



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **71743** (13) **U**
(51) МПК
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2012 00232</p> <p>(22) Дата подання заявки: 06.01.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.07.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2012, Бюл.№ 14</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ранський Анатолій Петрович (UA), Звуздецька Надія Сергіївна (UA), Полонець Ольга Віталіївна (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA), Євсєєва Марія Василівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ВИСОКОТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН І БІНАРНИХ СИСТЕМ У СКЛАДІ КУПРУМУ ТА ЦИНКУ ПРОМИВНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

(57) Реферат:

Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі купруму і цинку промивних вод гальванічних виробництв шляхом їх обробки сульфідно-лужними відходами нафтохімічної промисловості з наступним виділенням осадів фільтруванням. Як нафтохімічні відходи використовують відпрацьовані сульфідно-лужні розчини очищення сирової нафти. Додають сумарну стехіометричну кількість іонів купруму(II) і цинку(II). Реакційну масу перемішують протягом 15-20 хвилин, корегуючи при цьому рН середовища до 4,0-6,0 одиниць та кількість промивних вод гальванічних виробництв до повного осадження сульфідів купруму(II) та сульфідів цинку(II).

UA 71743 U

Корисна модель належить до утилізації високотоксичних речовин, а саме відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів очищення сирової нафти нафтопереробних заводів, а також типових технологічних гальванічних процесів нанесення покриття бінарного сплаву мідь-цинк на деталі зі сталі, а саме вилучення іонів купруму(II) та цинку(II) із промивних промислових вод (ППВ) гальванічних виробництв.

Відомий спосіб переробки відпрацьованих розчинів іонів важких металів: Cu^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} шляхом їх взаємодії із розчинами металообробки, що мають у своєму складі фосфатвмісні сполуки з утворенням осадів та подальшим їх використанням як пігментної пасту [Патент 2110487 РФ С02F 1/62, С09С 1/62, С01В 25/37. Опубл. 10.05.98].

Недоліком даного способу є використання відпрацьованих розчинів ванн нітратного травлення міді та отримання кінцевих фосфатів, що мають у своєму складі суттєву частку домішок, які погіршують характеристики відповідних пігментних паст. Інший недолік після утворення нерозчинних фосфатних осадів стосується утворення великої кількості вторинних водних розчинів, які потребують додаткового очищення від супутніх розчинних солей, що при цьому утворюються, та складають значне екологічне навантаження на довкілля. Ще одним недоліком є неможливість сумісної переробки високотоксичних речовин очищення сирової нафти та вилучення іонів купруму(II) та цинку(II) із ППВ гальванічних процесів нанесення покриття бінарного сплаву мідь-цинк на деталі зі сталі.

Відомий спосіб утилізації та переробки осадів гальванічних технологічних процесів, що включає їх висушування та плавлення в кількості 5-40 % мас. з додаванням рудної сировини з видаленням в осаді кольорових металів сполук хрому, феруму, флуору, фосфору, лужних та лужноземельних металів; сполук цинку, купруму, плюмбуму і СаО-вмісних гальваноосадів, що піддаються плавці шляхом їх введення в суміжні технологічні процеси шахтної плавки; нікол, кобальт і СаО-вмісні гальваноосади, що піддаються відновлювально-сульфідній плавці шляхом введення цих сполук в шихту шахтної плавки окиснених нікелевих руд в кількості 5-10 % мас. від загальної маси руди [Патент 2070591 РФ С22В 7/00. Опубл. 20. 12. 96].

Недоліком даного способу є необхідність проведення утилізації відмічених металів шляхом їх шахтної плавки в складі шихти при температурі 1250-1270 °С, що є дуже енергоємним процесом. Другий недолік стосується багатостадійності процесу отримання металів, що включає значну частку інших домішок та є дуже матеріалоємним процесом. Третій недолік стосується неможливості сумісної переробки високотоксичних речовин очищення сирової нафти (сульфідно-лужні розчини) та вилучення іонів купруму(II) та цинку(II) із ППВ.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, що заявляється, є спосіб очищення стічних вод гальванічного виробництва від іонів важких металів, що включає обробку відходами нафтохімічного виробництва з наступним фільтруванням осадів, що утворюються, і при цьому як відходи нафтохімічного виробництва використовують сульфідно-лужні відходи виробництва присадок до моторних оливо, які утворюються при поглинанні сірководню розчином ідоко натру на стадії фосфатування алкілфенолу суспензією пентасульфід фосфору, яким в подальшому обробляють стічні води гальванічних виробництв, що мають у своєму складі один із іонів важких металів, вибраний із групи купрум, цинк, кадмій, нікол, станум, бісмут, причому обробку ведуть при певному значенні рН до досягнення окисно-відновного потенціалу (ОВП) платинового електрода відносно хлорсрібного електрода після чого осад відстоюють протягом 15-20 хвилин. Купрум зі стічних вод гальванічних виробництв вилучають при рН = 5,5-6,0 та досягненні ОВП 280-320 мВ. Цинк і кадмій, відповідно, при рН = 8-9, та досягненні ОВП 200-240 мВ, нікол - при рН = 11-12 та досягненні ОВП 90-125 мВ, купрум та бісмут - при рН = 7-8 та досягненні ОВП 730-770 мВ [Патент 2033972 РФ С02F 1/62. Опубл. 30. 04. 95].

Недоліком цього способу є використання більш токсичних відходів нафтохімічного виробництва, що крім сульфідно-лужної складової додатково включають токсичні алкілфеноли і пентасульфід фосфору, які не вступили в реакцію і залишились у складі вторинних відходів, які в свою чергу потребують додаткової переробки. Крім того, недоліком є необхідність в кожному конкретному випадку осадження та виділення металів чітко регулювати рН середовища та значення ОВП, що суттєво ускладнює процес їх виділення.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу переробки високотоксичних розчинів і бінарних систем у складі купруму та цинку промивних вод гальванічних виробництв, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається спрощення процесу та утворення сульфідів купруму(II) і сульфідів цинку(II), як складових компонентів можливих високотемпературних консистентних мастил до важконавантажуваних вузлів тертя.

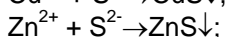
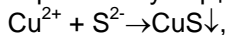
Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі купруму та цинку промивних вод гальванічних виробництв шляхом їх обробки сульфідно-лужними відходами нафтохімічної промисловості з наступним виділенням

осадів фільтруванням, згідно з корисною моделлю, як нафтохімічні відходи використовують відпрацьовані сульфідно-лужні розчини очищення сирової нафти, в складі яких спочатку визначають вміст сульфід- та гідросульфід-іонів, далі при температурі 25-30 °С додають сумарну стехіометричну кількість іонів купруму(II) і цинку(II) у складі промивних вод

5 гальванічного процесу нанесення покриття із сплаву мідь-цинк на сталеві деталі, реакційну масу перемішують протягом 15-20 хвилин, корегуючи при цьому рН середовища до 4-6 одиниць та кількість промивних вод гальванічних виробництв до повного осадження сульфїду купруму(II) та сульфїду цинку.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні із прототипом є:

10 - можливість сумісної утилізації високотоксичних сульфідно-лужних розчинів первинної переробки сирової нафти та іонів купруму(II) і цинку(II), що знаходяться в промивних водах гальванічних процесів нанесення покриття зі сплаву мідь-цинк на деталі зі сталі при рН = 4,0-6,0 з утворенням сульфїдів металів за реакціями:



15 - можливість отримання сульфїдів купруму(II) та цинку(II) та їх використання як складових компонентів спеціальних високонавантажувальних мастил, що працюють при підвищених температурах;

20 - можливість утилізації сульфідно-лужних розчинів переробки сирової нафти без додаткового чіткого регулювання рН середовища та значення ОВП, що значно спрощує запропоновану технологію переробки;

- можливість використання більш простої технології (менша кількість стадій процесу та їх менша складність) в процесі сумісної переробки нафтохімічних відходів та промивних вод гальванічних виробництв.

25 Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється, за наявності у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах очищення сирової нафти сульфїдних (приклади 1, 2) та гідросульфїдних (приклади 3, 4) іонів, результати яких наведені в таблиці.

Приклад 1. У чотиригорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою, крапельною лійкою та трубками для вводу і відводу газів, поміщали 350 мл відпрацьованих сульфїдних розчинів із

30 концентрацією $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 5,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а потім із крапельної лійки додавали першу порцію (≈ 100 мл) промивних вод гальванічних процесів нанесення покриття зі сплаву мідь-цинк на деталі зі сталі. При цьому початкова концентрація іонів металів у промивних водах складала: для Cu(II) $3,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л; для Zn(II) $2,23 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Реакційну масу перемішували механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 15-20 хвилин, корегували рН

35 середовища до 4-6 одиниць, після чого брали пробу та проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів міді(II) та цинку(II) [Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / М.: Химия, 1970.-420 с.]. Реакцію повного зв'язування сульфїд-іонів у сульфїди купруму(II) і цинку(II) вважали закінченою при наявності позитивного результату на іони купруму(II) і цинку(II) в реакційній масі. У разі

40 необхідності додавали чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій.

При проведенні реакцій виділяється незначна кількість сірководню та меркаптанів, які за допомогою інертного газу (N_2) віддували у поглинач, заповнений 10 %-им розчином NaOH (після кількох дослідів розчини об'єднували з відпрацьованими вихідними сульфідно-лужними розчинами та подавали у реактор).

45 Чорний осад суміші сульфїдів купруму(II) та цинку(II), що утворився, відфільтровували, ретельно промивали водою та висушували. Вихід 5,4 г.

Приклад 3. У чотиригорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою, крапельною лійкою та трубками для вводу і відводу газів, поміщали 160 мл відпрацьованих гідросульфїдних

50 розчинів із концентрацією $\text{NaHS} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 1,04 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а потім із крапельної лійки додавали першу порцію (≈ 100 мл) промивних вод гальванічних процесів нанесення покриття зі сплаву мідь-цинк на деталі зі сталі. При цьому початкова концентрація іонів металів у промивних водах складала: для Cu(II) $1,17 \cdot 10^{-2}$ моль/л; для Zn(II) $4,01 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Реакційну масу перемішували механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 15-20 хвилин, корегували рН

55 середовища до 4,0-6,0 одиниць, після чого брали пробу та проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів купруму(II) та цинку(II) [Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. / М.: Химия, 1970.-420 с.]. Реакцію повного зв'язування гідросульфїд-іонів у сульфїди купруму(II) і цинку вважали закінченою при наявності позитивного результату на іони міді(II) і цинку(II) в реакційній масі. У

разі необхідності додавали чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій.

При проведенні реакцій виділяється незначна кількість сірководню та меркаптанів, які за допомогою інертного газу (N_2) віддували у поглинач, заповнений 10 %-им розчином NaOH (після кількох дослідів розчини об'єднували з відпрацьованими вихідними гідросульфідно-лужними розчинами та подавали у реактор).

Чорний осад суміші сульфідів купруму(II) та цинку(II), що утворився, відфільтровували, ретельно промивали водою та висушували. Вихід 5,03 г.

Аналогічно прикладам 1 та 3 отримували осади сульфідів металів, відповідно, в прикладах 2 та 4. Отримані при цьому результати наведені в таблиці.

Таблиця

Вихідні дані концентраційних визначень сульфід- та гідросульфід-іонів та маса утвореної суміші сульфідів $CuS+ZnS$

Приклад	Концентрація $Na_2S \cdot 9H_2O + NaHS$		Концентрація $Cu^{2+} + Zn^{2+}$		Сумарна маса $CuS+ZnS$, г
	$Na_2S \cdot 9H_2O$	NaHS	Cu^{2+}	Zn^{2+}	
	С, моль/л	С, моль/л	С, моль/л	С, моль/л	
1	$5,61 \cdot 10^{-2}$	-	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$2,23 \cdot 10^{-2}$	5,40
2	$7,88 \cdot 10^{-2}$	-	$5,34 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$	7,41
3	-	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$4,01 \cdot 10^{-2}$	5,03
4	-	$1,88 \cdot 10^{-1}$	$5,05 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^{-2}$	9,06

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15 Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі купруму і цинку промивних вод гальванічних виробництв шляхом їх обробки сульфідно-лужними відходами нафтохімічної промисловості з наступним виділенням осадів фільтруванням, який **відрізняється** тим, що як нафтохімічні відходи використовують відпрацьовані сульфідно-лужні розчини очищення сирої нафти, в складі яких спочатку визначають вміст сульфід- та гідросульфід-іонів, далі при температурі 25-30°C додають сумарну стехіометричну кількість іонів купруму(II) і цинку(II) у складі промивних вод гальванічного процесу нанесення покриття із сплаву мідь-цинк на сталеві деталі, реакційну масу перемішують протягом 15-20 хвилин, корегуючи при цьому рН середовища до 4,0-6,0 одиниць та кількість промивних вод гальванічних виробництв до повного осадження сульфідів купруму(II) та сульфідів цинку(II).

25

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

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