



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **97107** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C22B 15/00
C07C 55/02 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 11369	(72) Винахідник(и): Козуб Павло Анатолійович (UA), Присяжний Олександр Васильович (UA), Козуб Світлана Миколаївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 17.10.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.02.2015	(73) Власник(и): Козуб Павло Анатолійович, вул. Барнаульська, 27, м. Харків, 61013 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.02.2015, Бюл.№ 4	

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК МІДІ

(57) Реферат:

Спосіб вилучення сполук міді проводять у плаві суміші низьких дикарбонових кислот. Процес проводять з додаванням елементарної сірки при співвідношенні сірка:мідь в плаві на рівні (0,8-2,3):1 в діапазоні температур 140-210 °С.

UA 97107 U

Корисна модель належить до хімічної галузі, зокрема виробництва і переробки органічних та неорганічних речовин та знешкодження рідких та твердих токсичних відходів на таких виробництвах, і може бути використана на виробництвах хімічного комплексу України для організації замкнутого циклу виробництва та утилізації гомогенних каталізаторів, що використовується для у виробництві адипінової кислоти, а також для очистки сировини при виробництві пластичних мас, лаків і фарб, виробництва модифікаторів в'язучих матеріалів.

Найбільш поширеним способом виробництва адипінової кислоти є її синтез із застосуванням сполук міді та ванадію як каталізатора, які вилучаються та повертаються до виробничого циклу під час перекристалізації адипінової кислоти [1, 2]. Основними недоліками цього способу є відносно великі втрати металів-каталізаторів, які залишаються у суміші низьких дикарбонових кислот та наявність у суміші низьких дикарбонових кислот токсичних хімічних елементів (мідь, ванадій).

Тому, для видалення міді та ванадію з суміші низьких дикарбонових кислот було запропоновано способи виділення міді та ванадію на основі різних фізичних методів, використання різних неорганічних та органічних реагентів та електрохімічних процесів [3-7]. Однак всі вони не знайшли широкого застосування оскільки мають складнощі технологічного виконання для великотонажного виробництва.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, що заявляється, є спосіб, який на відміну від аналогів реалізований у виробництві, і полягає у вилученні сполук міді та ванадію із водних розчинів суміші низьких дикарбонових кислот іонообмінними смолами [8, 9].

Основними недоліками способу-найближчого аналога є необхідність суміші кислот у воді для проведення процесу та повторного концентрування очищеного розчину. Це призводить до значних втрат енергії та дублювання випарного обладнання. Крім цього використання водних розчинів призводить до утворення великої кількості стічних вод, та регенераційних розчинів, що негативно впливає на екологічні аспекти виробництва.

Таким чином, зазначені недоліки способу-найближчого аналога об'єктивно закономірні, оскільки вони визначаються хімізмом взаємодії компонентів, технологічними особливостями основного обладнання і їх не можна усунути в рамках способу-найближчого аналога.

В основу запропонованого способу поставлено задачу шляхом переведення сполук міді у нерозчинний стан забезпечити необхідний ступінь вилучення сполук міді, спростити технологічний процес, знизити витрати реагентів та енергії, та підвищити екологічну безпеку технологічного процесу. При цьому пропонується корисна модель дозволяє:

1. забезпечити необхідний ступінь вилучення сполук міді;
2. проводити процес на наявному у виробництві адипінової кислоти обладнанні;
3. проводити очистку плаву низьких дикарбонових кислот, як самостійного виду сировини;
4. зменшити кількість основних апаратів відділення очищення низьких дикарбонових кислот;
5. знизити кількість стічних, промивних та регенераційних вод у виробництві;
6. повернути сполуки міді до виробничого циклу.

Суттєвою відмінністю запропонованої корисної моделі від способу-найближчого аналога, що забезпечує технічний результат, є те, що вилучення сполук міді проводять у плаві низьких дикарбонових кислот при температурах 140-210 °C шляхом додаванням елементарної сірки у співвідношенні сірка:мідь в плаві на рівні 0,8:1-2,3:1 з розміром часток 0,3-5 мм з наступним відділенням продуктів реакції та залишків сірки.

Нами встановлене, що додавання сірки до плаву низьких дикарбонових кислот, дозволяє отримати суміш низьких дикарбонових кислот з концентрацією міді до 0,005 %, зменшує кількість стічних вод у виробництві на 60 %, знижує витрати енергії на 40 % та площу обладнання відділення очистки на 60 %.

Позитивний ефект, що спостерігається в запропонованому способі, можна пояснити цілим рядом взаємозалежних обставин.

По-перше, сульфід сірки є твердою речовиною з дуже низькою розчинністю у водних розчинах та плаві органічних кислот, що дозволяє досягти дуже низьких концентрацій міді у кінцевому продукті, і видаляти осад на існуючому у виробництві обладнанні.

По-друге, сірка у визначеному температурному режимі є рідиною, що дозволяє проводити хімічний процес на поверхні розділу фаз при постійному оновленні поверхні, в результаті чого швидкість такої реакції не знижується до повного вичерпання реагенту.

По-третє, температура максимальної швидкості реакції співпадає з температурою утворення плаву суміші низьких дикарбонових кислот, що дозволяє не змінювати обладнання і технологічний режим процесу випарювання плаву.

По-четверте, сірка як і сульфід сірки має низьку розчинність у плаві суміші низьких дикарбонових кислот і відділяється разом з сульфідом не забруднюючи кінцевий продукт.

У такий спосіб температурний інтервал, кількість реагенту та спосіб його введення визначаються фізико-хімічними властивостями плаву низьких дикарбонових кислот, сірки та конкретними особливостями реалізації технологічного процесу, а величина відношення кількості сірки до кількості вихідної сировини (плаву низьких дикарбонових кислот) визначається хімізмом процесу і залежить від концентрації міді у неочищеному плаві.

Нами встановлено, що реакція утворення сульфідів сірки перебігає на поверхні розділу фаз сірка-плав, тому утворення розплавлених часток сірки сильно збільшує швидкість реакції за рахунок постійного оновлення реакційної поверхні. При цьому в'язкість сірки у межах температур 140-230 °С приблизно співпадає із в'язкістю плаву, що забезпечує найкращі умови для утворення дисперсії сірки у плаві. При менших ніж 140 °С температурах краплі сірки злипаються, що призводить до зменшення реакційної поверхні, а при більш високі ніж 210 °С температури недоцільні з точки зору технології (хімічна деструкція дикарбонових кислот).

Згідно з нашими дослідженнями, дисперсність часток сірки, які вводяться до плаву повинна складати 0.3-5 мм, що визначається фізичними процесами розчинення та перемішування. Менші розміри часток призводять до утворення агломератів, які потім погано розплавляються у основній масі реакційної суміші, а частки більшого розміру утворюють краплі великого розміру, які повільно плавляться і потім нерівномірно розподіляються у масі плаву, тому мають значно меншу питому поверхню, що зменшує реальну ступінь осадження міді.

Також з теоретичних розрахунків випливає, що кількість сірки для осадження міді повинна становити не менше 0,5 кг сірки на 1 кг міді, але експериментально було встановлено, що для забезпечення необхідного ступеня очистки співвідношення сірка:мідь повинно становити (0,8-2,3):1. При менших кількостях сірки, частина її блокується шаром сульфідів, в результаті чого реальна кількість сірки, що реагує є меншою і ступінь очистки знижується. При більшому співвідношенні сірка використовується не повністю, що призводить до утворення в'язкого осаду, який погано піддається видаленню з плаву.

Експериментальні дані щодо часу проведення процесу показали, що він повністю завершується за період від підвищення температури плаву з 140 до 210 °С, що приблизно становить 5-7 хвилин, тому внесення сірки до плаву змін у часі проведення технологічного процесу не потребує.

Спосіб здійснюють таким чином:

До 1 т плаву суміші низьких дикарбонових кислот, який містить 0,3-1,8 % масових міді додають відповідну кількість сірки і доводять до температури 180-210 °С, відділяють дисперсні частини сульфідів міді та сірки із суспензії одним із відомих методів. Очищений плав подають на подальшу переробку, а відфільтрований осад відправляють на регенерацію.

Приклад 1. До апарату випарювання суміші низьких дикарбонових кислот додається сірка з дисперсністю 3-5 мм у зону з температурою плаву 180 °С з розрахунку 1,5 кг сірки на 1 кг міді. При середній концентрації міді у суміші дикарбонових кислот 0,8 % це становить 12 кг сірки на 1 т вихідної сировини. Плав подають на фільтр, після чого він йде на подальшу переробку (додаткову очистку від сполук ванадію, або на барабан-кристалізатор). Зміст міді у плаві суміші низьких дикарбонових кислот після очистки становить 0,004 %.

Приклад 2. 100 кг сухої суміші низьких дикарбонових кислот із вмістом міді 1,2 % змішують з 2,4 кг сірки з дисперсністю 0,3-0,7 мм нагрівають, періодично перемішуючи починаючи з моменту плавлення. При досягненні температури 190 °С, перемішування припиняють, суспензії дають час для розділення. Освітлену частину зливають для кристалізації або подальшої очистки від сполук ванадію. Зміст міді у плаві суміші низьких дикарбонових кислот після очистки становить 0,005 %.

Приклад 3. До 100 кг сухої суміші низьких дикарбонових кислот із вмістом міді 0,6 % при температурі 180 °С додають 1,2 кг сірки з дисперсністю 1-3 мм при періодичному перемішуванні. Температуру доводять до 210 °С, після чого плав подають на фільтр прес для видалення осаду. Освітлену частину подають у кристалізатор плаву або подальшої очистки від сполук ванадію. Зміст міді у плаві суміші низьких дикарбонових кислот після очистки становить 0,003 %.

У такий спосіб, застосування сірки для вилучення міді з суміші низьких дикарбонових кислот дозволяє досягти ступеня вилучення не менше ніж 99 %. Спосіб дозволяє проводити процес наявному у виробництві обладнанні адипінової кислоти, або проводити очистку неочищеного плаву низьких дикарбонових кислот, як самостійного виду сировини. Спосіб дозволяє зменшити кількість основних апаратів відділення очищення низьких дикарбонових кислот у порівнянні з відомими способами очистки від сполук міді та знизити кількість стічних, промивних та регенераційних вод у виробництві. Додатково спосіб дозволяє створити замкнутий

технологічний цикл і значно зменшити собівартість продукції та значно підвищити екологічну безпеку виробництва.

Джерела інформації:

1. Пат. США № US5723098. C07C 55/00, Опубл. 03.03.1998.
2. Пат. РФ № 2070828. B01J 23/94, Опубл. 27.07.2010.
3. Пат. США № US3983208. C01G 3/00, Опубл. 28.09.1976.
4. Пат. США № US4105856. C07C 69/34, Опубл. 08.08.1978.
5. Межд. Пат. № WO 96/14288. C07C 51/493, Опубл. 17.05.1996.
6. Пат. РФ № 98119719. B01D 61/44, Опубл. 27.08.2000.
7. Пат. РФ № 2395486. C07C 63/28, Опубл. 27.07.2010.
8. Пат. США № US3965164. C07C 51 /24, Опубл. 22.06.1976.
9. Межд. Пат. № 01222349. C07C 54/14, Опубл. 17.05.1996.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб вилучення сполук міді проводять у плаві суміші низьких дикарбонових кислот, який **відрізняється** тим, що процес проводять з додаванням елементарної сірки при співвідношенні сірка:мідь в плаві на рівні (0,8-2,3):1 в діапазоні температур 140-210 °С.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601