

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА**



**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Жеңіс А. Б.

**«ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА
ОЧИСТКИ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ СП ТШО»**

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология
неорганических веществ»

Алматы 2019

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

СЭТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТИ



ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



«Допущен к защите»
Заведующий кафедрой ХТНВ
Канд. химич. наук, доцент
Н.М. Жунусбекова

мая 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА
ОЧИСТКИ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ СП ТШО»
по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология
неорганических веществ»

Выполнил выпускник:

Женис А.Б.

Научный руководитель:

д.т.н., ассоц. проф., доцент Капралова В. И.

Нормоконтролер:

тьютор Мырзабекова Ш.У.

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

39 бет, 4 сурет, 8 кесте, 50 қолданылған әдебиет.

Түйін сөздер: "Теңізшевройл" ЖШС, қышқыл ағынды сулар, флокулянт, күкіртті сутегі коррозиясы, флокуляциялық белсенділік.

Жұмыстың мақсаты - «Теңізшевройл» ЖШС-нің (ТШО) қышқылдық ағынды суларды тазарту процесін зерттеу және жаңа импорт алмастырғыш реагенттерді қолдану арқылы осы процесті күшейту мүмкіндігін зерделеу.

Міндеттер: "Теңізшевройл" ЖШС (ТШО) бастапқы және тазартылған қышқыл сарқынды сулардың гидрохимиялық сипаттамаларын зерттеу; әртүрлі табиғаттағы флокулянттармен өлшенген заттардан модельдік суларды тазарту процесін зерттеу; күкіртсутектің болаттың коррозиялық тұрақтылығына әсерін зерттеу.

Әдістер: титриметрия, спектрометрия.

Нәтижелер: "Теңізшевройл" ЖШС бастапқы және тазартылған қышқыл сарқынды сулардың гидрохимиялық сипаттамалары зерттелді. Күкіртті сутектің қоспаланған болаттың коррозия жылдамдығына әсері зерттелді. Концентрациялардағы күкіртті сутегі 5 мг/л-ден аз болаттың коррозиясына әсер етпейді. Каолин-су модельдік жүйесінде ағын суларды өлшенген заттардан флокулянт-белсенді кремний қышқылымен тазарту процесі зерттелді. Флокулянт құрамдастарының арақатынасына да, концентрацияға да байланысты. $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$ компоненттерінің арақатынасы және 10 мг SiO_2 /л концентрациясы оңтайлы болып есептелді.

РЕФЕРАТ

39 стр., 4 рисунка, 8 таблиц, 50 использованных источников.

Ключевые слова: ТОО «Тенгизшевройл», кислые сточные воды, флокулянт, сероводородная коррозия, флокулирующая активность.

Цель работы - изучение процесса очистки кислых сточных вод в условиях СП «Тенгизшевройл» (ТШО) и исследование возможности интенсификации данного процесса путем применения новых импортозамещающих реагентов.

Задачи: изучить гидрохимические характеристики исходных и очищенных кислых сточных вод ТОО «Тенгизшевройл» (ТШО); исследовать процесс очистки модельных вод от взвешенных веществ флокулянтами различной природы; изучить влияние сероводорода на коррозионную стойкость нелегированной стали (Ст3).

Методы: титриметрия, спектрометрия.

Результаты: Изучены гидрохимические характеристики исходных и очищенных кислых сточных вод ТОО «Тенгизшевройл». Изучено влияние сероводорода на скорость коррозии нелегированной стали (Ст3). Установлено, что сероводород в концентрациях меньше 5 мг/л практически не влияет на коррозию нелегированной стали. На модельной системе каолин-вода изучен процесс очистки сточных вод от взвешенных веществ флокулянтom – активной кремнекислотой. Показано, что флокулирующая активность зависит как от соотношения составляющих флокулянта, так и от концентрации. Установлено, что оптимальным составом является флокулянт с соотношением компонентов $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$ и оптимальной концентрацией 10 мг SiO_2 /л.

ABSTRACT

39 pages, 4 figures, 8 tables, 50 used sources.

Key words: Tengizchevroil LLP, acid waste water, flocculant, hydrogen sulfide corrosion, flocculating activity.

The aim of the work is to study the process of acidic wastewater treatment in the conditions of JV "Tengizchevroil" (TCO) and to study the possibility of intensification of this process through the use of new import-substituting reagents.

Objectives: to study the hydrochemical characteristics of the initial and purified acidic wastewater LLP "Tengizchevroil" (TCO); to investigate the process of purification of model water from suspended solids by flocculants of different nature; to study the effect of hydrogen sulfide on the corrosion resistance of unalloyed steel.

Methods: titrimetry, spectrometry.

Results: the hydrochemical characteristics of the initial and purified acidic wastewater of Tengizchevroil LLP were studied. The influence of hydrogen sulfide on the corrosion rate of unalloyed steel was studied. It is established that hydrogen sulfide in concentrations less than 5 mg/l practically does not affect the corrosion of unalloyed steel. The process of wastewater treatment from suspended solids by flocculant-active silica was researched on the kaolin – water model system. It is shown that the flocculating activity depends both on the ratio of the components of the flocculant and on the concentration. It was found that the optimal composition is a flocculant with the ratio of components $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$ and the optimal concentration is 10 mg SiO_2 /l.

СОДЕРЖАНИЕ

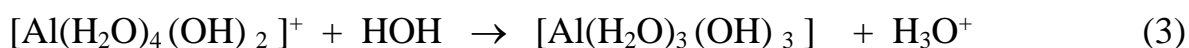
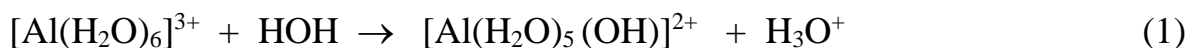
ВВЕДЕНИЕ	7
1. Литературный обзор	9
1.1 Способы очистки кислых сточных вод нефтепромыслов от механических и коллоидальных примесей.....	9
1.2. Использование неорганических флокулянтов в процессах водоочистки	12
1.3. Влияние состава и свойств сероводородсодержащих водных сред на коррозию металла.....	14
1.4. Способы защиты технологического оборудования и трубопроводов от сероводородной коррозии	15
1.5 Анализ литературного обзора.....	17
2 Методы и методики исследований	19
2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа.....	19
2.2. Методики проведения анализов	19
3. Результаты работы и их обсуждение	29
3.1. Характеристика установки для очистки кислых сточных вод ТШО.....	29
3.2. Характеристика исходного сырья установки 800	30
3.3. Исследование влияние концентрации сероводорода на скорость коррозии нелегированной стали	32
3.4. Исследование процесса очистки сточных вод от взвешенных веществ неорганическим флокулянтом.	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	36
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	37

ВВЕДЕНИЕ

Нефть, добываемая на нефтепромыслах, как правило, представляет собой водо-нефтяную эмульсию, которая для дальнейшей переработки подвергается разделению на нефтяную и водную фазу. Образующиеся при этом сточные воды имеют слабокислую реакцию и содержат значительное количество солей, в основном хлоридов натрия и кальция, сульфаты, карбонаты, в некоторых случаях сероводород (при добыче сернистых нефтей), механические примеси и др. [1]. Кроме того, сточные воды нефтепромыслов могут содержать коллоидные примеси и взвеси, которые способны приводить к вспениванию воды, засорению и забиванию трубопроводов и оборудования песком, илом и глинистыми частицами.

Следует отметить, что коллоидальные частицы, представляющие собой совокупность некоторого числа молекул вещества, образующих агрегаты размерами 10^{-4} - 10^{-6} мм, не удаляются из водной фазы ни отстаиванием, ни фильтрованием. Понизить степень дисперсности коллоидальных частиц до величины, при которой начинается оседание твердой фазы, то есть происходит процесс коагуляции, можно путем введения специальных веществ - так называемых коагулянтов или флокулянтов [2].

В качестве коагулянтов наибольшее распространение получили сульфаты, хлориды алюминия и железа, а также их смеси в различных соотношениях. Эти соли, образованные многозарядными катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, гидролизуются ступенчато по следующей схеме:



Образовавшиеся в процессе гидролиза коллоидные золи гидроксидов алюминия и железа коагулируют с образованием агрегатов и, в конечном счете, более или менее крупных хлопьев. Последние, сорбируя коллоидальные частицы глинистых соединений, осаждаются вместе с ними [3].

Помимо коагулянтов для очистки сточных вод нефтепромыслов от механических примесей используют также высокомолекулярные флокулянты, в основном органической природы.

Как правило, очищенные сточные воды нефтепромыслов используют в системах заводнения для поддержания давления в пластах с целью обеспечения их нефтеотдачи [4]. Но высокая минерализация и низкий pH таких вод может стимулировать коррозионные процессы на внутренней поверхности стальных трубопроводов системы поддержания пластового давления.

Следует отметить, что стальные трубопроводы относятся к конструкциям, срок службы которых определяется сохранностью уложенного в землю металла, и поэтому обеспечение их безаварийной работы путем снижения коррозионной активности транспортируемой воды является важной актуальной задачей нефтедобывающих предприятий.

Одним из методов снижения коррозионной активности кислых сточных вод является их очистка, которая проводится на специальных установках и включает такие операции как очистка от механических примесей и взвешенных веществ с использованием коагулянтов и флокулянтов, регулирование рН путем подкисления или подщелачивания воды, удаление (при наличии) сероводорода [5]. Для снижения коррозионной активности воды используют также специальные реагенты – ингибиторы коррозии.

С учетом вышесказанного, целью данной дипломной работы является изучение процесса очистки кислых сточных вод в условиях СП «Тенгизшевройл» (ТШО) и исследование возможности интенсификации данного процесса путем применения новых импортозамещающих реагентов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить гидрохимические характеристики исходных и очищенных кислых сточных вод ТОО «Тенгизшевройл» (ТШО);
- исследовать процесс очистки модельных вод от взвешенных веществ флокулянтами различной природы;
- изучить влияние сероводорода на коррозионную стойкость нелегированной стали (Ст3) в воде, имитирующей очищенную кислую сточную воду ТШО.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые были изучены гидрохимические характеристики исходных и очищенных кислых сточных вод ТОО «Тенгизшевройл» и показана возможность замены применяемых коагулянтов и органических флокулянтов на неорганический флокулянт – активную кремнекислоту.

Практическая значимость исследования состоит в оценке и мониторинге работы очистных установок предприятия ТОО «Тенгизшевройл».

1. Литературный обзор

1.1 Способы очистки кислых сточных вод нефтепромыслов от механических и коллоидальных примесей

Для повышения эффективности очистки сточных вод нефтепромыслов от коллоидных загрязнений и механических примесей используют минеральные коагулянты, представляющие гидролизующиеся соли металлов, из которых наиболее часто применяют следующие (таблица 1):

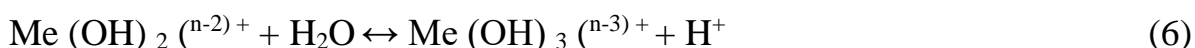
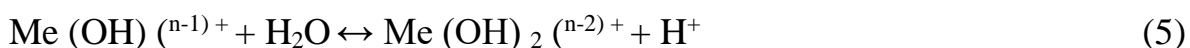
Таблица 1 - Коагулянты, используемые при очистке сточных вод [6].

Название	Химическая формула
Сульфат алюминия	$Al_2 (SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$
Алюминат натрия	$NaAlO_2$
Полигидрохлорид алюминия	$Al_2 (OH)_n Cl_{(6-n)}$
Алюмокалиевые квасцы	$KAl (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Аммиачные квасцы	$NH_4Al (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Сульфат железа (II)	$FeSO_4 \cdot 3H_2O$
Сульфат железа (III)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Хлорид железа (III)	$Fe_2 (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ $FeCl_3$

Наиболее широкое применение в качестве коагулянта получил сульфат алюминия. При коагулировании сульфат алюминия взаимодействует с гидрокарбонатами, имеющимися в воде, образуя малорастворимое основание. Также успешно применяют гидроксхлорид алюминия, для которого требуется меньший щелочной резерв воды. [7]

Так как железо обладает переходной валентностью, соли железа могут применяться не только для коагулирования, но и для проведения реакций окисления-восстановления с последующей седиментацией. [8]

Упрощенная схема гидролиза коагулянта может быть представлена следующими стадиями: [9]



Малорастворимые гидроксиды металлов формируют в воде дисперсную систему с противоположным зарядом, что способствует сближению дисперсных частиц загрязнений и коагулянта. В результате

коагуляции дисперсная система сточных вод может утратить седиментационную устойчивость и стать доступной для эффективного применения разделительных процессов. [10]

Наряду с явлениями коагуляции, образующиеся флокулы гидроксидов металлов, обладая развитой поверхностью сорбируют многие дисперсные загрязнения сточных вод. При этом могут извлекаться вещества, не участвовавшие в текущем процессе коагуляции. [11]

В процессе очистки с помощью коагулянтов можно выделить 4 стадии:

I Стадия:

- образование веществ в результате химической реакции;
- кристаллизация малорастворимых соединений;
- адсорбция ионов на поверхности твердой фазы с образованием двойного электрического слоя.

II Стадия: образование и осаждение хлопьев.

III Стадия: созревание осадка (рекристаллизационные процессы упорядочивают кристаллическую структуру осадка).

IV Стадия: уплотнение шламов [12].

Одним из видов коагуляции является флокуляция, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии, под влиянием специально добавляемых веществ (флокулянтов) образуют интенсивно оседающие рыхлые хлопьевидные скопления. То есть для ускорения процесса хлопьеобразования, имеющего место при коагуляции мелкодисперсных примесей, к сточной воде добавляют некоторые высокомолекулярные вещества, называемые флокулянтами. Обычно флокулянты применяют в дополнение к минеральным коагулянтам, так как они способствуют расширению областей температур и pH коагулирования, снижают расход коагулянтов, повышают плотность и прочность образовавшихся хлопьев, стабилизируют работу очистных сооружений и повышают их производительность [13].

Флокулянты разделяют на три группы: *неорганические вещества, природные полимеры, синтетические полимеры* (рисунок 1)



Рисунок 1. Виды флокулянтов

К группе неорганических флокулянтов следует отнести активную кремниевую кислоту, представляющую собой частично структурированный раствор диоксида кремния, получаемый путем конденсации низкомолекулярных кремниевых кислот или их труднорастворимых солей. Активная кремниевая кислота представляет собой анионный полиэлектролит. Степень полимеризации макромолекул (размер частиц) активной кремниевой кислоты, изоэлектрическая точка и свойства растворов АК зависят от способов их получения, продолжительности и условий хранения растворов и других факторов. [14]

К группе природных флокулянтов относятся крахмал, производные целлюлозы, альгинат натрия, гуаровые смолы, флокулянты, получаемые микробиологическим синтезом и др. Преимущества природных флокулянтов это их практически полная безвредность. Недостаток - невысокие флокулирующие свойства. [15]

Большое распространение получили синтетические полимерные флокулянты, что объясняется их весьма высокими флокулирующими свойствами. Ряд флокулянтов этой группы можно применять для очистки воды и осветления тонкодисперсных суспензий, в весьма малых дозах, не используя при этом коагулянты. [16]

К группе синтетических флокулянтов не ионного типа относятся: полиакриламид, полиэтиленоксид, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт.

Флокулянты анионного типа - полиакрилат натрия, полистиролсульфо кислота. Анионные полимерные флокулянты содержат в цепи карбоксильную группу, сульфогруппу, а также фосфатную группу. [17]

В таблице 2 представлены катионные флокулянты, выпускаемые в промышленных условиях [18]:

Таблица 2 - Катионные флокулянты

Флокулянт	Функциональная группа	Молекулярная масса	Заряд
ВПК-101	$-N^+ (CH_3)_3 Cl^-$	$6 \cdot 10^4$	137
ПЭИ	$\equiv N, =N, -NH_2$	$3 \cdot 10^4$	+47
ППС	$\equiv N^+ (CH_3) \cdot (CH_3SO_4^-)$	$1 \cdot 10^6$	+41
ВПК-402	$=N^+ (CH_3)_3 Cl^-$	$3 \cdot 10^5$	+16
ПДМАЭМА	$-NH^+(CH_3)_2 \cdot (C_2H_5COO^-)$	$2 \cdot 10^6$	
(полидиметилдиаллил-амоний хлорид)	$-N^+ (CH_3)_2 Cl^-$	$6 \cdot 10^5$	

Наиболее эффективными в процессах очистки воды считаются флокулянты катионного типа - полиэтиленимин (ПЭИ), полиакриламид (ПАА), ВА-2, ВА-3, ВПК-101, ВПК-402 и др. В таблице 3 приведена зависимость эффективности процесса очистки воды от вида и расхода флокулянта [19-20].

Таблица 3 - Зависимость величины оптимальной дозы и эффекта осветления частиц от вида флокулянта

Флокулянт	Доза, мг/л	Взвешенные вещества, мг/л До очистки/после очистки
ВПК-101	7-10	34-107/7-9
ПЭИ	2-15	23-107/4-8
ППС	5-7	23-107/7-12
ВПК-402	5	106-116/14-18
ПДМАЭМА	5	23-107/6-18

При флокуляции взвешенных частиц под действием синтетических флокулянтов возможны следующие механизмы [21]:

- сжатие двойного слоя, снижение агрегативной устойчивости частиц и, как следствие, объединение частиц под действием молекулярных сил;
- химическое взаимодействие макромолекул с веществами, входящими в состав суспензии, или с предварительно добавленными ионами гидролизующихся коагулянтов;
- формирование мостиков полимера между частицами суспензии вследствие закрепления молекулярных цепочек на поверхности частиц.

1.2. Использование неорганических флокулянтов в процессах водоочистки

Наиболее распространенным неорганическим флокулянтом является активная кремниевая кислота, получаемая путем конденсации низкомолекулярных кремниевых кислот или их труднорастворимых солей. АК обладает высокими флокулирующими свойствами, примерно одинаковыми с ПАА, и в то же время значительно дешевле его. [22]

Приготовление АК состоит из трех стадий:

1. разложение силикатов натрия с выделением кремниевых кислот (активация жидкого стекла);
2. полимеризация (поликонденсация) кремниевых кислот с образованием высокомолекулярных продуктов (созревание активной кремниевой кислоты);
3. разбавление полученной активной кремниевой кислоты с целью предотвращения дальнейшей полимеризации и гелеобразования.

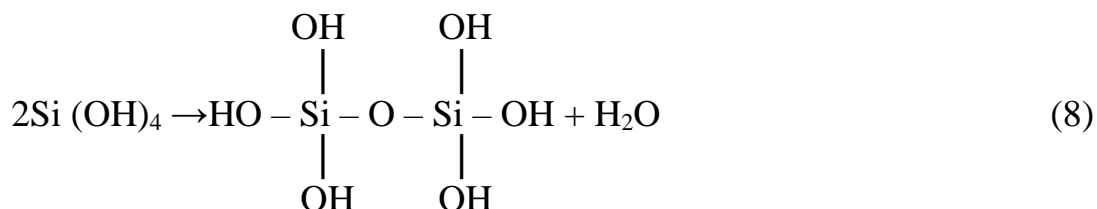
Сырьем служит силикат натрия (растворимое стекло) и активатор. В качестве активатора применяют: серную кислоту, сульфаты аммония или алюминия, гидросульфаты или гидрокарбонаты и др. [23].

Полученный в результате смешения реагентов золь в течение определенного времени «вызревает». Время вызревания зависит от многих причин. К важнейшим из них относятся, качество жидкого стекла (соотношение $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$), вид активатора и степень нейтрализации. Так при использовании минеральных кислот вызревание происходит за 1-2 часа (с

1,5%-ным раствором Na_2SiO_3). Вызревший золь во избежание застудневания разбавляется водой до содержания SiO_2 менее 1%. Хотя такие растворы и сохраняют значительную активность в течение трех-шести недель, пользоваться ими целесообразно на протяжении только двух первых дней после приготовления [24].

В большинстве случаев сырьем для получения АК является жидкое стекло - водный раствор силиката натрия, содержащий 22,9 – 39% SiO_2 и 8,6 – 14,6% Na_2O . Состав силиката натрия выражают формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ называют силикатным модулем (М). Рекомендуется применять жидкие стекла с $M > 2,9$. Для получения АК также предлагается использовать силикат кальция и трисиликат магния. [25].

При добавлении к раствору жидкого стекла кислых реагентов происходит нейтрализация раствора и снижение рН до 5-8, то есть достигаются условия, при которых реакция поликонденсации кремниевых кислот протекает с большой скоростью. Эту реакцию можно представить схемой:



Скорость этой реакции возрастает по мере увеличения концентрации кремниевой кислоты (концентрация жидкого стекла составляет обычно 1,5-2%), содержания некоторых ионов в системе (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) и температуры. [26].

По данным Института коллоидной химии и химии воды АН УССР, применение АК при обработке маломутной цветности воды позволило снизить затраты на 18-21% и уменьшить в 1,5-2 раза мутность отстоянной воды. При очистке мутной воды, хотя расход коагулянта и удалось снизить на 25%, эксплуатационные затраты несколько возросли [27].

При обработке цветных вод АК следует вводить после коагулянта с разрывом во времени от 10 секунд до 3 минут. Большие интервалы времени относятся к случаю очистки холодных вод. Низкий эффект очистки воды при добавлении АК до ввода коагулянта объясняют или экранированием кремнекислотой продуктов гидролиза коагулянта и снижением вследствие этого их сорбционной способности по отношению к окрашивающим соединениям, или способностью частиц кремнекислоты связывать катионы алюминия, в результате чего дисперсные загрязнения оказываются неполностью астабилизированными. Наиболее благоприятный момент для ввода АК наступает после достижения сорбционного равновесия между веществами цветности и продуктами гидролиза коагулянта [28].

АК способствует более полному удалению органических и радиоактивных веществ, применяется для утилизации ценных веществ в бумажной, нефтяной, пищевой и текстильной промышленности и для предупреждения коррозии систем водоснабжения [29].

Авторами [30] разработана технология получения нового реагента – алюмосиликатного флокулянта и определена технологическая целесообразность его использования совместно с алюмосодержащими коагулянтами при очистке природных и сточных вод. Алюмокремниевый коагулянт-флокулянт АКФК пригоден для осветления и очистки вод хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также для реагентной обработки оборотных и сточных вод предприятий транспорта и коммунального хозяйства, нефтеперерабатывающей, пищевой и машиностроительной промышленности. Он удаляет из жидкой фазы взвешенные и коллоидные вещества, нефтепродукты, СПАВ, липиды, ионы тяжелых металлов, радиоактивные вещества, существенно снижает удельное сопротивление фильтрации осадков [31]. При этом его доза может быть существенно ниже, чем у аналогов (например, сульфата алюминия). Кроме того, использование АКФК совместно с катионоактивными полимерами дает возможность очищать воду от таких загрязнителей (соли щелочных и щелочноземельных металлов), которые не подвергаются очистке традиционными коагулянтами и флокулянтами.

Сущность изобретения авторов [32] заключается в том, что способ получения алюмосиликатного флокулянта включает приготовление смеси из гидратированного силиката натрия и кристаллогидрата сульфата алюминия, при этом исходные компоненты смешивают в сухом виде в соотношении (гидратированный силикат натрия : сульфат алюминия) = (7,14 : 4,0), при использовании полученную смесь активируют водой в соотношении (смесь : вода) = (1 : 6,62), величина частиц в смеси не должна превышать 0,5 мм, при этом затворение водой производят с рН 6,5 - 8,5 и общей щелочностью 4,7 - 5,3 мг экв/л, температурой 10 - 20°C, в условиях механического перемешивания с градиентом скорости не более 500 с⁻¹ в течение 0,75 - 1 ч. Способ обеспечивает получение раствора флокулянта, аналогичного активированной кремниевой кислоте, с высокими флокулирующими свойствами, с продленным сроком технологической активности флокулянта, в условиях минимального энергопотребления для его приготовления [33].

1.3. Влияние состава и свойств сероводородсодержащих водных сред на коррозию металла

Кислые сточные воды нефтепромыслов зачастую содержат растворенный сероводород и сульфиды металлов [34]. По степени агрессивного воздействия на коррозионный процесс и разнообразию форм проявления сероводород наиболее сильный из всех известных стимуляторов коррозии. Поэтому очистка кислых сероводородсодержащих сточных вод представляет актуальную проблему для нефтедобывающих предприятий.

Молекула H_2S полярна и условно представима в виде равнобедренного треугольника с расстоянием S-H, равным 1,35 А, углом между H-S-H связями - $92^{\circ}20'$ и дипольным моментом в пределах 0,899...1,1Д. Газообразный сероводород умеренно растворим в воде и водных растворах, причем растворимость его уменьшается с повышением температуры [35]. В зависимости от рН среды сероводород может находиться в водных средах в следующих молекулярных или ионных формах: H_2S , HS^- , S^{2-} . При $pH < 6$ основная часть сероводорода находится в водной среде в виде молекулярно-растворенного газа и лишь при $pH > 6$ начинают появляться ионы HS^- .

Растворимость сероводорода в воде при $+30^{\circ}C$ с парциальным давлением 760мм рт.ст. составляет приблизительно 3000мг/л. сероводород является слабой кислотой и при растворении в воде диссоциирует в две степени ($K_1=10^{-7}$ и $K_2= 10^{-13}$) по формуле:



В кислых растворах (при рН ниже 4) сероводород находится преимущественно в виде молекул, в щелочных растворах (при рН выше 9)- в виде ионов.

Как показывают многочисленные исследования, сероводород является мощным стимулятором коррозии железа и стали, особенно в кислых средах. Скорость равномерной коррозии технологического оборудования в присутствии сероводорода составляет около 1,0...1,5 мм/год. Часто наблюдаются также локальные поражения металла вследствие образования на его поверхности местных сульфидных отложений, при этом скорость локальной коррозии в отдельных случаях достигает 10мм/год и более [36].

1.4. Способы защиты технологического оборудования и трубопроводов от сероводородной коррозии

В промышленно-развитых странах для защиты нефтепромыслового оборудования, эксплуатирующегося в агрессивных средах с высоким содержанием сероводорода применяют ингибиторы Корексит 7802 и Корексит 7798 (фирма EssochemImprex, Бельгия), Норуст РА 23Д (фирма Seka, Франция), Налко 4421, Налко 4224, Налко 4421 (фирма Nalko, США), КР-184, К(фирма Petroiite, США) [37].

В Российской Федерации для использования в средах с низким и средним содержанием сероводорода производится ингибиторы ИКБ-2-2, Север-1, И-25Д, АНП-2, АНПО, КИ-1 и др. Однако при высоком и сверхвысоком содержании сероводорода в коррозионной среде их защитной способности, как правило, недостаточно, поэтому ведутся работы по созданию эффективных ингибиторов комплексного назначения, препятствующих как общей коррозии металла, так и сероводородному растрескиванию. Среди последних разработок в этом направлении интерес представляют ингибиторы Нефтехим-1, Нефтехим-3, Тенгиз-1, Каспий-2,

ИФХАНГАЗ-1, синтезированные на основе имидазолов, первичных и вторичных аминов, диаминов и производных аминов. Они обладают высокой степенью защиты от сероводородного растрескивания сталей, превосходя по отдельным показателям лучшие зарубежные аналоги [38-41].

В работе [42] патентуется способ противокоррозионной защиты установок дегазации кислых сбросовых вод на нефтеперерабатывающих заводах, где в качестве конструкционных материалов используются углеродистые, хромистые, хромоникелевые и другие стали. Сбросовые воды являются весьма агрессивной коррозионной средой, т.к. содержат углеводороды, растворенный H_2S - и CO_2 и CO_2 , различные органические и неорганические кислоты, значительное количество ионов NH_4^+ , а также фенолы. Способ защиты от коррозии основан на введении в коррозионную среду имидазолинов, продуктов конденсации полиаминов и нафтенной кислоты при весовом соотношении 1:1-1:6 соответственно. Ингибитор используется в виде раствора в бензине с концентрацией 1-5%, который вводится в сбросовые воды в количестве 10-25 мг/л. Коррозионные испытания в растворах, моделирующих сбросовые воды и их парах показали, что эффективность предлагаемого ингибитора достигала 89-97%.

Изучена коррозия углеродистой стали Ст10 в пластовой воде хлоркальциевого типа с общей минерализацией 190г/л, насыщенной H_2S и CO_2 . Установлено, что механическое напряжение растяжения в стали практически не оказывает влияния на скорость коррозии (в отличие от аналогичной среды без H_2S) которая $\leq 0,06$ мм/г. Это связано с наличием на образцах плотной, прочно сцепленной с металлом защитной пленки оксидов и сульфидов железа. Исследованы защитные свойства ингибиторов коррозии Север-1, СК-378, СНПХ-6003, СНПХ-1003 при дозировке в концентрации 100-400мг/л в пластовую воду и водонефтяную эмульсию. Показано, что СЗ 80-87% обеспечивает ингибитор СНПХ-1003 при концентрации 100мг/л. [43] Авторами [44] исследованы коррозия и наводороживание углеродистых сталей в слабокислых и нейтральных средах (рН 5,0 и 7,0), содержащих H_2S , имитирующих проток нефти промышленной. Установлено, что в области потенциала -0,4-0,8В ингибиторы ИФХАНГАЗ-1 (смесь диалкиламинопропионитрилов C_7-C_9) при концентрации 1,75 мМ/л практически полностью подавляют коррозию.

В работе [45] гравиметрическими и электрохимическими методами изучено защитное действие смесей моноэтаноламина (МЭА) и хромата калия (ХК) при коррозии стали в 3%-ном растворе $NaCl$ в условиях перемешивания раствора. Установлено, что оба ингибитора при отдельном применении обеспечивают максимальную степень защиты (около 90%) при концентрации 500мг/л. При совместном применении при концентрации 25 мг/л МЭА и 75 мг/л ХК степень защиты достигает 95 % (максимальной достигнутой защитный эффект). Наиболее экономичной является смесь, содержащая 10 мг/л ХК и 90мг/л МЭА (степень защиты 94%). Аналогичные результаты получены при замене ХК на нитрит натрия. Сделан вывод, что МЭА в смеси с окислителями играет роль синергиста.

В работе [46] гравиметрическими и электрохимическими методами исследовано влияния борной кислоты, моноэтаноламина и соединения на их основе - триборатэтанолamina на коррозионно электрoхимический поведения и коррозионную усталость СЗ в 3%- ном растворе NaCl. Показано, что аминокорватный комплекс в большей степени уменьшает коррозионные потери и повышает циклический прочность металла, чем в отдельности борная кислота и моноэтаноламин.

Приведены [47] результаты оценки коррозионного разрушения и поиски методов защиты оборудования при термических методах добычи нефти на месторождении Каражанбас. Установлено, что разрушение промысловых коммуникаций в пределах участка внутрипластового горения проявляются при обводненности продукции >70 %. Для предупреждения преждевременного выхода из строя и обеспечения нормативного срока службы коммуникаций различного назначения могут быть использованы ингибиторы коррозии СК-378, Бактирим-607, Коррексит-7798, Норуст, РА-23/Д и полифосфат натрия. Изучено защитное действие ряда ингибиторов при коррозии водоводов нефтяного месторождения Узень.

1.5 Анализ литературного обзора

Из анализа научно-технической литературы и обзоров Интернета следует, что проблема очистки кислых сточных вод нефтепромыслов от взвешенных и коллоидальных веществ, а также от такого высоко коррозионноактивного реагента как сероводород является очень актуальной. В настоящее время наиболее распространенным методом очистки от взвешенных и коллоидальных примесей является их коагулирование с использованием в качестве реагентов солей алюминия. Однако этому коагулянту присущ такой недостаток как низкая эффективность в зимнее время. Органические реагенты – полиакриламид и соединения на его основе довольно токсичны и дороги. К тому же их производство в нашей республике отсутствует и все органические реагенты импортируются из ближнего и дальнего зарубежья.

Таким образом, исследование основ процессов получения и применения новых эффективных неорганических флокулянтов для очистки кислых сточных вод, производство которых может быть организовано в Казахстане на базе отечественного сырья, несомненно, является важной актуальной задачей.

Из анализа исследований проведенных зарубежными и отечественными авторами также следует, что эффективными ингибиторами сероводородной коррозии являются различные органические соединения. Несмотря на высокую эффективность органических ингибиторов потребность нефтедобывающей и нефтехимической промышленности Казахстана в них удовлетворяется лишь частично и в основном за счет дорогостоящих импортных реагентов, так как отечественное производство таких материалов в нашей республике отсутствует.

Проведенный анализ научно-технической литературы также показал, что для защиты стали от сероводородной коррозии применяются и неорганические ингибиторы, такие как нитриты, фосфаты, хроматы (как индивидуально, так и в композициях с органическими добавками). При этом наиболее перспективными считаются фосфорсодержащие реагенты, особенно полифосфаты и композиции на их основе. Данные реагенты не токсичны, не кумулятивны, не мутагенны, а композиции на их основе с добавками органических ингибиторов, позволяют применять последние в количествах, меньших, чем их критические концентрации.

На основе проведенного анализа были поставлены цель и задачи данной работы.

2 Методы и методики исследований

2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа

При проведении аналитических определений гидрохимических характеристик технологической воды НГКМ ТШО использовались следующие материалы:

- раствор EDTA;
- раствор EGTA;
- щелочной раствор кальция и магния;
- дистиллированная вода;
- серная кислота;
- азотная кислота;
- буферный раствор SOAB;

Для изучения возможности интенсификации процесса очистки кислых сточных вод от взвешенных и коллоидальных примесей исследовали возможность замены коагулянта хлорида железа на активную кремнекислоту, для чего применяли следующие вещества:

- сульфат алюминия квалификации «ч»
- фосфорная кислота квалификации «ч»
- Раствор трисиликата натрия (жидкое стекло) – ТУ 2386-001-5424507-2000.

2.2. Методики проведения анализов

2.2.1. Определение рН. Величина рН – один из важнейших показателей качества воды. Влияние рН и CO_2 в технологических водах очень большое. От величины рН зависит агрессивное действие воды на многие факторы и, в частности, на металлы. Если рН будет меньше 4.5, то опасность коррозии сильно возрастает. Таким образом, концентрация ионов H^+ ставится определяющим фактором.

Сущность метода заключается в измерении рН пробы с помощью рН-электрода на приборе рН-метр. Измеренные значения рН анализируемой пробы отражаются на дисплее прибора.

Единица измерения активности ионов водорода в растворе.

Значение рН (рН value): Десятичный логарифм молярной активности ионов водорода, умноженный на минус 1:

$$\text{pH} = \lg a_{\text{H}} = -\lg(m_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}} / m^0) \quad (10)$$

где

a_{H} – это относительная (на основе молярной концентрации) активности ионов водорода;

γ_{H} – коэффициент молярной активности ионов водорода при m_{H}

m_{H} – молярная концентрация ионов водорода, моль/кг.

m^0 – стандартная молярная концентрация

Сущность метода

Определение рН основано на измерении разности потенциалов гальванического элемента с использованием соответствующего рН-метра.

В результате равновесия диссоциации значение рН пробы также зависит от температуры, поэтому вместе с измерением значения рН всегда определяют температуру пробы.

Влияющие факторы

Отклонения при измерениях значения рН могут быть вызваны возникновением дополнительных напряжений в электроде, особенно в мембране, диафрагме и анализируемом растворе, а также в результате неправильных измерений. Эти отклонения не критичны, если градуировка (настройка) и измерения проводятся в одинаковых условиях (например, температура, характеристики потока, ионная сила).

Образование осадка (пленки) на мембране измерительного электрода (например, карбоната кальция, гидроокиси металлов, масла, жира) вызывает видимое уменьшение крутизны водородной характеристики рН-электрода, увеличение времени реагирования или возникновение поперечной чувствительности к анионам и катионам.

Реактивы и растворы

Применяют только химически чистые реактивы

Дистиллированная вода

Буферные растворы. Необходимо использовать стандартные буферные растворы с установленной погрешностью измерений для градуировки рН-метров. Также важно соблюдать инструкции производителя по хранению и стабильности.

Если стандартные буферные растворы недоступны, необходимо приготовить их самостоятельно, но такое допускается в исключительных случаях.

Электролиты для заполненных жидкостью электродов сравнения. Необходимо использовать растворы электролитов, рекомендованные производителем.

Раствор хлорида калия, с равной 3 моль/л. Для приготовления раствора КСl, используемого в качестве электролита для электродов сравнения, твердый хлорид калия следует растворить в воде.

Оборудование и вспомогательные устройства

Пробоотборная емкость, плотно закрывающаяся, с плоским дном, изготовленная из полиэтилена или стекла, например лабораторная колба, с обозначением 100 WS по ISO 4796-2. Тип используемой пробки должен позволять исключение попадания воздуха в колбу.

Устройство для измерения температуры, позволяющее проводить измерения с общей погрешностью, не превышающей 0,5 °С. Рекомендуется использование температурного датчика.

Термометр с ценой деления шкалы 0,5 °С.

Температурный датчик, отдельный или встроенный в рН-электрод, например Pt 100, Pt 1000 или использование отрицательного температурного

коэффициента в случае невозможности использования температурного датчика.

Отклонения при измерении температуры, вызванные работой устройства, необходимо корректировать с помощью градуированного термометра.

pH-метр, предусматривающий возможность настройки:

- a) изопотенциальной точки pH-электрода (или напряжение смещения);
- b) крутизны водородной характеристики;
- c) термокомпенсации;
- d) входного сопротивления более 10^{12} Ом.

Кроме того, возможно настроить pH-метр так, чтобы на дисплее можно было получить показания в виде значения pH или напряжения.

Разрешающая способность pH-метра должна составлять 0,01 pH или более.

Для применения настоящего стандарта не является обязательным наличие ручной или автоматической текущей настройки pH-метра.

Стеклянный электрод и электрод сравнения. Изопотенциальная точка цепи стеклянных электродов не должна отклоняться более чем на ΔpH равной 0,5 (значение, заявленное производителем) от номинального значения pH-электрода. Значение практической крутизны должно составлять не менее 95% теоретического значения крутизны.

В качестве электродов сравнения используют электроды с растворами электролитов по скорости истечения от 0,1 мл/день до 2 мл/день.

Для электродов сравнения с раствором электролита необходимо обеспечивать более высокое избыточное гидростатическое давление, создаваемое путем установления уровня заполнения электролита в электроде сравнения, по сравнению с соответствующим давлением в буферном или анализируемом растворе.

Также возможно использование герметизированных электродов сравнения и электродов сравнения с твердым электролитом (гель-электролит или полимеризат электролита).

Электроды хранят в соответствии с указаниями производителя.

Для проб с низкой удельной электрической проводимостью необходимо использовать электроды с высоким потенциалом электролита. Если удельная электрическая проводимость более 30 мСм/м, можно также использовать в электродах сравнения гель-электролит или полимеризат электролита. В целом для гелей-электролитов или полимеризатов необходимо обеспечивать, чтобы обмен внутри диафрагмы происходил за счет диффузии ионов, а не потенциала электролита.

Смеситель или мешалка, работающие с минимальным обменом газа между анализируемой пробой и воздухом.

Измерение значения pH проб

Если возможно, измерение значения pH пробы проводят в тех же условиях, в которых проводили градуировку. Предпочтительно определять значение pH в пробоотборной емкости.

При смене растворов рН-электрод и измерительный сосуд ополаскивают дистиллированной водой и затем допускается измерения значения рН следующего раствора.

При необходимости повторяют процедуру с другими пробами.

Массовая доля сухого вещества в грязной воде должна составлять менее 5%.

2.2.2 Определение содержания сероводорода, сульфидов и меркаптидов в водных и щелочных растворах

Сульфиды и меркаптиды – это серосодержащие органические соединения, которые образуются в процессе щелочной очистки нефти от сероводорода и меркаптанов, при взаимодействии этих компонентов с гидроксидом натрия.



Циркулирующий в процессе щелочной очистки раствор NaOH насыщается сульфидами и меркаптидами, что снижает его концентрацию и, соответственно, эффективность очистки. Поэтому периодически подвергается регенерации, в результате которой щелочь восстанавливается, а меркаптиды преобразуются в дисульфиды.

Щелочь отбирается на анализ в соответствии с графиком аналитического контроля и анализируется на определение её концентрации, содержания в ней сульфидов и меркаптидов.

Сущность метода заключается в количественном определении сульфидов и меркаптидов в щелочных растворах потенциометрическим титрованием анализируемой пробы раствором AgNO_3 . Титрование ведется на автоматическом титраторе с использованием сульфид-серебряного и сравнительного электродов. В ходе анализа на дисплее прибора отражается значения потенциала и объем, пошедшего на титрование, раствора AgNO_3 .

При достижении скачков электродного потенциала, характерных для сульфидов и меркаптидов, на дисплее прибора появляются значения их концентраций в анализируемой пробе.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы. Измерения проводятся с помощью титратора автоматического производителя Titrand 907, в комплекте комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод ($\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 94-16 ORION), электрод сравнения (D/junctref. Electrode 90-02 ORION).

Весы лабораторные

Бюретка 1-1-2-10-0,1

Колба 2-2-1000

Цилиндр 1-100 (250)-2

Стандартный образец (далее – СО) состава раствора сульфид-ионов
Аттестованные смеси (далее – АС) сульфид ион АС-018-2016
Буферные растворы Метлер Толедо – рН 4.01; 7.00; 9.21; 10.00,
Стандартный образец электропроводности Метлер Толедо – 1413
мкСм/см; 12.88 мСм/см.

СО удельной электрической проводимости водных сред – 0.141 См/м
(1410 мСм/см); 1.29 См/м (12900 мкСм/см); 11.14 См/м (111400 мСм/см).

Стакан пластиковый.

Магнитный мешатель.

Шлифовальная бумага.

Салфетка для электрода, KIMWIPESEX-L, VWRScientific, 21905-026.

Бумага индикаторная, рН 0-14.

Аммиак водный 25% ч.д.а

Вода дистиллированная

Серебро азотнокислородное

Цинк уксуснокислый 2-водный

Натрия гидроокись

Соль динатриевая этилендиамина – N, N, N', N'- тетрауксусной кислоты
2-водная (трилон Б)

Электролит для внутренней камеры электрода сравнения (серебра
хлорид, насыщенный раствор), ORION_900002

Электролит для внешней камеры электрода сравнения (калий
азотнокислый, раствор с массовой долей 10%), ORION_900003

Реагенты для приготовления антиокислительного буферного раствора:

-сульфидный противокислительный буферный раствор SOABa

-реагент с аскорбиновой кислотой SOABb

Определение содержания сероводорода. Определение содержания
сероводорода в анализируемой пробе воды проводят расчетными способами
с использованием значений измеренных параметров (массовая концентрация
 S^{2-} , водородный показатель, электропроводность), справочных данных и
априорной информации:

H_2S и HS^- в растворе находятся в равновесии с ионами водорода,
константа (постоянная) ионизации H_2S используется для определения уровня
распределения растворенного сульфида между двумя формами. Применяется
практическая константа, записанная в логарифмической форме pK' .
Константа зависит от температуры и ионной силы раствора. Влияние ионной
силы может быть выявлено легче всего из удельной электропроводности. В
связи с тем, что влияние ионной силы не является большой величиной,
значения, которые находятся в достаточной степени зависимыми, могут быть
допустимы, если известна природа пробы (образца).

Выполнение измерений.

Метод А:

а) В стакане вместимостью на 150 см³ смешивают 30 см³
анализируемой пробы и 30 см³ антиоксидантного буферного раствора SAOB,
тщательно перемешивают и отстаивают раствор в течение 3-5 мин.

b) стакан с пробой устанавливают на магнитную мешалку, погружают магнитный мешатель, сульфид-серебряный и сравнительный электроды. Включают мешалку и устанавливают скорость перемешивания раствора, при которой не образуется сильная воронка.

c) Производят запуск измерения в программе метода.

d) Процесс измерения и стабилизации результата измерений сульфид-иона в анализируемой пробе выполняется автоматически в течение 120 секунд.

e) Результат измерений массовой концентрации сульфид-иона представляется в виде отчета в мг/дм³ (мг/л, ppm масс.). Измерение анализируемой пробы выполняют два раза, результат измерений считают приемлемым при выполнении норматива показателя повторяемости.

f) По завершению измерения промывают электроды водой и протираются салфеткой, предназначенной для электродов. Электроды погружаются в раствор холостой пробы до следующего измерения.

g) Необходимо проводить разбавление пробы, в случае содержания сульфид-иона выше значения наибольшего градуировочного раствора (100 мг/л).

Метод Б:

a) Навеску анализируемой пробы взвешивают с точностью до 0,0001 г в стакане вместимостью 100 см³.

b) pH пробы доводят до значения не менее 9 единиц pH раствором натрия гидроксида с массовой долей 50%, pH пробы проверяют индикаторной бумагой.

c) Добавляют в пробу 0,5 см³ раствора аммиака с массовой долей 25%.

d) Доводят объем пробы в стакане приблизительно до 60 см³ водой.

e) стакан с пробой устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор магнитный мешатель, сульфид-серебряный и сравнительный электроды и наконечник бюретки, заполненной титрантом – раствором серебра азотнокислого соответствующей молярной концентрации.

f) Включают мешалку и устанавливают скорость перемешивания раствора, при которой не образуется сильная воронка.

g) Производят запуск измерения в программе метода, загруженного в компьютер, предварительно вносят в программу фактическую молярную концентрацию титранта, наименование анализируемой пробы, регистрационный номер, навеску пробы (г).

h) Титрование выполняется в автоматическом режиме по заданной программе. После появления на кривой титрования законченного перегиба, соответствующего оттитровке сульфид-иона, прекращается процесс титрования.

2.2.3 Определение содержания катионов

Сущность метода заключается в определении катионов в водных растворах на жидкостном хроматографе с аналитической катионной колонкой и в последующем измерении их содержания кондуктометрическим детектором.

Катионы разделяются при помощи катионнообменного материала, которыми заполнены предколонка и аналитические колонки. Для подавления реагирования детектора на фоновый сигнал проводимости элюента и усиления реагирования детектора на сигнал электропроводимости определяемых катионов, в данном методе между колонками и детектором предусмотрено использование устройством подавления, которое уменьшает фоновый шум электропроводности элюента, и усиливает сигналы проводимости разделенных катионов. Анализ проводится на жидкостном хроматографе с использованием программных обеспечений ReакNET и МультиХром. Калибровка прибора проводится ежедневно.

Ввод пробы осуществляется автосемплером с помощью крана-дозатора, внутри которого расположена дозирующая петля. После этого проба поступает на аналитическую предколонку и колонку, где происходит разделение, затем на саморегулирующуюся систему химического подавления, для повышения чувствительности анализа и затем на кондуктометрический детектор, который измеряет электрическую проводимость компонентов.

Расчет выполняется методом абсолютной калибровки по программе ReакNet-6. Калибровка проводится по шести уровням, для неё используются стандартные растворы, приготовленные по утвержденной методике.

Единица измерений – мг/дм³.

2.2.4 Определение содержания анионов в водных и аминных растворах

Данный анализ проводится на основе метода химически-сдерживаемой ионной хроматографии. Особенность этого метода ионной хроматографии заключается в применении устройства химического сдерживания (подавления), которое помещено между аналитическими колонками и детектором и предназначено для подавления реагирования детектора на фоновую проводимость элюента и усиления реагирования детектора на определяемые ионы.

Сущность метода заключается в определении анионов в водных и аминных растворах на жидкостном хроматографе с аналитической анионной колонкой с последующим измерением их содержания кондуктометрическим детектором.

Ввод пробы осуществляется шприцем с помощью крана дозатора, внутри которого расположена дозирующая петля. Сначала проба поступает на аналитическую предколонку и колонку, где происходит разделение, затем на саморегулирующуюся систему химического подавления для повышения чувствительности анализа и затем на кондуктометрический детектор, который измеряет электрическую проводимость компонентов.

2.2.5 Стандартный метод определения анионов в воде с помощью ионной хроматографии с химическим подавлением.

Данный метод позволяет определить ионы фторида, хлорида, нитрита, ортофосфата, бромиды, нитрата и сульфата в воде с помощью ионной хроматографии с химическим подавлением.

Ионная хроматография обеспечивает как качественное, так и количественное определение семи общих анионов: F^- , Cl^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- и SO_4^{2-} , в миллиграммах на литр, по одной аналитической процедуре, для которой требуется всего лишь несколько миллилитров пробы и приблизительно 10-15 минут для завершения работы.

Краткое описание метода испытания. Аликвота пробы вводится в ионный хроматограф. Под действием насоса проба проходит через две колонки и устройство подавления и попадает на детектор электропроводности. Аналитическая колонка и предколонка заполнены анионообменной смолой. Ионы разделяются, исходя из их притяжения к ионообменному участку в смоле. Устройство подавления содержит волоконный или мембранный катионный обменник, который постоянно регенерируется потоком разбавленной серной кислоты либо это электролитический подавитель, для которого серная кислота не требуется. Устройство подавления снижает фоновую проводимость элюента до низкого или незначительного уровня, заменяя катионы ионами водорода, тем самым, преобразуя анионы в пробе в соответствующие кислоты. Разделенные анионы в их кислотной форме измеряются при помощи электрокондуктометрической ячейки. Определение анионов осуществляется путем сопоставления значений времени их удерживания с известными стандартами. Количественное определение выполняется путем измерения высоты или площади пика и сравнения полученных значений с калибровочной кривой, созданной при анализе известных стандартов.

Приборы:

Ионный хроматограф – ионный хроматограф должен иметь следующие установленные компоненты.

Контейнеры для элюента и регенерирующего раствора.

Насос для элюента, обеспечивающий подачу элюента со скоростью 1-3 мл/мин при давлении до 2000 фунтов на кв. дюйм.

Предколонка – Анионообменная колонка, обычно из того же анионообменного материала, который используется в разделительной колонке. Данная колонка предназначена для защиты аналитической колонки от твердых частиц и смазочных материалов.

Аналитическая колонка – Анионообменная колонка, обеспечивающая отделение хлорида от вводимого свободного объема, а также разделение анионов, начиная с хлоридов по сульфаты.

Устройство подавления – Устройство подавления работает на принципах катионообмена. В данном методе используется мембранное саморегенерирующееся устройство подавления. Возможно применение аналогичного устройства подавления при условии обеспечения соответствующих пределов обнаружения метода и получения требуемой стабильности базовой линии. Возможно использование электролитического устройства подавления, который не требует добавления кислоты, но электролитический прибор работает от питания. Подавляемый элюент (вода) просто рециркулирует от кондуктометрической ячейки обратно в

электролитический подавитель для его промывки обратным потоком. Дополнительные насосы, как правило, не требуются.

Детектор – мелкогабаритная проточная кондуктометрическая ячейка с автоматической стабилизацией температуры, оборудованная датчиком, который может выдавать показания от 0 до 1000 мкСм/см по линейной шкале или более, при необходимости.

Регистратор, интегратор, компьютер – Устройство, совместимое с выходным сигналом детектора, способное регистрировать показания детектора в виде периода времени для измерения высоты или площади пика.

Пробоотборная петля – Петля на кране-дозаторе, предназначенная для ввода точного количества пробы. Наиболее используемый объем – 100 мкл. Объем пробы, вводимый в разделительную колонку, регулируется данной петлей. Использование петли большего размера, как правило, может привести к размыванию пика, а размер петли больше 1 мл может привести к перегрузке колонки и нелинейному отклику.

2.2.6 Приготовление модельного раствора, содержащего сероводород.

Для получения сероводорода использовали серу, асбест и парафин. Перед их смешиванием серу измельчают в ступке, парафин и асбест также измельчают до порошкообразного состояния. Серу, асбест и парафин смешивают в соотношении 3:2:5 вес. частей. Полученную смесь слегка разогревают и из расплавленной массы изготавливают ручную шарики, запас которых хранят в закрытом сосуде. Для получения сероводорода используют колбу из тугоплавкого стекла, плотно закрытую пробкой и снабженную стеклянной трубкой с отводом. От стеклянной трубки отходит резиновая трубка, соединенная с сосудом Дрекселя. Сосуд Дрекселя заполняют дистиллированной водой. К нему присоединяют резиновую трубку, по которой поступает сероводород.

Перед опытом колбу загружают на 1/3-1/5 шариками из серо-асбесто-парафиновой смеси и ставят на электрический колбонагреватель Резиновую трубку, по которой будет идти сероводород, присоединяют к герметичному сосуду для насыщения раствора. Излишек непоглощенного раствором сероводорода должен направляться в две-три склянки, заполненные 10% раствором щелочи (NaOH, KOH).

Включают обогрев колбы. Когда температура достигнет 200°C, начинается выделение сероводорода. Скорость его выделения можно регулировать с помощью большего или меньшего нагрева колбонагревателя.

Полученный насыщенный раствор сероводорода используют в дальнейшем для получения стандартного раствора.

Концентрацию сероводорода в растворе определяли йодометрическим методом

2.2.7 Методика проведения коррозионных испытаний. Коррозионные испытания образцов проводили в модельных сероводородсодержащих водных средах при комнатной температуре гравиметрическим методом. Образцы стали Ст3 перед испытанием зачищали наждачной бумагой,

обезжировали натронной известью, взвешивали и помещали в сосуд таким образом, чтобы они были полностью погружены в водный раствор.

О коррозионной стойкости стали в исследуемых растворах судили по изменению массы образцов во времени, по которой рассчитывали скорость коррозии ($V_{кор}$) по формуле:

$$V_{кор} = \frac{(m_0 - m_1) \times 1000}{S \times \tau}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{сут} \quad (14)$$

где m_0 - масса пластины до опыта, г

m_1 - масса пластины после удаления коррозионных отложений, г

S - площадь поверхности образца, см^2

τ - время испытаний, сут.

Скорость формирования коррозионных отложений ($V_{обр}$) на стальной поверхности рассчитывали по формуле

$$V_{обр} = \frac{m_{кор.отл.}}{S \times \tau}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{сут} \quad (15)$$

где $m_{кор.отл.}$ – масса коррозионных отложений на стальной пластине, мг

S и τ – те же величины, что и в формуле (14)

3. Результаты работы и их обсуждение

3.1. Характеристика установки для очистки кислых сточных вод ТШО

Установка 800 является установкой очистки кислой воды и входит в состав первой и второй комплексных технологических линий (КТЛ-1 и 2) Тенгизского газоперерабатывающего завода ТОО «Тенгизшевройл» (ТШО) [48].

Назначением установки 800 КТЛ-1 является принятие потоков кислой воды с установок 160/200 (установка сепарации и стабилизации нефти) и извлечение кислых компонентов (H_2S , CO_2), мехпримесей и углеводородов.

Установка 800 состоит из двух параллельных технологических ниток: Уст.800-1 и Уст.800-2. Каждая нитка способна очищать кислую воду, поступающую с любой технологической линии: КТЛ-1, КТЛ-2 и КТЛ-2.3. Как правило, Уст.800 Нитки 1 (Уст.800.1) очищает кислую воду, которая поступает с Нитки 1 КТЛ-1, и при необходимости - не отвечающую требованиям воду с Уст.500 КТЛ-2 (вода установки Скот). Уст.800 Нитки 2 (Уст.800-2) очищает кислую воду, которая поступает с Нитки 2 КТЛ-1. Кислая вода из КТЛ-2 и КТЛ-2.3 (Нитка 5) поступает на обе Нитки Уст.800 через перепускную (соединительную) линию из КТЛ-2. Перепускная линия, которая соединяет F-801.1 и F-801.2, обеспечивает распределение нагрузки между двумя нитками. [49]

На установку 800 потоки кислой воды поступают со всех участков завода. Кислая вода отпаривается с помощью топливного газа для получения обессеренной воды, которая смешивается с другими потоками сточных вод и направляется на нагнетание.

Установка 800 включает в себя следующие технологические системы:

- Извлечение углеводорода
- Отдувка кислой воды (извлечение H_2S , CO_2)
- Сбор и транспортировка очищенной воды (отправление очищенной воды в нагнетательные скважины на промысле)
- Компримирование газа
- Охлаждение газа

Упрощенная схема установки 800 приведена на рисунке 2.

Расчетная мощность технологических ниток для отпаривания кислой воды на Установке 800:

- Нитка 1 – $25\text{ м}^3/\text{час}$
- Нитка 2 – $85\text{ м}^3/\text{час}$

Выходящие потоки установки 800:

- Потоки нефти/воды на утилизацию
- Кислый газ на утилизацию в F-203
- Обессеренная вода на повторное нагнетание

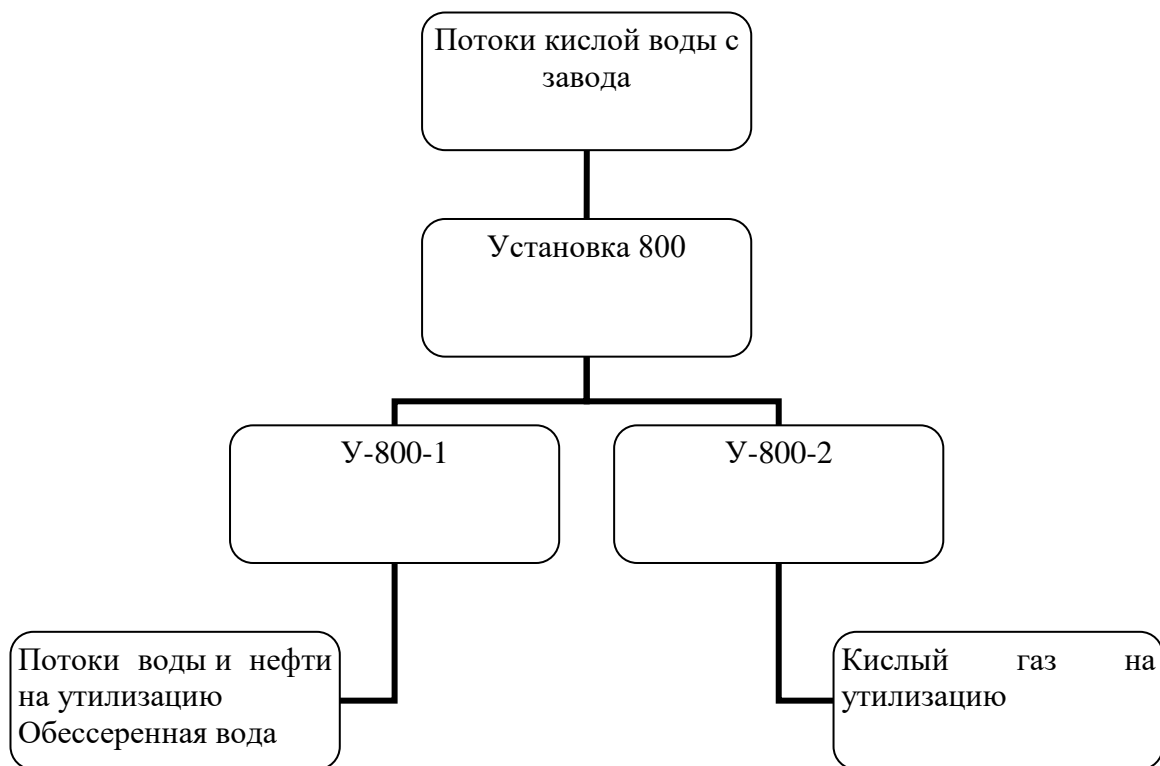


Рисунок 2 – Схема установки 800

3.2. Характеристика исходного сырья установки 800

Основным исходным сырьем для установки 800 является кислая (пластовая) вода, разделенная от сырья на установках 160/200 (установка сепарации и стабилизации нефти); потоки кислой воды с установок 300 (установки аминоклочки) и с Установок 1000 от КТЛ-1, КТЛ-2 и КТЛ-2.3, и при необходимости также не отвечающая требованиям вода с Уст.500 КТЛ-2 (потоки воды Скот). Установка Скот – термический дожиг хвостовых газов до рассеивания их через дымовую трубу.

Характеристика исходной воды представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика пластовой (кислой) воды

Наименование показателя	Ед. изм.	Значение
Плотность	г/см ³	1.17
рН	-	3.0-6.0
Компоненты	Ед. изм.	Значение
Сl	мг/л	141283
SO ₄	мг/л	5147
НСO ₃	мг/л	6022
СО ₂	мг/л	1680

Продолжение таблицы 4

Ca	мг/л	5110
Na+ K	мг/л	91771
Анионы + Катионы	мг/л	251213
H ₂ S	мг/л	4000

Кислые компоненты извлекаются с потоков кислой воды с помощью отдутого газа (топливного газа), которая поступает из системы топливного газа завода. На установке очистки сточных вод ЗВП для очистки от механических примесей и коллоидальных веществ используют коагулянт хлорид железа и флокулянт - полиэлектролит (Baker Hughes SPC875), щелочь и фосфорная кислота применяются для стабилизации pH исходного сырья, биоцид закачивается для борьбы с биологическим обрастанием на линии трубопровода, и другие. Характеристика реагентов представлена в таблице 5, а состав и характеристика очищенной воды, выходящей с установки 800 в таблице 6. [50]

Таблица 5 - Характеристика химических реагентов

Тип химиката	Назначение	Плотность	Темп-ра з застывания, °С	Вязкость, сП
Гидроксид натрия (25% NaOH)	Регулирование pH	1.28 при 30°С	(-)20	5 при 30%
Флокулянт/ Полиэлектролит (Baker Hughes SPC875)	Присадка для обработки сточных вод	1.19 при 16°С	-	33.6 при 40°С
Гипохлорит натрия (14-15% NaClO)	Обеззараживание	1.07 при 40°С	(-)6	3.5 при 20°С
25% фосфорная кислота (Nalco 73285)	Регулирование pH	1.58	(-)6.7	21 при 20°С
Трихлорид железа (40% FeCl ₃)	Коагулянт (для очистки сточной воды)	1.45 при 40°С	(-)5	1.3 при 40°С

Таблица 6 - Характеристика очищенной воды на выходе У-800

Параметр	Ед. изм.	Значение
УВ (всего)	мг/л	50
рН	-	6.5-8.5
H ₂ S	мг/л	0.5
Сульфиды	мг/л	менее 100
Сульфаты	г/л	менее 3.2
Карбонаты	г/л	менее 0.5
ДЭА	мг/л	50
Флексорб	мг/л	10
Общее содержание растворённых солей	мг/л	20-30
Общее содержание мехпримесей	мг/л	менее 50

3.3. Исследование влияние концентрации сероводорода на скорость коррозии нелегированной стали

Нами была исследована зависимость скорости общей коррозии стали марки Ст3 от концентрации растворенного сероводорода. Исследования проводили в лабораторных условиях на модельных растворах, полученных пропусканием сероводорода через алматинскую водопроводную воду. Сероводород получали по методике, описанной в разделе 2. Полученные данные представлены на рисунке 3.

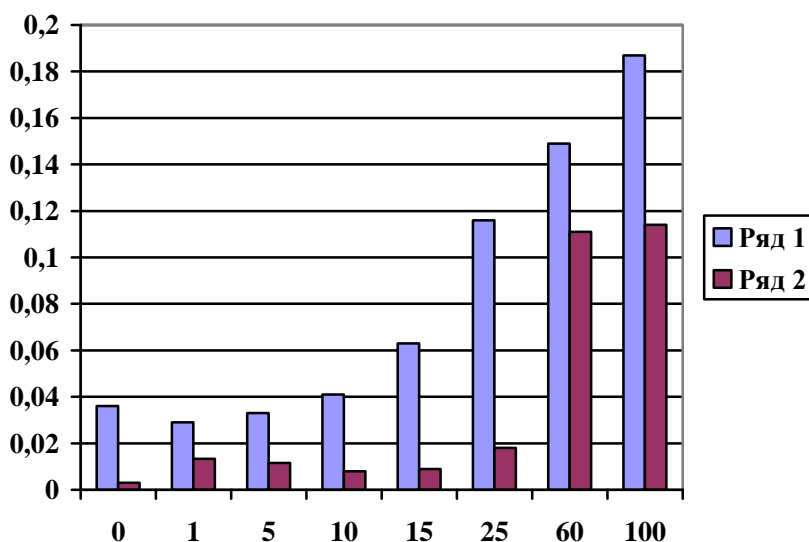


Рисунок 3. Зависимость скорости общей коррозии стали (ряд 1) и скорости образования коррозионных отложений (ряд 2) (мг/см²·сут) от концентрации сероводорода (мг/л).

Из анализа полученных результатов следует, что сероводород в концентрациях меньше 5 мг/л практически не влияет на коррозию нелегированной стали (рисунок 3). Увеличение концентрации сероводорода от 5 до 25 мг/л увеличивает скорость коррозии металла практически в 4 раза. Дальнейшее повышение содержания сероводорода (до 100 мг/л) влияет на коррозию стали в меньшей степени (рисунок 3).

Так как по результатам аналитического контроля выходной воды с установки 800, содержание сероводорода в ней не превышает 0,5 мг/л, то на основании полученных результатов можно сделать вывод, что использование каких-либо ингибиторов сероводородной коррозии нецелесообразно.

3.4. Исследование процесса очистки сточных вод от взвешенных веществ неорганическим флокулянтom.

На установке очистки сточных вод У-800 для очистки от механических примесей и коллоидальных веществ в настоящее время используют коагулянт хлорид железа и органический флокулянт - полиэлектролит (Baker Hughes SPC875).

Нами для интенсификации этого процесса было предложено исследовать неорганический флокулянт – активную кремнекислоту. Достоинством этого флокулянта является тот факт, что его можно готовить непосредственно на месте использования из реагентов, выпускаемых в Казахстане (сульфат алюминия и жидкое стекло), что снизит затраты на приобретение импортного флокулянта Baker Hughes SPC875.

Исследование процесса очистки сточных вод от взвешенных веществ неорганическим флокулянтom – активной кремнекислотой проводили на модельной суспензии каолина путем измерения интенсивности светопропускания суспензии. Активную кремнекислоту готовили по известной методике Л.А.Кульского [51], приливая кислый реагент (2 %-ный раствор сульфата алюминия) к 2 %-ному раствору трисиликата натрия (жидкое стекло), таким образом, чтобы соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в этом растворе было равным 1:2. Смесь выдерживали в течение 20 минут, а затем разбавляли дистиллированной водой до 1 литра. В полученном растворе определяли концентрацию силикат-ионов в пересчете на SiO_2 . В цилиндры емкостью 500 мл помещали суспензию каолина и добавляли определенное количество приготовленного флокулянта. Перемешивали и через определенное время отбирали 10 мл верхнего слоя осветленной воды и измеряли ее мутность на фотоэлектроколориметре ФЭК – 3М при длине волны 540 нм. Полученные результаты приведены в таблицах 7-8.

Таблица 7 - Зависимость интенсивности светопропускания 0,5%-ной суспензии каолина в присутствии неорганического флокулянта с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$

Время, сек	Светопропускание, %			
	Исходный каолин без реагентов	Концентрация флокулянта, мгSiO ₂ /л		
		10,0	25,0	50,0
60	12	77	51	49
120	28	79	55	53
180	37	80	61	59
300	45	82	72	67
600	53	83	74	71
900	56	84	75	73
1200	59	85	77	75
1800	61	86	78	76
3600	63	86	80	77
4800	66	86	80	78

Анализ полученных результатов исследований показал, что с ростом концентрации активной кремнекислоты с соотношением SiO₂:Al₂O₃ = 1:2 ее флокулирующая активность уменьшается (таблица 7). При этом оптимальной концентрацией, обеспечивающей наиболее высокую флокулирующую активность, следует считать концентрацию флокулянта 10 мгSiO₂/л (таблица 7).

Флокулирующую активность неорганического флокулянта, полученного в результате активации растворов жидкого стекла сульфатом алюминия при различных соотношениях SiO₂:Al₂O₃ оценивали спектрофотометрическим методом по зависимости эффективности осветления суспензии D_t от концентрации флокулянта:

$$D_t = \mu_0/\mu - 1; \mu = 2,3E/l \quad (16)$$

где μ_0 – мутность надосадочной жидкости в отсутствие флокулянта

μ – мутность надосадочной жидкости после введения флокулянта

E – оптическая плотность раствора надосадочной жидкости

l - толщина кюветы для измерений (в нашем случае 10 мм)

Полученные результаты исследований представлены в таблице 8 и на рисунке 4.

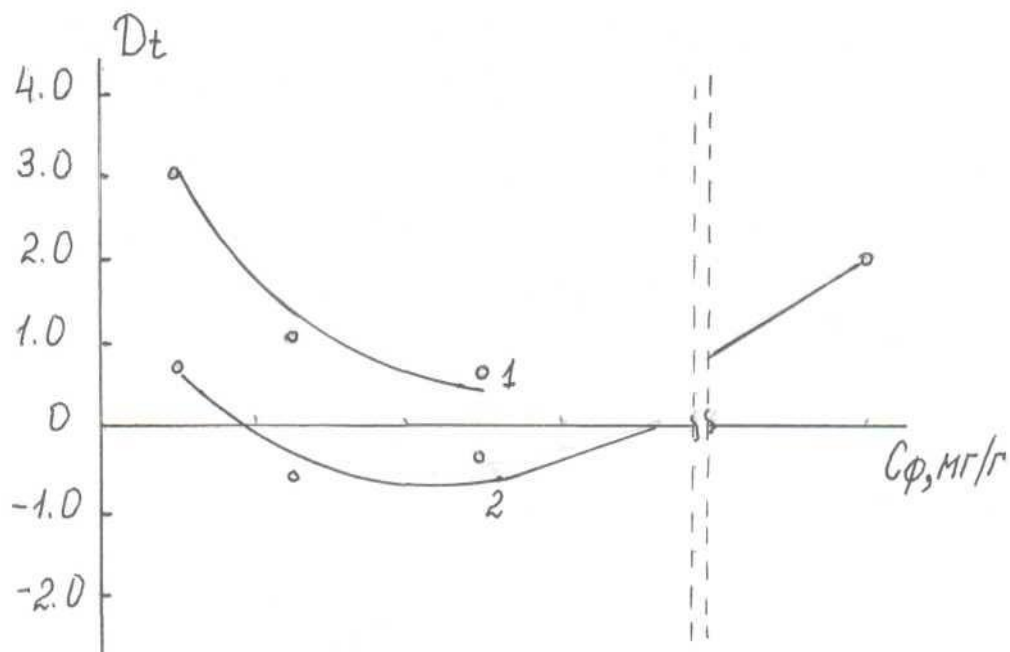
Таблица 8 - Флокулирующая активность неорганических флокулянтов, полученных на основе активированных растворов жидкого стекла

Концентрация флокулянта, мг/г	Флокулирующая активность	
	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ =1:2	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ 1:1
2,0	+3,07	+0,85
5,0	+1,03	-0,56

Продолжение таблицы 8

10,0	+0,60	-0,35
20,0	-	+0,90
40,0	-	+2,05

Было также показано, что активная кремнекислота с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ в области концентраций 5-10 мг/г стабилизирует суспензию коалина (рисунок 4), а флокулирующий эффект проявляется в области концентраций меньших 5 мг/г и больших 20 мг/г.



Соотношение $\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3$: 1 – 1:2; 2 – 1:1

Рисунок 4. Зависимость флокулирующей активности алюмосиликатного флокулянта от концентрации

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По проведенным исследованиям можно сделать следующие краткие выводы:

1. Изучен состав кислой (пластовой) воды, поступающей на установки У-800 очистки кислых сточных вод ТШО и показано, что исходная вода является высокоминерализованной, имеющей рН 3-6 и содержащей большое количество ионов-стимуляторов коррозии металла: хлорид-ион 1141283 мг/л; сульфат-ион 5147 мг/л. Также показано, что исходная вода содержит сероводород в количестве 4000 мг/л. Установлено, что после очистки сероводорода с помощью топливного газа, который поступает из системы топливного газа завода, содержание сероводорода снижается до 0.5 мг/л.

2. В лабораторных условиях на модельной воде изучена зависимость скорости общей коррозии нелегированной стали (Ст3) и скорости образования коррозионных отложений на поверхности металла от концентрации сероводорода. Установлено, что сероводород в концентрациях меньше 5 мг/л практически не влияет на коррозию нелегированной стали. Увеличение концентрации сероводорода от 5 до 25 мг/л увеличивает скорость коррозии металла практически в 4 раза. На основании данных результатов можно сказать, что при концентрации сероводорода в очищенной воде после установки У-800 0,5 мг/л применение ингибиторов сероводородной коррозии не требуется.

3. На модельной системе каолин-вода изучен процесс очистки сточных вод от взвешенных веществ неорганическим флокулянтom – активной кремнекислотой. Показано, что флокулирующая активность этого флокулянта зависит как от соотношения его составляющих, так и от концентрации. Установлено, что с ростом концентрации активной кремнекислоты с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$ ее флокулирующая активность уменьшается. При этом оптимальной концентрацией, обеспечивающей наиболее высокую флокулирующую активность, следует считать концентрацию флокулянта 10 мг SiO_2 /л. Также показано, что активная кремнекислота с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ в области концентраций 5-10 мг/г стабилизирует суспензию каолина, а флокулирующий эффект проявляется в области концентраций меньших 5 мг/г и больших 20 мг/г.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все поставленные в работе задачи решены в полном объеме.

Оценка достоверности полученных результатов. Все полученные результаты достоверны, так как выполнены с применением современных физических и физико-химических методов анализа и исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Список книг и монографий

1. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1990.
3. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1992.
6. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия, 1987, с. 48-79.
9. Бабенков Е.Д. Воду очищают коагулянты, М., «Знание», 1983.
13. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М.: Стройиздат, 1979.
15. Яковлев С.В., Калицун В.И. Механическая очистка сточных вод. М.: Стройиздат, 1982.
16. Кожен Дж. Обзор физико-химических методов очистки сточных вод. М.: Химия, 1986 .
20. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. М., 1975, 273 с.
21. Новиков Ю.В., Ласточкин К.Щ. Методы исследования качества воды водоемов.-М.:Медицина,1998.
22. Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Павлов А.И. Получение и свойства высококонцентрированных золь поликремневой кислоты – Тр. Института МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979, №107.
24. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. / В.Д. Гвоздев, Б.С. Ксенофонов - М.: Химия, 1988, 112 с.
26. Справочник по очистке природных и сточных вод. Пааль Л.Л., Кару Я.Я., Мендер Х.А., Репин Б.Н. - М.: Высш. шк., 1994, с. 51-58.
28. Патент РФ 1556525, кл. С 01 Р 7116, опубл. 15.12.1994.
30. Силос И.В., Ким В.Е., Лисюк Б.С., Макаров Н.А., Захаров В.И. Способ получения алюмосиликатного коагулянта./ Патент РФ № 2088527, Бюл.24, 1997.
31. Дж. Гринсмит «Петрология осадочных пород». Москва «мир» 1981г.
32. Ким В.Е., Лагунцов Н.И., Карпухин В.Ф., Лисюк Б.С. Способ очистки вод./ Патент РФ № 2114787. Бюл. № 19, 1998.
33. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959, 348 с.
42. Пат. 118991, ПНР. Способ защиты от коррозии установок дегазации кислых сбросовых вод на нефтеперерабатывающих заводах. / Filanowicz Bogdan, Szaner Tadtbsr, Bordzilowski Jacek, Tkaczuk Jerzy, Szeprijwski Andrzej, Waligorska Danuta, Wykjwska Romana, Jodko Herman./Instytut Chemii Premyslowej, Gdanskie Zaklady Rafineryjne, Politechnika Gdaanska,: опубл. 30.03, Бюл. №203973. - 2с: ил.

45. Розенфельд И.Л., Вердиев С.Ч., Кязимов А.М., Юсупов Ю.Ю.- Азерб. Килуа Ж., Азерб. хим. ж.-1980.- №4.- С.121-126.

46. Михайлов В.И., Белов В.Ф., Родионов Н.С., Влияния триборатмоноэтаноламина на коррозионное поведение стали 3.// физ.- хим. исс-д. неорг. соедин.-Чебоксары.- 1983.-С.30-33.

51. Кульский Л.А., Накорчевская В.Ф., Слипченко В.А. Активная кремнекислота и проблема качества воды. Киев, «Наукова думка», 1969, С. 238.

Список периодических изданий

2. Бедимогов С.С. Задержание и удаление механических включений из сточных вод. // Водоснабжение и санитарная техника 2002 г. №2

4. Кендис М.Ш., Бойко В.В., Гетманский М.Д. и др. Ингибиторы сероводородной коррозии Нефтехим-1 для нефтепромысловых сред. // Сб.: Борьба с осложнениями при сборе и подготовке продукции нефтяных скважин. - Уфа, 1989. - С. 123-129.

5. Давыдов С.Н., Марин А.Р., Низамова А.Ф. Коррозионная стойкость углеродистой стали и эффективность ингибиторов коррозии в средах нефтепромыслов, содержащих повышенное количество двуокиси углерода и сероводород. // Соврем. проб. бур. и нефтепромысл. мех. - УФА. 1990.-С.76-79.

7. Гвоздяк П.И., Дмитриенко Т.М., Куликов Н.И. Очистка промышленных сточных вод. // Химия и технология воды 1995 г. т.9. № 1.

8. Перов А.Г., Дудкин Е.В., Мотовилова Н.Б., Андрианов А.П. Ультрафильтрация - технология будущего. // Водоснабжение и санитарная техника 2001 г. № 9.

10. Гандурина Л.В., Пислегина О.А. Коагулирующе-флокулирующие композиционные реагенты для очистки воды. // *Вода: технология и экология*, № 1, 2007.

11. Сычев А.В., Гетманцев С.В. Совершенствование водоочистных технологий // Водоснабжение и санитарная техника, 2006, №3, часть 1, С. 3-6.

12. Будыкина Т.А., Яковлев С.В., Ханин А.Б. Коагулянты для очистки сточных вод. // Водоснабжение и санитарная техника 2001 г. № 10.

17. Баран А.А., Соломенцева И.М. Флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами и ее применение в водоочистке // Химия и технология воды. 1983. - Т. 5, № 2. - С. 120-137.

19. Чертес К.Л., Стрелков А.К., Быков Д.Е. и др. Утилизация осадков сточных вод в качестве материала для изоляции ТБО. // Водоснабжение и санитарная техника 2001 г. № 6.

23. И.М. Астрелин, В.А. Запольский, С.В. Лысенко Исследование процесса получения смешенного коагулянта из отходов производства/ Ж. прикл. Химии. - 1999,62, №11, с. 2611-2613

25. Лысов В.А., Вильсон Е.В., Бутко А.В., Бутко Д.А., Литвинов А.И. Алюмосиликатный флокулянт в процессах водоподготовки и водоочистки // Водоснабжение и санитарная техника, 2002, №11, С. 5-6.

27. Беляева С.Д., Гюнтер Л.И., Аграноник Р.Я. Комплексные подходы к решению проблемы обработки и размещения осадков сточных вод. // Водоснабжение и санитарная техника 2002 г. № 2.
29. Соколов В.Н. Микромир глинистых пород // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. №3. 56-64 с.
35. Антропов Л.И., Панасенко В.Ф. О механизме ингибирующего действия органических веществ в условиях сероводородной коррозии // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. - М.: ВИНТИ, 1975. - Т.4, - С. 46-112.
36. Гетманский М.Д.,Рождественский Ю.Г.,Фазлутдинов К.С. и др. Исследование локализации коррозионных повреждений внутренних поверхностей трубопроводов сточной воды.// Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности.Реф. Науч.-техн.сб. - М.: ВНИИОЭНГ,1980.- №6.- С.4.
37. Эфенди-заде С.М., Попов А.А. Эффективность применения ингибиторов коррозии на нефтяных и газовых промыслах за рубежом //Обзорная информ. Сер. Коррозия и защита от коррозии - М.: ВНИИОЭНГ. - 1987. № 11. -С.45.
34. Гутман Э.М. и др. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии // Э.М.Гутман, М.Д. Гетманский, О.В. Клапчук, Л.Е. Кригман. - М.: Недра, 1988.-200с.
38. В.Н.Долинкин, А.Н. Каленкова, А.М. Кутьин и др. Ингибиторы коррозии на основе синтетических пиридиновых оснований. // Газовая промышленность. - 1982. - №9. - С.30-32.
39. Гетманский М.Д., Худякова А.П., Ершова А.И. и др. Ингибиторы сероводородной коррозии в пластовых водах.// Защита металлов.- 1988. - 24. №2. - С.333-335.
40. Балгимбаев Н.У., Гетманский М.Д, Еникеев Э.Х., Цинман А.И. Состояние и перспективы защиты от коррозии сооружений и оборудования на месторождениях Западной Сибири и Казахстана // Обзорная информ. Сер. Коррозия и защита от коррозии. - М.: ВНИИОЭНГ. - 1987. - Вып. 12. - С.47.
41. Кендис М.Ш., Бойко В.В., Гетманский М.Д. и др.Ингибиторы сероводородной коррозии Нефтехим-1 для нефтепромысловых сред.//Сб.: Борьба с осложнениями при сборе и подготовке продукции нефтяных скважин. - Уфа, 1989. - С. 123-129.
43. Давыдов С.Н., Марин А.Р., Низамова А.Ф. Коррозионная стойкость углеродистой стали и эффективность ингибиторов коррозии в средах нефтепромыслов, содержащих повышенное количество двуокиси углерода и сероводород.// Соврем. проб.бур. и нефтепромысл. мех. - УФА. 1990.-С.76-79.
44. Алиева К.М., Фролова Л.В. Коррозия, наводороживание и защита стали ингибиторам ИФХАН ГАЗ-1 в модельных минерализованных средах, содержащих сероводород. // Изв. Ан Кирг ССР. Хим.-технол.н.-1988.-№4.- С.6-11

47. Зимин В.В., Коваленка А.И., Кузнецов В.П., Склифасовская Г.Д. Оценка коррозионного разрушения и поиск методов защиты оборудования при термических методах добычи нефти на месторождении Каражанбас.// Теория и практ. разраб. нефт. месторожд. терм. методами.- М., 1985.-С.68-72.

Список ссылок в интернете

14. Флокулянты, их типы // <https://ru-ecology.info/term/49763/>. Дата посещения: 25.04.19
18. Применение коагулянтов для очистки воды // <http://global-aqua.ru/metody-i-tehnologii/primenenie-koagulyantov-dlya-ochistki-v.html>. Дата посещения: 25.04.19
48. Общая информация об установке 800 // inside.tengizchevroil.com/shares/FE/Process_Engineering/Characteristics/U_800/NOP&Alarm_U800E. Дата посещения: 25.04.19
49. Технический регламент У-800 // inside.tengizchevroil.com/shares/FE/Process_Engineering/Norms/U_800/NOP_U800E. Дата посещения: 27.04.19
50. Информация о химических реагентах // inside.tengizchevroil.com/shares/FE/Process_Engineering/Norms/SGP/SGP_Uilities/WWTP/Final/WC_WWTP_NOP_R. Дата посещения: 27.04.19

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Женис А.Б.

Название: ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ СП ТШО

Координатор: Виктория Капралова

Коэффициент подобия 1: 20,4

Коэффициент подобия 2: 8,8

Тревога: 27

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Работа выполнена самостоятельно, к документам
прилагается

08.05.2019

Дата

Калис

Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Женис А.Б.

Название: ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ СП ТШО

Координатор: Виктория Капралова

Коэффициент подобия 1:20,4

Коэффициент подобия 2:8,8

Тревога:27

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

..... Коэффициент подобия $K_1 = 20,4 < 50\%$, коэффициент
..... подобия $K_2 = 8,8\% < 20\%$, заимствова-
..... ния являются добросовестными. Работа является
..... самостоятельной и допускается к защите
.....
..... 6.05.2019

Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

на основании замечания научного руководителя
дателя и анализа отзыва кандидата, работы
диссертации в формате

6.05.2019



Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения