УКРАЇНА

(19) UA (11) 71742 (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

(21) Номер заявки: **u 2012 00231**

(22) Дата подання заявки: **06.01.2012**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.07.2012**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.07.2012, Бюл.№ 14**

(72) Винахідник(и):
Ранський Анатолій Петрович (UA),
Полонець Ольга Віталіївна (UA),
Звуздецька Надія Сергіївна (UA),
Гордієнко Ольга Анатолівна (UA),
Ющенко Тетяна Іванівна (UA),
Горобець Андрій Володимирович (UA)

(73) Власник(и):
ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,
Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)

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

(57) Реферат:

Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі стануму і плюмбуму 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 сирої нафти. Додають сумарну стехіометричну кількість іонів стануму(II) і плюмбуму(II). Реакційну масу перемішують до повного осадження сульфіду стануму(II) та сульфіду плюмбуму(II).

UA 71742 U

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

Відомий спосіб переробки високотоксичних речовин, наприклад, відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів хімічних виробництв обробкою їх розчином лугу та сіркою при температурі 60-100 °С протягом 30-40 хвилин з подальшою обробкою реакційної маси розчином солі купруму(II) і утворенням кінцевого полісульфіду купруму загальної формули CuS_x, де x = 2-5 [Патент 34806 Україна B09B 3/00. Опубл. 15.03.2001, Бюл. №2, 2001].

Недоліком даного способу є використання хімічно чистої солі купруму(II), що призводить до здорожчання технології переробки. Другий недолік стосується неможливості сумісної переробки високотоксичних речовин очищення сирої нафти (сульфідно-лужні розчини) та вилучення іонів стануму(II) та плюмбуму(II) із промивних промислових вод гальванічних виробництв.

Відомий спосіб утилізації та переробки осадів гальванічних технологічних процесів, які містять важкі кольорові метали, 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, стануму, плюмбуму і CaO-вмісних гальваноосадів, що піддаються плавці шляхом їх введення в суміжні технологічні процеси шахтної плавки; нікол, кобальт і CaO-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 C22B7/00. 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 сирої нафти (сульфідно-лужні розчини) та вилучення іонів стануму(II) та плюмбуму(II) із ППВ.

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 пасти [Патент 2110487 РФ C02F 1/62, C09C 1/62, C01B 25/37. Опубл. 10.05.1998].

Недоліком даного способу є використання відпрацьованих розчинів ванн нітратного травлення міді та отримання кінцевих фосфатів, що мають у своєму складі суттєву кількість 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 сирої нафти та вилучення іонів стануму(II) та плюмбуму(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 олив, які утворюються при поглинанні сірководню розчином їдкого натру на стадії фосфатування алкілфенолу суспензією пентасульфіду 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 pH 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 pH = 5,5-6,0 та досягненні ОВП 280-320 мВ. Цинк і кадмій, відповідно, при pH = 8-9, та досягненні ОВП 200-240 мВ, нікол - при pH = 11-12 та досягненні ОВП 90-125 мВ, олово та бісмут - при pH = 7-8 та досягненні ОВП 730-770 мВ. [Патент 2033972 РФ C02F 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 pH 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 стануму та плюмбуму промивних вод гальванічних виробництв, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається спрощення процесу та утворення сульфіду стануму(II) і сульфіду плюмбуму(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 стануму і плюмбуму 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 сирої нафти, в складі яких спочатку визначають вміст сульфід- та гідросульфід-іонів, далі при температурі 18-23 °С додають сумарну стехіометричну кількість іонів стануму(II) і плюмбуму(II) у складі промивних вод гальванічного процесу нанесення покриття із сплаву олово-свинець на сталеві деталі, реакційну масу перемішують протягом 10-15 хвилин, корегуючи при цьому pH середовища до 6,0-7,0 одиниць та кількість промивних вод гальванічних виробництв до повного осадження сульфіду стануму(II) та сульфіду плюмбуму(II).

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні із прототипом є:

- можливість сумісної утилізації високотоксичних сульфідно-лужних розчинів первинної переробки сирої нафти та іонів стануму(II) і плюмбуму(II), що знаходяться в промивних водах гальванічних процесів нанесення покриття зі сплаву олово-свинець на деталі зі сталі при pH=6-7 з утворенням сульфідів металів за реакціями:

$Sn^{2+} + S^{2-} \rightarrow SnS \downarrow$,

$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow SnS \downarrow$;

- можливість отримання сульфідів стануму(II) та плюмбуму(II) та їх використання як можливих складових компонентів спеціальних високонавантажувальних мастил, що працюють при підвищених температурах;

- можливість утилізації сульфідно-лужних розчинів переробки сирої нафти без додаткового чіткого регулювання pH 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.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється за наявності у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах очищення сирої нафти сульфідних (приклади 1, 2) та гідросульфідних (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 250 мл відпрацьованих сульфідних розчинів із концентрацією $Na_2S \cdot 9H_2O$ $3{,}32 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а потім із крапельної лійки додавали першу порцію (≈ 100 мл) промивних вод гальванічних процесів нанесення покриття зі сплаву олово-свинець на деталі зі сталі. При цьому початкова концентрація іонів металів у промивних водах складала: для Sn(II) $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; для Pb(II) $-4{,}05 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Реакційну масу перемішували механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 10-15 хвилин, корегували pH середовища до 6-7 одиниць, після чого брали пробу та проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів стануму(II) та плюмбуму(II) [Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. - М.: Химия, 1970.-420 с]. Реакцію повного зв'язування сульфід-іонів у сульфіди стануму(II) і плюмбуму(II) вважали закінченою при наявності позитивного результату на іони стануму(II) і плюмбуму(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 сульфідно-лужними розчинами та подавали у реактор).

Чорний осад суміші сульфідів стануму(II) та плюмбуму(II), що утворився, відфільтровували, ретельно промивали водою та висушували. Вихід 1,36 г.

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

розчинів із концентрацією $NaHS \cdot 9H_2O$ $3{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а потім із крапельної лійки додавали першу порцію (≈ 100 мл) промивних вод гальванічних процесів нанесення покриття зі сплаву олово-свинець на деталі зі сталі. При цьому початкова концентрація іонів металів у промивних водах складала: для Sn(II) $2{,}08 \cdot 10^{-3}$ моль/л; для Pb(II) $-3{,}20 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Реакційну масу перемішували механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 10-15 хвилин, корегували pH середовища до 6-7 одиниць, після чого брали пробу та проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів станум(II) та плюмбуму(II) [Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. - М.: Химия, 1970.-420 с]. Реакцію повного зв'язування гідросульфід-іонів у сульфіди станум(II) і плюмбуму(II) вважали закінченою при наявності позитивного результату на іони станум(II) і плюмбуму(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 станум(II) та плюмбуму(II), що утворився, відфільтровували, ретельно промивали водою та висушували. Вихід 1,18 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 SnS+PbS

Приклад	Концентрація $Na_2S \cdot 9H_2O$+NaHS		Концентрація Sn^{2+} + Pb^{2+}		Сумарна маса SnS+PbS, г
	$Na_2S \cdot 9H_2O$	NaHS	Sn^{2+}	Pb^{2+}	
	С, моль/л	С, моль/л	С, моль/л	С, моль/л	
1	$3{,}32 \cdot 10^{-3}$	-	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$4{,}05 \cdot 10^{-3}$	1,36
2	$3{,}32 \cdot 10^{-3}$	-	$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	$4{,}05 \cdot 10^{-3}$	1,75
3	-	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,18
4	-	$4{,}03 \cdot 10^{-3}$	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,58

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі станум і плюмбуму 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 18-23 °С додають сумарну стехіометричну кількість іонів станум(II) і плюмбуму(II) у складі промивних вод гальванічного процесу нанесення покриття із сплаву олово-свинець на сталеві деталі, реакційну масу перемішують протягом 10-15 хвилин, корегуючи при цьому pH середовища до 6,0-7,0 одиниць та кількість промивних вод гальванічних виробництв до повного осадження сульфіду станум(II) та сульфіду плюмбуму(II).

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