

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Использование гальваношлама
в качестве поглотителя сероводорода**

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института химии

Сариева Михаила Демокритовича

Научный руководитель

к.х.н., доцент

И.А. Никифоров

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

Саратов 2016

Введение. Выпускная квалификационная работа посвящена решению двух проблем: поиску применения отходов гальванических производств и поиску дешёвой замены поглотителя сероводорода для очистки отходящих газов нефтехимических производств.

Актуальность работы. В настоящее время наблюдается повышение количества серосодержащих веществ в добываемых нефтях, в связи с этим повышаются требования к качеству очистки нефти и, как следствие, очистке отходящих газов от сероводорода. Очистку газа осуществляют в двух направлениях: санитарная очистка отходящих производственных и вентиляционных газов и очистка технологических газов, используемых для дальнейшей переработки.

Требования к степени очистки от сероводорода зависят от назначения газа. При очистке газов, выбрасываемых в атмосферу, содержание сероводорода должно соответствовать ПДК. При очистке технологического газа, содержание сероводорода регламентируется требованиями процессов дальнейшей переработки. Сероводород, выделяемый при очистке, перерабатывают в серную кислоту или элементарную серу.

Методы очистки от сероводорода разделяют на две основные группы: сорбционные и каталитического окисления. В свою очередь, сорбционные делятся на абсорбционные и адсорбционные. Каталитические способы конструктивно-технологически похожи и имеют довольно высокую степень очистки, но используемые катализаторы дороги в производстве.

В случае очистки отходящих газов с малой концентрацией сероводорода, абсорбционно-рекуперативные методы неприемлемы, так как экономически не оправданы, энергозатратны и трудоемки. В свою очередь, существующие адсорбционные методы очистки вполне приемлемы, но имеют повышенную стоимость адсорбента.

В качестве адсорбента часто применяются цеолиты, активированный уголь, оксиды и гидроксиды цинка, железа. Но как было сказано выше, их добыча (изготовление) и подготовка к работе требуют большой затраты труда.

Целью работы являлось исследование целесообразности использования отходов гальванических предприятий в качестве поглотителя сероводорода.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

- исследовать физические показатели гальванического шлама;
- разработать способ получения поглотителя из гальваношлама;
- исследовать сорбционные показатели образцов.

Бакалаврская работа Сариева Михаила Демокритовича «Использование гальваношлама в качестве поглотителя сероводорода» представлена на 38 страницах и состоит из трех глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Объекты и методы исследования;

Глава 3 – Экспериментальная часть.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы выполнен обзор научно-технической литературы и патентный поиск по использованию установок очистки отходящих газов и применяемых сорбентах сероводорода.

Рассмотрены 4 основных метода очистки – абсорбционный, хемосорбционный, полупроницаемые мембраны и адсорбционный, дана характеристика, представлена схема и описание для каждого метода.

Акцентируется внимание на адсорбционном методе очистки, рассмотрены основные адсорбенты, применяемые на производствах, приведены их характеристики и дана сводная таблица сравнения параметров, где указаны важнейшие физико-химические свойства сорбентов: сероемкость, насыпная

плотность, удельная поверхность, средний коэффициент прочности и представлено сравнение стоимости.

	Сероёмкость, %, не менее:		Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г, не менее	Средний коэффициент прочности, Н/гранулу, не менее	Стоимость, руб./кг
	До проскока	До насыщения				
ДИАС-25	18	25	0,6 – 0,8	100	10	120
АСВ-22	18	25	0,7 – 1,2	100	40	Нет данных
Цеолиты CaA, NaA, NaX	17	19	1,2 – 1,9	750 – 1300	15-25	100 - 300
Zn(OH) ₂ /Al ₂ O ₃	29	31	0,4 – 0,8	25 – 50	50-100	1800 - 2300
Активированный уголь	12	15	0,5 – 0,7	120	10-20	250 - 400
Fe(OH) ₃	12	15	0,5 – 0,7	120	16-20	Нет данных

Во второй главе выпускной квалификационной работы описываются объекты и методы исследования. Объектом исследования являлся сток (осадок) из гидроксидов тяжелых металлов, образующийся в процессе обезвреживания сточных вод, содержащих соли синильной кислоты, соединения хрома, на гальванических предприятиях (НПЦ «Алмаз-Фазотрон»). Представлен способ получения сорбента из образца гальваношлама.

В качестве методов исследования поглотителя были использованы: рентгенофазовый, дериватографический методы анализа, а также метод Брунауэра – Эммета – Теллера, и определение прочности на раздавливание. Для анализа газа применялась газо-жидкостная хроматография. Анализ осуществлялся одновременно на двух колонках из нержавеющей стали внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м. Одна колонка заполнена сорбентом состава J2/уголь, другая – полимерным адсорбентом Porapak-Q (по ГОСТ 14920-79 «Газ сухой. Метод определения компонентного состава»).

Третья глава посвящена экспериментальной части выпускной квалификационной работы. Представлены результаты исследования сорбента, полученного из гальванических отходов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в исследуемых образцах в качестве основной фазы преобладают аморфные, не закристаллизовавшиеся продукты. В виде кристаллической фазы идентифицируется α – модификация оксигидроксида железа(III). Образцы, полученные из сточных вод, рентгеноаморфны с признаками формирования кристаллической решетки всех четырех модификаций оксигидроксида железа(III).

В ходе дериватографического анализа было выяснено, что при прокаливании гальваношламы претерпевают потерю воды (физически и химически связанной) до температуры примерно 480°C , и фазовый переход в термодинамически устойчивую форму $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 500°C .

Результаты исследования методом Брунауэра – Эммета – Теллера и определение прочности сведены в таблицу:

№ образца	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Механическая прочность, $\text{кг}/\text{см}^2$
1	125	10,04
2	165	9,17
3	152	10,23

Даны результаты исследования поглотительной способности, полученные с помощью хроматографического анализа и представленные в виде материальных балансов проведенных опытов.

Проводились опыты с объемным расходом модельной смеси $F = 1,5$ л/ч. Каждый опыт проходил в течение 30 минут. Отбор проб производился через каждые 5 минут ведения эксперимента. Материальные балансы представлены в таблицах:

Таблица 1 – Материальный баланс каскада опытов при расходе 1,5 л/ч., после 5 минут проведения опыта:

Вещество	Масса до поглотителя, г.	Масса после поглотителя, г.
H ₂	0,0001	0,0002
H ₂ S	0,0941	-
CO	0,0012	0,0025
CO ₂	0,0074	0,081
CH ₄	0,0015	0,0026
C ₂ H ₄	0,0006	0,0019
C ₃ H ₆	0,00002	0,00001
Всего	0,1050	0,0153

Таблица 2 – Материальный баланс каскада опытов при расходе 1,5 л/ч., после 10 минут проведения опыта:

Вещество	Масса до поглотителя, г.	Масса после поглотителя, г.
H ₂	0,0002	0,0003
H ₂ S	0,1881	-
CO	0,0024	0,0050
CO ₂	0,0148	0,0162
CH ₄	0,0031	0,0053
C ₂ H ₄	0,0013	0,0038
C ₃ H ₆	0,00004	0,00003
Всего	0,2099	0,0307

Таблица 3 – Материальный баланс каскада опытов при расходе 1,5 л/ч., после 15 минут проведения опыта:

Вещество	Масса до поглотителя, г.	Масса после поглотителя, г.
H ₂	0,0003	0,0004
H ₂ S	0,2822	0,0133
CO	0,0036	0,0064
CO ₂	0,0222	0,0209
CH ₄	0,0046	0,0110
C ₂ H ₄	0,0019	0,0028
C ₃ H ₆	0,00006	0,00004
Всего	0,3149	0,055

При расходе 1,5 л/ч после 5 минут ведения опыта степень очистки составляет 100%. При отборе пробы на 15 минуте на хроматограмме замечалось появление пика сероводорода, что говорит о насыщении верхнего слоя сорбента, или так называемом «проскоке», после 20 минуты замечена стабилизация концентрации сероводорода, поэтому материальный баланс для них не приведен.

Проводились опыты с объемным расходом модельной смеси $F = 4$ л/ч. опыт проходил 30 минут. Отбор проб производился через каждые 5 минут эксперимента. Материальные балансы представлены в таблицах:

Таблица 4 – Материальный баланс каскада опытов при расходе 4 л/ч., после 5 минут проведения опыта:

Вещество	Масса до поглотителя, г.	Масса после поглотителя, г.
H ₂	0,0025	0,0040
H ₂ S	0,0042	-
CO	0,0254	0,0175
CO ₂	0,3047	0,2770
CH ₄	0,0409	0,0379
C ₂ H ₄	0,0111	0,0126
C ₃ H ₆	0,0027	0,0023
Всего	0,3942	0,3513

Таблица 5 – Материальный баланс каскада опытов при расходе 4 л/ч., после 10 минут проведения опыта:

Вещество	Масса до поглотителя, г.	Масса после поглотителя, г.
H ₂	0,0050	0,0080
H ₂ S	0,0084	0,0008
CO	0,0510	0,0350
CO ₂	0,6104	0,5535
CH ₄	0,0819	0,0757
C ₂ H ₄	0,0222	0,0253
C ₃ H ₆	0,0054	0,0046
Всего	0,7896	0,7073

Таблица 6 – Материальный баланс каскада опытов при расходе 4 л/ч., после 15 минут проведения опыта:

Вещество	Масса до поглотителя, г.	Масса после поглотителя, г.
H ₂	0,0075	0,0120
H ₂ S	0,0125	0,0011
CO	0,0764	0,0524
CO ₂	0,9151	0,8302
CH ₄	0,1228	0,1136
C ₂ H ₄	0,0333	0,0379
C ₃ H ₆	0,0081	0,0069
Всего	1,1839	1,0610

При расходе 4 л/ч после 5 минут ведения опыта степень очистки составляет 100%. При отборе пробы на 15 минуте на хроматограмме замечалось появление пика сероводорода, что говорит о насыщении верхнего слоя сорбента, или так называемом «проскоке», после 20 минуты замечена стабилизация концентрации сероводорода, поэтому материальный баланс для них не приведен.

Заключение. Проведен анализ результатов всех испытаний, который позволяет сделать вывод о том, что гальваношламы обладают поглотительной способностью по отношению к сероводороду.

Таким образом, по итогам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Была отработана методика получения сорбента для поглощения сероводорода из гальваношлама, образующегося при очистке сточных вод, полученные образцы характеризуются высокой механической прочностью — до 10 кг/см² и удельной поверхностью порядка 150 м² /г.

2. Исследован процесс поглощения сероводорода полученными образцами, установлено, время защитного действия сорбента при концентрации сероводорода 5% составляет не менее 15 минут.