



УКРАЇНА

(19) UA (11) 66946 (13) U

(51) МПК (2011.01)

B09B 3/00

C02F 1/62 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ВИСОКОТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН ТА ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ(II) З ПРОМИВНИХ ВОД ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МІДНІННЯ

1

2

(21) u201108120

(22) 29.06.2011

(24) 25.01.2012

(46) 25.01.2012, Бюл.№ 2, 2012 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ТІТОВ ТАРАС СЕРГІЙОВИЧ, ГОРДІЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІВНА, ЗВУЗДЕЦЬКА НАДІЯ СЕРГІЇВНА, ПОЛОНЕЦЬ ОЛЬГА ВІТАЛІЇВНА

(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб вилучення іонів міді(II) із промивних вод електрохімічного мідніння та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів, що вклю-

чає перемішування реакційної маси до утворення осаду, його промивання, фільтрування та висушування, який **відрізняється** тим, що спочатку визначають кількість сульфід- та гидросульфід-іонів у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах, далі додають стехіометричну кількість іонів міді(II) у вигляді складової промивних вод процесу електрохімічного мідніння до утворення осаду сульфід міді(II), причому стехіометричну кількість іонів міді(II) забезпечують попереднім кількісним їх визначенням у промивних водах і проведенням процесу осадження сульфід міді(II) при температурі 15-25 °С не більше 45-60 хвилин.

Корисна модель належить до утилізації високотоксичних речовин, а саме відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів очищення сирої нафти нафтопереробних заводів, а також галузі гальванохімії, зокрема виділення іонів міді(II) із промислових промивних вод (ППВ) процесу електрохімічного мідніння.

Відомий спосіб очистки води від іонів важких металів, що містять катіони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} і Co^{2+} шляхом їх хімічного комплексоутворення з використанням симетричних 1,2-діацилгідразинів загальної формули $\text{R}_1\text{C}(=\text{O})\text{NHNHC}(=\text{O})\text{R}_2$, де R_1 і R_2 - ацильні радикали з довжиною ланцюга $\text{C}_2\text{-C}_5$, або їх технічних сумішей у вигляді розчинів в спирті або лузі в мольному співвідношенні $[\text{ДАГ}]:[\text{Me}^{\text{nt}}]=(0,2-0,5):1,0$ з наступним виведенням іонів перелічених металів у вигляді нерозчинних комплексних сполук [Патент 2135418 РФ, МПК⁶ C02F1/62, C02F1/58. Оубл. 27.08.1999].

Недоліком способу є використання дорогих та дефіцитних 1,2-діацилгідразинів загальної формули $\text{R}_1\text{C}(=\text{O})\text{NHNHC}(=\text{O})\text{R}_2$, де R_1 і R_2 - ацильні радикали, що робить цей спосіб очистки води від іонів важких металів значно дорожчим у порівнянні із іншими способами очищення промивних вод гальванічних виробництв.

Відомий спосіб очистки промислових стічних вод, які містять катіони NH_4^+ та аніони PO_4^{3-} шляхом їх одночасного хімічного зв'язування в нероз-

чинну сіль $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Патент України 56618 МПК⁷ C02F1/62. Оубл. 15.05.2003, Бюл. №5].

Недоліками даного способу є, по-перше, обмежена галузь використання і можливість утилізувати лише NH_4^+ та PO_4^{3-} іони при їх сумісній присутності в промивних водах гальванічних виробництв, по-друге, неможливість проведення сумісної утилізації з використанням високотоксичних сульфідно-лужних розчинів очищення сирої нафти, та, по-третє, необхідність додаткового додавання чистого хімічного реактиву у вигляді солі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, що заявляється, є спосіб переробки високотоксичних речовин - відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів нафтопереробки, що включає їх термообробку та подальшу реагентну обробку розчином луку та сірки при температурі 60-100 °С протягом 30-40 хвилин з наступною обробкою реакційної маси розчином солі міді(II) та утворенням кінцевого полісульфіду міді загальної формули CuS_x ($x = 2-5$) [Патент України 34806 А, МКИ⁶ B09B3/00. Оубл. 15.03.2001, Бюл. № 2].

Недоліком цього способу є отримання не індивідуальної хімічної сполуки сульфід міді(II), а суміші полісульфідів загальної формули CuS_x ($x = 2-5$). Останні є нестійкими сполуками, що диспропорціонують за схемою: $\text{CuS}_x = \text{CuS}_{x-1} + \text{S}^0$. Крім того, для утворення сполуки CuS_x до відпрацьованого

UA (19) 66946 (11) 66946 (13) U

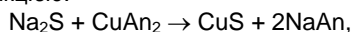
сульфідно-лужного розчину додатково вводять розчин лугу, елементну сірку та сіль міді(II), наприклад, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, що значно здорожує процес переробки цих високотоксичних речовин. Недоліком також є те, що процес проводять при нагріванні реакційної маси до 60-100 °С.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу переробки високотоксичних речовин та вилучення іонів міді(II) з промивних вод електрохімічного мідніння, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається утворення сульфідів міді(II) як складової компоненти можливих високотемпературних консистентних мастил в важконавантажених вузлах тертя.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вилучення іонів міді(II) із промивних вод електрохімічного мідніння та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів, що включає перемішування реакційної маси до утворення осаду, його промивання, фільтрування та висушування, спочатку визначають кількість сульфід- та гідросульфід-іонів у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах, далі додають стехіометричну кількість іонів міді(II) у вигляді складової промивних вод процесу електрохімічного мідніння до утворення осаду сульфідів міді(II), причому стехіометричну кількість іонів міді(II) забезпечують попереднім кількісним їх визначенням у промивних водах і проведенням процесу осадження сульфідів міді(II) при температурі 15-25 °С протягом не більше 45-60 хвилин.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з найближчим аналогом є:

- можливість сумісної утилізації високотоксичних сульфідно-лужних розчинів первинної переробки сирої нафти та іонів міді(II), що знаходяться в промислових промивних водах процесу електрохімічного мідніння з утворенням сульфідів міді(II) за реакцією:



де



- можливість отримання чистого сульфідів міді(II), а не суміші полісульфідів загальної формули CuS_x ($x = 2-5$);

- можливість утилізації високотоксичних сульфідно-лужних розчинів переробки сирої нафти без додаткового використання розчину лугу, елементної сірки та хімічно чистих солей міді(II);

- можливість використання більш простої технологічної схеми (менша металоємність) в процесі сумісної переробки зазначених промислових відходів, а також можливість проведення переробки без нагрівання до 60-100 °С (менша енергоємність).

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1

У чотиригорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою, крапельною воронкою та трубками для вводу і відводу газів, поміщають 150 мл відпрацьованого сульфідно-лужного розчину з концен-

трацією NaHS та Na_2S , відповідно, 47,5 г та 60,25 г, а потім із крапельної воронки додають першу порцію (≈ 20 мл) промивних вод процесу електрохімічного мідніння. Реакційну масу перемішують механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 5-15 хвилин, після чого беруть пробу та проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів міді(II) [Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / Крешков А.П. - М, Химия, 1970.-472 с]. Після цього додають чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Реакцію повного зв'язування сульфід- та гідросульфід-іонів в сульфід міді(II) вважають завершеною при наявності позитивного результату на наявність в реакційній масі іонів міді(II).

При проведенні реакції виділяється незначна кількість сірководню та меркаптанів, які за допомогою інертного газоподібного азоту подаються в поглинач, заповнений 10 %-ним розчином NaOH , який після кількох дослідів об'єднують з відпрацьованими сульфідно-лужними розчинами та подають в реактор. Утворений чорний осад сульфідів міді(II) відфільтровують, ретельно промивають водою та висушують. Вихід - 22,4 г (96 %).

Приклад 2

У чотиригорлий реактор, обладнаний магнітною мішалкою, крапельною воронкою та трубками для вводу і відводу газів, поміщають 230 мл відпрацьованого сульфідно-лужного розчину з концентрацією Na_2S 110,5 г, а потім із крапельної воронки додають першу порцію (≈ 30 мл) промивних вод процесу електрохімічного мідніння. Реакційну масу перемішують механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 5 хвилин, після чого беруть пробу і проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів міді(II) [Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / Крешков А.П. - М., Химия, 1970. - 472 с].

Після цього додають чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Реакцію повного зв'язування сульфід- та гідросульфід іонів в сульфід міді(II) вважають завершеною при наявності позитивного результату на наявність в реакційній масі іонів міді(II). При проведенні реакції виділяється незначна кількість сірководню та меркаптанів, які за допомогою інертного газу (N_2) віддувають в поглинач, заповнений 10 %-ним розчином NaOH (після кількох дослідів цей розчин об'єднують з відпрацьованим сульфідно-лужним розчином та подають в реактор). Чорний осад сульфідів міді(II), що утворився, відфільтровують, ретельно промивають водою та висушують. Вихід - 30,7 г (98 %).

Запропонована технологія проста за апаратним та технологічним оформленням, що дає можливість синтезувати цінні хімічні продукти та використовувати їх як технічні хімічні реагенти або як компоненти високотемпературних мастильних композицій.

