

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Присяжний Олександр Васильович



УДК 661.179

**ТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК МІДІ ТА ВАНАДІЮ
З ПОБІЧНОГО ПРОДУКТУ СИНТЕЗУ АДИПІНОВОЇ КИСЛОТИ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі охорони праці та навколишнього середовища Українського державного університету залізничного транспорту Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник

кандидат технічних наук, доцент
Катковнікова Лідія Анатоліївна,
Український державний університет
залізничного транспорту,
м. Харків,
доцент кафедри охорони праці та
навколишнього середовища.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Панасенко Володимир Олексійович,
Державний науково-дослідний і проектний
інститут основної хімії, м. Харків,
начальник науково-технічного відділу;

кандидат технічних наук, доцент
Михайлова Євгенія Олександрівна,
Харківський національний економічний
університет, м. Харків,
доцент кафедри технології, екології та
безпеки життєдіяльності.

Захист відбудеться 17 січня 2018 р. о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий 16 грудня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Адипінова кислота (АК) важливий продукт органічного синтезу хімічної промисловості, виробничі потужності якої забезпечують випуск цього продукту понад 100 тис. тон на рік.

Найбільш поширеним способом виробництва адипінової кислоти є її синтез циклогексанолу або з суміші циклогексанолу та циклогексанону із застосуванням сполук міді та ванадію в якості каталізатору, які вилучаються та повертаються до виробничого циклу методами перекристалізації. Втрати металів-каталізаторів, що залишаються у суміші нижчих дикарбонових кислот (НДК) в існуючих технологічних схемах повертаються за рахунок іонообмінних процесів у водних розчинах.

Враховуючи технологічні особливості, екологічні обмеження та організаційно-економічні умови виробничої діяльності з випуску хімічної продукції інновації набувають статус найважливішого фактору на хімічних підприємствах, стабільне функціонування яких зумовлено розробкою та впровадженням ресурсо- та енергозберігаючих технологій. Тому створення технології вилучення сполук міді та ванадію під час виробництва адипінової кислоти, яка дозволить забезпечити економічну ефективність, екологічну безпеку та соціальну значимість хімічного виробництва є актуальною задачею, рішення якої присвячена дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі охорони праці та навколишнього середовища Українського державного університету залізничного транспорту у рамках договору «Розробка алгоритму розрахунків матеріальних та теплових балансів технології очищення суміші нижчих дикарбонових кислот» (ДР № 0106U001498) та госпдоговорів № 27/3-2014, 9/3-2015 про співробітництво в галузі розробки екологічних та ресурсозберігаючих технологій, у виконанні якої здобувач проводив дослідження за окремими напрямками.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є розробка економічно вигідної та ресурсозберігаючої технології, яка дозволить здійснювати ефективне вилучення сполук міді та ванадію з побічного продукту виробництва адипінової кислоти.

Для досягнення заданої мети поставлено наступні задачі:

- встановити хімічний склад суміші НДК та підібрати реагенти для відокремлення сполук що містять іони металів;
- здійснити термодинамічні оцінку можливих стадій процесу вилучення сполук міді та ванадію;
- дослідити кінетику та механізм процесів розчинення складових частин суміші НДК у органічних розчинниках та осадження органічних і неорганічних складових суміші НДК; встановити технологічні параметри процесів;
- виявити кінетичні закономірності процесів осадження сполук міді та ванадію, регенерації реагентів та вплив технологічних параметрів на ці процеси; розробити математичну модель процесу вилучення сполук міді та ванадію з побічного продукту виробництва адипінової кислоти;
- запропонувати принципову технологічну схему та апаратне забезпечення технології вилучення сполук міді та ванадію з суміші НДК з подальшим

поверненням металів до процесу синтезу адипінової кислоти.

Об'єкт дослідження – процес вилучення сполук міді та ванадію з побічного продукту виробництва адипінової кислоти з подальшим поверненням металів до основного синтезу.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності процесу вилучення сполук міді та ванадію з побічного продукту виробництва адипінової кислоти та регенерації каталізаторів з продуктів хімічного осадження.

Методи досліджень. Для розв'язання поставлених завдань використовували комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень.

Для визначення хімічного складу сировини і готового продукту використовували хімічні й фізико-хімічні (атомно-абсорбційний, рентгенівської дифрактометрії, спектро-фотометричний, лазерної й атомної мас-спектрометрії, об'ємний та гравіметричний) методи досліджень. Концентрацію речовин у розчинах визначали із застосуванням комплексонометрії та атомно-адсорбційної спектрометрії.

Рентгенофазний аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М. Диференційний термічний аналіз проводився на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина).

Дослідження мікроструктури, форми та розміру часток проводили методами оптичної мікроскопії з використанням оптичного мікроскопу типу «МІК-8» та обробкою даних за допомогою програми Helicon Focus, електронної мікроскопії (електронний мікроскоп типу PEM-100Y) та електронної скануючої мікроскопії (JSM 840 Scanning micro).

Елементний склад визначався методом лазерної мас-спектрометрії з реєстрацією на фотоплівку за допомогою лазерного мас-спектрометра з високою роздільною здатністю з подвійною окуліровкою ЭМАЛ-2, мікрофотометр з реєстрацією ИФО-451.

Аналіз кількості ванадію та міді здійснювався за допомогою рентгено-флуоресцентних аналізаторів матеріалів (спектрометри) «СПРУТ»

Статистична обробка експериментальних даних проводилася на базі методів математичної статистики методом багатомірного регресійного аналізу за допомогою пакета Statistica 10.0.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше встановлено фазовий та хімічний склад сухої суміші нижчих дикарбонових кислот; показано, що сполуки міді та ванадію у суміші НДК знаходяться у вигляді солей відповідних кислот та розподіляються наступним чином: для міді – глутарат 60 - 80% мас., сукцинат 10 - 30 % мас. та адипінат 5 - 7 % мас. від загальної кількості сполук міді; для сполук ванадію – глутарат ванадію (або ванаділу) становить приблизно 80 - 95% мас., сукцинат 10 - 20% мас., та адипінат 4 - 7% мас.; це дозволило обрати реагенти для відокремлення сполук, що містять іони металів;

- вперше розраховано термодинамічні характеристики сукцинатів, глутаратів та адипінатів міді (II) та ванадію (V);

- з'ясовано хімізм процесу взаємодії елементарної сірки зі сполуками міді у суміші НДК та встановлено, що кінцевими продуктами взаємодії є лактони, сульфід

міді та оксид вуглецю. Крім того встановлено, що процес осадження відбувається за температури 413-453 К, співвідношення сірка/мідь 2:1. Встановлено, що розмір часток осаду становить 1-7 мкм, а концентрація міді у кінцевому продукті не перевищує 0,001 % мас., це стало підґрунтям для отримання математичної моделі процесу осадження сполук міді з суміші НДК;

- встановлено кінетичні показники процесу осадження сульфідів міді з суміші НДК – $\ln(A) = 4,85$; $E = 52,08$ кДж/моль, та доведено, що процес осадження повністю завершується за 10-15 хвилин в залежності від температури процесу, що необхідно для визначення оптимальних умов протікання технологічного процесу та обрання відповідного обладнання;

- з'ясовано механізм регенерації сірки під час взаємодії осаду сульфідів міді з нітратною кислотою, проведено термодинамічні розрахунки цієї реакції та запропоновано умови проведення хімічного процесу. Це дозволило встановити та експериментально довести, що хімічний процес може бути проведений без виділення оксидів нітрогену та сірки, а час повного завершення процесу становить від 10 - 90 хвилин, при температурі 333-353 К, та концентрації нітратної кислоти 12-20 % мас.;

- встановлено кінетичні показники реакції під час регенерації сірки та нітрату міді у кінетичній та дифузійній областях – $\ln(A) = 4,02$; $E = 24,6$ кДж/моль та $\ln(A) = 0,05$; $E = 11,6$ кДж/моль відповідно, що дозволяє визначити оптимальні значення параметрів технологічного режиму та максимальну продуктивність апаратів;

- вперше досліджено розчинність дикарбонових кислот та дикарбоксилатів міді та ванадію у органічних розчинниках різної хімічної природи – вуглеводнях, кетонах, спиртах, естерах. Експериментально доказано, що розчинність дикарбоксилатів ванадію у всіх розчинниках є меншою у порівнянні з розчинністю дикарбоксилатів міді і становить не більше 0,02% мас. Що дозволило створити математичну модель процесу розчинення НДК та встановити кінетичні показники для процесу розчинення – $\ln(A) = 20,2$; $E = 31,7$ кДж/моль.

Практичне значення отриманих результатів для хімічної галузі. На основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано технологічну послідовність та режими проведення виробничого процесу вилучення міді та ванадію з суміші нижчих дикарбонових кислот. Експериментально досліджено технологічні параметри процесів вилучення ванадію органічними розчинниками та міді елементарною сіркою. Обрано оптимальні режими для здійснення процесів вилучення та осадження міді та ванадію в промисловості.

Розроблено принципову технологічну схему вилучення сполук міді та ванадію та повернення їх у технологічний цикл і запропоновано конструкцію основних апаратів, що дозволило розв'язати одночасно проблему підвищення економічної ефективності виробництва підвищення екологічної безпеки як виробництва адипінової кислоти, так і виробництв, які використовують суміш нижчих дикарбонових кислот. Експериментальні результати підтверджені дослідно-промисловими випробуваннями. За дослідно-промислових умов у ПФ СІТ (м. Харків) виконано випробування запропонованої технології. Результати досліджень передані Державному науково-дослідному і проектному інституту основної хімії (НІОХІМ, м. Харків) для розробки техніко-економічного

обґрунтування інвестицій і проектування промислових установок з вилучення сполук міді та ванадію із суміші нижчих дикарбонових кислот.

Технічна новизна запропонованої технології вилучення сполук міді та ванадію із відходів підтверджена трьома патентами України на корисну модель №UA97107U від 25.02.2015, бюл. №4, № UA97979U від 10.04.2015, бюл. № 7 та №UA101215U бюл. №16 від 25.08.2015.

Результати роботи впроваджено:

– в навчальний процес на кафедрі охорони праці та навколишнього середовища Українського державного університету залізничного транспорту під час проведення лекційних та практичних занять по дисциплінам «Хімія», «Основи екології», «Безпеки життєдіяльності», «Основи охорони праці»;

– в навчальний процес Інституту підвищення кваліфікації Українського державного університету залізничного транспорту для підготовки спеціалістів і магістрів.

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення дисертації, що виносяться на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: експериментальні дослідження з вивчення впливу основних технологічних параметрів на процес розчинення компонентів у органічних розчинниках, а також на процес осадження сполук міді елементарною сіркою; математичне оброблення експериментальних даних та отримання математичної моделі процесу розчинення. Розроблено принципову технологічну схему процесу вилучення сполук міді та ванадію з суміші нижчих дикарбонових кислот та запропоновано рекомендації щодо вдосконалення обладнання для цього процесу. На підставі виконаних експериментальних досліджень проведено дослідно-промислові випробовування. Сформульовано висновки та рекомендації роботи.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи були представлені на: всеукраїнських регіональних науково – методичних конференціях «Безпека життєдіяльності» (Харків, 2003, 2006, 2009), IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (Дніпродзержинськ, 2008), Міжнародній науково-технічній конференції «Нові технології, обладнання, матеріали в будівництві і на транспорті», (Харків, 2014), Міжнародних науково-технічних конференціях «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті» (Харків, 2014, 2015), Міжвузівській конференції молодих вчених та студентів «Медицина третього тисячоліття» (Харків, 2015).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 робіт, серед них – 6 статей у фахових наукових виданнях України (1 стаття внесена до Міжнародної наукометричної бази Scopus), 3 патенти України на корисну модель, 8 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, шести розділів, списку використаних джерел, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації становить: 152 сторінок, 39 рисунків та 44 таблиць за текстом, 148 найменувань використаних джерел на 14 сторінках, 4 додатків на 19 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянуто основні джерела відходів виробництва адипінової кислоти. Показано, що основним відходом цього виробництва є суміш нижчих дикарбонових кислот, до складу якої входить суміш глутарової, адипінової та янтарної кислот і низки інших карбонових кислот, сполуки купруму та ванадію. Підраховано, що вдосконалення саме цієї частини технологічного циклу забезпечить зниження кількості відходів на 90% та дозволить повернути до виробництва до 95% металів-каталізаторів.

Проаналізовано фізико-хімічні властивості основних компонентів суміші нижчих дикарбонових кислот, проміжних речовин, що можуть утворюватися в процесі їх переробки та речовин, які можуть бути отримані в якості кінцевих продуктів. Вивчено і проаналізовано сучасні способи переробки сировини, яка містить дикарбонові кислоти та важкі полівалентні метали, та показано, що на сьогоднішній день не існує технологій переробки цього виду відходів, які дозволяють повністю повернути всі напівпродукти до технологічного циклу.

Визначено, що існуючі методи переважно направлені на видобування одного з реагентів, при цьому ускладнюючи процес видобутку інших компонентів. Більшість методів передбачає механічне або фізико-хімічне попереднє оброблення сировини, що ускладнює технологічний процес та унеможлиблює повне вилучення всіх компонентів одночасно.

Таким чином, визначено подальший напрямок досліджень дисертаційної роботи, згідно з яким для з'ясування шляхів переведення токсичних компонентів у нерозчинний стан, а потім регенерацію осадів до початкового стану, необхідно дослідити можливий склад існуючих в кінцевому продукті речовин, обґрунтувати вибір методу та реагентів для вилучення, виконати термодинамічне оцінювання взаємодії компонентів з можливими осаджувачами; здійснити експериментальні дослідження щодо процесу вилучення основних компонентів з плаву та розчину суміші НДК; здійснити експериментальні дослідження щодо процесів осадження сполук міді та ванадію із неочищеної суміші нижчих дикарбонових кислот і на підставі виконаних досліджень запропонувати послідовність технологічних рішень у вигляді принципової технологічної схеми.

У **другому розділі** наведено результати досліджень щодо основних фізико-хімічних властивостей та складу неочищеної сухої суміші НДК, вивчено кристалічну структуру кожного із компонентів та проаналізовано можливість розподілу сировини на окремі компоненти фізико-хімічними та суто хімічними методами.

Дослідження хімічного складу методами лазерної мас-спектрометрії та рентгенодисперсним аналізом, фазового складу рентгенофазовим аналізом та механічної структури методами оптичної та електронної мікроскопії встановили, що

основними токсичними компонентами сухої суміші НДК є сполуки ванадію та міді переважно у вигляді солей нижчих дикарбонових кислот, розподілених між ними в різних пропорціях.

Проведено синтез індивідуальних металоорганічних сполук цих двох металів та вперше отримано дані щодо інтенсивності рефлексів для індивідуальних сполук та їх суміші, що залишається після вилучення органічних кислот з неочищеного плаву НДК.

Експериментально встановлено, що основними сполуками міді та ванадію у суміші НДК є їх солі з глутаровою, бурштиною та адипіною кислотами та розподіляються наступним чином: для міді – глутарат 60 - 80% мас., сукцинат 10 - 30 % мас. та адипінат 5 - 7 % мас. від загальної кількості сполук міді; для сполук ванадію – глутарат ванадію (або ванаділу) становить приблизно 80 - 95% мас., сукцинат – 10 - 20% мас, та адипінат – 4 - 7% мас. Склад сухої суміші НДК є непостійним і концентрації основних речовин можуть змінюватися на більше ніж 25% мас. від середніх значень в залежності від виробника та навіть партії одного виробника.

Експериментально встановлено, що сполуки міді та ванадію мають різну розчинність в органічних речовинах, при цьому сполуки міді мають більшу розчинність у полярних розчинниках ніж сполуки ванадію, що унеможлиблює їх використання для повного вилучення сполук міді з сировини (табл. 1).

Крім того експериментально підтверджено, що сполуки ванадію не утворюють нерозчинних у полярних розчинниках сполук з неорганічними речовинами таких як сульфіді, хлориди, оксиди, що дозволяє використовувати їх для відокремлення від сполук міді.

Таблиця 1 – Граничні значення розчинності основних компонентів НДК для різних розчинників при 293 К, г/дм³

Компоненти НДК	Вода	Кислоти	Спирти	Складні ефіри	Кетони	Вуглеводні
Суміш дикарбонових кислот	6 - 12	16 - 20	16 - 93	1,9 - 3,2	14 - 18	0,02 - 0,04
Сполуки міді	0,2 - 0,4	0,6 - 1,2	1,8 - 2,5	0,06 - 0,08	0,8 - 1,3	< 0,001
Сполуки ванадію	0,02 - 0,06	0,8 - 1,8	0,4 - 0,8	0,05 - 0,08	0,01 - 0,02	< 0,001

Таким чином, в результаті аналізу експериментальних даних запропоновано проводити виділення сполук міді та ванадію у два етапи, що включають в себе процес перекристалізації плаву НДК у одному з органічних розчинників та осадження міді одним із неорганічних осаджувачів.

У **третьому розділі** проведено теоретичні та експериментальні дослідження процесу осадження сполук міді у вигляді сульфіді міді. В якості основних реагентів розглядалися сульфіді, тіосульфати та елементарна сірка. Було встановлено, що ступінь вилучення міді сульфідами з водних розчинів, з підвищенням температури проведення процесу, практично не змінюється і становить від 95 до 98%. У той же

час, для тіосульфату цей показник становить від 70 до 93%, а для сірки досягає 99%. Експериментально встановлено, що початок реакції сірки із сполуками міді у плаві становить не менше 403 К, що відповідає температурі плавлення сірки.

Для визначення граничних умов проведення процесу осадження було проведено термодинамічні розрахунки, які показали можливість взаємодії сполук міді з сульфідами та тіосульфатами навіть у водному середовищі, при відносно низьких температурах (до 273 К). Встановлено, що кінцева рівноважна концентрація міді в розчинах становить $10^{-9}\%$ мас. при використанні сірки в якості осаджувача.

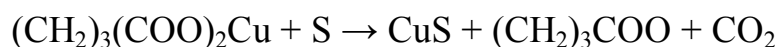
У плаві найбільш вірогідною реакційною схемою є утворення лактонів янтарної, глутарової та адипінової кислот за рахунок декарбоксилізації відповідних солей міді з утворенням сульфідів міді та оксиду вуглецю.

Під час розрахунків використовувались стандартні залежності, з урахуванням концентрацій реагентів, які перебували у рідкій фазі. Для реагентів, термодинамічні дані яких виявилися відсутніми, були проведені додаткові розрахунки для визначення таких даних. Визначені термодинамічні показники зведені до табл. 2.

Таблиця 2 – Додаткові вихідні данні для термодинамічних розрахунків

Сполуки	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
Купруму сукцинат	–1751,85	649,07
Купруму глутарат	–1857,50	725,51
Купруму адипінат	–1969,02	801,95
β -Пропіолактон (PL)	–332,0	175,00
γ -Бутіролактон (BL)	–419,7	197,50
δ -Валеролактон (VL)	–410,1	219,00

Розрахунок термодинаміки взаємодії в системі «купрум дикарбоксилати – сірка» показав, що найбільш стійкою формою у розплаві є купруму глутарат, а найменш стійкою – купруму адипінат. Окрім цього, відповідно до проведених розрахунків тільки утворення бутіролактону з купруму глутарату має від’ємне значення енергії Гіббса реакції для даних концентрацій та температур.



Експериментальні дослідження хімізму процесу осадження сполук міді підтвердили, що процес взаємодії сірки із органічними сполуками міді не призводить до утворення оксидів сірки, крім того було встановлено вплив технологічних параметрів на ступінь вилучення міді.

Встановлено, що при проведенні реакції в плаві НДК, при температурі більше 413 К реакція завершується повністю за 60 хвилин, а при проведенні процесу більше 453 К за 15 хвилин (рис. 1). Також встановлено, що велика швидкість утворення сульфідів міді у плаві визначається тим, що на поверхні рідкої сірки утворюється рухливий шар сульфідів, який при певній товщині відділяється, в результаті чого сірка використовується майже повністю не утворюючи часток вкритих шаром сульфідів. Таким чином, при використанні сірки в якості реагенту видалення міді процес протікає з характеристиками, співмірними з умовами масообмінних процесів

у апаратах на стадії випарювання нітратної кислоти існуючого виробництва, що значно спрощує внесення змін до технологічного процесу.

В результаті проведених досліджень встановлена емпірична залежність швидкості процесу перетворення міді у сульфід від основних технологічних параметрів процесу осадження купруму сіркою, яка математично виглядає як:

$$v = A \cdot k_d \cdot k_{Re} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot \frac{n_s}{n_{Cu}} \cdot C_{Cu},$$

де v – швидкість перетворення міді у сульфід, 1/с; E – енергія активації, кДж/моль; n_s/n_{Cu} – мольне співвідношення кількості сірки та міді; C_{Cu} – концентрація міді у розплаві, % мас.; k_d – коефіцієнт, що враховує розмір часток сірки, мм; k_{Re} – коефіцієнт, що враховує вплив гідродинамічних факторів; $\ln(A) = 4,85$; $E = 52,08$ кДж/моль

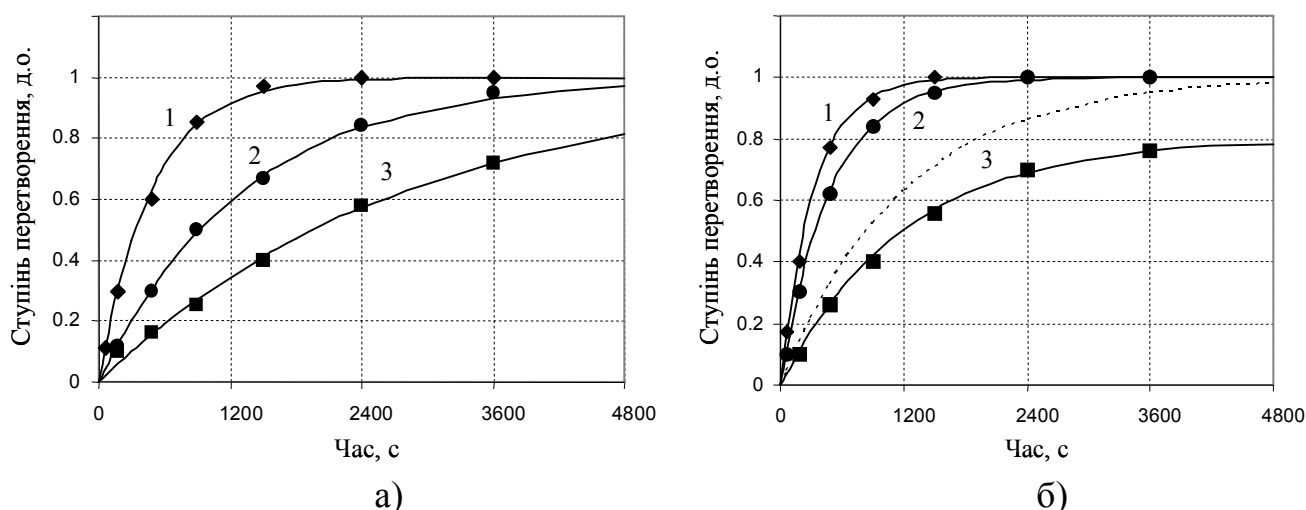


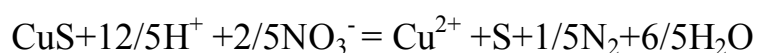
Рисунок 1 – Залежність ступеня перетворення купруму від часу:

а) $S/Cu = 2:1$: 1 – $T = 423$ К; 2 – $T = 403$ К; 3 – $T = 383$ К;

б) $T = 423$ К: 1 – $S/Cu = 3:1$; 2 – $S/Cu = 2:1$; 3 – $S/Cu = 0,8:1$.

Крім того було встановлено, що лактони кислот легко гідролізуються до відповідних похідних, а сульфід міді взаємодіє з нітратною кислотою з утворенням нітрату міді та елементарної сірки, що дозволяє повернути сірку на стадію осадження міді, а розчин нітрату міді на стадію приготування каталізатору.

У четвертому розділі було досліджено процес регенерації міді та сірки. Термодинамічний розрахунок процесу регенерації купруму та сірки дав змогу стверджувати, що найбільш ймовірною є взаємодія купруму сульфідів з іоном водню кислоти, який спочатку перетворюється на водень, що реагує з окислювачем – аніоном нітратної кислоти або оксидами азоту.



Вивчення кінетики процесу регенерації міді та сірки показало, що процес проходить у дві стадії. Перша, яка проходить в кінетичній області за декілька хвилин, характерна утворенням сірки на поверхні купруму сульфідів після чого

швидкість реакції зменшується. Швидкість другої стадії визначається швидкістю дифузії нітратної кислоти через шар сірки, що утворилася, та завершується при кімнатній температурі за 1-2 години. Встановлено, що на швидкість реакції впливає температура та концентрація кислоти (рис. 2). При цьому з'ясовано, що при температурі кипіння розчину відбувається злипання часток сірки, що утворюються. Тому, з точки зору технології, найбільш раціональними є температури у межах 333–353 К.

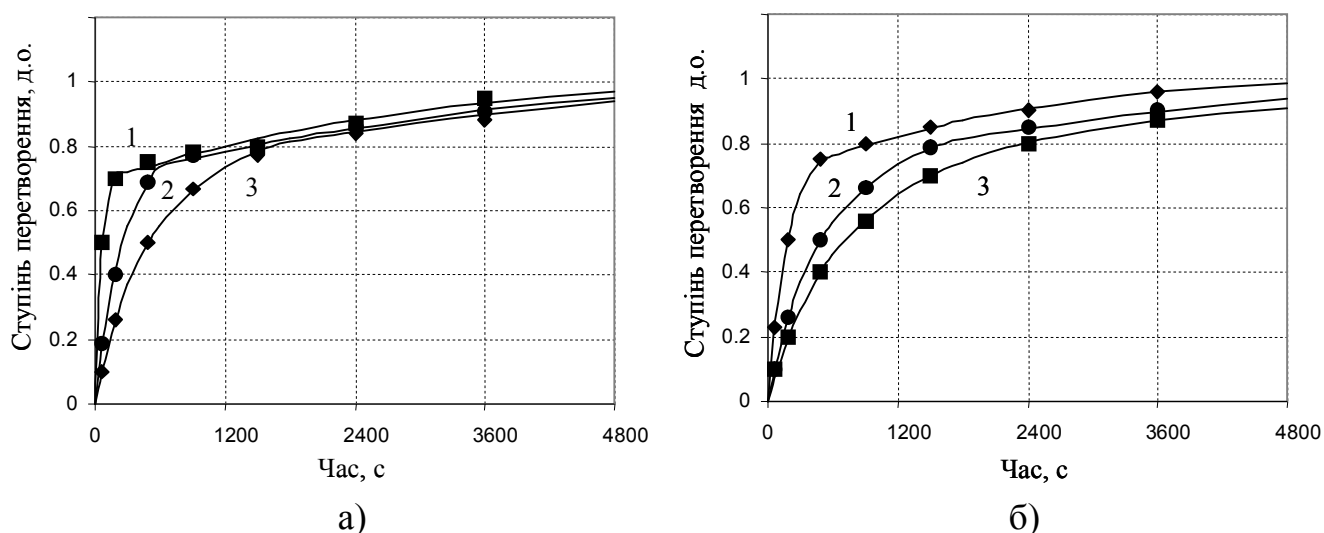


Рисунок 2 – Вплив температури та концентрації кислоти на швидкість осадження сірки:

а) $C_{HNO_3} = 7$ % мас.: 1 – $T = 353$ К; 2 – $T = 315$ К; 3 – $T = 303$ К;

б) $T = 315$ К: 1 – $C_{HNO_3} = 52$ % мас.; 2 – $C_{HNO_3} = 14$ % мас.; 3 – $C_{HNO_3} = 7$ % мас.

У результаті виконаних досліджень методом багатомірного регресійного аналізу запропоновано емпіричні залежності, що визначають швидкість процесу перетворення сульфідів міді у сірку: (1) – враховує вплив технологічних параметрів процесу регенерації міді та сірки в кінетичній області, (2) – у внутрішньодифузійній, які дозволили розрахувати технологічні параметри процесу регенерації міді та сірки та обрати оптимальні для здійснення технологічного процесу. Це є підставою щодо рекомендацій відносно конструкції основних апаратів.

$$v = A \cdot k_{Re} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot C_{HNO_3}^m \cdot (1 - \alpha_{CuS})^n, \quad (1)$$

де v – швидкість перетворення сульфідів міді у сірку, 1/с; E – енергія активації, кДж/моль; C_{HNO_3} – концентрація нітратної кислоти, % мас; α_{CuS} – ступінь перетворення сульфідів міді у сірку, д.о.; m , n – формальні порядки реакції за нітратною кислотою та CuS ; k_{Re} – коефіцієнт, що враховує вплив гідродинамічних факторів; $\ln(A) = 4,02$; $E = 24,6$ кДж/моль; $m = 1$; $n = 1,7$.

$$v = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot C_{HNO_3}^m \cdot (1 - \alpha_{CuS})^n, \quad (2)$$

де v – швидкість перетворення сульфідів міді у сірку, 1/с; E – енергія активації, кДж/моль; C_{HNO_3} – концентрація нітратної кислоти, % мас; α_{CuS} – ступінь перетворення сульфідів міді у сірку, д.о.; m , n – формальні порядки реакції за нітратною кислотою та CuS ; $\ln(A) = 0,05$; $E = 11,6$ кДж/моль; $m = 0,13$; $n = 0,65$.

Таким чином, було вивчено вплив технологічних параметрів на процес осадження міді сіркою та на процес регенерації міді та сірки з метою повернення в технологічний цикл, а також запропоновано конкретні рекомендації зі створення технологічної схеми виробничого процесу та розробки основного обладнання.

У п'ятому розділі проведено експериментальні дослідження розчинності основних компонентів суміші нижчих дикарбонових кислот у органічних розчинниках різної природи (органічних кислот, естерів, спиртів, ациклічних, ароматичних та циклічних вуглеводнів), які необхідні для видалення сполук міді та ванадію.

Під час експериментальних досліджень розчинності компонентів в залежності від температури було встановлено, що ця залежність може бути представлена простою експоненційною залежністю з двома коефіцієнтами, один з яких (k_c) має фізичний сенс концентрації при фіксованій температурі

$$C_{pp} = k_c \cdot e^{k_t \cdot (T - 273)},$$

де C_{pp} – розчинність НДК, г/дм³ розчинника; k_c – концентраційний коефіцієнт, г/дм³, k_t – температурний коефіцієнт, 1/К.

Розраховані значення коефіцієнтів для основних складових суміші НДК зведено до таблиць 3–6.

Таблиця 3 – Значення коефіцієнтів для дикарбоксилатів міді та ванадію

Розчинник	$k_t \times 10^3$	k_c	C (333 K)
Бензен	1,4	1,3	1,4
Толуен	3,1	2,6	3,1
Скипидар (пінен)	4,2	1,5	1,9
Гептан (C7)	1,1	0,7	0,7
Уайтспирит (C10)	1,0	0,41	0,4
Гас (C12)	0,8	0,30	0,3
Етилацетат	7,2	1,9	2,9
Пропанон	4,3	0,95	1,2
Бутанон	3,6	0,40	0,5
Етанол	37,0	0,39	3,6
Ізопропанол	33,0	0,44	3,2
Бутанол	31,0	0,44	2,8
Ізоамілол	27,0	0,50	2,5
Оцтова кислота	5,2	5,00	6,8

Таблиця 4 – Значення коефіцієнтів для бурштинової кислоти

Розчинник	$k_t \times 10^3$	k_c	C (333 K)
Бензен	1,4	1,9	2,1
Толуен	2,1	2,1	2,4
Скипидар (пінен)	2,6	2,5	2,9
Гептан (C7)	1,8	1,4	1,6
Уайтспирит (C10)	1,2	1,7	1,8
Гас (C12)	0,2	2,5	2,5
Етилацетат	19,4	52,2	167,4
Пропанон	5,6	130,0	182,1
Бутанон	3,8	109,2	136,7
Етанол	13,0	200,0	436,3
Ізопропанол	19,6	48,0	156,0
Бутанол	25,4	27,2	124,8
Ізоамілол	30,6	13,3	83,2
Оцтова кислота	6,1	119,0	171,5

Таблиця 5 – Значення коефіцієнтів для глутарової кислоти

Розчинник	$k_t \times 10^3$	k_c	C (333 K)
Бензен	35,2	1,9	16,0
Толуен	36,0	2,1	18,2
Скипидар (пінен)	38,5	2,4	24,4
Гептан (C7)	1,4	4,5	4,9
Уайтспирит (C10)	1,1	5,0	5,3
Гас (C12)	0,4	6,3	6,5
Етилацетат	8,6	206,5	345,5
Пропанон	17,0	230,0	637,8
Бутанон	15,3	218,1	545,9
Етанол	6,0	720,0	1032,0
Ізопропанол	5,1	603,1	820,0
Бутанол	5,0	555,3	750,0
Ізоамілол	4,8	460,9	614,7
Оцтова кислота	12,0	338,5	695,4

Таблиця 6 – Значення коефіцієнтів для адипінової кислоти

Розчинник	$k_t \times 10^3$	k_c	C (333 K)
Бензен	0,6	2,8	2,9
Толуен	1,2	5,6	6,0
Скипидар (пінен)	2,3	13,2	15,1
Гептан (C7)	1,0	8,0	8,5
Уайтспирит (C10)	0,8	9,1	9,6
Гас (C12)	0,6	10,1	10,5
Етилацетат	32,3	9,6	66,8
Пропанон	27,0	28,0	141,5
Бутанон	25,4	26,6	122,4
Етанол	37,0	37,0	340,7
Ізопропанол	33,0	35,0	253,5
Бутанол	32,4	32,0	223,9
Ізоамілол	27,0	27,0	136,4
Оцтова кислота	27,5	35,4	184,0

Аналіз отриманих даних показав, що найбільш оптимальним розчинником є бутанон, який забезпечує мінімальну розчинність сполук ванадію та міді при достатній розчинності янтарної, глутарової та адипінової кислот.

Статистичний аналіз залежності коефіцієнтів від фізико-хімічних показників розчинників показав, що основним параметром, який впливає на розчинність компонентів НДК, є діелектрична проникність

$$k_c = 0,1613 \cdot e^{0,2717 \cdot \varepsilon},$$

$$k_t = 0,0314 + 0,00198 \cdot \ln(\varepsilon).$$

Експериментальні дослідження кінетики розчинення дикарбонових кислот показали, що їх швидкість відповідає стандартному рівнянню розчинності твердих речовин, що наглядно видно на експериментальній залежності часу розчинення сухої суміші НДК від температури, початкової концентрації НДК у розчині (рис. 3), обраного розчинника та перемішування.

Завдяки отриманим експериментальним даним було встановлено емпіричну залежність, яка відображає зв'язок швидкості реального процесу розчинення основних компонентів НДК з найбільш важливими технологічними параметрами:

$$\frac{dC}{d\tau} = A \cdot k_{Re} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot (C_{me} - C)^{2/3} \cdot (C_{pp} - C_n - C),$$

де C_{tw} – концентрація при повному розчиненні твердої фази, г/дм³; C_{pp} – розчинність за даної температури, г/дм³; C_n – початкова концентрація речовини у розчині, г/дм³; C – поточна концентрація речовини, г/дм³; k_{Re} – коефіцієнт, що враховує вплив гідродинамічних факторів; E – енергія активації, кДж/моль; $\ln(A) = 20,2$, а $E = 31,7$ кДж/моль.

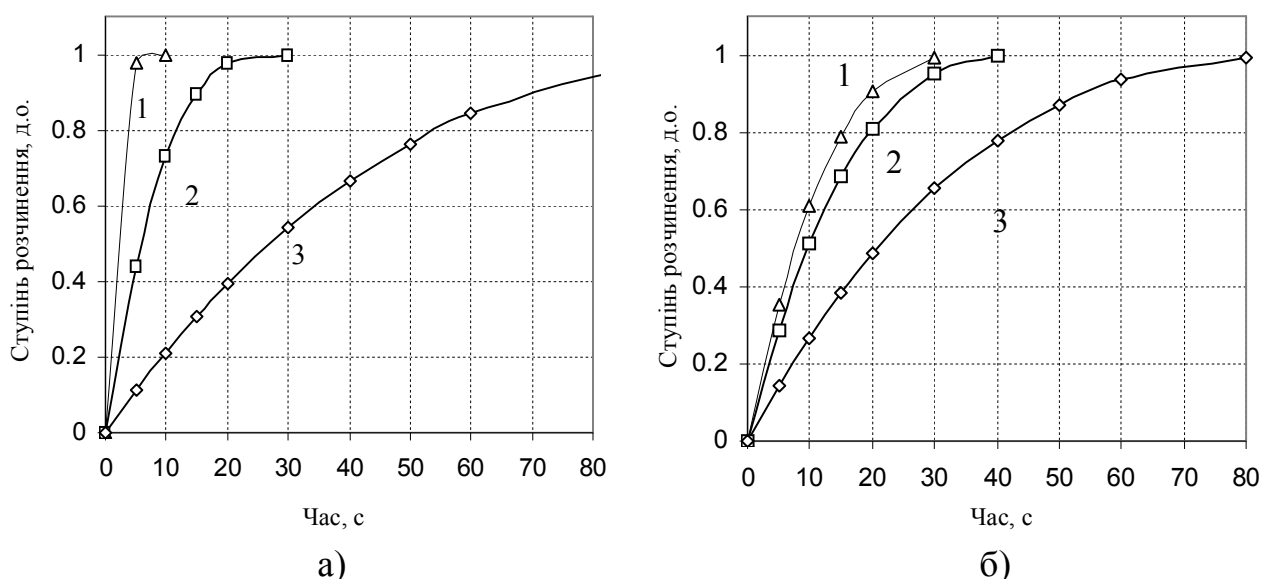


Рисунок 3 – Залежність ступеня розчинення суміші НДК у бутаноні при різній температурі та початковій концентрації суміші НДК:

- а) чистий бутанон: 1 – $T = 333 \text{ K}$; 2 – $T = 318 \text{ K}$; 3 – $T = 303 \text{ K}$;
 б) $T = 318 \text{ K}$: 1 – $C_n = 0 \text{ г/дм}^3$; 2 – $C_n = 60 \text{ г/дм}^3$; 3 – $C_n = 80 \text{ г/дм}^3$;

Таким чином, було експериментально визначено та математично обґрунтовано вибір значень основних параметрів процесу розчинення твердої фази та роздільного осадження органічної та неорганічної складових частин сухої суміші нижчих дикарбонових кислот, що дозволило перейти до розрахунків матеріальних та теплових потоків технологічної схеми.

Для визначення розміру часток осаду сульфіді міді та сірки було проведено дослідження які показали, що осад сполук міді та ванадію складається з часток розміром 1-5 мікрон, а процес осадження відбувається за 15-20 хвилин при цьому час осадження не залежить від розчинника та концентрації НДК у розчині.

У шостому розділі запропоновано принципову технологічну схему виділення сполук міді та ванадію з суміші нижчих дикарбонових кислот, яка може бути використана для модернізації діючого виробництва (рис.4), та очищення вже готової сухої суміші нижчих дикарбонових кислот з вмістом міді та ванадію в них до 3% .

Відмінністю даної схеми є повна відсутність шкідливих відходів при очищенні суміші НДК як у вигляді плаву, так і у вигляді сухої речовини. Істотною відмінністю схеми є також відсутність в ній водних розчинів, що дозволяє значно зменшити енергоємність виробництва та повністю виключити утворення рідких відходів виробництва.

Запропонована технологічна схема може бути виконана на основі існуючого обладнання при значному зменшенні кількості апаратів (до 27% від існуючої схеми) з додаванням до неї апарату осаджувача, який може бути виконаний у вигляді теплоізолюваного відстійника з проміжними перегородками у вигляді сіток для інтенсифікації процесу осадження сполук ванадію та міді та згущувачів у нижній частині для відводу згущеного осаду цих сполук на стадію регенерації міді та сірки.

На підставі розрахунку матеріальних потоків, запропонованих технологічних схем та обладнання, розраховано техніко-економічні показники виробництва сухої суміші нижчих дикарбонових кислот, які свідчать про доцільність впровадження даної технології в хімічній галузі. При порівнянні з існуючою технологією при потужності виробництва 2000 т НДК (28000 т адипінової кислоти) на рік економічний ефект складає 4,979 млн. грн/рік.

Процеси осадження міді запропоновано здійснювати у вже існуючих випарних апаратах змінивши їх режими роботи та обладнавши додатковими вхідними та вихідними отворами для подачі сірки, виводу осаду сульфідів сірки та перекристалізованої суміші НДК.

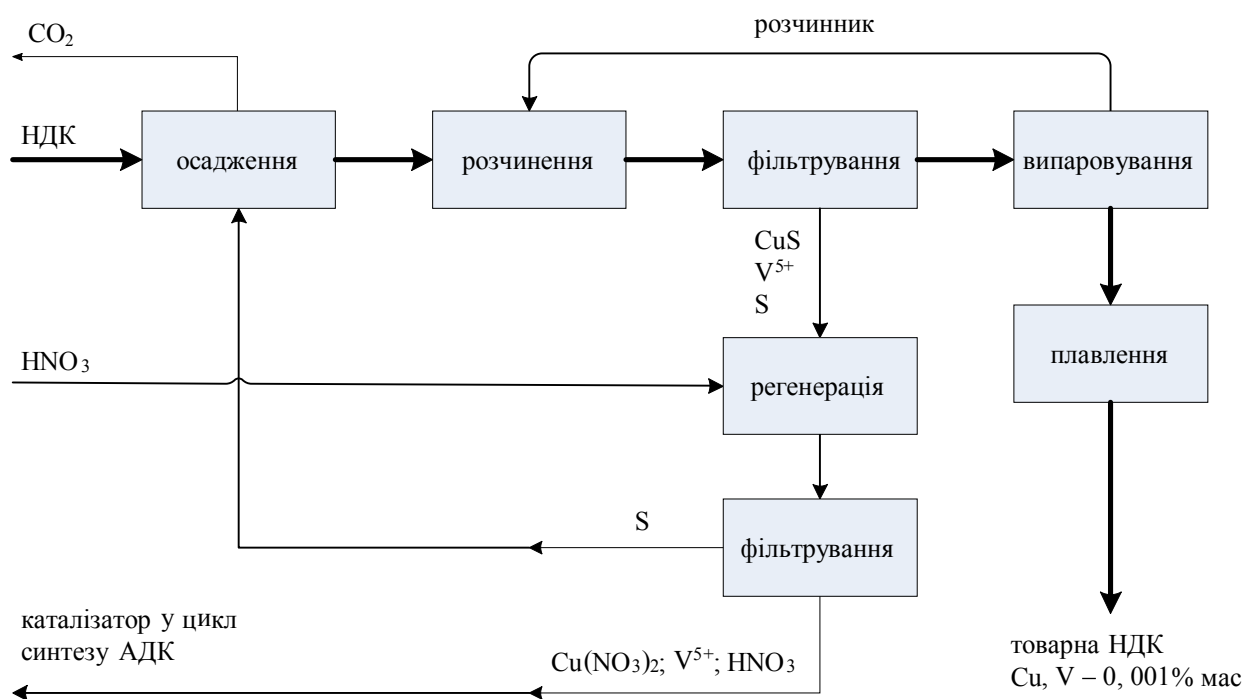


Рисунок 4 – Принципова технологічна схема вилучення сполук міді та ванадію у виробництві адипінової кислоти.

Проведені розрахунки техніко-економічних показників технологічної схеми очищення сухої суміші НДК показали, що вона буде рентабельна при потужності виробництва від 1 т/місяць, при цьому в якості додаткових ліквідних продуктів отримуються нітрат міді та оксид ванадію.

У додатках приведено акти випробовування запропонованої технології на ПФ СІТ (м. Харків), акт про використання результатів дисертаційної роботи в Державному науково-дослідному і проектному інституті основної хімії (НІОХІМ, м. Харків), акти використання результатів роботи в учбовому процесі, список публікацій за темою дисертації.

ВИСНОВКИ

Дослідження за дисертаційною роботою дозволили вирішити науково-практичну задачу створення перспективної економічновигідної, ресурсозберігаючої технології вилучення сполук міді та ванадію з суміші нижчих дикарбонових кислот

та повернення їх у технологічний цикл виробництва адипінової кислоти. Це дозволяє отримувати важливі для України цінні хімічні продукти при одночасному суттєвому зменшенні екологічної небезпеки для навколишнього середовища. За результатами досліджень сформульовані такі висновки:

1. Встановлено хімічний склад побічного продукту синтезу адипінової кислоти, зокрема сухої суміші нижчих дикарбонових кислот. Показано, що сполуки міді та ванадію у суміші НДК знаходяться у вигляді солей відповідних кислот та розподіляються наступним чином: для міді – глутарат 60 - 80% мас., сукцинат 10 - 30 % мас. та адипінат 5 - 7 % мас. від загальної кількості сполук міді; для сполук ванадію – глутарат ванадію (або ванаділу) становить приблизно 80 - 95% мас., сукцинат 10 - 20% мас., та адипінат 4 - 7% мас.

Вперше отримано дані рентгеноструктурного аналізу для цих сполук, та встановлено, що ці сполуки кристалізуються у вигляді окремих твердих фаз з розміром часток 1-7 мкм. Це дозволило обрати реагенти для відокремлення сполук, що містять іони металів та оптимальні методи фізико-хімічної обробки сировини.

2. Вперше розраховано термодинамічні показники сукцинатів, глутаратів, адипінатів міді і ванадію та проведено термодинамічні розрахунки взаємодії дикарбоксилатів міді з сірковмісними сполуками. Це дозволило обрати сірку в якості осаджувача сполук міді.

3. Вперше досліджено розчинність дикарбонових кислот та дикарбоксилатів міді та ванадію у органічних розчинниках різної хімічної природи – вуглеводнях, кетонах, спиртах, естерах. Показано, що розчинність дикарбоксилатів ванадію у всіх розчинниках є меншою у порівнянні з розчинністю дикарбоксилатів міді і становить не більше 0,02% мас. Це дозволило створити математичну модель процесу розчинення компонентів суміші НДК, яка дозволяє прогнозувати розчинність в залежності властивостей розчинника, що необхідно для визначення параметрів технологічного процесу. Запропоновано для перекристалізації використовувати кетони.

4. Встановлено хімізм процесу взаємодії елементарної сірки зі сполуками міді та показано, що кінцевими продуктами взаємодії є лактони, сульфід сірки та оксид вуглецю. Встановлено, що температура проведення процесу повинна становити 413-453 К, співвідношення сірка/мідь 2:1 г/г. Експериментально доведено, що розмір часток осаду становить 1-7 мкм, а концентрація міді у кінцевому продукті не перевищує 0,001 % мас.

Досліджено кінетику процесу осадження сульфідів міді з суміші НДК та встановлено, що процес осадження повністю завершується за 10-15 хвилин в залежності від температури процесу. Встановлено вплив основних технологічних параметрів на ступінь вилучення міді, та показано, що при оптимальних умовах проведення процесу вона досягає 99,7%.

Запропоновано метод регенерації міді та сірки взаємодією осаду сульфідів міді з нітратною кислотою, проведено термодинамічні розрахунки цієї реакції, що дозволило визначити умови проведення хімічного процесу без виділення оксидів нітрогену та сірки. Експериментально встановлено, що при температурі 333 - 353 К, та концентрації нітратної кислоти 12 - 20 % мас. час повного завершення процесу становить від 10 - 90 хвилин.

В результаті отримано математичні моделі процесів осадження міді та регенерації міді та сірки, які необхідні для вибору технологічного обладнання та проведення розрахунків оптимальних режимів технологічного процесу.

5. Запропоновано принципову технологічну схему вилучення сполук міді та ванадію з суміші НДК та основне обладнання для створення ділянки на виробництві адипінової кислоти та в якості самостійного виробництва. Що дозволило показати економічний ефект від впровадження нової схеми в порівнянні з існуючою. Показано, що річний прибуток від реалізації технології становитиме 4,979 млн. грн/рік.

6. Результати досліджень передані у НІОХІМ (м. Харків) для розробки техніко-економічного обґрунтування інвестицій та проведено випробовування технології у ПФ СІТ (м. Харків).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Присяжний О.В. Ідентифікація сполук міді і ванадію з нижчими дикарбоновими кислотами. / О.В. Присяжний, О.В. Шапка, П.А. Козуб, Г.І. Гринь // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ, 2007. – Вип. 80. – С. 130 – 134.

Здобувачем досліджено процес синтезу сполук міді та ванадію з дикарбоновими кислотами.

2. Присяжний О.В. Розробка способу вилучення міді та ванадію з технологічних розчинів виробництва адипінової кислоти / О.В. Присяжний, О.В. Шапка, П.А. Козуб // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – Тематичний випуск: «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – Вип. 2 (10) – С. 119 – 120.

Здобувачем запропоновано використовувати сполуки сірки для вилучення сполук міді з суміші нижчих дикарбонових кислот.

3. Присяжний О.В. Методика определения стандартных термодинамических величин НДК / О.В. Присяжний, Д.М. Дейнека, Г.І. Гринь, О.В. Шапка, П.А. Козуб, А.А. Лаврінко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Серія: «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ«ХПІ», 2009. – Вип. 22. – С. 33–39.

Здобувачем проведено розрахунки термодинамічних даних складових суміші нижчих дикарбонових кислот.

4. Присяжний О.В. Методика определения стандартных термодинамических величин органических солей меди / О.В. Присяжний, Д.М. Дейнека, Г.І. Гринь, О.В. Шапка, П.А. Козуб, А.А. Лаврінко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Серія: «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ«ХПІ», 2009. – Вип. 24. – С. 52–56.

Здобувачем проведено розрахунки та наведені термодинамічні дані для синтезованих сполук суміші нижчих дикарбонових кислот.

5. Присяжний О.В. Идентификация соединений меди и ванадия в смеси низших дикарбоновых кислот / О.В. Присяжний, П.А. Козуб, Л.А. Катковнікова, С.Н. Козуб // Технологический аудит и резервы производства: научный журнал.

– Харьков: НПП «Технологический центр» –2015. – № 2/4 (22). – С. 68-71.

Здобувачем проведено аналіз складових суміші нижчих дикарбонових кислот.

6. Присяжний О.В. Исследование растворимости смеси низших дикарбоновых кислот в органических растворителях / О.В. Присяжний, П.А. Козуб, Л.А. Катковникова, С.Н. Козуб // Восточно-европейский журнал передовых технологий: научный журнал. – Харьков: НПП «Технологический центр». – 2015. – № 2/6 (74) – С. 17-20.

Здобувачем розроблено метод та проведено аналіз розчинності суміші нижчих дикарбонових кислот в органічних розчинниках.

7. Пат. на корисну модель UA97107 Україна, МПК⁷, H01M 6/00. Спосіб вилучення сполук міді / А.В. Присяжний, П.А. Козуб, С.М. Козуб; заявник та патентовласник Козуб П.А. № u 2008 14436; заявл. 15.12.2014; опубл. 25.02.2015, Бюл. № 4. – 3 С.

Здобувачем запропоновано методику вилучення міді реакцією з сіркою.

8. Пат. на корисну модель UA97979 Україна, МПК⁷, H01M 6/00. Спосіб очистки нижчих дикарбонових кислот / А.В. Присяжний, П.А. Козуб, С.М. Козуб; заявник Козуб П.А. № u 2008 14436; заявл. 15.12.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 7. – 3 С.

Здобувачем запропоновано методику очистки суміші нижчих дикарбонових кислот кетонами.

9. Пат. на корисну модель UA101215 Україна, МПК⁷, H01M 6/00. Спосіб регенерації каталізатора виробництва адипінової кислоти / А.В. Присяжний, П.А. Козуб, С.М. Козуб; заявник Козуб П.А. № u 2015 03414; заявл. 10.04.2015; опубл. 25.08.2015, Бюл. № 16. – 3 С.

Здобувачем розроблено спосіб регенерації каталізатору для виробництва адипінової кислоти

10. Присяжний О.В. Замкнутый технологический цикл производства адипиновой кислоты / О.В. Присяжний, О.В. Шапка, П.А. Козуб, С.А. Кисельова. // Тези доповідей III регіональної науково – методичної конференції «Безпека життєдіяльності» – Харків: НТУ «ХП», 2003. – С. 54.

Здобувачем розроблено принципову схему виробництва адипінової кислоти.

11. Присяжний О.В. Решение экологических проблем по утилизации остатков химических продуктов после очистки железнодорожных цистерн и вагонов / О.В. Присяжний, М.И. Ворожбян, Л.А. Катковникова, О.В. Костыркин // Тези доповідей науково – методичної конференції «Безпека життєдіяльності» – Харків: НТУ «ХП», 2006. – С. 54.

Здобувачем запропоновано метод утилізації хімічних залишків після миття залізничних вагонів.

12. Присяжний О.В. Розробка способу вилучення міді та ванадію з технологічних розчинів виробництва адипінової кислоти / О.В. Присяжний, О.В. Шапка, П.А. Козуб // Тези доповідей IV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 302.

Здобувачем запропоновано використовувати сполуки сірки для вилучення сполук міді з суміші нижчих дикарбонових кислот.

13. Присяжний О.В. Щодо впливу адипінової кислоти на організм людини та довкілля / О.В. Присяжний // Тези доповідей регіональної науково-методичної

конференції «Безпека життєдіяльності» (2009 р., м. Харків)– Харків: НТУ «ХП», 2009. – С. 47.

14. Присяжний О.В. Вилучення важких металів із суміші дикарбонових кислот як спосіб виробництва адипінової кислоти / О.В. Присяжний // Тези доповідей 76 -ї Міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті». – Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ, 2014. – Вип.143. – С. 277.

15. Присяжний О.В. Технология очистки смеси дикарбоновых кислот для производства пластификатора бетонных растворов / О.В. Присяжний, П.А. Козуб, С.Н. Козуб // Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Нові технології, обладнання, матеріали в будівництві і на транспорті» – Харків: «Влавке», 2014. – С. 50 – 51.

Здобувачем запропоновано вдосконалення рецептури для виробництва бетонів.

16. Присяжний О.В. Комплексная оценка экологической опасности технологии очистки низших дикарбоновых кислот/ О.В. Присяжний, Л.А. Катковнікова // Тези доповідей. Медицина третього тисячоліття: Збірник тез міжвузівської конференції молодих вчених та студентів – Харків, 2015. – С. 426.

Здобувачем вивчено вплив різних чинників на екологічну складову технології очищення суміші нижчих дикарбонових кислот.

17. Присяжний О.В. Аналіз факторів, що впливають на економічні показники технології виробництва адипінової кислоти / О.В.Присяжний, П.А. Козуб, Л.А. Катковнікова, С.Н. Козуб // Тези доповідей 77-ї міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті». – Вип. 151– Харків: УкрДАЗТ. – 2015. – С.127.

Здобувачем зроблено аналіз впливу різних чинників на економічну складову технології очищення суміші нижчих дикарбонових кислот.

АНОТАЦІЇ

Присяжний О.В. Технологія вилучення сполук міді та ванадію з побічного продукту синтезу адипінової кислоти. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний університет», Харків, 2017.

Дисертація присвячена вирішенню науково-практичної задачі – розробці технології вилучення сполук міді та ванадію з побічного продукту виробництва адипінової кислоти з одночасною ліквідацією екологічно небезпечних відходів промисловості та поверненням металів в цикл виробництва в якості каталізаторів.

Проаналізовано фізико-хімічні властивості основних компонентів суміші нижчих дикарбонових кислот, проміжних речовин, що можуть утворюватися в процесі їх переробки та речовин, що можуть бути отримані в якості кінцевих продуктів. Вивчено і проаналізовано сучасні способи переробки сировини, що містить дикарбонові кислоти та важкі полівалентні метали, та показано, що на сьогоднішній день не існує технологій переробки цього виду відходів, які дозволяють повністю повернути всі напівпродукти до технологічного циклу.

У дисертації проведено термодинамічні дослідження з вивчення взаємодії

компонентів суміші нижчих дикарбонових кислот, які утворюються під час синтезу адипінової кислоти.

Під час дослідження хімічного складу встановлено, що основними токсичними компонентами сухої суміші НДК є сполуки ванадію та міді переважно у вигляді солей нижчих дикарбонових кислот, розподілених між ними в різних пропорціях.

В результаті аналізу експериментальних даних запропоновано проводити вилучення токсичних елементів у два етапи, що включають в себе осадження міді сіркою – одним з неорганічних осаджувачів та перекристалізацію плаву НДК у одному з органічних розчинників.

Експериментально визначено та математично обґрунтовано вибір значень основних параметрів процесу розчинення твердої фази та роздільного осадження органічної та неорганічної складових частин сухої суміші нижчих дикарбонових кислот.

Запропоновано математичну модель процесу, яка дозволила знайти оптимальні технологічні параметри і видати рекомендації відносно конструкції основних апаратів, а також розрахувати оптимальні параметри здійснення технологічного процесу.

Запропоновано математичну модель процесу, яка дозволила знайти оптимальні технологічні параметри процесу і видати рекомендації відносно конструкції основних апаратів.

Запропоновано принципову технологічну схему виділення сполук міді та ванадію з суміші нижчих дикарбонових кислот, яка відповідає модернізації діючого виробництва, та за якою можливе очищення вже готової сухої суміші нижчих дикарбонових кислот з вмістом міді та ванадію в них до 3%.

Запропонована технологія пройшла випробовування на ПФ «СІТ» (м. Харків), результати дисертаційної роботи використані в Державному науково-дослідному і проектному інституті основної хімії (НІОХІМ, м. Харків) та впроваджені в учбовому процесі в УкрДУЗТ.

Присяжный А.В. Технология извлечения соединений меди и ванадия из побочного продукта синтеза адипиновой кислоты. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ. - Национальный технический университет «Харьковский политехнический университет», Харьков, 2017.

Диссертация посвящена решению научно-практической задачи – разработке технологии извлечения соединений меди и ванадия из промышленного отхода производства адипиновой кислоты с одновременной ликвидацией экологически опасных отходов и возвращением металлов в цикл производства в качестве катализаторов.

Определено, что существующие методы преимущественно направлены на добычу одного из реагентов, при этом усложняя процесс добычи других компонентов. Большинство методов предполагает предварительную механическую или физико-химическую обработку сырья, что затрудняет технологический процесс и делает невозможным полное извлечение всех компонентов одновременно.

Проанализированы физико-химические свойства основных компонентов смеси низших дикарбоновых кислот, промежуточных веществ, которые могут образовываться в процессе их переработки и веществ, которые могут быть получены в качестве конечных продуктов. Изучены и проанализированы современные способы переработки сырья, содержащего дикарбоновые кислоты и тяжелые поливалентные металлы, и показано, что на сегодняшний день не существует технологий переработки этого вида отходов, которые позволяют полностью вернуть все полупродукты в технологический цикл.

В диссертации проведены термодинамические исследования по изучению взаимодействия компонентов смеси низших дикарбоновых кислот, которые образуются при синтезе адипиновой кислоты.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования процесса осаждения соединений меди из смеси НДК в виде сульфида меди. В качестве основных реагентов рассматривались сульфиды, тиосульфаты и элементарная сера. Для определения граничных условий проведения процесса осаждения были проведены термодинамические расчеты, которые показали возможность взаимодействия соединений меди с сульфидами и тиосульфатами даже в водной среде, при относительно низких температурах (до 273 К). В плаве наиболее вероятной реакционной схемой является образование лактонов янтарной, глутаровой и адипиновой кислот за счет декарбоксилизации соответствующих солей меди с образованием сульфида меди и оксида углерода.

Во время исследования химического состава установлено, что основными токсичными компонентами сухой смеси НДК являются соединения меди и ванадия преимущественно в виде солей низших дикарбоновых кислот, распределенных между ними в различных пропорциях.

В результате анализа экспериментальных данных предложено проводить извлечение токсичных элементов в два этапа, включающих в себя осаждения меди серой и перекристаллизацию плава НДК в одном из органических растворителей.

Экспериментально определен и математически обоснован выбор значений основных параметров процесса растворения твердой фазы и отдельного осаждения органических и неорганических компонентов сухой смеси низших дикарбоновых кислот.

Предложена математическая модель процесса, которая позволила найти оптимальные технологические параметры и выдать рекомендации относительно конструкции основных аппаратов, а также рассчитать оптимальные параметры осуществления технологического процесса.

Предложена принципиальная технологическая схема выделения соединений меди и ванадия из смеси низших дикарбоновых кислот, которая соответствует модернизации действующего производства и позволяет проводить извлечение металлов из уже готовой сухой смеси низших дикарбоновых кислот с содержанием меди и ванадия в них до 3%.

Отличием данной схемы является полное отсутствие вредных отходов при очистке смеси НДК как в виде плава, так и в виде сухого вещества. Существенным отличием схемы является отсутствие в ней водных растворов, что позволяет значительно уменьшить энергоемкость производства и полностью исключить

образование жидких отходов производства.

Ключевые слова: адипиновая кислота, производство, сырье, смесь низших дикарбоновых кислот, осаждение, технология.

Prisyazhnyy A.V. The technology for recovering copper and vanadium compounds from a byproduct of adipic acid synthesis. Manuscript.

Thesis for scientific degree of candidate of technical sciences on specialty 05.17.01 - technology of inorganic substances. - National Technical University «Kharkov Polytechnic University», Kharkov, 2017.

Dissertation is devoted to solving scientific and practical problem - the development of technology extraction of copper and vanadium compounds from industrial waste production of adipic acid with simultaneous elimination of environmentally hazardous waste, and the WHO-rotation metal production cycle as catalysts.

The physicochemical properties of the basic components of a bottom-crystal mixture of dicarboxylic acids intermediates that may be formed in process of the blocked refining and substances which can be prepared as the final products. We studied and analyzed the current methods of processing raw materials, comprising the first dicarboxylic acid and heavy polyvalent metals, and it is shown that at present, there is no day shiny processing technology of this type of waste that can fully restore all intermediates in the manufacturing cycle.

The thesis conducted the thermodynamic studies of inter-action components of a mixture of lower dicarboxylic acids that are formed during the synthesis adipic acid.

During the study of the chemical composition it is established that the main components to toxic-dry mixture of NDA are compounds of vanadium and copper premiums creatively low as salts of dicarboxylic acids, distributed between them in various proportions.

As a result of analysis of experimental data to perform requested extract of toxic elements, in two stages, including depositing copper sulfur precipitating one of inorganic and recrystallization afloat NIR one organic solvent

Determined experimentally and mathematically justified choice of the values of fundamentals-parameters of dissolution and separation of the solid phase deposition organics Coy and inorganic components of the dry mixture of lower dicarboxylic acids. A mathematical model of the process, which allowed to find the optimal process parameters and issue recommendations regarding the design of Ba-overt devices, as well as calculate the optimal parameters of the technological-ray process.

A basic flow diagram of isolating the compounds of copper and vanadium from a mixture of lower dicarboxylic acids which corresponds to the modernization and desponding production and purification flow chart of a finished dry mixture bottoms Shih-dicarboxylic acids containing copper and vanadium therein to 3%

Keywords: adipic acid, production, raw material, mixture of lower dicarboxylic acids, sedimentation, technology.



