

Міністерство освіти та науки України
Вінницький державний педагогічний університет
імені Михайла Коцюбинського
Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та методики навчання хімії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему:

**«ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ ВІД СУЛЬФІД- І
ГІДРОСУЛЬФІД-ІОНІВ АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ»**

Виконала:
Студентка IV курсу групи ДХП
Освітня програма «Хімія. Прикладна хімія»
Спеціальність 102 Хімія
Галузь знань 10 Природничі науки
Бичек Катерина Юріївна

Керівник:
кандидат технічних наук,
доцент кафедри хімії
та методики навчання хімії
Худоярова Ольга Степанівна

Національна шкала _____

Кількість балів: _____ Оцінка: ECTS _____

Члени комісії: _____ (_____)
_____ (_____)

м. Вінниця – 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота присвячена вирішенню питання очищення промислових стоків від сульфід- і гідросульфід-іонів адсорбційним методом. Проаналізовано сучасні методи очищення стічних вод від сульфурвмісних сполук, визначено переваги та недоліки кожного методу. Обґрунтовано застосовування для очищення сульфід-гідросульфідних стоків адсорбційний метод з використанням попередньо регенованого сумішевого сорбенту після очистки цукрового сиропу. Ступінь вилучення загального Сульфуру із розглянутих модельних розчинів стічних вод становить 95,7 - 96,6 %, що свідчить про ефективність адсорбційного способу очищення. Результати роботи вказують на можливість ефективно використовувати для очищення стічних вод хімічних, нафтохімічних та інших виробництв від сульфід- і гідросульфід-іонів адсорбційний метод з використанням попередньо регенованої суміші сорбентів харчової промисловості.

Ключові слова: промислові сульфурвмісні стоки, сульфідно-лужні розчини, очищення стічних вод, адсорбція, регеновані сумішеві сорбенти.

ABSTRACT

The qualification work is devoted to solving the issue of purification of industrial effluents from sulfide and hydrosulfide ions by the adsorption method. Modern methods of wastewater treatment from sulfur-containing compounds are analyzed, advantages and disadvantages of each method are determined. The application of the adsorption method using a previously regenerated mixed sorbent after the purification of sugar syrup for the purification of sulfide-hydrosulfide effluents is substantiated. The degree of extraction of total Sulfur from the considered model wastewater solutions is 95.7 - 96.6%, which indicates the efficiency of the adsorption method of purification. The results of the work indicate the possibility of effectively using the adsorption method using a previously regenerated mixture of food industry sorbents for the purification of wastewater from chemical, petrochemical and other industries from sulfide and hydrosulfide ions.

Keywords: industrial sulfur-containing effluents, sulfide-alkaline solutions, wastewater treatment, adsorption, regenerated mixed sorbents.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВ, ПРОМИСЛОВІ СТОКИ ЯКИХ МІСТЯТЬ СУЛЬФІД- І ГІДРОСУЛЬФІД-ІОНИ.....	9
1.1. Сірка та сірковмісні сполуки в нафті.....	10
1.2. Аналіз методів знесірчення нафти.....	10
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОЧИСТКИ СУЛЬФІДНО-ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ.....	17
2.1. Лужна очистка сировини.....	17
2.2. Характеристика сульфідно-лужних розчинів та методів їх очистки.....	18
2.3. Аналітичний контроль в технології очистки сульфід- і гідросульфід- вмісних стічних вод.....	26
2.3.1. Хімічні методи.....	27
2.3.2. Фізичні і фізико-хімічні методи.....	30
РОЗДІЛ 3. АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ СУЛЬФІДНО-ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ.....	32
3.1. Загальна характеристика адсорбційного методу та сорбентів очистки стічних вод.....	32
3.2. Методика адсорбційного вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів.....	35
3.3. Визначення ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів регенерованим сумішеvim сорбентом.....	36
3.3.1. Залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від маси адсорбенту та тривалості процесу.....	37
3.3.2. Залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від стадії вилучення.....	41
ВИСНОВКИ.....	43
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	45
ДОДАТОК.....	52

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АВ – активоване вугілля;

К – кізельгур;

ГДК – гранично допустима концентрація;

ЛД₅₀ – доза препарату, яка викликає загибель 50% піддослідних тварин;

ГДК_{М.Р.} – гранично-допустима концентрація максимально-разова в повітрі населеного пункту;

ГДК_{Р.З.} – гранично-допустима концентрація в робочій зоні;

НПЗ – нафтопереробний завод;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

ІЧ спектроскопія – інфрачервона спектроскопія;

ppm - одиниця вимірювання концентрації та інших відносних величин, являє собою одну мільйонну частку, млн^{-1} .

ВСТУП

Актуальність теми. В Україні актуальним на сьогоднішній день є питання збереження водних ресурсів. Особливо високі концентрації забруднювальних речовин у поверхневому стоці властиві металургійним заводам, гірничо-збагачувальним комбінатам, підприємствам будівельної індустрії, автотранспортним, хімічним, машинобудівним і нафтопереробним підприємствам. Промислові стічні води цих виробництв мають значну кількість шкідливих для природних водних об'єктів та для здоров'я людини речовин, зокрема і таких, що містять Сульфур в різних ступенях окислення. Серед промислових підприємств, стічні води яких негативно впливають на відкриті водойми, особливе місце посідають нафтопереробні заводи, які займаються очисткою сирової нафти. Стратегія розвитку нафтопереробної та нафтохімічної промисловості передбачає підвищення якості нафтопродуктів з доведенням його до світових стандартів. Одним з елементів, що є природним компонентом сирової нафти і який негативно впливає на якість нафтопродуктів, є Сульфур. Сполуки Сульфуру надають нафтопродуктам неприємний запах, зумовлюють корозію устаткування й отруюють дорогі каталізatori переробки нафти. Під час згоряння нафтопродуктів виділяються оксиди Сульфуру, що забруднюють атмосферу. На сьогодні в усьому світі до автомобільних бензинів та дизельних палив спостерігаємо постійне зростання вимог щодо вмісту сірки [1]. Так, за допусками найсучаснішого чинного нормативу Євро 5, вміст сірки в «дев'яносто п'ятому» бензині не повинен перевищувати 0,001% або 10 мг/кг [2]. Із сірковмісних сполук, що містяться в вуглеводневій сировині, головну небезпеку становлять такі сполуки як гідроген сульфід, меркаптани, сірковуглець, які знижують споживчі властивості кінцевих продуктів, надаючи їм неприємний запах, корозійну активність і є отрутами для вторинних нафтохімічних процесів.

В основі сучасних методів очищення вуглеводневої сировини (нафта, газ) від сірковмісних сполук знаходиться лужна екстракція сірчистих сполук,

включаючи і меркаптани, з наступним їх окисненням киснем повітря на гомогенних або гетерогенних каталізаторах. Проте дослідження очищення кінцевих сульфідно-лужних розчинів при цьому майже не проводяться. Сучасні технології очищення сульфідно-лужних розчинів частіше налаштовані на вирішення комерційних та суто технологічних завдань [3]. 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 і знешкодження.

На промислових підприємствах хімічної та нафтохімічної галузей утворюються великі об'єми виробничих стічних вод, які містять серед забруднюючих речовин сполуки Сульфуру – сульфіді та гідросульфіді та інші, які перевищують гранично-допустимі концентрації (ГДК). Надходження таких стічних вод у природні водойми призводить до негативних явищ. Наслідком цього є підвищення концентрацій у воді водойми і потрапляння в системи водопостачання. Внаслідок цього погіршуються якісні показники води, що створює загрозу здоров'ю людини. Токсичні розчини, що містять аніони Сульфуру, іноді розбавляють водою для зменшення концентрації забруднювачів нижче ГДК. Проте ця процедура не завжди може бути здійсненою. Внаслідок цього виникає проблема обов'язкового водоочищення. Для реалізації водоочищення використовують різноманітні фізико-хімічні методи: коагуляція, флотація, сорбція, екстракція, зворотний осмос, мембранні, термічні та електричні методи. Серед них найбільш затребуваний метод адсорбції з використанням різноманітних як природних, так і синтетичних сорбентів, а також сумішей сорбентів різної природи. Однак адсорбенти, які мають високу сорбційну ємність, дуже дорогі і дефіцитні. Застосовувати такі сорбенти економічно доцільно лише за умови їх багаторазового використання. Ефективність сорбентів може бути суттєво збільшена фізичними або хімічними методами активування або модифікування їх поверхні. Відпрацьовані сорбенти та їх модифіковані форми

можна активно використовувати як сорбенти для очистки стічних вод. Перевагою пропонованого рішення є те, що досліджувані сорбційні матеріали дозволяють ефективно видаляти забруднювачі, безпечні у використанні, їх складові є доступними матеріалами, а виготовлення не потребує значних матеріальних та енергетичних витрат.

Запропонований в роботі метод позитивно відрізняється від відомих методів очищення стоків, що містять сульфід- і гідросульфід-іони. Адсорбційне очищення із застосуванням регенованого сумішевого сорбенту харчової промисловості є найефективнішим розв'язанням проблеми запобігання забрудненню водоймищ стоком, що містить сульфід- і гідросульфід-іони. Використання очищених стічних вод як джерела технічного водопостачання дасть змогу підприємству значно скоротити потребу у свіжій воді та зберегти водні басейни від забруднення.

Мета дослідження. Проаналізувати та порівняти сучасні методи очищення промислових стічних вод від сульфід- і гідросульфід-іонів. Провести теоретичні та експериментальні дослідження очищення промислових стоків від сульфід- і гідросульфід-іонів адсорбційним методом на прикладі модельних розчинів з використанням в якості сорбенту попередньо регенованого відпрацьованого сумішевого сорбенту харчової промисловості.

Завдання:

- провести аналіз виробництв, промислові стоки яких містять сульфід- і гідросульфід-іони;
- провести літературний та патентний огляд методів очищення промислових стічних вод від сульфід- і гідросульфід-іонів;
- встановити можливість використання для очищення промислових стічних вод від сульфід- і гідросульфід-іонів попередньо регенованого відпрацьованого сумішевого сорбенту харчової промисловості;

- встановити взаємозв'язок між природою поверхні ($AB + K$), її адсорбційною активністю та ступенем вилучення S^{2-} , HS^{-} -іонів із водних розчинів.

Методи дослідження. Теоретичні та емпіричні методи. Аналітична частина роботи включає методи: моделювання, експеримент, вимірювання, розрахунок, аналіз, опис. Концентрацію S^{2-} , HS^{-} -іонів визначали методом йодометричного титрування. Адсорбційну здатність сорбенту визначали за відомими методиками (йодне число). Адсорбційні дослідження виконували методом побудови ізотерми адсорбції.

Об'єкт. Модельні сульфідно-лужні розчини, які за концентраціями сульфід- і гідросульфід-іонів відповідають промисловим стокам після очистки сирової нафти.

Предмет. Процес адсорбції сульфід- і гідросульфід-іонів на попередньо регенерованому сумішевому сорбенті харчової промисловості.

Структура і обсяг роботи. Кваліфікаційна робота складається із вступу, трьох розділів, висновків, списку джерел інформації (53 найменування). Загальний обсяг роботи становить 52 сторінки. Робота містить 5 рисунків, 7 таблиць, 1 додаток.

Результати роботи викладено в наукових статтях:

1. Худоярова О.С., Бичек К.Ю. Адсорбційне вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів. *Світ наукових досліджень*: збірник наукових публікацій міжнародної інтернет-конференції 24-25 січня 2024 р., ГО «Наукова спільнота» та Wyższej Szkoły Społeczno-Gospodarcza w Przeworsku (м. Переворськ, Польща). 2024. Випуск 26. С. 303-305.

2. Худоярова О.С., Бичек К.Ю., Манченко І. Можливості повторного використання сорбентів для очистки стічних вод від сульфід- і купрум(II)-іонів. *XVII Менделєєвські читання*: збірник наукових праць міжнародної науково-практичної конференції, Полтава, 13–14 березня 2024 р. Полтава: Редакційно-видавничий відділ ПНПУ імені В. Г. Короленка. 2024. С.48-52.

РОЗДІЛ І

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВ, ПРОМИСЛОВІ СТОКИ ЯКИХ МІСТЯТЬ СУЛЬФІД- І ГІДРОСУЛЬФІД-ІОНИ

В багатьох країнах світу склалася ситуація із зменшенням запасів прісної води та із зростаючим забрудненням джерел прісної води. Ця проблема є актуальною і для України, яка за рівнем водозабезпечення посідає одне із останніх місць в Європі [4]. Однією із причин забруднення поверхневих вод є скидання неочищених або недоочищених стічних вод різних промислових виробництв. Серед промислових підприємств, стічні води яких негативно впливають на відкриті водойми, особливе місце посідають нафтопереробні заводи, які займаються очисткою сирової нафти. Нафтопереробна, хімічна, гірничорудна та металургійна промисловість у цілому ряді технологічних процесів містить високотоксичні сірководневі сполуки – сульфіді та гідросульфіді натрію, гідросульфіді органічних сполук, полісульфіді і сам сірководень. Наведені в табл. 1 дані вказують на те, що сірководень відноситься до сильнодіючих отруйних речовин.

Таблиця 1.1.

Фізико-хімічні властивості деяких сірководневих сполук [3]

№ з/п	Сполука	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	ЛД ₅₀	Поріг відчуття запаху, мг/м ³	ГДК _{м.р.} , мг/м ³	ГДК _{р.з.} , мг/м ³
1	сірководень	-60	600 ppm; людина, 0,5 годин	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	10,0
2	метилмеркаптан	+6	675 мг/м ³ , щур, 4 години	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	0,8
3	етилмеркаптан	+35	1034 мг/м ³ , щур	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	1,0
4	ізопропілмеркаптан	+60	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	1,5
5	н-бутилмеркаптан	+98	—	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	1,5

1.1. Сірка та сірковмісні сполуки в нафті

У нафтах виявлено понад 1000 індивідуальних сполук, більша частина яких відноситься до вуглеводнів, близько 250 – до сірковмісних [5]:

Сірковмісні сполуки нерівномірно розподіляються по фракціям нафти, і, як правило, їх концентрація збільшується з підвищенням температури кипіння. Найбільш часто сірка в нафтопродуктах зустрічається в наступних формах [6]:

Активна сірка (найбільш агресивна):

- сірка елементарна (до 0,1% мас. від маси всієї нафти);
- H_2S - сірководень (нафти, що містять в своєму складі сірководень, можуть викликати сильне корозійне руйнування резервуарів, суден, цистерн і трубопроводів);
- R-SH – меркаптанові сполуки (15% від усіх сірчистих сполук нафти, одна з найбільш несприятливих домішок нафтопродуктів, так як сприяє корозії, смолоутворенню в крекінг-бензинах, а також надає неприємний запах. Вміст меркаптанової сірки обмежується: в дизельних паливах - до 0,01%, в реактивних - до 0,005%);

Залишкова сірка:

- R-S-R - сульфіди, R-S-S-R - дисульфіди (50-80% від усіх сірчистих сполук нафти);
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ - тіофен і його гомологи (найбільш хімічно стабільні неуглеводневі сполуки, що входять до складу нафтопродуктів.);
- карбонілсульфід.

Вміст сполук сірки в 10-12 разів перевищує загальний вміст самої сірки.

1.2. Аналіз методів знесірчення нафти

Однією з найважливіших проблем переробки нафти є знесірчення. Сполуки сірки надають нафтопродуктам неприємний запах, зумовлюють корозію устаткування й отруюють дорогі каталізатори переробки нафти. Під час згоряння нафтопродуктів виділяються оксиди сірки, що забруднюють атмосферу. Суттєве збільшення об'ємів добування сірковмісної нафти та

газового конденсату за останнє десятиліття, а також підвищення вимог екологічної безпеки їх добування, транспортування, зберігання та перероблення спонукають розробляти та впроваджувати у виробництво нові сучасні технології знесірчення цих основних енергетичних ресурсів. Основними корозійно- та біологічно активними сірковмісними сполуками є сірководень та нижчі C_1-C_4 алкілмеркаптани.

Існує ряд методів знесірчення нафтової сировини: демеркаптанізація, десульфуризація, гідроочищення, екстракційні і адсорбційні методи, окислювальне знесірчення [7].

Способи видалення сірки з нафтової сировини діляться на:

- пов'язані з руйнуванням сірчистих сполук і видаленням їх з сировини (гідроочищення, десульфуризація);
- способи, пов'язані з виділенням органічних сірковмісних сполук та одночасним очищенням сировини (екстракція, окислювальне знесірчення).

Метою видалення сірки є зниження викидів оксидів сірки в атмосферу, які утворюються при спалюванні сірчистих сполук. Сірку також необхідно видаляти, так як вона є отрутою для каталізаторів процесів нафтопереробки. Видалення сірки також веде до поліпшення якості товарних палив.

Найбільш надійними і доступними способами виділення сірки є окислення різними окислювачами, адсорбція на силікагелі і оксиді алюмінію, сірчанооксида і лужна екстракція, а також каталітичні методи: гідроочищення і десульфуризація [8, 9].

Всі нафтопродукти слід очищати. Для очищення нафтопродуктів застосовують хімічні та фізико-хімічні методи. До хімічних методів очищення нафтопродуктів належать сульфатнокислотний і лужний, а також метод гідроочищення [10].

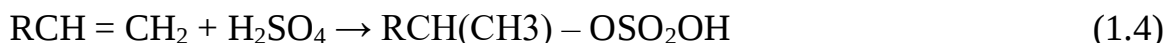
Метод гідроочищення. Головним промисловим процесом, спрямованим на видалення сірки, є каталітичне гідроочищення, в якому сірчисті сполуки руйнуються, утворюючи сірководень, а вуглеводнева частина молекул сировини відновлюється і зберігається в складі цільових рідких продуктів. Цей

метод набуває дедалі широкого застосування, оскільки він не призводить до видалення з нафтопродуктів цінних компонентів, нафтопродукти гідруються при температурі 260-430 °С і тиску в системі $(10-100) \cdot 10^5$ Па при наявності відповідних каталізаторів, наприклад алюмомолібдату. При цьому насамперед гідруються меркаптани, аміни та кисневі сполуки:



Сірководень і аміак уловлюють і переробляють на відповідні продукти, одночасно при цьому гідруються дієнові сполуки і частково олефіни. На очищення 1 м³ нафтопродуктів витрачається 9-18 м³ водню. Тому метод гідроочищення комбінують з методом ароматизації вуглеводнів, при якому виділяється велика кількість водню. Метод гідроочищення застосовують для рідких нафтопродуктів і масел з високим вмістом сірки. Тому очищені нафтопродукти при згоранні не руйнують апаратури і не забруднюють навколишнє середовище шкідливими газами. Однак даний процес має межу своєї ефективності і довести вміст сірки в нафтопродуктах до 50 ppm і нижче за допомогою гідроочищення вимагає економічних витрат.

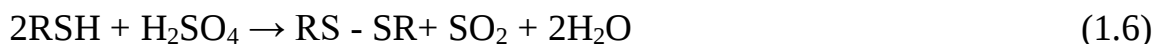
Сульфатнокислотний метод. Із названих вище продуктів, а також парафінів, олефінів та ароматичних вуглеводнів з сульфатною кислотою при кімнатній температурі реагують сірчисті сполуки (тіофен), діолефіни та олефіни. Ароматичні сполуки реагують з H₂SO₄ тільки при високій температурі, а парафіни та нафтени зовсім не реагують. Олефіни утворюють алкілсульфати, розчинні у сульфатній кислоті:



Діолефіни і асфальтени під дією H₂SO₄ полімеризуються і випадають з очищених продуктів. У вигляді чорної маси (її називають "чорний контакт" або "кислий гудрон") її нейтралізують і використовують для деемульсації сирової нафти. Щоб зменшити витрату сульфатної кислоти і запобігти видаленню з нафтопродуктів олефінів, H₂SO₄ добавляють невеликими

порціями при ретельному перемішуванні. Щоб очистити нафтопродукти від залишків сульфатної кислоти, їх промивають водою, розчином соди або лугу.

Сірководень і меркаптани, якщо вони попередньо не були видалені залуговуванням, реагують з сульфатною кислотою



Сірка і дисульфід залишаються в продукті, що очищується.

Лужний метод. Нафтопродукти з високим вмістом сірчистих сполук (меркаптанів, нафтоєнових кислот та фенолів) краще очищати лужним методом. Ці сполуки добре реагують з лугом і переходять у водну фазу:



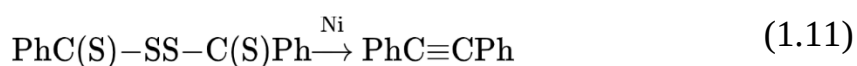
де R – радикал органічної сполуки.

Для більш повного вилучення меркаптанів у систему вводять метанол, що сприяє переходу їх у водно-метанольну фазу.

Фізико-хімічні методи очищення. Вони ґрунтуються на адсорбції алюмосилікатами з добавкою каталізаторів окислених сірчистих і інших речовин, що містяться в нафтопродуктах. Вони поділяються на парофазні і рідкофазні, причому перші застосовуються для очищення бензинів, лігроїну, гасу та газойлю, а другі – для очищення масел. Каталізаторами є суміш сульфідів нікелю та вольфраму або алюмо-кобальту-молібдену. На поверхні каталізатора сірчисті сполуки окислюються, діолефіни і частково олефіни полімеризуються, а смоли адсорбуються. Процес очищення парофазним методом здійснюється при температурі 230- 370⁰С і тиску (5055)·10⁵ Па, а рідкофазним—при температурі 390-420⁰С і тиску (40-50)·10⁵ Па. Якщо масла очищають методом вибіркової екстракції, то застосовують різні розчинники. Так, наприклад, за допомогою рідкого діоксиду сірки з масел можна вилучити

сірчисті сполуки, олефіни та ароматичні вуглеводні. Багато шкідливих домішок з масел видаляють фурфуролом.

Десульфуризація – вилучення атома S зі сполуки або відповідного S-вмісного фрагмента, де S є в двовалентному стані, шляхом заміни його на H або O за допомогою реакцій відновлення або окиснення відповідно, а також шляхом екструзії атома S з циклів або ж з дисульфідних сполук з утворенням кратних зв'язків:



Для швидкого вирішення проблеми дезодоруючого очищення нафти і газоконденсату з невеликим вмістом сірководню і легких меркаптанів в умовах віддалених від промислових і малого обсягу доцільно використовувати *реагенти-нейтралізатори* або поглиначі (скавенджери). Ці речовини є хімічно активними реагенти, які утворюють з сірководнем і (або) з меркаптанами інертні малотоксичні сполуки. При цьому ні сам реагент, ні продукти реакції не повинні бути корозійно активними і погіршувати якість сировини. Реагенти-нейтралізатори вводять в сировину в невеликих кількостях (1-3 кг/т). Головною перешкодою широкого поширення застосування поглиначів є їх висока вартість. Тому актуальним є підбір високоефективних, малотоксичних, дешевих і стабільних при зберіганні реагентів. Зазвичай використовують четвертинні амонієві та аміно-формальдегідні сполуки як поглиначі.

Сучасні методи [3] очищення вуглеводневої сировини (нафта, газ) від сірковмісних сполук (H_2S , RSH , RSSR , нафтеніві кислоти, NaHS , Na_2S) ґрунтуються на їх лужній екстракції з наступним окисненням киснем повітря на гомогенних або гетерогенних каталізаторах. На рис. 1 наведена принципова технологічна схема процесу демеркаптанізації нафти і газу (ДМС-4) сирові нафти з використанням гомогенного каталітичного комплексу: 4-5 % водного розчину їдкого натру та 0,005 % каталізатора ІВКАЗ.

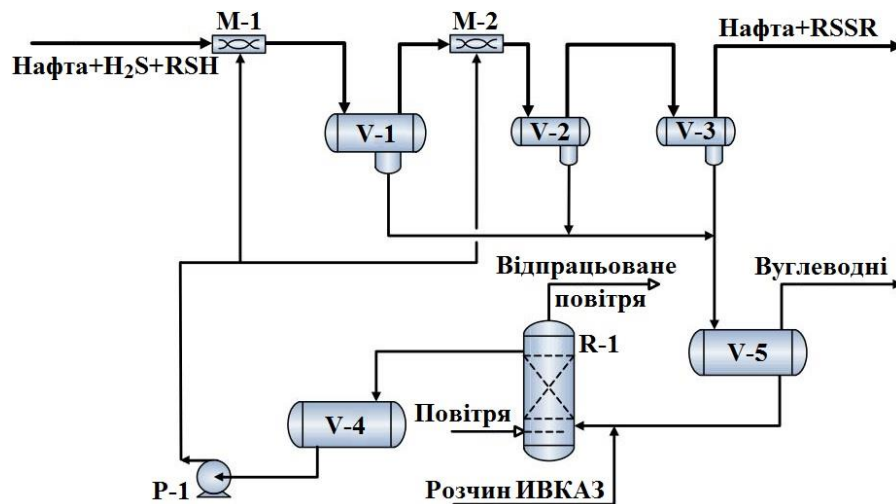
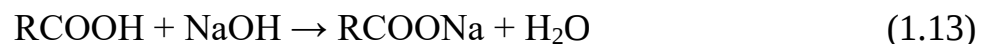
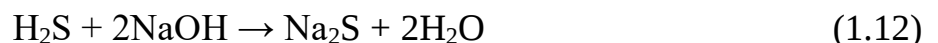
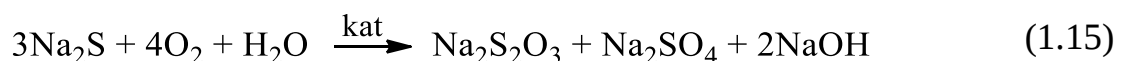


Рис. 1.1. Принципова технологічна схема процесу ДМС-4: М-1 – змішувач 1-го ступеня; V-1 – сепаратор 1-го ступеня; М-2 – змішувач 2-го ступеня; V-2 – сепаратор 2-го ступеня; V-3 – сепаратор-коалесцер; V-5 – сепаратор; R-1 – регенератор; V-4 – урівнювальна ємність; P-1 – насос **Error! Reference source not found.**

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-ій та 2-ій стадії екстракції відповідних лужних солей:



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 відмітити, що процес ДМС знайшов широке практичне впровадження на газо- та нафтопереробних підприємствах: Тенгизькому ГПЗ (Казахстан) та Мажейкяйському НПЗ (Литва). Крім зазначених вище методів, необхідно відмітити комбінований метод глибокого знесірчення прямогонного газойля (рис. 2), який ґрунтується на адсорбції активованим вугіллям (АВ) сірковмісних сполук та наступному їх гідроочищенню, що дозволяє отримати кінцеву продукцію з вмістом загальної сірки $< 10 \text{ ppm}$ [11, 12].

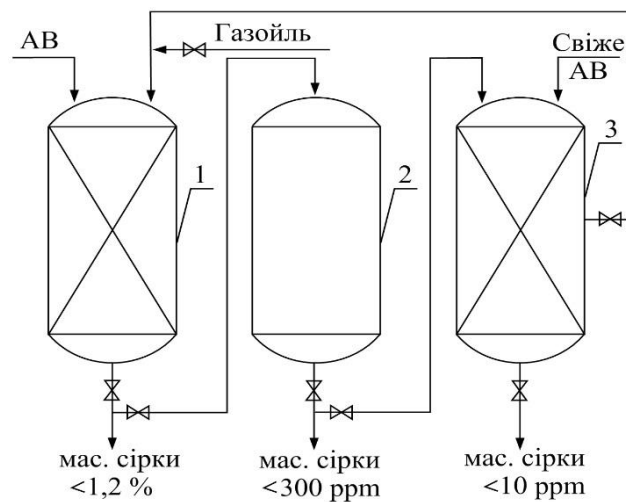


Рис. 1.2. Схема адсорбційного знесірчення гідроочищеного прямогонного газойля.

Умовні позначення: 1, 3 – адсорбери з АВ; 2 – реактор каталітичного гідроочищення.

Проте, всі існуючі методи знесірчення мають суттєві недоліки, перш за все, екологічного плану.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ОЧИСТКИ СУЛЬФІДНО-ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ

В результаті лужної очистки сировини на нафтопереробних заводах утворюються відходи - сульфідно-лужні розчини, що представляють собою водні розчини суміші сульфідних, меркаптидних, карбонатних, сульфатних солей натрію різної концентрації, а також фенолятів натрію і водорозчинних або емульгованих нафтопродуктів. Вміст сульфідів в таких розчинах становить 30000-50000 мг/дм³. Вимоги до показників вмісту забруднювальних речовин у промислових стічних водах основних технологічних процесів перероблення нафти та нафтопродуктів наведено у нормативних і керівних документах України. Також є вимоги до складу та властивостей стічних вод, що скидаються до системи централізованого водовідведення, для безпечного їх відведення та очищення на очисні споруди системи централізованого водовідведення [13]. По сульфідах це 1,5 мг/дм³. Тому проблема раціоналізації водного господарства НПЗ і очистки стічних вод має дуже велике значення.

2.1. Лужна очистка сировини

Отримані в результаті прямої перегонки і різних вторинних процесів нафтопродукти містять компоненти, що негативно позначаються на їх експлуатаційних властивостях [14,15]. На підприємствах нафтопереробної та нафтохімічної промисловості широко використовується лужне очищення сировини і готової продукції від сірчистих і вуглекислих сполук. При цьому утворюються сульфідно-лужні розчини, що представляють собою водні розчини суміші сульфідних, меркаптидних, карбонатних, сульфатних солей натрію різної концентрації, а також фенолятів натрію і водорозчинних або емульгованих нафтопродуктів.

Склад і кількість сульфідно-лужних розчинів залежать від виду і якості лужного продукту. Найбільш концентровані утворюються при лужному

очищенні від сполук сірки легких вуглеводневих фракцій з установок вторинної переробки нафти, що працюють на сульфідній сировині.

У процесах вторинної переробки нафти сірчисті сполуки, що містяться в сировині, піддаються термічному і каталітичному розщепленню до сірководню і легких меркаптанів, які переходять переважно в вуглеводневі гази і легкі бензинові фракції, погіршуючи їх якість, надаючи їм неприємний запах і корозійну активність. Це обумовлює необхідність очищення зазначених продуктів від сірчистих сполук [14].

На більшості вітчизняних підприємств проводиться лужна очистка водним розчином лугу, що призводить до утворення великого об'єму токсичних сульфідно-лужних розчинів з неприємним запахом. Тільки на очистку зріджених вуглеводневих газів в нафтопереробці витрачається до 6 тис. т /рік 100% каустичної соди, а на очистку тільки газів піролізу 18-20 тис. т, тобто утворюється до 200 тис. т сульфідно-лужних розчинів в перерахунку на 10% -ий водний розчин лугу [14].

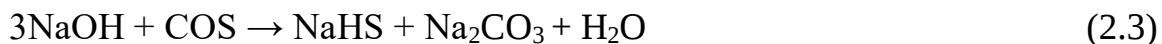
Сульфідно-лужні стоки з вузлів залуження зріджених газів на відміну від стоків з вузла залуження бензинів і гасу практично не містять розчинених нафтопродуктів і фенольних сполук. Вони характеризуються високою концентрацією сірчистих сполук і лугу.

2.2. Характеристика сульфідно-лужних розчинів та методів їх очистки

Сульфідно-лужні стоки утворюються при очищенні газів піролізу від сірководню і діоксиду вуглецю в виробництві нижчих олефінів, при лужній обробці зріджених газів, бензинових і газових фракцій в процесах нафтопереробки.

У виробництві нижчих олефінів пред'являються дуже високі вимоги до якості етилену і пропілену: вміст сірчистих сполук $<1 \text{ мг/м}^3$ в перерахунку на сірку, діоксиду вуглецю $<10\text{-}3\%$. Для очищення газів піролізу, що містять дієнові та ацетиленові вуглеводні, що легко полімеризуються, застосовують

розчини каустичної соди (NaOH) 5-20%-ої концентрації. При цьому відбуваються такі реакції [14]:



Витратна кількість каустичної соди (NaOH) на 1 т вироблених етилену і пропілену змінюється від 1,5-2 кг/т для одних виробництв, до 10 кг/т і більше для інших і залежить як від вмісту домішок в сировині, так і ряду технологічних факторів [14].

Сульфідні сполуки піролізу представлені в основному сірководнем, концентрація якого в залежності від загального вмісту сірки в сировині може змінюватися від тисячних до десятих часток відсотка. При цьому вплив виду сульфідних сполук в сировині (меркаптанів, органічних сульфідів, елементарної сірки та ін.) на отримання сірководню практично мінімізований. Сірководень утворюється при піролізі також в тому випадку, коли в цілях запобігання інтенсивного коксоутворення використовують сірковмісні інгібітори [16].

Крім H_2S при піролізі утвориться деяка кількість карбоніл сульфідів (COS), як правило, не більше тисячних часток відсотка, і проблем з його видаленням зазвичай не виникає. Вміст діоксиду вуглецю (CO_2) в пірогазі також може коливатися в широких межах - від декількох тисячних до декількох десятих часток відсотка, в деяких випадках перевищує 1% мас. поява CO_2 в газах піролізу залежить від багатьох факторів. Для легких видів сировини (етан, пропан) CO_2 часто міститься безпосередньо у вихідній сировині до піролізу. Наприклад, в етан після видалення сірководню на установках моноетаноламінового очищення газобензинових заводів залишковий вміст CO_2 може досягати декількох відсотків. Практично не зазнаючи перетворень, CO_2 переходить з сировини в гази піролізу [17].

Крім того, CO_2 утворюється при піролізі поряд з CO при наявності в сировині піролізу кисневмісних домішок, таких, як метанол, ацетон та ін.

Метанол, як відомо, часто використовують в газовидобутку і низькотемпературному фракціонуванні газів для попередження гідратуутворення. Значна кількість CO_2 може утворитися при піролізі в разі використання інгібіторів коксоутворення на основі солей лужних або лужноземельних металів. Попадання таких солей можливе також з водяною парою або з самою сировиною при його недостатньому відстої. Особливо чутливі до попадання лужних солей процеси каталітичного піролізу. У відсутності лужних металів інгібування з використанням сірковмісних реагентів веде до зниження утворення CO_2 в пірогазі. Вихід CO_2 при піролізі залежить також від особливостей ведення цього процесу (тиску, величини розведення водяною парою, ступеня закоксованості печі) [17].

Облік вищезгаданих факторів дозволяє звести до мінімуму вміст CO_2 в газах піролізу, а отже, зменшити витрату лугу і обсяг отримання лужних стоків. За своїм складом ці стоки представляють собою водний розчин солей натрію (сульфід, гідросульфід, карбонат, бікарбонат) і їдкого натру, що містяться у вигляді домішок розчинені вуглеводневі гази, органічні сполуки, низькомолекулярні полімери, завислі речовини (продукти корозії, нерозчинні мінеральні солі). Залежно від типу виробництва етилену і вище названих чинників, що впливають на витрату NaOH , склад стоків може коливатися в межах, що відображені в таблиці 1.

Таблиця 2.1.

Склад сульфідно-лужних розчинів

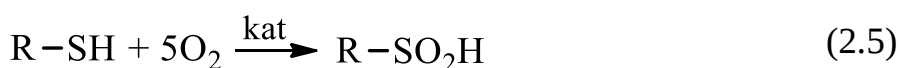
H_2O , % від маси	82-98
Na_2S , NaHS , % від маси	0-10
Na_2CO_3 , NaHCO_3 , % від маси	0,1-15
NaOH , % від маси	0-8
Вуглеводні мг/л	50-2500
Полімери, % від маси	0-2
Суспензія, мг/л	800-400

Лужні розчини відрізняються високою лужністю, зумовленою присутністю лужних карбонатів і сульфідів натрію і залишковою кількістю вільного лугу, що не прореагував. Величина рН таких розчинів становить 13-14 [14].

За останній час набув широкого практичного використання процес локального окисно-каталітичного знешкодження стоків (ЛОКОС) [3]. Процес ЛОКОС, стосовно сульфідно-лужних розчинів з використанням кисню повітря та гетерогенних каталізаторів КСМ, по хімізму процесу аналогічний раніше розглянутому процесу ДМС-4:



Відмінність полягає лише в більш глибокому окисненні меркаптанів не до алкілдісульфідів, а до алкілсульфонатів:



що, очевидно, пов'язане з більш високою каталітичною активністю каталізаторів КСМ порівняно з каталізаторами ІВКАЗ. Реакції каталітичного окиснення проходять в присутності полімерного гетерогенного каталізатора КСМ за помірних температур 70-80 °С та тиску 0,5 МПа.

На рис. 2.1 показана принципова технологічна схема знешкодження сульфідно-лужних стоків з використанням гетерогенних каталізаторів КСМ (процес ЛОКОС).

Наведена технологічна схема (рис. 2.1) складається із блока 1 – окиснення сульфиду натрію 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. Якість і повнота знешкодження сульфідно-лужних

розчинів від сульфідів і меркаптанів сильно залежить від природи і активності каталізатора (таблиця 2.2).

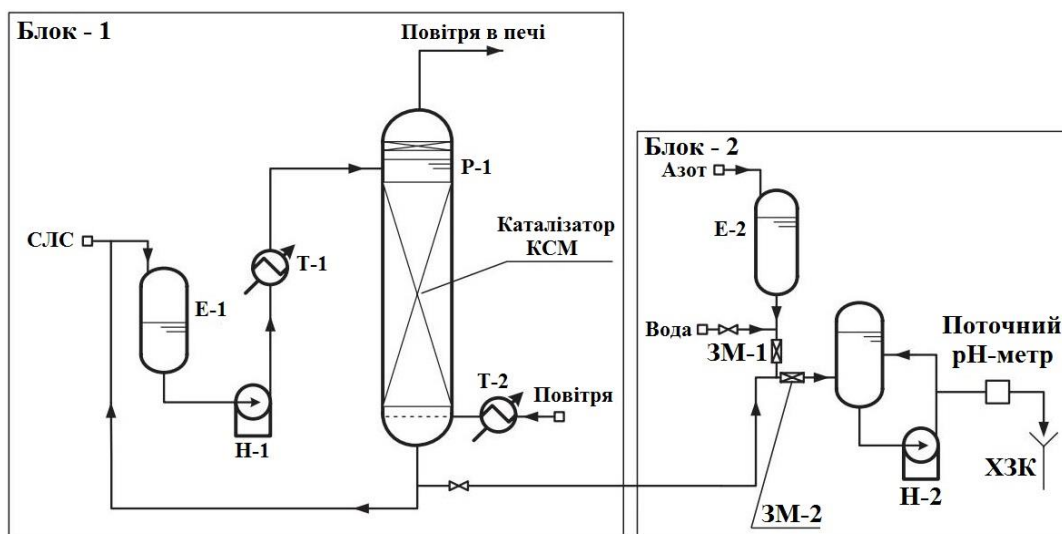
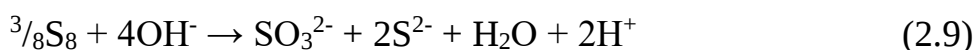
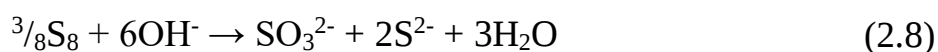
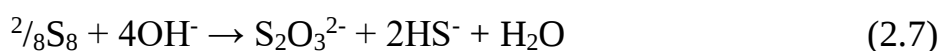
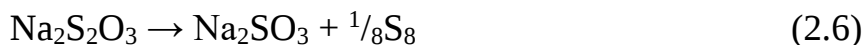


Рис. 2.1. Принципова технологічна схема знешкодження сульфідно-лужних стоків: Блок-1 – окиснення сульфиду натрію; Блок-2 – нейтралізація знешкоджених лужних розчинів; Е-1 – ємність для зберігання СЛС; Е-2 – ємність для зберігання сульфатної кислоти; Р-1 – реактор окиснення; Р-2 – реактор нейтралізації; Т-1,2 – нагрівачі; Н-1,2 – насоси; ЗМ-1,2 – змішувачі

При цьому, навіть кращі з них (КС-2), забезпечують ступінь очищення на 88,7-96,0 %, тобто при такій технології знешкоджені стоки будуть мати сильний неприємний запах. Газова суміш, яка подається із реактора Р-1 на спалювання, буде утворювати високотоксичний оксид сульфуру(VI), що вимагає його додаткової утилізації. Виділення елементної сірки (S^0) на вихідному клапані реактора окиснення в присутності каталізатора УВКО вказує на те, що наведені раніше хімічні перетворення $S^{2-} \rightarrow S^{+6}$ дещо спрощені. Насправді, процес більш складний і супроводжується утворенням цілого ряду сполук сірки в проміжних ступенях окиснення (S^0 , S^{+4}) 18:



Таблиця 2.2.

Результати очищення сульфідно-лужних розчинів з установки
концентрування пропілену НПЗ

Каталіза- тор	Вміст Na ₂ S, % мас.		Ступінь очищен- ня, %	Вміст RNa, % мас.		Ступінь очищення, %		
	початк- овий	через 60 хв		почат- ковий	через 60 хв	всього	окиснен- о	віддув
КС-2	0,63	сліди	99,0	0,74	відсутніст- ь	100,0	96,0	4,0
КС-2	0,78	сліди	99,0	0,53	відсутніст- ь	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 каталіза- тора	0,72	0,240	66,7	0,69	0,53	23,2	2,9	20,3

Наведена хімічна взаємодія (реакції (2.6) – (2.9), каталізатор УВКО) в реакторі Р-1 каталітичного окиснення сульфідно-лужних розчинів/стоків підтверджується виділенням елементної сірки (S₈) на вихідному клапані реактора. При цьому, ступінь очищення сульфідно-лужних розчинів/стоків від загальної сірки складає лише 52,8-71,9 %, тоді як при використанні більш активного каталізатора КС-2 (Мажейкяйський НПЗ) утворення елементної сірки не спостерігалось, а ступінь очищення від загальної сірки був значно вищим і складав 86,7-96,0 %.

Таким чином, не дивлячись на те, що на сьогодні процес каталітичного окиснення сульфідів та меркаптанів в технічних розчинах вважають найбільш перспективним, він має цілий ряд суттєвих недоліків. Перш за все, це пов'язано з активністю каталізатора та можливістю утворення великої кількості проміжних продуктів окиснення в ланцюзі:



Інші відомі методи вилучення сірковмісних сполук із технічних розчинів ґрунтуються на хімічній взаємодії сульфідно-лужних розчинів з водними розчинами солей металів III-V аналітичних груп (за сульфідною класифікацією катіонів) [18]:



де $M^{n+} = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$.

Утилізацію відпрацьованих лужних розчинів проводять з утворенням малорозчинних сульфідів металів, що мають низькі значення добутків розчинності (ДР). Тобто сульфідвмісні сполуки, що підлягають утилізації, ефективно зв'язуються в малорозчинні солі дією іонів металів III — V аналітичних груп. Ці іони, як відходи промислових гальванічних виробництв, можуть видалятися у вигляді індивідуальних солей або у складі сумішей іонів металів (наприклад при нейтралізації змішаних гальванічних стічних вод). Малорозчинні сульфідні метали, отримані за рівняннями реакцій після їх дробного розділення можуть бути використані в промисловості як поліфункціональні добавки до консистентних мастил або відновлені до металів пірометалургійним методом [19]. Досліджена та запропонована комбінована технологія утилізації сульфідних розчинів забезпечує повне вилучення високотоксичних сульфурвмісних сполук і може бути застосована на різних підприємствах України, які використовують лужне очищення від сірководню та інших сульфурвмісних сполук. При цьому другим компонентом утилізації є промивні води гальванічних виробництв.

Також 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 пентасульфиду 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 рН до досягнення окисно-відновного потенціалу (ОВП) платинового електрода відносно хлорсрібного електрода після чого осад відстоюють протягом 15-20 хвилин [19].

Утилізацію сульфідно-лужних розчинів проводять при їх взаємодії з елементною сіркою з утворенням відповідних полісульфідів натрію 18:



Так, на рис.2.2 наведена принципова технологічна схема отримання полісульфідів натрію за реакцією (2.121).

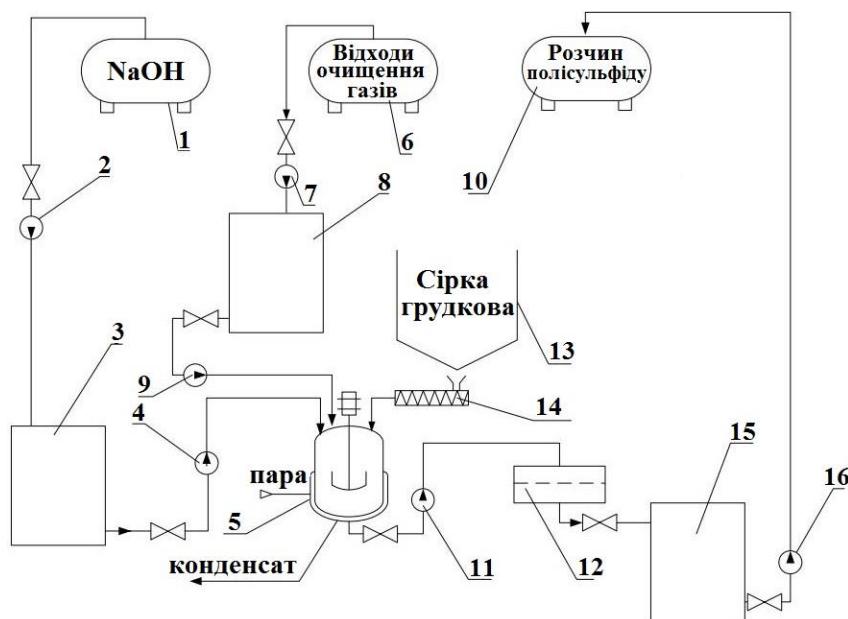


Рис. 2.2. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом розчинення сірки в сульфідно-лужних стоках: 1 – ємність для розчину NaOH; 6 – ємність для сульфідно-лужних стоків; 10, 15 – ємність для полісульфідів натрію; 13 – бункер для сірки; 5 – реактор з мішалкою; 3, 8 – мірники; 2, 4, 7, 9, 11, 16 – насоси; 12 – фільтр; 14 – шнековий дозатор

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.

Відомий також спосіб знешкодження сульфідно-лужних стоків каталітичним окисненням сульфідів пероксидом водню при температурі 10-90° С (I стадія) і доокислення залишкових сульфідів до сульфатів (II стадія) в присутності каталізатора – фосфонатного комплексу заліза. Ступінь окиснення сульфідів – 93% [18]. Недоліки: при каталітичному окисненні утворюються сульфати, сірка (корозія технічного обладнання), великі витрати на реагенти, низькі температури сповільнюють процес, високі можуть спричинити пожежі і вибухи.

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

2.3. Аналітичний контроль в технології очистки стічних вод, які містять сульфід- і гідросульфід-іони

Для того, щоб зрозуміти, який саме метод очищення стічних вод необхідно застосувати, потрібно провести дослідження води на предмет визначення шкідливості домішок та їх концентрації [22]. Сульфур у стічних водах може знаходитися у вигляді недисоційованих молекул H_2S , іонів гідросульфиду HS^- і іонів S^{2-} . Співвідношення між вмістом цих форм визначається величиною рН води. Так, при зміні рН від 5,5 до 10 відносний вміст H_2S зменшується від 97% до 0,1%, а вміст HS^- збільшується. Іони S^{2-} можуть утворюватися в помітних кількостях тільки при $\text{pH} > 10$. Якщо розчинені сульфідні і сірководень знаходяться в межах від 0,1 до 2 мг/л, то їх визначають фотометрично з плюмбум сульфідом, а якщо вміст більший ніж 2 мг/л, то використовують йодометричне титрування.

2.3.1. Хімічні методи

Хімічні методи ґрунтуються на використанні хімічних реакцій для визначення складу системи. Так, використовуючи реакцію, характерну для певного іона з утворенням забарвленого комплексу, осаду, малодисоційованої сполуки, можна провести якісний і кількісний хімічний аналіз [23-26].

Аналіз стічних вод визначення сірководню і сульфідів титриметричним методом. Визначення сірководню і його солей при аналізі стічних вод засноване на утворенні сульфїду кадмію:



Осад сульфїду кадмію розчиняють в титрованому розчині йоду, надлишок якого титрують тіосульфатом. Присутність роданідів до 120 мг/л не заважає визначенню. Меркаптани не осаджуються ацетатом кадмію але при великій їх кількості (> 40 мг/л) осадження CdS проводить в кислому середовищі. Якщо стічна вода яка аналізується не містить інших речовин, що титруються йодом, крім сірководню і сульфідів, або містить їх в такій незначній кількості, що ними можна знехтувати, то сірководень і сульфїди при аналізі стічної води визначають простішим способом. В цьому випадку наливають в колбу дистильовану воду, підкислюють її достатньою кількістю розведеної соляної кислоти, доливають до рідини точно виміряний обсяг титрованого розчину йоду і піпеткою вносять певну кількість аналізованої стічної води. Після перемішування титрують надлишок йоду розчином тіосульфату натрію [26].

Йодометричне визначення загального вмісту сульфідів і сірководню [27]. Це визначення ґрунтується на утворенні осаду сульфїду кадмію (або цинку):



Осад, що утворився розчиняють у кислому середовищі в надлишку титрованого розчину йоду:



Надлишок йоду відтитровують $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Вміст сірководню та розчинних сульфідів металів розраховують за різницею між кількістю добавленого йоду і його надлишком. Є два варіанти йодометричного визначення: варіант А і варіант Б. Варіант А використовують для аналізу вод, у яких немає речовин, які заважають аналізу. Для цього варіанту осад сульфід кадмію або цинку розчиняють у кислоті, а сірководень, що виділяється, окислюють розчином йоду. У варіанті Б: сірководень, що виділився, переносять струменем азоту у поглинальний розчин NaOH з гліцерином, у якому сірководень визначають теж йодометричним методом після підкислення розчину. Цей варіант використовують тоді, коли проба води містить речовини, що заважають йодометричному визначенню. Сірководень потрібно визначати зразу ж після відбору проби, оскільки він швидко окислюється киснем повітря. Варіант А має деякі недоліки, а саме: визначенню заважають розчинні органічні і неорганічні речовини, які реагують з йодом; речовини, які реагують з йодом і захоплюються осадом гідроксиду і сульфату кадмію. Що ж до варіанту Б, то тут теж визначенню заважає наявність сульфідів, тіосульфатів, та ціанідів, які при дії кислоти утворюють SO_2 і HCN . Але їхньому впливові можна запобігти осадженням сірководню і сульфід-іонів розчином ацетату кадмію. Тоді після поглинання H_2S розчином NaOH та гліцерину до нього додають 2 мл розчину ацетату кадмію. Далі гідроксид і сульфід кадмію відфільтровують через скляний тигель і промивають дистильованою водою. Потім аналіз проводять за варіантом А.

Хід визначення. Пробою води наповнюють склянку певної ємності і на дно склянки піпеткою додають 1 мл 10% розчину ацетату кадмію і 0,5мл 25% розчину NaOH на кожні 100 мл проби. Склянку закривають пробкою і

збовтують. Аналіз проби проводять не пізніше ніж через добу після її відбору.

Варіант А. Сифоном відсмоктують половину прозорої рідини і фільтрують через скляний фільтр для уловлювання слідів сульфідів. Беруть ще одну склянку і наливають від 5 до 20 мл розчину йоду і додають 10 мл HCl (2:1). Потім до склянки переносять розчин з осадом сульфідів, кладуть у тепле місце на 5 хв. Далі надлишок йоду титрують розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з концентрацією 0,02 до світло-жовтого кольору. Сюди ж додають кілька крапель 0,5% розчину крохмалю і дотитровують до зникнення синього забарвлення. Разом з цим визначають і об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який йде на титрування йоду. В тому випадку, коли розчинені речовини реагують з йодом, то усю суміш склянки треба профільтрувати через скляний фільтр. Для цього у колбу з широкою шийкою поміщають фільтр з осадом, додають 30 мл дистильованої води, 5-50 мл розчину йоду ($C=0,02$ н) і 10 мл соляної кислоти. Це все перемішують і кладуть у тепле місце на 5 хв. Далі надлишок йоду титрують 0,02 моль/л або 0,1 моль/л розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Одночасно визначають і об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який витрачається на титрування йоду.

Варіант Б. Пробу з осадом гідроксиду і сульфиду кадмію переносять у колбу. Розчин NaOH і гліцерину по 20-50 мл 0,1 моль/л наливають у дві промивалки, які послідовно з'єднані. Промивалки приєднують до відповідної трубки і витісняють кисень, пропускаючи слабкий струмінь азоту протягом 5 хв. Потім через крапельну лійку додають по 5 мл H_2SO_4 (1:2) на кожні 100 мл проби. Коли пройде 1 год пропускають слабкий струмінь азоту і нагрівають колбу до 50-600 . Промивалки з'єднують, їх розчин кількісно зливають у колбу для титрування, додають 5-20 мл розчину йоду з концентрацією 0,02 моль/л або 0,1 моль/л і 10 мл HCl (2:1). Колбу закривають пробкою і кладуть у темне місце на 5 хв. Далі титрують, 0,02 моль/л або 0,1 моль/л розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Концентрацію сульфід іонів і сірководню розраховують так:

$$C_x = \frac{(v_1 - v_2) \cdot C \cdot M \cdot 1000}{v - v_3}, \quad (2.21)$$

де v_3 - об'єм доданих консервуючих реагентів, мл;

M – молярна маса еквівалента, $M(1/2 \text{ H}_2\text{S}) = 17,04 \text{ г/моль}$.

Метод відновлення на нікелі Ренея полягає у зв'язуванні сірковмісних сполук високо реакційноздатним пірофорним нікелем, отриманим травленням сплаву нікелю з алюмінієм соляною кислотою (нікель Ренея), з утворенням сульфїду нікелю. Під час розкладання сульфїду нікелю кислотою утворюється сірководень, який поглинають гідроксидом натрію і потім визначають титруванням ацетатом ртуті з дитизоном як індикатор. Діапазон визначення сірки цим методом становить від 0,2 до 250 мг/кг [28]. Недоліками методу є неможливість кількісного визначення сульфїду нікелю та наявність у пробі значної кількості олефінів, які можуть утворювати полімерну плівку на поверхні пірофорного нікелю, блокуючи активну поверхню [28].

2.3.2. Фізичні і фізико-хімічні методи

У виробничих умовах велике значення має швидкість виконання аналізу – експресність аналізу. Фізико-хімічні методи аналізу відрізняються великою вибірковістю, чутливістю, швидкістю виконання аналітичних операцій.

Фотометричне визначення розчинних сульфїдів у вигляді колоїдного сульфїду свинцю. Сульфїд свинцю утворюють розчинні сульфїди і сірководень:



Забарвлення колоїду використовують для фотометричного визначення сульфїдів і сірководню з концентрацією від 0,1 до 2 мг H_2S /л води. Але, визначенню заважають кольоровість і каламутність води. Звичайно, їх впливу можна позбавитися, якщо відняти від оптичної густини проби після одержання PbS оптичну густину проби, яку обробляють за методикою аналізу, але замість ацетату свинцю дають лужний розчин солі винної кислоти.

Хід визначення. На кожні 100 мл проби у посуд приливають 10 мл консервувального розчину, який складається з 4 г NaOH , 4 г сегнетової солі, які розчиняють у 200 мл дистильованої води і змішують з 800 мл гліцерину. Посуд наповнюють по вінця пробою і закривають пробкою, потім перемішують. Визначення сульфїдів проводять у день відбору проби. До 100 мл проби додають 5 мл лужного розчину солі свинцю. Цю суміш перемішують

і вимірюють оптичну густину проби, від якої віднімають поправку на холостий розчин з дистильованої води. Далі за графіком знаходять вміст сірководню. Щоб побудувати графік, готують стандартні розчини. У колби на 100 мл відмірюють 0, 1, 2, 5, 10, 15 і 20 мл стандартного розчину Na_2S . Сюди ж додають по 10 мл консервувального розчину і доводять дистильованою водою до мітки. Приготовлені розчини мають концентрації 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг H_2S /л. Розчини перемішують і роблять вище сказане. Потім будують градувальний графік. Для обчислення концентрації сульфід-іонів і сірководню використовують формулу:

$$C_x = \frac{c \cdot V}{V - V_1}, \quad (2.23)$$

Де C – концентрація сірководню, знайденого по графіку, мг/л;
 V – ємність склянки для проби, мл.

V_1 – об'єм прилитого консервувального розчину, мл.

РОЗДІЛ 3

АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ СУЛЬФІДНО-ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ

3.1. Загальна характеристика адсорбційного методу та сорбентів очистки стічних вод

Під адсорбцією в широкому значенні цього слова розуміють зміну концентрації одного із компонентів гетерогенної системи на межі розділення фаз. Тверді тіла, які знаходяться у контакті з розчином, здатні поглинати деякі кількості розчинної речовини, накопичуючи його на своїй поверхні [29, 30].

Для очищення стічних вод досить широко використовують метод сорбції забруднюючих речовин на різноманітних сорбентах. Ефективність адсорбційної очистки залежить від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбційної поверхні та її доступності, від хімічного складу речовини та її стану в розчині. Залежно від характеру адсорбційної взаємодії адсорбату (речовини, що поглинається) та адсорбенту (речовина, що поглинає) розрізняють фізичну адсорбцію, активовану адсорбцію і хемосорбцію. Економічність адсорбційної технології повинна підвищуватись обґрунтованим вибором адсорбенту, оскільки витрати на адсорбційні матеріали займають найбільшу частину питомих витрат при використанні даного методу. Адсорбційна очистка води може бути регенеративною (з вилученням забруднюючих речовин із адсорбенту з наступною їх утилізацією) та деструктивною (вилучені із стічних вод речовини знешкоджуються разом з адсорбентом).

Активоване вугілля і його модифікації досить універсальні по відношенню до різних класів хімічних речовин, що дозволяє очищати воду як від органічних, так і від неорганічних речовин. Активоване вугілля має високу питому поверхню ($6 \cdot 10^5$ м²/кг) і використовується в багатьох процесах очищення води, харчової промисловості, в процесах хімічних технологій.

Для адсорбційного очищення стічних вод на різних установках використовують апарати з рухомим, нерухомим або псевдорідким шаром, а також цілі комплекси споруд для очищення води порошкоподібним активованим вугіллям [31, 32].

Основними вузлами технологічної схеми обробки стічних вод активованим вугіллям є адсорбери, що забезпечують його контакт зі стічними водами, і система гідравлічного переміщення вугілля, за допомогою якої відпрацьоване вугілля подається в піч на регенерацію. Регеноване вугілля повертається назад в адсорбер. Застосовують адсорбери двох типів – з висхідним і низхідним напрямом фільтраційного потоку (з рухливим або щільним нерухомим завантаженням).

Сорбенти, які мають високу сорбційну ємність, дуже дорогі і дефіцитні. Застосовувати такі сорбенти економічно вигідно лише за умови їх багаторазового використання. Використання активованого вугілля може бути дорогим через експлуатаційні витрати в процесах підготовки та регенерації. Тому сучасні дослідження спрямовані на використання більш дешевих та простих матеріалів [32]. Приблизно 80 % всього видобутого у світі кізельгуру використовують для фільтрації і найбільше кізельгуру як фільтруючого матеріалу використовує пивоварна промисловість. Кізельгур використовується як фільтруючий матеріал, але має слабкі адсорбційні властивості [33]. Відпрацьований кізельгур є одним з основних відходів пивоварної промисловості і повторно не використовується, а складається або скидається в каналізацію. Одним із перспективних напрямків досліджень є використання відпрацьованого кізельгуру в якості сорбенту для очистки стічних вод. Tsai і співавтори довели, що у відпрацьованого кізельгуру адсорбційна здатність значно вища ніж у чистого. Автори [34, 35] пояснили це наявністю додаткових адсорбційних центрів - органічних речовин, зв'язаних з матрицею кізельгуру.

Не зважаючи на велику різноманітність досліджених сорбційних матеріалів природного походження – цеолітів, бентонітових глин, глинозему,

кремнезему; різних модифікацій активованого вугілля – АГ-3, БАУ-А, ОУ-А, ДУ; полімерних органопоглиначів або їх різноманітних сумішей, проблема очищення промислових стоків від сірковмісних сполук на сьогодні є актуальною і залежить як від хімічної структури поверхні сорбенту, так і від об'єктів очищення, рН середовища та низки інших факторів [36].

Також має вплив на процес адсорбції швидкість перемішування і час контакту. Зниження концентрації забруднюючої речовини з часом може бути пов'язано з накопиченням молекул адсорбтиву навколо адсорбенту. Після досягнення точки рівноваги припиниться зниження забруднень. У рівноважному стані швидкість адсорбції забруднюючої речовини на адсорбенті приблизно дорівнює швидкості десорбції. Перемішування дозволяє лише розподілити адсорбент рівномірно в об'ємі води, проте не впливає на сам процес. Зазвичай швидкість видалення збільшується зі збільшенням часу контакту до точки рівноваги. Подальше збільшення часу контакту не збільшує ефективність видалення забруднення через осадження забруднювачів на всіх доступних поверхнях адсорбції [37].

Вплив дози адсорбенту на зниження здатності поглинання речовин пояснюється тим, що зі збільшенням дози адсорбенту збільшується утворення кластерів вуглецевих частинок, що призводить до зменшення площі поверхні адсорбенту. При дуже малих концентраціях взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником збільшується, тому розчинена речовина має низьку тенденцію до адсорбенту і високу спорідненість до розчинника. Зниження адсорбційної ємності зі збільшенням дози адсорбенту обумовлено градієнтом концентрації між концентрацією розчиненої речовини в розчині і на поверхні адсорбенту [38]. Вплив розміру частинок: зменшення розміру частинок призводить до збільшення площі поверхні та до збільшення адсорбційної здатності на зовнішній поверхні адсорбенту. Крім адсорбції на зовнішній поверхні матеріалу також відбувається адсорбція за рахунок внутрішньої дифузії з зовнішньої поверхні в пори матеріалу. Через ряд чинників, таких як довжина дифузійного шляху або опір масопереносу, час контакту і блокування

деякого дифузійного шляху, велика частина внутрішньої поверхні частинки може не використовуватися для адсорбції, отже, ефективність адсорбції може стати низькою. Зі зменшенням розміру частинок ці проблеми можуть бути вирішені [39].

Основними промисловими адсорбентами в процесах очищення стічних вод є пористі тіла, що володіють великим обсягом мікропор. Властивості адсорбентів визначаються природою матеріалу, з якого вони виготовлені та пористою внутрішньою структурою. У промислових адсорбентах основна кількість поглиненої речовини сорбується на стінках мікропор. Роль перехідних пор і макропор в основному зводиться до транспортування адсорбуючої речовини до мікропор [32]. Адсорбенти характеризуються своєю поглинальною, або адсорбційною здатністю, яка визначається, як максимально можлива концентрація адсорбтиву в одиниці маси або об'єму адсорбенту. Величина поглинальної здатності залежить від типу адсорбенту, його пористої структури, природи речовини, що поглинається, концентрації адсорбенту, температури, а для газів і парів - від їх парціального тиску. Максимально можливу за даних умов поглинальну здатність адсорбенту умовно називають рівноважною активністю [32].

3.2. Методика адсорбційного вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів

Альтернативним методом очищення водних сульфідно-лужних стоків від сульфід- та гідросульфід-іонів є метод очищення шляхом їх адсорбції сумішевими сорбентами на основі активованого вугілля та кізельгуру.

Для знесірчення модельних сульфідно-лужних розчинів можна використати попередньо регеновану суміш сорбентів [3, 12, 40], 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.

Для проведення дослідження сорбції сульфід- та гідросульфід-іонів

промислових стічних вод використовувались модельні розчини сульфідів та гідросульфідів натрію, що за концентраціями були наближені до стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта»). Модельні розчини містили сульфід- та гідросульфід-іони з концентрацією, відповідно, 1,01 та 0,18 моль/л (9 % $S_{\text{заг}}$) та 1,40 та 0,21 моль/л (12 % $S_{\text{заг}}$).

Очищення води від сірковмісних сполук проводили по методу Lu із співавторами [41] з певною модифікацією [3, 40, 42] на лабораторній установці, яка складалась з конічної колби, зворотного холодильника Лібіха та високошвидкісної магнітної мішалки VELP AREC (VELP Scientifica, Італія), що забезпечувала інтенсивне перемішування регенованого сумішевого сорбенту (AB+K) та досліджуваних водних розчинів. Після перемішування суміш фільтрували під вакуумом. У фільтраті визначали залишкову концентрацію сульфідів та гідросульфідів натрію йодометричним титруванням і розраховували ступінь вилучення E , % сульфід- і гідросульфід-іонів за зниженням їх концентрації у розчині [40].

Загальна методика знесірчення водних розчинів від сульфід- і гідросульфід-іонів. До 0,5–40 г регенованого сумішевого сорбенту додавали 100 см³ модельного розчину сульфід- та гідросульфід-іонів. Одержану суміш перемішували на високошвидкісній магнітній мішалці (200–350 об/хв) 45–60 хвилин за температури 20–25 °С та залишали її на добу для остаточного завершення процесу за тієї ж температури. Потім суміш фільтрували і визначали залишкову концентрацію сульфід- та гідросульфід-іонів.

3.3. Визначення ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів регенованим сумішевим сорбентом

Ступінь вилучення E , % сульфід- і гідросульфід-іонів за зниженням їх концентрації у розчині:

$$E = \frac{[S_{\text{заг}}]_0 - [S_{\text{заг}}]_3}{[S_{\text{заг}}]_0} \cdot 100, \quad (3.1)$$

де $[S_{\text{заг}}]_0$ – вихідна концентрація сульфід- і гідросульфід-іонів у розчині,

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

3.3.1. Залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від маси адсорбенту та тривалості процесу

Одержані результати аналітичних досліджень до і після знесірчення подано в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

№ з/п	Маса сорбента (AB+K), г	Вихідна концентрація в розчині до знесірчення			Після знесірчення			
		$[S^{2-}]_0$ моль/дм ³	$[HS^-]_0$ моль/дм ³	$[S_{\text{заг}}]_0$ моль/дм ³	залишкова концентрація в розчині моль/дм ³		C_p , моль/дм ³	Γ , моль/г
					$[S^{2-}]_3$	$[HS^-]_3$		
1	0,5	1,01	0,18	1,19	0,76	0,16	0,92	0,054
2	1	1,01	0,18	1,19	0,75	0,16	0,91	0,028
3	5	1,01	0,18	1,19	0,71	0,15	0,86	0,0066
4	10	1,01	0,18	1,19	0,69	0,15	0,84	0,0035
5	15	1,01	0,18	1,19	0,52	0,13	0,65	0,0036
6	20	1,01	0,18	1,19	0,14	0,08	0,22	0,0049
7	25	1,01	0,18	1,19	0,13	0,03	0,16	0,0042
8	30	1,01	0,18	1,19	0,08	0,02	0,10	0,0036
9	35	1,01	0,18	1,19	0,04	0,02	0,06	0,0032
10	40	1,01	0,18	1,19	0,03	0,01	0,04	0,0029
11	0,5	1,40	0,21	1,61	0,82	0,17	0,99	0,124
12	1	1,40	0,21	1,61	0,79	0,16	0,95	0,066
13	5	1,40	0,21	1,61	0,53	0,14	0,67	0,0188
14	10	1,40	0,21	1,61	0,24	0,10	0,34	0,0127

15	15	1,40	0,21	1,61	0,17	0,09	0,26	0,009
16	20	1,40	0,21	1,61	0,12	0,05	0,17	0,0072
17	25	1,40	0,21	1,61	0,06	0,03	0,09	0,0061
18	30	1,40	0,21	1,61	0,05	0,02	0,07	0,0052

Аналіз даних, наведених в табл. 3.4, підтверджує ефективне використання дослідженого сумішевого сорбенту (AB + K). Так, ступінь вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів регенованим сумішевим сорбентом (AB + K) з водного розчину (зразок 10, табл. 3.4) становить 96,6 %, а з водного розчину (зразок 18, табл. 3.4) – 95,7 %, що вказує на високу ефективність процесу та на можливість його практичного використання.

Отримані результати зі знесірчення водних розчинів наведені також на рис. 3.1, 3.2. Нами встановлена залежність ступеня вилучення E , % сірковмісних сполук з модельних розчинів різної концентрації (9 та 12 % мас.) від часу адсорбції при фіксованій масі сумішевого сорбенту (рис. 3.1.).

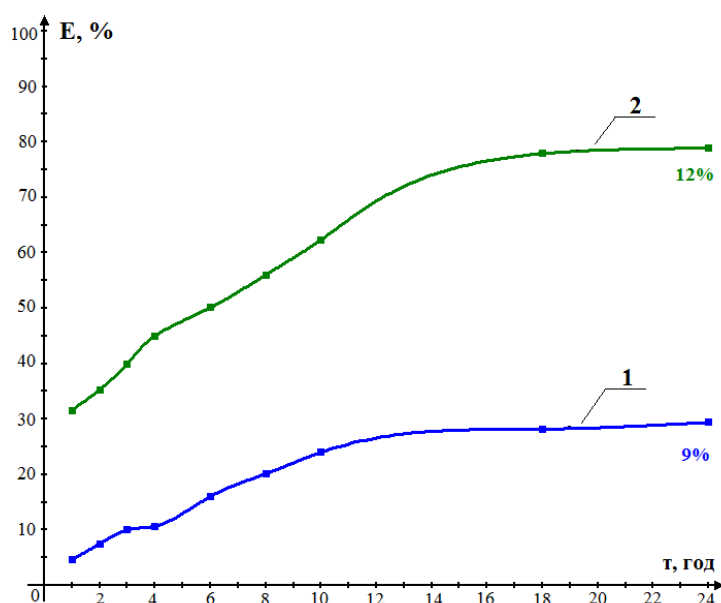


Рис. 3.1. Залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від часу адсорбції за їх вихідної концентрації $S_{\text{заг}}$, % мас: 1 – 9; 2 – 12. Умови проведення процесу: маса сорбенту 10 г; температура 25 °С.

Наведена графічна залежність має однаковий характер, але різну ефективність для розчинів різної концентрації сірковмісних сполук.

Так, для першого розчину (9 % мас.) зміна ступеню вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів (до 25 %) в основному відбувається за перші 11,5 год, тоді як за наступні 12,5 год вона складає лише 4,4 %. Тобто, на графіку 1 кут нахилу кривої першої ділянки адсорбції значно більший, ніж другої похилої ділянки. Очевидно, що такий характер зміни ступеня вилучення в часі можна пояснити явищами адсорбції/ десорбції сульфід- і гідросульфід-іонів, які проходять лише на поверхні сумішевих сорбентів (AB+K). Для другого розчину (12 % мас.) також спостерігали основну зміну ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів у перші 14,0 год процесу адсорбції. За наступні 10,0 год ступінь вилучення збільшився лише на 4,9 %. Однак, не зважаючи на подібний характер зміни ступенів вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів для 9 % та 12 % мас. розчинів, чисельна різниця між ними складає майже 50 %. На наш погляд, у випадку більш концентрованого розчину окрім адсорбції на поверхні сумішевих сорбентів (AB+K) має місце адсорбція, що пов'язана із внутрішньодифузійними процесами.

На рис. 3.2 наведена досліджена нами графічна залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів із водних модельних розчинів від маси використаного сумішевого сорбенту (AB+K).

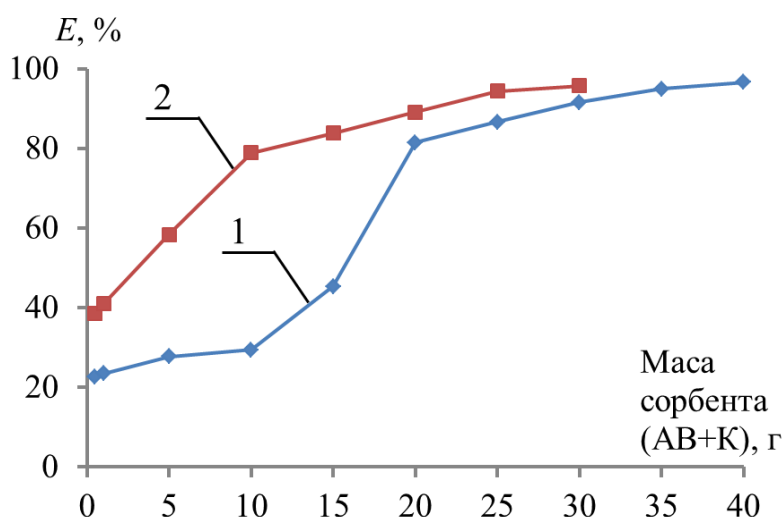


Рис. 3.2. Залежність ступеня вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів від маси сорбенту (AB+K) за їх вихідної концентрації $S_{\text{заг}}$, % мас: 1 – 9; 2 – 12. Умови проведення процесу: час адсорбції 24 год; температура 25 °С.

При цьому, при кількості сорбенту до 20 г/ 100 мл розчину, крива 1 (концентрація 9 %) та крива 2 (концентрація 12 %) дещо відрізняються, а далі плавно виходять на максимальні значення ступеню вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів.

Адсорбційні дослідження виконують методом побудови ізотерми адсорбції (графік залежності величини адсорбції від рівноважної концентрації).

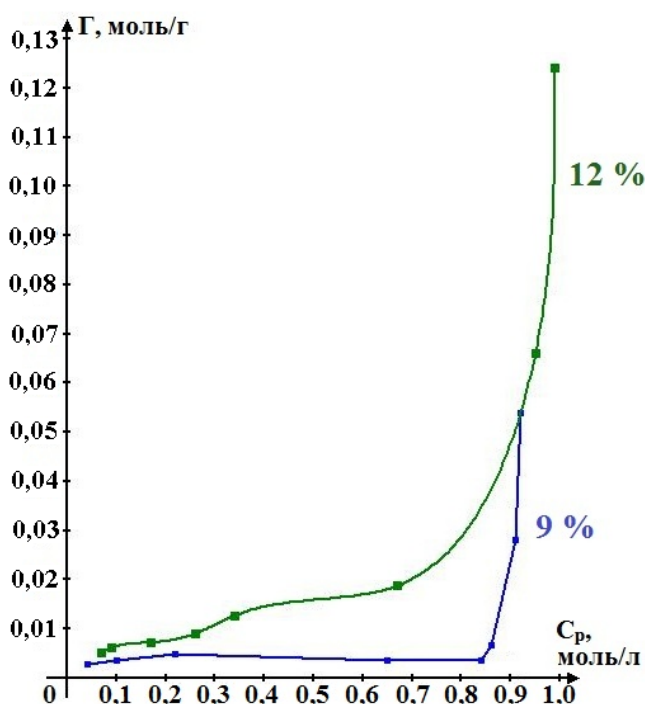


Рис. 3.3. Ізотерми адсорбції сульфід-іонів на сумішевому сорбенті (AB + K)

Умови проведення процесу: температура 25 °С, вихідна концентрація

$S_{\text{заг}}$, % мас: 1 –9; 2 –12 % мас.

Отримані ізотерми адсорбції для 9 % та 12 % розчинів Na_2S на сумішевому сорбенті наведені на рис. 3.3.

Опуклі ділянки ізотерм вказують на наявність у сорбентах мікропор, але, крім того, сорбенти мають ще й макропори. Ізотерми також описують сильну міжмолекулярну взаємодію в розчині [32].

Наведені дані дозволяють констатувати, що величина адсорбції на дослідженому сумішевому сорбенті (AB + K) суттєво залежить від вихідної

концентрації натрію сульфід у розчині. Так, ізотерми адсорбції мають однакову тенденцію до збільшення величини адсорбції лише на першій стадії до рівноважної концентрації сульфід-іонів $0,22 \text{ моль/дм}^3$. На другій стадії для 9 % розчину величина адсорбції до рівноважної концентрації сульфід-іонів $0,84 \text{ моль/дм}^3$ практично не змінюється і різко зростає в 11 разів при збільшенні 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 (AB + K), в той час як різке збільшення адсорбції на третій стадії, безумовно, пов'язане із внутрішньодифузійними процесами. Ізотерма адсорбції для 12 % розчину також має другу стадію, яка характеризується плавним, майже прямолінійним збільшенням адсорбції до рівноважної концентрації сульфід-іонів $0,4 \text{ моль/дм}^3$. Третя стадія адсорбції 12 % розчину графічно виражена вгнутою ділянкою ізотерми, яка відповідає внутрішньодифузійним процесам взаємодії $[S^{2-}] \rightleftharpoons AB + K$, що характерно для процесу адсорбції з використанням грубої (Бекогур 200) та тонкої (Бекогур 3500) марок кізельгуру та мікропористих марок активованого вугілля.

У випадку адсорбції сульфід-іонів на поверхні регенерованого сорбенту має місце іонообмінна адсорбція. При досягненні рівноваги, адсорбція продовжує зростати, що можна пояснити осадженням.

3.3.2. Залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від стадії вилучення

Провели вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів в три послідовні стадії. Для цього сорбент масою 10 г поміщали в колбу місткістю 250 мл і заливали 100 см^3 модельного розчину натрій сульфід з концентрацією 12%. Суміш перемішували протягом 45-60 хв при температурі $20-25^\circ\text{C}$, сорбент відфільтровували через одну добу. Визначали концентрацію сульфід- і гідросульфід-іонів. Одержаний фільтрат I заливали в колбу з 10 г нового сорбенту. Суміш перемішували протягом 45-60 хв при температурі $20-25^\circ\text{C}$,

відфільтровували сорбент. Визначали концентрацію сульфід- і гідросульфід-іонів. Одержаний фільтрат II заливали в колбу з 10 г нового сорбенту. Суміш перемішували протягом 45-60 хв при температурі 20-25°C, відфільтровували сорбент. В одержаному фільтраті III визначали концентрацію сульфід- і гідросульфід-іонів. Спостерігали зміни концентрації сульфід- і гідросульфід-іонів у розчині.

Визначили залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від стадії вилучення(табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від стадії вилучення

№ стадії	Ступінь вилучення, %
I стадія	78,9
II стадія	86,4
III стадія	92,6

Отримані результати знесірчення досліджених модельних розчинів вказують на перспективність і технологічність використання адсорбційного методу очищення стічних вод від сульфід- і гідросульфід-іонів з використанням регенерованих сумішевих сорбентів. Встановлена висока ефективність адсорбційного вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів із водних розчинів, а також досліджена залежність ступеня їх вилучення від концентрації, часу адсорбції та маси сорбенту.

ВИСНОВКИ

Проблема збереження та раціонального використання водних ресурсів досі залишається актуальною [44]. Промислові підприємства використовують значні об'єми прісної води. Нафтопереробна галузь України є значним споживачем води і відповідно значним джерелом скидів стічних вод у природні водойми. Як відомо з літературних джерел, у нафтопереробній галузі середній питомий показник водоспоживання становить $0,3 \text{ м}^3/\text{т}$, а водовідведення на очисні споруди $0,32 \text{ м}^3/\text{т}$, або $0,28 \text{ м}^3/\text{т}$ скидів безпосередньо до водоймищ [45]. Тому проблема раціоналізації водного господарства НПЗ і очистки стічних вод має дуже велике значення [46-50].

Крім того, актуальною є проблема утилізації відходів сорбентів харчової промисловості.

На основі аналізу методів знесірчення можна зробити такі висновки:

1. Шкідливі речовини, які містять в складі сульфід- і гідросульфід-іони, забруднюють природні води, завдають великої шкоди природі і економіці. Вони порушують екологію водоймищ, скорочують їх біологічні ресурси.

2. При очищенні газів піролізу від сірководню і діоксиду вуглецю в виробництві нижчих олефінів, при лужній обробці зріджених газів, бензинових і газових фракцій в процесах нафтопереробки утворюються сульфідно-лужні розчини.

3. Склад і кількість сульфідно-лужних розчинів залежать від виду і якості лужного продукту. Найбільш концентровані утворюються при лужному очищенні від сполук Сульфуру легких вуглеводневих фракцій, з установок вторинної переробки нафти, що працюють на сульфідній сировині.

4. У сучасній літературі описуються кілька методів знесірчення нафтової сировини, що використовуються для видалення органічних сполук сірки (ОСС) з рідких палив: демеркаптанізація, десульфуризація, гідроочищення, екстракційні і адсорбційні методи, окислювальне знесірчення.

5. Запропонований в роботі метод позитивно відрізняється від відомих методів очищення стоків, що містять сульфід- і гідросульфід-іони.

Адсорбційне очищення із застосуванням регенованого сумішевого сорбенту харчової промисловості є найефективнішим розв'язанням проблеми запобігання забрудненню водоймищ стоком, що містить сульфід- і гідросульфід-іони. Так, ступінь вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів регенованим сумішевим сорбентом з досліджених водних розчинів становить 95,7 % – 96,6 %, що вказує на високу ефективність процесу та на можливість його практичного використання.

6. Очищені таким методом стічні води можуть бути повторно використані в системах технічного водопостачання промислових підприємств. Таке рішення часто буває економічно і екологічно вигіднішим, оскільки скорочується споживання природної води, а також потрібне менш глибоке його очищення порівняно з варіантом скидання у водоймище.

7. Відпрацьований сорбент після процесу знесірчення може бути використаний, зокрема, для отримання корисних нетоксичних продуктів різного призначення [51, 52]. Згідно до принципів «зеленої хімії» [53], відходи виробництва або побічна промислова сировина повинні підлягати хімічній переробці, а не спалюванню та зберіганню на спеціальних полігонах. Регенований сорбент, або модифікований регенований сорбент може повторно бути використаний для очищення промислових стічних вод, наприклад, промивних вод гальванічного виробництва від іонів купруму(II).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бойченко С. В., Новікова В. Ф., Турчак В. М., Медведєва Т. В. Екологічні аспекти визначення вмісту сірки в нафтопродуктах. *Вісник НАУ*. 2010. №1. С. 219 – 222.
2. Білинський Й.Й., Городецька О.С., Кротевич В.В. Огляд методів визначення вмісту сірки в нафтопродуктах. *Наукові праці ВНТУ*. 2014. № 3. С. 1 – 7.
3. Худоярова О.С., Гордієнко О.А., Тітов Т.С., Ранський А.П., Крикливий Р.Д. Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевими сорбентами. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2020. № 1 (148). С. 13–22.
4. Тимочко Т. Українські запаси прісної води чи не найбідніші в Європі. <http://jkg-portal.com.ua/ua/publication/one/ukransk-zapasi-prsno-vodi-chi-ne-najbdnsh-v-vrop15734>.
5. Курта С.А. Основи нафтохімії: навчальний посібник / Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. Івано-Франківськ, 2020, 193 с.
6. Нестеровський В.А., Богатиренко В. А. Геохімія нафти і газу: навч. посіб. К. : ВПЦ «Київський університет», 2020. 176 с.
7. Склабінський В.І., Ляпощенко О.О., Артюхов А.Є. Технологічні основи нафто- та газопереробки: навчальний посібник. Суми: Сумський державний університет, 2011. 186 с.
8. Чеглатонєва О.Д. Процес поєданого окисного знесірчення нафтопродуктів. *Сучасні інформаційні технології та телекомунікаційні мережі*: матеріали 52 наукової конференції молодих дослідників ОНПУ-магістрантів, Одеса: ОНПУ. Вип. 52. 2017.
9. Швед М.П., Степанюк А.Р., Швед Д.М. Інноваційні технології глибокої переробки органічних матеріалів: конспект лекцій: навч. посіб. для студ. спеціальності 133 Галузеве машинобудування, спеціалізації «Інжиніринг та

- комп'ютерно-інтегровані технології проектування інноваційного галузевого обладнання». КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 221 с.
10. Степанюк А.Р. Процеси перенесення в обладнанні хімічних виробництв: навч. посіб. для студ., які навчаються за освітньо-науковою програмою магістерської підготовки, спеціальності 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізації «Інжиніринг, обладнання та технології хімічних та нафтопереробних виробництв». КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 45 с.
 11. Yosuke S., Kazuomi S., Ki-Hyouk C. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil. *Fuel*. 2005. 84. P.903–910.
 12. Khudoyarova Olga, Gordienko Olga, Sydoruk Tetiana, Titov Taras, Prokopchuk Serhii. Adsorptive desulfurization of sewage of industrial. *Environmental problems*. 2020. № 2. 102–106.
 13. Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення. Наказ Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. 01.12.2017. № 316.
 14. Курта С.А. Хімічний склад нафти. Фізичні властивості нафти та нафтопродуктів (з курсу "Нафтохімія і вуглехімія"). ПНУ. Івано-Франківськ., 2009. 8 с.
 15. Шапоров В.П., Пляцук Л.Д., Моїсєєв В.Ф., Пітак І.В., Манойло Є.В., Васильєв М.І., Кузнєцов П.В. Спеціальне обладнання та процеси органічної хімії: підручник. Харків, 2013. 272 с.
 16. Василькевич О.І, Кощій І.В. Хімічні технології органічних речовин: навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра спеціальності 161 хімічні технології синтезу та фізико-хімічні властивості органічних матеріалів. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 165 с.

17. Братичак М.М. Основи промислової нафтохімії. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. 604 с.
18. А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, та О. В. Полонець. Утилізація лужно-сульфідних розчинів промислових виробництв. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2012. № 1. С. 30–33.
19. Ранський А.П., Звездецька Н.С., Полонець О.В., Тітов Т.С., Євсєєва М.В. *Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі купруму та цинку промивних вод гальванічних виробництв*. Патент України 71743. Опубл. 25.07.2012. Бюл. № 14.
20. Мальований М.С., Ріпак Н.С. Утилізація розчинів сульфідів натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві полісульфідів натрію. *Вісник КНУ імені Михайла Остроградського*, т. 65, № 6, Частина 1, 2010, С. 174–176.
21. Бойко І.В., Никитченко В.С., Шукайло Б.М. Спосіб знешкодження сульфідно-лужних стоків. Патент України № 68015. Заявка 29.08.2011. Опубліковано 12.03.2012. Білетень № 5.
22. Худоярова О.С., Церклевич Д.Р. Визначення сульфід- і гідросульфід-іонів в промисловій стічній воді. *Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць V Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції ВДПУ*. Випуск 5. Вінниця: ТОВ «Твори», 2019. С.69–71.
23. Яцишин А. В., . Попов О.О., Артемчук В.О. Методи вимірювання параметрів навколишнього природного середовища. *Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ»*. *Механіко-технологічні системи та комплекси*. Харків: НТУ «ХПІ». 2014. № 40 (1083). С. 130–137.
24. Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л., Федорова Н.Г., Шевченко Ю.І. Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів: навчальний посібник. Д.: УДХТУ, 2003. 152 с.

25. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: підручник. Київ: Либідь, 1996. 304 с.
26. Худоярова О.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз: навчальний посібник для студентів педагогічних закладів вищої освіти, які навчаються за спеціальністю 102 Хімія, 014.06 Середня освіта (Хімія), 014.05 Середня освіта (Біологія), 091 Біологія, 014.15 Середня освіта (Природничі науки) / О.С. Худоярова. Вінниця: ВДПУ, 2022. 124 с.
27. Верста О.М. Підготовка і підбір матеріалів до видачі конспекту лекцій з аналітичної хімії навколишнього середовища. Івано-Франківськ: ПНУ, 2011. 50 с.
28. Nadkarni K. Determining Trace Amountsof Sulfurin Petroleum Products. *WorldRefining*. June. 2000. P. 18 – 23.
29. Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Носачова Ю.В. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Фізикохімічні основи процесів очищення води. Частина 2. Фізико-хімічні методи очищення води» для студентів напряму підготовки 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». К.: НТУУ «КПІ», 2012. 74 с.
30. Сорокіна К. Б. Теоретичні основи технології очистки води : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти всіх форм навчання за спеціальністю 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології). Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. 126 с.
31. Долина Л.Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод. Учебное пособие по проектированию локальных станций очистки производственных сточных вод (часть 4). Днепропетровск: ДГТУЖТ, 2000. 84 с.
32. Іваненко І. М., Донцова Т.А., Феденко Ю.М. Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі: підручник для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології

- неорганічних речовин та водоочищення». Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 233 с.
33. Russ W., Mortel H., Meyer-Pittroff R., Babeck A. Kieselguhr sludge from the deep bed filtration of beverages as a source for silicon in the production of calcium silicate bricks. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. P. 2547–2559.
 34. Tsai W.T., Hsien K.J., Yang J.M. Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application for removal of dye from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 275. P. 428–433.
 35. Tsai W.T., Hsu H.C., Su T.Y., Lin K.Y., Lin C.M. Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste. *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 154. P. 73–78.
 36. Montoya A., Mondragon F., Truong T. Adsorption on carbonaceous surfaces: Cost-effective computational strategies for quantum chemistry studies of aromatic systems. *Carbon.* 2002. 40, № 11. P.1863–1872. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00035-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00035-0).
 37. Ansari R. and Mosayebzadeh Z. Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole. *J. Iran. Chem. Soc.* 2010. 7. 339–350.
 38. Nadeem, M., A. Mahmood, S.A. Shahid, S.S. Shah, A.M. Khalid and G. McKay Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *J. Hazard. Mat.*, 2006. B138. P. 604-611.
 39. Kulkarni, S.J., Dhokpande S. R. and Kware J.P Studies on flyash as an adsorbent for removal of various pollutants from wastewater. *International Journal of Engineering research & Technology.* 2013. 2 (5). P. 1190-1195.
 40. Худоярова О.С. Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів: дис.... к.т.н.: 05.17.21. / Вінниця, ВДПУ. 2021. 170 с.
 41. Lu S., Gibb S.W. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. P. 1509–1517.

42. Khudoyarova O., Gordienko O., Blazhko A., Sydoruk T., Ranskiy A. Desulfurization of industrial water-alkaline solutions and receiving new plastic oils. *Journal of Ecological Engineering*. No 6. 2020. P. 61–66.
43. Ranskiy, A. P., Khudoyarova, O. S., Gordienko, O. A., Titov, T. S., Kryklyvyy, R. D. Regeneration of Sorbents Mixture after the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks. *J. Water Chem. Technol.*, 5, 2019. P. 318–321.
44. Водні ресурси. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2021 році. <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/01/Natsdopovid-2021-n.pdf>
45. Вдовенко С.В., Вдовенко А.В. Характеристика стічних вод технологічних установок вторинного перероблення нафти. *Екологічні науки*. № 1(24), Т.2. 2019. С. 59-64. DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-1-24-2-13>
46. Худоярова О.С., Гордієнко О. А., Блажко А. В., Панченко Т. І., Ранський А. П. Десульфуризація промислових водно-лужних розчинів та отримання нових пластичних масил. *Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг: матеріали 3-ї міжнародної науково-практичної конференції*. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2019. С.318-319.
47. Худоярова О.С. Комплексний підхід в технології очищення промислових стоків різних виробництв. *Сучасні тенденції розвитку науки та освіти в умовах євроінтеграції: збірник тез конференції і статей Міжнародна науково-практична конференція, 29-30 березня 2022 року, м. Вінниця, Україна*. ВКІ, Wyższa Szkoła Ekonomii i Prawa im prof. Edwarda Lipińskiego. С. 53-55.
48. Khudoyarova O. S., Ranskiy A. P., Gordienko O. A. Technology of complex sorption treatment of industrial wastewater from sulphide and copper(II)-ione. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. Vol. 30, № 2. 2021, P. 18–26. <https://doi.org/10.20535/2218-930022021237814>

49. Khudoyarova O., Ranskiy A., Gordienko et al. Integration of technological cycles of industrial waste processing. *Journal of Ecological Engineering*. 2021, Vol.22 (6), P. 209–214. <https://doi.org/10.12911/22998993/137821>
50. Худоярова О.С., Бичек К.Ю. Адсорбційне вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів. *Світ наукових досліджень: збірник наукових публікацій міжнародної інтернет-конференції 24-25 січня 2024 р., ГО «Наукова спільнота» та Wyższej Szkoły Społeczno-Gospodarcza w Przeworsku (м. Переворськ, Польща). Випуск 26. 2024. С. 303-305.*
51. Коріненко Б.В., Худоярова О.С., Гура К.Ю., Ранський А.П. Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2021. № 4. С. 7-19. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>
52. Худоярова О.С., Кожухівська С.А., Блажко О.В. Дослідження процесів адсорбції купрум(II)–іонів модифікованими і немодифікованими сорбентами. *Світ наукових досліджень: збірник наукових праць Міжнародної мультидисциплінарної наукової інтернет-конференції. Випуск 17, 16-17 березня 2023 р., ГО «Наукова спільнота» та Wyższej Szkoły Społeczno-Gospodarcza w Przeworsku (м. Переворськ, Польща). 2023. С. 250-251. <http://www.economy-confer.com.ua/full-article/4351/>*
53. Ф.А. Тихомірова. Зелена хімія: нова хімічна філософія. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2015. 2. С. 93–100. doi:10.18524/2304-0947.2015.2(54).50636.

Схема вилучення S^{2-} і HS^- із сульфідно-лужних розчинів