

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 <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /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) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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) <sub>3</sub>	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  $\alpha$  – 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  $480^{\circ}\text{C}$ , и фазовый переход в термодинамически устойчивую форму  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $500^{\circ}\text{C}$ .

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 <sub>2</sub>	0,0001	0,0002
H <sub>2</sub> S	0,0941	-
CO	0,0012	0,0025
CO <sub>2</sub>	0,0074	0,081
CH <sub>4</sub>	0,0015	0,0026
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0006	0,0019
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub>	0,0002	0,0003
H <sub>2</sub> S	0,1881	-
CO	0,0024	0,0050
CO <sub>2</sub>	0,0148	0,0162
CH <sub>4</sub>	0,0031	0,0053
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0013	0,0038
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub>	0,0003	0,0004
H <sub>2</sub> S	0,2822	0,0133
CO	0,0036	0,0064
CO <sub>2</sub>	0,0222	0,0209
CH <sub>4</sub>	0,0046	0,0110
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0019	0,0028
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub>	0,0025	0,0040
H <sub>2</sub> S	0,0042	-
CO	0,0254	0,0175
CO <sub>2</sub>	0,3047	0,2770
CH <sub>4</sub>	0,0409	0,0379
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0111	0,0126
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub>	0,0050	0,0080
H <sub>2</sub> S	0,0084	0,0008
CO	0,0510	0,0350
CO <sub>2</sub>	0,6104	0,5535
CH <sub>4</sub>	0,0819	0,0757
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0222	0,0253
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub>	0,0075	0,0120
H <sub>2</sub> S	0,0125	0,0011
CO	0,0764	0,0524
CO <sub>2</sub>	0,9151	0,8302
CH <sub>4</sub>	0,1228	0,1136
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0333	0,0379
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	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/см<sup>2</sup> и удельной поверхностью порядка 150 м<sup>2</sup> /г.

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