phân, tạo ra quá trình oxy hóa dần từ bề mặt vào sâu trong lòng bột. Trong quá trình nung bột được khuấy trộn để bột đồng được tiếp xúc với oxy từ không khí môi trường.

Kết quả thu được 375kg bột oxit đồng (CuO).

### Hiệu quả đạt được của sáng chế

Bằng phương pháp chuyển hóa oxyclorua và amoni trên bề mặt của bột đồng, tạo ra được các hợp chất làm bề mặt của đồng bị rỗ xốp, khi nung ở nhiệt độ trung bình, các hợp chất này bị nhiệt phân thành  $\text{NH}_3$ . $\text{HCl}$  thăng hoa khiến cho lớp  $\text{CuO}$  tạo ra bị rỗ xốp và tạo điều kiện để oxy tự do từ không khí len lỏi qua các chỗ rỗ xốp, tiếp cận được phần trong của hạt đồng và oxy hóa được toàn bộ hạt đồng.



**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Phương pháp oxy hóa bột đồng bao gồm các bước:

(i) tạo ra lớp đồng oxyclorua dạng  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuClOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  trên bề mặt bột đồng bằng cách ngâm bột đồng vào dung dịch axit  $\text{HCl}$  0,5 đến 0,6M với tỷ lệ khối lượng rắn lỏng (bột đồng/dung dịch axit  $\text{HCl}$ ) từ 1:2 đến 1:5, nhỏ giọt  $\text{H}_2\text{O}_2$  với lượng từ 3 đến 10% khối lượng của bột đồng, khuấy đều đến khi độ pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 3 đến 4;

(ii) chuyển hóa các hợp chất đồng oxyclorua trên bề mặt bột đồng bằng cách ngâm bột đồng có lớp đồng oxyclorua vào dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  đậm đặc để tạo ra  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  và phức chất  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  để bị nhiệt phân trong quá trình nung; và

(iii) nung bột đồng đã được amoni hóa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 450°C, trong điều kiện có cấp khí oxy để nhiệt phân  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  và phức chất  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  tạo ra  $\text{CuO}$  và  $\text{NH}_3.\text{HCl}$  thăng hoa, tạo điều kiện cho quá trình oxy hóa tiếp theo vào sâu bên trong các hạt của bột đồng, nhờ thế hoàn tất quá trình oxy hóa bột đồng.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bột đồng được chọn từ nhóm bao gồm bột đồng điện phân, bột đồng xi măng hóa và bột đồng được nghiền, và bột đồng có cỡ hạt không lớn hơn 500 $\mu\text{m}$ .

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lượng  $\text{NH}_4\text{OH}$  đậm đặc nằm trong khoảng từ 15 đến 25% khối lượng của bột đồng ban đầu.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó thời điểm kết thúc bước (ii) là khi đồng bột đồng trở nên khô ráo.