



(51) МПК

C02F 9/14 (2006.01)*C02F 1/78* (2006.01)*C02F 103/36* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007115027/15, 20.04.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.04.2007

(45) Опубликовано: 20.06.2008 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: БАННОВ П.Г. Процессы переработки нефти. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2003, ч.3, с.165. RU 2245849 C1, 10.02.2005. RU 2005129840 A, 10.04.2007. SU 1721023 A1, 23.02.1992. US 6348129 B1, 19.02.2002. EP 1149946 A1, 31.10.2001. JP 55-121844 A, 19.09.1980.

Адрес для переписки:

450005, Республика Башкортостан, г.Уфа, ул.
50-летия Октября, 2, кв.59, Р.Н. Резяпову

(72) Автор(ы):

Резяпов Радж Нуруллович (RU),
Колесов Сергей Викторович (RU),
Гимазетдинов Альберт Фавилович (RU),
Прочухан Юрий Анатольевич (RU),
Резяпова Ирина Борисовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Компания "ВЕНТОЛ" (RU)

(54) СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ ЖИДКИХ СТОКОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам обезвреживания сульфидно-щелочных стоков и может быть использовано на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях, использующих щелочную очистку нефтепродуктов и продуктов основного органического синтеза. Для осуществления способа в турбулентно движущийся поток сульфидно-щелочного жидкого стока подают диоксид углерода и озонородную смесь последовательно в три стадии. Диоксид углерода в объемном отношении 5÷8:1 к объему жидкого

стока подают только на первую по ходу движения потока стадию. На двух последующих стадиях в поток жидкого стока подают озонородную смесь с содержанием озона не менее 25,0 г на 1 м³ смеси в объемном отношении 8÷10:1 к объему жидкого стока. Способ позволяет повысить эффективность процесса обезвреживания жидких стоков, сократить расход диоксида углерода и снизить токсичность газовых выбросов за счет иницированного автомобильного процесса подкисления жидких стоков образующейся серной кислотой. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 326 824** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 1/78 (2006.01)

C02F 103/36 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2007115027/15, 20.04.2007**

(24) Effective date for property rights: **20.04.2007**

(45) Date of publication: **20.06.2008 Bull. 17**

Mail address:

**450005, Respublika Bashkortostan, g.Ufa, ul.
50-letija Oktjabrja, 2, kv.59, R.N. Rezapovu**

(72) Inventor(s):

**Rezapov Radzh Nurullovič (RU),
Kolesov Sergej Viktorovič (RU),
Gimazetdinov Al'bert Favilovič (RU),
Prochukhan Jurij Anatol'evič (RU),
Rezapova Irina Borisovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Kompanija "VENTOL" (RU)**

(54) **METHOD OF NEUTRALISING SULPHIDE-ALKALINE LIQUID EFFLUENTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves putting carbon dioxide and ozone-air mixture in series in three stages into a turbulent stream of sulphide-alkaline effluents. The carbon dioxide at a volume ratio of 5-8:1 to the volume of the liquid effluent is put only at the first stage along the stream. On the following two stages, the ozone-

air mixture with ozone content of not less than 25.0 g in 1 m³ of the mixture in a volume ratio of 8-10:1 to the volume of the liquid effluent.

EFFECT: method allows increasing the efficiency of the process of neutralising liquid effluents; lower discharge of carbon dioxide and lower toxicity of the gases.

1 ex

RU 2 326 824 C1

RU 2 326 824 C1

Изобретение относится к способам обработки промышленных сточных вод, а именно к обезвреживанию сульфидно-щелочных стоков нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, использующих щелочную очистку нефтепродуктов и продуктов основного органического синтеза.

5 Известен способ переработки сернисто-щелочных сточных вод, включающий нейтрализацию сточных вод серной кислотой или ее водными растворами в две ступени при температуре не более 70°C; полученные после нейтрализации сточные воды
10 подвергаются экстракции органическим растворителем с выделением водного слоя, содержащего сульфат натрия. Водный слой нейтрализуют щелочью и затем сушат с получением кристаллического сульфата натрия [1].

Также известен способ очистки промышленных стоков, включающий введение флокулянта, при этом перед введением флокулянта весь сток подвергается непрерывной карбонизации, осуществляемой углекислым газом, направляемым под углом навстречу потокам промышленных стоков [2].

15 Кроме этого, известен способ [3] очистки сернисто-щелочных промышленных стоков в присутствии катализатора, который содержит, мас. %:

фталоцианин кобальта	10,0-20,0
бензойноокислая соль щелочного металла	0,1-2,0
полипропилен или его смесь с полиэтиленом низкого давления	остальное

20

Прототипом предлагаемого изобретения является способ [4] обезвреживания сульфидно-щелочных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий, который состоит в раскислении стоков диоксидом углерода с переводом солей слабой сероводородной кислоты в карбонаты и гидрокарбонаты по реакции ионного обмена с
25 выделением свободного газообразного сероводорода (карбонизация стоков).

Недостатками известных способов является низкая степень очистки жидких стоков от сульфидов и сероорганических загрязнителей стоков (органические сульфиды, дисульфиды, тиолы и т.д.), а также высокая доля проскока диоксида углерода. Перечисленные недостатки обусловлены недостаточно высокой растворимостью диоксида
30 углерода в воде (при 20°C составляет 0,169 мас. %) и низкой степенью ионизации угольной кислоты (константа ионизации угольной кислоты по первой ступени $K_1=4,01 \cdot 10^{-7}$ при 18°C; константа диссоциации по второй ступени $K_2=5,2 \cdot 10^{-11}$), вследствие чего практически невозможно достичь полного обезвреживания неорганических сульфидов из сульфидно-
35 щелочных стоков.

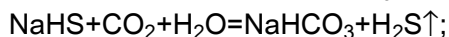
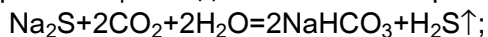
Продуктами карбонизации сульфидно-щелочных стоков являются водные растворы карбонатов и гидрокарбонатов натрия и газовая фаза, содержащая диоксид углерода и сероводород. Из-за крайней токсичности и экологической опасности данного газового выброса после процесса карбонизации необходимо его обезвреживание, например,
40 сжиганием или каталитическим окислением кислородом воздуха с образованием не менее экологически опасных окислов серы. Все указанное делает процесс обезвреживания сульфидно-щелочных стоков нефтепереработки технически сложным и экологически небезопасным.

Целью изобретения является увеличение эффективности обезвреживания сульфидно-
45 щелочных стоков, сокращение расхода диоксида углерода на их очистку за счет инициированного автомобильного образования сильной кислоты при дополнительной подаче в жидкий поток озонородной смеси и повышение экологической безопасности способа за счет снижения токсичности газовых выбросов.

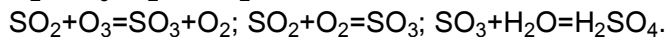
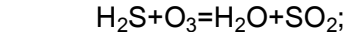
Поставленная цель достигается тем, что газовые реагенты последовательно в три
50 стадии подают в турбулентно движущийся поток сульфидно-щелочного жидкого стока, причем подачу диоксида углерода в объемном отношении 5÷8:1 к объему жидкого стока осуществляют только на первую по ходу движения потока стадию, а на двух последующих стадиях в поток жидкого стока подают озонородную смесь, содержащую не менее 25,0 г

озона на 1 м^3 смеси в объемном отношении $8 \div 10:1$ к объему жидкого стока, которая инициирует автомодельный процесс подкисления жидких стоков образуемой серной кислотой до достижения нужной степени обезвреживания жидких стоков.

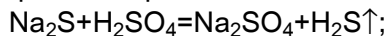
5 Суть предлагаемого способа состоит в том, что сероводород, образующийся при карбонизации жидких стоков на первой стадии по реакциям:



на второй стадии в газовой фазе окисляется озоновоздушной смесью:



Начиная со второй стадии, образующаяся в жидкой фазе сильная серная кислота эффективно раскисляет оставшееся количество сульфидов натрия после карбонизации:



с выделением газообразного сероводорода, который на третьей стадии после реакции с озоном вновь приводит к образованию серной кислоты. Данная автомодельная реакция заканчивается на выходе жидких стоков с третьей ступени после полного обезвреживания сульфидов.

20 Существенным отличительным признаком предлагаемого способа является то, что процессы окисления сероводорода и солевого обмена разнесены в разные фазы единого газожидкостного турбулентного потока. Окисление сероводорода, выделившегося в газовую фазу на первой стадии процесса, на последующих стадиях протекает в газовой фазе, состоящей из диоксида углерода, сероводорода и озоновоздушной смеси. Этим ликвидируется главный недостаток жидкофазного окисления - низкая концентрация озона в
25 растворе, обусловленная: 1) его малой растворимостью в воде ($0,057 \text{ мас.}\%$ при 20°C), еще более понижающейся в растворах солей, и 2) быстрым и непродуктивным разложением озона в щелочных растворах. Соответственно, скорость жидкофазного окисления сульфид- и гидросульфид-ионов озоном даже при очень высоких значениях констант скоростей ($k = 1,1 \times 10^6 \div 3,0 \times 10^9 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$) будет мала.

30 Взаимодействие озона с сероводородом в газовой фазе является быстрой реакцией ($k \geq 3,0 \times 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$). Ее высокая скорость, помимо прочего, обусловлена высокой концентрацией озона в газовой фазе и эффективным массообменом в турбулентном потоке. Недостаточно высокая растворимость диоксида углерода в воде перестает быть фактором, определяющим эффективность обезвреживания сульфидно-щелочного стока.
35 Роль диоксида углерода сводится к инициированию образования сероводорода на первой стадии процесса. Соответственно, количество диоксида углерода, используемого в процессе, может быть значительно сокращено.

40 Кроме этого, образующиеся при газофазном окислении сероводорода окислы серы эффективно и быстро абсорбируются водой в режиме турбулентного массообмена и обеспечивают протекание в жидкой фазе превращения сульфида/гидросульфида натрия в сульфат натрия по реакции ионного обмена с образующейся серной кислотой, а также выделение газообразного сероводорода. Серная кислота образуется в количествах, эквивалентных содержанию сероводорода (сульфидов натрия), т.е. процесс протекает в
45 автомодельном режиме. Сульфат натрия, являясь сильным электролитом, обеспечивает раскисленному стоку значение $\text{pH} = 7 \div 8$, в отличие от $\text{pH} = 11,6$ для карбонизированного стока, что облегчает его ассимиляцию на биологических очистных сооружениях.

Газовые продукты обезвреживания сульфидно-щелочных стоков содержат в своем
50 стандартной операции термического разложения остаточного озона газовая смесь, являясь экологически безопасной, может быть направлена в атмосферу.

Таким образом, предлагаемый способ обезвреживания сульфидно-щелочных стоков, в отличие от известных в науке и технике, обеспечивает повышение эффективности

процесса очистки, сокращение расхода диоксида углерода на нейтрализацию сульфидно-щелочных жидких стоков, путем интенсификации процесса раскисления жидких стоков за счет иницированного автомоделного образования серной кислоты при подаче в поток жидких стоков озонородушной смеси. Кроме этого, значительно сократится выброс

5 непрореагировавшего диоксида углерода в атмосферу.

Возможности предлагаемого способа по обезвреживанию сульфидно-щелочных стоков различных производств нефтеперерабатывающего предприятия проиллюстрированы в примере.

Пример

10 В эксперименте использовали два образца сульфидно-щелочных жидких стоков с установок АВТ НПЗ и установки ЭП-300, физико-химические характеристики которых приведены в таблице.

В качестве контактного аппарата применяли турбулентный смеситель-реактор вихревого типа, состоящий из трех идентичных по конструкции секций, отличающихся тем, что в

15 первую по ходу жидкости секцию подавали диоксид углерода, а в две других - озонородушную смесь. Контактный аппарат выполнен таким образом, чтобы между секциями не было сборников-емкостей, в которых могло бы произойти разделение фаз гетерогенного реакционного потока и сдув из него газовой составляющей.

Для эксперимента брали по 5,0 дм³ каждого образца жидкого стока. Время пребывания

20 каждого образца жидкого стока в пределах одной ступени во всех экспериментах выбирали одинаковым, равным 256 с. Для сопоставимости полученных результатов во всех экспериментах закреплены показатели давления в смесителях на каждой ступени (P=2,0 атм) и гидродинамические характеристики движения потоков (F-фактор = 0,1134 Па^{0,5}). Концентрация озона в исходной озонородушной смеси также фиксировалась во всех

25 экспериментах и составляла 32,0 г/м³.

Как видно из данных, приведенных в таблице, использование предлагаемого метода по сравнению с прототипом позволило добиться практически полного обезвреживания сульфидно-щелочных жидких стоков: остаточное содержание суммарных сульфидов в обезвреженном стоке, обработанном по предлагаемому способу, составляет не более 2,05

30 мг/дм³, в то время как по прототипу - 1214,0 мг/дм³.

Удалось практически полностью очистить жидкие стоки от органических сульфидов (остаточное содержание не более 0,68 мг/дм³), тогда как при использовании прототипа их содержание составило 120,0 мг/дм³.

35 При этом расход диоксида углерода на проведение процесса обезвреживания снижен в три раза - с 0,075 м³ до 0,025 м³.

Повышение эффективности обезвреживания сульфидно-щелочных стоков, сокращение расхода диоксида углерода и снижение токсичности газовых выбросов делает целесообразным использование заявляемого изобретения «Способ обезвреживания

40 сульфидно-щелочных жидких стоков» при проектировании и разработке перспективных процессов основной химической технологии, в частности при глубоком доокислении жидких промышленных стоков потоком озонородушной смеси.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Патент России № 2245849. Способ переработки сернисто-щелочных сточных вод и установка для его осуществления. С02F 1/66. - Оpubл. 10.02/2005 г.

45 2. Патент России № 2171233. Способ очистки промышленных стоков. С02F 1/56. - Оpubл. 27.07/2001 г.

3. Патент России № 2053844. Катализатор для окисления сернистых соединений. В01J 31/18. - Оpubл. 10.02/1996 г.

50 4. П.С.Баннов. Процессы переработки нефти. - Ч.3. - М., 2003, с.165.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Таблица

Сравнительная эффективность обезвреживания сульфидно-щелочных жидких стоков различных установок нефтеперерабатывающего производства согласно прототипу и предлагаемой заявке на изобретение

Наименование показателя	Значение показателя														
	Сульфидно-щелочной жидкий сток с установок АВТ НПЗ			Сульфидно-щелочной сток с установки ЭП-300			Исходная проба			По предлагаемому способу					
	По прототипу			По прототипу			По прототипу			По прототипу					
	Исходная проба	Номер ступени	Номер ступени	Исходная проба	Номер ступени	Номер ступени	Исходная проба	Номер ступени	Номер ступени	Исходная проба	Номер ступени	Номер ступени			
Расход газовых реагентов, м ³ /ч:															
- диоксида углерода по ступеням контакта	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	-	-	-	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352
- озонородушной смеси по ступеням контакта	-	-	-	-	-	0,562	0,562	0,562	0,562	-	-	-	-	-	0,562
Объем поданных газовых реагентов, м ³ , в т.ч.:															
- диоксида углерода	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	-	-	-	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
всего	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,025	0,025	0,025	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,025
озонородушной смеси	-	-	-	-	-	0,04	0,04	0,04	0,04	-	-	-	-	-	0,04
всего	-	-	-	-	-	0,08	0,08	0,08	0,08	-	-	-	-	-	0,08
Кратность подачи газовых реагентов, м ³ /м ³ :															
- диоксида углерода	15,0	15,0	5,0	5,0	5,0	8,0	-	-	-	15,0	15,0	5,0	5,0	5,0	8,0
- озонородушной смеси	-	-	-	-	-	8,0	8,0	8,0	8,0	-	-	-	-	-	8,0
Качественные показатели обезвреживания жидких стоков															
Значение pH	12,7	10,8	8,1	8,1	8,1	13,9	13,9	13,9	13,9	11,3	11,3	7,9	7,9	7,9	7,9
Содержание сульфидов, мг/дм ³	7 730,0	379,0	1,15	1,15	1,15	12 310,0	12 310,0	12 310,0	12 310,0	1 214,0	1 214,0	2,02	2,02	2,02	2,02
- в т.ч. неорганических	7 582,0	258,0	0,63	0,63	0,63	12 014,0	12 014,0	12 014,0	12 014,0	978,0	978,0	1,34	1,34	1,34	1,34
- органических	148,0	121,0	0,52	0,52	0,52	296,0	296,0	296,0	296,0	236,0	236,0	0,68	0,68	0,68	0,68

Формула изобретения

Способ обезвреживания сульфидно-щелочных жидких стоков, включающий в себя

подачу в жидкий сток диоксида углерода и озонородушной смеси, отличающийся тем, что газодые реагенты последодательно в три стадии подают в турбулентно движущийся поток сульфидно-щелочного жидкого стока, причеи подачу диоксида углерода в обьемном отношении 5÷8:1 к обьему жидкого стока осуществляют только на первую по ходу

5 движения потока стадию, а на двух последующих стадиях в поток жидкого стока подают озонородушную смесь с содержанием озона не менее 25,0 г на 1 м³ смеси в обьемном отношении 8÷10:1 к обьему жидкого стока, которая инициирует автотодельный процесс подкисления жидких стоков образующейся серной кислотой до достижения нужной степени обезвреживания жидких стоков.

10

15

20

25

30

35

40

45

50