

Изобретение относится к получению сорбентов, в частности, из углеродных материалов, для очистки сточных вод от органических соединений и нефтепродуктов.

Известен способ получения активизированного угля (Авт. св. СССР №1503876, кл. В01J20/20), включающий смешивание лигноцеллюлозного материала - измельченного торфа - с активирующей добавкой на основе сернистого калия, гранулирование смеси экструдированием под давлением, карбонизацию гранул, активацию, промывку раствором кислоты, промывку раствором сернистой кислоты, сушку и прокаливание готового продукта.

Недостаток известного способа заключается в том, что в процессе получения сорбента обработка лигноцеллюлозного материала ведется гидрофильным веществом, а промывка - раствором сернистой кислоты, что приводит к увеличению смачиваемости конечного продукта и, как следствие, к уменьшению сорбционной емкости по органическим веществам и нефтепродуктам.

Известен способ получения активного угля (Авт. св. СССР №1351876, кл. С01В31/08), включающий смешение лигноцеллюлозного отхода - льняной костры в количестве 35 - 70% по отношению к массе сухой смеси с химическим реагентом на основе органических веществ, модификацию смеси водорастворимой солью металла - хлористым цинком в количестве 40 - 60% по отношению к массе сухой смеси, гранулирование, сушку гранул, их карбонизацию и промывку.

Недостатком известного способа является то, что получаемый сорбент обладает пониженной поглощающей способностью к нефтепродуктам и органическим веществам, что объясняется повышенным количеством водорастворимой соли цинка, которой ведут модификацию.

Кроме того, необходимость процесса карбонизации, происходящего при высоких температурах, приводит к повышенному расходу энергии, а необходимость процесса промывки - к образованию дополнительного количества сточных вод, требующих утилизации.

В основу изобретения поставлена задача создать такой способ получения углеродного сорбента, в котором совокупность новых технологических процессов и использование при этом новых химических реагентов позволили бы повысить сорбционную емкость сорбента по фенолам, алкилфенолам, олефинам, отработанным смазочно-охлаждающим жидкостям (СОЖам), стойким эмульсиям и нефтепродуктам, а также упростить способ и удешевить продукт.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения углеродного сорбента, заключающемся в смешении лигноцеллюлозного отхода с химическим реагентом, модификации смеси водорастворимой солью металла и грануляции, согласно изобретению в качестве химического реагента используют сернокислотный отход с содержанием H_2SO_4 от 60 до 90 мас.%, при этом соотношение лигноцеллюлозного отхода к сернокислотному отходу составляет 1 : 0,3 - 0,7, модификацию смеси осуществляют концентрированным отработанным раствором после обработки поверхностей черных металлов и сплавов минеральной кислотой и/или концентрированной отработанным раствором катализатора алкилирования ароматических углеводородов при соотношении смесь : модификатор 1 : 0,05 - 0,12, после чего реакционную смесь дополнительно гидрофобизируют жирсодержащим отходом с длиной углеводородной цепи $C_{20}-C_{50}$ в соотношении реакционная смесь : гидрофобизатор 1 : 0,01 - 0,025.

Смешение лигноцеллюлозных отходов с сернокислотными отходами осуществляют при 80 - 140°C в течение 0,5 - 2 часов.

Модификацию проводят при 65 - 90°C в течение 0,25 - 0,5 часов.

Гидрофобизацию осуществляют при 75 - 90°C в течение 0,3 - 0,7 часа.

В качестве лигноцеллюлозного отхода используют древесные опилки и/или измельченную кору, и и/или лузгу семян подсолнечника, и/или измельченные стебли подсолнечника, и/или измельченную солому, и/или измельченный сухой тростник, и/или измельченный сухой камыш, и/или гидролизный лигнин.

В качестве сернокислотного отхода используют раствор, образующийся после очистки углеводородного сырья серной кислотой и/или раствор, образующийся в процессе алкилирования углеродных фракций олефинами.

Используют отработанный раствор после обработки поверхностей черных металлов и сплавов минеральной кислотой с содержанием водорастворимой соли железа в количестве 150 - 180 г/л и минеральной кислоты - 20 - 40 г/л.

Используют отработанный раствор катализатора алкилирования ароматических углеводородов с содержанием хлорида алюминия в количестве 230 - 280 г/л.

В качестве жирсодержащего отхода используют некондиционные жиры и/или отходы маргаринового производства и/или отходы производства растительного масла и/или петролатум и/или отходы производства вазелина и/или кубовые остатки синтетических жирных кислот.

Преимущество заявляемого способа заключается в том, что благодаря взаимодействию лигноцеллюлозного отхода с сернокислотным отходом при их смешении, в лигноцеллюлозном материале образуются, микropopы, способствующие увеличению количества поглощаемого сорбентом загрязнения. Поскольку реальные сточные воды представляют собой сложную смесь органических загрязнений, модификация водорастворимыми солями железа и алюминия позволяет увеличить селективность сорбента к органическим веществам, в частности, фенолам, алкилфенолам, олефинам, отработанным СОЖам, стойким эмульсиям и к нефтепродуктам. Благодаря гидрофобизации жирсодержащими отходами уменьшается водопоглощение сорбента, что также способствует повышению его сорбционной емкости к органической части сточных вод.

Кроме того, заявляемый способ отличается простотой технологии приготовления сорбента, а получение сорбента из отходов позволяет значительно снизить его стоимость.

Способ получения углеродного сорбента заключается в следующем.

Лигноцеллюлозный отход смешивают с сернокислотным отходом, содержащим 60 - 90 мас.% H_2SO_4 , в соотношении 1 : 0,3 - 0,7 при 80 - 180°C в течение 0,5 - 2 часов. Затем смесь модифицируют путем смешения с концентрированным отработанным раствором после обработки поверхностей черных металлов и сплавов минеральной кислотой и/или концентрированным отработанным раствором катализатора алкилирования ароматических углеводородов в соотношении смесь : модификатор 1 : 0,05 - 0,12 при 65 - 90°C в течение 0,25 - 0,5 часа. После этого модифицированную смесь гидрофобизируют путем смешения с жирсодержащим отходом с длиной углеродной цепи $C_{20}-C_{50}$ в соотношении смесь : отходы 1 : 0,01 - 0,025 при 75 - 90°C в течение 0,3 - 0,7 часа, после чего полученную массу гранулируют экструдированием под давлением 0,5 - 0,8 МПа.

В качестве лигноцеллюлозных отходов в способе применяют отходы деревообрабатывающей промышленности, в частности, древесные опилки, измельченную кору; отходы агропромышленного производства, в частности лузгу семян подсолнечника, измельченные стебли подсолнечника, измельченную солому, измельченный сухой тростник, измельченный сухой камыш; отходы целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности -

гидролизный лигнин. Указанные отходы можно использовать в смеси или каждый в отдельности.

Сернокислотные отходы представляют собой отходы нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, а именно растворы, образующиеся после очистки углеводородного сырья (парафинов, масел) серной кислотой, и растворы, образующиеся в процессах алкилирования углеводородных фракций олефинами. Содержание серной кислоты в отходах должно составлять от 60 до 90мас.%. Указанные отходы могут быть использованы в смеси и каждый отдельно.

Концентрированный отработанный раствор после обработки поверхности черных металлов и сплавов минеральной кислотой (например, серной, фосфорной, соляной) представляет собой раствор, содержащий водорастворимую соль железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{FeCl}_3\text{-Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) в количестве 150 - 180г/л и минеральную кислоту в количестве 20 - 40г/л.

Концентрированный отработанный раствор катализатора алкилирования ароматических углеводородов представляет собой раствор, содержащий хлорид алюминия в количестве 230 - 280г/л.

В качестве жиросодержащего отхода с длиной углеводородной цепи $\text{C}_{20}\text{-C}_{50}$ могут быть использованы жиросодержащие отходы пищевой промышленности: некондиционные жиры, отходы маргаринового производства, отходы производства растительного масла; отходы нефтеперерабатывающей промышленности: петролатум, отходы производства вазелина; отходы нефтехимической промышленности - кубовые остатки синтетических жирных кислот. Указанные отходы можно использовать в смеси или каждый отдельно.

Пример 1. 100кг древесных опилок смешивают с 70кг раствора, образующегося после очистки нефтяного масла серной кислотой, содержащего 60мас.% H_2SO_4 . Смешение осуществляют при 120°C в течение 0,5 часа. Затем смесь модифицируют путем смешения 8,5кг концентрированного отработанного раствора после обработки поверхностей черных металлов и сплавов соляной кислотой с содержанием 170г/л FeCl_3 и 30г/л HCl , при 65°C в течение 0,25 часа, после чего массу гидрофобизируют путем смешения с 1,8кг некондиционного жира при 75°C в течение 0,3 часа. Готовую массу гранулируют экструдированием под давлением 0,7МПа.

Пример 2. 100кг лузги семян подсолнечника смешивают с 30кг раствора, образующегося в процессе алкилирования углеводородных фракций олефинами, содержащего 90мас.% H_2SO_4 , при 80°C в течение 2 часов. После этого смесь модифицируют путем смешения с 13кг концентрированного отработанного катализатора алкилирования ароматических углеводородов, содержащего 240г/л AlCl_3 , при 90°C в течение 0,5 часа, и гидрофобизируют путем смешения с 3,5кг петролатума при 90°C в течение 0,7 часа. Готовую массу гранулируют экструдированием под давлением 0,6МПа.

Пример 3. 100кг гидролизного лигнина смешивают с 25кг раствора, образующегося после очистки нефтяного масла серной кислотой, содержащего 70мас.% H_2SO_4 и 25кг раствора, образующегося в процессе алкилирования углеводородных фракций олефинами, с содержанием 70мас.% H_2SO_4 . Смешение ведут при 130°C в течение 1 часа. Затем смесь модифицируют путем смешения с 9кг концентрированного отработанного раствора после обработки поверхностей черных металлов и сплавов серной кислотой, содержащего 180г/л $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ и 35г/л H_2SO_4 , и 9кг концентрированного отработанного катализатора алкилирования ароматических углеводородов, содержащего 280г/л AlCl_3 , при 70°C в течение 0,3 часа. После этого смесь гидрофобизируют путем смешения с 1,8кг петролатума и 2кг кубовых остатков синтетических жирных кислот при 80°C в течение 0,4 часа. Готовую массу гранулируют путем экструдирования под давлением 0,8МПа.

Пример 4. 50кг измельченной коры, 20кг измельченных стеблей подсолнечника, 20кг измельченной соломы и 10кг измельченного сухого тростника смешивают с 10кг раствора, образующегося после очистки парафина серной кислотой и содержащего 82мас.% H_2SO_4 и 30кг раствора, образующегося в процессе алкилирования углеводородных фракций олефинами и содержащего 63мас.% H_2SO_4 . Смешение проводят при 140°C в течение 0,75 часа. Затем смесь модифицируют путем смешения с 10кг концентрированного отработанного раствора после обработки поверхностей черных металлов и сплавов фосфорной кислотой, содержащего 150г/л $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 20г/л H_3PO_4 , при 75°C в течение 0,4 часа, после чего реакционную смесь гидрофобизируют путем смешения с 2,3кг отходов маргаринового производства при 80°C в течение 0,5 часа. Готовую массу гранулируют путем экструдирования под давлением 0,5МПа.

Пример 5. 20кг измельченного сухого камыша и 80кг гидролизного лигнина смешивают с 60кг раствора, образующегося после очистки парафина серной кислотой, содержащего 90мас.% H_2SO_4 , при 90°C в течение 1,5 часа. Смесь модифицируют путем смешения с 9,5кг концентрированного отработанного катализатора алкилирования ароматических углеводородов, содержащих 230г/л AlCl_3 , при 85°C в течение 0,45 часа.

После этого смесь гидрофобизируют путем смешения с 1кг отхода производства растительного масла и 1кг отхода производства вазелина при 85°C в течение 0,7 часа. Полученную массу гранулируют экструдированием под давлением 0,7МПа.

Пример 6. 50кг древесных опилок и 50кг гидролизного лигнина смешивают с 55кг раствора, образующегося в процессе алкилирования углеводородных фракций олефинами, содержащего 60мас.% H_2SO_4 . Смешение проводят при 100°C в течение 1 часа. Затем смесь модифицируют путем смешения с 55кг концентрированного отработанного раствора после обработки поверхностей черных металлов и сплавов серной кислотой с содержанием $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ в количестве 170г/л и 40г/л H_2SO_4 и 10кг концентрированного отработанного катализатора алкилирования ароматических углеводородов с содержанием AlCl_3 в количестве 260г/л. Модификацию ведут при 80°C в течение 0,4 часа. После этого массу гидрофобизируют путем смешения с 2,1кг некондиционных жиров и 2,1кг петролатума при 90°C в течение 0,6 часа и гранулируют экструдированием под давлением 0,6МПа.

Пример 7. 50кг измельченной коры, 25кг лузги семян подсолнечника и 25кг гидролизного лигнина смешивают с 25кг раствора, образующегося после очистки нефтяного масла серной кислотой, содержащего 71мас.% H_2SO_4 и 20кг раствора, образующегося в процессе алкилирования углеводородных фракций олефинами, содержащего 88мас.% H_2SO_4 . Смешение осуществляют при 90°C в течение 1,5 часа. После этого смесь модифицируют путем смешения с 16кг концентрированного отработанного катализатора алкилирования ароматических углеводородов с содержанием AlCl_3 в количестве 270г/л. Модификацию ведут при 65°C в течение 0,5 часа. Затем полученную смесь гидрофобизируют путем смешения с 3,2кг кубовых остатков синтетических жирных кислот при 85°C в течение 0,5 часа, после чего массу гранулируют экструдированием под давлением 0,8МПа.

Полученные образцы сорбента проверяли на сорбционную емкость по нефтепродуктам, фенолам, алкилфенолам, олефинам, отработанным СОЖам и стойким эмульсиям. Результаты испытаний приведены в таблице.

Из таблицы видно, что сорбент, полученный заявляемым способом, обладает большей поглощающей способностью, чем сорбент, приготовленный известным способом. Сорбционная емкость полученного

предлагаемым способом продукта увеличилась в 1,2 - 2 раза по нефтепродуктам, в 5 - 8,7 раза по фенолам, в 3 - 6 раз по алкилфенолам, в 2 - 3 раза по олефинам, в 1,7 - 2,8 раза по стойким эмульсиям, в 2 - 2,8 раза по отработанным СОЖам. При этом, как показали результаты испытаний, лучшие показатели наблюдаются у сорбентов, в которых модификацию проводили смесью концентрированного отработанного раствора после обработки поверхностей черных металлов и сплавов минеральной кислотой и концентрированного отработанного раствора катализатора алкилирования ароматических углеводородов (образцы 3 и 6).

Т а б л и ц а

Наименование показателя	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	Прото-тип
Количество поглощенных (г/г сорбента):								
нефтепродуктов	0,3	0,35	0,53	0,38	0,47	0,54	0,42	0,26
фенолов	0,2	0,15	0,24	0,22	0,16	0,26	0,17	0,03
алкилфенолов	0,22	0,18	0,29	0,21	0,23	0,37	0,20	0,06
олефинов	0,18	0,23	0,27	0,19	0,24	0,28	0,25	0,09
стойких эмульсий	0,21	0,24	0,33	0,26	0,22	0,33	0,25	0,12
отработанных СОЖей	0,29	0,26	0,31	0,25	0,24	0,31	0,24	0,11