



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 35325

(51) C02F 1/62 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2020/0434.1

(22) 25.06.2020

(45) 31.12.2021, бюл.№52

(72) Байконурова Алия Омирхановна; Маркаметова Маржан Советовна; Нуржанова Сауле Бакировна; Усольцева Галина Александровна; Алтмышбаева Элия Жетгенбайкызы

(73) Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

(56) RU 2567650 C1, 10.11.2015

KZ 29901 B, 16.04.2015

KZ 29252 A4, 20.11.2014

KZ 29255 A4, 20.11.2014

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(57) Изобретение относится к комплексной очистке сточных вод, в том числе от ионов аммония и катионов тяжёлых металлов методом сорбции с использованием процесса сорбции.

Повышение емкости сорбента осуществляется путем внедрения ксерогеля ванадия в природный цеолит, что улучшает комплексную очистку сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий от ионов тяжёлых металлов, за счет того, что в способе очистки сточных вод, включающем процесс сорбции с использованием в качестве наносорбента

цеолитов, модифицированных наноструктурным ксерогелем ванадия, процесс сорбции осуществляют в среде кислотностью pH 6...1 продолжительностью от 10 до 40 мин. Показано, что выгоднее использовать адсорбенты на основе наноразмерных частиц, т.к. большая часть атомов оказывается уже доступной реагирующему сырью, благодаря чему эффективность очистки возрастает в десятки раз. Пространства между элементарными слоями в алюмосиликатной системе являются наноразмерными и обладая высокоразвитой активной поверхностью, служат эффективными резервуарами для вводимых ионов и органических молекул.

Техническим результатом является доведение очищенной воды до уровня предельно допустимых концентраций с возможностью дальнейшего повторного использования.

Технический результат от использования предлагаемого изобретения заключается в комплексной очистке сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий от ионов аммония и катионов тяжёлых металлов с доведением очищенной воды до уровня предельно допустимых концентраций с возможностью дальнейшего повторного использования очищенной в производственном цикле предприятия.

(19) KZ (13) B (11) 35325

Изобретение относится к комплексной очистке сточных вод, в том числе от ионов аммония и катионов тяжёлых металлов методом сорбции с использованием процесса сорбции.

Сточные воды промышленных предприятий, в том числе нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, содержат в своём составе катионы тяжёлых металлов, ионы аммония, ПАВ (поверхностно-активные вещества). Действующие на этих предприятиях очистные сооружения не обеспечивают очистку сточных вод и доведение концентрации ионов до нормативных показателей [Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. - Введ.2002-01-01.- М.: Изд-во стандартов. 2002.-67с.].

Известный способ, описанный в [Данилович Д.А. и др. Анаэробное окисление аммония в возвратных потоках от отработки сброженного осадка (Анаммокс) //Экватэк-2008: Мат-лы конгресса [электронный ресурс]. -М.: Sibico International Ltd., 2008] включает в себя процесс сорбции сточных вод с использованием в качестве сорбента природных цеолитов.

Известный способ имеет недостатки, в частности, его использование не позволяет осуществить комплексную переработку сточных вод промышленных предприятий, в частности, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Нефтедержащие сточные воды отличаются более сложным составом, чем сама нефть и продукты её переработки и включают разнообразные токсические соединения. Эти стоки, попадая в природные воды, оказывают отрицательное влияние на гидробионты и водные растения. Такие сточные воды не могут быть повторно возвращены в производственный цикл и предполагают дополнительные расходы на приобретение необходимых новых объёмов природной воды.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является [Патент RU 2567650, опубликовано: 10.11.2015, бюл. №31, МПК C02F 1/62, C02F 1/28, B01J 20/14, C02F 101/20], где природный цеолит подвергают нагреву при температуре 800°C в течение 45 мин. Затем обрабатывают раствором кислоты, например соляной, с концентрацией 0,5 моль/л при соотношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж) 1:3 в течение 1,5 ч при температуре 30°C. Затем следует прокаливание сорбента при 600°C в течение 1,5 ч и обработка раствором щелочи, например NaOH, с концентрацией 0,5 моль/л в течение 1,5 ч при соотношении Т:Ж=1:4 и температуре 30°C. Затем опять следует прокаливание сорбента при 600°C в течение 1,5 ч.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение емкости сорбента путем внедрения ксерогеля ванадия в природный цеолит, что улучшает комплексную очистку сточных вод

нефтеперерабатывающих предприятий от ионов тяжёлых металлов.

Техническим результатом является доведение очищенной воды до уровня предельно допустимых концентраций с возможностью дальнейшего повторного использования.

Технический результат достигается тем, что в способе очистки сточных вод, включающем процесс сорбции с использованием в качестве наносорбента цеолитов, модифицированных наноструктурным ксерогелем ванадия, процесс сорбции осуществляют в среде кислотностью рН 6...7 продолжительностью от 10 до 40 мин. Показано, что выгоднее использовать адсорбенты на основе наноразмерных частиц, т.к. большая часть атомов оказывается уже доступной реагирующему сырью, благодаря чему эффективность очистки возрастает в десятки раз. Пространства между элементарными слоями в алюмосиликатной системе являются наноразмерными и обладая высокоразвитой активной поверхностью, служат эффективными резервуарами для вводимых ионов и органических молекул.

Сущность предлагаемого способа заключается в том, вместо дорогих природных и синтетических сорбентов используется более доступный и технологически эффективный наносорбент в виде природных цеолитов, модифицированных наноструктурным ксерогелем ванадия. В предлагаемом способе используют наиболее простой и эффективный способ очистки сточных вод от токсичных примесей - метод сорбции. В качестве наносорбента были применены природные алюмосиликаты, в частности, цеолит и другие природные алюмосиликаты с различным силикатным модулем (характеризующем молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$): алюмосиликатный адсорбент - гравитационный продукт, полученный при центробежном концентрировании полиметаллических руд, клиноптилолит. Все эти природные алюмокремнийсодержащие полиминеральные соединения отличает высокая химическая, радиационная и термическая стойкость, а возможность гибкого регулирования их структуры (модифицирование наноструктурным ксерогелем ванадия) делают свойства алюмосиликатов перспективными в плане их применения в производстве пористых и фильтрующих материалов. Установлено, что максимальная величина сорбции была достигнута при использовании клиноптилолита (0,57 мг – экв NH_4^+) и алюмо- силикатного композита (0,48 мг - экв $\text{NH}_4^+/\text{г}$), а полная сорбционная ёмкость клиноптилолита и алюмосиликатного композита в динамических условиях составила, соответственно, 35,7 и 48,1 мг - экв $\text{NH}_4^+/\text{г}$. При этом достигнута степень очистки сточных вод от аммонийного азота с помощью цеолитов, модифицированных наноструктурным ксерогелем ванадия от 87,2% до 95,2%. За счет модифицирования наноструктурным ксерогелем ванадия и активирования получен высокопористый гидрофобный (с объёмом пор до 30%) адсорбирующий и фильтрующий материал с

селективной ёмкостью к тяжелым металлам, что обеспечило высокую степень очистки сточных вод.

Экспериментально установлена зависимость степени извлечения R, % от кислотности среды, pH при очистке сточных вод от катионов тяжёлых металлов - Fe³⁺, Zn²⁺ и Cu²⁺. Так, максимальное извлечение из растворов ионов указанных металлов достигнуто при pH от 6 до 7, (фигура 1).

С использованием найденного оптимального значения pH установлена зависимость степени извлечения катионов металлов от времени контакта с цеолитом (фигура 2).

Оптимальная продолжительность сорбции составила для Fe³⁺ 10.. .30 мин, для Zn²⁺ 10.. .30 мин и для Cu²⁺ 20.. .40 мин.

В соответствии с предлагаемым способом очистки сточных вод сорбцию с использованием в качестве наносорбента цеолитов, модифицированных наноструктурным ксерогелем ванадия, осуществляли при следующих условиях: в качестве цеолитов использовали алюмосиликаты: клиноптилолит и композиционный сорбент, сам процесс сорбции осуществляли в среде с кислотностью pH 6...1 продолжительностью от 10 до 40 минут.

Предлагаемые в соответствии с данным способом условия (режимы) очистки сточных вод были применены в цехе №8 ПНХЗ (Павлодарского нефтехимического завода) с использованием имеющихся на заводе очистных сооружений, в состав которых входят блоки оборотного водоснабжения и комплексы сооружений механической и биологической очистки сточных вод.

Установка для проведения процесса очистки представлена на фиг.3. Техническая вода из емкости 1 пропускалась в сорбционную колонну 3 (фигура 3) для замачивания и активации пор используемого наносорбента - цеолита, модифицированного наноструктурным ксерогелем ванадия. Далее, сточная вода после контакта с сорбентом поступает

в ёмкость 4 (фигура 3), где после фильтрации на фильтре разделяется на очищенную воду и сорбент (утилизируемый или подвергающийся регенерации для повторного использования в других областях промышленности). Регенерация сорбента осуществляется 3% раствором NaCl со скоростью 3...6 м/ч из емкости 2 (фигура 3). При этом практически полностью восстанавливается сорбционная способность по аммонии. Регенерированный сорбент может использоваться в 3...4 циклах, после чего утилизируется. Промывной раствор собирается в емкости 5 (фигура 3)

Сорбционная колонна может включать несколько параллельно работающих секций из нескольких последовательно расположенных фильтров. При достижении предельного насыщения головной фильтр отключается на регенерацию, а очищенная вода подаётся на следующий фильтр. После регенерации головной фильтр включается в схему очистки в качестве последней ступени.

При многоступенчатой сорбции в первую ступень вводят столько наносорбента, сколько необходимо для снижения концентрации загрязнений, затем его отделяют отстаиванием или фильтрованием, а сточную воду направляют на вторую ступень, куда вводят свежий сорбент. При этом процесс ведут в статическом и динамическом режимах.

Степень очистки сточных вод с очистных сооружений цеха №8 ТОО «ПНХЗ» составила 97,67% при следующих условиях: объём пропущенной воды 40л с исходным содержанием аммонийного азота 182,4 мг/л до остаточного содержания 4,24 мг/л при загрузке наносорбента (цеолита, модифицированного наноструктурным ксерогелем ванадия) 40 г в динамических условиях, со скоростью пропускания воды 4 мл/с. Регенерация сорбента осуществлялась 3% NaCl со скоростью 3 м/ч.

Результаты очистки сточной воды (на примере цеха №8 ПНХЗ) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты очистки сточной воды ПНХЗ

| № п/п | Состав исходной сточной воды | Содержание, мг/л | Состав воды после сорбционной очистки, мг/л | |
|-------|--|------------------|---|--|
| | | | На наносорбенте на основе цеолита | На наносорбенте, модифицированном ксерогелем ванадия |
| 1 | Аммонийный азот (NH ₄), мг/дм ³ | 182,4 | 142,1 | 4,24 |
| 2 | Нитриты (NO ₂), мг/дм ³ | 4,94 | 3,2 | 0,94 |
| 3 | Нитраты (NO ₃), мг/дм ³ | 16,95 | 12,7 | 2,04 |
| 4 | Медь, мг/л | 0,05 | 0,04 | 0,01 |
| 5 | Свинец, мг/л | 0,02 | 0,014 | не обнаружен |
| 6 | Марганец, мг/л | 0,24 | 0,18 | 0,12 |
| 7 | Хром, мг/л | 0,002 | н/обн | не обнаружен |
| 8 | Стронций, мг/л | 0,5 | 0,06 | не обнаружен |

Таким образом, предлагаемый способ обладает рядом преимуществ:

- Наносорбент на основе цеолита, модифицированного наноструктурным ксерогелем ванадия, обладает высокоразвитой структурой и высокой сорбционной емкостью с максимальным фильтрующим и сорбирующим эффектом.

- Качество очищенной сточной воды не ниже качества исходной, взятой из реки Иртыш, и соответствует Санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам (СанПиН 2.1.4.1074-01), что позволило создать на предприятии замкнутую систему промышленного водоснабжения.

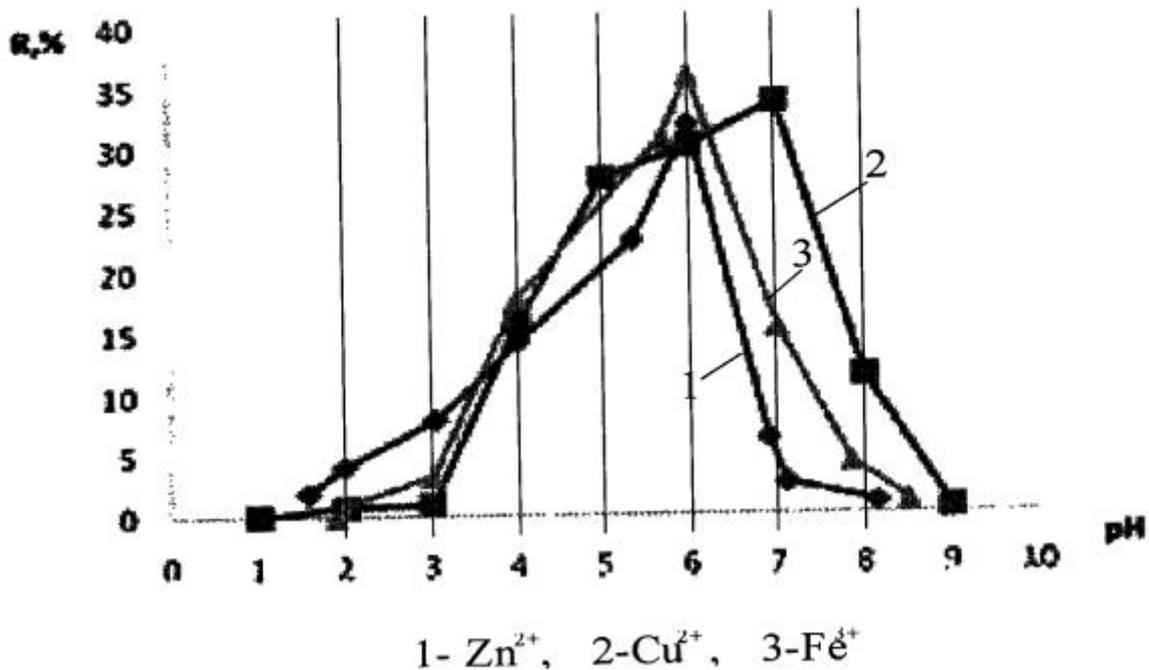
- Данная система основана на многократном использовании для производственных целей сточных вод, очищенных до норм, отвечающих требованиям к качеству технической воды.

- Решена проблема ликвидации дефицита водных ресурсов и предотвращено истощение запасов пресных вод.

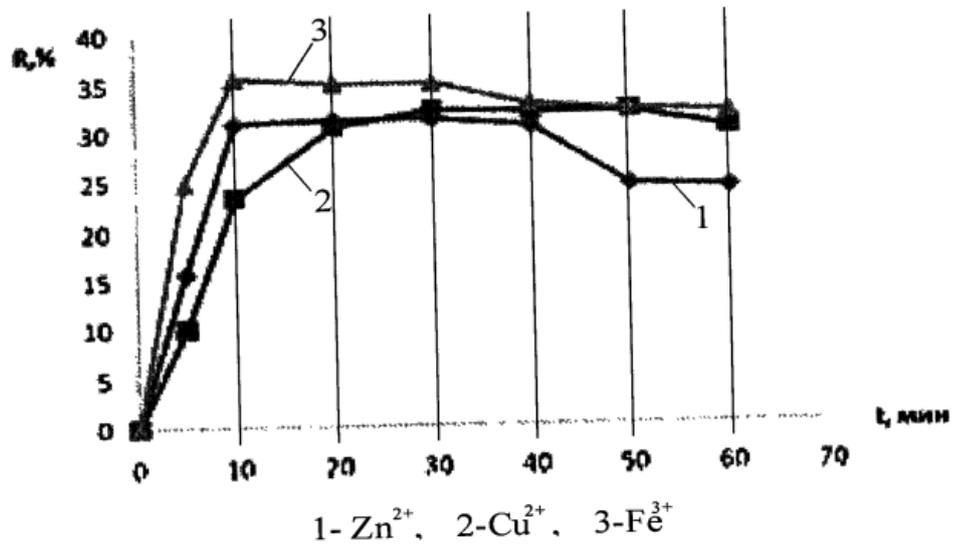
- Получен экономический эффект за счёт снижения выплат на приобретение дополнительных объёмов воды из реки Иртыш.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

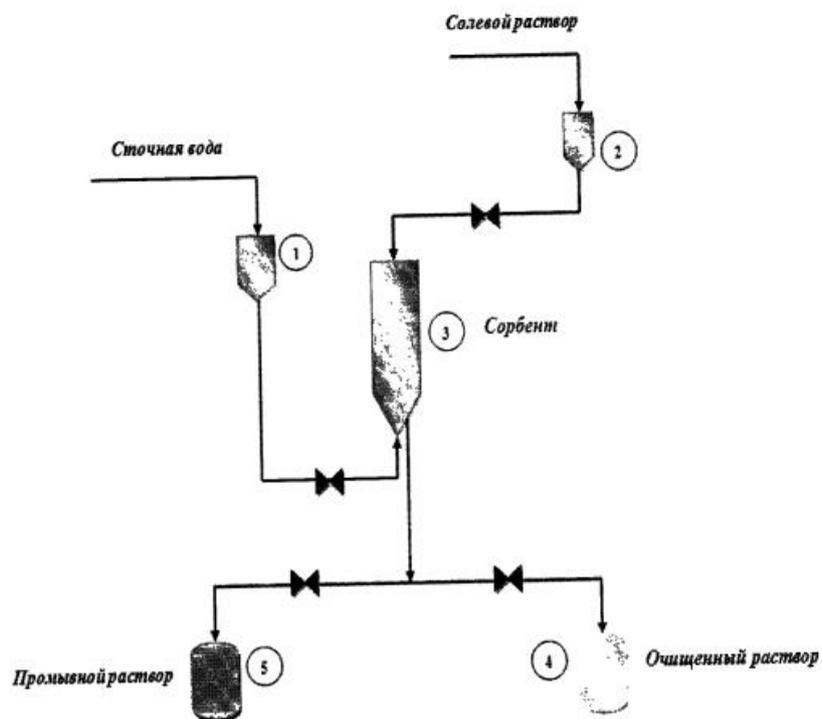
Способ очистки сточных вод, включающий процесс сорбции сточных вод с использованием в качестве наносорбента природных клиноптилолитов, отличающийся тем, что используют клиноптилолиты, модифицированные наноструктурным ксерогелем ванадия, процесс сорбции осуществляют в среде кислотностью рН 6...7 продолжительностью 10-40 минут.



Фигура 1.



Фигура 2.



Фигура 3.