

Д. В. Балькова (асс.)<sup>1</sup>, Б. С. Жирнов (д.т.н., проф.)<sup>1</sup>,  
Ф. Р. Опарина (к.т.н., доц.)<sup>1</sup>, А. М. Хабибуллин (зам. ген. дир.)<sup>2</sup>

## ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СЕРЫ

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра «Химико-технологические процессы»  
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: reznikdasha148@yandex.ru

<sup>2</sup> ООО «Газпром нефтехим Салават»  
453256, г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30; e-mail: snos@snos.ru

D. V. Balykova<sup>1</sup>, B. S. Zhirnov<sup>1</sup>, F. R. Oparina<sup>1</sup>, A. M. Khabibullin<sup>2</sup>

## POSSIBILITIES OF PROCESSING SULPHIDE-ALKALINE WASTEWATER FROM PETROCHEMICAL PRODUCTION TO OBTAIN HIGHLY DISPERSED SULPHUR

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; email: reznikdasha148@yandex.ru

<sup>2</sup> Gazprom Neftekhim Salavat LLC  
30, Molodogvardeyev Str., 453256, Salavat, Russia; e-mail: snos@snos.ru

Сульфидно-щелочные стоки, образующиеся на нефтехимических производствах, относятся к категории высокотоксичных и сильно загрязняющих отходов. Существующие методы их обезвреживания не обеспечивают требуемой эффективности, что делает разработку новых подходов к очистке актуальной научно-практической задачей. В работе проанализированы современные технологии очистки таких стоков, выявлены их ключевые преимущества и ограничения. Предложен метод обезвреживания, основанный на окислении сульфидов диоксидом серы (IV) до элементарной серы в мягких условиях: при температуре 35–45 °С и pH=4.0–4.5. К числу преимуществ технологии относится использование отходящего сернистого газа нефтехимического производства в качестве реагента и получение товарного продукта – высокодисперсной серы.

**Ключевые слова:** диоксид серы (IV); ионное равновесие; кислотность раствора; окисление; сера; сточные воды; сульфиды; сульфидно-щелочные стоки; сульфиты; тиосульфат

Sulfide-alkaline wastewater generated in petrochemical industries belongs to the category of highly toxic and highly polluting waste. The existing methods of its neutralization do not provide the required efficiency, which makes the development of new approaches to purification an urgent scientific and practical task. The paper analyzes modern technologies for the purification of such wastewater and identifies their key advantages and limitations. A method of neutralization based on the oxidation of sulfides by sulfur dioxide (IV) to elemental sulfur under mild conditions is proposed: at a temperature of 35–45 °C and a pH of 4.0–4.5. The advantages of this technology include the use of waste sulfur dioxide from petrochemical production as a reagent and the production of highly dispersed sulfur as a commercial product.

**Key words:** acidity of the solution; ionic equilibrium; oxidation; sulfide-alkaline wastewater; sulfur; sulfides; sulfur dioxide (IV); sulfites; thiosulfate wastewater

Сульфидно-щелочные стоки формируются на нефтехимических предприятиях, применяющих реагентные методы очистки для синтеза особо чистых химических веществ. В процессе улавливания отходящих газов посредством щелочного раствора происходит образование высокотоксичных сульфидно щелочных стоков, требующих последующей нейтрализации и очистки. Несмотря на относительно небольшой объем образования, данные стоки характеризуются повышенной токсичностью и высокой степенью загрязнения<sup>1</sup>.

В современной практике большинства нефтехимических производств наблюдается следующая схема обращения с сульфидно щелочными стоками<sup>2</sup>:

1. Сброс без предварительной локальной очистки в сернисто щелочную канализацию.
2. Смешение с потоками сточных вод второй системы канализации.
3. Прохождение этапов механической и физико химической очистки.
4. Направление на биологическую очистку.

Указанная схема не обеспечивает эффективного удаления токсичных сульфидов, что создает риски для функционирования биологических очистных сооружений и негативно влияет на общую экологическую безопасность. В связи с этим разработка экологически безопасных методов детоксикации сульфидсодержащих сточных вод нефтехимических производств представляет собой актуальную научно практическую задачу.

Цель настоящего исследования – разработка технологических решений по переработке сульфидно щелочных стоков с применением диоксида серы в качестве реагента. Также реализация процесса очистки сточных вод на нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятиях сопряжена с возможностью технологической интеграции стадии выделения коллоидной серы, что позволяет трансформировать отходы в ценный товарный продукт. Предложенный подход потенциально позволяет снизить экологическую нагрузку, оптимизировать процессы водоочистки на нефтехимических предприятиях и организовать получение коллоидной серы, как целевой вторичный продукт.

## Материалы и методы исследования

В данной работе использовались сульфидно-щелочные стоки ООО «Газпром нефтехим Салават». Состав сточных вод является сложным и содержит как неорганические, так и органические примеси. Так, содержание сульфидов может достигать 10000–15000 мг/дм<sup>3</sup>, водородный показатель pH=10–12, ионы аммония 1000 мг/дм<sup>3</sup>, нефтепродукты 100 мг/дм<sup>3</sup>, свободную щелочь, фено-

лы, сульфаты и другие. При этом тиосульфаты отсутствуют. Стоки имеют резкий запах, ярко выраженную желтую окраску.

Исследования проводились в лабораторных условиях. Содержание сульфидов в сточной воде определяли химическим методом<sup>3</sup>. Метод основан на осаждении сульфидов суспензией CdCO<sub>3</sub>, фильтрации и иодометрическом титровании. Водородный показатель определяли потенциометрическим методом<sup>4</sup>.

В качестве окислителя использовали диоксид серы (IV) физико-химические свойства его подробно изложены в литературе<sup>5–7</sup>. В промышленных процессах диоксид серы SO<sub>2</sub> выполняет несколько функций: служит реагентом для синтеза сернистой кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и соответствующих солей; применяется как антимикробный агент в пищевой промышленности (пищевая добавка E220); используется в качестве отбеливающего агента при обработке различных материалов. Одновременно SO<sub>2</sub> представляет собой типичный побочный продукт ряда технологических процессов: нефтехимических производств, а также процессов сжигания углеводородов (нефтепродуктов, природного газа), что обуславливает его вклад в загрязнение атмосферного воздуха

Сернистую кислоту H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> синтезировали взаимодействием безводного Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> с 76%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 80 °C с последующим поглощением выделяющегося SO<sub>2</sub> водой. Концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> в полученном растворе определяли иодометрическим методом<sup>8</sup>.

Окисление сульфидов в сточных водах осуществляли двумя методами:

*Метод 1. Окисление раствором сернистой кислоты.*

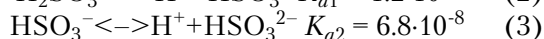
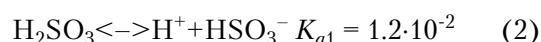
К образцу сточной воды добавляли раствор сернистой кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) и проводили смешивание реагентов при комнатной температуре (20±2 °C). Реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч, после чего фильтровали для отделения твердой фазы. Выпавшую в ходе реакции элементарную серу высушивали до постоянного веса для дальнейшего анализа.

*Метод 2. Окисление пропусканием сернистого газа.*

Альтернативный способ окисления заключался в барботировании сернистого газа SO<sub>2</sub> через объем сточной воды. SO<sub>2</sub> генерировали в отдельной реакционной колбе и постепенно подавали в поглотительное устройство, заполненное сточной водой. Процесс проводили при атмосферном давлении, обеспечивая эффективное поглощение газа и взаимодействие с сульфидсодержащими компонентами стоков.

Кислотность среды является ключевым фактором, влияющим на протекание химических реакций, что обуславливает важность расчета кислотно-основных равновесий.

Сернистый газ хорошо растворяется в воде, его растворимость в 100 г H<sub>2</sub>O при различных температурах: 22.8 г (при 0 °С); 11.3 г (при 20 °С); 2.1 г (при 90 °С) <sup>5</sup>. Диоксид серы SO<sub>2</sub> проявляет окислительно-восстановительные свойства, со слабыми восстановителями – окислительные свойства. При растворении в воде этот кислотный оксид образует слабую сернистую кислоту, которая диссоциирует в две ступени:



На рис. 1 представлены результаты расчетов мольной доли ионов в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> от величины pH.

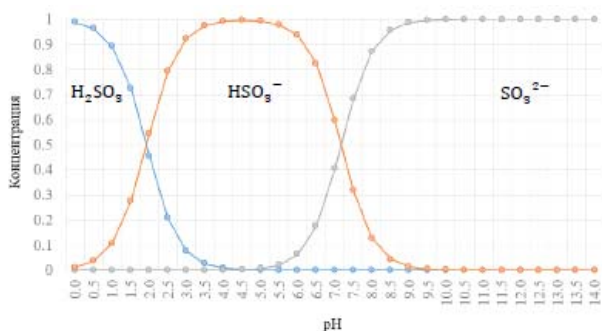


Рис. 1. Диаграмма равновесия сернистой кислоты в водном растворе

Как видно из рисунка, сернистая кислота в молекулярной форме существует в кислой среде при pH < 2; гидросульфит-анион HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> устойчив в диапазоне pH = 2–7, максимум соответствует pH = 4.5, при этом мольная доля составляет ~0.9931; сульфит-анион SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> устойчив в сильно-щелочной среде при pH > 7.

Таким образом, в щелочных сточных водах сернистая кислота присутствует в виде сульфита натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, в кислой среде – в молекулярном виде H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, в слабокислой среде активность проявляют сульфит-анионы HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Также можно сделать вывод о том, что оксид серы является доступным окислителем сульфидов в щелочных стоках. Растворяясь в воде, он не только нейтрализует щелочные стоки, но и окисляет сульфиды до менее токсичных тиосульфатов, а в кислой среде разлагает промежуточный продукт (тиосульфат-анион) до элементарной серы.

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены основные параметры и результаты процесса окисления стоков сернистой кислотой в лабораторных условиях. Реакция протекает быстро, сразу после смешивания выпадает коллоидная сера в виде осадка, при отстаивании происходит укрупнение ее частиц. Выход серы в расчете на исходное количество сульфидов в данных условиях составляет 45.8–66.9 %. Сульфиды разрушаются полностью.

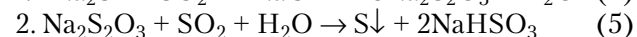
Таблица 1

Результаты окисления сульфидно-щелочных стоков сернистой кислотой

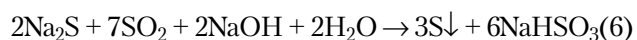
| Опытные данные                                                           | Опыт  |       |       |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                                          | 1     | 2     | 3     |
| Объем сточной воды V, см <sup>3</sup>                                    | 200   | 200   | 200   |
| Объем раствора H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> V, см <sup>3</sup>         | 300   | 450   | 300   |
| Концентрация раствора H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup> | 7.05  | 7.05  | 14.0  |
| Температура опыта, °С                                                    | 18    | 18    | 18    |
| pH фильтрата                                                             | 4.84  | 2.59  | 3.04  |
| Масса серы, г                                                            | 1.447 | 1.458 | 2.117 |

При пропускании сернистого газа через сточную воду происходит постепенное изменение ее pH. Сера начинает выпадать в кислой среде. После обработки диоксидом серы исчезает желтая окраска сточной воды. Сульфиды в обработанном стоке отсутствуют <sup>9</sup>.

Процесс окисления протекает в две стадии. В щелочной воде pH > 7 раствор становится прозрачным, при этом идет образование тиосульфата натрия в две стадии, и в кислой среде наблюдается разложение тиосульфата с образованием серы:



Суммарное уравнение:



Стадия 1 протекает быстро, стадия 2 – медленно. Степень разложения тиосульфата зависит от концентрации реагентов и температуры.

Установлено, что снижение pH < 4 приводит к избыточной концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и не приводит к полному разрушению тиосульфатов. Повышение температуры увеличивает скорость реакции, однако снижает растворимость диоксида серы в воде и концентрацию сернистой кислоты. Побочными продуктами реакции являются также гидросульфит натрия NaHSO<sub>3</sub> и остаточный тиосульфат натрия.

Таким образом, диоксид серы является доступным и эффективным окислителем сульфидов в щелочных стоках. Сульфиды полностью разрушаются. Происходит обесцвечивание раствора и окисление легко окисляющихся органических примесей.

Оптимальными условиями процесса окисления являются температура 35–45 °С, pH=4.0–4.5.

Товарный продукт – сера, выделяемая из водного раствора, представляет собой тонкодисперсную систему и может быть выделена в виде пасты или мелкодисперсного порошка.

Промежуточным веществом реакции является тиосульфат натрия. Разложение тиосульфата является неполным, поэтому предлагается цирку-

ляционная система возврата очищенных от сульфидов стоков с добавлением щелочи. При добавлении щелочи гидросульфит переходит в сульфит  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , который вступает во взаимодействие с сульфидами. Избыток тиосульфата и гидросульфита натрия может быть выделен из насыщенного раствора, и они также могут быть товарными продуктами.

Предложенный жидкофазный способ обезвреживания сульфидно-щелочных стоков нефтехимических производств путем окисления сульфидов диоксидом серы является простым и не требует использования катализатора. Реализация этого процесса сможет ликвидировать сульфидно-щелочные стоки.

### Литература

1. Будник В.А., Бобровский Р.И., Бабкин Д.Е. Комплексные методы очистки сернисто-щелочных сточных вод нефтеперерабатывающих производств // Нефтегазовое дело. – 2019. – №5. – С.58-82.
2. Родионов А.И., Клущин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. – Калуга: издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 365 с.
3. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
4. ПНД Ф 14.1:2.4.121-97. Количественный химический анализ сточных вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. – М., 2018. – 12 с.
5. Лидин Р.А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических соединений. – М.: Химия, 2000. – 217 с.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – 106 с.
7. Смола В.И. Диоксид серы в атмосфере: состояние, проблемы и решения. Ч. 1. – М.: Полиграфсервис, 2017. – 515 с.
8. ПНД Ф 14.1:2.4.163-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций сульфитов и тиосульфатов в питьевых и сточных водах титриметрическим методом. – М., 2009. – 13 с.
9. Патент РФ №2829082. Способ очистки сульфидосодержащих сточных вод /Жирнов Б.С., Муртазин Ф.Р., Опарина Ф.Р., Балыкова Д.В., Сусликов А.В., Прозорова О.Б. // Б.И. – 2024. – №30.

### References

1. Budnik V.A., Bobrovskiy R.I., Babkin D.E. *Kompleksnye metody oshistki sernistno-schelochnykh stochnykh vod neftepererabatyvayushchikh proizvodstv* [Integrated methods for treating sulfur-alkaline wastewater from oil refineries]. *Neftegazovoe delo* [Oil and Gas Business], 2019, no.5, pp.58-82.
2. Rodionov A.I., Klushin V.N., Sister V.G. *Tekhnologicheskie protsessy ekologicheskoy bezopasnosti* [Technological processes of environmental safety]. Kaluga, N. Bochkareva Publ., 2000, 365 p.
3. Lure Yu.Yu., Rybnikova A.I. *Khimicheskiy analiz proizvodstvennykh stochnykh vod* [Chemical analysis of industrial wastewater]. Moscow, 1974, 336 p.
4. *PND F 14.1:2.4.121-97. Kolichestvennyy khimicheskiy analiz stochnykh vod. Metodika vypolneniya izmereniy pH v vodakh potentsiometricheskim metodom* [PND F 14.1:2.4.121-97. Quantitative chemical analysis of wastewater. Methodology for measuring pH in waters using the potentiometric method]. Moscow, 2018, 12 p.
5. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Khimicheskie svoystva neorganicheskikh soedineniy* [Chemical properties of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 2000, 217 p.
6. Vasilev V.P. *Analiticheskaya khimiya. Kn.1. Titrimetricheskie i gravimetricheskie metody analiza* [Analytical chemistry. Book 1. Titrimetric and gravimetric methods of analysis]. Moscow, Drofa Publ., 2002, 106 p.
7. Smola V.I. *Dioxid sery v atmosfere: sostoyanie, problemy i resheniya. Ch. 1* [Sulfur dioxide in the atmosphere: status, problems, and solutions. P.1]. Moscow, Poligrafservis Publ., 2017, 515 p.
8. *PND F 14.1:2.4.163-2000. Kolichestvennyy khimicheskiy analiz vod. Metodika vypolneniya izmereniy massovykh kontsentratsiy sulfityv i tiosulfatov v pitevykh i stochnykh vodakh titrimetricheskim metodom* [Quantitative chemical analysis of waters. Methodology for measuring mass concentrations of sulfites and thiosulfates in drinking and wastewater using the titrimetric method]. Moscow, 2009, 13 p.
9. Zhirnov B.S., Murtazin F.R., Oparina F.R., Balykova D.V., Suslikov A.V., Prozorova O.B. *Sposob oshistki sulfidsoderzhashchikh stochnykh vod* [Method for purifying sulfide-containing wastewater]. Patent RF no.2829082, 2024.