



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **71734** (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: <b>u 2012 00207</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>06.01.2012</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.07.2012</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.07.2012, Бюл.№ 14</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Ранський Анатолій Петрович (UA), Полонець Ольга Віталіївна (UA), Прокопчук Сергій Павлович (UA), Петрук Роман Васильович (UA), Горобець Андрій Володимирович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</b></p>
--	--

**(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ВИСОКОТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН І БІНАРНИХ СИСТЕМ У СКЛАДІ АРГЕНТУМУ ТА СТИБІЮ ПРОМИВНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ**

**(57) Реферат:**

Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі аргентуму і стибію промивних вод гальванічних виробництв шляхом їх обробки сульфідно-лужними відходами нафтохімічної промисловості з наступним виділенням осадів фільтруванням полягає в тому, що як нафтохімічні відходи використовують відпрацьовані сульфідно-лужні розчини очищення сирової нафти, в складі яких спочатку визначають вміст сульфід- та гідросульфід-іонів, додають сумарну стехіометричну кількість іонів аргентуму (I) і стибію (III). Реакційну масу перемішують до повного осадження сульфідру аргентуму (I) та сульфідру стибію (III).

UA 71734 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 срібло-стибій на деталі зі сталі, а саме вилучення іонів аргентуму (I) та стибію (III) із промивних промислових вод (ППВ) гальванічних виробництв.

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, стануму, плюмбуму і СаО-вмісних гальваноосадів, що піддаються плавці шляхом їх введення в суміжні технологічні процеси шахтної плавки; нікель, 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 С22В7/00. Опубл. 20.12.96].

Недоліком даного способу є необхідність проведення утилізації названих 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 аргентуму (I) та стибію (III) із ППВ.

Відомий спосіб переробки відпрацьованих розчинів іонів важких металів:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  шляхом їх взаємодії із розчинами металообробки, що мають у своєму складі фосфатовмісні сполуки з утворенням осадів та подальшим їх використанням як пігментної пасту [Патент 2110487 РФ С02F1/62, С09С1/62, С01В25/37. 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 аргентуму (I) та стибію (III) 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 оли, які утворюються при поглинанні сірководню розчином ідоко натру на стадії фосфатування алкілфенолу суспензією пентасульфіді 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, нікель, 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, нікель - при рН=11-12 та досягненні ОВП 90-125 мВ, станум та бісмут - при рН = 7-8 та досягненні ОВП 730-770 мВ [Патент 2033972 РФ С02 F1/62. 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.

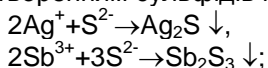
В основу корисної моделі поставлена задача створення способу переробки високотоксичних розчинів і бінарних систем у складі аргентуму та стибію промивних вод гальванічних виробництв, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається спрощення процесу та утворення сульфіді аргентуму (I) і сульфіді стибію (III) 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 аргентуму і стибію 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 аргентуму (I) і стибію (III) у складі промивних вод гальванічного процесу нанесення покриття із сплаву срібло-стибій на сталеві деталі, реакційну масу перемішують протягом 15-20 хвилин, корегуючи при цьому рН середовища до 7-8 одиниць та кількість промивних вод гальванічних виробництв до повного осадження сульфиду аргентуму (I) та сульфиду стибію (III).

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні із найближчим аналогом є:

- можливість сумісної утилізації високотоксичних сульфідно-лужних розчинів первинної переробки сирової нафти та іонів аргентуму (I) і стибію (III), що знаходяться в промивних водах гальванічних процесів нанесення покриття зі сплаву срібло-стибій на деталі зі сталі при рН=7-8 з утворенням сульфідів металів за реакціями:



- можливість отримання сульфідів аргентуму (I) та стибію (III) та їх використання як можливих складових компонентів спеціальних високонавантажувальних мастил, що працюють при підвищених температурах;

- 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.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється, за наявності у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах очищення сирової 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 300 мл відпрацьованих сульфідних розчинів із концентрацією  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   $1,57 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а потім із крапельної лійки додавали першу порцію ( $\approx 100$  мл) промивних вод гальванічних процесів нанесення покриття зі сплаву срібло-стибій на деталі зі сталі. При цьому початкова концентрація іонів металів у промивних водах складала: для Ag(I)  $5,35 \cdot 10^{-3}$  моль/л; для Sb(III) -  $2,48 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Реакційну масу перемішували механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 15-20 хвилин, корегували рН середовища до 7-8 одиниць, після чого брали пробу та проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів аргентуму (I) та стибію (III) [Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. - М.: Химия, 1970. - 420 с.]. Реакцію повного зв'язування сульфід-іонів у сульфід аргентуму (I) і стибію (III) вважали закінченою при наявності позитивного результату на іони срібла (I) і стибію (III) 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 ( $\text{N}_2$ ) віддували у поглинач, заповнений 10 % розчином NaOH (після кількох дослідів розчини об'єднували з відпрацьованими вихідними сульфідно-лужними розчинами та подавали у реактор).

Чорний осад суміші сульфідів аргентуму (I) та стибію (III), що утворився, відфільтровували, ретельно промивали водою та висушували. Вихід 1,080 г.

Приклад 3.

У чотиригорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою, крапельною лійкою та трубками для вводу і відводу газів, поміщали 260 мл відпрацьованих гідросульфідних розчинів із концентрацією  $\text{NaHS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   $1,75 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а потім із крапельної лійки додавали першу порцію ( $\approx 100$  мл) промивних вод гальванічних процесів нанесення покриття з сплаву срібло-стибій на деталі зі сталі. При цьому попередня концентрація іонів металів у промивних водах складала: для Ag(I)  $4,97 \cdot 10^{-3}$  моль/л; для Sb (III) -  $3,78 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Реакційну масу перемішували механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 15-20 хвилин, корегували рН середовища до 7-8 одиниць, після чого брали пробу та проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів аргентуму (I) та стибію (III) [Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. - М.: Химия, 1970. - 420 с.].

Реакцію повного зв'язування гідросульфід-іонів у сульфіді аргентуму (I) і стибію (III) вважали закінченою при наявності позитивного результату на іони аргентуму (I) і стибію (III) в реакційній масі. У разі необхідності додавали чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій.

5 При проведенні реакцій виділяється незначна кількість сірководню та меркаптанів, які за допомогою інертного газу (N<sub>2</sub>) віддували у поглинач, заповнений 10 %-им розчином NaOH (після кількох дослідів розчини об'єднували з відпрацьованими вихідними гідросульфідно-лужними розчинами та подавали у реактор).

10 Чорний осад суміші сульфідів аргентуму (I) та стибію (III), що утворився, відфільтровували, ретельно промивали водою та висушували. Вихід 1,250 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 Ag<sub>2</sub>S+Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Приклад	Концентрація Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O+NaHS		Концентрація Ag <sup>+</sup> +Sb <sup>3+</sup>		Сумарна маса Ag <sub>2</sub> S+Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , г
	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	NaHS	Ag <sup>+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	
	С, моль/л	С, моль/л	С, моль/л	С, моль/л	
1	1,57·10 <sup>-2</sup>	-	5,35·10 <sup>-3</sup>	2,48·10 <sup>-3</sup>	1,08
2	1,67·10 <sup>-2</sup>	-	5,63·10 <sup>-1</sup>	2,65·10 <sup>-3</sup>	1,15
3	-	1,75·10 <sup>-2</sup>	4,97·10 <sup>-3</sup>	3,78·10 <sup>-3</sup>	1,25
4	-	1,70·10 <sup>-2</sup>	4,65·10 <sup>-3</sup>	3,86·10 <sup>-3</sup>	1,22

15

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі аргентуму і стибію 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 сирової нафти, в складі яких спочатку визначають вміст сульфід- та гідросульфід-іонів, далі при температурі 25-30 °С додають сумарну стехіометричну кількість іонів аргентуму (I) і стибію (III) у складі промивних вод гальванічного процесу нанесення покриття із сплаву срібло-стибій на сталеві деталі, реакційну масу перемішують протягом 15-20 хвилин, корегуючи при цьому рН середовища до 7,0-8,0 одиниць та кількість промивних вод гальванічних виробництв до повного осадження сульфїду аргентуму (I) та сульфїду стибію (III).

Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

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