УДК: 628.543:661.21:665.013

О. С. Худоярова[1]
М. В. Хутько[2]
А. П. Ранський[2]

АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ ВІД СУЛЬФІД- ТА ГІДРОСУЛЬФІД-ІОНІВ

[1]Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського
[2]Вінницький національний технічний університет

Анотація

Розроблено ефективний метод очищення водних сульфідно-лужних розчинів/стоків від сульфід- і гідросульфід-іонів шляхом їх адсорбції на попередньо регенерованих сумішевих сорбентах, що складались з активованого вугілля марки Деколар А та кізельгуру марок Бекогур 200 та Бекогур 3500 в масовому співвідношенні 4:6. Встановлено, що ступінь очищення досліджених розчинів, який сильно залежить від вихідних концентрацій сульфід- та гідросульфід-іонів, становить 95,7–96,6 % і вказує на високу ефективність та можливість використання таких технологій на промислових виробництвах

Ключові слова: сульфідно-лужні розчини, регенеровані сумішеві сорбенти, активоване вугілля, кізельгур, адсорбція

Abstract

It has been developed an alternative method of purification of aqueous sulfide alkaline solutions/wastewater from sulfide and hydrosulfide ions by their adsorption on pre-regenerated mixed sorbents consisting of activated charcoal of brand Decolar A and kieselguhr of brands Becogur 200 and Becogur 3500 with mass ratio of 4:6. It has been found that the degree of purification of the investigated solutions, which is strongly dependent on the initial concentrations of sulfide and hydrosulfide ions, is 95.7-96.6 % and indicates the high efficiency and possibility of using such technologies in industrial production.

Keywords*:* sulfide alkaline solutions, regenerated mixed sorbents, activated charcoal, kieselguhr, adsorption

Промислові підприємства нафтооргсинтезу при дослідженні очищення сульфідно-лужних розчинів від «активних», високотоксичних сірковмісних сполук (H_2S, CS_2, COS, RSH), основну увагу надають якості кінцевої продукції:

- зріджених вуглеводневих газів - процес «Demerus LPG» на КСМ та КМС-Х каталізаторах [1,2];
- авіаційних керосинів – процес «Demerus JET» на каталізаторах КСМ-Х [3];
- вуглеводневої сировини (нафта, газ) – процес ДМС на каталізаторах сіркоочищення ИВКАЗ [4],

однак дослідження очищення кінцевих сульфідно-лужних розчинів при цьому майже не проводяться. Вочевидь, це пов’язано з високою експлуатаційною вартістю, складністю та затратністю технологій, що суттєво збільшують собівартість та знижують конкурентну спроможність кінцевої продукції. Адже для реалізації, наприклад, автомобільного пального згідно до європейських норм Євро-4 або Євро-5 необхідно дотримуватись вмісту у бензинах загальної сірки, відповідно, ≤ 50 та ≤ 10 ppm [5]. Крім того, в ряді робіт [6,7] актуальність цієї проблеми пов’язують із прискореною корозією обладнання установок АВТ, каталітичного крекінгу, гідрокрекінгу, гідроочищення та інших процесів переробки нафти і газу сучасних нафтопереробних заводів (НПЗ) та серйозною загрозою для довкілля. Тобто, необхідно констатувати, що сучасні технології очищення сульфідно-лужних розчинів, в основному, налаштовані на вирішення суто комерційних та технологічних завдань. Однак, такий прагматичний підхід не вирішує важливу екологічну проблему, а висока токсичність сульфідно-лужних розчинів та неможливість їх безпосереднього скидання у водойми та ґрунти примушує досліджувати та розробляти альтернативні та більш ефективні технології їх переробки та знешкодження [8].

Метою проведених досліджень була розробка ефективного методу очищення водних сульфідно-лужних розчинів/стоків від сульфід- і гідросульфід-іонів шляхом їх адсорбції на регенерованих сумішевих сорбентах.

Знесірчення модельних сульфідно-лужних розчинів проводили з використанням попередньо регенерованої суміші сорбентів Виробничої фірми (ВФ) «Панда» (м. Вінниця) [9,10], що складалась з

активованого вугілля (АВ) марки Деколар А та кізельгуру (К) марок Бекогур 200 та Бекогур 3500 в масовому співвідношенні 4:6, постадійно нанесених на опорний картон марки INDURA фільтр-пресу.

Дослідження сорбції сульфід- та гідросульфід-іонів промислових стічних вод проводили на модельних розчинах сульфіду та гідросульфіду натрію, що за концентраціями наближені до стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта). Перші модельні розчини (приклади 1–10, табл. 1) складалися із суміші сульфід- та гідросульфід-іонів з концентрацією, відповідно, 1,01 та 0,18 моль/л; другі модельні розчини (приклади 11–18, табл. 1) – із сульфід- та гідросульфід-іонів з концентрацією, відповідно, 1,40 та 0,21 моль/л.

Загальна методика знесірчення водних розчинів від сульфід- і гідросульфід-іонів. До 0,5 г регенерованої суміші сорбентів активоване вугілля + кізельгур (АВ+К) додавали 100 мл модельного розчину сульфід- та гідросульфід-іонів з концентрацією, відповідно, 1,01 та 0,18 моль/л. Одержану суміш інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 60 хвилин за температури 25 °С. Далі суміш фільтрували та визначали залишкову концентрацію сульфід- та гідросульфід-іонів за раніше наведеною методикою. Знесірчення інших модельних розчинів (приклади 2–18, табл. 1) проводили аналогічно.

Раніше, в ряді робіт було досліджено сорбційне вилучення сірковмісних сполук (NaHS, Na_2S, H_2S, RSH, RSSR) з водних промислових розчинів або товарних вуглеводнів/дизельних палив з використанням різних модифікацій активованого вугілля: АГ-3. БАУ-А, ОУ-А, ДУ [11], природних сорбентів – цеолітів,бентонітових глин, глинозему, кремнезему [12,13], полімерних органопоглиначів [14] або сумішевих сорбентів. Однак, не дивлячись на велику різноманітність досліджених сорбційних матеріалів, проблема очищення промислових забруднень від сірковмісних сполук остаточно не вирішена і, в свою чергу, залежить як від хімічної структури поверхні сорбента, так і від об’єктів очищення, pH середовища та ряду інших факторів [15].

У зв’язку з вищезазначеним, нами проведено дослідження очищення модельних водних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів в умовах, що наведені в табл. 1. Висока турбулентність режиму перемішування (200-350 об/хв) забезпечує проходження процесу адсорбції за температури 20-25 °С практично протягом однієї години.

Таблиця 1 – Умови очищення водних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів методом адсорбції на сумішевих сорбентах (АВ+К)

Номер прикладу	Маса сорбенту (АВ+К), г	Умови проведення адсорбції на суміші (АВ+К)			
		Час, хв	Температура,°С	Швидкість перемішування, об/хв	pH
1	0,5	45–60	20–25	200–350	13,21
2	1	45–60	20–25	200–350	13,20
3	5	45–60	20–25	200–350	13,19
4	10	45–60	20–25	200–350	13,18
5	15	45–60	20–25	200–350	13,12
6	20	45–60	20–25	200–350	12,90
7	25	45–60	20–25	200–350	12,82
8	30	45–60	20–25	200–350	12,72
9	35	45–60	20–25	200–350	12,61
10	40	45–60	20–25	200–350	12,52
11	0,5	45–60	20–25	200–350	13,22
12	1	45–60	20–25	200–350	13,20
13	5	45–60	20–25	200–350	13,16
14	10	45–60	20–25	200–350	12,98
15	15	45–60	20–25	200–350	12,93
16	20	45–60	20–25	200–350	12,83
17	25	45–60	20–25	200–350	12,69
18	30	45–60	20–25	200–350	12,64

Отримані результати по знесірченню модельних водних розчинів з використанням сумішевих сорбентів наведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Результати очищення сульфід- та гідросульфідвмісних водних розчинів адсорбцією на суміші сорбентів активоване вугілля + кізельгур (АВ+К)

№ з/п	Маса сорбента (АВ+К), г	Вихідна концентрація в розчині до знесірчення			Після знесірчення			
		$[S^{2-}]_0$ моль/л	$[HS^-]_0$ моль/л	$[S_{заг}]_0$ моль/л	залишкова концентрація в розчині моль/л		$[S_{заг}]_0 - [S_{заг}]_З$, моль/л	ступінь вилучення *E*, %
					$[S^{2-}]_З$	$[HS^-]_З$		
1	0,5	1,01	0,18	1,19	0,76	0,16	0,27	22,7
2	1	1,01	0,18	1,19	0,75	0,16	0,28	23,5
3	5	1,01	0,18	1,19	0,71	0,15	0,33	27,7
4	10	1,01	0,18	1,19	0,69	0,15	0,35	29,4
5	15	1,01	0,18	1,19	0,52	0,13	0,54	45,4
6	20	1,01	0,18	1,19	0,14	0,08	0,97	81,5
7	25	1,01	0,18	1,19	0,13	0,03	1,03	86,6
8	30	1,01	0,18	1,19	0,08	0,02	1,09	91,6
9	35	1,01	0,18	1,19	0,04	0,02	1,13	95,0
10	40	1,01	0,18	1,19	0,03	0,01	1,15	96,6
11	0,5	1,40	0,21	1,61	0,82	0,17	0,62	38,5
12	1	1,40	0,21	1,61	0,79	0,16	0,66	41,0
13	5	1,40	0,21	1,61	0,53	0,14	0,94	58,4
14	10	1,40	0,21	1,61	0,24	0,10	1,27	78,9
15	15	1,40	0,21	1,61	0,17	0,09	1,35	83,9
16	20	1,40	0,21	1,61	0,12	0,05	1,44	89,1
17	25	1,40	0,21	1,61	0,06	0,03	1,52	94,4
18	30	1,40	0,21	1,61	0,05	0,02	1,54	95,7

Аналіз даних, наведених в табл. 2, підтверджує ефективне використання досліджених сумішевих сорбентів (АВ+К). Так, очищення водного розчину (приклад 10, табл. 2) від сульфід- та гідросульфід-іонів методом адсорбції на регенерованій суміші сорбентів (АВ+К) становить 96,6 %, а водного розчину (приклад 18, табл. 2) – 95,7 %, що вказує на високу ефективність процесу та на можливість його практичного використання.

Таким чином, проведені дослідження сорбційного очищення водних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів з використанням сумішевих сорбентів показали їх високу ефективність та можливість використання таких технологій на промислових виробництвах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Р. М. Ахмадуллин, А. Г. Ахмадуллина, С. И. Агаджанян, Г. Г. Васильев, и Н. В. Гаврилов, «Демеркаптанизация бутановой фракции в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»,» *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 3, с. 12–13, 2012.

2. Р. М. Ахмадуллин, А. Г. Ахмадуллина, и С. И. Агаджанян, «Демеркаптанизация сжиженных углеводородных газов на новом гетерогенном катализаторе КСМ-Х, устойчивом к примесям аминов,» Газовая промышленность, № 1, с. 79–82, 2016.

3. А. И. Самохвалов, Л. Н. Шабалина, В. А. Булгаков, А. Г. Ахмадуллина, Г. М. Нургалиева, и А. С. Шабаева, «Демеркаптанизация керосиновой фракции на полифталоцианиновом катализаторе,» Химия и технология топлив и масел, № 2, с. 43–44, 1998.

4. А. Ю. Копылов, «Технология подготовки и переработки сернистого углеводородного сырья на основе экстракционных процессов.» дисс. докт. техн. наук., Казанский гос. технологический ун-т, Казань, 2010.

5. А. Г. Ахмадуллина, Р. М. Ахмадуллин, С. И. Агаджанян, и А. Р. Зарипова, «Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном катализаторе КСМ,» Нефтепереработка и нефтехимия, № 6, с. 10–16, 2012.

6. А. Д. Бадикова, А. Р. Мурзакова, Ф. Х. Кудашева, М. А. Цадкин, и Р. Н. Гимаев, «Поиск путей очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий,» Нефтегазовое дело, № 2, 2005.

7. Г. Р. Теляшев, М. Р. Теляшева, Г. Г. Теляшев, и Ф. А. Арсланов, «Технология очистки сероводород- и меркаптансодержащей нефти,» Нефтегазовое дело, № 1, 2010.

8. А. Ю. Черчесов, «Очистка сернисто-щелочных сточных вод нефтеоргсинтеза от сероводорода.» дисс. канд. техн. наук., Волгоградский гос. архитектурно-строительный ун-т, Волгоград, 2015.

9. А. П. Ранський, О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Р. Д. Крикливий, та Т. С. Тітов, «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів,» Патент України C01B 32/30, C01B 32/36, B01J 20/34. № 134391 МПК (2017.01), (2006.01), 10.05.2019.

10. А. П. Ранский, О. С. Худоярова, О. А. Гордиенко, Т. С. Титов, и Р. Д. Крикливый, «Регенерация смеси сорбентов после очистки оборотных вод производства безалкогольных напитков,» *Хімія і технологія води*, т. 41, № 5, с. 537–544, 2019.
11. А. Р. Тимерханович, и А. И. Солдатов, «Кинетика адсорбции сульфид-ионов на углеродной поверхности,» Бутлеровские сообщения, т. 39, № 8, с. 120–124, 2014.
12. Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев, «Исследование адсорбции диацетата-ди-ε-капролактамата меди на бентоните,» Известия ВолгГТУ, т. 62, № 2, с. 53–57, 2010.
13. А. Б. Григоров, А. А. Мордупенко, К. В. Шевченко, «Адсорбционная очистка дизельных топлив от серосодержащих соединений,» Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит, т. 119, № 1, с. 47–51, 2014.
14. А. О. Мітченко, «Вдосконалення сорбційних технологій видалення гумінових речовин із води для раціонального використання водних ресурсів.» автореф. дис. канд. техн. наук., Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України, К., 2004.
15. A. Montoya, F. Mondragon, T. Truong, «Adsorption on carbonaceous surfaces: Cost-effective computational strategies for quantum chemistry studies of aromatic systems,» *Carbon*, vol. 40, № 11, pp. 1863-1872, 2002. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00035-0

Худоярова Ольга Степанівна – старший викладач кафедри хімії та методики навчання хімії, Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, м. Вінниця
Хутько Марина Василівна – зав. лабораторіями кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: hutko270892@gmail.com
Ранський Анатолій Петрович – доктор хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Olga S. Khudoyarova – Senior lecturer of the Department of Chemistry and Methods of Chemistry Teaching, Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University, Vinnytsia
Maryna V. Khutko – Head of laboratories of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: hutko270892@gmail.com
Anatoliy P. Ranskiy – Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia