

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ ДАРБАЗИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ



М.Н. ИШАНОВА,
PhD докторант,
ishanova.marzhan@mail.ru



А.А. КАДИРБАЕВА,
кандидат технических
наук, ассоц. профессор,
diac_2003@mail.ru,



Г.Ж. БИМБЕТОВА,
кандидат технических
наук, ассоц. профессор,
gulmnaz@mail.ru

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АУЭЗОВА,
Республика Казахстан, 160012, Шымкент, пр-т Тауке хана, 5

Рассматривается метод сорбционной очистки сточных вод нефтехимического производства сорбентом на основе бентонитовой глины Дарбазинского месторождения. В связи с увеличением потребления и сброса сточной воды промышленными объектами нашей страны, вопрос очистки выбросов, сточных вод, внедрение замкнутых производственных циклов являются основными методами улучшения качества окружающей среды. Одним из крупнейших промышленных предприятий, при работе которого образуются промывные сточные воды, является крупнейший нефтеперерабатывающий завод (ПетроКазахстанОйлПродактс), расположенный в г. Шымкенте, а также предприятия нефтехимической промышленности. Как известно, предприятия данной отрасли оказывают негативное влияние на экологическую обстановку во многих регионах Казахстана, загрязняя атмосферный воздух, водные объекты, почву.

Полученные результаты в ходе эксперимента доказали эффективность сорбента по отношению к химическому потреблению кислорода и нефтепродуктам в анализируемых растворах. Для проведения процесса сорбции бентонитовая глина, которая выбрана в качестве сорбирующего материала, была подвергнута химической активации с использованием солей натрия.

По полученным результатам можно сделать вывод, что эффективность очистки для активированного бентонита с NaCl по химическому потреблению кислорода - 82,85%, по нефтепродуктам – 89,45% и эффективность очистки для активированного бенто-

нита с Na_2CO_3 достигает по химическому потреблению кислорода - 85,41%, по нефтепродуктам – 89,78%.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: очистка сточной воды, нефтепродукты, сорбция, бентонит, степень извлечения ХПК и нефтепродуктов.

МҰНАЙХИМИЯ ӨНДІРІСТЕРІНІҢ АҒЫНДЫ СУЛАРЫН ТАЗАЛАУ ҮШІН ДАРБАЗА КЕНОРНЫНЫҢ БЕНТОНИТ САЗЫН ПАЙДАЛАНУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

М.Н. ИШАНОВА, PhD докторант, ishanova.marzhan@mail.ru

А.А. КАДИРБАЕВА, техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, diac_2003@mail.ru

Г.Ж.БИМБЕТОВА, техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, gulmnaz@mail.ru

М.ӘУЕЗОВ АТЫНДАҒЫ ОҢТҮСТІК ҚАЗАҚСТАН УНИВЕРСИТЕТІ,
Қазақстан Республикасы, 160012, Шымкент қ., Тәуке хан даңғылы, 5

Бұл мақалада Дарбаза кен орнының бентонит сазы негізіндегі сорбентпен мұнай-химия өндірісінің ағынды суларын сорбциялық тазарту әдісі қолданылады. Біздің елімізде өнеркәсіптік объектілердің сарқынды суларды тұтынуы мен ағызудың артуына байланысты шығарындыларды, ағынды суларды тазарту, жабық өндірістік циклдарды енгізу қоршаған ортаның сапасын жақсартудың негізгі әдістері болып табылады. Зерттеу кезінде жуу ағынды сулары түзілетін ірі өнеркәсіптік кәсіпорындардың бірі – Шымкент қаласында орналасқан ірі мұнай өңдеу зауыты (ПетроҚазақстанОйлПродактс), сонымен қатар мұнай-химия өнеркәсібінің кәсіпорындары. Белгілі болғандай, осы саланың кәсіпорындары Қазақстанның көптеген аймақтарының экологиялық жағдайына кері әсерін тигізіп, ауаны, су айдындарын, топырақты ластауда. Тәжірибе барысында алынған нәтижелер талданатын ерітінділердегі оттегіні химиялық пайдалану және мұнай өнімдерімен салыстырғанда сорбенттің тиімділігін дәлелдеді. Сорбция процесін жүргізу үшін сорбент материалы ретінде таңдалған бентонит сазы натрий тұздары арқылы химиялық активтендіруге ұшырады. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, біз белсендірілген бентониттің NaCl -мен оттегіні химиялық пайдалану бойынша тазарту тиімділігі 82,85%, мұнай өнімдері үшін - 89,45%, ал Na_2CO_3 -пен белсендірілген бентонит үшін оттегіні химиялық пайдаланубойынша тазарту тиімділігі 85,41% жетеді, ал мұнай өнімдері үшін 89,78% деген қорытынды жасауға болады.

КІЛТТІК СӨЗДЕР: ағынды суларды тазарту, мұнай өнімдері, сорбция, бентонит, мұнай өнімдерін алу дәрежесі.

FEATURES OF USING BENTONITE CLAY OF THE DARBAZA DEPOSIT FOR WASTEWATER TREATMENT OF PETROCHEMICAL PRODUCTIONS

M.N.ISHANOVA, PhD doctoral student, ishanova.marzhan@mail.ru

A.A.KADIRBAYEVA, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, diac_2003@mail.ru

G.ZH. BIMBETOVA, candidate of technical sciences, Assistant Professor, gulmnaz@mail.ru

M.AUEZOV SOUTH KAZAKHSTAN STATE UNIVERSITY,
5, Tauke Khan Avenue, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012

This article applies the method of sorption treatment of wastewater from petrochemical production with a sorbent based on bentonite clay from the Darbaza deposit. In connection with the increase in consumption and discharge of wastewater by industrial facilities in our country, the issue of purification of emissions, wastewater, and the introduction of closed production cycles are the main methods of improving environmental quality. One of the largest industrial enterprises, during the operation of which washing wastewater is generated, is the largest oil refinery (PetroKazakhstanOilProducts), located in Shymkent, as well as petrochemical industry enterprises. Some of the largest industrial enterprises are the oil refining and petrochemical industries. As is known, enterprises in this industry have a negative impact on the environmental situation in many regions of Kazakhstan, polluting the air, water bodies, and soil. The results obtained during the experiment proved the effectiveness of the sorbent in relation to chemical oxygen demand and petroleum products in the analyzed solutions. To carry out the sorption process, bentonite clay, which was selected as a sorbent material, was subjected to chemical activation using sodium salts. Based on the results obtained, we can conclude that the purification efficiency for activated bentonite with NaCl in terms of chemical oxygen demand is 82.85%, for petroleum products - 89.45%, and the purification efficiency for activated bentonite with Na₂CO₃ reaches 85.41% for chemical oxygen demand, for petroleum products - 89.78%.

KEY WORDS: wastewater treatment, petroleum products, sorption, bentonite, degree of recovery of chemical oxygen demand and petroleum products.

Введение. Разработка и внедрение малоотходных и безотходных технологий, процессы модернизации предприятий, замена устаревшего оборудования новыми, повышение качества очистки выбросов, сточных вод, внедрение замкнутых производственных циклов – являются основными задачами улучшения качества окружающей среды.

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность являются одними из крупнейших загрязнителей окружающей среды. Предприятия данной отрасли оказывают негативное влияние на экологическую обстановку во многих регионах Казахстана, загрязняя атмосферный воздух, водные объекты, почву [1]. По объемам сброса сточных вод эти предприятия являются крупнейшими источниками загрязнения водных объектов.

Для очистки промышленных сточных вод используются различные системы фильтрации, обычно состоящие из ряда последовательных этапов, каждый из которых отвечает за удаление преимущественно определенной группы загрязнений. На деле не существует законченной системы фильтрации, в которой используется один метод или один процесс очищения воды, который гарантированно обеспечить полную очистку воды до требуемых норм.

В целях создания ресурсосберегающих химико-технологических водных систем необходимо проанализировать основные направления повышения эффективности использования воды на нефтеперерабатывающем производстве. В первую очередь снижение водопотребления достигается разработкой новых технологий, характеризующихся сокращением потребляемой воды и сокращением объемов образующихся стоков или полным исключением воды из технологических операций.

Известно, что нефтехимические предприятия являются наиболее крупными потребителями воды, которая используется в самых различных целях (приготовление растворов, использование для технологических процессов и в качестве теплоносителя, обеспечение бытовых нужд и т.д.) [2]. Для качественной очистки и обезвреживания

производственных сточных вод от нефти, нефтепродуктов, взвешенных твёрдых и пластичных частиц и других загрязняющих примесей разрабатываются и внедряются более совершенные фильтры, устройства и установки. Основными методами очистки являются физические, химические, физико-химические и биологические [3,4]. Все методы применяются на предприятиях нефтехимического производства, но у каждого существует своя схема, учитывающая особенности данного производства. В настоящее время на практике широкое распространение получили комбинированные методы. Такие методы зачастую используют логичную последовательность выполняемых операций, как правило, от простого к более сложному: первый этап – извлечение грубодисперсных или сопутствующих загрязнений, как правило, механическими способами (например, отстаивание); второй этап – очистка сточных вод с выделением наиболее значимых с точки зрения опасности окружающей среды компонентов, в нашем случае нефтепродуктов. Как правило, в настоящее время на практике часто используют физико-химические методы (например, сорбционные фильтры или сорбенты). Следует отметить, что физико-химические методы очистки сточных вод, с помощью различных сорбентов по сравнению с остальными методами имеют ряд существенных преимуществ: возможность удаления из сточных вод токсичных, биохимически не окисляемых органических загрязнений, достижение более глубокой и стабильной степени очистки. Помимо органических растворимых и эмульгированных смесей, сточные воды могут содержать большое количество растворимых минеральных примесей - минеральных солей, кислот, щелочей, а также тяжелые твердые частицы.

В настоящее время экология становится стратегической областью, влияющей на все сферы политического и экономического благополучия государства.

Актуальность проблемы объясняется тем, что на предприятиях для очистки сточных вод, содержащих продукты переработки нефти главным образом, все еще используются старые технологии, которые не отвечают современным требованиям санитарных и экологических требований.

Следует отметить, что распространенные и эффективные сорбционные материалы, представленные активными углями и их модификациями, малодоступны как по цене, так и по масштабности производства и использования. Следовательно, необходима разработка более дешевых сорбентов, обладающих высокой нефтеемкостью, гидрофобностью, олеофильностью, имеющих развитую удельную поверхность, низкое водопоглощение и другие, характерные для сорбентов, свойства [5,6]. Как известно, для бентонитовых глин (монтмориллонита) характерна слоистая кристаллическая структура, основанная на Al-Fe-Mg-октаэдрической сетке, заключенной между кремнекислородными тетраэдрами [7]. Одна элементарная ячейка монтмориллонита образована 20 атомами кислорода и 4 гидроксильными группами, что составляет 8 силикатных тетраэдров и четыре Al-содержащих октаэдра. В межслоевом пространстве находятся обменные катионы (Na^+ , K^+ или Ca^{2+}) и молекулы воды, препятствующие слипанию слоев.

Целью настоящей работы является очистка сточных вод нефтехимического производства с использованием сорбента на основе бентонита Дарбазинского месторождения Туркестанской области, исследование его строения, физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик.

Материалы и методы исследования. Для определения химического состава бентонита был использован сканирующий электронный микроскоп JSM6490LV. В процессе сорбции определение исходной и конечной концентрации загрязняющих веществ в исследуемом растворе сточной воды проводилось методом флуориметрии.

Определение химического потребления кислорода сточной воды проводилось методом титрования, которое состоит из 2-х стадий: окисление пробы и получение аналитического сигнала [8,9].

При титриметрическом анализе окисление пробы проводили её кипячением с реагентами в колбе с обратным холодильником на песчаной бане, а затем остаток окислителя титровали вручную [10].

Результаты и обсуждение. В данной работе провели сорбционную очистку сточной воды нефтехимического производства, который содержит 120,7 мг/л ХПК, 61,65 мг/л растворенных нефтепродуктов. В качестве сорбента использовали бентонитовую глину Дарбазинского месторождения (село Дарбаза, Южно-Казахстанская область). В результате исследований был определен химический состав бентонита с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM6490LV. Химический состав бентонита приведен в *таблице 1*.

Таблица 1 – Химический состав бентонитовой глины месторождения Дарбаза, %

| Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ |
|-------------------|------|--------------------------------|------------------|------------------|-----|------------------|--------------------------------|
| 1.25 | 1.69 | 15.62 | 37.12 | 2.05 | 0.6 | 0.59 | 11.52 |

Из химического состава образца видно, что в бентоните преобладают оксиды кремния и алюминия. Также в бентоните в достаточном количестве присутствует оксид железа. Природные глинистые адсорбенты, бентониты, крайне редко встречаются в чистом виде и, как правило, содержат примеси, сопутствующие минералы, карбонаты и сульфаты, гидроксиды, оксиды и другие. В связи с этим для их удаления, адсорбенты подсушивают, измельчают и просеивают.

Электронно-микроскопический анализ образцов в стандартном и низковакуумном режимах на растровом электронном микроскопе предназначен для определения атомного, весового составов, а также микроструктуры твердых неорганических продуктов. Электронное изображение позволяет определить число фаз исходного минерального сорбента. Результаты анализа микроструктуры и элементного состава исходных проб бентонитовой глины Дарбазинского месторождения приведены на *рисунке 1*.

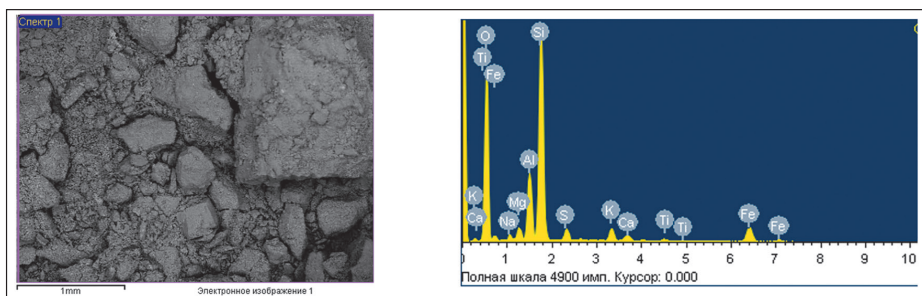


Рисунок 1 – Элементный состав бентонита месторождения Дарбаза

В исходном виде бентонит обладает низкой адсорбционной емкостью, которую можно повысить химическими методами активации нативной глины [10,11]. Широко известными методами химической активации являются кислотная, солевая и содовая. Нами проведены солевая и содовая активации с целью увеличения активных центров изучаемого сорбента – бентонитовой глины. Для проведения анализа были приготовлены насыщенные растворы NaCl и Na₂CO₃, которыми заливали исследуемую бентонитовую глину. Активацию проводили при постоянном перемешивании в течении 2 часов. После чего бентонит отфильтровали, промыли несколько раз дистиллированной водой и высушили при температуре 100 °С. Полученные сорбенты были испытаны на модельных растворах, содержащих растворенные нефтепродукты. Процесс сорбции проводился в динамическом режиме 0,2 м/ч. Определение исходной и конечной концентрации проводилось флуориметрическим и титриметрическими методами в анализируемых растворах.

Исследуемый бентонит месторождения Дарбаза обладает достаточно хорошей сорбционной емкостью, что позволит использовать в качестве сорбента для извлечения растворенных нефтепродуктов. Для проведения процесса сорбции отобрали сточной воды нефтехимического производства, содержащий нефтепродукты.

Эксперименты проводились при комнатной температуре (25 °С) при динамической подаче сточной воды через слой сорбента – бентонитовой глины, при скорости 0,2 м/час. Исследование проводилось при различных соотношениях (1:1-1:6). В таблице 2 приведены результаты процесса сорбции ХПК и нефтепродуктов из сточной воды нефтехимического производства.

Таблица 2 – Результаты процесса сорбции сточной воды нефтехимического производства

| Сорбент | рН до / после | Соотношение сорбент и сточная вода, Т:Ж | Сточная вода нефтехимического производства мг/л | | | | Степень осветления, Т, % | Степень очистки ХПК а, % | Степень очистки нефтепродукт а, % |
|---|---------------------|---|--|--------------------|---------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| | | | до очистки | | после очистки | | | | |
| | | | ХПК | нефте- продукты | ХПК | нефте- продукты | | | |
| Активированный бентонит с NaCl | 8,4/7,5 | 1:1 | 120,7 | 61,65 | 40,2 | 9,7 | 65 | 66,69 | 84,26 |
| | 8,4/7,4 | 1:3 | | | 30,19 | 7,65 | 75 | 74,98 | 87,59 |
| | 8,4/7,5 | 1:5 | | | 20,7 | 6,5 | 82 | 82,85 | 89,45 |
| | 8,4/7,6 | 1:6 | | | 20,7 | 6,4 | 82 | 82,85 | 89,61 |
| Активированный бентонит с Na ₂ CO ₃ | 8,4/7,5 | 1:1 | 120,7 | 61,65 | 38,3 | 7,8 | 75 | 68,26 | 87,34 |
| | 8,4/7,4 | 1:3 | | | 27,9 | 6,66 | 80 | 76,88 | 89,19 |
| | 8,4/7,5 | 1:5 | | | 17,6 | 6,3 | 85 | 85,41 | 89,78 |
| | 8,4/7,6 | 1:6 | | | 17,6 | 6,25 | 85 | 85,41 | 89,86 |


В экспериментах использовали два типа адсорбента. Полученные экспериментальные зависимости степени осветления (Т,%), рН, содержания окисляемых веществ и нефтепродуктов от дозы реагентов позволили выявить оптимальные параметры очистки.

Заключение и выводы. Из зависимостей, полученных по экспериментальным данным, следует, что лучшая степень осветления воды и эффективность очистки

была достигнута при соотношении Т:Ж - 1:5; наибольшая эффективность очистки для активированного бентонита с NaCl по ХПК- 82,85%, по нефтепродуктам – 89,45% и эффективность очистки для активированного бентонита с Na₂CO₃ по ХПК- 85,41%, по нефтепродуктам – 89,78%.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что бентонитовая глина Дарбазинского месторождения обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к растворенным нефтепродуктам. При проведении процесса сорбции с использованием бентонитовой глины степень извлечения нефтепродуктов достигает 82% после содовой активации сорбента. Полученные результаты можно наглядно доказать особенным составом исследуемой глины Дарбазинского месторождения в котором преобладают минералы монтмориллонитовой группы, общая формула которых выглядит Al₂O₃*4SiO₂*nH₂O.

На основе теоретических и экспериментальных данных исследованы способы повышения эффективности очистки сточных вод НПЗ с использованием природных сорбентов.

Степень очистки сточных вод полученная по экспериментальным данным достигается при соотношении Т:Ж, равном 1:5. Эффективность очистки сточных вод при использовании бентонита, активированного NaCl составляет ХПК – 82,85%, нефтепродуктов – 89,45%; при применении бентонита, активированного Na₂CO₃ составляет ХПК – 85,41%, нефтепродуктов – 89,78%. 

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Буренин В.В. Защита от загрязнения нефтесодержащими сточными водами нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий // *Neftegaz.RU*. – 2013. – No 26. – С. 21–25. [Burenin V.V. Zashchita ot zagryazneniya neftesoderzhashchimi stochnymi vodami neftepererabatyvayushchih i neftekhimicheskikh predpriyatij // *Neftegaz.RU*. – 2013. – No 26. – S. 21–25].
- 2 Золотов А.В. Обзор методов и устройств очистки нефтесодержащих стоков // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2015. – No 9. – С. 42–47. [Zolotov A.V. Obzor metodov i ustrojstv ochildki neftesoderzhashchih stokov // *Neftepererabotka i neftekhimiya*. – 2015. – No 9. – S. 42–47].
- 3 Коршунова Т.Ю., Логинов О.Н. Нефтяное загрязнение водной среды: особенности, влияние на различные объекты гидросферы, основные методы очистки // *Экобиотех*. – 2019. – Т. 2, No 2. – С. 157–174. doi:10.31163/2618-964X-2019-2-2-157-174. [Korshunova T.YU., Loginov O.N. Neftyanoe zagryaznenie vodnoj sredy: osobennosti, vliyanie na razlichnye ob"ekty gidrosfery, osnovnye metody ochildki // *Ekobiotekh*. – 2019. – Т. 2, No 2. – S. 157–174].
- 4 Веденева Н. В., Кошелев А. В., Заматырина В. А. Оценка эффективности сорбции веществ гумусовой природы на модельных растворах. В: *Экологические проблемы промышленных городов*. – 2017. – С. 424–428. [Vedeneeva, N.V., Koshelev, A. V., Zamatyrina, V. A. Ocenka effektivnosti sorbcii veshchestv gumusovoj prirody namodel'nyh rastvorah. V: *Ekologicheskie problem promyshlennyh gorodov*. – 2017. – S. 424–428.]
- 5 Патент на изобретение №2460580 РФ. Способ получения сорбционного материала / Сомин В.А.. 2012. [Patent na izobretenie №2460580 RF. Sposob polucheniya sorbcionnogo materiala / Somin V.A.. 2012.]

- 6 Патент на изобретение № 2 708 860 РФ. Способ получения сорбционного материала / Политаева Н. А., Смятская Ю. А., Долбня И.В. Бюл. № 35. Оpubл. 11.12.2019. [Patent na izobretenie № 2 708 860 RF. Sposob polucheniya sorbcionnogo materiala / Politaeva N. A., Smyatskaya YU. A., Dolbnya I.V. Byul. № 35. Opubl. 11.12.2019.]
- 7 Куртукова Л.В. Исследования по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин // Успехи современного естествознания. – 2011. – №12. – С. 29-31. [Kurtukova L.V. Issledovaniya po udalenyu iz vody solej zhestkosti s primeneniem sorbentov na osnove mineral'nyh volokon i bentonitovyh glin // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. – 2011. – №12. – S. 29-31.]
- 8 ГОСТ 31859- 2012 Вода. Метод определения химического потребления кислорода (ISO 15705:2002, NEQ).- Москва: Стандартинформ, 2014. [GOST 31859- 2012 Voda. Metod opredeleniya himicheskogo potrebleniya kisloroda (ISO 15705:2002, NEQ). – Moskva: Standartinform, 2014]
- 9 ГОСТ 31953-2012 Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии.- Москва, 2014.[GOST 31953-2012 Voda. Opredelenie nefteproduktov metodom gazovoj hromatografii.- Moskva, 2014]
- 10 Мосталыгина Л. В, Елизарова С. Н., Мосталыгин А. Г. Реагентный и сорбционный метод с применением бентонитовой глины для очистки сточных вод от ионов хрома // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – №6. – С. 172-175. [MostalyginaL. V, ElizarovaS. N., MostalyginA. G. Reagentnyj i sorbcionnyj metod s primeneniem bentonitovoj gliny dlya ochistki stochnyh vod ot ionov hroma // Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova. – 2014. – №6. – S. 172-175.]
- 11 Васина М.В. Повышение эффективности механической очистки сточных вод очистных сооружений нефтеперерабатывающего предприятия / [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://moluch.ru/archive/116/31668/> (дата обращения: 21.12.2022). [Vasina M.V. Povyshenie effektivnosti mekhanicheskoy ochistki stochnyh vod ochistnyh sooruzhenij neftepererabatyvayushchego predpriyatiya / M.V. Vasina, N.V. Strel'nikova. [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <https://moluch.ru/archive/116/31668/> (data obrashcheniya: 21.12.2022).].