



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1395589**

A1

(50) 4 C 02 F 1/74, B 01 J 20/12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4069125/31-26

(22) 20.05.86

(46) 15.05.88. Бюл. № 18

(71) Институт коллоидной химии и химии
воды им. А. В. Думанского

(72) Н. В. Гороховатская, Г. А. Захалыко,
В. М. Руденко, З. Г. Иванова,

В. В. Гончарук и Ю. И. Тарасевич

(53) 663.632(088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 277632, кл. C 02 F 1/72, 1969.

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СУЛЬ-
ФИД- И ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНОВ

(57) Изобретение относится к области об-
работки воды, может быть использовано при
очистке природных, бытовых и промышлен-
ных сточных вод, содержащих сульфид- и
гидросульфид-ионы, и позволяет повысить
скорость процесса при обеспечении высокой
степени очистки. Очистку осуществляют
в присутствии катализатора, в качестве ко-
торого используют подверженные термооб-

работке отработанные в процессе очистки
нефтепродуктов палыгорскитовые глины со
степенью обгара 15—40% и содержанием
активного углерода на своей поверхности
8—12 мас.%. Термообработку осуществляют
при температуре 450—550°C без доступа воз-
духа. Оптимальным массовым соотношением
 $\text{HS}^- + \text{S}^{2-}$ и катализатора является 1:
(8—12). Величина удельной поверхности
науглероженного палыгорскита составляет
110 м²/г (по воде) и 60 м²/г (по гек-
сану). При очистке сточных вод целлюлоз-
но-бумажной промышленности, содержащих
320 мг/м HS^- и S^{2-} -ионов (в пересчете
на серу), при pH > 8 и соотношении
($\text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) и катализатора 1:10 время пол-
ного окисления составляет 10 мин при ско-
рости процесса окисления 4,2 мл O₂/мин.
Использование катализатора позволяет по-
высить скорость процесса окисления в 3 раза.
Расход катализатора с учетом возмож-
ности его многократного использования сни-
жается в 5 раз. 1 з. п. ф-лы, 5 табл.

(19) **SU** (11) **1395589** **A1**

РДФ-И

Изобретение относится к обработке воды и может быть использовано при очистке природных, бытовых и промышленных сточных вод, содержащих сульфид- и гидросульфид-ионы, в процессах каталитического окисления.

Цель изобретения — повышение скорости процесса при сохранении высокой степени очистки.

В качестве катализатора в процессах окисления используют подверженные термообработке отработанные в процессе очистки нефтепродуктов палыгорскитовые глины со степенью обгара 15—40% и содержанием активного углерода на своей поверхности 8—12 мас. %.

Термообработку осуществляют при 450—550°C без доступа воздуха. Величина удельной поверхности науглероженного палыгорскита составляет 110 м²/г (по воде) и 60 м²/г (по гексану).

Режим термообработки обеспечивает поверхность 10 мас. %, активного углерода на поверхности 8—12 мас. %.

При термообработке ниже 450°C содержание кокса на поверхности может составлять 12,9% при степени обгара 8%. Однако, эта температура недостаточна для получения активного углерода на поверхности, о чем свидетельствует резкое падение скорости окисления HS⁻, S²⁻ ионов.

Температура термообработки выше 550°C приводит к большему обгару коксового слоя (70%) и уменьшению содержания активного углерода ниже 8%, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости окисления.

В табл. 1 представлены характеристики получаемого катализатора в зависимости от условий термообработки отработанных в процессе очистки нефтепродуктов палыгорскитовых клн. Навеска катализатора составляет 3 г, концентрация HS⁻ и S²⁻-ионов равна 320 мг/л.

Способ осуществляют следующим образом.

В термостатированный реактор типа «утка», закрепленный на качалке, и соединенный с термостатированной газовой бюреткой, помещают навеску катализатора и заливают окисляемый раствор сульфида натрия определенной концентрации при pH 6—14.

Заполненный катализатором и рабочим раствором реактор промывают и заполняют воздухом. Скорость реакции окисления определяют по количеству поглощенного кислорода ($\pm 0,1$ мл) в единицу времени.

Концентрацию ионов HS⁻ и S²⁻ в исходном растворе и продуктов реакции окисления определяют иодометрическим и ферроцианидным методами.

Пример 1 3 г науглероженного палыгорскита, полученного из отработанного в процессе очистки нефтепродуктов палыгорс-

кита путем термической обработки при $t^{\circ} = 500^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч, с обгаром коксового слоя 30% и содержащего на поверхности 10 мас. % активного углерода, загружают в термостатированный реактор, куда помещают 100 мл природной подземной воды, содержащей растворенный сульфид в пересчете на серу в количестве 320 мг/л при pH 7. Реактор заполняют воздухом.

Время полного окисления до элементарной серы, которую удаляют фильтрованием, составляет 10 мин. Скорость окисления 2 мл O₂/мин.

В табл. 2 представлены характеристики процесса окисления сульфид- и гидросульфид-ионов при очистке природных вод при pH 6—8 и $t = 20^{\circ}\text{C}$ в зависимости от вида катализатора. Масса катализатора 3 г. Соотношение (HS⁻ + S²⁻): кат. = 1:10.

В условиях примера 1 исследуют возможность многократного использования предложенного и известных катализаторов. Результаты исследования представлены в табл. 3. Использование предложенного катализатора в двенадцати циклах загрузки снижает скорость процесса окисления на 40%, в то время как для наиболее активного из известных катализаторов — процесса окисления — угля АГ—3 — эта величина составляет 87%.

Пример 2 В условиях примера 1 исследуют эффективность процесса очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, содержащих HS и S²⁻ — ионы в количестве 320 мг/л (в пересчете на серу). Время полного окисления до тиосульфата и сульфита составляет 10 мин. Скорость процесса окисления 4,2 мл O₂/мин.

В табл. 4 представлены результаты процесса очистки сточных вод целлюлозно-бумажного комбината с использованием различных катализаторов. Количество загрязнений 320 мг/л (S), pH > 8 (HS⁻ + S²⁻): кат. = 1:10.

В табл. 5 представлены данные по влиянию на скорость и длительность процесса окисления массового соотношения (HS⁻ + S²⁻): кат. при различных pH раствора.

Использование предложенного катализатора позволяет повысить скорость процесса окисления в 3 раза при обеспечении высокой степени очистки. При этом, расход катализатора с учетом возможности его многократного использования снижается в 5 раз.

Формула изобретения

Способ очистки воды от сульфид- и гидросульфид-ионов, включающий окисление кислородом воздуха в присутствии углеродсодержащего катализатора, отличающийся тем, что, с целью повышения скорости процесса при сохранении высокой степени очистки, в качестве катализатора используют подвергнутые термообработке

палыгорскитовые глины, отработанные в процессе очистки нефтепродуктов, со степенью обгара 15—40% и содержанием активного углерода на своей поверхности 8—12 мас. %.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализатор используют при соотношении 8:12.1 к сульфид- и гидросульфид-ионам.

Т а б л и ц а 1

Температура термообработки, °С	Обгар коксового слоя, %	Содержание активного углерода, мас. %	Скорость и время полного окисления при соотношении $(HS^- + S^{2-}) : \text{кат} = 1:10$			
			мл O_2 мин	мин	мл O_2 мин	мин
400	8	12,9	0,10	110	0,13	400
450	15	12,0	1,60	14	3,5	15
500	30	10,0	2,0	10	4,2	10
550	40	8,0	1,80	12	3,8	13
600	70	4,2	0,28	55	0,30	140

Т а б л и ц а 2

Катализатор	Науглероженный палыгорскит	Природный палыгорскит	Метаканолит Ni-форма	КАД-иодный	АГ-3	Графит (известный способ)
Скорость окисления, мл O_2 / мин	2,00	0,30	0,78	0,88	1,00	
Время полного окисления, мин	10	50	30	25	20	30-60

Т а б л и ц а 3

Катализатор	W_1 , мл O_2 / мин	W_2 , мл O_2 / мин	Уменьшение скорости окисления, %	W_3 , мл O_2 / мин	Уменьшение скорости окисления, %	W_4 , мл O_2 / мин	W_5 , мл O_2 / мин	Уменьшение скорости окисления, %	W_6 , мл O_2 / мин	Уменьшение скорости окисления, %	W_7 , мл O_2 / мин	Уменьшение скорости окисления, %
Науглероженный палыгорскит	200	1,80	10	1,44	28	1,30	1,20	40	0,4	80	0,2	90
Природный палыгорскит	0,30	0,20	-	0,24	20	-	0,10	67	-	-	-	-
КАД-иодный	0,88	0,63	28	0,52	41	-	0,15	83	-	-	-	-
АГ-3	1,00	0,70	30	0,48	52	-	0,13	87	-	-	-	-
Метаканолит Ni-форма	0,78	0,52	33	0,40	49	-	0,12	85	-	-	-	-

Т а б л и ц а 4

Катализатор	Скорость окисления, мл O_2 /мин	Время полного окисления, мин
Науглероженный палыгорскит	4,20	10
Природный палыгорскит	0,35	150
КАД-иодный	1,10	45
АГ-3	1,25	30
Метакаолинит (Ni-форма)	1,57	25
Графит (известный)		30-60

Т а б л и ц а 5

Массовое соотношение $(HS^- + S^{2-})$: кат.	Скорость окисления, мл O_2 /мин		Время окисления, мин	
	pH 6-8	pH >8	pH 6-8	pH 8
1:6	1,5	3,0	20	20
1:8	1,9	4,0	11	11
1:10	2,0	4,2	10	10
1:12	2,0	4,2	10	10
1:14	2,0	4,2	10	10

Редактор И. Сегляник
Заказ 1964/22

Составитель А. Стадник
Техред И. Верес
Тираж 854

Корректор Л. Патай
Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Производственно полиграфическое предприятие г. Ужгород, ул. Проектная, 4