

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

Кафедра Химическая и биохимическая инженерия

**МАНАШЕВ ДАМИР АДильБЕКОВИЧ**

Современные технологические решения очистки нефтесодержащих сточных  
вод ТОО «СП CASPI BITUM»

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Специальность 7М07110 - «Химические процессы и производство  
химических материалов»

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

УДК 628.31

На правах рукописи

Манашев Дамир Адильбекович

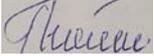
**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Современные технологические решения очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM»

Направление подготовки 7M07110 - «Химические процессы и производство химических материалов»

Научный руководитель,  
*Д.х.н., профессор*

 Бойко Г.И.

" 18 " 06 2021 г.

Рецензент

*Д.х.н., профессор*

 Умерзакова М.Б.

" 16 " 06 2021 г.

Нормоконтроль

*Лектор*

 Нурсултанов М.Е.

" 17 " 06 2021 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой

*Химическая и биохимическая  
инженерия*

*PhD, ассоциированный профессор*

 Рафикова Х.С.  
" 18 " 06 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий  
Кафедра Химической и биохимической инженерии

7M07110 – Химические процессы и производство химических материалов

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующий кафедрой  
Химическая и биохимическая  
инженерия  
PhD, ассоциированный  
профессор



Рафикова Х.С.  
" 18 " 06 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение магистерской диссертации**

Магистранту Манашеву Дамиру Адильбековичу

Тема: Современные технологические решения очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM»

Утверждена приказом Ректора Университета №373–п от " 27 "02 2021 г.

Срок сдачи законченной диссертации " 07 " 06 2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: *данные полученные в ходе прохождения научно-исследовательской работы магистранта*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Компоненты нефтесодержащих сточных вод*
- б) Методы очистки нефтесодержащих сточных вод*
- в) Определение химического состава и свойств пластовых вод месторождения Каражанбас*
- г) Активированные сплавы алюминия*
- д) Использование активированного сплава алюминия для очистки пластовой воды месторождения Каражанбас*

Рекомендуемая основная литература:

1 Н.Н. Tanudjaja, С.А. Hejase, V. V. Tarabara, A.G. Fane, J.W. Chew, Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective, Water Res. 156 (2019) 347–365.

2 E.H. Khader, T.H.J. Mohammed, N. Mirghaffari, Use of Natural Coagulants for Removal of COD, Oil and Turbidity from Produced Waters in the Petroleum Industry, Journal of Petroleum Environmental Biotechnology. 9 (2018) 7.

3 F.Q. Wang, H. Wang, J. Wang, J. Liu, P. Luo, Y. Chang, X. Ma, S.J. Dong, Effects of low melting point metals (Ga, in Sn) on hydrolysis properties of aluminium alloys, Trans. Nonferrous Metals Soc. China 26 (2016) 152-159.

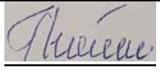
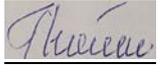
### ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименования разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	18.02.2021	Выполнено
Экспериментальная часть	27.04.2021	Выполнено
Результаты и их обсуждение	24.05.2021	Выполнено

### Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

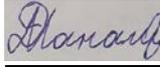
Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	Г.И.Бойко д.х.н., профессор	20.02.2021	
Экспериментальная часть	Г.И.Бойко д.х.н., профессор	27.04.2021	
Результаты и их обсуждение	Г.И.Бойко д.х.н., профессор	26.05.2021	
Нормоконтролер	М.Е. Нурсултанов лектор	17.06.2021	

Научный руководитель



Бойко Г.И.

Задание принял к исполнению обучающийся



Манашев Д.А.

Дата

" 18 " 06 2021 г.

## АННОТАЦИЯ

*Тема:* Современные технологические решения очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM»

*Ключевые слова:* нефтесодержащие сточные воды, активированный сплав алюминия, очистка, эффективность.

*Цель:* поиск эффективных методов и использование активного сплава алюминия в качестве коагулянт-адсорбента для очистки нефтесодержащих сточных вод.

*Задачи:*

1) комплексный физико-химический анализ пластовой воды нефтяного месторождения Каражанбас;

2) испытание коагулянт-адсорбента на основе активированного сплава алюминия на пластовой воде месторождения Каражанбас.

*Полученные результаты.* Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность использования энергоаккумулирующего вещества – активированного сплава алюминия (АІ: сплав Вуда = 90:10) для очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM». Методом оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы осуществлен анализ пластовой воды месторождения Каражанбас. Содержание ионов достигает (ppm): Ca-27,2, K-20,6, Na-25,3, Mg-6,45. А также повышенное содержание: B-6,2, Ba-4,8, Si-2,49. После обработки активированным сплавом алюминия отмечается уменьшение содержания Fe, снижение мутности, в сторону более низких значений, а также полного отсутствия нефти в анализируемой воде. Данные результаты свидетельствуют, что продукты реакции энергоаккумулирующего вещества (АІ: сплав Вуда = 90:10) с водой являются прекрасными коагулянт-адсорбентами и могут быть использованы для очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM».

*Объем магистерской диссертационной работы* в цифровом формате 54 электронных страниц формата А 4. Структура диссертационной работы включает вводную часть (2 стр.), обзор литературы (18 стр.), объект и методы (6 стр.) и результаты исследования (5 стр.), заключение и выводы (1 стр.). В работе представлено 2 рисунка и 7 таблиц. Список литературы включает 123 источников.

## ABSTRACT

*Title:* Modern technological solutions for the treatment of oily wastewater LLP «JV CASPI BITUM»

*Key words:* oily wastewater, activated aluminum alloy, purification, efficiency.

The purpose of the study: the search for effective methods and the use of an active aluminum alloy as a coagulant-adsorbent for the purification of oily wastewater.

*Research objectives:*

1) a comprehensive physical and chemical analysis of the formation water of the Karazhanbas oil field;

2) testing of a coagulant-adsorbent based on an activated aluminum alloy on the formation water of the Karazhanbas field.

*Results:* Theoretically substantiated and experimentally proved the possibility of using an energy storage substance - an activated aluminum alloy (AI: Wood's alloy = 90:10) for the purification of oily wastewater by JV CASPI BITUM LLP. The analysis of formation water of the Karazhanbas field was carried out by the method of optical emission spectroscopy of inductively coupled plasma. The content of ions reaches (ppm): Ca-27.2, K-20.6, Na-25.3, Mg-6.45. In addition, the increased content: B-6.2, Ba-4.8, Si-2.49. After treatment with an activated aluminum alloy, a decrease in the Fe content, a decrease in turbidity, towards lower values, as well as a complete absence of oil in the analyzed water are noted. These results indicate that the reaction products of the energy storage substance (AI: Wood's alloy = 90:10) with water are excellent coagulant-adsorbents and can be used for the purification of oily wastewater by LLP «JV CASPI BITUM».

The volume of the master's thesis in digital format is 54 electronic pages of format A 4. The structure of the thesis includes an introductory part (2 pages), a literature review (18 pages), an object and methods (6 pages) and results (5 pages) of research, conclusion and conclusions (1 pages). The work presents 2 figures and 7 tables. The list of references includes 123 sources.

## АНДАТПА

*Тақырыбы:* Замануи және техникалық шешімі арқылы құрамында мұнайы бар ағынды суларды тазарту ЖШС «БК CASPI BITUM»

*Түйінді сөздер:* майлы ағынды су, активтендірілген алюминий қорытпасы, тазарту, тиімділік.

*Мақсаты:* тиімді әдістерді іздеу және майлы ағынды суларды тазарту үшін коагулянт-адсорбент ретінде белсенді алюминий қорытпасын қолдану.

*Міндеттері:*

1) қаражанбас мұнай кен орны қабатының суына кешенді физика-химиялық талдау;

2) активтендірілген алюминий қорытпасына негізделген коагулянт-адсорбентті Қаражанбас кен орнының қабаттық суларына сынау.

*Алынған нәтижелер.* «БК CASPI BITUM» ЖШС-мен майлы ағынды суларды тазарту үшін энергияны сақтайтын затты - активтендірілген алюминий қорытпасын (АІ: Вуда құймасы = 90:10) қолдану мүмкіндігі теориялық тұрғыдан негізделген және тәжірибе жүзінде дәлелденген. Қаражанбас кен орнының қабат суларын талдау индуктивті байланысқан плазманың оптикалық эмиссиялық спектроскопия әдісімен жүргізілді. Иондардың мөлшері (ppm) жетеді: Ca-27.2, K-20.6, Na-25.3, Mg-6.45. Сонымен қатар ұлғайтылған мазмұн: B-6.2, Ba-4.8, Si-2.49. Белсендірілген алюминий қорытпасымен өңдеуден кейін Fe мөлшерінің төмендеуі, лайлылықтың төмен мәндерге қарай төмендеуі, сондай-ақ талданатын суда майдың толық болмауы байқалады. Бұл нәтижелер энергияны сақтайтын заттың (АІ: Wood қорытпасы = 90:10) сумен реакция өнімдері керемет коагулянт-адсорбенттер болып табылатындығын және «CASPI BITUM» БК ЖШС майлы ағынды суларды тазарту үшін қолдануға болатындығын көрсетеді.

Магистрлік диссертацияның көлемі А4 форматындағы 54 электронды парақты құрайды. Диссертациялық жұмыстың құрылымына кіріспе бөлім (2 бет), әдебиетке шолу (18 бет), жұмыс нысаны және әдістері (6 бет) және зерттеу нәтижелері (5 бет), қорытынды және шешім (1 бет) кіреді. Жұмыста 2 сурет пен 7 кесте ұсынылған. Әдебиеттер тізімі 123 деректерден тұрады.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Нормативные ссылки	10
	Обозначения и сокращения	11
	Введение	12
1	Литературный обзор	14
1.1	Нефтедержащие сточные воды	14
1.1.1	Компоненты нефтедержащих сточных вод	14
1.2	Методы очистки нефтедержащих сточных вод	15
1.2.1	Механические методы очистки нефтедержащих сточных вод	16
1.2.2	Химические методы очистки нефтедержащих сточных вод	17
1.2.3	Физико-химические методы очистки нефтедержащих сточных вод	18
1.2.3.1	Химическая обработка	18
1.2.3.2	Коалесцирующие фильтры	19
1.2.3.3	Коагуляция / флокуляция	19
1.2.3.4	Газовая флотация	20
1.2.3.4.1	Предварительная обработка для флотационной системы	21
1.2.3.5	Адсорбция	22
1.2.3.6	Мембранные технологии	23
1.2.3.6.1	Мембранные технологии для обработки нефтедержащих сточных вод	25
1.2.4	Биологические методы очистки нефтедержащих сточных вод	26
1.3	Активированные сплавы алюминия	27
1.3.1	Активация алюминия	28
1.3.1.1	Активация с помощью Ga-In	28
1.3.1.2	Порошки алюминия нано- и микро- размера	29
1.3.1.3	Прочие добавки	30
1.3.1.4	Легирование	31
2	Экспериментальная часть	32
2.1	Реактивы и материалы	32
2.2	Объекты и методы исследования	32
2.2.1	Методика определения плотности пластовой воды	32
2.2.2	Определение значения pH	33
2.2.3	Определение удельной электрической проводимости при температуре 25 °С	33
2.2.4	Определение сухого остатка без добавления соды	33
2.2.5	Спектрометрический метод определения катионов металлов в пластовой воде месторождения Каражанбас	34
2.2.6	Методика определения содержания нефти в воде	34
2.2.7	Методика определения железа в анализируемой воде	35

2.2.8	Методика определения мутности в пластовой воде месторождения Каражанбас	36
2.3	Методика приготовления сплава алюминия активированного сплавом Вуда	37
3	Результаты и их обсуждение	38
3.1	Определение химического состава и свойств пластовых вод месторождения Каражанбас	38
3.2	Использование активированного сплава алюминия для очистки пластовой воды месторождения Каражанбас	40
	Заключение	43
	Список использованной литературы	44

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 18995.1-73 (СТ СЭВ 1504-79). Продукты химические жидкие. Методы определения плотности.

ГОСТ 33776-2016. Методы испытаний. Химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение рН, кислотности и щелочности.

ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987). Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка.

ОСТ 39-133-81. Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания нефти в промышленной сточной воде.

ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.

ГОСТ Р 57164-2016. Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности.

ИТС 8 – 2015 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях, Москва. Бюро НДТ. 2016. Дата введения — 2016-07-01.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АСА – активированный сплав алюминия  
БО – биологическая очистка  
БПК – биохимическую потребность в кислороде  
ВЭ – высокоэнергетическая  
ГОСТ – государственный стандарт  
ЕМФ – единица мутности по формазину  
НПК – неорганические полимерные коагулянты  
НЭ – низкоэнергетическая  
ООУ – общий органический углерод  
ПВ – пластовая вода  
ПВДФ – поливинилиденфторид  
РД – регламентирующий документ  
РОУ – растворенный органический углерод  
УФ – ультрафиолет  
ХПК – химическая потребность в кислороде  
ЭАВ – энергоаккумулирующие вещество  
ЭК – электрокоагуляция  
MBR – мембранный биореактор  
MF – микрофльтрация  
NF – нанофльтрация  
NFM – мембрана из нановолокна  
NTU – нефелометрическая единица мутности  
RO – обратный осмос  
UF – ультрафльтрация

## ВВЕДЕНИЕ

### **Общая характеристика работы**

- Использование активированного сплава алюминия в качестве коагулянта-адсорбента для очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО "СП" "CASPI BITUM"

- Комплексный физико-химический анализ пластовой воды месторождения Каражанбас до и после очистки АСА.

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время загрязнение окружающей среды стало одной из самых серьезных экологических проблем. Некоторые промышленные предприятия образуют сточные воды, содержащие различные опасные загрязнители. Эти загрязнители оказывают очень вредное воздействие как на людей, так и на организмы при попадании в окружающую среду [1]. В процессах нефтепереработки огромное количество воды используется в различных установках, в частности, в градирнях, установках дистилляции, гидроочистки и опреснения сырой нефти. Таким образом, очевидно, что существует большое количество сточных вод нефтеперерабатывающих заводов разных типов, подлежащих очистке. Эти различные типы сточных вод нефтеперерабатывающих заводов сбрасываются в отдельные канализационные системы в зависимости от источника и характеристик сточных вод [2, 3].

Нефтеперерабатывающие заводы производят огромное количество загрязненных сточных вод, содержащих химическую потребность в кислороде (ХПК) и биохимическую потребность в кислороде (БПК), составляющую около 300–600 и 150–250 частей на миллион, соответственно; содержание фенола 10–200 ppm; содержание нефти 100–400 ppm в опресненных сточных водах; содержание бензола 1–100 мг/л и других загрязнителей [4].

Существует различные методы очистки нефтесодержащих сточных вод, такие как механические, химические, физико-химические и биологические, однако наиболее перспективными являются физико-химические или комбинированные методы, с использованием коагулянтов, флокулянтов и адсорбентов.

Для выделения мелких частиц взвесей и эмульсий при очистке нефтесодержащих сточных вод от нефти, прошедшие стадию механической очистки, подвергают обработке коагулирующих реагентов. С помощью коагулянтов нарушается стабильность нефтяной эмульсионной фазы. Для обеспечения максимального выделения частиц нефти из тонкой эмульсии, в первую очередь требуется дестабилизация коллоидных частиц с помощью введения коагулирующих добавок [5].

Наиболее распространенными из них являются алюмосодержащие реагенты [6].

Таким образом, актуальным является использование эффективного коагулянт-адсорбента, что дает возможность использовать его даже при высоком уровне загрязнения нефтесодержащих сточных вод.

#### **Цель и задачи исследования**

Целью работы является поиск эффективных методов и использование активного сплава алюминия в качестве коагулянт-адсорбента для очистки нефтесодержащих сточных вод.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- комплексный физико-химический анализ пластовой воды нефтяного месторождения Каражанбас;
- испытание коагулянт-адсорбента на основе активированного сплава алюминия на пластовой воде месторождения Каражанбас;

**Объектом исследования являются** сплав алюминия, активированный сплавом Вуда

**Предметом исследования являются** процессы очистки нефтесодержащих сточных вод с применением активированного сплава алюминия.

#### **Научная новизна работы**

- осуществлен комплексный физико-химический анализ пластовой воды месторождения Каражанбас;
- впервые испытан на пластовой воде месторождения Каражанбас адсорбент-коагулянт на основе активированного сплава алюминия;

#### **Личный вклад автора**

Осуществлен обзор и анализ литературы по тематике диссертации, проведены экспериментальные исследования, анализ полученных результатов, их интерпретация и обсуждение.

**Публикации.** Основные результаты исследования изложены в 2 тезисах докладов на конференции «Сатпаевские чтения-2021».

1 Д.А. Манашев, П.В. Кеняйкин, Г.И. Бойко, Р.Г. Сармурзина, Н.П. Любченко. Создание новых эффективных и экологически устойчивых источников водорода. // Труды Международных Сатпаевских чтений Том II «Современные технологии и материалы органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработки». – Алматы, 2021. –С. 240-244.

2 П.В. Кеняйкин, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина, Д.А. Манашев. Анализ и очистка нефтесодержащих сточных вод. // Труды Международных Сатпаевских чтений Том II «Современные технологии и материалы органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработки». – Алматы, 2021. –С. 260-263.

#### **Объем и структура диссертации**

Магистерская диссертационная работа изложена на 54 страницах компьютерного текста, состоит из введения, трех разделов, заключения, списка использованной литературы из 123 наименований, содержит 2 рисунка и 7 таблиц.

## **1 Литературный обзор**

### **1.1 Нефтедержащие сточные воды**

Большой объем нефтедержащих сточных вод образуется в нефтегазовой отрасли. Эта водонефтяная смесь опасна и может нанести вред окружающей среде без надлежащей обработки.

Ученые Sheikhi и другие [7] считают, что нефтедержащие сточные воды являются одними из самых стойких в процессе очистки сточных вод. Основная причина в том, что состав нефтедержащих сточных вод чрезвычайно сложен. Характеристики и типы нефтедержащих сточных вод сильно различаются в зависимости от источников.

Исследователи [8] отмечают, что пластовая вода (ПВ), неизбежно образующаяся при добыче сырой нефти, считается крупнейшим потоком отходов в нефтяной промышленности. Объем ПВ значительно увеличивается вместе с интенсивной эксплуатацией нефтяных и газовых месторождений, а также стареющих резервуаров [9].

Процессы нефтепереработки также производят большое количество нефтедержащих сточных вод, которые обычно называют «технологической водой». В частности, нефтеперерабатывающая промышленность использует большие объемы пресной воды [10]. В работе [11] отмечают, что основное различие между пластовой водой и технологической водой состоит в том, что пластовая вода содержит большую часть растворенных минеральных ионов, тогда как технологическая вода нефтеперерабатывающего завода обычно содержит сравнительно меньше растворенных неорганических ионов. Процесс нефтепереработки создает много химических соединений во время переработки нефти, которых, как правило, меньше или вообще нет в попутной воде.

#### **1.1.1 Компоненты нефтедержащих сточных вод**

В работе [12] указывается, что к основным загрязняющим веществам, содержащимся в большинстве промышленных сточных вод, относятся взвешенные вещества, масла и нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, а также органические загрязнения, характеризующиеся показателем ВПК, и химические загрязнения, характеризующиеся показателем ХПК. Общее количество растворенных твердых веществ: Са, Р, Mg, Na; содержание металлов, таких как железо, бор, алюминий, барий, медь; ароматические углеводороды: фенолы, бензол, толуол, крезолы; и естественно, встречающиеся радиоактивные материалы и так далее.

В работах [13,14, ИТС 8 – 2015] замечено, что сложившийся уровень антропогенного загрязнения является одной из основных причин, вызывающих деградацию рек, водохранилищ, озёрных систем, накопление в донных отложениях, нефтешламах, загрязняющих веществ, в том числе

токсичных, и ухудшение качества поверхностных водных объектов. Одним из существенных факторов, определяющих величину негативного воздействия на водные объекты, является необеспечение достаточного уровня очистки всего объёма образующихся сточных вод.

Авторы М. Radaki и другие [15] считают, что основную часть нефтешламов нефтяных производств составляют органические соединения. Органические соединения подразделяются на четыре различных органических компонента, а именно: алифатические, ароматические соединения, азот-серо-кислород, содержащие гетероциклические соединения, и молекулы, содержащие полиароматические соединения и гетероциклические ароматические кольца, называемые асфальтенами [15,16,17]. Нефтяные остатки обычно представляет собой смесь алканов 40-52 мас. %, ароматических соединений 28-31 мас. %, 8-10 мас. % асфальтенов и смол 7-22,4 мас. % [18]. В дополнение к вышеупомянутым компонентам, в работах [19,20] указывается, что в нефтесодержащем шламе также присутствуют токсичные тяжелые металлы. Ученые [21] считают, что помимо повреждения экосистемы, углеводороды также вызывают серьезные проблемы со здоровьем человека, такие как: нарушения дыхательной и нервной системы.

Нефтяные сточные воды также содержат компоненты, которые менее подвержены биологическому разложению и влияют на биологическую жизнь. В работе [22] отмечают, что присутствие углеводородов в воде, снижает процессы фотосинтеза и блокирует поры почвы, тем самым предотвращая перенос кислорода между воздухом и водой, необходимый для разложения отходов. Поэтому допустимый предел этого нефтесодержащего сброса был установлен природоохранными агентствами многих стран. По причинам, указанным выше, сточные воды, содержащие нефть, нефтепродукты и тяжелые металлы, не могут быть сброшены непосредственно в окружающую среду и даже в городские очистные сооружения. Следовательно, для такого типа сточных вод требуется разработка и использование надлежащих и эффективных технологий.

На основании анализа литературных источников можно сделать вывод, что происхождение, состав и формы существования нефтесодержащих сточных вод во многом определяют методы их очистки.

Принимая во внимание трудности при очистке нефтесодержащих сточных вод и потенциальные угрозы для окружающей среды, достижение стандартов по выбросам и переработке является сложной проблемой, которую необходимо решать.

## **1.2 Методы очистки нефтесодержащих сточных вод**

Для очистки нефтесодержащих сточных вод используются различные методы очистки. Данные методы подразделяют на: механические, химические, физико-химические и биологические. Когда применяется в

комплексе несколько методов - такую очистку называют комбинированной. По степени вредности примесей и характеру загрязнения в каждом конкретном случае подбирают тот или иной метод очистки. Традиционные методы разделения для обработки ПВ: коагуляция / флокуляция [23], адсорбция [24], гидроциклон [25] и флотация [26] сталкиваются с проблемой разделения эмульсии нефть / вода с размером капель <10 мкм. В связи с этим на практике наиболее часто применяется комбинированный метод очистки воды, так как он наиболее универсальный, позволяющий добиться качественного очищения воды от вредных примесей.

### **1.2.1 Механические методы очистки нефтесодержащих сточных вод**

Механическая очистка – основывается на выделении нерастворенных грубодисперсных примесей из нефтесодержащих сточных вод, которые имеют минеральную и органическую природу. Чаще всего применяются такие методы, как [27]:

- отстаивание – удаление взвешенных веществ под действием силы тяжести на отстойниках, песколовках, а также масло- и смолоуловителях, нефтеловушках. Так же применимо центробежное отстаивание, используемое в центрифугах и гидроциклонах;
- процеживание – задержание частично взвешенных веществ и крупных загрязнений на ситах и решетках;
- фильтрование - удержание мелкой взвеси на зернистых и сетчатых фильтрах;

Механическую очистку применяют очень редко. Используют лишь в качестве предварительной обработки и комбинируют с другими методами очистки нефтесодержащих вод.

Гравитационное отстаивание (нефтесборные резервуары) работает на основе удельного веса несмешивающихся жидкостей. Нефтесборные резервуары подходят для удаления капель нефти > 150 мкм [28] с возможной концентрацией сточных вод в диапазоне от 50 до 100 мг/л [29].

К основным преимуществам относятся: удаляет крупные взвешенные частицы и свободную нефть; простое оборудование с минимальными затратами на эксплуатацию и обслуживание; может эффективно использоваться в качестве первого шага при удалении нефти и жира.

Недостатки гравитационного отстаивания: мелкие капли, и стабильная водно-нефтяная эмульсия требуют длительного времени для осаждения; не подходит для удаления растворенной нефти; не подходит для отделения тяжелой нефти.

Гравитационное осаждение (сепараторы с параллельными и гофрированными пластинами). Работает на основе удельного веса несмешивающихся жидкостей с помощью пластин для коалесценции и удаления свободной нефти. Подходит для удаления капель нефти размером > 50 мкм [30] со средней концентрацией сточных вод 25-100 мг/л [31].

Преимущества: меньшая занимаемая площадь по сравнению с нефтесборными судами и нефтесборными резервуарами.

Недостатки: возможность засорения пластины; не подходит для отделения тяжелой нефти; не подходит для удаления устойчивой эмульсии и растворенной нефти.

Гидроциклон работает за счёт центробежных и центростремительных сил, которые создаются для разделения нефти и воды за счет ускорения притока в циклонную камеру с использованием тангенциальной подачи. Из-за более низкой плотности нефть мигрирует к сердцевине вихря и перемещается в направлении, противоположном «более плотной» воде.

В работе ученых R.S. Al-Maamari, M. Sueyoshi [32] отмечается, что гидроциклоны могут уменьшить количество нефти до 10 частей на миллион и могут разделять частицы размером от 5 до 15 мкм. По словам исследователей, [25] в процессе этого образуется огромное количество концентрированных твердых отходов.

Преимущества гидроциклона: подходит для удаления капель нефти размером до 1–15 мкм [30] со средней концентрацией нефти в сточных водах 20–30 мг/л [33]; высокая производительность; компактный и способный обрабатывать поступающую концентрацию (до 2000 мг/л) [30].

К недостаткам относится: возможность засорения; не подходит для тяжелой нефти и стабильной эмульсии; требуются входные отверстия под давлением и серьезное техническое обслуживание.

### **1.2.2 Химические методы очистки нефтесодержащих сточных вод**

Химический метод очистки применяют для обезвреживания нефтесодержащих сточных вод, содержащих токсичные примеси (цианиды, комплексные цианиды меди и цинка) или соединения, которые нецелесообразно извлекать из сточных вод, а также очищать другими методами (сероводород, сульфиды).

В узком значении окисление – это реакция соединения какого-либо вещества с кислородом, а в более широком – всякая химическая реакция, сущность которой состоит в отнятии электронов от атомов или ионов. В практике обезвреживания сточных вод в качестве окислителей используют хлор, гипохлорит кальция и натрия, хлорную известь, диоксид хлора, озон, технический кислород и кислород воздуха.

Хлорирование - обезвреживание сточных вод хлором или его соединениями – один из самых распространенных способов их очистки от ядовитых цианидов, а также от таких органических и неорганических соединений, как сероводород, гидросульфид, сульфид, метилмеркаптан и другие [34].

Усовершенствованные процессы окисления на основе озона, включая однократное озонирование и комбинации УФ / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / O<sub>3</sub>, представляют собой быстрые и эффективные методы обработки для минерализации

большого количества органических соединений, особенно ненасыщенных и ароматических углеводородов в загрязненной воде [35].

Коэльо и другие [36] сравнивали озонирование с усовершенствованными процессами окисления, для обработки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов с исходным растворенным органическим углеродом (РОУ) 300–440 мг/л.

Соуза и другие [37] изучили несколько однородных усовершенствованных процессов окисления для промышленного использования на бразильском нефтеперерабатывающем заводе. Они обнаружили, что около 90% удаления ООУ может быть достигнуто за счет комбинации УФ / О<sub>3</sub>.

Авторы работ [38] обнаружили, что присутствие Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> во время обработки озоном улучшает разложение органических веществ через разложение О<sub>3</sub> с образованием Н<sub>2</sub>О.

Ученые Восзкај и другие [39] изучили очистку сточных вод от нефтяного битума методами озонирования О<sub>3</sub> / Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> при щелочном рН. В результате происходит снижение РОУ (до 43%), что делает эту систему пригодной в качестве метода предварительной очистки.

Авторы работ [40] утверждают, что комбинированная система озонной электрокоагуляции включает прямую атаку ионов двухвалентного железа озоном с образованием промежуточного соединения (FeO)<sup>2+</sup>. Кроме того, этот промежуточный вид генерирует •ОН, который отвечает за снижение токсичности промышленных стоков из-за тугоплавких соединений. Следовательно, электрокоагуляция с озоном может ускорить удаление цвета и ХПК.

### **1.2.3 Физико-химические методы очистки нефтесодержащих сточных вод**

При физико-химической обработке удаляются растворенные и тонкодисперсные неорганические примеси, и разрушаются как органические, так и плохо окисляемые примеси. Этот метод обработки стоков является один из наиболее распространенных. Наилучшая эффективность, данного метода обработки, достигается при локальной очистке сточных вод промышленных предприятий. Физико-химическая очистка включает множество разных способов, основными из которых являются [41]: экстракция, флотация и коагуляция, сорбция, диализ, электрохимические методы.

#### **1.2.3.1 Химическая обработка**

Авторы [42] считают, что химическая обработка работает на основе добавления коагулянтов и флокулянтов для деэмульгирования, коалесценции и агрегирования частиц нефти с образованием более крупных капель. В

результате наблюдается повышенная коалесценция и агрегация нефти и более крупные капли / хлопья нефти, которые удалить намного легче. Способствует удалению твердого и органического углерода. Отрицательным фактом является, что обычные неорганические коагулянты (соли алюминия и железа) могут создавать дополнительные проблемы из-за присутствия металлов в сточных водах. Производится большой объем ила [43]. Также оказывает существенный вклад в эксплуатационные расходы (стоимость химического коагулянта и перекачки).

### **1.2.3.2 Коалесцирующие фильтры**

Ученые [44] использовали олеофильные и гидрофобные коалесцирующие фильтры для столкновения и слипания небольших капель нефти с образованием более крупных капель. Отмечается [30], что эти среды способны обеспечивать низкие уровни нефтеотдачи (например, <5 мг/л). Преимущества коалесцирующих фильтров: можно использовать с системой флотации для повышения эффективности разделения. Недостатки: фильтр может быть подвержен твердой нагрузке и засорению.

### **1.2.3.3 Коагуляция / флокуляция**

Это двухфазный процесс, при котором коагулянт добавляется для дестабилизации частиц в сточных водах. Положительно заряженные ионы вводятся в воду, которая содержит отрицательно заряженные коллоиды, что приводит к уменьшению сил отталкивания между частицами. Коагулянт быстро диспергируется в сточных водах, где затем применяется интенсивное перемешивание или быстрое перемешивание (флокуляция). Флокуляция позволяет образовывать коллоиды из суспензии в виде хлопьев или флота. Позже флок всплывает на поверхность, оседает на дне или может быть отфильтрован непосредственно из жидкости [45]. Авторы [23] отметили преимущества использования этого метода: простота, низкая стоимость эксплуатации и высокая эффективность. Однако авторы [45] считают, что тем не менее, метод производит огромное количество осадка и не может работать при низких температурах.

Коагулянты неорганических солей могут быть далее классифицированы на низкомолекулярные неорганические коагулянты и неорганические полимерные коагулянты (НПК). Наиболее типичными коагулянтами неорганических солей с небольшими молекулами являются соли железа и алюминия. Напротив, НПК имеют более высокую плотность заряда и молекулярную массу. Таким образом, они показывают больше преимуществ при практическом применении в нефтесодержащих сточных водах.

В работе [46] авторы отмечают, что полимерные формы алюминия более положительно заряжены и стабильны, чем мономерный алюминий.

Поэтому частицы нефти, обработанные полимерными формами алюминия, меньше, но более компактны, чем частицы, утилизируемые с помощью мономерного алюминия.

Согласно эксперименту [47], когда сульфат алюминия используется в качестве коагулянта, количество хлопьев велико, а размер крупный и рыхлый

Соль трехвалентного железа - еще один важный коагулянт неорганической соли, который подходит для широкого диапазона pH по сравнению с квасцами. Ученые [47] в своей работе использовали в качестве коагулянта  $FeCl_3$ , при перемешивании и коагуляции образовывались плотные хлопья, а время осаждения было медленным. При тех же условиях оптимальная доза  $FeCl_3$  составляла 500 мг/л, что более чем вдвое превышало дозировку, требуемую для солей алюминия, а эффект удаления нефти был хуже, чем у соли алюминия.

При очистке нефтесодержащих сточных вод солями железа очищенная вода будет иметь цвет, особенно когда ионы железа вступают в реакцию с цветными коллоидами, а растворенные вещества приобретают более темный цвет. Кроме того, как отмечается в работе [48], неорганические солевые коагулянты при очистке нефтесодержащих вод сильно ограничены высокой дозировкой, необходимой для высококонцентрированных нефтесодержащих сточных вод. К другим недостаткам относятся высокая чувствительность к pH, неэффективность по отношению к крошечным частицам при низких температурах и так далее. Более того, использование солей металлов приводит к образованию большого количества осадка.

#### **1.2.3.4 Газовая флотация**

Газовая флотация работает на основе плавающего механизма, при котором общая плотность частиц нефти / твердых частиц значительно снижается за счет их агрегации с пузырьками газа. Авторы работы [33] отмечают, что газовая флотация подходит для удаления капель нефти > 20 мкм со средней концентрацией сточных вод 10-40 мг/л.

Преимущества: более легкие и мелкие частицы, можно легко удалить с помощью газовой флотации; системы газовой флотации компактны и имеют небольшие размеры по сравнению с гравитационными отстойниками; лучшая управляемость.

Недостатки: трудно удалить растворенную нефть и обычно требуется предварительная химическая обработка для удаления эмульгированной нефти; неэкономично производит большие объемы микропузырьков, которые меньше нефтяных капель.

Системы газовой флотации обычно предпочтительнее методов осаждения из-за следующих значительных преимуществ: (i) более короткое время удерживания и более высокая скорость загрузки; (ii) компактность и меньшая занимаемая площадь; (iii) лучшая эффективность разделения при

удалении более мелких и легких частиц; (iv) более высокое качество сточных вод в присутствии химикатов (коагулянтов и флокулянтов).

Ученые Moosai и Dawe [49] отмечают, что удаление свободной и диспергированной тяжелой нефти невозможно с использованием методов осаждения из-за незначительной разницы в плотности. Разница в плотности, которая является основной движущей силой гравитационного разделения, может быть значительно увеличена с помощью систем газовой флотации. Тогда прикрепление пузырьков газа к тяжелой нефти снизит чистую плотность нефтяных агрегатов и обеспечит необходимую силу плавучести для плавучести.

#### 1.2.3.4.1 Предварительная обработка для флотационной системы

Производительность систем газовой флотации может быть значительно улучшена за счет наличия надлежащей системы предварительной обработки. Роль коагулянтов в дестабилизации водно-нефтяной эмульсии, способствующей слипанию капель, хорошо известно в работе ученых [50,51].

Ученые [52] изучили влияние сульфатов алюминия и железа на отделение нефти с использованием технологии флотации растворенного газа. Сообщалось, что добавление этих коагулянтов привело к эффективности удаления более 99%.

Noseini и другие [53] сообщили, что удаление общего количества нефтяных углеводородов из эмульсий нефть-в-воде было достигнуто при pH = 4 с использованием сульфата алюминия с концентрацией 50 мг/л.

Авторы [54] заявили, что эффективность удаления 95% может быть достигнута, если в системе газовой флотации обработать водно-нефтяную эмульсию с коагулянтом FeCl<sub>3</sub> с концентрацией 100 мг/л при pH = 6.

Ученые Menezes и другие [55] считают, что по сравнению с синтетическими коагулянтами биосурфактант более безопасен для окружающей среды, менее токсичен и более устойчив к pH, температуре и имеет более низкие вариации солей.

В работе [56] сообщается, что биоповерхностно-активное вещество, повысило эффективность отделения нефти с 80,0% до 98,0%.

В таблице 1 представлены коагулянты, которые используются в флотационных установках.

Таблица 1 – Коагулянты, используемые во флотационных системах

Тип коагулянта	Оптимальная дозировка (мг/л)	Оптимальный pH	Концентрация при-тока нефти (мг/л)	Эффективность удаления	Дополнительные детали
Сульфат железа [50]	700-1000	8.9 ± 0.2	169.7 ± 17	72 ± 4.2%	

Хлорид железа [50]	500-700	8.41 ± 0.15	169.7 ± 17	73 ± 5%	
Квасцы [50]	600-800	6.93 ± 0.2	169.7 ± 17	78.59 ± 0.8%	
Сульфат алюминия [52]	100	8	1630	99.3%	Быстрое перемешивание при 200 об/мин в течение 1 мин, флокуляция при 20 об/мин в течение 15 мин и флотация в течение 7 мин с использованием давления насыщения 80 фунтов на квадратный дюйм и добавления 10% оборотной воды.
Сульфат железа [52]	120	7	1630	99.94%	Быстрое перемешивание при 200 об/мин в течение 1 мин, флокуляция при 20 об/мин в течение 15 мин и флотация в течение 7 мин с использованием давления насыщения 80 фунтов на квадратный дюйм и добавления 10% оборотной воды.
Сульфат алюминия [53]	50	4	500	93%	Время флотации 10 мин, частота вращения рабочего колеса 1000 об/мин, расход воздуха 4,5 л/мин.
Хлорид железа [54]	100	6	500	>95%	Добавление анионного собирателя олеата натрия = 50 мг/л; Коэффициент извлечения = 30%

### 1.2.3.5 Адсорбция

Адсорбция обычно используется в качестве третичной обработки. Он удаляет частицы размером от 5 до 20 мкм независимо от солености попутной воды и может эффективно адсорбировать различные типы адсорбентов

[24,25,32]. Авторы [57,58] в своих работах используют сосуд в качестве среды, и процесс обратной промывки обычно проводят периодически, чтобы можно было удалить твердые частицы, которые забиваются внутри пустот. Химические вещества используются для регенерации среды там, где требуется надлежащая утилизация жидкости. Операционные расходы на адсорбцию зависят в основном от скорости используемой среды.

### 1.2.3.6 Мембранные технологии

Поскольку традиционные методы обработки нефтесодержащих сточных вод имеют ряд недостатков, таких как высокие эксплуатационные расходы, образование вторичных отходов, использование химикатов, менее эффективные и сложные процедуры, были проведены многочисленные исследования, посвященные применению мембранной технологии в качестве альтернативы обработке ПВ. Это связано с его большей эффективностью, рентабельностью, низким потреблением энергии, уникальной селективностью и, что наиболее важно, способностью разделять частицы размером менее 10 мкм [59]. Более того, мембрана обычно применяется в качестве дополнительной ступени при традиционной обработке, чтобы удовлетворить требованиям сброса.

Мембрана состоит из множества мелких пор и действует как селективный барьер, через который могут проходить только определенные растворенные вещества. Для работы требуется лишь небольшая занимаемая площадь. Процесс обеспечивает неизменно хорошее качество сточных вод. Мембрана, управляемая давлением, является наиболее распространенным мембранным процессом, который делится на четыре типа: MF, UF, NF и RO. Эти четыре типа мембран обладают различными свойствами, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение различных видов мембран

Процесс	MF	UF	NF	RO	Ссылки
Размер пор (мкм)	0.10-10	0.001-0.1	0.005- 0.0007	<0.001	[60]
Движущая сила, $\Delta P$ (бар)	2	1-10	10-30	35-100	[61]
Ретентат	Крупные коллоиды, мелкие частицы	Макромолекулы, вирусы, коллоиды	Вирусы, гуминовые кислоты, органические молекулы	Водные соли, ионы металлов	[62]
Пермеат	Вирусы, белки, соли	Аминокислота, Пенегаситель, Буферные компоненты	Соли, вода	Вода	[63]

Авторы [64] считают, что мембраны MF обычно используются для предварительной фильтрации потоков сточных вод, помимо снижения скорости загрязнения мембран UF, NF и RO. Мембрана MF имеет самый большой размер пор от 0,1 до 10 мкм и обычно задерживает нежелательные частицы микронного размера, такие как частицы, хлопья, бактерии и нефтяные капли.

В работе исследователи [65] указывают, что обычные мембраны MF демонстрируют низкий поток и высокую тенденцию к засорению в зависимости от выбора материала мембраны, ее геометрической структуры пор, распределения пор по размерам и образования нежелательных макропустот по всей толщине мембраны.

Ученые [66] частично устранили эти недостатки с помощью NFM, поскольку он имеет высокую пористость, огромную площадь поверхности, контролируемый размер пор и большой поток воды.

UF-мембрана имеет меньший размер пор (от 0,001 до 0,1 мкм), чем MF, и меньший поток, поэтому для работы требуется более высокое давление.

UF мембрана обычно применяется для очистки органических соединений. Как и мембрана MF, мембрана UF также используется в качестве предварительной обработки до использования мембраны NF и RO.

Кроме того, другим типом мембраны, управляемой давлением, является NF. В середине 1980-х годов впервые был введен NF для характеристики мембраны, расположенной между UF и RO. Поскольку NF очень похож на RO, его различают по эффективному размеру пор, отсеке по молекулярной массе и отторжению солей [67].

В работах ученых [68] мембрана NF имеет размер пор от 0,005 до 0,0007 мкм. Несмотря на то, что она имеет меньшее отталкивание солей и ионов металлов (50-80%) по сравнению с RO (99%), мембрана NF дает более чистый пермеат по сравнению с мембраной UF. Тем не менее, NF не подходит в качестве отдельной технологии и чрезвычайно чувствителен к органическим и неорганическим компонентам в питательной воде [25].

Мембрана обратного осмоса OR также относится к другому типу мембраны, управляемой давлением. Он классифицируется как плотная мембрана из-за отчетливых пор. Мембрана обратного осмоса широко используется для очистки воды, когда из морской воды удаляются соли и ионы.

В работах [69] установлено, что для опреснения ПВ мембрана обратного осмоса производит пресную воду, которую можно повторно использовать в нефтегазовой промышленности. Как и NF, обратный осмос требует эффективной предварительной обработки для предотвращения загрязнения (накопления нефти или частиц на поверхности мембраны), что впоследствии снизит поток.

Несмотря на высокую эффективность удаления, мембрана обратного осмоса предъявляет строгие требования. Например, концентрация нефти или взвешенных твердых частиц должна быть снижена до определенных

количеств, чтобы снизить затраты на энергию и очистку и замену мембраны [63].

#### **1.2.3.6.1 Мембранные технологии для обработки нефтесодержащих сточных вод**

Abadi и другие [71] исследовали обработку ПВ с помощью системы керамического MF ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Эта система показала лучшую производительность по сравнению с традиционным методом, поскольку результаты показали, что система способна достичь более 95% эффективности удаления ТОС при содержании нефти 4 мг/л. Кроме того, применение обратной промывки для удаления капель нефти и твердых частиц, которые блокируют мембрану, восстановило 95% потока в системе.

Авторы [72] модифицировали наночастицами оксида алюминия трубчатую UF-мембрану из ПВХ и использовали для очистки нефтесодержащих сточных вод. Результаты показали, что добавление наночастиц оксида алюминия улучшило гидрофильность и коэффициент извлечения флюса на 90% при обратной промывке чистой водой. Более того, отклонение ХПК и ООУ достигло более 90% и 98% при содержании нефти менее 1 ppm.

Более того, ученые [73] сравнили эффективность мембран MF и UF при очистке нефтесодержащих сточных вод. Они протестировали мембраны на пластовых водах, полученных в Американском нефтяном институте. Основываясь на результатах, было обнаружено, что обе мембраны способны обеспечить около 95% отторжения. Тем не менее, UF-мембрана показала лучший поток и отторжение нефти из-за большей склонности к блокированию.

Озгун и другие [74] изучали предварительную обработку пластовой воды для системы NF-RO с полиамидными мембранами с использованием четырех различных типов предварительной обработки, которыми были мембраны MF / UF и мембранный биореактор (MBR). Наибольшее удаление ХПК было получено при сочетании систем MBR и RO с более чем 83% удаления из-за способности MBR к биологическому преобразованию.

Кроме того, Ebrahimi и другие [75] протестировали различные керамические мембраны (MF, UF и NF) для обработки ПВ на нефтяных месторождениях. Была использована предварительная обработка с использованием системы MF с последующим UF и NF. Результаты показали, что через 5 часов поток снизился с первоначальных 1150 до 200 литров в час при использовании мембраны MF. Произошло удаление до 99% нефти и ООУ до 39% при использовании мембраны MF. Они также пришли к выводу, что мембрана MF является первым эффективным шагом для очистки нефтесодержащих сточных вод. Необходимо учитывать несколько факторов, таких как улучшенный трансмембранный поток, уменьшение загрязнения мембраны, простая очистка, химическая и термическая стабильность.

Ученые [76] исследовали применение мембран NF и RO для обработки ПВ. Результаты показали, что мембрана NF 270 показала наименьшее снижение потока, поскольку она имеет самый большой размер пор, самую гладкую и наиболее гидрофильную поверхность. Однако наилучшее качество пермеата было достигнуто за счет мембраны обратного осмоса. Из результатов они пришли к выводу, что мембранное разделение возможно для разделения ПВ.

#### **1.2.4 Биологические методы очистки нефтесодержащих сточных вод**

Биологический метод - основной метод очистки нефтесодержащих сточных вод, вследствие своей универсальности. Преимущества данного метода очистки: практически полная деструкция органических загрязнений без использования реагентов, стабильность окислительных процессов при нестационарности входящего потока по расходу и концентрации, возможность управления процессом путем регулирования технологических параметров работы сооружений. Процесс биологической очистки (БО) осуществляется сложным сообществом бактерий, простейших и ряда микроорганизмов [77].

Технология активного ила выделяется среди аэробных процессов благодаря образованию высококачественных сточных вод. Однако потребление энергии и образование осадка высоки. Кроме того, процесс, основанный исключительно на этой технологии, неэффективен для удаления некоторых органических загрязнений. Авторы [78] установили, что в процессе активированного ила с последующим УФ-фотолизом происходит биодеградация 45%; фотодеградация 22% и 33% адсорбирования на ил.

С другой стороны, анаэробные процессы являются интересной альтернативой биоразложению органических загрязнений, снижают их токсичность, поскольку в строго анаэробных условиях может происходить деметилирование метоксигрупп, дегалогенирование и восстановление нитрогрупп [79]. Кроме того, анаэробные процессы имеют низкое энергопотребление, меньшее образование осадка, а также возможность использования биогаза в качестве альтернативного источника энергии. Однако стоки от этих процессов, как правило, не соответствуют ограничениям на сброс в водные объекты, что требует дополнительной обработки.

В этом контексте Falås и другие авторы [80] подчеркивают, что улучшения в удалении микрозагрязнителей могут быть достигнуты путем объединения различных аэробных и анаэробных реакторов. Таким образом, сочетание анаэробных и аэробных процессов имеет преимущества перед отдельными процессами благодаря потенциалу производства биогаза, высокой эффективности удаления нефти, органических веществ, питательных веществ и твердых веществ, низкому образованию осадка и

более низкому потреблению энергии [81]. Исследователи [82] в своей работе указывают, что помимо повышения эффективности очистки, эта конфигурация требует меньше места и может эксплуатироваться в комбинации с другими методами очистки нефтесодержащих сточных вод.

Авторы [83] указывают, что использование анаэробных процессов с иммобилизованной биомассой имеет дополнительные преимущества: способствует стабильности процесса и увеличивает шансы разложения плохо биоразлагаемых соединений. Однако эти процессы остаются несколько неэффективными, поскольку удаление веществ происходит только в следующем аэробном процессе. Авторы Oliveira Netto и Zaiat [81] считают, что поскольку оба процесса могут работать с иммобилизованной биомассой, то реакторы могут быть более компактными.

Главный недостаток классической схемы очистки нефтесодержащих сточных вод с активным илом – это образование большого количества отработанного активного ила в результате трансформации части исходных загрязнений в активную биомассу. Обработка отработанного активного ила, выводимого из системы, как правило, оказывается значительно более трудоемкой, чем собственно очистка нефтесодержащих сточных вод [84].

### 1.3 Активированные сплавы алюминия

Активированные сплавы алюминия можно использовать в очистке нефтесодержащих сточных вод. Авторы [85] указывают, что при взаимодействии активированного сплава алюминия с водой образуются различные продукты модификации гидроксидов алюминия (бемит, псевдобемит, байерит), которые являются прекрасными коагулянтами-адсорбентами.

Реакция алюминия с водой происходит по одному из трех путей:



Авторами [86] отмечено, что все три реакции дают одинаковое количество водорода, а также тепловую энергию ( $Q_x = 1,2,3$ ) порядка 800–900 кДж, с изменением только стехиометрического количества воды (и последующего продукта реакции). Твердые продукты реакции могут быть переработаны.

Основное преимущество активированного сплава алюминия перед другими коагулянтами является: не образуются соли, которые могут вызывать разрушение коррозионностойких сплавов; продукты реакции показывают каталитические свойства, вызывая крекинг нефтепродуктов: образующаяся теплота помогает разрушать нефтяную эмульсию; выделяющийся водород способствует гидрированию продуктов [87].

Сам по себе алюминий не реагирует с водой в условиях окружающей среды из-за образования на его поверхности твердой и плотной оксидной пленки. Поэтому используются различные способы активации алюминия, направленные на растворение или удаление оксидной пленки.

### **1.3.1 Активация алюминия**

В работе [88] указан один из старых способов активации алюминия – это использование ртути, но из-за токсичности металла его применение ограничено. Ученые [89] использовали другой традиционный метод – окисление алюминия щелочным раствором. При 90–100 °С в концентрированных растворах (5 М NaOH) возможны высокие скорости реакции. Исследователи [90] применили гидротермальное окисление алюминия, которое позволило приблизиться к 100% выходу водорода и высокой скорости реакции, но необходима была температура 300–400 °С и давление более 200 атм. Это приводит к тому, что требуется сложное и дорогостоящее оборудование.

Один из перспективных методов активации алюминия является легирование алюминия сплавами на основе галлия [91]. Помимо галлия, такие сплавы могут включать индий, олово и другие металлы. Разработано много новых методов для активации алюминия [92-113].

#### **1.3.1.1 Активация алюминия с помощью Ga-In**

Исследователи [92-94] активировали порошок Al сплавом Ga-In с помощью высокоэнергетической обработки (ВЭ) в планетарной мельнице при 2220 об/мин в течение 3 мин. Это привело к увеличению реакционной способности металла по отношению к воде. Мельница содержала стальные шары размером 6 мм, и соотношение массы шара к порошку составляло 30:1. Низкоэнергетическая (НЭ) обработка Al порошком сплава Ga-In проводилась в фарфоровой ступке в атмосфере N<sub>2</sub>. Al, обработанный НЭ, давал максимальную скорость образования водорода 11 мл/г мин, тогда как Al, активированный ВЭ, давал 1280 мл/г мин. Эвтектический сплав увеличивал активность, хотя и приводил к чрезмерному охрупчиванию. Было обнаружено, что температура влияет на максимальную скорость производства водорода для обеих обработок. Скорость производства водорода увеличилась с 11 до 95 мл/г мин при повышении температуры с 24 до 61 °С для обработки НЭ. А у ВЭ обработки с 1280 до 2600 мл/г мин при повышении температуры с 21 до 59 °С.

В работах [95-97] сплавы алюминия, активированные металлами активаторами (индий галлий, олово), а также сплавами Розе, Вуда и Дарсе изготовили путем плавки, которую осуществляли в муфельной печи при температуре 850°С в атмосфере инертного газа, расплав выдерживали при температуре 850°С в течение 30 мин. Содержимое тигля переливали в форму

и быстро охлаждали проточной водой. Затем измельчали в порошок до 0,6мм.

Для получения водорода в качестве окислителя использовали воду, водные растворы кислоты (1-5% водные растворы HCl), перекись водорода, растворы щелочи (0,4 - 4%-ные растворы). При взаимодействии с 5% водным раствором HCl сплав Al- сплав Розе [99,100] объем выделившегося водорода составляет 1305 мл/г.

Ученые P. Godart и другие [98] установили, что для образования оксигидроксида алюминия благоприятным условием является: атмосферное давление и температурах выше 294 К. Однако получение гидроксида алюминия может быть достигнуто, если реакция поддерживается при достаточно низкой температуре и высоком давлении. Манипулируя условиями реакции, потребление воды в системе можно снизить на 33,3% без ущерба для выхода водорода и за счет форсирования реакции с образованием AlOOH. Условия реакции можно варьировать для получения различных побочных продуктов.

### 1.3.1.2 Порошки алюминия нано- и микро- размера

Порошки алюминия нано- и микро- размера реагируют с водой при атмосферном давлении и умеренных температурах с образованием водорода. Порошок алюминия наноразмеров может полностью реагировать с водой при 20 °С, а микрочастицы алюминия может реагировать с водой при температурах выше 40 °С. Авторами [99] было обнаружено, что энергия активации увеличивается с увеличением среднего размера Al, что, вероятно, происходит из-за того, что частицы Al большего размера имеют более широкое распределение по размерам. Побочные продукты реакции могут представлять собой баерит, бемит или их смесь. На состав побочных продуктов влияет температура реакции.

Авторы работы [100] установили, что порошки алюминия, полученные с помощью шаровой мельницы, генерируют исключительно большое количество водорода из растворов на водной основе при нейтральном или близком к нейтральному pH. Показано, что измельчение Al в шаровой мельнице с добавками (NaOH, оксиды кобальта и молибдена) влияет на морфологию и структуру частиц Al. На степень изменения сильно влияют условия измельчения и время. Увеличение площади поверхности является одним из факторов, способствующих реакции расщепления воды. Примечательно, что удельная поверхность частиц Al увеличилась с 0,30 м<sup>2</sup>/г до 9,68 м<sup>2</sup>/г в конце 15 мин измельчения. Продолжительное измельчение в шаровой мельнице уменьшает межслоевые промежутки между частицами и снижает скорость реакции с водой.

Ученые [101] считают, что мольное отношение NaCl к Al, используемое во время измельчения, также влияло на скорость образования водорода, а более высокая концентрация соли увеличивала скорость.

Наивысшая средняя скорость образования водорода на грамм Al составила 75 мл/мин для порошка, полученного из молярного отношения соли к Al, равного 1:5. Этот порошок показал 100% реакционную способность за 40 мин.

### 1.3.1.3 Прочие добавки

Авторы [102] сообщают, что слитки сплава Al-Ga-InSn<sub>4</sub>-Cu показали лучший выход водорода и скорость образования водорода, чем Al-GaInSn<sub>4</sub>. Добавление Cu играет блокирующую роль в предотвращении роста зерен Al и вызывает измельчение твердого раствора Al(Ga). В результате увеличивается площадь поверхности, что, в свою очередь, увеличивает скорость реакции.

Китайские ученые [103] изготовили сплавы Al, содержащие Mg (2 мас. %) методом дуговой плавки. Во все сплавы добавляли до 6 мас. % низкоплавкие металлы (Ga 3,8 мас. %, In 1,5 мас. %, Sn 0,7 мас. %). Литые сплавы (массой 40 г) плавил в атмосфере аргона высокой степени чистоты в медном тигле с водяным охлаждением несколько раз, чтобы обеспечить однородный состав. Быстрозатвердевшие сплавы получали в вакуумной прядильной печи со скоростью 3000 об / мин.

В работе [104] установили, что энергия активации, необходимая для Al-20%Li, была меньше по сравнению с Al-20%Mg. Al-20%Li показал скорость образования водорода 309,74 мл/г мин и самый высокий выход водорода 1038 мл/г. Выход, полученный с Al-20%Mg, составляет около 60% от выхода, полученного с Al-20%Li.

Ученые [105] определили, что добавление CaO и Li/Li<sub>2</sub>O быстро увеличивало образование водорода. Это связано со снижением энергии активации и самокаталитическим поведением побочного продукта - Al(OH)<sub>3</sub>, образующегося во время реакции.

X. Chen, Z. Zhao и другие [106] обнаружили, что увеличение содержания CaO и NaCl полезно для улучшения образования водорода, и максимальный выход был получен при 30 °C.

Авторы [107] доказали, что композиты Vi демонстрируют хорошую активацию, и система Al-Vi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, полученная посредством шаровой мельницы, была использована для получения водорода. Содержание Vi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, время измельчения в шаровой мельнице и соотношение количества шариков и порошка влияли на производство водорода. Полученные продукты гидролиза включают Vi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, AlO(OH) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Посредством легирования композита 5 мас. % NaCl или AlCl<sub>3</sub> время индукции композита Al-15 мас. % Vi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> было устранено, и наблюдалось увеличение выхода водорода и образование водорода. Начальная температура реакции влияла на скорость образования водорода, но мало влияла на выход водорода. Время старения на воздухе также влияет на выход реакции.

### 1.3.1.4 Легирование

Авторы [108] получили ряд реакционноспособных тройных соединений, содержащих Al-Sn-In с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы. Присутствие Sn и In эффективно разрушает защитный оксидный слой. Важно отметить, что существенной разницы в реакционной способности не наблюдалось, что указывает на незначительное содержание Sn и In. Скорость образования водорода при гидролизе композита можно частично контролировать, изменяя соотношение масс.

Ученые [109] обнаружили, что Bi и Sn в композитах Al-Bi-Sn способствуют разрушению структуры Al во время механохимической обработки, что снижает общий размер частиц Al. Анализ показал относительно равномерное распределение Bi и Sn по всем частицам Al.

Исследователи [110] для измельчения зерна Al в сплав Al-Ga-In-Sn добавляли разное содержание нормализованного по массе измельчителя зерна Al-5Ti-1B. Реакция Алвотера показала, что скорость образования H<sub>2</sub> увеличивалась с увеличением содержания Ti с 0,03 мас. % до 0,12 мас. %, но снижалась при дальнейшем увеличении содержания Ti до 0,24 мас. %. Скорость образования водорода сплава с содержанием Ti 0,12 мас. % была в 5 раз выше, чем у сплава, не содержащего Ti. При температуре воды 30 °C выход водорода из сплавов снизился с 87 до 30% при увеличении содержания Ti с 0,03 до 0,24 мас. %, тогда как выход увеличился до 90% при температуре воды выше 50 °C. Очевидно, что Ti оказывает существенное влияние на реакцию алюминия с водой.

Таким образом, на основании анализа литературных и патентных данных, сделан вывод о том, что традиционные методы очистки нефтесодержащих сточных вод имеют ряд недостатков, таких как высокие эксплуатационные расходы, образование вторичных отходов, использование дорогостоящих химикатов, менее эффективные и сложные процедуры.

В связи с этим, использование активированных сплавов алюминия в качестве химического реагента, базирующихся на дешевом и доступном сырье, является актуальным технологическим решением для очистки нефтесодержащей воды.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Реактивы и материалы

Аммиак водный. ГОСТ 9-92. Мол.м. 35,045.

Вода дистиллированная. ГОСТ 6709.

Кислота азотная ( $\text{HNO}_3$ ) – мол.м. 63,016, бесцв.жидкость, сильная одноосновная к-та,  $t_{\text{кип}} = 120,7 \text{ }^\circ\text{C}$ , ограниченно растворяется в эфирах [111].

Сплав Вуда легкоплавкий сплав,  $t_{\text{пл}} = 60-68,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 9,720 \text{ г/см}^3$ . Содержание металлов: олово-12,5%; кадмий-12,5%; свинец-25%; Висмут-50%.

Сульфосалициловая кислота. ГОСТ 4478-78. Мол.м. 218,19,  $\rho = 0,7893 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = +78,4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Хлорид аммония. ГОСТ 3773-72. Белый кристаллический порошок без запаха. Мол.м. 53,49,  $\rho = 1,526 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 337,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Хлороформ. Мол.м. 119,38,  $\rho = 1,483 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = -63,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = +61,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . [112].

### 2.2 Объекты и методы исследования

Пробы пластовой воды, отобранны с промыслов месторождения Каражанбас.

#### 2.2.1 Методика определения плотности пластовой воды

Метод применяется для определения плотности ареометром по ГОСТ 18995.1-73 [113].

Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемую воду, затем снимали показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчитывали результаты на плотность при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Устанавливали цилиндр для ареометров на ровной поверхности. Испытуемую воду наливали в цилиндр. Пузырьки воздуха снимали фильтровальной бумагой.

Температуру испытуемой воды измеряли до и после измерения плотности по термометру ареометра или дополнительным термометром. Температуру поддерживали постоянной с погрешностью не более  $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Чистый и сухой ареометр медленно и осторожно опускали в цилиндр, поддерживая ареометр за верхний конец. Отсчитывали показания по верхнему краю мениска, когда ареометр установился и прекратил колебания.

### 2.2.2 Определение значения рН

Метод применяется для определения значения рН по ГОСТ 33776-2016 [114].

Данный метод применяется для определения рН анализируемой воды в диапазоне значений  $0 \leq \text{pH} \leq 14$ .

Использовали рН-метр согласно инструкциям изготовителя по эксплуатации.

Анализируемую воду переносили в химический стакан вместимостью 200 мл и ждали пока взвесь осела в течение 1 мин. Электроды погружали в анализируемую воду и включаем секундомер. Записывали значение рН без перемешивания через 1 мин и 2 мин.

### 2.2.3 Определение удельной электрической проводимости при температуре 25 °С

Метод применяется для определения удельной электрической проводимости на универсальном приборе Hanna Edge при температуре 25 °С по ГОСТ Р 52501-2005 [115].

Использовали кондуктометр, позволяющий проводить измерения в интервале 0,001 - 300 мкСм/см ( $10^{-7}$ - $3 \times 10^{-2}$  См/м) с погрешностью  $\pm 0,5$  % с температурой анализируемой воды ( $25 \pm 0,1$ ) °С.

Проведение анализа. Измеряли удельную электрическую проводимость пробы пластовой воды с использованием кондуктометра с термостатируемой ячейкой, устанавливали температуру воды ( $25 \pm 1$ ) °С.

### 2.2.4 Определение сухого остатка без добавления соды

Метод применяется для определения сухого остатка без добавления соды по ГОСТ 18164-72 [116].

Анализируемую пробу воды 250 см<sup>3</sup>, выпаривали до постоянной массы в фарфоровой чашке. Выпаривание проводили на водяной бане с дистиллированной водой. Затем чашку с сухим остатком помещали в термостат при 110 °С и сушили до постоянной массы.

Обработка результатов

Пример – Сухой остаток (X), мг/дм<sup>3</sup>, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 1000}{V}, \quad (4)$$

где m – масса чашки с сухим остатком, мг;

m<sub>1</sub> – масса пустой чашки, мг;

V – объем воды, взятый для определения, см<sup>3</sup>.

## 2.2.5 Спектрометрический метод определения катионов металлов в пластовой воде месторождения Каражанбас

Для определения элементов в исследуемой пластовой воде использовали оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ИСП-ОЭС 8000 (PerkinElmer, США) [117].

Данный метод регистрирует интенсивность излучения, испускаемого элементами в пробе, помещенной в индуктивно - связанную плазму. Измеренные значения интенсивности эмиссии элемента в пробе с неизвестной концентрацией сравнивали со значениями интенсивности стандартов с известной концентрацией.

Анализ образцов проб воды проводили при следующих параметрах работы оптико-эмиссионного спектрометра: плазмообразующий поток 15 л/мин; мощность 1300 Вт; вспомогательный поток 0,5 л/мин; расход образца 1,50 мл/мин; распыляющая камера Скотта.

Приготовление образцов проб воды для оценивания. Отбирали пипеткой 1 см<sup>3</sup> пластовой воды в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Затем доводили объем до 100 см<sup>3</sup> раствором 2%-ной азотной кислоты.

Приготовление калибровочных растворов.

Использовали одноэлементные стандартные растворы Na, K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Si, Sr, Vc концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup> в 2%-ной азотной кислоте Perkin Elmer, США для приготовления калибровочных растворов Na, K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Si, Sr, V с концентрацией 1 мг/дм<sup>3</sup>, 50 мг/ дм<sup>3</sup> и 100 мг/дм<sup>3</sup>. В мерную колбу объемом 100 мл добавляли 0,1 мл, 5 мл и 10 мл стандартного образца соответственно и доводили до метки раствором 2%-ной азотной кислоты, перегнанной на системе очистки кислот BSB-939-IR. Длины волн, по которым регистрировали интенсивности аналитических сигналов определяемых элементов, указаны в таблице 3 [117,118].

Таблица 3 – Длины волн определяемых элементов ( $\lambda$ , нм)

Элемент	$\lambda$ , нм	Элемент	$\lambda$ , нм
Na	589.592	Ba	233.527
K	766.490	Li	670.784
Ca	317.933	Si	251.611
Mg	285.213	Sr	407.771
Fe	238.204	V	292.464

## 2.2.6 Методика определения содержания нефти в воде

Методика определения содержания нефти в анализируемой воде основана на отраслевом стандарте ОСТ 39-133-81. Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания нефти в промышленной сточной воде [119].

Суть метода заключается в экстрагировании хлороформом нефтяной части и дальнейшее определение ее концентрации путем фотоэлектроколориметрирования.

Вначале составляли калибровочный график, для этого взяли товарную нефть месторождения Каражанбас, так как ее используют на предприятии, и путем разбавления составили несколько растворов нефти в хлороформе с концентрациями от 0,001 до 10 мг/мл. Определили на спектрофотометре Analytik Jena SPEKOL 1300 длину волны для данной нефти – 450 нм. При этой длине волны, для каждой концентрации определяли соответствующую оптическую плотность и чертили график. Для анализа отбирали пробы по 100 мл воды, заливали в делительную воронку, добавляли хлороформ 20 мл, и тщательно взбалтывали. После нескольких минут разделения на фазы, сливали через фильтр (красная лента) в цилиндр экстракт, оставляя сантиметр, чтобы вода не попала в цилиндр. Процедуру повторяли до осветления экстракта. Конечный объем экстракта фиксировали и отбирали часть для анализа на спектрофотометре. После определения оптической плотности, по графику находили соответствующую концентрацию.

Пример – Итоговую концентрацию нефти в воде (С), мг/л, определяли по формуле:

$$C = (C_1 * V * 1000) / W, \quad (5)$$

где  $C_1$  – содержание нефти в 1 мл экстракта, мг;

$V$  – объем полученного экстракта, мл;

$W$  – объем пробы воды взятой на анализ.

### **2.2.7 Методика определения железа в анализируемой воде**

Методика определения содержания железа в анализируемой воде основана на отраслевом стандарте ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа [120].

В коническую колбу наливали аликвоту 50 мл анализируемой воды и добавляли 1 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Одну таблетку гидроперита измельчали в ступке и высыпали в анализируемую воду. Перемешивали содержимое колбы и выдерживали 5 минут для окисления двухвалентных соединений железа в трёхвалентные. Затем в колбу добавляли 1 мл раствора хлорида аммония и 1 мл раствора аммиака и выдерживали 5 минут для развития окраски.

Параллельно приготавливали холостую пробу, взяв в колбу аликвоту 50 мл дистиллированной воды и проделав с ней все вышеперечисленные операции.

Далее проводили определение оптической плотности пробы относительно холостой при длине волны 400 нм, используя кюветы длиной 50 мм.

Проведение расчётов

Пример – Содержание железа (X), мг/л, вычисляем по формуле:

$$X = \frac{c * 50}{V}, \quad (6)$$

где X – содержание железа, мг/л;

c – содержание железа, мг/л, найденное по градуировочному графику;

V – объём аликвоты воды, взятой на анализ, мл;

50 – объём, до которого была разбавлена взятая аликвота, мл.

## **2.2.8 Методика определения мутности в пластовой воде месторождения Каражанбас**

Метод применяется для определения мутности в анализируемой воде по ГОСТ Р 57164-2016 [121].

Определение мутности проводили турбидиметрическим методом на приборе 2100N IS Turbidimeter, которая основано на регистрации ослабления излучения, проходящего через пробу воды, содержащей взвеси.

1 FTU(ЕМФ)=1 FNU=1 NTU. Единица Мутности по формазину (ЕМФ, FTU). ВОЗ по показаниям влияния на здоровье мутность не нормирует, но с точки зрения внешнего вида рекомендует, чтобы она не была выше 5 NTU, а для обеззараживания - не больше 1 NTU.

Для приготовления градуировочных растворов с номинальным значением мутности менее 20 ЕМФ применяли воду, имеющую значение мутности не более 0,2 ЕМФ. Воду подготовили следующим образом: через подготовленный мембранный фильтр фильтровали 250 см<sup>3</sup> дистиллированной или бидистиллированной воды и воду отбрасывали. Затем через мембрану дважды пропускали два литра дистиллированной или бидистиллированной воды, которую использовали для приготовления градуировочных растворов суспензий формазина.

Для получения градуировочных растворов со значениями мутности (ЕМФ) в интересующем диапазоне измерений или значениями мутности, рекомендованными в руководстве по эксплуатации мутномера, стандартный образец мутности разбавляли водой с использованием мерной посуды и пипеток или дозаторов в соответствии с рекомендациями изготовителя стандартного образца. Данные суспензии устойчивы в течение одного рабочего дня.

Затем подготавливали прибор и проводили его градуировку в соответствии с инструкциями изготовителя.

При его градуировке использовали в качестве холостой пробы воду и не менее четырех градуировочных растворов формазина, имеющих значения мутности, равномерно расположенные в рабочем диапазоне.

Процедура измерений. В хорошо перемешанной пробе выполняли измерение в соответствии с инструкциями изготовителя прибора. Значение мутности пробы определяли с использованием градуировочной характеристики прибора.

Выражение результатов. Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границ абсолютной погрешности, содержащее не более двух значащих цифр. Относительная погрешность при  $P=0,95$  для значений 1-15 ЕМФ составляет  $\pm 20\%$ , от 15 ЕМФ и более составляет  $\pm 14\%$ . Результат измерения мутности выражают со значением границ погрешности, если установлены меньшие значения погрешности измерений.

### **2.3 Методика приготовления сплава алюминия активированного сплавом Вуда**

В муфельной печи проводили расплавление в алундовом тигле алюминия при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере инертного газа. В расплавленный алюминий вводили сплав Вуда в соотношении 90:10 и интенсивно перемешивали расплав кварцевым стержнем. Расплав выдерживали при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин в муфельной печи. Для достижения однородности расплава повторно перемешивали. Содержимое тигля переливали в форму для приготовления слитка и быстро охлаждали.

Образец активированного сплава алюминия приведена на рисунке 1 (сплав в виде гранул).



Рисунок 1 - Образец активированного сплава алюминия Al: сплав Вуда (90:10)

### 3 Результаты и их обсуждение

#### 3.1 Определение химического состава и свойств пластовых вод месторождения Каражанбас

Целью исследования являлось изучение химического состава, физико-химических свойств пластовых вод месторождения Каражанбас, так как ее используют на предприятии ТОО "СП" "CASPI BITUM". Для анализа химического состава пластовых вод и степени минерализации применен метод оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-ОЭС), который обеспечивает непревзойденную точность и надежность полученных результатов при количественном и качественном анализе определяемых компонентов, содержащихся в пластовых водах, а также возможность одновременно определять большое число неорганических элементов [122].

В таблице 4 приведены данные по определению физико-химических характеристик пластовых вод месторождения Каражанбас. Из анализа общего содержания солей можно отметить большую разницу в общей минерализации, электропроводности.

Таблица 4 – Анализ проб пластовой воды месторождения Каражанбас

Месторождение, шифр пробы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	pH	Электропроводность, mS/cm	Общее содержание солей по сухому остатку, мг/л
Каражанбас 3/15	1,0449	6,62	66,2	6186
Каражанбас 3/9	1,0408	7,30	72,0	6138
Каражанбас 3/2	1,0433	6,92	70,6	6206
Каражанбас 27/9	1,0273	7,26	59,4	6123
Каражанбас Северный Сква. 208	1,0578	5,92	90,5	8895

На основании таблицы 4 плотность пластовых вод колеблется от 1,0449 до 1,0578 г/см<sup>3</sup>, что напрямую зависит от содержания солей. Так, в пластовой воде Каражанбас Северный Сква. 208 общее содержание солей 8895 мг/л при электропроводности 90,5 mS/cm, а в Каражанбас 27/9 общая минерализация достигает 6123 мг/л при 59,4 mS/cm, pH пластовых вод от 5,92 до 7,30.

Пластовая вода пробы 3/2, 3/15, по данным pH, относится к слабокислым, проба 3/9, 27/9 к нейтральным, а проба 513 к кислым. Согласно [123] значение pH эмульгированной воды влияет на реологические свойства межфазных пленок, то есть образуются более устойчивые эмульсии в нейтральных и кислых средах, а снижение устойчивости происходит в

щелочной среде, так как происходит формирование жидкообразные пленок из компонентов природных эмульгаторов нефти.

В таблице 5 даны данные содержание элементов в пластовой воде месторождения Каражанбас, которые были получены на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой на ICIP-8000.

Таблица 5 – Элементный анализ проб пластовых вод с месторождения Каражанбас

Элементы	Содержание, ppm				
	Исходная пластовая вода				
	Северный Сква. 208	3/2	3/15	27/9	3/9
Ag	0	0,0018	0,0009	0,0021	0,0001
Al	0,0023	0	0	0	0
As	0,0018	0,003	0,003	0,003	0,001
B	6,208	0,885	0,873	-	-
Ba	4,823	0,885	0,873	-	-
Ca	27,2	17,86	16,46	-	17,45
Cd	0,002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0004
Co	0,0002	0	0,006	0	0
Cr	0	0,0003	0,0002	0,0002	0,0001
Cu	0	0	0	0	0
Fe	0,0003	0,0236	0,0228	0,0468	0,0065
Hg	0	0,0185	0,0221	0,0218	0,0244
K	20,6	10,94	11,08	11,2	15,48
Li	0,6036	0,329	0,329	0,319	0,333
Mg	6,45	9,089	7,881	-	8,334
Mn	0,737	0,187	0,227	0,14	0,155
Mo	0,0007	0,0004	0,0001	0	0,0001
Na	25,3	23,390	20,380	-	21,500
Ni	0,0048	0,003	0,002	0,004	0,002
P	0,0039	0,005	0,002	0,004	0,044
Pb	0,001	0,0001	0,0001	0,0001	0
Si	2,49	4,877	4,226	2,399	2,739
Zn	0,0104	0,032	0,030	0,029	0,033
Be	0	0	0	0	0
Bi	0	0	0	0	0
Sb	0	0	0	0	0
Se	0,0006	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0	0
Sr	0	0	0	0	0
Ti	0,0026	0	0	0	0
V	0	0	0	0	0

Анализ пластовых вод позволяет сделать вывод о том, что для пробы воды с месторождения Каражанбас Северный Сква. 208 отмечается повышенное содержание щелочных и щелочноземельных металлов.

Содержание ионов достигает (ppm): Ca-27,2, K-20,6, Na-25,3, Mg-6,45, B-6,2, Ba-4,8, Si-2,49. В образцах присутствует в небольших количествах и другие элементы, такие как: Al, As, Cd, Co, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Zn, Se, Ti.

### 3.2 Использование активированного сплава алюминия для очистки пластовой воды месторождения Каражанбас

Большой практический интерес представляется в использовании АСА в качестве коагулянтов-адсорбентов, так как в процессе взаимодействия АСА с водой образуется гидроксиды алюминия, которые являются хорошими коагулянтами-адсорбентами [85].

В качестве энергоаккумулирующего вещества использовался АІ: сплав Вуда = 90:10. Активированный сплав алюминия, содержит в качестве активатора сплав Вуда, который состоит из висмута (50%), свинца (25%), олова (12,5%) и кадмия (12,5%) [96].

Целью данного этапа исследовательской работы является определения содержания нефти, содержание Fe и мутности пластовой воды месторождения Каражанбас до и после обработки с активированными сплавами алюминия.

В качестве объекта исследования были испытаны образцы пластовых вод, отобранных с месторождений Каражанбас.

Для определения содержания нефти в пластовой воде месторождения использовался отраслевой стандарт ОСТ 39-133-81 [119]. На рисунке 2 показан калибровочный график товарной нефти месторождения Каражанбас. По результатам калибровочной кривой была определена концентрация нефти в воде (С, мг/л) до и после обработки активированным сплавом алюминия.

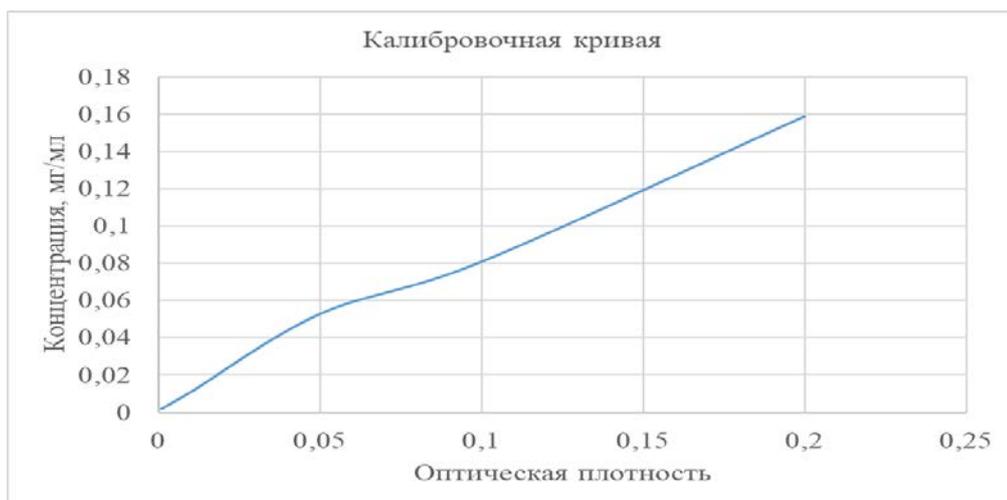


Рисунок 2 – Калибровочная кривая товарной нефти месторождения Каражанбас

Таблица 6 – Содержание нефти в пластовой воде месторождения Каражанбас (расход реагента 20 г/м<sup>3</sup>)

Месторождение, шифр пробы	Содержание нефти до обработки ОСТ 39-133-81, мг/л,	Содержание нефти после обработки АІ: сплав Вуда = 90:10, мг/л
Каражанбас 3/9	6,8	отс.
Каражанбас 3/2	5,4	отс.
Каражанбас 3/15	4,8	отс.
Каражанбас Северный Скв. 208	3,44	отс.

В таблице 6 приведены данные анализа пластовой воды месторождения Каражанбас различных проб. В результате содержание нефти до обработки в воде месторождения Каражанбас Северный Скв. 208 показал наименьшее количество нефти 3,44 мг/л, а наибольшее количество в пробе воды Каражанбас 3/9 – 6,8 мг/л. После обработки АСА содержание нефти в пробах отсутствует. Расход реагента АСА составляет 20 г/м<sup>3</sup>.

В таблице 7 приведены сравнительные данные содержания Fe и мутности в пластовой воде месторождения Каражанбас пробы №3/9 до обработки энергоаккумулирующим веществом (АІ: сплав Вуда = 90:10) и после обработки. После обработки ЭАВ, отмечается уменьшение содержания Fe от 2,92 мг/л до 0,154 мг/л и мутности с 128 NTU до 1-2 NTU. ВОЗ по показаниям влияния на здоровье мутность не нормирует, однако с точки зрения внешнего вида рекомендует, чтобы мутность была не выше 5 NTU, а для целей обеззараживания - не более 1 NTU

Таблица 7 – Анализ пластовой воды месторождения Каражанбас проба №3/9

Показатели	До обработки ЭАВ	Послеобработки ЭАВ
Fe	2,92 мг/л	0,154 мг/л
Мутность	128 NTU(ЕМФ)	1-2 NTU(ЕМФ)
1 FTU(ЕМФ) = 1 FNU = 1 NTU Единица Мутности по формазину (ЕМФ)		

На основании таблицы 7 был сделан вывод, что продукты реакции активированного сплава алюминия (АІ: сплава Вуда=90:10) с водой является прекрасным коагулянт-адсорбентом и может быть использован для очистки воды различного назначения.

Таким образом, можно сделать заключение, что пластовая вода месторождения Каражанбас характеризуются различным химическим составом и физико-химическими свойствами. Можно отметить большую разницу в общей минерализации и электропроводности. Плотность

пластовых вод пробы месторождения Каражанбас колеблется от 1,0449 до 1,0578 г/см<sup>3</sup>. Так, в пластовой воде Каражанбас Северный Скв. 208 общее содержание солей 8895 мг/л при электропроводности 90,5 мS/см, а в Каражанбас 27/9 общая минерализация достигает 6123 мг/л при 59,4 мS/см. Содержание ионов достигает (ppm): Ca-27,2, K-20,6, Na-25,3, Mg-6,45. А также повышенное содержание: В-6,2, Ва-4,8, Si-2,49. После обработки ЭАВ, отмечается уменьшение содержания нефти от 6,8 мг/л до 0 мг/л, Fe от 2,92 мг/л до 0,154 мг/л и мутности с 128 NTU до 1-2 NTU. Данные исследования свидетельствуют, о том, что продукты реакции активированного сплава (Al: сплав Вуда = 90:10) с водой являются прекрасными коагулянт-адсорбентами и могут быть использованы для очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО "СП" "CASPI BITUM".

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность использования энергоаккумулирующего вещества – активированного сплава алюминия (АІ: сплав Вуда = 90:10) для очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM»,

- Методом оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-ОЭС) осуществлен анализ пластовой воды месторождения Каражанбас, выявлено, что данные месторождения характеризуются повышенным содержанием катионов Са, К, Na и Mg.

- Проведено сравнительное изучение физико-химических свойств пластовых вод до и после обработки их коагулянт-адсорбентами - продуктами реакции активированного сплава алюминия с водой. После обработки коагулянт-адсорбентами отмечается уменьшение содержания Fe, снижение мутности, в сторону более низких значений, а также полного отсутствия нефти в анализируемой воде. Данные результаты свидетельствуют, что продукты реакции энергоаккумулирующего вещества (АІ: сплав Вуда = 90:10) с водой являются прекрасными и эффективными коагулянт-адсорбентами.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что активированный сплав алюминия можно использовать в качестве адсорбента-коагулянта для очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM».

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 K. Dermentzis, A. Christoforidis, and E. Valsamidou. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation // *Int. J. Environ. Sci.* –2011.–№5.–P. 697-710.
- 2 L. Yu and M. Han, “A review of treating oily wastewater,” *Arab. J. Chemis.* –2017.–№10.–P. 1913-1922.
- 3 S. Jamaly, A. Giwa, and S. W. Hasan. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities // *JES.* – 2015.–P. 1-16.
- 4 M. Padaki et al. Membrane technology enhancement in oil – water separation. A review // *DES.* –2015.–№ 357.–P. 197-207.
- 5 Ливен, И.Очистка нефтесодержащих стоков, образующихся при добыче нефти [Электронный ресурс]: – М.: ООО «Номитек», 2014. – режим доступа: [https://nomitech.ru/articles-and-blog/ochistka\\_neftesoderzhashchikh\\_stokov\\_obrazuyushchikhsya\\_pri\\_dobyche\\_nefti/](https://nomitech.ru/articles-and-blog/ochistka_neftesoderzhashchikh_stokov_obrazuyushchikhsya_pri_dobyche_nefti/), свободный.
- 6 Семенова, И.В. Промышленная экология: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Под ред. И.В.Семеновой. –М. Изд-во «Академия», 2009. С. – 528.
- 7 Sheikhi M, Arzani M, Mahdavi HR, Mohammadi T. Kaolinitic clay-based ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment: Assessment of coagulant addition // *Ceram. Int.* –2019.–№ 45.–P. 17826-17836.
- 8 Dickhout, J.M., Moreno, J., Biesheuvel, P.M., Boels, L., De Vos, W.M., Lammertink, R.G.H. Produced water treatment by membranes: a review from a colloidal perspective // *J. Colloid Interface Sci.* –2017.–№ 487.–P. 523-534.
- 9 Munirasu, S., Haija, M.A., Banat, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—a review // *Process Saf. Environ.* – 2016.–№ 100.–P. 183-202.
- 10 E.T. Igunnu, G.Z. Chen. Produced water treatment technologies // *International Journal of LowCarbon Technologies.* –2012.–№9.–P. 157-177.
- 11 O. Olsson, D. Weichgrebe, K.-H. Rosenwinkel. Hydraulic fracturing wastewater in Germany: composition, treatment, concerns // *Environmental Earth Sciences.* –2013.–№70.–P. 3895-3906.
- 12 H.J. Tanudjaja, C.A. Hejase, V. V. Tarabara, A.G. Fane, J.W. Chew. Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective // *Water Res.* –2019.–№156.–P. 347-365.
- 13 Sheikhyousefi, P.R., Esfahany, M.N., Colombo, A., Franzetti, A., Trasatti, S.P., Cristiani, P. Investigation of different configurations of microbial fuel cells for the treatment of oilfield produced water // *ACS Appl. Energy Mater.* –2016.–№192.–P. 214-215.
- 14 Hong, S., Ratpukdi, T., Sivaguru, J., Khan, E. Photolysis of glutaraldehyde in brine: a showcase study for removal of a common biocide in oil and gas produced water // *J. Hazard. Mater.* –2018.–№353.–P. 254-260.

- 15 M. Padaki, R. Surya Murali, M.S. Abdullah, N. Misdan, A. Moslehyani, M.A. Kassim, N. Hilal, A.F. Ismail. Membrane technology enhancement in oil-water separation // *A review Desalination*. –2015.–№357.–P. 197-207.
- 16 Y. Bai, Q. Bai. Wax and Asphaltenes, *Subsea Eng // Handb.* –2019.–P. 435-453.
- 17 J. Jasmine, S. Mukherji. Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia // *J. Environ. Manage.* –2015.–№149.–P. 118-125.
- 18 A. Aguelmous, L. El Fels, S. Souabi, M. Zamama, A. Yasri, A. Lebrihi, M. Hafidi. Petroleum sludge bioremediation and its toxicity removal by landfill in gunder semiarid conditions // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* –2018.–№166.–P. 482-487.
- 19 M. Tawalbeh, A. Al Mojily, A. Al-Othman, N. Hilal. Membrane separation as a pretreatment process for oily saline water // *Desalination*. –2018.–№447.–P. 182-202.
- 20 N.M. Khalil, Y. Algamal, Q.M. Saleem. Exploitation of petroleum waste sludge with local bauxite raw material for producing high-quality refractory ceramics // *Ceram. Int.* –2018.–№44.–P. 18516-18527.
- 21 G. Hu, J. Li, G. Zeng. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review // *J. Hazard. Mater.* –2013.–№261.–P. 470-490.
- 22 R. Wahi, L.A. Chuah, T.S.Y. Choong, Z. Ngaini, M.M. Nourouzi. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview // *Sep. Purif. Technol.* –2013.–№113.–P. 51-63.
- 23 K.M. Mousa, H.J. Hadi. Coagulation/Flocculation Process for Produced Water Treatment // *International Journal of Current Engineering and Technology*. –2016.–№6.–P. 551-555.
- 24 M. Fathy, M. El-Sayed, M. Ramzi, O.H. Abdelraheem, Adsorption separation of condensate oil from produced water using ACTF prepared of oil palm leaves by batch and fixed bed techniques // *Egyptian Journal of Petroleum*. –2018.–№27.–P. 319-326.
- 25 E.T. Igunnu, G.Z. Chen. Produced water treatment technologies // *Int J Low-Carbon Tech.* –2014.–№9.–P. 157-177.
- 26 L. Yu, M. Han, F. He. A review of treating oily wastewater // *Arabian Journal of Chemistry*. –2017.–№10.–P. 1913-1922.
- 27 Абдугаффарова, К.К. Сорбент для очистки сточных вод от металлов / К.К. Абдугаффарова, А.А. Викарчук / *Физическое материаловедение: VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи: сб. конкурсных докладов / отв. ред. А.Ю. Виноградов, Д.Л. Мерсон. – Тольятти: Изд-во ТГУ, - 2016. – С. 254-257.*
- 28 Alzahrani, S., Mohammad, A.W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: a review // *J. Water Process Eng.* –2014.–№4.–P. 107-133.

- 29 Judd, S., Qiblawey, H., Al-Marri, M., Clarkin, C., Watson, S., Ahmed, A., Bach, S. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection // *Sep. Purif. Technol.* –2014.–№134.–P. 241-246.
- 30 Owens, N., Lee, D.W. The use of micro-bubble flotation technology in secondary & tertiary produced water treatment a technical comparison with other separation technologies // *In: Produced Water Workshop.* –2007.–P. 1-19.
- 31 Bennett, G.F. The removal of oil from wastewater by air flotation: a review // *Crit. Rev. Environ. Control.* –1988.–№ 18 (3).–P. 189-253.
- 32 R.S. Al-Maamari, M. Sueyoshi, M. Tasaki, K. Okamura, Y. Al-Lawati, R. Nabulsi, M. Al-Battashi. Flotation, Filtration, and Adsorption: Pilot Trials for Oilfield Produced-Water Treatment // *Oil and Gas Facilities.* –2014.–№3.–P. 56-66.
- 33 Zangaeva, B.E. Produced Water Challenges Influence of Production Chemicals on Flocculation // *University of Stavanger, Norway.* –2010.
- 34 Анапольский В.Н., Очистка нефтесодержащих сточных вод / С.В. Олиферук, А.П. Романенко // С.О.К. («Сантехника. Отопление. Кондиционирование»). Москва, 2011. – № 1. – С. 27–31.
- 35 Ziabari, S.S.H., Khezri, S.M., Kalantary, R.R. Ozonation optimization and modeling for treating diesel-contaminated water // *Mar. Pollut. Bull.* –2016.–№104.–P. 240-245.
- 36 Coelho, A., Castro, A.V., Dezotti, M., Sant’Anna Jr., G.L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes // *J. Hazard Mater.* –2006.–№137.–P. 178-184.
- 37 Souza, B.M., Souza, B.S., Guimaraes, T.M., Ribeiro, T.F.S., Cerqueira, A.C., Sant’Anna, G. L., Dezotti, M. Removal of recalcitrant organic matter content in wastewater by means of AOPs aiming industrial water reuse // *Environ. Sci. Pollut.* –2016.–№23.–P. 22947-22956.
- 38 Boczkaj, G., Fernandes, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review // *Chem. Eng. J.* –2017.–№320.–P. 608-633.
- 39 Boczkaj, G., Fernandes, A., Makos, P. Study of different advanced oxidation processes for wastewater treatment study of different advanced oxidation processes for wastewater treatment from petroleum bitumen production at basic pH // *Ind. Eng. Chem. Res.* –2017.–№56.–P. 8806-8814.
- 40 Asaithambi, P., Susree, M., Saravanathamizhan, R., Matheswaran, M., 2012. Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent // *DES.* –2012.–№297.–P. 1-7.
- 41 Варламова, С.И. Экологическая безопасность предприятий машиностроения (Обзор современного состояния проблемы) / С.И. Варламова, Е.С. Климов // *Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки,* – 2005. –№ 2. – С. 163–168.
- 42 Karhu M., Kuokkanen V., Kuokkanen T., Ramo J. Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions // *Sep. Purif. Technol.* –2012.–№96.–P. 296-305.

- 43 Karhu M., Leiviska T., Tanskanen J. Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions // *Sep. Purif. Technol.* –2014.–№122.–P. 231-241.
- 44 Arnold, R., Burnett, D.B., Hightower, M., Lavery, M. *Managing Water // Waste to Resource.*–P. 26-41.
- 45 E.H. Khader, T.H.J. Mohammed, N. Mirghaffari. Use of Natural Coagulants for Removal of COD, Oil and Turbidity from Produced Waters in the Petroleum Industry // *Journal of Petroleum Environmental Biotechnology.* –2018.–№9.–P. 7-9.
- 46 Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts // *Advances in Colloid & Interface Science.* –2003.–№100.–P. 475-502.
- 47 Yue X, Tao Z, Yang D, Qiu F, Li Z, Yao Z, et al. Oil removal from oily water by a low-cost and durable flexible membrane made of layered double hydroxide nanosheet on cellulose support // *J. Clean. Prod.* –2018.–№180.–P. 307-315.
- 48 Lee, S.Y., Gagnon, G.A. Review of the factors relevant to the design and operation of an electrocoagulation system for wastewater treatment // *Environ. Rev.* –2014.–№22.–P. 421-429.
- 49 Moosai R., Dawe R.A. Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup // *Sep. Purif. Technol.* –2003.–№33.–P. 303-314.
- 50 El-Gohary, F., Tawfik, A., Mahmoud, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/ DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater // *Desalination.* –2010.–№252.–P. 106-112.
- 51 Tansel, B., Pascual, B. Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: pilotscale investigation for estuarine and near shore applications // *Chemosphere.* –2011.–№85.–P. 1182-1186.
- 52 Al-Shamrani A.A., James A., Xiao H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation // *Water Res.* –2002.–№36.–P. 1503-1512.
- 53 Hoseini, S.M., Salarirad, M.M., Alavi Moghaddam, M.R. TPH removal from oily wastewater by combined coagulation pretreatment and mechanically induced air flotation // *Desalination Water Treat.* –2013.–№53.–P. 300-308.
- 54 Zouboulis, A., Avranas, A., 2000. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation // *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* –2000.–№172.–P. 153-161.
- 55 Menezes C.T.B., Barros E.C., Rufino R.D., Luna J.M., Sarubbo L.A. Replacing synthetic with microbial surfactants as collectors in the treatment of aqueous effluent produced by acid mine drainage, using the dissolved air flotation technique // *Appl. Biochem. Biotechnol.* –2011.–№ 163.–P. 540-546.
- 56 Da Rocha e Silva F.C.P., da Rocha e Silva N.M.P., de Moura A.E., Galdino R.A., Luna J.M., Rufino R.D., dos Santos V.A., Sarubbo L.A. Effect of biosurfactant addition in a pilot scale dissolved air flotation system // *Sep. Sci. Technol.* –2014.–№50.–P. 618-625.

57 F.R. Spellman. Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations // CRC Press. –2013.–№3.

58 Drewes J., Cath T., Debroux J., Veil J. Technical Assessment of produced water treatment technologies, An Integrated Framework for Treatment and Management of Produced Water // RPSEA Project 07122-12, Colorado. – 2009.–P. 8-128.

59 M. Obaid, E. Yang, D.-H. Kang, M.-H. Yoon, I.S. Kim. Underwater superoleophobic modified polysulfone electrospun membrane with efficient antifouling for ultrafast gravitational oil-water separation // Separation and Purification Technology. –2018.–№200.–P. 284-293.

60 A. Mataram, A.F. Ismail, E. Yuliwati, T. Matsuura, A. Zamheri, S. Rizal. Water treatment performance: Application of electrospun nanofibers // Jurnal Teknologi. –2015.–№77.–P. 263-267.

61 T. Uragami. Comparison of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. Science and Technology of Separation Membranes // John Wiley & Sons, Ltd. –2017.–P. 379-383.

62 Z. Berk. Food Process Engineering and Technology // Academic Press. Membrane processes –2018.–№10(3).–P. 261-287.

63 P.S. Suja, C.R. Reshmi, P. Sagitha, A. Sujith. Electrospun Nanofibrous Membranes for Water Purification // Polymer Reviews. –2017.–№57(3).–P. 467-504.

64 M.K. Selatile, S.R. Suprakas, V. Ojijo, R. Sadiku. Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination // RSC Advances. –2018.–№8.–P. 37915-37938.

65 S. Homaeigohar, M. Elbahri. Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remediation // Open Access Materials. –2014.–№7.–P. 1017-1045.

66 A. Vanangamudi, X. Yang, M.C. Duke, L.F. Dumeé. Nanofibers for Membrane Applications // Handbook of Nanofibers, Springer International Publishing, Cham. –2018.–P. 1-24.

67 A. Shahmansouri, C. Bellona. Nanofiltration technology in water treatment and reuse: applications and costs // Water Sci, Technol. –2015.–№71.–P. 309-319.

68 E. Park, S.M. Barnett. Oil/Water Separation Using Nanofiltration Membrane Technology // Taylor & Francis. –2014.–№36.–P. 1527-1542.

69 A. Venkatesan, P.C. Wankat, Produced water desalination: An exploratory study, Desalination. –2017.–№404.–P. 328-340.

70 N.A. Ahmad, P.S. Goh, Z. Abdul Karim, A.F. Ismail. Thin Film Composite Membrane for Oily Waste Water Treatment: Recent Advances and Challenges // Membranes. –2018.–№86.

71 S.R.H. Abadi, M.R. Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdar, T. Mohammadi. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater // Desalination. –2011.–№265.–P. 222-228.

72 Y.S. Li, L. Yan, C.B. Xiang, L.J. Hong. Treatment of oily wastewater by organic–inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes // *Desalination*. –2006.–№196.–P. 76-83.

73 S.S. Madaeni, A. Gheshlaghi, F. Rekabdar. Membrane treatment of oily wastewater from refinery processes // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. –2013.–№8.–P. 45-53.

74 H. Ozgun, M.E. Ersahin, S. Erdem, B. Atay, B. Kose, R. Kaya, M. Altinbas, S. Sayili, P. Hoshan, D. Atay, E. Eren, C. Kinaci, I. Koyuncu. Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. –2013.–№88.–P. 1576-1583.

75 M. Ebrahimi, K.S. Ashaghi, L. Engel, D. Willershausen, P. Mund, P. Bolduan, P. Czermak. Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment // *Desalination*. –2009.–№245.–P. 533-540.

76 S. Mondal, S.R. Wickramasinghe. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes // *Journal of Membrane Science*. –2008.–№322.–P. 162-170.

77 Тимонин, А.С. Инженерно-экологический справочник [Текст] / А.С. Тимонин. Т.2. - Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. - 884 с. ISBN 5-89552-072-3.

78 Salgado, R., Marques, R., Noronha, J.P., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, M.A.M. Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant // *Environ. Sci. Pollut. Res.* –2012.–№19(5).–P. 1818-1827.

79 Völker, J., Vogt, T., Castronovo, S., Wick, A., Ternes, T.A., Joss, A., Oehlmann, J., Wagner, M. Extended anaerobic conditions in the biological wastewater treatment: higher reduction of toxicity compared to target organic micropollutants // *Water Res.* –2017.–№116.–P. 220-230.

80 Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T.A., Joss, A. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment // *Water Res.* –2016.–№95.–P. 240-249.

81 Oliveira, C.A., Penteado, E.D., Tomita, I.N., Santos-Neto, Á.J., Zaiat, M., Silva, B.F., Lima, P.C.F.L. Removal kinetics of sulfamethazine and its transformation products formed during treatment using a horizontal flow-anaerobic immobilized biomass bioreactor // *J. Hazard. Mater.* –2019.–№365.–P. 34-43.

82 Kassab, G., Halalsheh, M., Klapwijk, A., Fayyad, M., Van Lier, J.B. Sequential anaerobic-aerobic treatment for domestic wastewater: a review // *Bioresour. Technol.* –2010.–№101(10).–P. 3299-3310.

83 Speece, R.E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ // Sci. Technol.* –1983.–№17(9).–P. 416-427.

84 Мосин, О.В. Биологическая очистка сточных вод [Текст] / О.В. Мосин. Авторский проект 080DE.RU.

85 Sarmuzina R.G., Boiko G.I., Lubchenko N.P., Kasymgaliyev K.M., Moldabekov B.S. Activated aluminum alloys for water purification 6<sup>th</sup> International. Congress “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety – Toxicology and Ecology Issues”. – Crete, Greece, 3- 10 May, 2015.

86 Larichev MN. Reaction of aluminum powders with liquid water and steam // Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. –2014.–№7.–P. 163-98.

87 Инновационный патент KZ №29254 по заявке №2013/1917.1 от 19.12.2013. Коагулянт для очистки питьевой воды / Бейсембетов И.К., Кенжалиев Б.К., Курапов Г.Г., Сармузина Р.Г., Бойко Г.И., Шайхутдинов Е.М., Любченко Н.П. – Оpubл. 15.12.2014, Бюл. № 12.

88 I. Dincer, C. Acar. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability // Int. J. Hydrogen Energy. –2015.–№40.–P. 11094-11111.

89 J. Kim, T. Kim. Compact PEM fuel system with an all-in-one hydrogen generator using chemical hydride as a hydrogen source // Appl. Energy. –2015.–№160.–P. 945-953.

90 H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F.S. Anuar, A.R. Saleman, M.R. Islam. An overview of hydrogen as a Vehicle Fuel // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2012.–№16.–P. 5511-5528.

91 M. Kaur, K. Pal. Review on hydrogen storage materials from an electrochemical point of view // J. of Energy Storage. –2019.–№23.–P. 234-249.

92 A.V. Piyukhina, O.V. Krevchenko, B.M. Bulychev. Studies on microstructure of activated aluminium and its hydrogen generation properties in aluminium water reaction // J. Alloys Compd. –2017.–№690.–P. 321-329.

93 A.I. Nizovskii, S.V. Belkova, A.A. Novikov, M.V. Trenikhio, Hydrogen production for fuel cells in reaction of activated aluminium and water // Science Procedia. –2015.–№113.–P. 8-12.

94 F.Q. Wang, H. Wang, J. Wang, J. Liu, P. Luo, Y. Chang, X. Ma, S.J. Dong. Effects of low melting point metals (Ga, in Sn) on hydrolysis properties of aluminium alloys // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. –2016.–№26.–P. 152-159.

95 А.С.№553364 Сплав на основе алюминия для получения водорода/ Д.В.Сокольский, Л.Ф.Козин, В.П.Бармин, АН.Подгорный, Н.А.Варшавский, Р.Г.Сармурзина, Е.Оспанов. Оpubл. 15.11.76 Бюллетень №42.

96 Бойко Г.И., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С., Байгазиев М.Т. «Сплав для получения водорода на основе алюминия и способ его приготовления», Патент № 34807, бюл. №3 от 22.01.2021 г.

97 Бойко Г.И., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С., Байгазиев М.Т. «Сплав для получения водорода на основе алюминия и способ его приготовления», Патент № 34806, бюл. №3 от 22.01.2021 г.

98 P. Godart, J. Fischman, K. Seto, D. Hart. Hydrogen production from aluminumwater reactions subject to varied pressures and temperatures // Int. J. Hydrogen Energy. –2019.–№44.–P. 11448-11458.

99 W.Z. Gai, W.H. Liu, Z.Y. Deng, J.G. Zhou. Reaction of Al powder on Hydrogen generation under ambient conditions // Int. J. Hydrogen Energy. –2012.– №37.–P. 13132-13140.

100 S.S. Razavi-Tousi, J.A. Szpunar. Effect of structural evolution of aluminium powder during ball milling on hydrogen generation in aluminium water reaction // Int. J. Hydrogen Energy. –2011.–№38.–P. 795-806.

101 B. Alinejad, K. Mahmoodi. A novel method of hydrogen generation by hydrolysis of highly activated aluminium nanoparticles in water // Int. J. Hydrogen Energy. –2009.–№34.–P. 7934-7938.

102 C. Wei, D. Liu, S. Xu, T. Cui, Z. Liu, Q. Gao. Effects of Cu Additives on the Hydrogen generation performance of Al-rich alloys // J. Alloys Compd. – 2018.–№738.–P. 105-110.

103 T.T. He, W. Chen, W. Wang, S.M. Du, S.E. Deng. Microstructure and hydrogen production of the rapidly solidified Al-Mg-Ga-In-Sn alloy // J. Alloys Compd. –2020.–№827.–P. 154-290.

104 W. Yang, T. Zhang, J. Zhou, W. Shi, J. Liu, K. Cen. Experimental study on the effect of low melting point metal additives on hydrogen production in the aluminium water reaction // Energy. –2015.–№88.–P. 537-543.

105 H. Liu, F. Yang, B. Yang, Q. Zhang, Y. Chai, N. Wang. Rapid hydrogen generation through aluminium-water reaction in alkali solution // Catal. Today. – 2018.–№318.–P. 52-58.

106 X. Chen, Z. Zhao, M. Han, D. Wang. Research of hydrogen generation by the reaction of AL-based materials with water // J. Power Sources. –2013.– №222.–P. 188-195.

107 C. Chen, B. Lan, K. Liu, H. Wang, X. Guan, S. Dong, P. Luo. A novel aluminum/ bismuth subcarbonate/salt composite for hydrogen generation from tap water // J. Alloys Compd. –2019.–№808.–P. 151-733.

108 S.P. du Preez, D.G. Bessarobov. Hydrogen generation by the hydrolysis of mechanochemically activated aluminium tin indium composites in pure water // Int. J. Hydrogen Energy. –2018.–№43.–P. 21398-21413.

109 S.P. du Preez. Effects of bismuth and tin on mechanochemical processing of aluminium based composites for hydrogen generation purposes // Int. J. Hydrogen Energy. –2019.–№44.–P. 21896-21912.

110 B.D. Du, W. Wang, W. Chen, D.M. Chen, K. Yang. Grain refinement and Alwater reactivity- of Al-Ga-In-Sn alloys // Int. J. Hydrogen Energy. –2017.– №42.–P. 21586-21596.

111 Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия / Редкол.:Кнунянц И.Л. и др.. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — С. 623

112 Аляутдин Р., Маневич А.З., Хесин Я.Е. Хлороформ // Большая медицинская энциклопедия: в 30 т. / гл. ред. Б.В. Петровский. — 3 изд. — Москва: Советская энциклопедия, 1986. — Т. 27. Хлоракон - Экономика здравоохранения. — 576 с. — 150 000 экз.

113 ГОСТ 18995.1-73 (СТ СЭВ 1504-79). Продукты химические жидкие. Методы определения плотности. – Введен 1974-07-01 – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1974.

114 ГОСТ 33776-2016. Методы испытаний. Химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение рН, кислотности и щелочности. – Введен 2017-03-01 – Москва: Стандартинформ, 2019.

115 ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987). Вода для лабораторного анализа. Технические условия. – Введен 2007-01-01 – Москва: АО "Кодекс", 2007.

116 ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. – Введен 1974-01-01 – Москва: ФГУП "СТАНДАРТИНФОРМ", 2010.

117 Руководство пользователя Optima 8000 Copyright© 2011 PerkinElmer, Inc.

118 ASTMUOP714-07, Metals in Miscellaneous Samples by ICP-OES, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

119 ОСТ 39-133-81. Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания нефти в промышленной сточной воде. – Введен 1982-06-01 – Москва: Министерство нефтяной промышленности СССР, 1982.

120 ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – Введен 1974-01-01 – Москва: ФГУП "СТАНДАРТИНФОРМ", 2010.

121 ГОСТ Р 57164-2016. Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности. – Введен 2018-01-01 – Москва: Стандартинформ, 2019.

122 Исабаев, Е.А. Химический состав и свойства пластовых вод нефтегазовых месторождений западного Казахстана / Е.А. Исабаев, Г.И.Бойко, Н.П. Любченко, и др. // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. – 2015. - Т.12. - №3. –С. 72-78.

123 Панова Е.С., Бойко Г.И., Сармурзина Р.Г., Любченко Н.П., Касымгалиев К.М., Карабалин У.С., Акчулаков Б.У. Сравнительные исследования нового композиционного деэмульгатора КНТУ-14 с промышленными образцами на водонефтяных эмульсиях месторождения Ботахан // Нефтяное хозяйство. 2017, №6. -109-111с.;



## Метаданные

Название

Современные технологические решения очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM».doc

Автор

МАНАШЕВ ДАМИР АДильБЕКОВИЧ

Научный руководитель

Галина Бойко

Подразделение

ИХИБТ

## Список возможных попыток манипуляций с текстом

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся манипуляций в тексте, с целью изменить результаты проверки. Для того, кто оценивает работу на бумажном носителе или в электронном формате, манипуляции могут быть невидимы (может быть также целенаправленное списывание ошибок). Следует оценить, являются ли изменения преднамеренными или нет.

Замена букв		43
Интервалы		31
Микропробелы		20
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		84

## Объем найденных подоби

Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



25

Длина фразы для коэффициента подоби 2



14751

Количество слов



105416

Количество символов

## Подобия по списку источников

Посмотрите список и проанализируйте, в особенности, те фрагменты, которые превышают КП №2 (выделенные жирным шрифтом). Используйте ссылку «Обозначить фрагмент» и обратите внимание на то, являются ли выделенные фрагменты повторяющимися короткими фразами, разбросанными в документе (сопадающие сходства), многочисленными короткими фразами расположенными рядом друг с другом (парафразирование) или обширными фрагментами без указания источника ("хриптоцитаты").

### 10 самых длинных фраз

Цвет текста

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	Цвет текста
1	<a href="https://base.garant.ru/71667630/">https://base.garant.ru/71667630/</a>	64	0.43 %
2	<a href="https://rspace.files.ru/filestream/123456789/820/1/%D0%90%D0%B1%D0%B4%D1%83%D1%B3%D0%B0%D1%84%D1%84%D0%B0%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%20%D0%9A_%D0%9C%D0%A2%D0%9C%D0%9C_1402.pdf">https://rspace.files.ru/filestream/123456789/820/1/%D0%90%D0%B1%D0%B4%D1%83%D1%B3%D0%B0%D1%84%D1%84%D0%B0%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%20%D0%9A_%D0%9C%D0%A2%D0%9C%D0%9C_1402.pdf</a>	53	0.36 %
3	<a href="http://www.newreferat.com/ref-35510-4.html">http://www.newreferat.com/ref-35510-4.html</a>	51	0.35 %
4	<a href="http://odf.knigix.ru/21biologiya/230583-1-metodika-uskorennoy-opredeleniya-soderzhaniya-zheleza-vode-bahvalov-bahvalov-aleksandr-vladimirovich.ppt">http://odf.knigix.ru/21biologiya/230583-1-metodika-uskorennoy-opredeleniya-soderzhaniya-zheleza-vode-bahvalov-bahvalov-aleksandr-vladimirovich.ppt</a>	48	0.33 %
5	<a href="https://studopedia.ru/11_98093_oxislitelnyy-metod.html">https://studopedia.ru/11_98093_oxislitelnyy-metod.html</a>	48	0.33 %