



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **139177** (13) **U**  
(51) МПК  
**C01B 17/22** (2006.01)  
**C01B 17/16** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2019 06138</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>03.06.2019</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>26.12.2019</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.12.2019, Бюл.№ 24</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Ранський Анатолій Петрович (UA), Худоярова Ольга Степанівна (UA), Гордієнко Ольга Анатоліївна (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA), Церклевич Денис Романович (UA), Корнієнко Богдан Валерійович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</b></p>
--	---

## (54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВОЇ СТІЧНОЇ ВОДИ ВІД СУЛЬФІД- ТА ГІДРОСУЛЬФІД-ІОНІВ

### (57) Реферат:

Спосіб очищення промислової стічної води хімічних та нафтохімічних виробництв від сульфід- та гідросульфід-іонів адсорбцією включає обробку сорбентами при перемішуванні з наступним фільтруванням. Як сорбент використовують регеновану суміш активованого вугілля і кізельгуру, після додавання якої до лужного розчину сульфід- та гідросульфід-іонів отриману суспензію інтенсивно перемішують в режимі 200-300 об./хв., протягом 45-60 хвилин.

UA 139177 U



Корисна модель належить до способів очищення промислових стічних вод, зокрема сульфідно-лужних стічних вод (СЛСВ) нафтової та нафтохімічної промисловості, від сульфід- та гідросульфід-іонів адсорбцією з використанням активованого вугілля, природних сорбентів або використання їх сумішей.

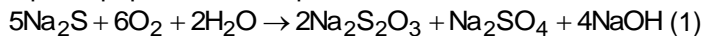
5 Відомий спосіб очищення СЛСВ нафтохімічних підприємств обробкою концентрованою сульфатною кислотою (86 %), нейтралізацією розчином натрій гідроксиду (25 %) та подальшим їх окисненням киснем повітря на фталоціаніновому кобальті (II) каталізаторі, що призводить до зниження концентрації сульфідної сірки в їх складі [Поиск путей очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий [Электронный ресурс] //Бадикова А.Д., Мурзакова А.Р., Кудашева Ф.Х. и др.] //Нефтегазовое дело. - 2005. - № 2. - Режим доступа: <http://ogbus.ru>].

10 Недоліком способу є значні витрати хімічних реагентів, що використовуються: сульфатної кислоти (86 %), натрій гідроксиду (25 %), фталоціаніну кобальту(II), а також низька екологічність процесу, що обумовлена утворенням високотоксичного сірководню та необхідністю його додаткової утилізації.

15 Відомий спосіб очищення СЛСВ промислових підприємств від сірководню, сульфід- та гідросульфід-іонів обробкою ферум (II) сульфатом з наступною їх регенерацією шляхом обробки сульфатною кислотою до утворення кінцевого сірководню, який утилізують окисненням до сульфатно<sup>7</sup> кислоти. [Патент РФ № 2588221; кл. C02F 9/04, C02F 1/58, C01B 17/16, C01B 17/22, опубл. 27.06.2016].

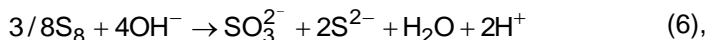
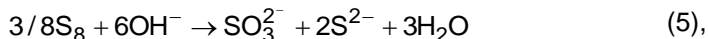
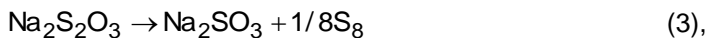
20 Недоліком способу є багатостадійність процесу та необхідність окиснення сірководню до сульфатної кислоти, що само по собі є додатковим і не простим технологічним процесом, а також необхідність використанню хімічних реагентів: сульфатної кислоти та ферум (II) сульфату.

25 Відомий спосіб очищення СЛСВ, які утворюються після демеркаптанізації високосірчистих газових конденсатів, а саме сульфідів і меркаптанів окисненням киснем повітря в менш токсичні тіосульфати, сульфати та алкілтіосульфонати натрію в присутності гетерогенних каталізаторів КС - 2 (процес ЛОКОС) [Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном катализаторе /А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин, С.И. Агаджанян, А.Р. Зарипова //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2012. - № 6. - С. 10-16], за загальними схемами:



35 Недоліком способу є використання гетерогенного каталізатора окиснення КС - 2, вартість якого є високою, а також, складність в обов'язковій додатковій утилізації продуктів кінцевого окиснення: сульфатів, тіосульфатів та алкілтіосульфатів.

Крім цього, відомо [Утилізація лужно-сульфідних розчинів промислових виробництв /[А.П. Райський, М.В. Євсєєва, О.А. Гордієнко та ін.] // Вісник ВПІ. - 2012. - № 1. - С. 30-33], що наведені за схемами (1) і (2) хімічні реакції в лужному середовищі мають більш складні хімічні перетворення:



45 тобто супроводжуються регенерацією сульфід-, гідросульфід- та тіосульфат-іонів, утворенням летких токсичних сполук з неприємного запахом, що передбачає додаткове і обов'язкове їх знешкодження.

Відомий спосіб очищення СЛСВ, які утворюються при піролізі прямогонних бензинів, обробкою їх розчином алюмохлоридів з додатковою фільтрацією та утилізацією осаду, що утворився [Патент РФ № 2078053; кл. C02F 1/58, опубл. 27.04.1997].

50 Недоліком способу є додаткове нагрівання реакційної маси до 60 °С, тобто процес є енергетично затратним, а також значні витрати розчину алюмохлоридів, що суттєво здорожує процес очищення стічних вод від сульфідів.

Найбільш близьким за технологічною суттю та очікуваним результатом можна вважати спосіб очищення рідких фракцій, включно з дизельним паливом, від сірковмісних сполук адсорбцією, що включає їх обробку сорбентами із класу бентонітів при перемішуванні протягом 1,5 години та наступним фільтруванням очищеної рідини [Григоров А.Б., Мордупенко А.А., Шевченко К.В. Адсорбционная очистка дизельных топлив от серосодержащих соединений //Энергосбережения. Энергетика. Энергоаудит. - 2014. - № 1 (119). - С. 47-51].

Недоліком зазначеного способу очищення рідких фракцій від сульфід-та гідросульфід-іонів є мала сорбційна ефективність природних сорбентів із класу бентонітів, що використовуються, у порівнянні з класичним сорбентом - активованим вугіллям або його комбінацією з іншими природними сорбентами, включно з бентонітовими глинами. Суттєвим недоліком є велика кількість сорбенту, що додається до очищуваної рідкої фракції: співвідношення рідка фракція: сорбент складає 2: 1, що значно здорожує процес десульфуризації рідини, а також тривалість сорбційної обробки, що складає 1,5 години.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу очищення промислової стічної води від сульфід - та гідросульфід-іонів, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається більш повне очищення означеної стічної води з подальшим корисним застосуванням виділеної твердої фракції.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі очищення промислової стічної води хімічних та нафтохімічних виробництв від сульфід-та гідросульфід-іонів адсорбцією, який включає обробку сорбентами при перемішуванні з наступним фільтруванням як сорбент використовують регеновану суміш активованого вугілля і кізельгуру, після додавання якої до лужного розчину сульфід - та гідросульфід-іонів отриману суспензію інтенсивно перемішують в режимі 200-300 об/хв., протягом 45-60 хвилин.

Для реалізації способу очищення промислової стічної води від сульфід-та гідросульфід-іонів використовували суміш сорбентів активоване вугілля + кізельгур (АВ+К), яку попередньо регенерували за методикою, що наведена в роботі [Заявка на корисну модель України № u 201812909 від 26.12.2018].

Дослідження сорбції сульфід - та гідросульфід-іонів промислових стічних вод проводили на модельних розчинах сульфідів та гідросульфідів натрію, що за концентраціями наближені до стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ "Укртатнафта). Перші модельні розчини (приклади 1-10, табл. 1) склалися 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.

Очищення вод від сірчистих сполук проводили на лабораторній установці, яка складалась із скляного конуса об'ємом 500 мл та магнітної мішалки VELP AREC (VELP Scientifica, Італія), що забезпечувала інтенсивне, швидкісне перемішування регенованої суміші сорбентів (АВ+К) та досліджуваних водних розчинів. Після перемішування за умов, що наведені у табл. 1, суміш фільтрували під вакуумом. У фільтраті визначали залишкову концентрацію сульфідів та гідросульфідів натрію йодометричним титруванням і розраховували ступінь вилучення Е, % сульфід - і гідросульфід-іонів за зниженням їх концентрації у розчині:

$$E = \frac{[S_{\text{зар}}]_0 - [S_{\text{зар}}]_3}{[S_{\text{зар}}]_0} \cdot 100,$$

де  $[S_{\text{зар}}]_0$  - вихідна концентрація сульфід - і гідросульфід-іонів у розчині, моль/л;

$[S_{\text{зар}}]_3$  - залишкова концентрація сульфід - і гідросульфід-іонів у розчині, моль/л.

Отримані результати з десульфуризації водних розчинів наведені у табл. 2.

Наводимо деякі конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. До 0,5 г регенованої суміші сорбентів активоване вугілля н 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 при температурі 25 °С. Далі суміш фільтрували.

Приклад 14. До 10 г регенованої суміші сорбентів активоване вугілля + кізельгур додавали 100 мл модельного розчину із сульфід - та гідросульфід-іонів з концентрацією, відповідно, 1,40 та 0,21 моль/л. Одержану суміш інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 45 хвилин при температурі 20 °С. Далі суміш фільтрували.

Таблиця 1

Умови очищення водних розчинів від сульфід - та гідросульфід-іонів методом Адсорбції

Номер прикладу	Маса сорбенту (АВ+К), г	Умови проведення адсорбції на суміші (АВ+К)			
		Час, хв.	Температура, °С	Швидкість перемішування, об/хв.	рН
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

Таблиця 2

Результати десульфуризації 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 десульфуризації			Після десульфуризації			
		$[S^{2-}]_0$ моль/л	$[HS^-]_0$ моль/л	$[S_{заг}]_0$ моль/л	залишкова концентрація в розчині моль/л		$[S_{заг}]_0 - [S_{заг}]_3$ , моль/л	ступінь вилучення E, %
					$[S^{2-}]_3$	$[HS^-]_3$		
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

- Результати сорбційної десульфуризації промислових стічних вод від сульфід - та гідросульфід-іонів, що наведені у табл. 2, вказують на можливість ефективного їх очищення від сульфурвмісних сполук. Так, очищення водного розчину (приклад 10) від сульфід - та гідросульфід-іонів методом адсорбції на регенованій суміші сорбентів (АВ+К) складає 96,6 %, а водного розчину (приклад 18) - 95,7 %, що вказує на високу ефективність процесу та на можливість практичного його використання.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 10 Спосіб очищення промислової стічної води хімічних та нафтохімічних виробництв від сульфід- та гідросульфід-іонів адсорбцією, який включає обробку сорбентами при перемішуванні з наступним фільтруванням, який **відрізняється** тим, що як сорбент використовують регеновану суміш активованого вугілля і кізельгуру, після додавання якої до лужного розчину сульфід- та гідросульфід-іонів отриману суспензію інтенсивно перемішують в режимі 200-300 об./хв., протягом 45-60 хвилин.

---

Комп'ютерна верстка С. Чулій

---

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,  
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601