

Изобретение относится к способам получения сорбентов на основе углеродных и минеральных материалов и может быть использовано для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и эмульсий органических веществ, а также для очистки от серосодержащих и углеводородосодержащих примесей в отходящих газах.

Известен способ получения активированного угля (Ас. СССР 1503876, кл. В01J20/20), включающий смешение лигносодержащего компонента (измельченного торфа) с активирующей добавкой на основе сернистого калия  $K_2S$ , гранулирование смеси экструдированием под давлением, карбонизацию гранул с выделением дымовых газов, последующую их активизацию парогазовой смесью с образованием летучих продуктов, обеззоливание, сушку и прокаливание готового продукта.

Недостатком известного способа является то, что в процессе получения сорбента при его прокаливании происходит разложение активирующей добавки на основе сернистого калия  $K_2S$ , а образующаяся летучая сернистая кислота практически полностью уходит из состава сорбента при сушке. Это снижает хемосорбирующую способность сорбента и его поглощающую способность к ионам тяжелых металлов. Кроме того, этот способ характеризуется большим количеством технологических операций, что усложняет процесс получения сорбента. Операции сушки и прокаливания приводят к повышенному расходу энергии и, следовательно, удорожанию способа.

Известен способ получения углеродо-минерального сорбента (Радионова А. И. и др. Техника защиты окружающей среды. - М.: Химия, 1989. - С.138 - 140), включающий смешение лигносодержащего компонента -торфа с щелочным компонентом - известью-пушонкой и последующую обработку отходящими газами.

Недостатком указанного способа является низкая поглощающая способность к нефтепродуктам и ионам тяжелых металлов (1 - 12%), что обуславливается тем, что механическое (неактивное) смешение компонентов практически не изменяет структуру лигносодержащего компонента. При этом область применения сорбента ограничена, так как при обработке отходящими газами поглощается один компонент - оксид азота, что позволяет применить сорбент только для очистки кислых сточных вод. Причем отработанный сорбент непригоден для дальнейшего использования: с этой целью его обрабатывают газообразным аммиаком и применяют в качестве органоминерального удобрения. Однако, отработанный аммиаком сорбент не обладает постоянными поглощающими свойствами, т. к. они присутствуют только при совместном контакте аммиака и торфа, а при хранении газообразный аммиак улетучивается из состава сорбента.

В основу изобретения поставлена задача создания такого способа получения углеродо-минерального сорбента, в котором новая совокупность технологических приемов и использование при этом новых химических реагентов позволили бы расширить ряд поглощаемых вредных примесей как из фазовой

фазы, так и из сточных вод и повысить поглощающую способность сорбента, а также упростить способ и удешевить продукт.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения углеродо-минерального сорбента, включающем смешение лигносодержащего компонента с щелочным агентом и обработку отходящими газами, согласно изобретению, перед смешением лигносодержащий компонент модифицируют химическим реагентом, содержащим сернокислотные отходы с содержанием серной кислоты  $H_2SO_4$  от 60 до 90мас.%, при этом массовое соотношение лигносодержащего компонента к сернокислотным отходам составляет 1 : 0,1 - 0,25, смешение полученной реакционной массы с щелочным реагентом производят при массовом соотношении 1 : 0,18 - 0,35, а в качестве отходящих газов используют газы от сгорания высокосернистого топлива и/или газа от процессов гидроочистки нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств и/или отходящие газы нефтехимических производств, содержащих углероды и соединения серы.

Модификацию лигносодержащего компонента химическим реагентом производят при температуре 80 - 120°C в течение 1 - 2 часов.

Смешение полученной реакционной массы с щелочным реагентом проводят при температуре 50 - 90°C в течение 0,5 - 2 часов.

Обработку отходящими газами производят при температуре не более 150°C в течение 4 - 10 часов до поглощения, щелочного реагента от 30 до 70мас.% его содержания.

В качестве лигносодержащего компонента используют отходы гидролизной промышленности и/или целлюлозно-бумажной промышленности, и/или растительные отходы агропромышленного комплекса, и/или отходы деревообрабатывающей промышленности.

В качестве щелочного реагента используют раствор, содержащий отходы, включающие содо-поташную смесь в количестве 20 - 30мас.% и/или раствор, содержащий отходы производства капролактаме в количестве 18 - 26мас.% и/или раствор, содержащий некондиционный продукт содового производства и/или раствор, содержащий щелочные отходы очистки отливок плотностью 1250 - 1370кг/м<sup>3</sup> и/или раствор, содержащий некондиционные продукты производства гидроксидов калия или натрия в количестве 15 - 30мас.%.

В качестве сернокислотных отходов используют раствор, образующийся после очистки углеводородного сырья серной кислотой и/или раствор, образующийся после алкилирования углеводородных фракций олефинами.

Преимущество предлагаемого способа заключается в том, что благодаря модификации лигносодержащего компонента сернокислотными отходами, в лигносодержащем материале образуются дополнительные поры и капилляры, способствующие увеличению количества поглощаемого загрязнения по органическим веществам - нефтепродуктам, эмульсиям, СОЖ и т.п. При смешении полученной реакционной массы с щелочным реагентом последний пропитывает образовавшиеся поры и капилляры за счет последующей химической реакции с вредными примесями отходящих газов образуется

поглощающая способность по ряду примесей из газовой фазы. Образовавшиеся химические соединения способны реагировать с ионами тяжелых металлов, содержащимися в сточных водах. При этом сохраняется способность сорбента поглощать содержащиеся в сточных водах органические вещества.

Таким образом, полученный предлагаемым способом сорбент расширяет ряд поглощаемых органических и неорганических вредных примесей как из газовой фазы, так и из сточных вод и обеспечивает повышение его поглощающей способности в целом. Кроме того, при обработке лигносодержащего компонента сернокислотными отходами в заявленном соотношении при образовании новых микропор не происходит разрушения связей между частицами материала, что не требует дополнительной операции - грануляции.

Способ отличается простотой технологии приготовления сорбента, а получение сорбента из отходов производства позволяет значительно снизить его стоимость.

При этом имеет место малоотходная технология очистки окружающей среды, т.к. отработанный сорбент можно использовать, например, в качестве наполнителя при производстве керамических изделий или как компонент при производстве топливного брикета.

Способ получения углеродо-минерального сорбента заключается в следующем.

Лигносодержащий компонент модифицируют путем смешения с химическим реагентом в виде сернокислотных отходов с содержанием серной кислоты  $H_2SO_4$  60 - 90мас.% в соотношении 1 : 0,1 - 0,25 при температуре 80 - 120°C в течение 1 - 2 часов. Полученную реакционную массу смешивают с щелочным реагентом в соотношении смесь : щелочный реагент 1 : 0,18 - 0,35 при температуре 50 - 31°C в течение 0,5 - 2 часов. Затем через полученную массу пропускают отходящие газы от сгорания высокосернистого топлива и/или газы от процессов гидроочистки нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств, и/или отходящие газы нефтехимических производств, содержащих углеводороды и соединения серы при температуре не более 150°C в течение 4 - 10 часов, при этом обработку отходящими газами проводят до степени поглощения щелочного реагента от 30 до 70мас.% его содержания.

В качестве лигносодержащего компонента используют отходы гидролизной промышленности: целлюлозно-бумажной промышленности (гидролизный лигнин); растительные отходы агропромышленного комплекса, в частности, лузгу семян подсолнечника, измельченные стебли подсолнечника; лузгу семян пшеницы; отходы деревообрабатывающей промышленности, в частности, древесные опилки, измельченная древесная кора. Указанные отходы можно использовать в смеси или каждый в отдельности.

Сернокислотные отходы представляют собой отходы нефтехимической промышленности, а именно, растворы, образующиеся после очистки серной кислотой углеводородного сырья - парафина, нефтяного масла и нефтеперерабатывающей промышленности - растворы, образующиеся после алкилирования

углеводородных фракций олефинами (отработанный катализатор алкилирования).

Содержание серной кислоты  $H_2SO_4$  в отходах должно составлять 60 - 90мас.%. Указанные отходы можно использовать в смеси или каждый в отдельности.

В качестве щелочного реагента используют:

- отходы, содержащие содо-поташную смесь в количестве 20 - 30мас.% в частности, некондиционный продукт производства глинозема, включающий 30 - 40мас.% карбоната калия  $K_2CO_3$  и 35 - 45мас.% карбоната натрия  $Na_2CO_3$ , из которых готовят 20 - 30% водный раствор при температуре 40 - 50°C;

- отходы производства капролактама (щелочной плав), содержащие 80мас.% карбоната натрия  $Na_2CO_3$  и 20мас.% гидроксида натрия  $NaOH$ , из которых готовят 18 - 26% водный раствор при температуре 40 - 50°C;

- некондиционный продукт содового производства, содержащий 70 - 85мас.% карбоната натрия  $Na_2CO_3$ , из которого готовят 20 - 30% водный раствор при температуре 40 - 50°C;

- щелочные отходы очистки отливок, содержащие силикат натрия  $Na_2SiO_3$  в количестве 150 - 200г/л и едкий натр  $NaOH$  в количестве 120 - 160г/л, из которого готовят водный раствор плотностью 1250 - 1370кг/м<sup>3</sup> при температуре 40 - 50°C;

- отходы, содержащие некондиционные продукты производства гидроксидов натрия или калия, включают 30 - 50мас.% гидроксида натрия  $NaOH$  или калия  $KOH$  и 20 - 40мас.% карбоната натрия  $Na_2CO_3$ , или калия  $K_2CO_3$ , из которых готовят 15 - 30% водный раствор при температуре 40 - 50°C.

Указанные отходы можно использовать в смеси или каждый в отдельности.

Отходящие газы представляют собой газы от сгорания высокосернистого топлива, в частности, мазут с содержанием серы  $S$  2,5мас.%; газы от процессов гидроочистки нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств, в частности, от процесса гидроочистки масляных фракций от серы; отходящие газы нефтехимических производств, содержащих углеводороды и соединения серы, в частности, от процесса гидроочистки парафиновых фракций от серы.

Газы от процессов гидроочистки масляных фракций от серы содержат 0,6% сероводорода  $H_2S$ , 80% азота  $N_2$ , 15,6% кислорода  $O_2$ , остальное - углеводороды; температура газов составляет 80 - 90°C.

Газы от процессов гидроочистки парафиновых фракций нефти от серы содержат 0,8% сероводорода  $H_2S$ , 82% азота  $N_2$ , 16% кислорода, остальное - углеводороды; температура газов составляет 90 - 95°C.

Газы от сгорания высокосернистого топлива содержат 1,5% диоксида серы, 0,4% углеводорода, 0,1% сажи, 68% азота  $N_2$ , 30% углекислого газа  $CO_2$ ; температура газов - 145°C.

Указанные продукты могут быть использованы в смеси или каждый в отдельности.

В табл.1 приведены примеры получения сорбента с указанием использованных продуктов и

технологических режимов.

Полученные образцы сорбента проверяли на поглощающую способность токсичных компонентов из отходящих газов: диоксида серы, углеводорода, диоксида азота, сероводорода; ионов тяжелых металлов хрома, никеля, меди, цинка, а также органических вредных веществ: нефтепродуктов и малорастворимых смазывающе-охлаждающих жидкостей.

Результаты испытаний приведены в табл.2.

Из табл.2 видно, что сорбент, полученный предлагаемым способом, поглощает ряд органических и неорганических вредных веществ как из газовой фазы, так и из сточных вод. Поглощающая способность этого сорбента по сравнению с прототипом в 6 - 8 раз выше по ионам тяжелых металлов и в 6 - 10 раз - по органическим веществам.

Наименование ингредиентов и режимов технологического процесса	Содержание ингредиентов			
	1	2	3	4
1. Лигносодержащий компонент:				
отходы гидролизной промышленности (гидролизный лигнин)	100	-	-	-
отходы целлюлозно-бумажной промышленности (гидролизный лигнин)	-	100	50	-
растительные отходы агропромышленного комплекса:				
лузга семян подсолнечника	-	-	50	-
измельченные стебли подсолнечника	-	-	-	-
лузга семян пшеницы	-	-	-	50
отходы деревообрабатывающей промышленности:				
древесные опилки	-	-	-	50
измельченная древесная кора	-	-	-	-
торф	-	-	-	-
2. Сернокислотные отходы с содержанием 60-90 %:				
раствор, образующийся после очистки парафина (отработанный катализатор алкилирования)	10	-	10	-
раствор, образующийся после алкилирования углеводородных фракций олефинами (отработанный катализатор алкилирования)	-	25	-	10
раствор, образующийся после очистки нефтяного масла	-	-	10	12
3. Щелочной реагент в виде раствора с содержанием сухого вещества:				
отходы, содержащие содо-поташную смесь	20	-	-	-
щелочные отходы очистки отливок	-	44	-	-
некондиционные продукты содового производства	-	-	12	-
некондиционные продукты производства гидроксидов калия или натрия	-	-	-	30
отходы производства капролактама (щелочной плав)	-	-	12	-
известь-пушонка ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	-	-	-	-

4. Отходящие газы:						
от сгорания высокосернистого топлива (мазут с содержанием 2.5-3.5 % S)	30	-	-	20	-	20
от процессов гидроочистки нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств	-	70	-	35	30	20
нефтехимических производств, содержащих углеводороды и соединения серы	-	-	50	-	30	20
содержащие оксиды азота	-	-	-	-	-	-
5. Модификация химическим реагентом:						
время, час	1	2	1.5	1.25	1.75	2
температура, °C	80	120	90	95	110	115
6. Смешение полученной реакционной массы со щелочным реагентом:						
время, час	0.5	2.0	1.0	1.5	0.75	1.25
температура, °C	50	90	60	70	75	80
7. Обработка отходящими газами:						
время, час	4	10	5	6	8	8
температура, °C	50	150	70	90	120	140
8. Смешение торфа (легносодержащего компонента) и известь-пушонки						
время, час	-	-	-	-	-	-

Наименование показателя	Наименование показателя					
	1	2	3	4	5	6
1. Количество поглощенных компонентов из отходящих газов, г/г сорбента:						
1.1 газы от сгорания высокосернистого топлива (мазут, с содержанием серы 2.5 %)						
диоксид серы $\text{SO}_2$	0.038	-	-	0.035	-	0.038
углеводороды $\text{CH}_4$	0.005	-	-	0.004	-	0.005
диоксид азота $\text{NO}_2$	0.007	-	-	0.007	-	0.007
1.2 газы от процессов гидроочистки нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств (процесс гидроочистки масляных фракций от серы):						
сероводород $\text{H}_2\text{S}$	-	0.06	-	0.022	0.005	0.06
углеводороды $\text{CH}_4$	-	0.009	-	0.010	0.006	0.009
1.3 отходящие газы нефтехимических производств, содержащих углеводороды и соединения серы (процесс гидроочистки парафиновых фракций от серы):						
сероводород $\text{H}_2\text{S}$	-	-	0.03	-	0.005	0.03
углеводороды $\text{CH}_4$	-	-	0.007	-	0.009	0.007
2. Количество поглощенных ионов тяжелых металлов, г/г сорбента:						
Cr	0.16	-	-	-	0.08	-
Ni	-	0.25	-	-	-	0.25
Cu	-	-	0.15	-	0.09	-
Zn	-	-	-	0.19	-	-
3. Количество поглощенных органических веществ, г/г сорбента:						
нефтепродукты	0.26	-	0.14	0.28	-	0.26
маслорастворимые СОЖ	-	0.31	0.14	-	0.33	-
	-	-	-	-	10	-