

Верхомій А.І., Микула О.Я., Ханик М.І. До питання зв'язування сполук сірки додатками під час одержання будівельної цегли із відходів вуглезбагачення // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2002. – № 461. – С. 22–24. 4. Яворський В.Т., Верхомій А.І., Микула О.Я. Підбір методик для визначення сполук сірки в керамічних виробках // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". – 1998. – № 339. – С. 147–149. 5. Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985. – 384 с.

УДК 661.546.562(088.8)

В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, О.В. Єфремов, А.В. Перекупко
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

НОВА ТЕХНОЛОГІЯ МАЛАХІТУ З РОЗЧИНІВ НІТРАТУ МІДІ (II) І КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ

© Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Єфремов О.В., Перекупко А.В., 2004

Розроблено нову технологію основного карбонату міді $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ (малахіту), початковою сировиною для одержання якого служать розчини нітрату міді (II) і кальцинованої соди. Технологічний процес складається з таких основних стадій: осадження малахіту; його протитечійне репульпаційне промивання; сушіння відфільтрованого продукту; випарювання маточного розчину; кристалізація з випареного розчину нітрату натрію; центрифугування і сушіння осаду з одержанням товарної натрієвої селітри.

The new technology of basic copper carbonate obtaining by the interaction of the cupric nitrate and caustic soda solutions has been offered. There are some stages in the technological process such as: precipitation of basic copper carbonate; upstream suspended washing of sediment; drying of filtration out basic product; evaporation of solution with following sodium nitrate crystallization; spinning and drying for sodium saltpetre obtaining.

Необхідним компонентом для виробництва мідних каталізаторів є основний карбонат міді (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ – малахіт. Зараз Україна закуповує готові мідні каталізатори за кордоном, водночас маючи великі обсяги власної мідної сировини, зокрема, мідний брухт. Його розчиненням у розведених нітратній кислоті за простою технологією [1] одержують розчин нітрату міді (II), який містить (г/л): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 740...750; HNO_3 4...6; H_2O 750...800.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Існуючі технології малахіту ґрунтуються на використанні розчинів сульфату міді (мідного купоросу) та гідрокарбонату натрію як початкової сировини [2–4]. Однак, як відомо, промислове виробництво мідного купоросу з сульфатної кислоти і мідного брухту є дуже енергоємним та багатостадійним. Гідрокарбонат натрію також належить до високовартісних і дефіцитних продуктів. У наших попередніх роботах [5–7] наводяться результати досліджень, на підставі яких визначені оптимальні параметри окремих стадій технологічного процесу одержання малахіту з доступнішої і значно дешевшої сировини – розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди.

Постановка проблеми. Розроблення нової ефективної технології малахіту з використанням доступніших і дешевших початкових реагентів є своєчасним і актуальним завданням, вирішення якого дасть можливість забезпечити Україну власною сировиною для виробництва мідних каталізаторів.

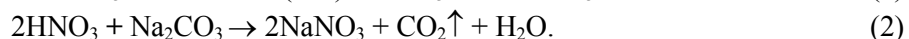
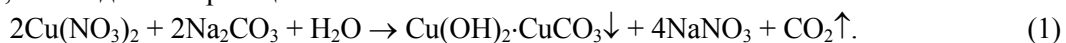
Метою роботи є розроблення технологічного процесу одержання малахіту з розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди.

Розроблений технологічний процес одержання малахіту дає можливість одержати продукт, вміст домішок (Na і N) в якому визначається кількістю стадій його репульпаційного промивання [6]. Зокрема застосування тристадійного репульпаційного промивання дає змогу одержати продукт, який після сушіння містить 99,66 % $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, 0,21 % Na і 0,13 % N. Процес складається з таких стадій:

- 1) осадження малахіту внаслідок взаємодії розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди;
- 2) фільтрування одержаного осаду від маточного розчину;
- 3) протитечійне репульпаційне промивання осаду малахіту з проміжним фільтруванням продукту після кожної стадії;
- 4) сушіння промитого осаду;
- 5) випарювання маточного розчину нітрату натрію;
- 6) кристалізація нітрату натрію, його фугування та сушіння.

Технологічна схема одержання товарних продуктів – малахіту та натрієвої селітри, розроблена нами, показана на рисунку.

Розчин нітрату міді із збірника 14 насосом 15 надходить через напірний бак 1 в суспензатор 3, який є горизонтальним коритоподібним апаратом з багатолопатевою мішалкою на горизонтальному валу. Сюди ж з розчинника 12 насосом 13 через напірний бак 2 надходить розчин соди. Розчини змішуються у такому співвідношенні, щоб надлишок Na_2CO_3 становив 10 %, порівняно із стехіометричною нормою, необхідною за реакціями



Взаємодія реагентів триває 5–6 хв за оптимальної температури 40 °C [5], яка досягається автотермічно внаслідок екзотермічного теплового ефекту реакцій (1–2).

Від газової фази (CO_2) у сепараторі 4 відділяються захоплені краплі розчину, після чого вона викидається в атмосферу.

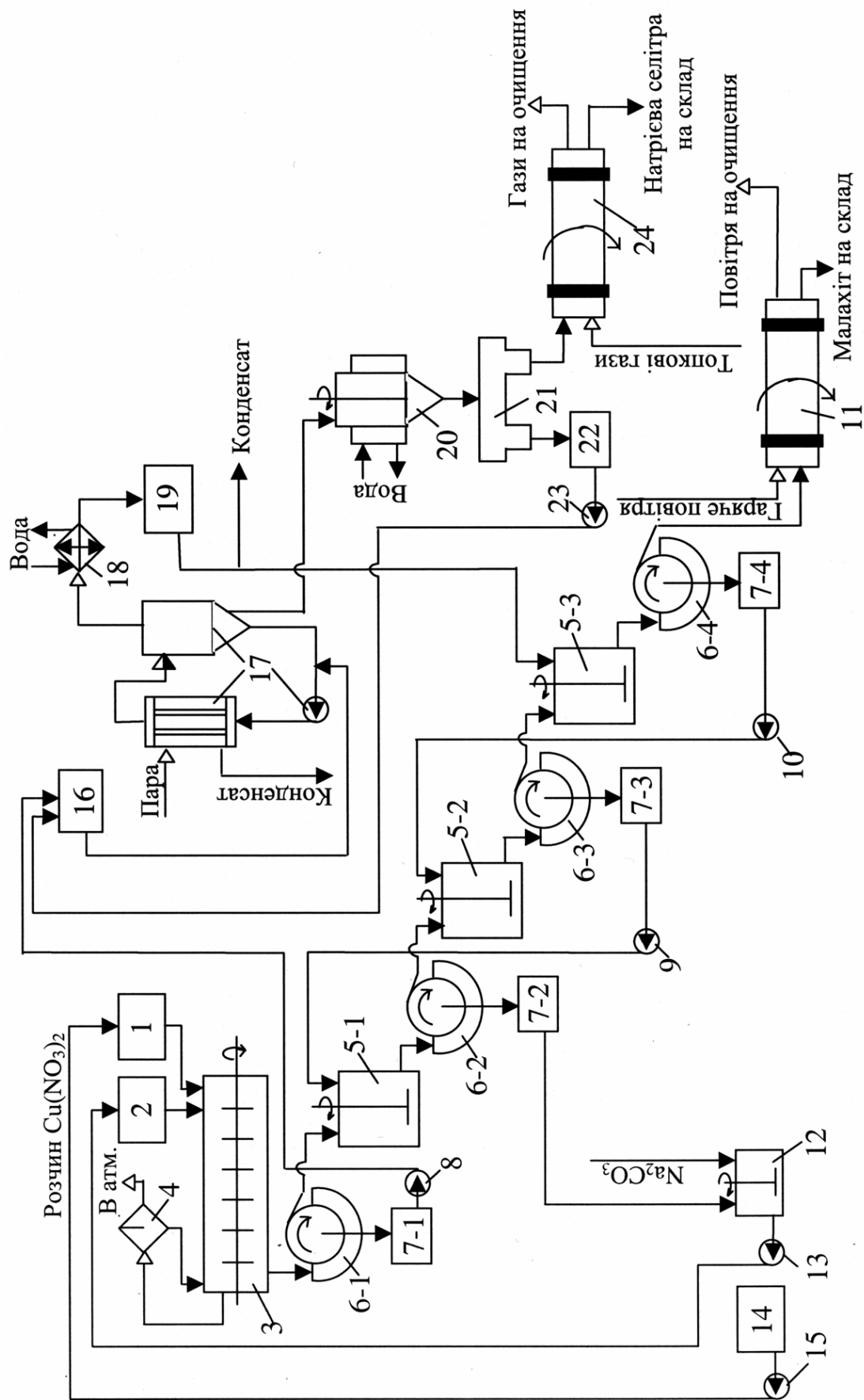
Суспензія малахіту в розчині нітрату натрію (~19 % NaNO_3) надходить на барабанний вакуум-фільтр 6–1, де осад відділяється від маточного розчину, який збирається в проміжному збірнику 7–1 і насосом 8 подається на стадію випарювання. Відділений осад містить близько 45 % маточного розчину, тому для його відмивання від домішок NaNO_3 і Na_2CO_3 він подається на тристадійне протитечійне промивання у масовому співвідношенні вологий осад : промивна вода = 1:2,5. Осад послідовно проходить репульпатори 5–1, 5–2, 5–3 і барабанні вакуум-фільтри 6–2, 6–3, 6–4, де суспензія розділяється. Паровий конденсат надходить на останню стадію промивання в репульпатор 5–3, промивна вода після 3-ї і 2-ї стадій промивання збирається відповідно у збірниках 7–4, 7–3 і насосами 10, 9 подається на попередню стадію промивання. Концентрована промивна вода, відділена на барабанному вакуум-фільтрі 6–2, надходить на розчинення твердої кальцинованої соди у розчинник 12, оснащений мішалкою.

Промитий осад малахіту висушується в обертовій барабанній сушарці 11, куди прямотечією подається гаряче повітря з температурою 100–120 °C. Відпрацьоване повітря подається на очищення від пилу $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$.

Маточний розчин нітрату натрію надходить в напірний бак 16, а звідти – в циркуляційний контур випарного апарата з винесеною гріючою камерою і циркуляційним насосом 17. Випарений розчин подається у кристалізатор з охолоджувальною водяною оболонкою 18, де в тверду фазу виділяється нітрат натрію.

На підставі виконаних досліджень було показано, що вологість одержаних кристалів NaNO_3 залежить як від ступеня випарювання розчину, так і від способу розділення суспензії (див. таблицю).

Для розділення суспензії використовували фільтрування на лійці Бюхнера через фільтрувальний папір “синя стрічка” під вакуумом $0,78 \cdot 10^5$ Па та осаджувальне фугування на лабораторній центрифугі ЦУМ-1. Тривалість фугування становила 480 с за значення фактора розділення $f = 2000$ ($n = 4000$ об/хв).



Технологічна схема виробництва малахіту з розчинів нітрату міді (II) і кальцієваної соди:

1, 2, 16, 19 – напірні баки; 3 – суспензатор; 4 – бризковоглововач; 5-1 ... 5-3 – регулятори; 6-1...6-4 – барабанні вакуум-фільтри; 7-1...7-4, 14, 22 – збірники; 8, 9, 10, 13, 15, 23 – насоси; 17 – випарний апарат; 18 – конденсатор; 20 – кристалізатор; 21 – центрифуга; 11, 24 – обертові барабани печі

Як бачимо з даних таблиці, підвищення ступеня випарювання дає змогу значно збільшити вихід нітрату натрію, проте при цьому дуже зростає як вологовміст одержаного осаду, так і в'язкість маточного розчину. Тому за високих значень ступеня випарювання (понад 60 %) кінцева вологість осаду є значною навіть за умови застосування для розділення суспензії центрифугування. На підставі цих даних можна стверджувати, що ступінь випарювання розчину не повинен перевищувати 55–56 %, а маточний розчин після відділення кристалів NaNO_3 мусить повертатися на подальше випарювання у випарний апарат.

Залежність виходу і вологості кристалічного нітрату натрію від ступеня випарювання розчину і способу розділення суспензії

Ступінь випарювання розчину, % від маси початкового розчину	Вихід вологого осаду, кг на 100 кг початкового розчину	Вологість осаду, %	
		після вакуум-фільтрування	після центрифугування
56,5	6,3	25,6	6,1
61,8	17,9	34,2	13,3

Кристали NaNO_3 відділяються від розчину на центрифугі 21. Розчин надходить в збірник 22, звідки насосом 23 подається в напірний бак 16 і далі – в циркуляційний контур випарного апарата 17. Вологі кристали подаються в обертову барабанну сушарку 24, куди прямотечею подаються топкиві газу з температурою ~ 350 °С. Відпрацьовані газу спрямовуються на очищення від пилу NaNO_3 , а висушена до вологості не більше як 1% натрієва селітра – на склад як товарний продукт.

Висновки. На підставі результатів експериментальних досліджень окремих стадій технологічного процесу вибрані їх оптимальні умови та запропонована нова технологічна схема одержання малахіту з дешевшої і доступнішої сировини, ніж існуючі схеми. Створена безвідходна технологія малахіту не потребує обладнання спеціальної конструкції і може реалізуватися в стандартних серійних апаратах.

Недостатньо вивченою ми вважаємо швидкість фільтрування осаду малахіту залежно від умов його осадження: температури, гідродинамічних умов у суспензаторі, швидкості і порядку зливання розчинів початкових реагентів тощо. Це і буде завданням наших подальших досліджень.

1. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Блажівський К.І. *Технологія тригідрату нітрату міді з мідної стружки* // *Хімічна промисловість України*. – 2004. 2. Аксенов Н.Н., Тарасова Т.В., Костров В.В. *Получение гидроксокарбоната меди по безотходной технологии* // *Исследование и разработка сырья для приготовления катализаторов*. – М., 1991. – С. 31–41. 3. Позин М.Е. *Технология минеральных солей*. Ч.1. – Л.: Химия, 1974. – С. 690. 4. Леснова Е.В. *Практикум по неорганическому синтезу*. – М.: Высшая школа, 1969. – С. 133. 5. Перекупко Т.В., Сфремов О.В., Перекупко А.В. *Одержання малахіту з розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди* // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2003. – № 488. – С. 29–31. 6. Перекупко Т.В., Максимович І.С., Перекупко А.В. *Дослідження процесу промивання осаду малахіту* // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2003. 7. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Блажівський К.І., Максимович І.С., Перекупко А.В. *Комплексна технологія виробництва тригідрату нітрату міді (II), оксиду міді (II) і малахіту з мідної стружки* // *Тез. доп. Міжнар. наук.-практ. конф. "Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин"*. – Черкаси, 2004.