

Изобретение относится к получению сорбентов, в частности, из углеродных материалов, для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Известен способ получения углеродно-минерального адсорбента [Авт.св. СССР 1790996, кл. В 01 J 20/00], включающий смещение лигноцеллюлозного материала - древесных опилок в количестве 25-35 мас.% с водорастворимой солью металла - жидким концентрированным отходом гальвано-химических производств в количестве 25-35 мас.% и гашеной известью - пушонкой в количестве 35-45 мас.%, при этом на смещение подают органический полиспирт в количестве 3-5 мас.%. Затем смесь подвергают термообработке.

Недостатком известного способа является то, что полученный продукт обладает невысокой поглощающей способностью к ионам тяжелых металлов.

Известен способ получения активного угля [Авт.св. №1351876, кл. С 01 В 31/08], 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 модификацию смеси в процессе получения продукта ведут солью цинка, которая не образует химические соединения с ионами тяжелых металлов, вследствие чего уменьшается сорбционная емкость сорбента. Сорбция обусловлена только физическими свойствами материала, например, электростатическим взаимодействием иона металла с сорбентом.

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

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 к ионам тяжелых металлов, а также упростить способ и удешевить продукт.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения углеродного сорбента, включающем смешение лигноцеллюлозного отхода с химическим реагентом, модификацию и грануляцию, 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 серно-кислотному отходу составляет 1:0,3-0,7, модификацию смеси осуществляют отходом, содержащим водорастворимую соль щелочного металла в количестве 18-26 мас.% и/или гидроксид щелочного металла в количестве 14-20 мас.% или гидроксид щелочноземельного металла в количестве 10-15 мас.% при соотношении смесь: модификатор 1:0,12-0,22, после чего модифицированную смесь гидрофобизируют жиросодержащим отходом нефтехимического и/или нефтеперерабатывающего производств с длиной углеводородной цепи  $C_{20}-C_{40}$  при соотношении модифицированная смесь: гидрофобизатор 1:0,03-0,05.

Смещение лигноцеллюлозного отхода с сернокислотным отходом осуществляют при 80-140°C в течение 0,5-2 часов.

Модификацию ведут при 75-100°C в течение 0,5-1 часа.

Гидрофобизацию осуществляют при 75-100°C а течение 0,7-1,2 часа.

В качестве лигноцеллюлозного отхода используют древесные опилки и/или измельченную кору, 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 углеводородных фракций олефинами.

В качестве отхода, содержащего водорастворимую соль щелочного металла, используют концентрированный отработанный раствор после очистки газовых выбросов от сероводорода и/или раствор некондиционного продукта производства соды, и/или и раствор некондиционного продукта производства глинозема, и/или раствор некондиционного продукта производства жидкого стекла, и/или раствор щелочного плава производства капролактама.

В качестве отхода, содержащего гидроксид щелочного металла, используют раствор некондиционного продукта производства щелочи и/или концентрированный отработанный раствор щелочной очистки отливок плотностью 1250-1370 кг/м<sup>3</sup>.

В качестве отхода, содержащего гидроксид щелочноземельного металла, используют раствор некондиционного продукта производства извести и/или раствор карбидного ила.

В качестве жиросодержащего отхода нефтехимического производства используют отходы производства олефинов и/или кубовые остатки производства алкилбензолов.

В качестве жиросодержащего отхода нефтеперерабатывающего производства используют отходы производства вазелина и/или петролатум.

Преимущество заявляемого способа заключается в том, что, благодаря взаимодействию лигноцеллюлозного отхода с сернокислотным отходом при их смещении, в лигноцеллюлозном материале образуются микропоры, способствующие увеличению количества поглощаемого загрязнения. Модификация водорастворимыми солями, гидроксидами щелочных металлов или гидроксидами щелочноземельных металлов в процессе производства сорбента обеспечивает дополнительное химическое взаимодействие иона тяжелого металла с сорбентом, при этом происходит образование нерастворимых сульфидов, гидроксидов и карбонатов ионов тяжелых металлов, которые более эффективно извлекаются из сточных вод. Процесс гидрофобизации жиросодержащими отходами нефтехимического и нефтеперерабатывающего производств позволяет предотвратить быстрое вымывание водорастворимых солей и гидроксидов из сорбента, что также способствует повышению его сорбционной емкости к ионам тяжелых металлов.

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 80-140°C в течение 0,5-2 часов. Затем смесь модифицируют путем смешения с жидким отходом, содержащим водорастворимую соль щелочного металла в количестве 18-26 мас.% или гидроксид щелочного металла в количестве 14-20 мас.% или смесью отходов, содержащих указанную водорастворимую соль и указанный гидроксид или отходом, содержащим гидроксид щелочноземельного металла в количестве 10-15 мас.%. Модификацию ведут при соотношении смесь: модификатор 1:0,12-0,22 при 75-100°C в течение 0,5-1 часа. После этого модифицированную смесь гидрофобизируют путем смешения с жиросодержащим отходом нефтехимического или нефтеперерабатывающего производств или смесью отходов нефтехимического и нефтеперерабатывающего производств, с длиной углеводородной цепи  $C_{20}-C_{40}$ , в соотношении модифицированная смесь: гидрофобизатор 1:0,03-0,05 при 75-100°C в течение 0,7-1,2 часа, после чего полученную массу гранулируют экструдированием под давлением 0,5-0,8 МПа.

В качестве лигноцеллюлозного отхода в способе используют 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 промышленности, а именно, растворы, образующиеся после очистки углеводородного сырья (например, парафинов, нефтяных масел) серной кислотой, и нефтеперерабатывающей промышленности - растворы, образующиеся в процессе алкилирования углеводородных фракций олефинами. Содержание серной кислоты в отходах должно составлять от 60 до 90 мас.%. Указанные отходы могут быть использованы в смеси или каждый отдельно.

В качестве отхода, содержащего водорастворимую соль щелочного металла используют, например, концентрированный отработанный раствор после очистки газовых выбросов от сероводорода, раствор некондиционного продукта производства соды, раствор некондиционного продукта: производства глинозема, раствор некондиционного продукта производства жидкого стекла, раствор щелочного плава производства капролактама.

Концентрированный отработанный раствор после очистки газовых выбросов от сероводорода образуется после очистки газов гидроксидами натрия или калия или карбонатами натрия или калия, и содержит сульфиды натрия или калия от 18 до 27 мас.%.

Некондиционный продукт производства соды содержит от 70 до 85% карбоната натрия  $Na_2CO_3$ . Перед использованием готовят 20-30% водный раствор некондиционного продукта при 40-50°C.

Некондиционный продукт производства глинозема содержит 30-40% карбоната калия  $K_2CO_3$  и 35-45% карбоната натрия  $Na_2CO_3$ . Перед использованием из некондиционного продукта готовят 20-30% водный раствор при 40-50°C.

Некондиционный продукт производства жидкого стекла содержит от 60 до 75% силиката натрия  $Na_2SiO_3$  или силиката калия  $K_2SiO_3$ . Перед использованием из некондиционного продукта готовят 22-36% водный раствор при 40-50°C.

Щелочный плав производства капролактама содержит 80% карбоната натрия  $Na_2CO_3$ , а также 20% гидроксида натрия  $NaOH$ . Перед использованием из щелочного плава готовят 18-26% водный раствор при 40-50°C.

Указанные отходы можно использовать в смеси или каждый отдельно.

В качестве отхода, содержащего гидроксид щелочного металла используют, например, раствор некондиционного продукта производства щелочи и концентрированный отработанный раствор щелочной очистки отливок плотностью 1250-1370 кг/м<sup>3</sup>.

Некондиционный продукт производства щелочи содержит от 30 до 50% гидроксида калия  $KOH$  или гидроксида натрия  $NaOH$  и от 20 до 40% карбоната натрия  $Na_2CO_3$  или карбоната калия  $K_2CO_3$ . Перед использованием из некондиционного продукта готовят 15-30% водный раствор при 40-50°C.

Концентрированный отработанный раствор щелочной очистки отливок представляет собой водный раствор, содержащий едкий натрий  $NaOH$  и силикат натрия  $Na_2SiO_3$  в соотношении 1:0,8-1,4.

Указанные отходы могут быть использованы в смеси или каждый отдельно.

В качестве отхода, содержащего гидроксид щелочноземельного металла используют, например, раствор некондиционного продукта производства извести и раствор карбидного ила.

Некондиционный продукт производства извести (недопал) содержит от 50 до 70%  $(Ca(OH)_2)$ . Перед использованием из указанного некондиционного продукта готовят 13-23% водную суспензию при 40-50°C.

Карбидный ил представляет собой отход производства ацетилена для газовой резки и сварки и содержит от 50 до 70% гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$ . Перед использованием из карбидного ила готовят 13-23% водную суспензию при 40-50°C.

Указанные продукты могут быть использованы в смеси или каждый отдельно.

В качестве жиросодержащих отходов нефтехимического производства могут быть использованы отходы производства олефинов и кубовые остатки производства алкилбензолов, причем в смеси или каждый отдельно.

В качестве жиросодержащих отходов нефтеперерабатывающего производства могут быть использованы отходы производства вазелина и петролатум. При этом указанные продукты можно использовать в смеси или каждый отдельно.

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

Полученные образцы сорбента проверяли на поглощающую способность ионов хрома, никеля, железа,

цинка, кадмия. Результаты испытаний приведены в табл.2.

Из табл. 2 видно, что сорбент, полученный заявляемым способом, обладает большей поглощающей способностью к ионам тяжелых металлов, чем сорбент, приготовленный известным способом. Количество поглощенных ионов хрома полученным предлагаемым способом сорбентом увеличилось в 2,2-3,5 раза, ионов никеля - в 1,6-2,4 раза, ионов железа - в 1,3-2 раза, ионов цинка - в 2-5,7 раза, ионов кадмия - в 1,6-2,7 раза.

Таблица 1

Наименование ингредиентов и режимов технологического процесса	Содержание ингредиентов в составе и значение показателей режимов						
	1	2	3	4	5	6	7
1. Лигноцеллюлозные отходы:							
древесные опилки	100	—	—	50	—	50	—
измельченная кора	—	—	—	—	50	—	50
лузга семян подсолнечника	—	100	—	—	—	—	25
измельченные стебли подсолнечника	—	—	—	25	—	—	25
измельченная солома	—	—	—	—	25	—	—
измельченный сухой тростник	—	—	—	25	—	—	—
измельченный сухой камыш	—	—	—	—	25	—	—
гидролизный лигнин	—	—	100	—	—	50	—
Сернокислотные отходы:							
раствор, образующийся после очистки парафина $H_2SO_4$	30	—	—	20	20	—	—
раствор, образующийся после очистки нефтяного масла $H_2SO_4$	—	—	25	—	20	55	—
раствор, образующийся в процессе алкилирования углеводородных фракций олефинами	—	70	25	20	20	—	45
Время смешивания, час	2,0	0,5	1,0	1,5	1,5	0,8	1,5
Температура, °C	80	140	95	100	110	120	90
2. Модификация.							
Отходы, содержащие водорастворимую соль щелочного металла:							
концентрированный обработанный раствор после очистки газовых выбросов $H_2S$	15,6	—	—	—	—	—	—
20% раствор некондиционного продукта производства соды	—	—	—	8	—	—	—
30% раствор некондиционного продукта производства глинозема	—	—	—	10	—	—	—
36% раствор некондиционного продукта производства жидкого стекла	—	—	—	—	—	—	9
18% раствор щелочного плава производства капролактана	—	—	—	—	—	—	15

Наименование ингредиентов и режимов технологического процесса	Содержание ингредиентов в составе и значение показателей режимов						
	1	2	3	4	5	6	7
Отходы, содержащие гидроксид щелочного металла: 15% -й раствор некондиционного продукта производства щелочи	–	–	–	10	24	–	–
концентрированный отработанный раствор щелочной очистки отливок плотностью 1250–1370, кг/м <sup>3</sup>	–	37,4	–	–	–	–	5
Отходы, содержащие гидроксид щелочно-земельного металла: 13% -ная суспензия некондиционного продукта производства извести	–	–	22,5	–	–	11	–
23% суспензия карбидного ила	–	–	–	–	–	11	–
Время смешивания, час	1,0	0,5	0,75	0,6	0,8	0,75	0,6
Температура, °С	75	100	90	95	85	80	90
3. Гидрофобизация							
Отходы нефтехимического производства:							
отходы производства олефиновых кубовые остатки производства алкилбензолов	–	–	3,9	–	3,2	–	–
	–	10,4	–	–	4	–	7,8
Отходы нефтеперерабатывающего производства:							
отходы производства вазелина нефтелатум	–	–	3	2,9	–	–	–
	4,4	–	–	3	–	5,3	–
Время смешения, час	0,7	1,2	1,0	0,9	0,8	0,9	1,1
Температура, °С	100	75	85	90	95	90	80
4. Грануляция экструдированием под давлением, МПа	0,7	0,6	0,8	0,5	0,7	0,6	0,8

Таблица 2

Наименование показателя	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	Прототип
Количество поглощенных ионов, мг-э/г сорбента								
Cr	2,2	2,8	2,0	2,9	2,5	2,1	3,2	0,9
Ni	3,3	3,5	2,6	3,6	2,4	2,4	3,6	1,5
Fe	4,7	6,7	5,1	6,6	4,8	4,9	7,1	3,6
Zn	6,3	2,4	2,2	3,9	2,2	2,1	5,3	1,1
Cd	4,7	3,9	3,3	3,9	2,8	3,2	4,5	1,7