



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60148 (13) A

(51) 7 C02F1/66

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ СІРЧАНО-ЛУЖНИХ СТИЧНИХ ВОД І УСТАНОВКА ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ

1

2

(21) 2003021236

(22) 11 02 2003

(24) 15 09 2003

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р.

(72) Шукайло Борис Миколайович, Заволокін Василь Іванович, Івонін Михайло Володимирович, Іванов Олександр Вікторович, Бойко Іван Васильович

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ НАУКОВО-ВИРОБНИЧА ФІРМА "МІОР"

(57) 1 Спосіб переробки сірчано-лужних стічних вод, який включає нейтралізацію стічних вод кислотою з виділенням і відгоном інертним газом легколетких сірковмісних та інших сполук, який відрізняється тим, що як кислоту використовують сірчану кислоту або її водний розчин і нейтралізацію здійснюють в два ступені при температурі не більше 70°C, одержані після нейтралізації стічні води піддають екстракції органічним розчинником з виділенням водного шару, який містить сульфат натрію, і органічного шару, який містить нафтенові кислоти, водний шар, що містить сульфат натрію, нейтралізують лугом, а потім сушать з отриманням кристалічного сульфату натрію, органічний шар, що містить нафтенові кислоти, піддають реекстракції лугом з виділенням водного шару, який містить нафтенати натрію, і органічного шару, який повертають на стадію екстракції, а водний шар, який містить нафтенати натрію, рециркулюють на стадію реекстракції з відводом нафтенатів натрію із циклу рециркуляції

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що перший ступінь нейтралізації здійснюють при рН 4,5-5,5, другий ступінь нейтралізації здійснюють при рН не більше 2,5, а як інертний газ використовують азот

3 Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що як органічний розчинник використовують гас

4 Спосіб за пп. 1, 2, 3, який відрізняється тим, що нафтенати натрію виводять з циклу рециркуляції при досягненні концентрації вільного луку в них не більше 0,5 % мас

5 Спосіб за пп. 1, 2, 3, 4, який відрізняється тим, що виділені в процесі нейтралізації легколеткі сірковмісні і інші сполуки направляють на каталітичне очищення від сірчаних сполук

6 Установа для переробки сірчано-лужних стічних вод, яка включає послідовно з'єднані між собою два реактори і екстрактор, два збірники, три насоси, яка відрізняється тим, що вона додатково включає нейтралізатор, сушарку і реекстрактор, причому вхід нейтралізатора з'єднаний з виходом куба екстрактора, а його вихід через насос з'єднаний з сушаркою, вхід реекстрактора з'єднаний з виходом із верхньої частини екстрактора, вихід із верхньої частини реекстрактора через збірник і насос з'єднаний з другим входом екстрактора, а вихід з нижньої частини реекстрактора через другий збірник і насос з'єднаний з верхньою частиною реекстрактора з можливістю відведення готового розчину

Запропонований винахід відноситься до хімічної галузі, зокрема до переробки в цільові продукти сірчано-лужних стічних вод нафтопереробних підприємств, які використовують очищення стічних вод лугом

Сірчано-лужні стічні води є найбільш брудними стоками, тому що містять в своєму складі феноли, нейтральні вуглеводні, нафтенати натрію та сполуки сірки у вигляді сульфідів, сульфатів, сульфатів, меркаптідів. Концентрація фенолів в середньому перевищує 6г/л, сульфідів до 30г/л, ХПК

- більше 100г/л, БХКп = 80 - 90г/л

Для обеззаражування сірчано-лужних стічних вод використовують методи окислювання, карбонізації, відпарювання та інші [1]. Але велика кількість сірчаних сполук, які відносяться до категорії найбільш токсичних компонентів промислових стоків, ускладнює використання традиційних методів очищення, викликає необхідність додаткового біологічного окислювання стічних вод на біоочисних спорудах. Використання біологічного окислювання ускладнюється надзвичайною токсичністю сульфідів

(13) A

(11) 60148

(19) UA

дів по відношенню до мікрофлори очисних споруд і, як наслідок, необхідністю значного розбавлення очищених стічних вод

Відомі способи очищення сірчано-лугових стічних вод [1] не забезпечують безстічної переробки стічних вод з можливістю виділення та утилізації цінних компонентів стічних вод

Відомий спосіб радіаційного очищення з можливістю утилізації цінних компонентів сірчано-лугових стічних вод [2], які утворюються при промиванні етиленпропиленової фракції лугом на підприєємствах, що виробляють поліетилен і волокно нитрон. Спосіб заключається у випарюванні стоків на 80% та обробці утвореного конденсату гама випромінюванням з одночасною аерацією. Кубовий залишок після випарювання містить 55г/л сульфід натрію, 105г/л карбонатів і 170г/л лугу, не має запаху і є важкою рідиною, яка кристалізується при відстоюванні. На думку авторів цей залишок може бути використаний у цепюлозно-паперовій промисловості

Спосіб потребує великих витрат енергії для випарювання, а отриманий цільовий продукт є складним

Відомий спосіб безстічної переробки натрієвих солей дікарбонових кислот виробництва органічних продуктів з отриманням як цільового продукту - плаву соди [3]. Але використання цього способу для сірчано-лугових стічних вод приведе до отримання складної суміші солей, які важко розділити. Спосіб також потребує введення додаткової стадії очищення від пилу

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб переробки сірчано-лугових стічних вод, включаючий нейтралізацію стічних вод кислотою з виділенням і відгоном інертним газом легколетких сірковмісних та інших сполук. Нейтралізацію стічних вод здійснюють соляною кислотою при рН не більше 4,5. Виділення легколетких сірковмісних і інших сполук здійснюють відгонкою спочатку повітрям, а потім інертним газом - азотом. Одночасно з десорбцією легколетких сірковмісних сполук протікають, окислювально-відновлювальні процеси з утворенням сірки. Із очищених стічних вод елементну сірку виділяють відстоюванням і фільтруванням, а очищені стічні води направляють на біологічне очищення [4]

Недоліком відомого способу є те, що він не забезпечує безстічної переробки сірчано-лугових стічних вод в цільові продукти, придатні для реалізації, а очищена стічна вода потребує додаткового біологічного очищення

Це пояснюється складністю процесу нейтралізації, який характеризується активним газовиділенням і піноутворенням в умовах сильного ступеню окислення киснем при рН не більше 4,5, що приводить до інтенсивного виділення сірки і отримання складної суміші продуктів окислення, що ускладнює виділення з цієї суміші цільових продуктів, обумовлює недостатньо повне очищення стічних вод від сульфідів і, як наслідок, викликає необхідність додаткової стадії біологічного очищення стічних вод після виділення сірки

Відомий спосіб також не забезпечує очищення стічних вод від нафтенатів натрію. В результаті нейтралізації нафтенати натрію переходять у не-

розчинні в воді нафтенові кислоти, забруднюють очищену воду та надають їй неприємний запах

В основу запропонованого винаходу поставлена задача удосконалення відомого способу переробки сірчано-лугових стічних вод, в якому шляхом зміни умов стадії нейтралізації стічних вод і введення додаткових стадій процесу, самих по собі відомих в техніці, забезпечується можливість створення безстічної переробки сірчано-лугових стічних вод в цільові продукти, здатні до реалізації

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі переробки сірчано-лугових стічних вод який включає нейтралізацію стічних вод кислотою з виділенням і відгоном інертним газом легколетких сірковмісних та інших сполук, згідно з запропонованим способом, як кислоту використовують сірчану кислоту або її водний розчин і нейтралізацію здійснюють в два ступеня при температурі не більше 70°C, одержані після нейтралізації стічні води піддають екстракції органічним розчинником з виділенням водного шару, який містить сульфат натрію, і органічного шару, який містить нафтенові кислоти, водний шар, що містить сульфат натрію, нейтралізують лугом а потім сушать з отриманням кристалічного сульфату натрію, органічний шар, що містить нафтенові кислоти, піддають реекстракції лугом з виділенням водного шару, який містить нафтенати натрію, і органічного шару, який повертають на стадію екстракції, а водний шар, який містить нафтенати натрію, рециркулюють на стадію реекстракції з відводом нафтенатів натрію із циклу рециркуляції

Поставлена задача вирішується тим, що перший ступінь нейтралізації здійснюють при рН 4,5-5,5, другий ступінь нейтралізації здійснюють при рН не більше 2,5, а як інертний газ використовують азот

Поставлена задача вирішується тим, що як органічний розчинник використовують гас

Поставлена задача вирішується також тим, що нафтенати натрію виводять з циклу рециркуляції при досягненні концентрації вільного луку в них не більше 0,5%мас

Поставлена задача вирішується також тим, що виділені в процесі нейтралізації легко леткі сірковмісні і інші сполуки направляють на каталітичне очищення від сірчанних сполук

Запропоновані заявником умови стадії нейтралізації процесу переробки сірчано-лугових стічних вод забезпечують можливість здійснення стадії нейтралізації в більш "м'яких" умовах інертного газу поступово і послідовно спочатку при більш високому рН, стримуючому глибоке окислювання сірковмісних сполук до елементної сірки, активний розклад, нейтралізацію сульфідів, меркаптідів і нафтенатів натрію з утворенням легколетких кислот, кислих продуктів, нижчих меркаптанів і нерозчинних у воді нафтенових кислот, а потім при більш низькому рН, забезпечуючому практично повний розклад і перехід сульфідів і меркаптідів у легколеткі сполуки а нафтенати натрію в нерозчинні у воді нафтенові кислоти з одночасною віддувкою інертним газом легколетких сірковмісних сполук H_2S , RSH і інших легколетких сполук (CO_2), що обумовлює практично повне виділення сульфідів

дів, меркаптидів із стічних вод з можливістю наступного виділення із стічних вод цільових продуктів, здібних до реалізації

В порівнянні з відомим способом-прототипом, запропонований спосіб переробки сірчано-лугових стічних вод забезпечує наступні переваги

- можливість переробки сірчано-лугових стічних вод, додатково забруднених нафтенатами нагрію,

- можливість виділення цінних компонентів сірчано-лугових стічних вод нафтоперероблюючих виробництв у вигляді готових продуктів - кристалічного сульфату нагрію та рідких нафтенатів натрію - технічного мила, здатних для використання,

- виключення викиду на очисні споруди стічних вод, забруднених токсичними сульфідами, що значно полегшить роботу заводських біологічних споруд і дасть змогу запобігти забрудненню водоемів екологічно небезпечними речовинами,

- створення безстічної переробки сірчано-лугових стічних вод

- можливість утилізації легколетких сірковмісних сполук на установці каталітичного очищення газів від сірчанних сполук, яка входить до складу практично усіх нафтопереробних виробництв

Запропонований заявниками спосіб включає наступні стадії

- нейтралізації сірчано-лугових стічних вод сірчаною кислотою або її водним розчином в два ступені в потоці інертного газу, при температурі не більше 70°C, з одночасною відгонкою інертним газом легколетких сірковмісних сполук та інших легколетких компонентів,

- екстракції органічним розчинником стічних вод з виділенням водного шару, що містить сульфат натрію, і органічного шару, що містить нафтенієві кислоти,

- нейтралізації лугом водного шару, який містить сульфат натрію, і його сушку з отриманням кристалічного сульфату натрію,

- реекстракції нафтенієвих кислот лугом із органічного шару, який містить нафтенієві кислоти, з виділенням водного шару, що містить нафтенати натрію, і органічного розчинника, який повертають на стадію екстракції, а йодний шар, що містить нафтенати натрію, рециркулюють на стадію реекстракції з виводом нафтенатів нагрію з циклу рециркуляції

Першу ступінь нейтралізації здійснюють при рН 4,5-5,5 шляхом змішування сірчано-лугових стічних вод з сірчаною кислотою або її водним розчином при рН 4,5-5,5, потім в частково нейтралізовані сірчано-лугові стічні води додають сірчану кислоту до рН не більше 2,5 і другу ступінь нейтралізації здійснюють при рН не більше 2,5, а як інертний газ використовують азот

Як органічний розчинник використовують гас

Гас - це суміш вуглеводнів, яка випає в межах температур 180-230°C, в процесі прямої перегонки нафти або в процесі крекінгу нафтопродуктів. Прозора, безбарвна або бурувата рідина з блакитним відтінком

Нафтенати натрію виводять з циклу рециркуляції при досягненні концентрації вільного луку в них, рівній не більше 0,5% мас

Виділені в процесі нейтралізації легколеткі сірковмісні сполуки та інші легколеткі компоненти направляють на каталітичне очищення від сполук сірки для переробки в комкову сірку на установці каталітичного очищення газів від сполук сірки, яка входить до складу практично всіх нафтопереробних виробництв

Продукти переробки сірчано-лугових стічних вод - кристалічний сульфат нагрію і рідкі нафтенати натрію реалізують на сторону або використовують у власному виробництві. Рідкі нафтенати натрію - милонафт - технічний продукт, який складається з суміші натрієвих солей нафтенієвих кислот. Милонафт - густа маса, коричневого кольору, розчинена у воді. Водні розчини милонафту мають миючі властивості, їх застосовують для виготовлення мила, як заміник жирів, як емульгатор

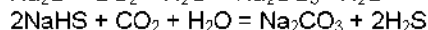
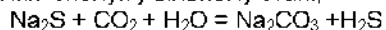
Запропонований заявниками спосіб переробки сірчано-лугових стоків пояснюється прикладом здійснення способу

Відома також установка для переробки сірчано-лугових стічних вод, включаюча послідовно з'єднані між собою два реактори і екстрактор, два збірника і три насоса

Крім того, установка додатково включає колонну ректифікації для виділення фенолу і розчинника із екстракту, колонну ректифікації розчинника із стічної води, колонну для відпарювання, сепаратор і вакуум-насос

Установка призначена для переробки сірчано-лугових стічних вод, які містять фенол, методом карбонізації з виділенням фенолу із очищених стічних вод

Установка працює наступним чином. Карбонізацію сірчано-лугових стічних вод здійснюють у двох реакторах. При обробці сірчано-лугових стічних вод діоксидом вуглецю здійснюється карбонізація солей натрію з утворенням соди і виділенням кислих сполук у вільному стані,



Із отриманого содового розчину феноли вилучають екстракцією органічним розчинником - діізопропіловим ефіром або бутілацетатом. Потім у ректифікаційній колоні відганяють органічний розчинник і повертають його в цикл, а отримані феноли направляють на використання. Сірководень із содового розчину відганяють тазми карбонізації і водяним паром. Виділення органічного розчинника із стічних вод здійснюють в колоні регенерації розчинника із стічних вод. Наступне видалення сірководню із води здійснюють у відпарній колоні і вакуумному сепараторі. Нейтралізовану стічну воду подають в систему каналізації і далі на біологічне очищення [1]

Відома установка є складною, із-за наявності в ній вузла видалення залишкового сірководню із води у відпарній колоні і вакуумному сепараторі, не забезпечує без точної системи переробки сірчано-лугових стічних вод. Очищена вода потребує наступного біологічного очищення

В основу запропонованого винаходу поставлена задача удосконалення відомої установки переробки сірчано-лугових стічних вод, в якій шляхом введення додаткових елементів, самих по собі

відомих в техніці, і нового взаємозв'язку цих елементів з відомими елементами установки, забезпечується можливість безсточної системи переробки сірчано-лугових стічних вод

Поставлена задача вирішується тим, що у відому установку для переробки сірчано-лугових стічних вод, яка включає послідовно з'єднані між собою два реактори і екстрактор, два збірника і три насоси, згідно з запропонованим винаходом, вона додатково включає нейтралізатор, сушарку і реекстрактор, причому вхід нейтралізатора з'єднаний з виходом куба екстрактора, а його вихід через насос з'єднаний з сушаркою, вхід реекстрактора з'єднаний з виходом із верхньої частини екстрактора, вихід із верхньої частини реекстрактора через збірник і насос з'єднаний з другим входом екстрактора, а вихід з нижньої частини реекстрактора через другий збірник і насос з'єднаний з верхньою частиною реекстрактора з можливістю відводу готового розчину

Введення додаткових елементів у відому установку а також новий взаємозв'язок цих елементів з відомими елементами установки забезпечують створення безсточної системи переробки сірчано-лугових стічних вод з одночасним виділенням продуктів переробки кристалічного сульфату натрію і нафтенатів натрію - мілонафту

В порівнянні з відомою установкою - прототипом запропонована установка забезпечує наступні переваги

- можливість безсточної переробки сірчано-лугових стічних вод,

- виключення викиду стічних йод, забруднених токсичними сульфідами на очисні споруди, що полегшить роботу заводських біологічних споруд і дасть змогу запобігти забруднення водоймищ екологічно небезпечними речовинами

- можливість виділення цінних компонентів сірчано-лугових стічних вод нафтопереробляючих виробництв у вигляді готових продуктів - кристалічного сульфату натрію та рідких нафтенатів натрію - мілонафту, здатних для використання

Виділені в процесі переробки газоподібні продукти реакції, які містять, сірководень і меркантили направляють на переробку в комкову сірку на установку каталітичного очищення газів від сірчаних сполук, яка входить до складу практично всіх нафтопереробних виробництв

Запропонована установка включає два реактори, екстрактор, реекстрактор, нейтралізатор, два збірника і три насоси

Запропонована установка пояснюється кресленням схеми установки (див. Фіг.)

На схемі показані послідовно з'єднані між собою реактори 1,2, екстрактор 3, нейтралізатор 4, насос 5 і сушарка 6, реекстрактор 7, збірник 8, насос 9, збірник 10 і насос 11. Причому, вихід із верхньої частини екстрактора 3 з'єднаний з нижньою частиною реекстрактора 7, вихід із нижньої частини якого через збірник 8 і насос 9 з'єднаний з верхньою частиною реекстрактора 7 з можливістю відводу готового розчину, а вихід із верхньої частини реекстрактора 7 через збірник 10 і насос 11 з'єднаний з нижньою частиною екстрактора 3. Реактори 1,2 оснащені трубопроводами подання в них сірчано-лугових стічних вод, сірчаної кислоти

та азоту, і трубопроводами виводу газоподібних продуктів реакції і азоту. Нейтралізатор 4 і реекстрактор 7 оснащені трубопроводом подання в них лугу. А екстрактор 3 з'єднаний з трубопроводом подання в нього органічного розчинника - гасу

Робота запропонованої установки пояснюється конкретним прикладом здійснення способу переробки сірчано-лугових стічних вод

Приклад

Сірчано-лугові стічні води кількістю 400 кг/г, які містять, в % мас: карбонат натрію 14,0, вільного NaOH - 4,0, сульфідів - 17,0, меркаптідів нагірю - 0,1, нафтенатів натрію - 1,5 і вуглеводнів 0,9, з температурою 25-40°C pH = 12, подають в реактор 1, де їх нейтралізують сірчаною кислотою, яку подають в реактор 1 кількістю - 80 кг/г для створення pH = 5,0-5,5. В реактор 1 також подають азот. Далі нейтралізовані стічні води подають в реактор 2, де їх підкислюють сірчаною кислотою (10 кг/г) до pH не більше 2,5. Тиск в робочому середовищі реакторів 1,2 визначається тиском в трубопроводі азоту (0,3-0,4 МПа) і регулюється його введенням в реактори. Температура середовища в реакторах 1,2 підтримується не вище 70°C витратами води (0,3 м³/г) в сорочки реакторів. Час перебування розчину в реакторах 1,2 складає 1 годину. Вивід газоподібних продуктів реакції та інших легко летких компонентів (CO₂, H₂S, RSH, N₂) проводять із верхньої частини реакторів 1,2 в трубовід відводу сірководневих та інших газів і далі на каталітичне очищення від сірчаних сполук з виділенням готового продукту - комкової сірки

Нейтралізовані стічні води із реактору 2 кількістю 463,2 кг/г з температурою 30-50°C самопливом подають у верхню зону екстрактора 3 противопотоком по екстрактору 3, в кількості 27,83 кг/г. Температура середовища в екстракторі 3 25-40°C, тиск атмосферний. В результаті екстракції утворюються два шари: нижній водний шар, що містить сульфат натрію, і органічний шар, який містить нафтенати нагірю. Нижній водний шар, що містить сульфат натрію, із куба екстрактора 3 подають в збірник-нейтралізатор 4, куди також подають 0,5 кг/г 10-20%-ного розчину лугу для нейтралізації очищеного розчину до величини pH = 6,5-7,5. Далі нейтральний очищений розчин насосом 5 подають на сушку двома паралельними потоками в сушильно-подрібнювальну сушарку 6. Сушіння здійснюють паром з температурою 130-140°C і тиском 3,5 кг/см². Відпрацьований пар викидається через дефлектор в атмосферу. Отримують 145 кг/г висушеного кристалічного сульфату натрію білого кольору з вмістом основної речовини 98,0% мас, (2,0% мас - домішки води, карбонату натрію та ін.). Органічний шар - відпрацьований гас з розчинними в ньому нафтовими кислотами, з верхньої тарілки екстрактора 3 відводять у нижню частину реекстрактора, в верхню частину якого подають 10-20%-ний розчин лугу - NaOH. В реекстракторі 7 отримують два шари, нижній водний шар, який містить нафтенати нагірю і верхній шар - очищений гас

Нижній водний шар, який містить нафтенати натрію, із нижньої частини реекстрактора 7 через збірник 8 і насос 9 рециркулюють на стадію екстракції. Міри досягнення залишкової концентрації

вільного луку в розчині нафтенатів натрію не більше 0,5% мас нафтенати натрію виводять із циклу рециркуляції. Отримують 30кг/ч 20-ти процентного розчину нафтенатів натрію - милонафт, технічного продукту, який складається з суміші натрієвих солей нафтенових кислот у вигляді густої маси, коричневого кольору, розчинної у воді. Водні розчини милонафти мають миючі властивості, їх застосовують для виготовлення мила, як заміників жирів, як емульгатор.

Очищений газ із верхньої частини рекстрактора 7 через збірник 10 і насос 11 повертають на стадію екстракції в екстрактор 3.

Джерела інформації

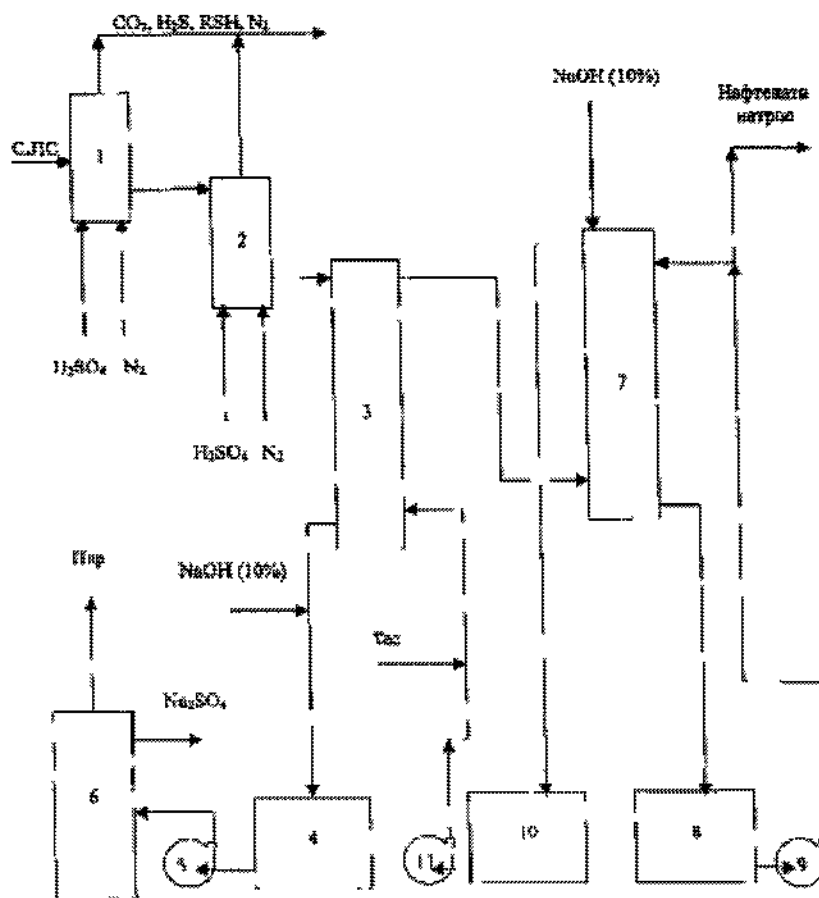
1 В.А. Проскураков, Л.И. Шмидт, «Очистка

сточных вод в химической промышленности» Химия, Ленинградское отд., 1977г., с. 391-396, с. 393-395 (прототип установки).

2 Ж. «Химическая промышленность», 1984г. №3, с. 149, Петряев Е.П. и др. «Очистка сернисто-щелочных стоков».

3 Постоянный технологический регламент установки сжигания натриевых солей дикарбоновых кислот производства органических продуктов из ароматического сырья, утв. 13.05.96г., г. Северодонецк, СГПП «Объединение Азот», С. 2 - 8.

4 Техн. и эконом. информация, «Очистка промывбросов и техника безопасности на химических предприятиях», вып. 6, М. НИИТЭХИМ, 1975г., с. 9 - 11 (прототип способа).



Фіг.