



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C02F 1/72 (2024.08); C02F 1/58 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2024103348, 12.02.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.02.2024

Дата регистрации:
21.02.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.02.2024

(45) Опубликовано: 21.02.2025 Бюл. № 6

Адрес для переписки:
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт,
37, патентный отдел, ФГБОУ ВО "Уральский
государственный лесотехнический
университет", Глазырин Владимир Викторович

(72) Автор(ы):
Дрикер Борис Нутович (RU),
Стягов Николай Николаевич (RU),
Горбатенко Юлия Анатольевна (RU),
Чусова Юлия Андреевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский государственный
лесотехнический университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2626367 C2, 26.07.2017. RU
2042403 C1, 27.08.1995. RU 2587437 C2,
20.06.2016. RU 2011124490 A, 27.12.2012. GB
2471092 A, 22.12.2010.

(54) Способ очистки сточных вод от сульфидов

(57) Реферат:
Изобретение относится к области очистки
природных и сточных вод промышленных
предприятий от сульфидов. Способ очистки
сточных вод от сульфидов включает
взаимодействие комплекса железа с
этилендиаминтетраацетатом и стабилизатора с
водой, содержащей сульфид-ионы. В качестве
стабилизатора используют

нитрилотриметиленфосфоновую кислоту в
количестве 0,01-0,1 % от массы поглотительного
раствора. Обеспечивается снижение удельного
расхода комплексообразователя -
этилендиаминтетраацетата на грамм
образующейся серы и снижение величины
коррозии оборудования. 2 ил., 1 табл.

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C02F 1/72 (2024.08); C02F 1/58 (2024.08)(21)(22) Application: **2024103348, 12.02.2024**(24) Effective date for property rights:
12.02.2024Registration date:
21.02.2025

Priority:

(22) Date of filing: **12.02.2024**(45) Date of publication: **21.02.2025** Bull. № 6

Mail address:

**620100, g. Ekaterinburg, ul. Sibirskij trakt, 37,
patentnyj otdel, FGBOU VO "Uralskij
gosudarstvennyj lesotekhnicheskij universitet",
Glazyrin Vladimir Viktorovich**

(72) Inventor(s):

**Driker Boris Nutovich (RU),
Styagov Nikolaj Nikolaevich (RU),
Gorbatenko Yuliya Anatolevna (RU),
Chusova Yuliya Andreevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Uralskij gosudarstvennyj
lesotekhnicheskij universitet" (RU)**(54) **METHOD OF PURIFYING WASTE WATER FROM SULPHIDES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to purification of natural and waste water from industrial enterprises from sulphides. Method of purifying waste water from sulphides involves reacting a complex of iron with ethylenediaminetetraacetate and a stabilizer with water containing sulphide ions. Stabilizer used is

nitrilotrimethylene phosphonic acid in amount of 0.01–0.1% of the weight of the absorption solution.

EFFECT: reduced specific consumption of complexing agent - ethylenediamineteraacetate per gram of formed sulfur and reduced corrosion of equipment.

1 cl, 2 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к области очистки природных и сточных вод промышленных предприятий (кожевенных, целлюлозно-бумажных, химических, нефтяных и др.) от сульфидов.

Известны способы очистки от сульфидов и сероводорода с использованием железосодержащих реагентов (гидрохлорида железа, сульфата железа и др.) путем фильтрования воды через слой зернистой загрузки предварительно заполненным железосодержащим реагентом (см. Клячко В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э. Апельцин. М.: Стройиздат, 1971, с. 479-481; а.с. СССР № 941303, 1982; патент РФ № 2285682, 2006; патент РФ № 2361822, 2009).

Общим недостатком указанных способов является высокий расход реагентов, использованных в процессе очистки и регенерации, капитальные и иные затраты при строительстве и эксплуатации фильтровального оборудования.

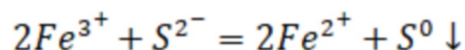
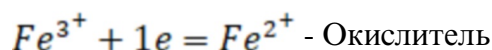
Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ очистки, включающий окислительно-восстановительное взаимодействие сероводорода и сульфид-ионов с железным комплексом этилендиаминтетраацетата (двунатриевая соль - трилон Б), содержащего стабилизатор из ди- и триэтаноламинов в количестве 15-45 г/л (патент РФ № 2042403, 1995).

Недостатком известного способа является повышенная коррозионная агрессивность по отношению к конструкционной стали железного комплекса этилендиаминтетраацетата, существенные потери комплексообразователя на грамм полученной серы, высокий расход (15-45 г/л) и затраты на использование стабилизатора - ди- и триэтаноламин.

Суть окислительно-восстановительного способа очистки от сероводорода и сульфид-ионов заключается в том, что ионы трехвалентного железа вследствие относительно высокого окислительно-восстановительного потенциала $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77$ в являются

окислителем для сероводорода и сульфид-ионов $E_{S^0/S^{2-}}^0 = -0,476$ в. Разность

потенциалов обеспечивает высокую скорость и глубину превращения сульфид-ионов в атомарную серу. Об этом свидетельствует рассчитанное значение константы скорости окисления-восстановления:



$$K_{о-в} = 10^{\frac{(E_{ок}^0 - E_{вос}^0)n}{0.059}} = 10^{-42}$$

Где $E_{ок}^0$ - стандартный потенциал $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77$ в,

$E_{вос}^0$ - стандартный потенциал $E_{S^0/S^{2-}}^0 = -0,476$ в,

n - число электронов,

$0,059 = \left(\frac{RT}{F}\right)$ при температуре 25°C.

Роль комплексообразователя - образование устойчивого комплекса с Fe^{3+} , не

гидролизующегося и выпадающего из раствора в виде гидроксида, снижающего эффективность окисления. Однако высокая комплексообразующая способность трилона Б как с двух, так и с трехвалентными ионами железа (рК соответственно 14,27 и 25,0) отрицательно сказывается на величине коррозии в присутствии железного комплекса трилона Б и, как следствие, влияет на увеличении расхода его на количество образующейся серы.

Технической задачей данного изобретения является снижение удельного расхода комплексообразователя - этилендиаминтетраацетата (трилон Б) на грамм образующейся серы, снижение величины коррозии оборудования вследствие высокой коррозионной агрессивности по отношению к конструкционной стали.

Техническая задача достигается тем, что заявляется способ очистки сточных вод от сульфидов, включающий взаимодействие комплекса железа с этилендиаминтетраацетатом (трилон Б) и стабилизатора с водой, содержащей сульфид-ионы, отличающийся тем, что в качестве стабилизатора используют нитрилотриметиленфосфоновую кислоту в количестве 0,01-0,1 % от массы поглотительного раствора.

В качестве стабилизатора в заявляемом способе используют комплексообразователь - нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ), взятую в количестве 0,01-0,1 % от массы поглотительного раствора, которая образует с ионами железа практически нерастворимый комплекс (растворимость $5,5 \cdot 10^{-4}$ г/л) (см. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов, Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.). Образующийся осадок образует защитную пленку на поверхности металла, которая защищает его от дальнейшей коррозии и сокращает расход трилона Б в процессе осаждения серы из раствора.

Сравнение заявляемого технического решения с прототипом показывает, что оно соответствует критерию «новизна».

Заявляемое техническое решение возможно реализовать при помощи известных технологических и технических средств, поэтому оно соответствует критерию «промышленная применимость».

При проведении патентных исследований заявляемая совокупность признаков выявлена не была, поэтому можно предположить, что техническое решение соответствует критерию «изобретательский уровень».

Заявляемый способ иллюстрируется следующими примерами:

В реактор, содержащий 0,1 г-экв моноядерного железного комплекса трилона Б (18,6 г трилона Б и 2,8 г Fe^{3+} - мольное соотношение 1:1), постепенно добавляют раствор сульфида натрия с концентрацией 3,9 г/л (0,1Н раствор). В процессе добавления контролируют потенциал с помощью платинового электрода и содержание сульфид-ионов с помощью сульфидселективного электрода (ХС-Скр-001). Раствор дополнительно содержит стабилизатор - нитрилтриметиленфосфоновую кислоту (НТФ) в количестве 0,01-0,1 % от массы поглотительного раствора. Процесс добавления сульфида натрия проводят до резкого снижения потенциала платинового электрода (использовался прибор «Эксперт-001») и появления в растворе сульфид-ионов. Одновременно в процессе осаждения серы измерялось остаточное содержание сульфид-ионов с помощью сульфидселективного электрода ХС-Скр-001 по стандартной методике.

При проведении примеров конкретного выполнения использовалась сталь марки СТ.10.

Использованные при измерениях методики широко известны и описаны, например Ануфриев Н. Г., Комарова Е. Е., Смирнова Н. Е. Универсальный коррозиметр для

научных исследований и производственного контроля коррозии металлов и покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2004, № 1. С. 42-47; Защитные покрытия как способ ингибирования коррозии в промышленности и энергетике / Б. Н. Дрикер, Н. В. Цирульникова, А. А. Протазанов, Н. Н. Стягов // Энергосбережение и водоподготовка. - 2023. - № 2(142). - С. 4-6.

Данные представлены на Фиг. 1 (изменение потенциала платинового электрода).

Поглотительный раствор - раствор 0,1 г-экв железного комплекса трилона Б (18,6 г/л и 2,8 г/л Fe^{2+}).

Скорость коррозии контролировали с помощью прибора «Эксперт-004» методом измерения поляризационного сопротивления. Расход трилона Б г/г образующейся серы определяли титрованием фильтрата стандартным раствором сульфата магния по известной методике. Количество образующейся серы определяли весовым методом по стандартной методике.

В аналогичных условиях проводили испытания в соответствии с прототипом (см. Патент РФ № 2042403, 1995). Данные приведены в табл.1.

Полученные данные являются средними из серии пяти параллельных определений. Относительная погрешность результатов измерений составляет $\pm 5\%$ потери трилона Б и 7% от величины коррозии.

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что в присутствии НТФ в качестве стабилизатора сокращаются потери трилона Б и снижается величина коррозии конструкционной стали. Это обусловлено образованием нерастворимого комплекса НТФ с железом, растворимость которого составляет $5,5 \cdot 10^{-4}$ г/л. Комплекс очень прочный и используется для количественного определения железа даже в сильноокислых растворах. В данном случае образующийся малорастворимый комплекс на поверхности конструкционной стали экранирует эту поверхность, препятствует дальнейшему ее растворению (коррозии) и, как следствие, снижает расход трилона Б в результате адсорбции на свежее образующемся гидроксиде железа. Снижение концентрации НТФ менее $0,01\%$ (Пример № 3 - $0,005\%$ НТФ) ухудшает показатели как величины коррозии, так и по расходу трилон Б на грамм образующейся серы, очевидно, вследствие недостаточной скорости образования защитной пленки и ее толщины. Увеличение концентрации НТФ выше $0,1\%$ (Пример № 7 - $0,2\%$ НТФ) отрицательно сказывается на удельном расходе трилона Б на грамм образующейся серы. Данные по изменению величины коррозии от времени при различных концентрациях представлены на Фиг. 2 (изменение величины коррозии со временем при различной дозировке стабилизатора - НТФ).

Из представленных данных видно, что использование НТФ в качестве стабилизатора влияет не только на величину адсорбции, но и на скорость образования защитной пленки на поверхности металла, обеспечивая достижение заявленного технического результата.

Таблица 1

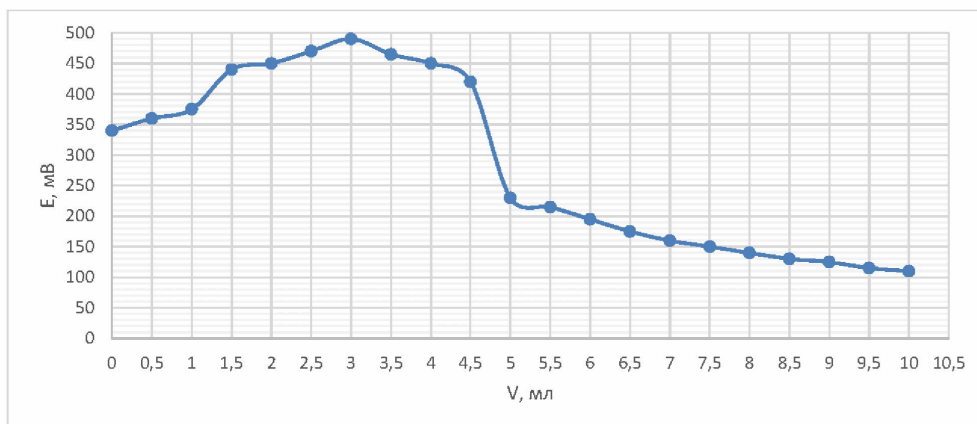
Влияние стабилизатора на процесс очистки воды

п.№	Содержание стабилизатора от массы поглотительно-го раствора, %	Потери трилона Б, г/г образующейся серы	Величина коррозии, мм/год
1	Контрольный пример без стабилизатора)	0,25	12
2	Прототип: смесь ди-триэтиленамин (1:3), 25г/л	0,09	0,08
3	НТФ-0,005	0,12	0,15
4	НТФ-0,01	0,08	0,07

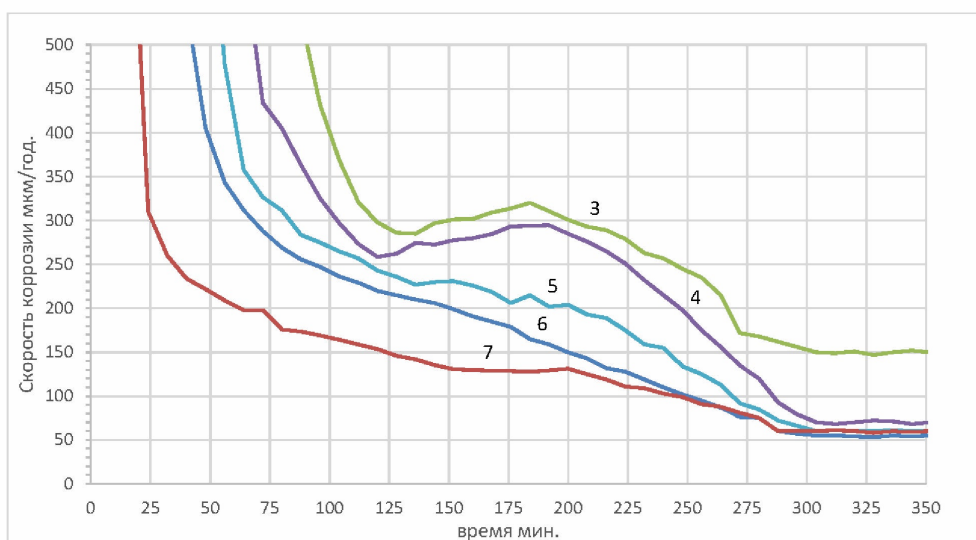
5	НТФ-0,05	0,075	0,06
6	НТФ-0,1	0,07	0,055
7	НТФ-0,2	0,09	0,06

(57) Формула изобретения

Способ очистки сточных вод от сульфидов, включающий взаимодействие комплекса железа с этилендиаминтетраацетатом и стабилизатора с водой, содержащей сульфид-ионы, отличающийся тем, что в качестве стабилизатора используют нитрилотриметиленфосфоновую кислоту в количестве 0,01-0,1 % от массы поглотительного раствора.



Фиг.1 изменение потенциала платинового электрода в процессе взаимодействия железного комплекса трилона Б с сульфидом натрия.



Фиг.2 изменение величины коррозии во времени в зависимости от содержания НТФ.