

О. С. Худоярова¹
О. А. Гордієнко²
Т. С. Тітов²
А. П. Ранський²
Р. Д. Крикливий¹

ЗНЕСІРЧЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СУЛЬФІДНО-ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ СУМІШЕВИМИ СОРБЕНТАМИ

¹Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського;

²Вінницький національний технічний університет

Проаналізовано сучасні методи очищення вуглеводневої сировини (нафта, газ) від сірковмісних сполук (H_2S , RSH , $RSSR$, нафтенові кислоти, $NaHS$, Na_2S), які ґрунтуються на їхній лужній екстракції з подальшим окисненням киснем повітря на гомогенних або гетерогенних каталізаторах. Не дивлячись на перспективність процесу каталітичного окиснення сірковмісних сполук в технічних розчинах, він має суттєві недоліки, пов'язані, перш за все, з активністю каталізатора та можливістю утворення великої кількості проміжних продуктів окиснення. Інші відомі методи вилучення сірковмісних сполук з технічних розчинів ґрунтуються на хімічній взаємодії сульфідно-лужних розчинів з водними розчинами солей металів III–V аналітичних груп або їх взаємодії з елементарною сіркою з утворенням відповідних полісульфідів натрію. В низці робіт досліджено сорбційне вилучення сірковмісних сполук з технічних водних розчинів або товарних вуглеводнів/дизельних палив з використанням різних модифікацій активованого вугілля, природних сорбентів, полімерних органопоглиначів або сумішевих сорбентів. Однак, не дивлячись на велику різноманітність досліджених сорбційних матеріалів, проблема очищення промислових стоків від сірковмісних сполук остаточно не вирішена і, в свою чергу, залежить як від хімічної структури поверхні сорбента, так і від об'єктів очищення, рН середовища та низки інших факторів.

Розроблено альтернативний метод очищення водних сульфідно-лужних розчинів/стоків від сульфід- і гідросульфід-іонів шляхом їх адсорбції на попередньо регенованих сумішевих сорбентах, що складались з активованого вугілля (АВ) марки Деколар А та кізельгуру (К) 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.

Дослідження поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К) після очищення водних розчинів проводили з використанням рентгенофазового аналізу. Отримані дані підтверджують аморфний склад активованого вугілля та наявність у лівій частині дифрактограми основного кристобаліта SiO_2 , 4,02, а також цілнизки піків різних модифікацій Na_2S .

Ключові слова: сульфідно-лужні розчини, регеновані сумішеві сорбенти, активоване вугілля, кізельгур, адсорбція, рентгенофазовий аналіз.

Вступ

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

– зріджених вуглеводневих газів — процес «Demergus LPG» на КСМ та КМС-Х каталізаторах [1], [2];

– авіаційних керосинів — процес «Demergus 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 з європейськими нормами Євро-4 або Євро-5 необхідно дотримуватись вмісту у бензинах загальної сірки, відповідно ≤ 50 та ≤ 10 ppm [5]. Крім того, в роботах [6], [7] актуальність цієї проблеми пов'язують з прискороною 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 при-

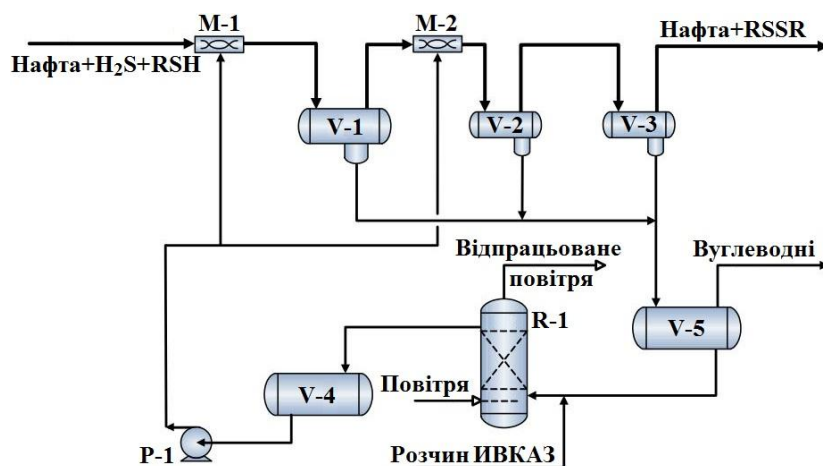


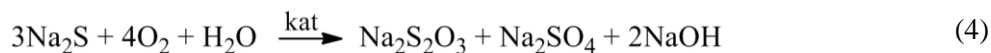
Рис. 1. Принципова технологічна схема процесу ДМС-4: М-1 — змішувач 1-го ступеня; V-1 — сепаратор 1-го ступеня; М-2 — змішувач 2-го ступеня; V-2 — сепаратор 2-го ступеня; V-3 — сепаратор-коалесцер; V-5 — сепаратор; R-1 — регенератор; V-4 — зрівнювальна ємність; P-1 — насос [4]

ного розчину їдкого натру та 0,005 % каталізатора ИВКАЗ [4].

Наведена двоступенева технологія очищення сирової нафти від сірководню, нафтових кислот та низькомолекулярних меркаптанів C_1-C_2 забезпечує її очищення з вмістом останніх не більше 5 ppm. При цьому до складу очищеної нафти входять розчинні дисульфіди RSSR, а сам хімізм процесу включає утворення на 1-й та 2-й стадіях екстракції відповідних лужних солей [4]:



В сепараторі R-1 проходить регенерація лужних розчинів з утворенням сульфату натрію, тіосульфату та алкілдисульфідів:



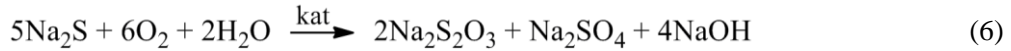
З метою усунення неприємного запаху сірковмісних сполук наведена технологія передбачає систему очищення рециркулюючого лужного розчину, однак на схемі вона відсутня, відсутні також будь-які дані стосовно утилізації водних розчинів, до складу яких входять сульфати та тіосульфати натрію. Необхідно зазначити, що процес ДМС знайшов широке практичне впровадження на газо- та нафтопереробних підприємствах: Тенгизькому ГПЗ (Казахстан), Оренбурзькому ГПЗ (РФ) та Мажейкяйському НПЗ (Литва).

За останній час широко використовується процес локального окисно-каталітичного знешкодження стоків (ЛОКОС) [5], [9], [10]. Процес ЛОКОС, стосовно сульфідно-лужних розчинів з ви-

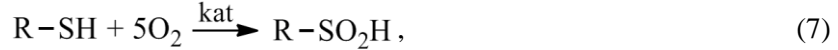
мушує досліджувати та розробляти альтернативні та ефективніші технології їх перероблення та знешкодження [8].

Необхідно зазначити, що сучасні методи очищення вуглеводневої сировини (нафта, газ) від сірковмісних сполук ґрунтуються на лужній екстракції таких сполук (в т.ч. меркаптанів) з подальшим їх окисненням киснем повітря на гомогенних або гетерогенних каталізаторах. На рис. 1 показана принципова технологічна схема процесу демеркаптанізації нафти і газу (ДМС-4) сирової нафти з використанням гомогенного каталітичного комплексу: 4...5 % вод-

користанням кисню повітря та гетерогенних каталізаторів КСМ, по хімізму процесу аналогічний раніше розглянутому процесу ДМС-4 (реакції — (1) (5)) [5], [9], [10]



Відмінність полягає лише в глибшому окисненні меркаптанів не до алкілдісульфідів, а до алкілсульфонатів [5], [10]



що, вочевидь, пов'язано з вищою каталітичною активністю каталізаторів КСМ порівняно з каталізаторами ИВКАЗ. Реакції каталітичного окиснення (6) і (7) проходять в присутності полімерного гетерогенного каталізатора КСМ за помірних температур 70...80 °С та тиску 0,5 МПа. Автори стверджують, що тіосульфат натрію, сульфат натрію та алкілсульфонати, які утворюються, не мають неприємного запаху, значно менш токсичні, що дозволяє подавати їх безпосередньо на загальнозаводські біологічні очисні споруди. При цьому, як побажання, зазначається, що для зменшення водоспоживання в замкнених технологічних циклах необхідно передбачити знесолення існуючих за технологією ЛОКОС стоків, наприклад, методом зворотного осмосу, що в умовах діючих нафтопереробних заводів-гігантів є завданням, що практично не реалізовується.

На недостатню ефективність знешкодження сульфідно-лужних розчинів/стоків вказано в роботі [5]. Так, на рис. 2 показана принципова технологічна схема знешкодження сульфідно-лужних стоків з використанням гетерогенних каталізаторів КСМ (процес ЛОКОС).

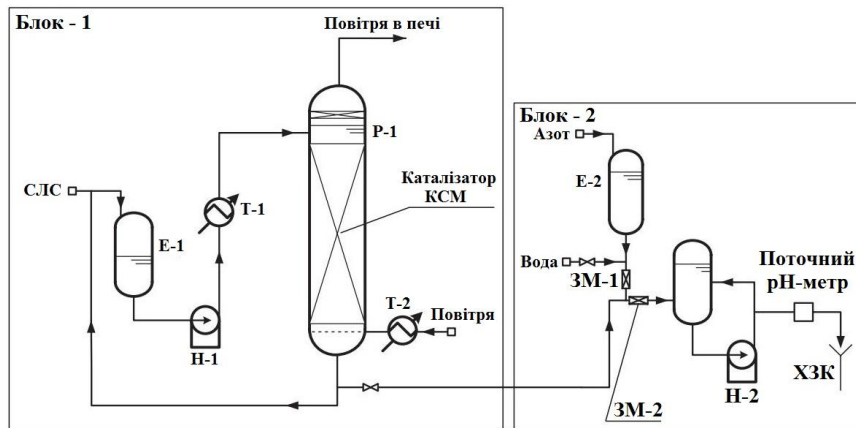


Рис. 2. Принципова технологічна схема знешкодження сульфідно-лужних стоків:

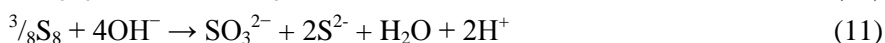
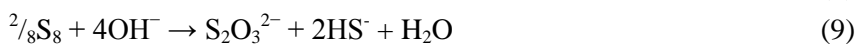
Блок-1 — окиснення сульфиду натрію; Блок-2 — нейтралізація знешкоджених лужних розчинів;
E-1 — ємність для зберігання СЛС; E-2 — ємність для зберігання сульфатної кислоти; P-1 — реактор окиснення;
P-2 — реактор нейтралізації; T-1, 2 — нагрівачі; H-1, 2 — насоси; ЗМ-1, 2 — змішувачі [5]

Технологічна схема (рис. 2) складається з Блока 1 — окиснення сульфиду натрію за реакцією (4) в присутності каталізатора КСМ та Блока 2 — нейтралізації знешкоджених сульфідно-лужних розчинів/стоків концентрованою сульфатною кислотою, після чого нейтралізовані стоки зливаються у заводську каналізацію (ХЗК). Безумовно, такі розчини/стоки необхідно обов'язково додатково очищати від залишкової кількості нафти, алкілдісульфідів, натрієвих солей сульфатної, тіосульфатної та алкілсульфонатної кислот. Крім того, отримані в роботі [5] результати зі ступеня очищення сульфідно-лужних розчинів/стоків від Na_2S та RSNa (табл. 1) вказують на те, що:

- якість і повнота знешкодження сульфідно-лужних розчинів від сульфідів і меркаптанів сильно залежить від природи і активності каталізатора. При цьому, навіть кращі з них (КС-2), забезпечують ступінь очищення на 88,7...96,0 %, тобто за такої технології знешкоджені стоки будуть мати сильний неприємний запах;

- газова суміш, яка подається з реактора P-1 на спалювання (рис. 2), буде утворювати високо-токсичний оксид сульфуру(VI), що вимагає його додаткової утилізації;

- виділення елементної сірки (S^0) на вихідному клапані реактора окиснення в присутності каталізатора УВКО [5] вказує на те, що наведені раніше хімічні перетворення $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^{+6}$ (реакції(1), (4)) дещо спрощені. Насправді, процес складніший і супроводжується утворенням цілої низки сполук сірки в проміжних ступенях окиснення (S^0 , S^{+4}) [11]:



Таблиця 1

Результати очищення сульфідно-лужних розчинів з установки концентрування пропілену Московського НПЗ [5]

Каталізатор	Вміст Na_2S , % мас.		Ступінь очищення, %	Вміст RSNa , % мас.		Ступінь очищення, %		
	початковий	через 60 хв		початковий	через 60 хв	всього	разом з тим окиснено	віддув
КС-2	0,63	сліди	99,0	0,74	відсутність	100,0	96,0	4,0
КС-2	0,78	сліди	99,0	0,53	відсутність	100,0	89,0	11,0
КС-2	0,31	0,032	89,6	0,68	0,032	95,3	86,7	8,6
УВКО	0,62	0,150	76,0	0,53	0,14	73,6	52,8	20,8
УВКО	0,28	0,059	78,9	0,37	0,026	93,0	71,9	21,1
Без каталізатора	0,72	0,240	66,7	0,69	0,53	23,2	2,9	20,3

Наведена нами хімічна взаємодія (реакції (8)–(11), каталізатор УВКО, Рязанський НПЗ) в реакторі Р-1 каталітичного окиснення сульфідно-лужних розчинів/стоків підтверджується виділенням елементної сірки (S_8) на вихідному клапані реактора. При цьому, ступінь очищення сульфідно-лужних розчинів/стоків від загальної сірки складає лише 52,8...71,9 %, тоді як за використання активнішого каталізатора КС-2 (Павлоградський, Мажейкяйський, Омський, Уфимський НПЗ) утворення елементної сірки не спостерігалось, а ступінь очищення від загальної сірки був значно вищим і складав 86,7...96,0 % [5].

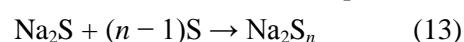
Таким чином, не дивлячись на те, що на сьогодні процес каталітичного окиснення сульфідів та меркаптанів в технічних розчинах вважають найперспективнішим, він має низку суттєвих вищезазначених недоліків. Перш за все, це пов'язано з активністю каталізатора та можливістю утворення

великої кількості проміжних продуктів окиснення в ланцюзі $\text{S}^{2-} \xrightarrow{-2e} \text{S}^0 \xrightarrow{-4e} \text{S}^{+4} \xrightarrow{-2e} \text{S}^{+6}$.

В роботах [11], [12] запропоновано принципово нове вирішення проблеми утилізації/знешкодження промислових сульфідно-лужних розчинів. Запропоновані технології утилізації ґрунтуються на хімічній взаємодії сульфідних розчинів з водними розчинами солей металів III–V аналітичних груп [11]



де $\text{M}^{n+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ або їх взаємодії з елементною сіркою [12]



з утворенням відповідних полісульфідів натрію. Так, на рис. 3 показана принципова технологічна схема отримання полісульфідів натрію за реакцією (13).

Утилізація сірковмісних стоків за наведеною схемою передбачає проведення основних технологічних операцій хімічної переробки і закінчується вилученням полісульфідів натрію, які можуть знайти практичне використання в різних виробничих галузях: гідрометалургії, виробництві паперу, шкірянопереробній промисловості та сільському господарстві.

Таким чином, наведені літературні дані по десульфуризації промислових сульфідних та меркаптідних розчинів в присутності гомогенних та гетерогенних каталізаторів вказують на суттєві недоліки, недосконалість та необхідність розробки альтернативних методів їх очищення.

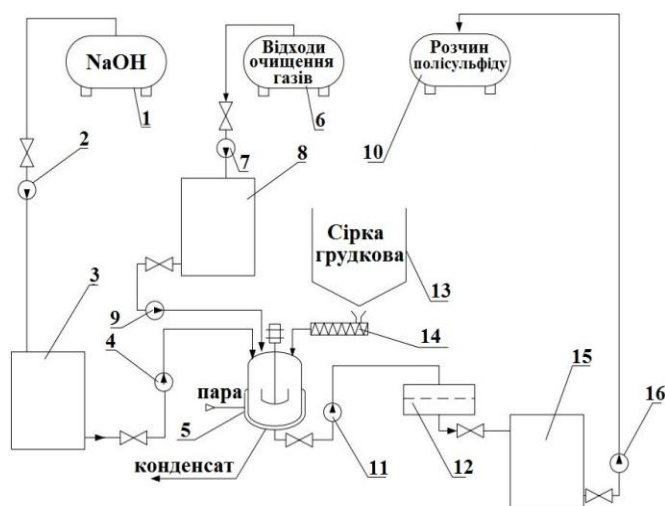


Рис. 3. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів

натрію шляхом розчинення сірки в сульфідно-лужних стоках:

- 1 — ємність для розчину NaOH ; 6 — ємність для сульфідно-лужних стоків; 10, 15 — ємність для полісульфідів натрію; 13 — бункер для сірки; 5 — реактор з мішалкою; 3, 8 — мірники; 2, 4, 7, 9, 11, 16 — насоси; 12 — фільтр; 14 — шнековий дозатор

Метою досліджень є розробка альтернативного методу очищення водних сульфідно-лужних розчинів/стоків від сульфід- і гідросульфід-іонів шляхом їх адсорбції на регенованих сумішевих сорбентах.

Експериментальна частина

Знесірчення модельних сульфідно-лужних розчинів проводили з використанням попередньо регенованої суміші сорбентів Виробничої фірми (ВФ) «Панда» (м. Вінниця) [13], [14], 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 сульфиду та гідросульфиду натрію, що за концентраціями наближені до стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта»). Перші модельні розчини (приклади 1—10, табл. 2) склалися з суміші сульфід- та гідросульфід-іонів з концентрацією, відповідно, 1,01 та 0,18 моль/л; другі модельні розчини (приклади 11—18, табл. 2) — з сульфід- та гідросульфід-іонів з концентрацією, відповідно, 1,40 та 0,21 моль/л.

Очищення води від сірковмісних сполук проводили на лабораторній установці, яка складалась зі скляного конуса об'ємом 500 мл, зворотного холодильника Лібіха та високошвидкісної 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, наведених у табл. 2, суміш фільтрували під вакуумом. У фільтраті визначали залишкову концентрацію сульфиду та гідросульфиду натрію йодометричним титруванням і обчислювали ступінь вилучення E , % сульфід- і гідросульфід-іонів за зниженням їх концентрації у розчині [15]

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

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.

Дослідження поверхні сорбентів (АВ+К) після очищення модельних водних розчинів від сульфід- і гідросульфід-іонів проводили з використанням дифрактометра Дрон-2 в монохроматизованому Со- K_{α} випромінюванні ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Дані рентгенофазового аналізу ідентифікували шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d , Å) і відносних інтенсивностей ($I_{\text{ом}}/I_0$) експериментальної кривої з даними електронної картотеки PCPDFWIN [16].

Загальна методика знесірчення водних розчинів від сульфід- і гідросульфід-іонів. До 0,5 г регенованої 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. 2) проводили аналогічно.

Таблиця 2

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

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

Результати досліджень та їх обговорення

В низці опублікованих робіт 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 [17], природних сорбентів — цеолітів, бентонітових глин, глинозему, кремнезему [18], [19], полімерних органічних сорбентів [20] 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 деяких інших факторів [21].

У зв'язку з вищезазначеним, авторами проведено дослідження очищення модельних водних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів в умовах, поданих в табл. 2. Висока турбулентність режиму перемішування (200...350 об/хв) забезпечує проходження процесу адсорбції за температури 20...25 °С практично протягом однієї години.

Отримані результати зі знесірчення модельних водних розчинів з використанням сумішевих сорбентів подано в табл. 3.

Таблиця 3

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, моль/л			Після знесірчення			
		$[\text{S}^{2-}]_0$	$[\text{HS}^-]_0$	$[\text{S}_{\text{зар}}]_0$	залишкова концентрація в розчині, моль/л		$[\text{S}_{\text{зар}}]_0 - [\text{S}_{\text{зар}}]_3$, моль/л	ступінь вилучення E , %
					$[\text{S}^{2-}]_3$	$[\text{HS}^-]_3$		
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

Аналіз даних, наведених в табл. 3, підтверджує ефективне використання досліджених сумішевих сорбентів (АВ+К). Так, очищення водного розчину (приклад 10, табл. 3) від сульфід- та гідросульфід-іонів методом адсорбції на регенованій суміші сорбентів (АВ+К) становить 96,6 %, а водного розчину (приклад 18, табл. 3) — 95,7 %, що вказує на високу ефективність процесу та на

можливість його практичного використання.

Кінетика процесу очищення модельних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів досліджувалась в умовах, поданих в табл. 2. При цьому досліди проводились за температури 20...25 °С з використанням модельних розчинів сульфиду натрію об'ємом 100 мл, масовою часткою Na_2S 9 % та 12 %, змінною масою сорбента (АВ+К) від 0,5 до 40 г. Для визначення концентрації $[\text{S}_{\text{зар}}]_3$ проби розчину відбирали через певні проміжки часу. Величину адсорбції Na_2S на сумішевому сорбенті (АВ+К) розраховували за рівнянням

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V,$$

де Γ — величина адсорбції, моль/г; C_0 — вихідна концентрація Na_2S у розчині, моль/л; C_p — концентрація Na_2S після досягнення адсорбційної рівноваги, моль/л; m — маса сорбенту, г; V — об'єм розчину, в якому проводять адсорбцію, л.

Отримані ізотерми адсорбції для 9 % та 12 % розчинів Na_2S на сумішевому сорбенті показані на рис. 4.

Дані рис. 4 дозволяють констатувати, що величина адсорбції на досліджених сумішевих сорбентах (АВ+К) суттєво залежить від вихідної концентрації сульфиду натрію в розчині. Так, ізотерми адсорбції мають однако-ву тенденцію до збільшення рівноважної концентрації сульфід-іонів лише на першій стадії до 2,2 моль/л. На другий стадії для 9 % розчину величина адсорбції до значення 8,4 моль/л практично не змінюється і різко починає зростати в 11 разів зі збільшенням рівноважної концентрації сульфід-іонів лише в 1,1 рази (третя стадія). Очевидно, процес, що відбувається на другій стадії можна пояснити однаковою швидкістю зовнішньої адсорбції та десорбції сульфід-іонів лише на поверхні сорбентів (АВ+К), в той час як різке збільшення адсорбції на третій стадії, безумовно, пов'язане із внутрішньодифузійними процесами.

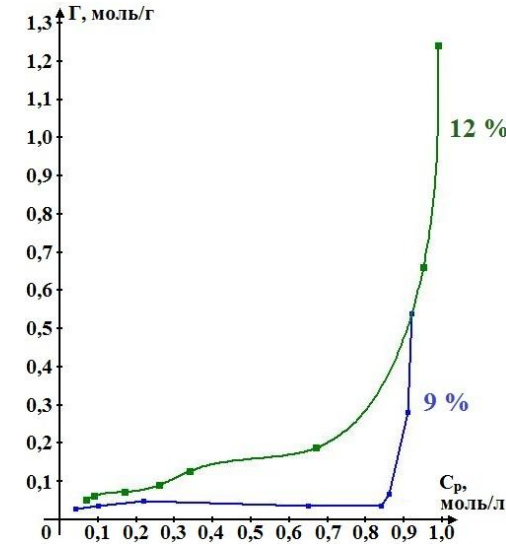


Рис. 4. Залежність величини адсорбції Γ (моль/г) від рівноважної концентрації сульфід-іонів C_p (моль/л) в досліджених розчинах № 1—18, табл. 3

Ізотерма для 12 % розчину також має другу стадію, яка характеризується плавним, майже прямолінійним збільшенням адсорбції до значення $C_p = 0,4$ моль/л. Третя стадія адсорбції 12 % розчину графічно виражена увігнутою ділянкою ізотерми, яка відповідає внутрішньодифузійним процесам взаємодії $[\text{S}^{2-}] \rightleftharpoons \text{AB} + \text{K}$, що характерно для процесу адсорбції з використанням грубої (Бекогур 200) та тонкої (Бекогур 3500) марок кізельгуру та макропористих марок активованого вугілля.

Результати дослідження поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К) після очищення водних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів показано на рис. 5.

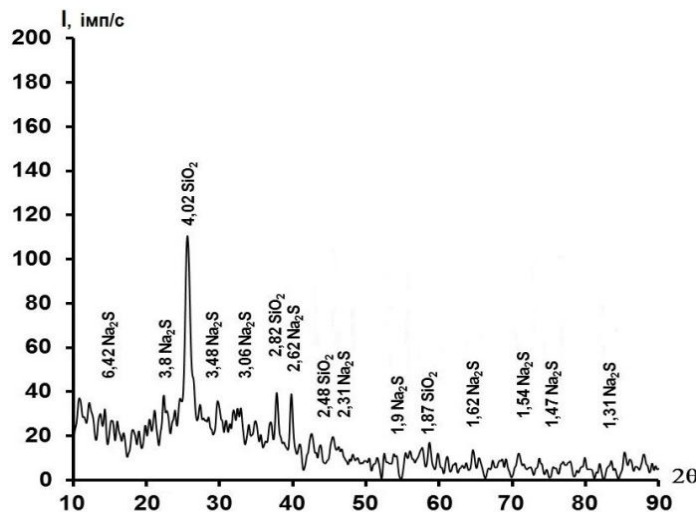


Рис. 5. Рентгенівська дифрактограма сполуки Na_2S на поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К)

Наведені дані рентгенофазового аналізу (рис. 5) підтверджують аморфний склад активованого вугілля та наявність у лівій частині дифрактограми основного кристобаліта SiO_2 , 4,02 [14], а також цілої низки піків різних модифікацій Na_2S .

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.

Висновки

Досліджена адсорбція водних розчинів сульфід- та гідросульфід-іонів з використанням регенованих сумішевих сорбентів (АВ+К). Встановлено, що очищення досліджених водних розчинів, залежно від вихідних концентрацій сульфід- та гідросульфід-іонів, становить 95,7...96,6 %.

Рентгенофазовим аналізом досліджено та встановлено ефективну взаємодію адсорбент-адсорбат $[\text{S}^{2-}] \rightleftharpoons \text{AB} + \text{K}$ з використанням сумішевих сорбентів (АВ + К).

Досліджено зовнішньо- та внутрішньодифузійні кінетичні процеси адсорбції сульфід- та гідросульфід-іонів на поверхні комбінованих сумішевих сорбентів активованого вугілля та кізельгуру. Встановлена суттєва різниця між отриманими ізотермами процесу від вихідної концентрації сульфід- та гідросульфід-іонів, що підлягали сорбційному очищенню.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Р. М. Ахмадуллин, А. Г. Ахмадуллина, С. И. Агаджанян, Г. Г. Васильев, и Н. В. Гаврилов, «Демеркаптанализация 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, «Демеркаптанализация 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. Нургулиева, и А. С. Шабаева, «Демеркаптанализация 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.» дис. 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 меркаптан-содержащей нефти»,» *Нефтегазовое дело*, № 1, 2010.
- [8] А. Ю. Черчесов, «Очистка сернисто-щелочных сточных вод нефтеоргсинтеза от сероводорода.» дис. канд. техн. наук., Волгоградский гос. архитектурно-строительный ун-т, Волгоград, 2015.
- [9] А. Г. Ахмадуллин, и др., «Опыт промышленной эксплуатации гетерогенных катализаторов в процессах окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков и водных технологических конденсатов»,» *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 2, с. 19-23, 1993.
- [10] А. Г. Ахмадуллина, Л. Н. Орлова, И. К. Хрушева, Н. П. Тютюрина, и Д. Ф. Фазлиев, «Превращения меркаптидов в процессе каталитического окисления молекулярным кислородом в водно-щелочных растворах»,» *Журнал прикладной химии*, № 1, с. 53-57, 1989.
- [11] А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, і О. В. Полонець, «Утилізація лужно-сульфідних розчинів промислових виробництв»,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 1, с. 30-33, 2012.
- [12] М. С. Мальований, і Н. С. Ріпак, «Утилізація розчинів сульфідів натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві полісульфідів натрію»,» *Вісник КНУ імені Михайла Остроградського*, т. 65, № 6, ч. 1, с. 174-176, 2010.
- [13] А. П. Ранський, О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Р. Д. Крикливий, і Т. С. Тітов, «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів»,» *Патент України С01В 32/30, С01В 32/36, В01J 20/34. № 134391 МПК (2017.01), (2006.01)*, 10.05.2019.
- [14] 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»,» *Химия і технологія води*, т. 41, № 5, с. 537-544, 2019.
- [15] Ю. Ю. Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Москва: Химия, 1984.
- [16] JCPDS-PDF database. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v.2.02, 1999.
- [17] А. Р. Тимерханович, и А. И. Солдатов, «Кинетика адсорбции сульфид-ионов на углеродной поверхности»,» *Бутлеровские сообщения*, т. 39, № 8, с. 120-124, 2014.
- [18] Н. А. Рахимова, и С. В. Кудашев, «Исследование адсорбции диацетата-ди-ε-капролактата меди на бентоните»,» *Известия ВолгГТУ*, т. 62, № 2, с. 53-57, 2010.
- [19] А. Б. Григоров, А. А. Мордупенко, и К. В. Шевченко, «Адсорбционная очистка дизельных топлив от серосодержащих соединений»,» *Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит*, т. 119, № 1, с. 47-51, 2014.

[20] 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, Київ, 2004.

[21] A. Montoya, F. Mondragon, and 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](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00035-0) .

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 31.12.2019

Худоїрова Ольга Степанівна — старший викладач кафедри хімії та методики навчання хімії;
Крикливий Ростислав Дмитрович — канд. техн. наук, старший викладач кафедри хімії та методики навчання хімії.

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, Вінниця;

Гордієнко Ольга Анатоліївна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології;
Тітов Тарас Сергійович — канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: tarastitov88@gmail.com ;

Ранський Анатолій Петрович — д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології.

Вінницький національний технічний університет, Вінниця

O. S. Khudoiarova¹
O. A. Gordiienko²
T. S. Titov²
A. P. Ranskyi²
R. D. Kryklyvyi¹

Desulfurization of Industrial Sulfide Alkaline Solutions by Mixed Sorbents

¹Vinnitsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University ;

²Vinnitsia National Technical University

*Modern methods of purification of hydrocarbons (oil, gas) from sulfur-containing compounds (H_2S , RSH , $RSSR$, naphthenic acids, $NaHS$, Na_2S) have been analyzed, which are based on their alkaline extraction followed by oxidation of air oxygen on homogeneous or heterogeneous catalysts. Despite the promising process of catalytic oxidation of sulfur-containing compounds in technical solutions, it has a number of significant drawbacks, primarily related to the activity of the catalyst and the ability to form a large number of intermediate products of the oxidation. Other known methods for the removal of sulfur-containing compounds from technical solutions are based on the chemical interaction of sulfide alkaline solutions with aqueous solutions of metal salts of III-V analytical groups or their interaction with elemental sulfur to form the corresponding sodium polysulfides. A number of studies have investigated the sorptive extraction of sulfur-containing compounds from technical aqueous solutions or commercial hydrocarbons/diesel fuels using various modifications of **activated charcoal**, natural sorbents, polymeric organic absorbers or mixed sorbents. However, despite the wide variety of sorptive materials studied, the problem of purification of industrial wastewater from sulfur-containing compounds is not completely solved and, in turn, depends on the chemical structure of the surface of the sorbent, as well as on the objects of purification, pH of media and several other factors.*

*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** (AC) of brand Decolar A and kieselguhr (K) 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.*

*Surface study of mixed sorbents (AC+K) after purification of aqueous solutions was performed using X-ray phase analysis. The received data confirms the amorphous composition of the activated **charcoal** and the presence of the main SiO_2 cristobalite, 4,02, on the left side of the diffractogram, as well as a number of peaks of various Na_2S modifications.*

Keywords: sulfide alkaline solutions, regenerated mixed sorbents, activated charcoal, kieselguhr, adsorption, X-ray phase analysis.

Khudoiarova Olha S. — Senior Lecturer of the Chair of Chemistry and Methods of Chemistry Teaching;
Hordiienko Olha A. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Chemistry and Chemical Technology;

Titov Taras S. — Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: tarastitov88@gmail.com ;

Ranskyi Anatolii P. — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Chemical Technology;
Kryklyvyi Rostyslav D. — Cand. Sc. (Eng.), Senior lecturer of the Chair of Chemistry and Methods of Chemistry Teaching

О. С. Худоярова¹
О. А. Гордиенко²
Т. С. Титов²
А. П. Ранский²
Р. Д. Крикливый¹

Сероочистка промышленных сульфидно-щелочных растворов смесевыми сорбентами

¹Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського;

²Вінницький національний технічний університет

Проанализированы современные методы очистки углеводородного сырья (нефть, газ) от серосодержащих соединений (H_2S , RSH , $RSSR$, нафтеневые кислоты, $NaHS$, Na_2S), базирующиеся на их щелочной экстракции с последующим окислением кислородом воздуха на гомогенных или гетерогенных катализаторах. Несмотря на перспективность процесса каталитического окисления серосодержащих соединений в технических растворах, он имеет ряд существенных недостатков, связанных, прежде всего, с активностью катализатора и возможностью образования большого количества промежуточных продуктов окисления. Другие известные методы извлечения серосодержащих соединений с технических растворов базируются на химическом взаимодействии сульфидно-щелочных растворов с водными растворами солей металлов III—V аналитических групп или их взаимодействием с элементной серой с образованием соответствующих полисульфидов натрия. В ряде работ было исследовано сорбционное извлечение серосодержащих соединений с технических водных растворов или товарных углеводородов/дизельных топлив с использованием различных модификаций активированного угля, природных сорбентов, полимерных органопоглотителей или смесевых сорбентов. Однако, несмотря на большое разнообразие исследованных сорбционных материалов, проблема очистки промышленных загрязнений от серосодержащих соединений окончательно не решена и, в свою очередь, зависит как от химической структуры поверхности сорбента, так и от объектов очистки, pH среды и ряда других факторов.

Разработан альтернативный метод очистки водных сульфидно-щелочных растворов/стоков от сульфид- и гидросульфид-ионов путем их адсорбции на предварительно регенерированных смесевых сорбентах, состоящих из активированного угля (АУ) марки Деколар А и кизельгура (К) марок Бекогур 200 и Бекогур 3500 в массовом соотношении 4:6. Установлено, что степень извлечения исследованных растворов, сильно зависящего от исходных концентраций сульфид- и гидросульфид-ионов, составляет 95,7...96,6 % и указывает на высокую эффективность и возможность использования этих технологий на промышленных производствах.

Исследование поверхности смесевых сорбентов (АУ+К) после очистки водных растворов проводили с использованием рентгенофазового анализа. Полученные данные подтверждают аморфный состав активированного угля и присутствие в левой части дифрактограммы основного кристобалита SiO_2 , 4,02, а также ряда пиков различных модификаций Na_2S .

Ключевые слова: сульфидно-щелочные растворы, регенерированные смесевые сорбенты, активированный уголь, кизельгур, адсорбция, рентгенофазовый анализ.

Худоярова Ольга Степановна — старший преподаватель кафедры химии и методики обучения химии;
Гордиенко Ольга Анатольевна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и химической технологии;

Титов Тарас Сергеевич — канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической технологии, e-mail: tarastitov88@gmail.com ;

Ранский Анатолий Петрович — д-р. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии;

Крикливый Ростислав Дмитриевич — канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры химии и методики обучения химии