

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



**Алексеева Марина Юрьевна**

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ  
НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЗА СЧЕТ ОЧИСТКИ  
ПЛАСТОВЫХ ВОД КОРОНООБРАБОТАННЫМИ  
ПОЛИСУЛЬФОНАМИДНЫМИ  
МЕМБРАНАМИ**

2.10.2. Экологическая безопасность

**диссертация**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор,  
Шайхиев Ильдар Гильманович

Казань – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Очистка водных сред, содержащих эмульгированные нефтепродукты.....	11
1.1 Мониторинг загрязнения водных объектов нефтью и нефтепродуктами в Республике Татарстан.....	11
1.2 Нефтепродукты, как источники загрязнения окружающей среды.....	12
1.3 Влияние нефти и нефтепродуктов на природную среду.....	14
1.4 Виды эмульсий и их характеристики.....	15
1.5 Основные методы очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов.....	17
1.5.1 Механическая очистка сточных вод от нефти и нефтепродуктов.....	17
1.5.2 Физико-химические методы очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов.....	20
1.5.3 Биологическая очистка сточных вод.....	23
1.6 Очистка сточных вод с помощью мембран.....	24
1.6.1 Баромембранные процессы разделения.....	25
1.6.2 Основные характеристики полимерных мембран.....	28
1.6.3 Основные требования, предъявляемые к мембранам.....	30
1.7 Основные методы модификации полимерных материалов.....	30
1.7.1 Химическая модификация полимерных мембран.....	31
1.7.2 Физическая модификация полимерных мембран .....	32
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	38
2.1 Основные характеристики применяемых реагентов.....	38
2.2. Обработка мембран в поле коронного разряда.....	42
2.3 Разделение водомасляных и водонефтяных эмульсий на лабораторной ультрафильтрационной установке мембранного разделения.....	44
2.4 Методика определения производительности и эффективности разделения эмульсий полимерными мембранами.....	45
2.5 Определение значений ХПК пермеатов и исходных эмульсии.....	45

2.6	Определение содержания нефтепродуктов.....	46
2.7	Мембранная установка обратного осмоса.....	48
2.8	Инструментальные методы анализа.....	49
2.8.1	Определение дисперсного состава эмульсии.....	49
2.8.2	Исследования поверхности мембран электронной микроскопией .....	50
2.8.3	Определение краевого угла смачивания.....	50
2.8.4	ИК-спектроскопические исследования мембран.....	52
2.8.5	Рентгеноструктурный анализ.....	53
2.9	Математическая обработка результатов исследований.....	54
2.9.1	Определение погрешности измерения объема пермеата.....	54
2.9.2	Определение погрешности измерения объема титранта (на титрование пробы).....	56
2.9.3	Определение погрешности измерения ХПК пермеата.....	58
2.9.4	Акт метрологической проработки.....	59
Глава 3. Исследования очистки эмульсий от нефти и нефтепродуктов полисульфонамидными мембранами, обработанными в поле коронного разряда.....		
3.1	Исследования мембранного разделения водомасляной эмульсии на основе индустриального масла марки «И20-А».....	61
3.2	Разделение отработанной эмульсии, образующейся в ООО «ТатНефтеСервис» с помощью коронообработанных полисульфонамидных мембран.....	70
3.3	Исследования разделения модельной водонефтяной эмульсии на основе нефти девонского отложения.....	72
3.4	Исследования мембранного разделения водонефтяной эмульсии с предварительной стадией деэмульгирования.....	78
3.4.1	Применение деэмульгатора для разрушения эмульсий.....	78
3.4.2	Применение деэмульгатора марки «РЭНТ» для очистки водонефтяной эмульсии.....	80

3.4.3 Применение деэмульгатора марки «СНПХ-4315М» для очистки водонефтяной эмульсии на основе нефти девонского отложения.....	83
3.4.4 Разделение водонефтяной эмульсии на основе нефти карбонового отложения с предварительной стадией деэмульгирования.....	85
3.5 Исследования поверхностно-структурных характеристик коронообработанных полисульфонамидных мембран.....	89
3.5.1 Электронная микроскопия.....	89
3.5.2 ИК-спектроскопия полисульфонамидных мембран.....	90
3.5.3 Определение значения краевого угла смачивания.....	93
3.5.4 Рентгеноструктурный анализ.....	94
Глава 4. Очистка пластовых вод, образующихся при добыче нефти, мембранными методами.....	97
4.1 Очистка пластовых вод, образующихся при добыче нефти Тумутукского месторождения (ООО «ТатНефтеСервис»).....	97
4.2 Расчет ожидаемого ущерба от загрязнения вод эмульгированными нефтепродуктами.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	107
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	109
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	130

## ВВЕДЕНИЕ

Вода – это самое распространенное неорганическое соединение на Земле, которая задействована в самых разных механизмах и жизненных циклах. Но запасы чистой воды, предназначенные для питья, с каждым годом убывают повсеместно. Все промышленные предприятия используют воду, в основном, для получения пара, а также для многих процессов: охлаждения, промывки, поддержания концентрации химических веществ в растворах и т.д. Одно из лидирующих мест в промышленности по потреблению воды занимают процессы добычи и переработки нефти.

**Актуальность работы.** Нефть и нефтепродукты (НП) пагубно воздействуют на все без исключения звенья биологической цепочки, изменяют химические и физические свойства почвы, атмосферы и водной среды. Особую сложность представляют водонефтяные эмульсии (ВНЭ), которые в большом количестве образуются на нефтепромысле в виде пластовых вод, а эмульгированные НП формируются в качестве отходов отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Для разделения или разложения названных эмульсий применяются различные методы: физико-химические (коагуляция, флокуляция, деэмульгирование, адсорбция, флотация), химические (окисление озоном, хлором), механические, термические, биологические. Однако, данные методы, в большинстве случаев не удовлетворяют требованиям по обеспечению степени очистки до нормативов, что в конечном итоге вызывает загрязнение водных объектов. Для решения данной проблемы, целесообразно применить мембранный метод, основанный на разделении веществ через полупроницаемую мембрану, который имеет ряд неоспоримых достоинств: барьер для загрязнений; экономию площади; высокое качество очищенной воды, минимальное количество реагентов или их отсутствие. Данное обстоятельство подтверждается справочником наилучших доступных технологий ИТС 8-2022.

Однако, при использовании мембранной очистки от загрязняющих веществ с течением времени, снижаются основные характеристики процесса из-за явления

концентрационной поляризации. С целью повышения производительности и эффективности отделения НП от водной среды, мембраны подвергают модификации, как обработкой различными химическими реагентами, так и физическим воздействием.

Анализ литературных источников показал, что улучшение эксплуатационных свойств полимерных мембран достигается обработкой коронным разрядом (КР). В этой связи, исследование очистки водных сред от нефти и НП мембранами и изучение влияния КР на технологические параметры процесса является актуальной задачей, так как позволяют обеспечить экологическую безопасность водных объектов и предотвратить попадание нефти и НП в окружающую природную среду.

**Степень разработанности:** в результате диссертационного исследования проанализированы работы, которые посвящены очистке сточных вод (СВ), в виде эмульсий мембранным методом с 2013 года. К последним относятся лабораторные и полупромышленные разработки, авторами которых являются Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Федотова А.В., Фазуллин Д.Д, N. Zhang, R.Y. Yue, E. Hassan и другие.

**Цель диссертационной работы:** повышение экологической безопасности процессов добычи нефти за счет увеличения эффективности очистки пластовых вод, с использованием полисульфонамидных мембран (ПСА), обработанных в поле КР.

На основании вышеизложенной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Определить режимы коронообработки ПСА мембран с размером пор 0,002, 0,004, 0,01, 0,02 мкм (масса отсекаемых частиц 10, 20, 50, 100 кДа, соответственно), при которых достигаются оптимальное соотношение эффективности и производительности очистки эмульсий типа «масло в воде» и «нефть в воде».

2. Провести очистку промышленных отработанных водомасляных эмульсий (ВМЭ), в виде СОЖ образующихся в результате производственной

деятельности ООО «ТатНефтеСервис» с использованием ПСА мембран, обработанных в поле КР.

3. Провести исследования влияния предварительного деэмульгирования на эффективность очистки модельных ВНЭ ПСА мембранами.

4. Определить влияние обработки КР на внутреннюю структуру и поверхность ПСА мембран.

5. Провести испытания по очистке реальных пластовых вод, содержащих нефть в виде эмульсий образующихся на предприятии ООО «ТатНефтеСервис» с использованием мембранных технологий; оценить токсичность очищенной воды.

6. Усовершенствование существующей принципиальной технологической схемы очистки пластовой воды от эмульгированных НП за счет внедрения мембранных технологий.

7. Провести расчёт ожидаемого ущерба от загрязнения вод эмульгированными НП.

**Научная новизна.** Получены новые данные обработки ПСА мембран в поле униполярного КР с варьированием параметров процесса. Определены параметры коронной обработки мембран, при которых достигается максимальная эффективность очистки модельной ВНЭ на основе индустриального масла марки «И-20А» и ВНЭ на основе нефтей карбонового и девонского отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан), способствующая к повышению экологической безопасности процессов добычи нефти.

Проведено исследование внутренней и поверхностной структуры коронообработанных ПСА мембран инструментальными методами. Показано, что обработка ПСА мембран КР способствует увеличению шероховатости, гидрофильности и уменьшению краевого угла смачивания, что способствует повышению эффективности процесса мембранной очистки.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

- Проведена очистка пластовой воды в виде ВНЭ, образующейся в результате производственной деятельности ООО «ТатНефтеСервис» методом

ультрафильтрации с последующей доочисткой методом обратного осмоса, что приводит к снижению концентрации НП с 534 мг/дм<sup>3</sup> до <0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

- Предложена усовершенствованная принципиальная технологическая схема очистки пластовой воды с помощью мембранных технологий с последующей утилизацией концентратов нефти и НП.

- Оценен ожидаемый ущерб, получаемый при отсутствии разработанного способа мембранной очистки

**Методы исследования,** представленные в настоящей работе:

- теоретические исследования;
- потенциометрический – измерение значений химического потребления кислорода (ХПК) с помощью автотитратора марки «Т70» фирмы «Mettler Toledo»;
- атомно-силовая микроскопия – с использованием зондового микроскопа марки «Multi Mode V» фирмы «VEECO»;
- ИК-спектрофотометрический метод – определение НП;
- дифрактометрия - рентгеноструктурный анализ осуществлялся на приборе марки «Rigaku Ultima IV»;
- метод сидячей капли для измерения краевого угла смачивания с помощью аппарата «Kruss DSA 20E»;
- определение размера частиц с помощью анализаторов наночастиц марок «Malvern Zetasizer Nano ZS» и «Nano Brook Omni»;
- ИК-спектроскопия с использованием ИК Фурье-спектрометра марки «ИнфраЛЮМ ФТ-08».

**Положения, выносимые на защиту.**

1. В результате коронной обработки ПСА мембран происходит увеличение эффективности очистки, как модельных водомасляных и водонефтяных эмульсий, так и реальных пластовых вод.

2. Определение изменений во внутренней и поверхностной структуре полимерных мембран, подвергнутых воздействию униполярного КР, в результате которого наблюдается повышение шероховатости и уменьшения краевого угла смачивания поверхности фильтрационных элементов.

3. Предварительная стадия деэмульгирования ВНЭ приводит к укрупнению частиц эмульсий, и как следствие, повышению селективности мембранной очистки НП от водной среды.

4. Предложена принципиальная технологическая схема очистки пластовой воды, содержащей эмульгированные НП, с использованием процессов ультрафильтрации и обратного осмоса.

**Степень достоверности результатов работы** обеспечивается в результате применения современного оборудования и средств измерений, стандартных методик согласно ГОСТ; анализа точности измерений.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач работы, аналитическом обзоре методов очистки от нефти и НП, проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов исследований, а также написании публикаций по теме диссертации, участии в работе конференций.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Результаты диссертации соответствуют паспорту научной специальности 2.10.2. Экологическая безопасность по п. 10 – Разработка и совершенствование методов, технологий и средств снижения негативного воздействия антропогенной хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих материалах и сборниках докладов конференций различного уровня: IX Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии» (Нижнекамск, 2016); Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей» (Барнаул, 2016); Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых аспирантов, студентов и школьников (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2017); Международной научно-технической конференции «Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды» (Алушта, 2018); Международной научной

конференции «Химия и инженерная экология» (Казань, 2018); Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды» (Алушта, 2019); Всероссийской конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (г. Белгород, 2019); XIII Всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности (газ, нефть, энергетика)» (г. Москва, 2019); XV Всероссийской научно-практической конференции им. А.И. Щеповских «Промышленная экология и безопасность» (Казань, 2020), Сборник трудов международной научной конференции (школа молодых ученых), посвященной 100-летию образования Татарской АССР (Казань, 2020), Сборник материалов в международной научно-практической конференции молодых ученых, (Альметьевск, 2020), IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, (Казань, 2024).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы представлены в 23 научных публикациях. Из них – 3 в международной базе цитирования «Scopus», 5 – в рецензируемых журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ и Chemical Abstracts, в т.ч. 2 статьи в журналах по специальности 2.10.2.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 4 глав, выводов и приложений, изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, 32 рисунка, список литературы содержит 179 наименований источников.

## ГЛАВА 1. ОЧИСТКА ВОДНЫХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ

### 1.1 Мониторинг загрязнения водных объектов нефтью и нефтепродуктами в Республике Татарстан

Общая площадь водной поверхности РТ составляет 4,4 тыс. км<sup>2</sup> или 6,4 % всей территории. Общее количество водных объектов, полностью или частично расположенных на территории республики, составляет 36384 единиц. При этом, наибольшая их доля (почти 40 %) приходится на водотоки – реки, ручьи и каналы – 13640 единиц.

Запасы поверхностных и подземных вод РТ, их качество являются жизне- и средообразующей составляющей, определяющей социальное, экономическое и экологическое благополучие. В связи с вышесказанным, вопросы комплексного использования, охраны и восстановления водных ресурсов РТ относятся к числу приоритетных задач.

Одной из основных причин загрязнения водных объектов РТ является неудовлетворительное состояние очистных сооружений, а также разливы нефти и НП на водную поверхность земли при авариях на трубопроводах, прорывы колонн скважин, при ремонте и проверке герметичности нагнетательных скважин и т.д.

Основными факторами, вызывающими изменение качества подземных вод на территории РТ, по результатам мониторинга подземных вод являются: техногенное воздействие, связанное с нефтедобывающей деятельностью, промышленное и коммунальное загрязнение; воздействие сельскохозяйственных и коммунальных объектов.

Основным полезным ископаемым РТ является нефть, на базе разведанных запасов которой созданы и функционируют мощные нефтедобывающие и нефтехимические комплексы, формируется современное нефтеперерабатывающее производство. Нефть добывается на территории 22 муниципальных районов РТ. В

то же время, нельзя оставлять без внимания негативные проблемы объективного ухудшения состояния окружающей природной среды (ОПС).

Анализ объемов сброса загрязненных СВ по отраслям экономики показал, что на четвертом месте добыча прочих полезных ископаемых – 5,0 млн. м<sup>3</sup> загрязненных СВ (2,5 % от общего количества загрязненных СВ).

Превышения предельно-допустимой концентрации (ПДК) по НП выявлены в 7,2 % и наибольшее их количество приходится на Новошешминский, Нурлатский и Нижнекамский муниципальные районы.

Объем годовой добычи нефти в республике в 2017–2023 гг. составлял 35,8-35,2 млн.т. В соответствии со «Стратегией развития топливно-энергетического комплекса РТ на период до 2030 года» прогнозный объем в период 2024-2030 гг. составляет 41,6-39,3 млн.т. [1, 2].

## **1.2 Нефтепродукты, как источники загрязнения окружающей среды**

Среди всех известных веществ, загрязняющих окружающую природу, нефти и НП принадлежит одно из лидирующих мест. Известно, что в мире ежегодно добывается более 4 млрд.т сырой нефти, при этом в окружающую природную среду (ОПС) попадает более 50 млн.т последней. В нашей стране потери сырой нефти составляют до 5% от ее общей добычи [3].

**Нефть** – это сложная смесь, состоящая из большого числа высокомолекулярных углеводородов (УВ) разнообразного строения (алканов, циклоалканов и аренов), распространенная в осадочной оболочке Земли и являющаяся важнейшим полезным ископаемым [4-6].

Химический состав сырой нефти из различных регионов добычи и даже из определенного пласта может сильно различаться. Сырые нефти содержат более тысячи различных химических соединений. В основном 95 % от объема добычи нефтей составляют УВ. [7].

Углерод (80-87%) и водород (10-15%) являются основными элементами нефти, сера (0-10%), азот (0-1%) и кислород (0-5%) являются важными

микроэлементами, которые представлены в виде элементарной серы, гетероциклических компонентов [8].

Понятие НП имеет два основных значения: 1 – это все товарные продукты, получаемые из нефти в результате ее переработки (моторные и энергетические топлива, нефтяные масла, бензол, ксилол, парафины, вазелин и т.д.); 2 – это товарные продукты, которые имеют специальные лицензии, в последующем подлежащих розничной торговле (бензины, дизельное топливо, керосины, некоторые виды масел и т.д.) При попадании НП в природную среду происходят различные изменения в характеристике среды обитания, изменение биоразнообразия, нарушение биохимических процессов.

К источникам нефтяного загрязнения относятся: суда различного назначения, морской транспорт и другие плавающие средства, получившие значительные повреждения; нефтеперегрузочные терминалы; магистральные нефтепроводы и береговые нефтебазы; различные промышленные предприятия, транспортные средства и т.д. [9]. Более 95 % случаев загрязнения происходит из-за неправильной эксплуатации объектов нефтедобычи и транспортировки, аварийных ситуаций, в результате которых возникают разливы нефти и нефтесодержащих вод. К ним относятся:

- пластовые воды, характеризующиеся высокой минерализацией и средним содержанием нефти около 3 г/дм<sup>3</sup>;
- законтурные воды нефтяных пластов и СВ, полученные в результате отделения пластовых вод при первичной подготовке нефти;
- подземные воды и буровые растворы, содержащие нефть;
- СВ от процессов нефтепереработки, содержащие до 10 г/дм<sup>3</sup> нефти [10, 11].

В малых концентрациях загрязнения могут повлиять на вкус и запах воды, а уже при больших концентрациях они образуют гигантские нефтяные пятна, которые являются причиной экологических катастроф [12, 13].

Накопление нефти и НП происходит на поверхности и на дне водоемов, т.к. у нефти растворимость в воде незначительна. Если нефтяная пленка имеет толщину более 0,1 мм замедляется процесс проникновения кислорода в воду и извлечения

из воды углекислого газа. В водной среде НП с течением времени постепенно разрушаются водными микроорганизмами, но этот процесс идет очень медленно [14-16].

### **1.3 Влияние нефти и нефтепродуктов на природную среду**

В настоящее время загрязнения нефтью и НП имеет широкий масштаб действия, в результате которого происходит ухудшение состояния растительного и животного миров [17].

Природную среду, в основном, загрязняет сырая нефть, топлива, битумы, сажа, масла. В основном, влияние сырой нефти на объекты ОПС характеризуется токсичностью ее компонентов.

При попадании поллютанта в почву, изменяется ее структура и функции. Главным образом, меняются физические свойства, которые отвечают за морфологические признаки: происходит нарушение воздухообмена, поступление воды и питательных веществ, необходимых для жизнедеятельности почвенных растений и животных. Такие почвы имеют низкие показатели влагоемкости, водонепроницаемости и влажности.

Одним из наиболее опасных загрязнений является загрязнение водных объектов, т.к. вода – это источник жизни для растений и среда обитания для большинства животных. Загрязнение НП влияет на водные организмы через ряд ключевых механизмов:

- непосредственное токсическое действие (интоксикация);
- нарушения обмена веществ;
- механическое воздействие нефтяной пленки;
- нарушения трофических связей;
- нарушения природного баланса в биоценозе.

Все перечисленные последствия оказывают негативное влияние на экосистему в целом.

Ниже представлена схема (рисунок 1.1), которая показывает последствия загрязнения нефтью и НП водоемов в первые часы после разлива и в дальнейшие периоды времени.

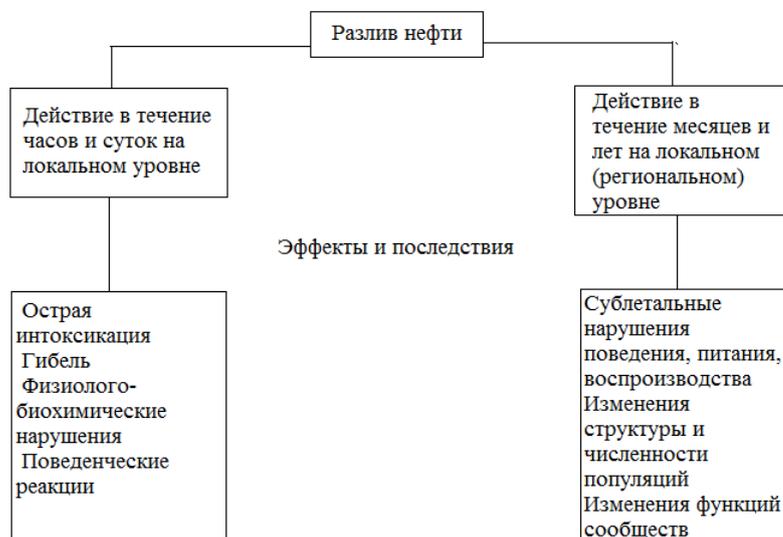


Рисунок 1.1 – Схема влияния нефтяных загрязнений водных ресурсов в течение различных периодов

В связи с всевозрастающей работой нефтяной отрасли, загрязнение нефтью и НП будет с каждым годом увеличиваться и, следовательно, будет ухудшаться экологическая ситуация во всем мире. И решение данной проблемы является актуальной задачей [18].

#### 1.4 Виды эмульсий и их характеристики

Образующиеся на предприятиях СВ имеют в своем составе загрязняющие вещества в виде сложных смесей НП переменного состава и различных физико-химических свойств. К основным свойствам, регулирующим поведение НП в воде, относятся их меньшая плотность относительно воды и предельно низкая растворимость. Последняя для легких фракций нефти в воде составляет до 20-30 мг/дм<sup>3</sup>, а для тяжелых фракций стремится к нулю. Масла, смолы, СОЖ обладают плотностью, близкой к плотности воды или несколько выше нее [19-20].

СОЖ – это многокомпонентные составы, которые применяются, в основном, для охлаждения и смазки инструментов, деталей из черного и цветного металлов и сплавов. Они обладают высокой степенью токсичности и представляют большую опасность, как для человека, так и для ОПС [21-23]. Следует отметить, что отработанные СОЖ, в состав которых входят индустриальное масло, щелочь, полигликоли и ряд других веществ, в 15-30 раз токсичнее свежих [24].

Эмульсия представляет собой термодинамически неустойчивую дисперсную систему «УВ-вода», где, по данным лазерной микроскопии, размер частиц находится в пределах от 1,6 до 280,0 мкм [25]. Концентрация водной фазы в эмульсиях находится в пределах от 4 % (об.) до 95 % (об.) [26].

По литературным данным [27], все нефтяные эмульсии делятся на три группы по расположению молекул воды и нефти (рисунок 1.2): 1) нефть в воде – гидрофильная эмульсия (прямая); 2) вода в нефти – гидрофобная эмульсия (обратная); 3) «множественная» эмульсия содержит значительное количество механических примесей.

Эмульсии также подразделяются по концентрации дисперсной фазы на 3 типа:

1. Разбавленные – до 0,1 % (об.), размер частиц в подобных эмульсиях равен  $10^{-5}$  см, что свидетельствует о том, что система относится к коллоидным растворам. Примеры разбавленной эмульсии – молоко, легкие технические эмульсии.

2. Концентрированные, до 74 % (об.). Диаметр диспергированных капель в концентрированных эмульсиях составляет более 0,1 мкм. Большинство промышленных и бытовых эмульсий относятся к этой группе.

3. Высококонцентрированные, более 74 % (об.). К эмульсиям такого вида относятся консистентные смазки [23].

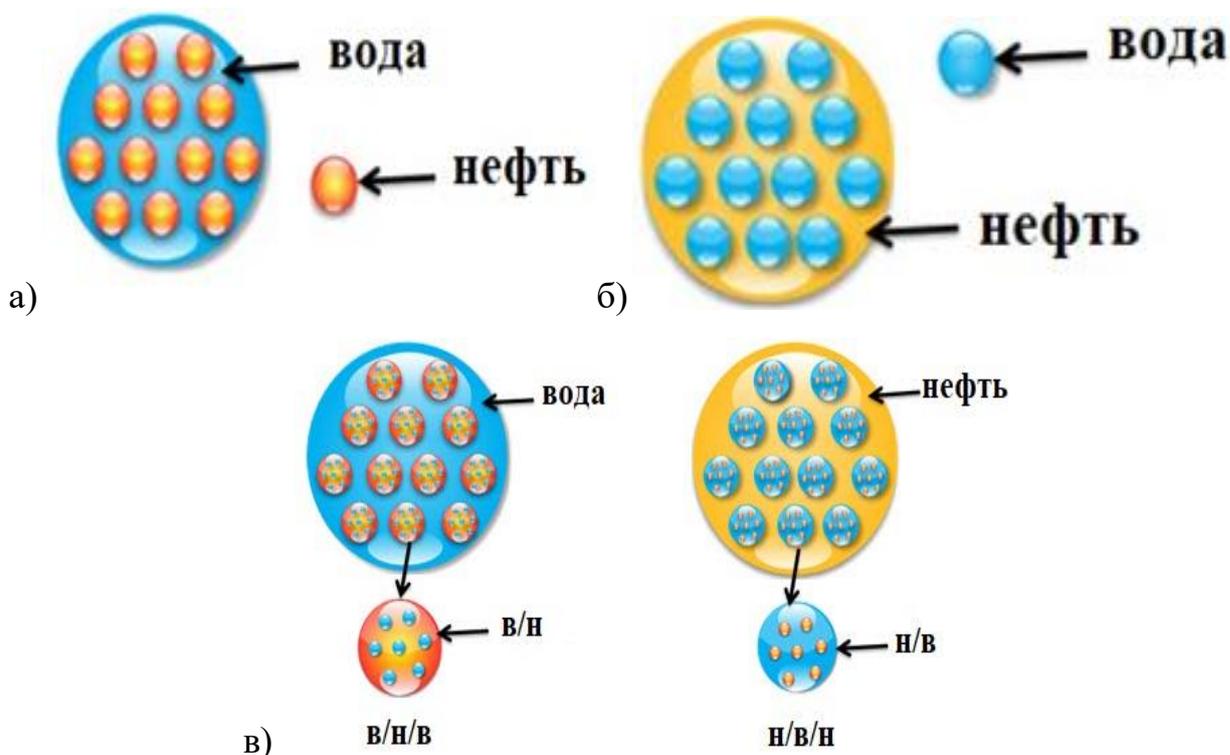


Рисунок 1.2 – Виды эмульсий: а) прямая; б) обратная; в) множественная

Возможность образования эмульсий определяется поверхностными явлениями на границах раздела фаз и зависят от наличия в системе поверхностно-активных веществ, способствующих эмульгированию [28-30].

Образовавшиеся эмульсии НП весьма устойчивы, не разрушаются в течение длительного времени при очистке производственных СВ.

Устойчивость эмульсии зависит от многих ключевых факторов: размера капель дисперсной фазы, плотности, свойств дисперсионной среды, межфазового натяжения, присутствия в воде стабилизаторов, ПАВ и др. Поверхностное натяжение жидкости оказывает существенное воздействие на устойчивость эмульсии, которое под влиянием различных эмульгаторов, ПАВ снижается [31-33].

### 1.5 Основные методы очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов

Все существующие методы очистки СВ делятся на рекуперационные и деструктивные. Рекуперационные методы направлены не только на очистку, но и на извлечение и вторичную переработку ценных веществ из СВ. Деструктивные

методы основаны на том, что все загрязняющие вещества подвергаются химическому и биологическому разложению до соединений, в виде воды, углекислого газа, азота, минеральных солей.

Очистка нефтесодержащих сточных вод (НСВ) – это процессы, которые направлены на удаление НП до требуемых нормативов, для дальнейшего сброса очищенной воды в канализацию или в водоемы.

НП в воде находятся в свободном, эмульгированном и растворённом состоянии. Очистку НСВ от нестабильных тонкоэмульгированных НП проводят с использованием процессов флотации, коалесценции, фильтрации, ультрафильтрации, адсорбции. Молекулярные растворы НП и других органических веществ очищаются химическим окислением, физическим воздействием на СВ УФ-излучения, электроимпульсными методами, кавитацией и адсорбцией. Процесс разложения органических веществ в НСВ осуществляется также биологическим воздействием комплекса микроорганизмов. Физико-химическими методами очистки из СВ удаляются тонкодисперсные, растворенные неорганические и органические вещества. К основным методам данной очистки относятся: коагуляция, флокуляция, адсорбция, экстракция, электролиз и электрокоагуляция [34, 35].

Очистка СВ, содержащих НП должна обеспечивать:

- достижение требуемых нормативов;
- экологическую безопасность;
- надежность и экономическую эффективность [36, 37].

### **1.5.1 Механическая очистка сточных вод от нефти и нефтепродуктов**

**Механическая очистка** относится к предварительной стадии очистки СВ, где удаляются нерастворенные твердые примеси без изменения их химического состава [38].

Выбор метода очистки воды, типы и размеры очистных сооружений зависят, в основном, от состава, свойств и количества промышленных стоков,

площади территории предприятия и других факторов, а также от требований к качеству очищенной воды.

Данный метод позволяет удалить до 65 % взвешенных частиц различных веществ [39]. Наиболее часто используемыми методами механической очистки от нефти и НП являются: отстаивание, центробежное удаление загрязняющих воду примесей и фильтрация. Наилучший эффект механической очистки от загрязнителей осуществляется гравитационным отстаиванием.

Наибольшее распространение из оборудования для очистки СВ получили песколовки, нефтеловушки, отстойники, а также решетки, сетки, гидроциклоны и фильтры.

**Песколовки**, в основном, применяются для предварительного удаления из СВ механических грубодисперсных примесей – песка, шлака, боя стекла и т.д., а также НП. По направлению движения воды их подразделяют на: горизонтальные, вертикальные и с вращательным движением жидкости.

Для улавливания из СВ основной массы НП используют **нефтеловушки**, эффективность очистки которых составляет до 95 %.

**Фильтры**. Известны такие фильтрующие материалы, как кварцевый песок, графит, керамзит, полимерные материалы (пенополистирол, пенополиуретан и др.), а также материалы на основе синтетических волокон и т.д. [40, 41].

При регенерации с использованием искусственных фильтрующих материалов удаляется до 95 % адсорбированных НП. Но, как правило, процесс фильтрования применяют после предварительной механической очистки.

**Достоинства**. Данный метод является простым в эксплуатации, характеризуется отсутствием применяемых реагентов [42]. **Недостатки** – низкая степень очистки от органических, минеральных и химических примесей.

### 1.5.2 Физико-химические методы очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов

К физико-химическим относятся такие методы, как коагуляция, адсорбция, флокуляция, флотация и т.д. При очистке СВ, используя данные методы, удаляются тонкодисперсные, растворенные органические и неорганические вещества [43].

**Адсорбция.** Является одним из самых известных и эффективных методов очистки СВ от тонко эмульгированных и растворенных НП и является процессом поглощения вещества из окружающей среды жидким или твёрдым адсорбентом [44, 45]. Существуют два вида адсорбции: физическая, процесс концентрирования молекул на поверхности твердого тела за счет межмолекулярных сил, без образования химических связей; химическая, процесс образования прочных химических связей, на границе раздела фаз. В качестве последних применяют различные материалы: золу, торф, силикагели, алюмогели, активные глины, материалы на основе интеркалированного терморасширенного графита и его модификаций, адсорбенты на основе карбонизированной рисовой лузги, на основе отходов сельскохозяйственного и промышленного производства [46], отходов деревопереработки [47], листовой опад [48]. Эффективными адсорбентами являются также и АУ различных марок.

**Главным достоинством** данного метода является возможность многократной регенерации адсорбента в циклах «сорбция-десорбция», что существенно снижает эксплуатационные затраты и повышает экономическую эффективность очистки [49]. **Недостатки** – это высокая цена промышленных АУ.

**Коагуляция** – это процесс объединения мелких коллоидных частиц и образования крупнодисперсных хлопьев, которые выпадают в осадок и удаляются из воды осаждением. К основным факторам, влияющим на эффективность коагуляционной очистки, относятся концентрация и размеры частиц НП, значения электрокинетического потенциала частиц, наличия в СВ электролитов, коагуляционной активности реагента. Для очистки СВ применяются, в основном, различные минеральные коагулянты: соли алюминия, железа, известковый шлам и

др. Коагулянты образуют в воде хлопья гидроксидов металлов, обладающих высокой адсорбционной способностью по отношению к эмульгированным НП и другим дисперсным частицам. В результате применения коагулянтов значительно увеличивается степень минерализации воды.

Для осуществления процесса коагуляции необходимо учитывать вид коагулянта, расход, состав, степень очистки, которые определяются экспериментальным путем. В данном процессе образующиеся осадки хлопьев имеют высокую влажность – до 99 %, объем осадка достигает 20-30 % от объема обрабатываемых СВ [50].

Основные причины, которые не позволяют применять коагуляцию как метод самостоятельной очистки от НП: высокий расход коагулянтов, большой объем получающегося осадка, сложность обезвоживания и последующей утилизации, увеличение степени минерализации обрабатываемых СВ [51].

Из всего количества эксплуатационных затрат на долю реагентов приходится до 30-70 %, поэтому данный метод применяют при наличии дешёвых коагулянтов и небольших расходах СВ [52].

**Ключевыми преимуществами** предложенного метода являются простота исполнения, низкая себестоимость [53].

**Недостатками** метода является большой объем коагулянтов и получающегося осадка, сложность его обработки и хранения.

Использование флотационных и электрофлотационных методов позволяет снизить концентрацию НП в техногенных водах до 20 мг/дм<sup>3</sup> [54].

**Флотация** – метод, основанный на прилипанию взвешенных примесей к пузырькам газа и последующем всплывании их на поверхность. Эффективность флотационной очистки зависит от геометрических параметров и физико-химических показателей пузырька, частицы и среды, а также от гидродинамических параметров процесса. Также образование комплекса «частица-пузырьки газа» зависит от избыточного давления газа в СВ, интенсивности столкновения друг с другом, химического взаимодействия содержащихся в СВ веществ и т.п. В зависимости от способа генерации пузырьков, различают

вакуумную, напорную, импеллерную и флотацию с подачей воздуха через пористые материалы.

Эффективность удаления НП увеличивается за счет применения деэмульгаторов, которые увеличивают размеры частичек масла [55].

**К достоинствам** рассматриваемого метода относятся непрерывность и производительность процесса, а также высокая степень очистки. **Недостатки** метода – неполное удаление загрязнителей, дополнительные затраты на введение реагентов, улучшающие качество пены.

**Химическое окисление** применяют только тогда, когда удаление загрязнений УВ из СВ возможно только в результате химической реакции между этим загрязнением и вводимым реагентом. В практике обезвреживания СВ в качестве окислителей используются, в основном, озон и кислород воздуха. При очистке СВ от растворенных и высокоэмульгированных НП коллоидной степени дисперсности, используется озон, который имеет высокую окислительную способность и при нормальной температуре разрушает НП и другие органические вещества, растворённые в воде [56].

**Достоинством** этого метода является обеспечение санитарных норм очищаемых стоков. **К недостаткам** метода можно отнести расход электроэнергии и токсичность озона.

**Электрохимические методы очистки.** Электрохимическая очистка загрязнённых СВ основана на использовании электрической энергии при проведении электролиза водных растворов электролитов, которая позволяет очистить СВ от загрязняющих веществ различного состава.

К этим методам относятся электрохимическая коагуляция, флотация и деструктивное окисление, которые широко применяются в нефтеперерабатывающих, пищевых и др. производствах.

**Электрохимическая коагуляция** – этот метод очистки воды, при котором направленный электрический ток, пропускаемый через СВ, генерирует коагулянты гидроксидов металлов (алюминия, железа) непосредственно в растворе. Эти коагулянты эффективно удаляют коллоидные и мелкодисперсные примеси.

**Электрохимическая флотация.** Сущность метода заключается в образовании при электролизе СВ высокодисперсных пузырьков газа, которые поднимаясь вверх захватывают диспергированные и жидкие частицы, образуя на поверхности воды пену. Преимуществом электрофлотации от напорной флотации является простота процесса газонасыщения и возможность частых перерывов в этом процессе [57].

**Достоинства:** высокая скорость процесса и эффективность очистки, возможность извлечения частиц дисперсной фазы различных размеров.

**Недостатки** – высокие энергетические затраты.

Данный метод позволяет извлекать из СВ нерастворимые НП, смазочные масла, трудно растворимые соединения тяжелых и цветных металлов. Суть флотационного метода основана на избирательном прилипанию частиц примесей к пузырькам воздуха или газа и дальнейшем всплывании их в виде пенного слоя [58-60].

**Достоинства:** возможность селективно разделять несколько видов примесей, широкая область применения, экономическая эффективность, вторичное использование извлекаемых веществ, высокая степень очистки [61]. **Недостатки** – большие расходы на электроэнергию и материалы для электрода.

### 1.5.3 Биологическая очистка сточных вод

Один из способов удаления УВ из СВ – это применение микроорганизмов, способных использовать нефть и НП в качестве источника углерода и энергии. Анализ известных данных показывает, что среди методов биологической очистки загрязненных нефтью вод, предпочтение отдается микробным ассоциациям (биоценозам), либо специализированным, адаптированным к определенному составу химических загрязнений культурам микроорганизмов.

В основе биологических методов очистки лежит использование микроорганизмов, которые питаются УВ и способны разлагать различные компоненты нефти. Для расширения спектра окисляемых в процессах

биоремедиации нефтяных УВ, все чаще применяют природные или искусственные ассоциации, в которых микроорганизмы-деструкторы отличаются по спектру потребляемых субстратов [43].

К одним из таких микроорганизмов относятся актинобактерии – углеводородокисляющие микроорганизмы, используемые для очистки НСВ [62-65]. Также в работах, посвященных биологическому окислению нефти и НП, представлены микроорганизмы, принадлежащие к родам *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Corunebacterium*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Acinobacter* [66-68] и др., на основе которых созданы консорциумы высокоактивных углеводородокисляющих микроорганизмов, участвующих в окислении различных фракций нефти [69].

К **достоинствам** биологических методов относят высокую эффективность процесса, экономичность, экологическую безопасность и отсутствие вторичных загрязнений. **Недостаток** заключается в необходимости удаления излишней биомассы, сложности поддержания популяции бактерий и сохранения их активности, а также долгом времени разложения УВ нефти микроорганизмами.

## 1.6 Очистка сточных вод с помощью мембран

Мембранные технологии в настоящее время широко применяются во многих секторах обрабатывающей промышленности, включая разделение и обогащение газа, опреснение воды, производство сверхчистой воды, производство напитков.

Используемые мембраны могут быть, либо полимерными, такими как ацетат целлюлозы, ПСА или полиэфирсульфон, или неорганическими, такими как оксид алюминия, стекло и т.д. [70-74].

Фильтрацию применяют для удаления из воды дисперсных и крупных коллоидных примесей, а мембранные технологии – для извлечения мелких коллоидных частиц, а также растворенных соединений, при этом применяемые мембраны должны иметь поры малого размера [75, 76].

Одним из путей увеличения эффективности работы мембранных технологий является модернизация методов использования мембран при очистке СВ. Реализации этой идеи способствует разработка новых функциональных свойств мембран, которая, в основном, идет в двух направлениях:

- 1) разработка и использование совершенно новых полимерных материалов
- 2) изменение их свойств, т.е. модификация мембран. Последний способ является наиболее перспективным, т.к. он не требует дополнительных затрат на освоение производства новых полимеров и мембран.

### 1.6.1 Баромембранные процессы разделения

В данных процессах перенос вещества осуществляется за счет создаваемого перепада давления на мембране [77]. Баромембранные процессы (обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация) применяются для разделения растворов и коллоидных систем, которые обусловлены градиентом давления по толщине полимерных мембран [78].

Классификация мембранных процессов по удаляемым примесям и разности давлений представлена на рисунке 1.3 [79, 80].

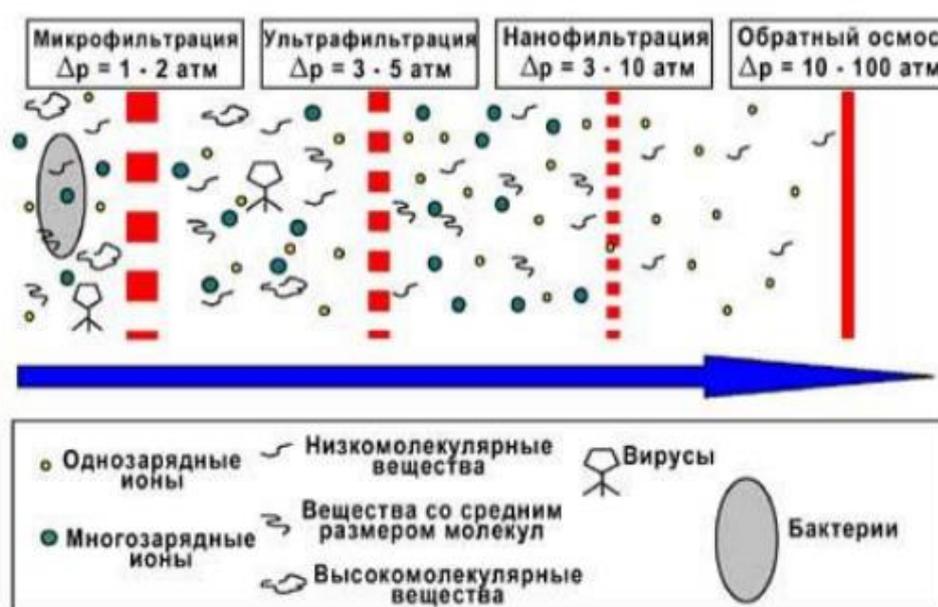


Рисунок 1.3 – Классификация мембранных процессов по удаляемым примесям

**Микрофльтрация** – это мембранный процесс разделения, предназначенный для удаления из фильтруемой среды крупных коллоидных и взвешенных частиц с типичным размером удерживаемых частиц 0,02-25 мкм. Данный процесс в основном используют тогда, когда перепады давления на фильтрующем элементе незначительны во избежание каких-либо деформаций, приложении на них нагрузки извне.

Технологический процесс микрофльтрации включает 2 стадии:

- предварительная фльтрация, это грубая или тонкая очистка на фльтрах глубинного или поверхностного типа, которая может быть одно- или многостадийной;
- микрофльтрация, тонкое разделение на полунепроницаемых мембранах или мембранных элементах [81, 82].

**Достоинства:** высокая производительность, удаление органических загрязнений, удаление взвесей, умягчение воды, долговечность.

**Ультрафльтрация** – мембранный процесс, занимающий по своим селективным характеристикам промежуточное положение между нанофльтрацией и микрофльтрацией [83].

Обычно, в промышленных установках ультрафльтрации используются мембраны с размером пор около 0,02 мкм. Установки для данного метода очищают воду от частиц, бактерий и вирусов, превышающих размеры пор мембраны.

Метод ультрафльтрации позволяет отделять частицы с размером пор  $5 \cdot 10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$  см. Для проведения данного процесса необходимо наличие избыточного давления [84].

**Достоинства:** высокая эффективность, компактность установок, широкая область применения.

**Нанофльтрация** – управляемый давлением процесс, который характеризуется размером пор мембран, соответствующим молекулярной массе. Данный метод используется, в основном, для отделения низкомолекулярных органических соединений и многовалентных солей из воды. Данный процесс осуществляется в промежутке между ультрафльтрацией и обратным осмосом, при

этом задерживаются органические соли с большей молекулярной массой. Особенностью данного метода является наличие на поверхности наночистратических мембран заряда, который отталкивает заряженные ионы. В конечном итоге, наночистрация – это баромембранный процесс, в котором разделение компонентов происходит за счет комбинации механизма ситового отсева и электростатического отталкивания [85].

**Достоинства:** высокая экономичность концентрирования и эффект частичной деминерализации при обработке.

**Обратный осмос** – это метод мембранного разделения, при котором водный раствор под давлением выше осмотического проходит через полунепроницаемую мембрану. Основой данного процесса является явление осмоса, который заключается в самопроизвольном переходе растворителя через полунепроницаемую перегородку в раствор [86].

**Достоинства:** комплексность очистки воды от всех видов загрязнений, включая любые органические соединения, низкая себестоимость при обработке воды с высоким содержанием солей, компактность оборудования и простота обслуживания [87].

К **недостаткам** баромембранных процессов можно отнести образование осадка или геля на поверхности мембраны, формирование диффузионного пограничного слоя.

Таким образом, в широком смысле, обратный осмос, по сути, считается технологией обезвоживания, в то время как ультрачистрация может рассматриваться как метод одновременной очистки, концентрирования и фракционирования макромолекул или тонких коллоидных суспензий. Микрочистрация используется, главным образом, как метод осветления, отделяющий взвешенные частицы от растворенных веществ. Наночистрация является относительно новым процессом, который заключается во взаимодействии ионов растворенных веществ с заряженной поверхностью мембраны с образованием двойного электрического слоя [88].

### 1.6.2 Основные характеристики полимерных мембран

Наиболее важной характеристикой фильтрующего элемента является материал, из которого он изготовлен. Именно выбор материала определяет способ производства мембраны, ее структуру, свойства, область применения и конструкцию фильтровального аппарата. Для получения мембран применяются следующие неорганические и органические материалы: металлы, керамика, металлокерамика, стеклопласты, графитопласты, ацетат целлюлозы, ароматические полиамиды, ПСА, полиэтиленфторопласты и др. [89].

Основные требования, предъявляемые к полимерам для производства мембран:

- полимер должен иметь подходящие свойства для целевого применения;
- полимер должен быть совместим с выбранной технологией образования мембран, доступен в воспроизводимых партиях с контролем качества и достаточно дешевым, чтобы соответствовать критериям стоимости для данной мембранной продукции;
- полимер является хорошим мембранообразователем. Этот довольно простой критерий на самом деле очень важен в практике разработки коммерческих мембран. Если мембрана разработана из нового полимера, она должна соответствовать сравнительному продукту, изготовленному из установленного полимера [90].

Свойства поверхности, такие как смачиваемость и заряд, а также шероховатость, в значительной степени определяют характеристики мембраны, в том числе проницаемость для воды и свойство против обрастания. В частности, гидрофильные поверхности демонстрируют лучшую смачиваемость и устойчивость к мембранному загрязнению, чем гидрофобные, что приводит к увеличению проницаемости для воды.

В основном, под свойствами мембран понимают устойчивость к внешним признакам, это смачиваемость, заряд, шероховатость и загрязнение. С другой стороны, понятие «поверхность» должно включать все стенки пор,

контактирующие с жидкостью во время процесса фильтрации для пористых мембран, т.к. данное обстоятельство повлияет на «внутренние» характеристики, например, на проницаемость и адсорбцию загрязняющих веществ в мембране [91].

Пористые мембраны представляют собой класс наноматериалов, обладающей особой значимостью. Основные причины заключаются в том, что:

- мембраны являются типичными наноструктурами, представляют собой матричный полимерный или неорганический каркас, пронизанный системой трехмерно связанных или отдельных нанопор. Селективный слой современных высокопроизводительных мембран, в основном, содержит функциональные нанопоры, которые представляют собой нанослой толщиной до 100 нм;

- с использованием мембран методами матричного или шаблонного синтеза могут быть сформированы вторичные структуры, придающие новые свойства;

- модификация пор «smart» полимерами является основой для создания наноустройств сенсорного типа и др. [92].

В основном мембраны классифицируют по пяти классификационным признакам:

- 1) по природе материала, из которого изготовлена мембрана: полимерные или неорганические;

- 2) по пористости структуры: непористые (диффузные) и пористые;

- 3) по геометрической форме: мембраны в виде пленок, пластин, трубок, полостных волокон;

- 4) по функциональным признакам: диализные, электродиализные (ионообменные), микрофильтровальные, нанофильтровальные, ультрафильтровальные, обратноосмотические, первапорационные, газоразделительные, мембраны с дополнительными функциями;

- 5) по способу получения и состояния: сухие, мокрые (отекающие в растворителе), полимерные, трековые, жидкие (без подкладки и на подкладке), динамические, мембраны с жесткой структурой [93].

### **1.6.3 Основные требования, предъявляемые к мембранам**

Экономичность и эффективность процесса мембранного разделения зависит, в основном, от качества применяемых мембран, которое определяет затраты энергии на разделение, продолжительность их жизненного цикла, степень очистки и концентрирования.

К полупроницаемым мембранам предъявляются следующие требования:

- высокая селективность и производительность;
- минимальное гидравлическое и диффузионное сопротивление;
- долговременная стабильность характеристик;
- стойкость к среде, реагентам;
- механическая прочность;
- низкая стоимость производства и эксплуатации.

В ряде случаев предусматриваются и специфические требования, характерные для конкретного производства [94-98].

Создание промышленной мембраны, которая будет отвечать всем вышеперечисленным требованиям, является практически нереальным и поэтому выбор типа мембран должен быть компромиссным. Все условия должны быть отобраны в зависимости от свойств используемой мембраны [99, 100].

## **1.7 Основные методы модификации полимерных материалов**

Чтобы улучшить эффективность разделения и свойства полимерных мембран, применяются различные методы, такие как смешивание, введение неорганических наполнителей, модификация поверхности и сополимеризация. Среди всех этих способов, модификация поверхности имеет ряд преимуществ, такие как улучшение характеристик поверхности, включая смачиваемость и полярность, без значительных изменений объемных свойств мембраны. Как известно [101-104], способы обработки полимеров по способам воздействия разделяют на химические и физические [105].

В настоящее время известны разные способы модификации полимеров, покрытий и полимерных мембран, такие как: с использованием химических реагентов; радиацией высоких энергий; плазмой; тепловым воздействием; лазерами и коронным разрядом, которые позволяют существенно улучшить эксплуатационные свойства.

Последние обычно используются для обработки поверхности материала с целью улучшения гидрофильности, смачиваемости, стойкости к загрязнению и эффективности разделения мембраной [106, 107].

### **1.7.1 Химическая модификация полимерных мембран**

Химическую модификацию определяют как направленное изменение свойств полимеров введением в них небольшого количества фрагментов иной природы. Таким образом, реакции полимера с различными низкомолекулярными или высокомолекулярными модифицирующими агентами позволяют создавать на основе существующих природных и синтетических высокомолекулярных соединений материалы с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств [108].

Различают традиционные методы модификации, где происходит взаимодействие поверхности фильтрующего элемента с растворами (например, щелочей, сильными окислителями и др.) и интенсивные методы, где изменения свойств поверхности материала достигается химическим превращением под внешним воздействием. В частности, при очистке от нефти, масел, гидрофобность мембране придают обработкой их ароматическими соединениями (бензолом, толуолом, нитробензолом) [109].

Химическая модификация может осуществляться следующим образом:

1. реакции полимера с низкомолекулярным соединением (модификатором), не способным к полимеризации или поликонденсации в выбранных условиях. К ним относятся процессы, не сопровождающиеся

изменением длины цепи, сшивание макромолекул низкомолекулярными соединениями;

2. реакции полимера с мономером, при которых генерируются растущие цепи, взаимодействующие с полимером с образованием разветвленных или пространственных структур;

3. реакции полимера с высокомолекулярным модификатором [110-112].

**Достоинства:** возможность многократного повторения модификации.

**Недостатки:** высокая стоимость применяемых реагентов.

### 1.7.2 Физическая модификация полимерных мембран

**Структурная (физическая) модификация** – это изменение структуры и свойств мембран, за счет физического воздействия, без химических превращений. В отличие от химической модификации, в данном методе изменятся морфология полимерной мембраны, а не химические свойства [113].

К самым распространённым способам модификации полимерных мембран относят обработку последних плазмой и коронным разрядом [114-124].

**Плазма** – это частично ионизированный газ, в котором концентрация заряженных частиц (электронов, положительных и отрицательных ионов), достаточная для обеспечения квазинейтральности, поддерживается за счет ионизации атомов или молекул плазмообразующего газа ударами электронов, ускоряемых во внешнем электрическом поле [125].

Активные компоненты, образующиеся в плазме, могут активировать верхние молекулярные слои поверхности мембраны для повышения гидрофильности, не влияя на объем полимера. Варьируя параметры плазменной обработки, можно получить поверхности с различными свойствами. Возможные газы включают Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He, Ne, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, в дополнение к H<sub>2</sub>O. Поверхность полимера бомбардируется ионизированными компонентами плазмы с образованием радикальных центров. Связи, которые могут быть атакованы радикалами: C-C, C-H и C-S связи, за исключением ароматических связей C-H и

C-C. Этот процесс похож на фотодеградацию. Генерируемые радикалы могут впоследствии реагировать с молекулами газа (в зависимости от вида плазмы). Остальные радикальные участки связываются с кислородом или азотом после контакта с воздухом. Плазменная модификация полимерных поверхностей в среде  $\text{CO}_2$  вызывает их окисление, в результате формируются полярные функциональные группы.

**Достоинства** метода – эффективность и стабильность в модификации поверхностных свойств материала [126]. **Недостатком** модификации плазмой является временная зависимость индуцированных изменений. Миграция цепи на поверхности мембраны может привести к постепенной потере поверхностных свойств, называемых старением или гидрофобным восстановлением [127].

**Обработка коронным разрядом. Коронный разряд** – характерная форма самостоятельного газового разряда, возникающего при давлениях порядка атмосферного и выше в резко неоднородных полях, сопровождающегося видимым свечением – «короной» [128]. Коронная обработка полимерных пленочных поверхностей хорошо известна. КР, относится к электрическим процессам, которые происходят при атмосферном давлении. Целью коронной обработки полимерного материала является изменение свойств поверхности полимера, которая заключается в улучшении смачиваемости последнего. Воздушная коронная обработка обычно происходит в присутствии таких газов, как азот и кислород при атмосферном давлении. Процессы коронной обработки, как правило, быстрее, дешевле и более восприимчивы к применению в линейных промышленных производствах [129].

Непременным условием возникновения КР является резкая неоднородность поля. Около одного или обоих электродов, поле должно быть значительно сильнее, чем в остальной части промежутка между электродами [130].

КР всегда исследовался с трех разных точек зрения: во-первых, как физическое явление, во-вторых, как нежелательный эффект в высоковольтном

оборудовании, в-третьих, как явление, используемое в ряде технологических процессов.

В настоящее время наиболее интенсивно развивается применение КР в технике. Уже традиционным стало его применение в газоочистке, сепарации, электроокраске, нанесении покрытий, модифицировании свойств поверхности и многих других направлениях [131].

В качестве носителей зарядов в КР являются ионы и электроны. В зависимости от формы электродов формируется электрическое поле в разрядном промежутке. При этом различают положительную и отрицательную корону. Если коронирующий электрод положительный, то считают, что КР положительный, если на коронирующем электроде знак отрицательный, то корона является отрицательной. При этом форма, а точнее размер КР резко отличаются друг от друга при одних и тех же параметрах процесса [132].

Поляризация на поверхности, достигается путем обработки мембран КР или другими методами, что в конечном результате, повышает смачиваемость и улучшает адгезию даже если поверхность обладает хорошей смачиваемостью.

Эффективность обработки КР, в значительной степени зависит от атмосферы, в которой она происходит. Если содержание диоксида углерода в атмосфере более 5 %, то эффективность обработки значительно выше, чем в обычной. Например, обработка в поле КР полипропиленовой пленки в этой атмосфере способствует повышению адгезии к полиуретановому клею более чем в 100 раз [133]. В атмосфере определенного состава активация пленки производится на специализированных установках, которые имеют несколько камер, и в каждой из которых возможно подавать газовую смесь определенного состава.

Обработке в КР можно подвергать не только полимер, но и наполнитель. Например, в результате модифицирования синтетических и углеродных волокон улучшается их смачивание эпоксидным олигомером, а также повышается прочность, ударная вязкость и водостойкость соответствующих композитов [134].

Повышение адгезионной способности полимеров при обработке КР может быть обусловлено не только генерированием гидроксильных групп и двойных связей, но и изменением морфологии поверхности. Адгезионная способность полимеров изменяется при постоянной концентрации активных функциональных групп на их поверхности не противоречит теоретическим представлениям об адгезии в силу необходимости учета не только химической природы макромолекул, но и их подвижности – фактора молекулярно-кинетической природы. Важно отметить, что изменения в строении полимера не выявлены (происходит накопление некоторого количества двойных связей и кислородсодержащих групп), а ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о повышении подвижности макромолекул в переходных слоях субстрата.

Указывается, что результатом воздействия на полимеры КР является образование кислородсодержащих функциональных группировок [135].

**Преимуществами** модификации поверхности мембраны КР является регулируемость, небольшие затраты, высокая скорость процесса, простота аппаратного оформления, низкая стоимость оборудования.

Основным **недостатком** данного метода является образование озона в процессе коронной обработки. С одной стороны, озон отнесен к первому, самому высокому классу опасности вредных веществ, с другой – озон участвует в активации поверхности, способствуя образованию кислородсодержащих полярных групп [136]. Эти функциональные группы являются продуктом реакции кислорода воздуха (и образовавшегося озона) с УВ радикалами, возникающими при ионной обработке [137-139].

Таким образом, на основании приведенных литературных данных сделаны следующие **выводы**:

1. проведен анализ литературных источников, в котором приведены сведения об источниках образования НП и характеристики эмульсий, а также рассмотрены способы очистки СВ от НП, в результате чего из всех приведенных методов наиболее приоритетными являются мембранные методы;

2. представлены способы модификации полимерных материалов, которые позволяют улучшить их свойства;

3. выявлено, что наиболее перспективным методом модификации полимерных мембран с целью интенсификации разделения СВ от нефти и НП является КР.

На основании вышеизложенного определена **цель диссертационного исследования**: повышение экологической безопасности процессов добычи нефти за счет увеличения эффективности очистки пластовых вод, с использованием полисульфонамидных мембран (ПСА), обработанных в поле КР.

На основании вышеизложенной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Определить режимы коронообработки ПСА мембран с размером пор 0,002, 0,004, 0,01, 0,02 мкм (масса отсекаемых частиц 10, 20, 50, 100 кДа, соответственно), при которых достигаются оптимальное соотношение эффективности и производительности очистки эмульсий типа «масло в воде» и «нефть в воде».

2. Провести очистку промышленных отработанных ВМЭ, в виде СОЖ образующихся в результате производственной деятельности ООО «ТатНефтеСервис» с использованием ПСА мембран, обработанных в поле КР.

3. Провести исследования влияния предварительного деэмульгирования на эффективность очистки модельных ВНЭ ПСА мембранами.

4. Определить влияние обработки КР на внутреннюю структуру и поверхность ПСА мембран.

5. Провести испытания по очистке реальных пластовых вод, содержащих нефть в виде эмульсий образующихся на предприятии ООО «ТатНефтеСервис» с использованием мембранных технологий; оценить токсичность очищенной воды.

6. Усовершенствование существующей принципиальной технологической схемы очистки пластовой воды от эмульгированных НП за счет внедрения мембранных технологий.

7. Провести расчёт ожидаемого ущерба от загрязнения вод от эмульгированными НП.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей главе представлены основные методики и средства исследования по очистке водомасляной (ВМЭ) и водонефтяной эмульсий (ВНЭ) ПСА мембранами, обработанными в поле униполярного КР. Приведен количественный и качественный состав модельных эмульсий, даны основные свойства индустриального масла, нефти, мембран, деэмульгаторов, а также подробно описаны принципы работ ультрафильтрационной установки мембранного разделения и коронатора. Также представлены инструментальные методы анализа нативных и обработанных мембран, результаты измерений математической обработки.

### 2.1. Основные характеристики применяемых реагентов

В качестве разделяемой среды в данной работе использовались:

- 3 % модельная ВМЭ на основе индустриального масла марки «И-20А», используемого в качестве дисперсной фазы, дистиллированной воды, используемой в качестве дисперсионной среды, и ПАВ марки «Косинтол-242», используемого в качестве стабилизатора;

- 1 % модельные ВНЭ на основе нефтей карбонового и девонского отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан), смешанная с водой и ПАВ марки «Косинтол-242» в количестве 10, 989 и 1 см<sup>3</sup>, соответственно;

- 1 % модельные ВНЭ на основе нефти карбонового и девонского отложения с добавлением деэмульгаторов марок «СНПХ-4315м» и «РЭНТ» с концентрацией 1 % и дозировкой 10 см<sup>3</sup> на 100 см<sup>3</sup> эмульсии.

**Индустриальное масло марки «И-20А»** представляет собой высокоочищенное минеральное масло с антиокислительной и противоизносной присадкой, которое предназначено для смазки узлов трения, гидравлических систем промышленного оборудования.

Технические характеристики рассматриваемого масла представлены в таблице 2.1[140].

Таблица 2.1 – Технические характеристики индустриального масла марки «И-20А»

Показатель	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , не более	890
Зольность, %, не более	0,005
Кинематическая вязкость, при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	29-35
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,03
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	200 (180)
Температура застывания, °С, не выше	-15
Цвет на колориметре ЦНТ, единицы ЦНТ, не более	2,0 (3,0)
Содержание механических примесей	Отсутствие
Содержание растворителей в маслах селективной очистки	Отсутствие
Массовая доля серы, %	1,0
Содержания воды	Следы
Стабильность против окисления: · приращение кислотного числа, мг КОН/г, не более · приращение смол, %, не более	0,3 2,0 (3,0)

**ПАВ марки «Косинтол 242»** - это специализированное промышленное ПАВ на основе смесей полиоксиэтилированных эфиров высших жирных спиртов. Широко применяется в нефтегазовой промышленности, также в производстве синтетических моющих средств и других товаров бытовой химии. В таблице 2.2 представлены основные физико-химические показатели ПАВ [141].

**Деэмульгатор марки «СНПХ-4315М»** применяется в установках подготовки нефти, нефтесборных пунктах, нефтеперерабатывающих заводах на этапе первичной подготовки сырья. Данный реагент используют для разрушения стабильных и устойчивых ВНЭ в следующих технологических процессах: для обезвоживания и обессоливания мазутов, очистке, подготовке, переработке и утилизации промышленных стоков, а также льяльных вод. Деэмульгатор марки «СНПХ-4315М» характеризуется следующими свойствами: обладает антикоррозионными свойствами по отношению к стальным, медным

поверхностям, не имеет в составе хлорорганических соединений, производится трех видов: L, D, K (в концентрированном виде) [142]. Стоимость на рынке 1 т данного реагента составляет 79750 руб.

Таблица 2.2 – Физико-химические показатели ПАВ марки «Косинтол-242»

Физико-химические показатели	
Наименование показателя	Норма
Внешний вид при 45±5 °С	Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость
Плотность при 70 °С, г/см <sup>3</sup> , в пределах	0,863-0,872
Цветность по йодной шкале, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	1
Показатель активности водородных ионов (рН) водного раствора косинтола с массовой долей основного вещества 1 %, в пределах	7-11
Массовая доля полиэтиленгликолей, %, не более	0,5
Массовая доля, %, не более	0,2
Гидроксильное число, мг КОН/г, в пределах	196-209

**Деэмульгатор марки «РЭНТ»** является достаточно эффективным деэмульгатором для разрушения эмульсий высоковязких нефтей, в том числе содержащих механические примеси [143-146]. Одним из недостатков деэмульгатора марки «РЭНТ» является низкая его эффективность в отношении разрушения устойчивых ВНЭ при удалении мельчайших дисперсных частиц, стабилизированных мелкодисперсными механическими примесями и повышенным содержанием неорганических веществ и соединений (песок, глина, сульфид железа, карбонаты и т.п.), нерастворимых в воде [147]. Стоимость на рынке 1 т данного реагента составляет в пределах 80-100 тыс. руб.

В таблице 2.3 представлены основные качественные показатели нефти девонского и карбонового отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан).

**Свойства ПСА мембран.** Данные мембраны отличаются наибольшей устойчивостью к агрессивным средам. Для таких мембран характерна адсорбция белковых веществ на поверхности в процессе ультрафильтрации, приводящая к потерям целевых компонентов и загрязнению мембран [148].

Таблица 2.3 – Основные качественные показатели нефти девонского и карбонового отложений

№	Наименование показателя	Значения	
		Нефть девонского отложения	Нефть карбонового отложения
1	Плотность нефти при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	869	882
2	Массовая доля воды, %	0,03	0,09
3	Массовая доля механических примесей, %	0,05	0,009
4	Массовая доля серы, %	1,79	3,49
5	Массовая доля асфальтенов, %	3,98	4,89
6	Массовая доля парафинов, %	4,66	2,59
7	Массовая доля силикатных смол, %	18,05	20,41
8	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	18,20	19,00

ПСА мембраны представляют собой пористые полимерные пленки на основе ароматического ПСА, химическая формула которой представлена на рисунке 2.1 [149].

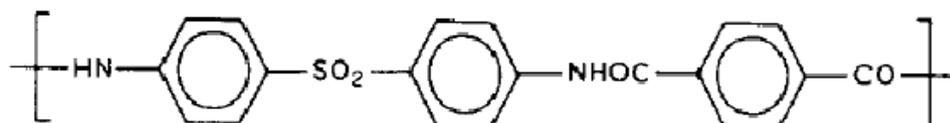


Рисунок 2.1 – Химическая формула ПСА

Область применения рассматриваемых мембран: для концентрирования и очистки ферментных растворов, молочного сырья, биологически активных веществ (вирусов, препаратов крови и т.п.) в зависимости от размера пор; для комплектации специальных установок ультраfiltrации.

Эксплуатационные характеристики: рабочий диапазон pH – от 2 до 12; максимальная температура по воде 100 °С [150]. В таблице 2.4. представлены рабочие характеристики ПСА мембраны.

Таблица 2.4– Рабочие характеристики ПСА мембраны

Тип мембраны	ПСА			
	Размер пор мембраны, мкм/кДа	0,002/10	0,004/20	0,01/50
Минимальная производительность по дистиллированной воде, $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$	30	60	72	840

## 2.2 Обработка мембран в поле коронного разряда

**Коронатор** - это устройство для обработки полимерных материалов с помощью КР, схема которой представлены на рисунке 2.2.

В коронирующей ячейке находились образцы с верхним коронирующим электродом, которая состоит из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади  $49 \text{ см}^2$  в виде квадрата. Расстояние между образцом 4 и электродами 2 составляет 5 мм.

Коронная обработка полимерных мембран осуществляется следующим образом: устройство подключается к сети 220 В, далее с помощью источника высокого напряжения 1, подсоединенного к ячейке, на коронирующий электрод 2 подается напряжение  $U = 5, 15, 25$  и  $35 \text{ кВ}$  отрицательной полярности. У поверхности электродов напряженность поля достигает критических значений и возникает КР, в результате чего образуются заряженные частицы, а также озон, которые способствуют протеканию на поверхности обрабатываемого материала комплекса различных процессов, среди которых наиболее значимыми являются травление, окисление, разрыв и образование новых связей, что в конечном итоге влияет на массообменные характеристики полимерных мембран [151, 152].

По истечении времени обработки  $\tau = 1, 3$  и  $5$  мин генератор выключается, образцы снимаются с заземленного нижнего электрода 3 с помощью пинцета.

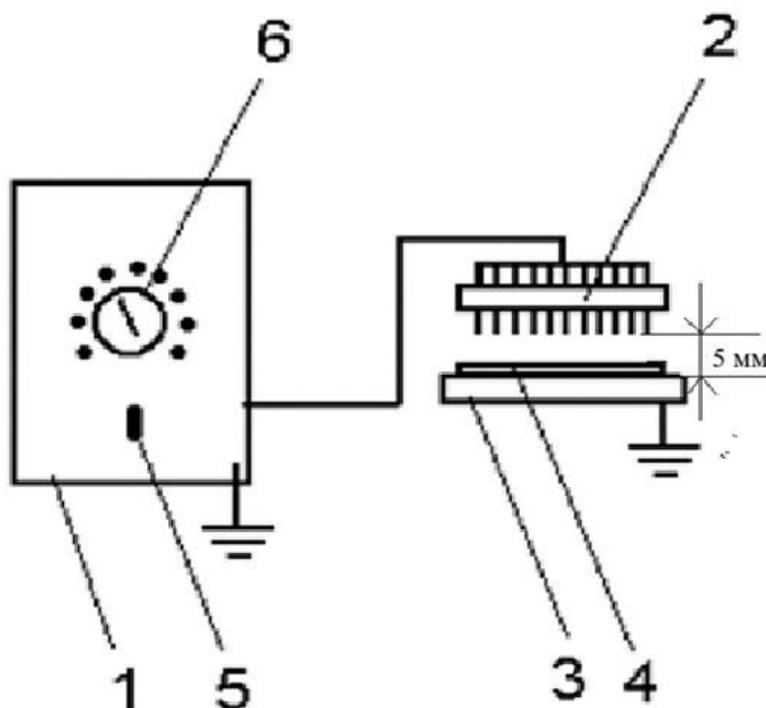


Рисунок 2.2 – Схема коронатора: 1 – источник высокого напряжения, 2 – система коронирующих электродов, 3 – нижний электрод, 4 – образец, 5 – тумблер включения - выключения генератора, 6 – регулятор подаваемого генератором напряжения

К основным характеристикам источника высокого напряжения относятся выходное напряжение от 5 кВ до 35 кВ и выходной ток от 0.05 до 0.5 мА.

Одним из важных параметров работы коронатора является напряженность – это физическая величина, силовая характеристика электрического поля, показывающая с какой силой поле действует на единичный заряд.

Напряженность поля, создаваемого точечным зарядом, определяется формулой 2.1 [153]:

$$E = \frac{U}{d}, \quad (2.1)$$

где  $U$  – точечный заряд, В;

$d$  – расстояние от источника поля до точки, в которой определяется значение напряжённости, м.

В нашем случае при напряжениях 5, 15, 25, 35 кВ и расстоянии 5 мм расчетное значение рассматриваемого параметра составили 1, 3, 5, 7 МВ/м (или Н/Кл), соответственно, что свидетельствует об образовании КР.

### 2.3 Разделение водомасляных и водонефтяных эмульсий на лабораторной ультрафильтрационной установке мембранного разделения

На рис 2.3 представлена ультрафильтрационная установка мембранного разделения, которая работает по принципу «cross-flow». Для определения максимальной производительности мембран в мембранный модуль заливается 50 см<sup>3</sup> эмульсии, одновременно включается перемешивающее устройство с целью предотвращения явления концентрационной поляризации. Далее установка герметизируется, компрессором создается давление ~2 атм., измеряемое манометром. Время процесса ультрафильтрации измеряется секундомером.



Рисунок 2.3 – Лабораторная ультрафильтрационная установка: 1 – мембранный модуль; 2 – мембрана; 3 – перемешивающее устройство; 4 – компрессор; 5 – выпрямитель тока

В ходе исследований проводилось разделение масло- и нефтесодержащих эмульсий ПСА мембранами.

По окончании процесса ультрафильтрации измеряется объем пермеата с помощью мерного цилиндра. Следующим этапом определяется значение ХПК пермеатов и производится расчет производительности и эффективности процесса разделения.

## **2.4 Методика определения производительности и эффективности разделения эмульсий полимерными мембранами**

Производительность мембранного разделения модельной СВ определяется по формуле (2.2) как отношение объема, прошедшего через мембрану потока разделяемой среды, к произведению площади рабочей поверхности мембраны и времени процесса.

$$Q = \frac{V}{S \cdot t} \quad (2.2)$$

где  $V$  – объем пермеата,  $\text{дм}^3$ ;

$S$  – площадь поверхности мембраны,  $\text{м}^2$ ;

$t$  – время, ч.

Эффективность процесса разделения эмульсии определяется по формуле (2.3).

$$\eta = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \cdot 100 \% \quad (2.3)$$

где  $C_1$  – значение показателя ХПК эмульсии,  $\text{мг О/дм}^3$ ;

$C_2$  – значение показателя ХПК пермеата,  $\text{мг О/дм}^3$ .

## **2.5 Определение значений ХПК пермеатов и исходных эмульсий**

В  $1 \text{ см}^3$  анализируемой пробы вводится  $2,5 \text{ см}^3$   $0,25 \text{ н}$  раствора бихромата калия. При этом температура раствора поднимается выше  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Через 2 мин раствор охлаждается до комнатной температуры, и приливается  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, затем вводится индикатор – несколько капель фенилантраниловой кислоты и проба титруется  $0,25 \text{ н}$  раствором соли Мора до изменения окраски от бурого до светло-зеленого [154].

Химическое потребление кислорода, выраженное числом миллиграммов кислорода на  $1 \text{ см}^3$  СВ, вычисляется по формуле 2.4:

$$\text{ХПК} = \frac{(a-b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V}, \quad (2.4)$$

где  $a$  - объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;

$b$  - объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование пробы, мл;

$N$  - нормальность титрованного раствора соли Мора;

$V$  - объем анализируемой сточной воды, мл;

8 - эквивалент кислорода.

Также значение показателя ХПК эмульсии и пермеатов, полученных после процесса разделения, определялось с помощью автоматического титратора марки «Т70» фирмы «Mettler Tolledo» по ускоренной методике.

## 2.6 Определение содержания нефтепродуктов

Измерение содержания НП выполнялось ИК-спектрофотометрическим методом [155].

Аналитическая процедура включает два основных этапа:

1. экстракция эмульгированных и растворённых нефтяных компонентов четырёххлористым углеродом из проб воды;
2. хроматографическое разделение на колонке с оксидом алюминия для очистки от НП и сопутствующих органических соединений других классов.

Проба анализируемой воды, объемом 100 см<sup>3</sup> переносят в делительную воронку подходящего объема и подкисляют разбавленной (1:9) серной кислотой до рН ~ 2 (контролируют по индикаторной бумаге).

Далее добавляют 4 г прокалённого хлорида натрия. Исходную ёмкость ополаскивают 5 см<sup>3</sup> четырёххлористым углеродом и раствор переносят в делительную воронку. Затем в последнюю добавляют еще 5 см<sup>3</sup> четырёххлористого углерода.

Выполняют экстракцию путем тщательного перемешивания пробы воды в течение 10 минут, обеспечивая максимальный контакт экстрагента со всей толщей

воды. После этого пробу воды отстаивают в течение 10-15 минут до полного расслоения водной и органической фаз.

Экстракт (нижний слой) после расслоения переносят в коническую колбу с притёртой пробкой и определяют мерным цилиндром объём полученной анализируемой пробы воды.

Обезвоживание экстракта проводят обработкой безводным сульфатом натрия в течение 10 минут (из расчёта не менее 2 г сульфата натрия на 10 см<sup>3</sup> экстракта), реагент добавляют в стаканчик небольшими порциями постоянно перемешивания содержимое стеклянной палочкой. После завершения процесса экстракт сливают в мерный цилиндр вместимостью 10-25 см<sup>3</sup>.

В хроматографическую колонку наливают 3 см<sup>3</sup> четырёххлористого углерода для смачивания. Как только четырёххлористый углерод впитается в оксид алюминия, пропускают экстракт через хроматографическую колонку. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего слоя оксида алюминия. Первоначальный объём элюата, равное 3 см<sup>3</sup> отбрасывают, а оставшуюся часть собирают в колбу с притёртой пробкой.

Измерительную кювету предварительно ополаскивают небольшим количеством элюата, а затем заполняют им кювету, которую устанавливают в прибор и измеряют НП в элюате, считывая показания прибора.

В случае, если содержание НП превышает верхнюю границу диапазона измерений прибора, то элюат разбавляют четырёххлористым углеродом. Полученный раствор заливают в кювету, предварительно ополаскивая её небольшой порцией этого же раствора. Далее кювету устанавливают в измерительный прибор и производят измерение. Допустимое разбавление авизируемого раствора производится четырёххлористым углеродом, применяемый при анализе, составляет не более чем в 20 раз.

Определение содержания НП в холостой пробе выполняют по этой же методике, но с использованием в качестве анализируемой пробы дистиллированную воду. Если концентрация НП в холостой пробе превышает

0,02 мг/дм<sup>3</sup>, анализ повторяют. При повторном превышении выявляют и устраняют источник загрязнения холостой пробы.

При расчёте содержания НП в пробе используются данные, полученные при анализе холостой пробы.

Содержание НП (X), в мг/дм<sup>3</sup>, в пробе воды рассчитывается по формуле 2.5:

$$X = \frac{X_{\text{изм}} \cdot V_{\text{эк}} \cdot K}{V} - X_{\text{хол}} \quad (2.5)$$

где  $X_{\text{изм}}$  - результат измерения содержания НП в элюате на концентратомере, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{эк}}$  - объём четырёххлористого углерода, использованного для проведения экстракции ( $V_{\text{эк}} = 10 \text{ см}^3$ );

$K$  - коэффициент разбавления, т.е. соотношение объёмов мерной колбы и аликвоты элюата (учитывается при разбавлении);

$V$  - объём пробы анализируемой воды, см<sup>3</sup>;

$X_{\text{хол}}$  - результат измерения содержания НП в холостой пробе, мг/дм<sup>3</sup>.

## 2.7 Мембранная установка обратного осмоса

Исследования разделения эмульсии методом обратного осмоса проводились на лабораторной установке, представленной на рисунке 2.4.

Сырьевой поток из емкости 1 под действием давления, создаваемого насосом 2, поступает в мембранный модуль 3, где происходит разделение с помощью мембраны рулонного типа. Образующийся в результате обратного осмоса пермеат, как и в случае ультрафильтрации, поступает в приемную емкость в виде мерного цилиндра 6; концентрат поступает в приемную емкость 1. Величина создаваемого давления контролируется по показаниям манометра 4, регулируется с помощью вентиля 5.



Рисунок 2.4 – Лабораторная установка обратного осмоса: 1, 6 – приемные емкости; 2 – насос; 3 – мембранный элемент; 4 – манометр; 5 – вентиль

## 2.8 Инструментальные методы анализа

### 2.8.1 Определение дисперсного состава эмульсии

Исследования определения размера частиц эмульсии проводились методом динамического рассеяния света с использованием технологии неинвазивного обратного рассеивания (NIBS), а также их распределение в исследуемой эмульсии от 0,3 нм до 10 мкм. Основные технические характеристики представлены в таблице 2.5.

Данная технология основана на измерении скорости броуновского движения наночастиц в растворе. Система вычисляет диаметр частиц и распределение по их размерам, применяя соотношение Стокса-Эйнштейна. При измерении размера частиц эмульсии зафиксированы следующие показатели: распределение частиц по размерам; ширина и гистограмма распределения; индекс полидисперсности материала, удельная поверхность и интенсивность распределения [156].

Таблица 2.5 – Технические характеристики анализатора размера частиц марки «Malvern Zetasizer Nano ZS»

Параметр	Показатели
Диапазон измерения:	0,3 нм – 10,0 микрон (диаметр).
Принцип измерения:	Динамическое рассеяние света
Минимальный объём образца:	12 мм <sup>3</sup>
Точность	Лучше, чем +/-2 % при использовании латексных образцов, соответствующих стандартам NIST
Чувствительность:	0,1 мг/см <sup>3</sup> (лизоцимы)
Диапазон регулирования температур:	0 °С - 90 °С +/-0,1
Источник света:	Гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, макс. мощность 4 мВт.
Масса и габариты: - Габариты (Ш, Г, В): - Вес:	320 мм, 600 мм, 260 мм (Ш, Г, В) 21 кг
Условия эксплуатации: Температура: Влажность:	10 °С – 35 °С 35 % - 80 % (без конденсации)

В качестве основных характеристик приняты следующие параметры: дисперсант – вода; сдвиговая вязкость – 0,7920; абсорбция материала - 0,10; материал R1 - 1,45 и дисперсант R1 - 1,330 – параметры, характеризующие светорассеяние материала и дисперсанта, соответственно. Затем программа в автоматическом режиме оптимизирует параметры и задает рабочие значения: температуру, начальные условия, длительность эксперимента и скорость сбора данных.

### 2.8.2 Исследования поверхности мембран электронной микроскопией

С целью изучения морфологии, состава и кристаллической структуры распространенным методом является метод электронной микроскопии [157].

Получены изображения топографии поверхности нативных и обработанных мембран, с помощью атомно-силового электронного микроскопа марки «Multi Mode V» фирмы «VEECO».

Для сканирования использовались прямоугольные кантилеверы марки «RTESP», оснащенные силиконовым зондом. Резонансная частота кантилеверов - 200-300 кГц, радиус кривизны зонда - 10-14 нм. Разрешение получаемых изображений составляет 256x256 пикселей на кадр при скорости сканирования 1 Гц. В работе применялся сканер модели «8279JV», обеспечивающий наибольшую площадь сканирования. Погрешности, вызванные работой микроскопа под действием внешних шумов, устраняются с помощью антивибрационной системы марки «SG0508», сглаживающая колебания частотой до 0,5 Гц.

### 2.8.3 Определение краевого угла смачивания

Гидрофильные и гидрофобные свойства исходных и обработанных мембран оценивались путем измерения краевого угла смачивания с использованием анализатора марки «Kruss DSA 20E» тангенциальным методом. Дистиллированная вода использовалась в качестве рабочей жидкости.

Краевой угол смачивания  $\theta$  или  $\cos\theta$  служит критерием оценки гидрофильности и гидрофобности поверхности мембран. Рассматриваемый параметр равен углу между касательной АВ, представленный на рис. 2.5, которая проведена к поверхности смачивающей жидкости и смачиваемой поверхностью твердого тела АА, при этом всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы.

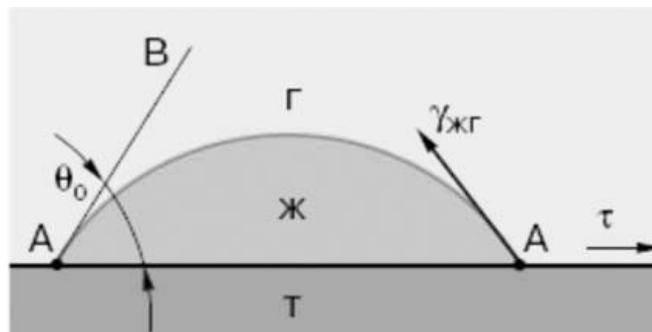


Рисунок 2.5 – Метод сидячей капли: краевой угол смачивания  $\theta$  капли жидкости (ж) на твердой поверхности (т); третья фаза-газ (г)

Касательная проводится в трехфазной точке контакта (линия раздела твердой фазы (мембраны), жидкости (дистиллированная вода, масло) и газа (воздух). Основываясь на теории Юнга-Лапласа, рассматриваемый параметр определяется конкуренцией двух сил, которая воздействует на линию трёхфазного контакта (ЛТК). К первой силе относится: сила когезии – это сила, сопротивляющаяся растеканию и стремящаяся стянуть каплю в шарик, минимизируя площадь ее поверхности. В расчете на единицу длины ЛТК - это сила поверхностного натяжения жидкости  $\gamma_{жг}$  (мН/м). К второй силе: сила адгезии – это стремление жидкости растекаться на поверхности твердого тела, чтобы уменьшить площадь раздела твердое тело-газ. Данная сила направлена вдоль поверхности твердого тела во внешнюю сторону от ЛТК.

#### **2.8.4 ИК-спектроскопические исследования мембран**

**Инфракрасная спектроскопия** – раздел или метод спектроскопии, который изучает взаимодействие инфракрасного излучения с веществом для получения информации о его молекулярном составе и строении. Указанные спектры возникают в результате поглощения ИК излучения молекулами, которое вызывает изменения колебательной энергии связей внутри этих молекул.

Метод ИК-спектроскопии – это метод исследования химической структуры полимеров [158], который позволяет определить образование функциональных групп в органических и неорганических соединениях, измерение концентрации компонентов в смеси, наблюдать за водородными связями и т.д. [159].

В настоящей работе ИК-спектры исследуемых образцов получены на ИК Фурье-спектрометре марки «Avatar-360» в интервале частот 400-4000  $\text{см}^{-1}$  с математическим обеспечением «OMNIC». Исследования проводились на мембранах без предварительной подготовки.

### 2.8.5 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) применяют для исследования кристалличности полимеров, включая размер и форму кристаллитов, степени кристалличности твердых полимеров, позволяет получать информацию о микроструктуре полимера. Принципиальная схема метода дана на рисунке 2.6.

На основании рисунка 2.6, рентгеновский луч направляется на образец полимера и измеряется зависимость интенсивности рассеивания как функция дифракционного угла  $2\theta$ , графическим отображением которой является дифрактограмма, представленная на рисунке 2.7 [160].

На дифрактограмме кристаллические области полимера проявляются в виде острых пиков, тогда как аморфная область формирует более размытые пики. Определение степени кристалличности основано на измерении площади под каждым из пиков.

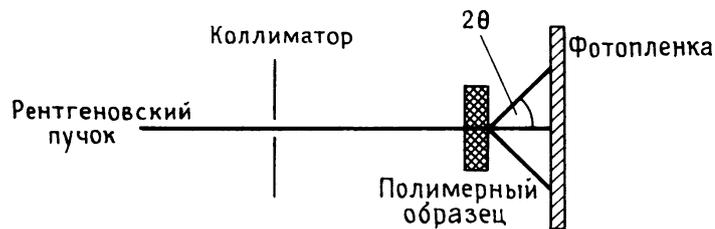


Рисунок 2.6 – Схема исследования полимеров методом дифракции рентгеновских лучей в широких углах

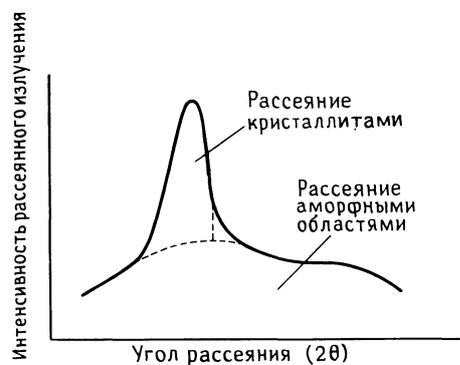


Рисунок 2.7 – Типичная дифрактограмма в широких углах

Степень кристалличности структуры исходных и коронообработанных ПСА мембран определена дифракционным структурным методом на дифрактометре марки «Rigaku Ultima IV».

## 2.9 Математическая обработка результатов исследований

Обязательным этапом исследований является метрологическая проработка, которая оценивает точность и достоверность полученных данных.

В работе измерялись следующие параметры:

1) прямые измерения:

– объём пермеата, см<sup>3</sup>;

– объём титранта, см<sup>3</sup>.

2) косвенные измерения:

– ХПК пермеата, мг О/дм<sup>3</sup>.

Для повышения достоверности точечных измерений проводят многократное повторение с последующей обработкой. Статическая обработка полученных результатов измерений проводилась в соответствии с требованиями ГОСТ 8.736-2011 [161].

Оценку случайной погрешности экспериментальных данных проводились на основе серии из пяти параллельных опытов.

### 2.9.1 Определение погрешности измерения объема пермеата

Для измерения объема пермеата использовался мерный цилиндр Ц-1-15-2 ГОСТ 1770-74. Результаты наблюдений приведены в таблице 2.6.

Среднеквадратическое отклонение результата наблюдения определяется по формуле 2.6:

$$\sigma(\bar{A}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{A})^2}{n-1}}, \quad (2.6)$$

Таблица 2.6 – Результаты наблюдений, отклонений и квадратов отклонений

Измеряемая величина	Результаты наблюдений, см <sup>3</sup>	Отклонение и их квадраты	
		$X_i - \bar{A}$ , см <sup>3</sup>	$(X_i - \bar{A})^2$ , (см <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>
1	2	3	4
Объем пермеата, см <sup>3</sup>	36	-1,2	1,44
	37	-0,2	0,04
	39	1,8	3,24
	38	0,8	0,64
	36	-1,2	1,44
	$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^5 x_i}{5} = 37,2 \text{ см}^3$		$\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{A})^2 = 6,8 (\text{см}^3)^2$

В нашем случае получим:

$$\sigma(\bar{A}) = \sqrt{\frac{6,80}{4}} = 1,30 \text{ см}^3$$

Таким образом, неравенство  $|(x_i - \bar{A})| > 3 \cdot \sigma(\bar{A})$  несправедливо для всех  $i$  от 1 до 5, то грубых ошибок среди результатов наблюдений не выявлено.

Оценка среднеквадратического отклонения результата измерения определяется по формуле 2.7:

$$S(\bar{A}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{A})^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (2.7)$$

Соответственно получим:

$$S(\bar{A}) = \sqrt{\frac{6,80}{20}} = 0,58 \text{ см}^3$$

В связи с малым числом наблюдений (меньше 15), проверка соответствия данных нормальному распределению не проводилась.

Определение доверительных границ случайной погрешности вычисляются следующей формуле 2.8:

$$\varepsilon = t \cdot S(\bar{A}), \quad (2.8)$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента.

При  $P = 0,95$  и числе степеней свободы  $(n-1) = 4$ ,  $t = 2,776$ , соответственно получаем:

$$\varepsilon = 2,766 \cdot 0,58 = 1,60$$

Результат измерения записывается в виде (формула 2.9):

$$\bar{A} \pm \Delta; P \quad (2.9)$$

$$(14,40 \pm 1,60), P = 0,95$$

Величина относительной погрешности  $\delta_p$  результата измерения  $P$  равна (формула 2.10):

$$\delta_m = \frac{\Delta}{\bar{A}} \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

$$\delta_m = \frac{1,60}{37,20} \cdot 100\% = 4,30 \%$$

### 2.9.2 Определение погрешности измерения объема титранта (на титрование пробы)

Для измерения объема титранта использовалась бюретка 5-2 ТУ 64-2-403-89. Результаты наблюдений представлены в таблице 2.7.

Среднеквадратическое отклонение результата наблюдения определяется по формуле 2.6.

В нашем случае получим:

$$\sigma(\bar{A}) = \sqrt{\frac{0,028}{4}} = 0,084 \text{ см}^3$$

Таким образом, неравенство  $|(x_i - \bar{A})| > 3 \cdot \sigma(\bar{A})$  несправедливо для всех  $i$  от 1 до 5, то грубых ошибок среди результатов наблюдений не выявлено.

Таблица 2.7 – Результаты наблюдений, отклонений и квадратов отклонений

Измеряемая величина	Результаты наблюдений, см <sup>3</sup>	Отклонение и их квадраты	
		$x_i - \bar{A}$ , см <sup>3</sup>	$(x_i - \bar{A})^2$ , (см <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>
Объем титранта, см <sup>3</sup>	2,30	0,08	0,0064
	2,20	-0,02	0,0004
	2,20	-0,02	0,0004
	2,10	-0,12	0,0144
	2,30	0,08	0,0064
	$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^5 x_i}{5} = 2,22 \text{ см}^3$		$\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{A})^2 = 0,028 (\text{см}^3)^2$

Оценка среднеквадратического отклонения результата измерения определяется по формуле 2.7.

Соответственно получим:

$$S(\bar{A}) = \sqrt{\frac{0,028}{20}} = 0,037 \text{ см}^3$$

В связи с малым числом наблюдений (меньше 15), проверка соответствия данных нормальному распределению не проводилась.

Доверительные границы случайной погрешности определяются по формуле 2.8:

$$\varepsilon = 2,766 \cdot 0,037 = 0,103$$

Результат измерения (формула 2.9):

$$2,22 \pm 0,103; P = 0,95$$

Величина относительной погрешности  $\delta_p$  результата измерения  $P$  равна (формула 2.10):

$$\delta_m = \frac{1,103}{2,22} \cdot 100\% = 4,64 \%$$

Погрешности измерения объема титранта (при холостом опыте) рассчитывается по предложенной выше методике.

В результате, величина относительной погрешности  $\delta_p$  результата измерения  $P$  равна (формула 2.10):

$$\delta_m = \frac{0,067}{2,56} \cdot 100\% = 2,62 \%$$

### 2.9.3 Определение погрешности измерения ХПК пермеата

ХПК пермеата определяется по формуле 2.4.

Относительные погрешности результата:

$$\delta_a = 2,62 \%; \quad \delta_b = 4,64 \%$$

Граница погрешности косвенного измерения находится по формуле 2.11:

$$\delta_p = \alpha \cdot \sqrt{\delta_a^2 + \delta_b^2}, \quad (2.11)$$

где  $\alpha = 1,1$  при  $P = 0,95$ .

$$\delta_p = 1,1 \cdot \sqrt{2,62^2 + 4,64^2} = 2,54 \%$$

ХПК пермеата равно:

$$\text{ХПК} = \frac{(2,56 - 2,19) \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{1} = 740 \text{ мг О/дм}^3$$

Абсолютная погрешность косвенного измерения рассчитывается по формуле 2.12:

$$\Delta\text{ХПК} = \frac{\rho_H \cdot \delta_{\rho_H}}{100}, \text{ мг О/дм}^3 \quad (2.12)$$

$$\Delta\text{ХПК} = \frac{740 \cdot 2,54}{100} = 18,79 \text{ мг О/дм}^3$$

Результат измерения:

$$\text{ХПК} = (740 \pm 18,79) \text{ мг О/дм}^3$$

## 2.9.4 Акт метрологической проработки

Метрологическая проработка исследований представлена в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Акт метрологической проработки

Контролируемые величины					
Наименование величины, обозначение	Единица измерения в системе СИ	Диапазон ожидаемых значений	Допустимая погрешность, %	Краткая характеристика	
1	2	3	4	5	
Объем пермеата	см <sup>3</sup>	22,80 – 26,00	4,30	Прямые измерения, метод непосредственной оценки; статический режим ГОСТ 11262-76	
1	2	3	4	5	
Объем титранта (для пермеата)	см <sup>3</sup>	2,117 – 2,323	0,103	Прямые измерения, метод непосредственной оценки; статический режим ГОСТ 11262-76	
Объем титранта (при холостом опыте)	см <sup>3</sup>	2,493 – 2,627	2,62	Прямые измерения, метод непосредственной оценки; статический режим ГОСТ 11262-76	
ХПК	мг О/дм <sup>3</sup>	721,21 – 758,79	2,54	Косвенное измерение	
Характеристика применяемых средств контроля					
6	7	8	9	10	11
Наименование, тип, заводской год выпуска	Диапазон измерений	Нормируемые метрологические характеристики	Условия измерения	Дата последней поверки	Межповерочный интервал
Цилиндр Ц-1-15-2 ГОСТ 1770-74	0÷50	Цена деления 1,0 Допустимая погрешность 1,0	Температура 15 ÷ 20 °С	Не подлежат поверке	-
Микробюретка - 5-2 ТУ 64-2-403-89	0÷5	Цена деления 0,02	Температура 15 ÷ 20 °С	Не подлежат поверке	-
Обработка результатов измерений					
Характеристика способа обработки	Средства обработки	Метрологическая оценка измерений	Специальные требования по охране труда	Примечание	
1	2	3	4	5	
Прямые измерения с многократными измерениями ГОСТ 8.207-7	Калькулятор	(24,4±0,72); P = 0,95; $\delta = 2,09\%$	Соблюдение требований по технике безопасности со стеклянной посудой	Погрешность измерения в пределах допустимой погрешности 0,028 < 0,5	
1	2	3	4	5	
Прямые измерения с многократными измерениями ГОСТ 8.207-7	Калькулятор	(2,22±0,103); P = 0,95; $\delta = 4,64\%$	Соблюдение требований по технике безопасности со стеклянной посудой	Погрешность измерения в пределах допустимой погрешности 0,028 < 0,5	
Прямые измерения с многократными измерениями ГОСТ 8.207-7	Калькулятор	(2,56 ± 0,067); P = 0,95; $\delta = 2,62\%$	Соблюдение требований по безопасности со стеклянной посудой	Погрешность косвенного измерения величины $\rho$ соответствует выбранному набору средств измерения 1,589 < 5,0	

**ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2**

1. Представлены основные методики анализа и средства измерения, на основании технических и метрологических характеристик, которые позволяют эффективно осуществлять обозначенные в настоящей диссертации научные изыскания.
2. Проведена метрологическая проработка измерений, в результате которой погрешность косвенного измерения ХПК пермеата составила 2,54 %.

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ОЧИСТКИ ЭМУЛЬСИЙ ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ПОЛИСУЛЬФОАМИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ, ОБРАБОТАННЫМИ В ПОЛЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА**

На основании литературных данных, представленных в главе 1 настоящей диссертационной работы, показано, что для очистки СВ от эмульгированных нефти и НП с теоретической и практической точки зрения обоснованным является применение высокоэффективных мембранных методов, в частности ультрафильтрации. С целью интенсификации очистки водных сред от нефти и НП мембранным методом, целесообразна предварительная модификация полимерных материалов, в частности, в поле униполярного КР. На основании вышеизложенного, в настоящей главе представлены результаты исследования разделения 3 % ВМЭ на основе индустриального масла марки «И-20А» и 1 % ВНЭ на основе нефти девонского и карбонового отложений ПСА мембранами с размером пор 0,002, 0,004, 0,01, 0,02 мкм, обработанными в поле униполярного КР при следующих режимах: напряжения  $U = 5, 15, 25$  и  $35$  кВ и времени воздействия  $\tau = 1, 3$  и  $5$  мин.

#### **3.1 Исследования мембранного разделения водомасляной эмульсий на основе индустриального масла марки «И-20А»**

Первоначальным этапом исследования методом динамического рассеяния света с применением анализатора наночастиц марки «Malvern Zetasizer Nano ZS» определен дисперсный состав 3 % ВМЭ, в результате чего с помощью программного обеспечения получена гистограмма распределения частиц дисперсной фазы исследуемой среды, представленная на рисунке 3.1.

Гистограмма, представленная на рисунке 3.1, показывает, что модельная эмульсия на базе индустриального масла марки «И-20А», стабилизированная ПАВ марки «Косинтол-242», имеет моодисперсный состав с размером частиц с максимумом при 178,9 нм, который соответствует рабочему диапазону

ультрафильтрационных мембран. Поэтому, в дальнейших изысканиях использовались ПСА мембраны с размером пор 0,002, 0,004, 0,01 и 0,02 мкм.

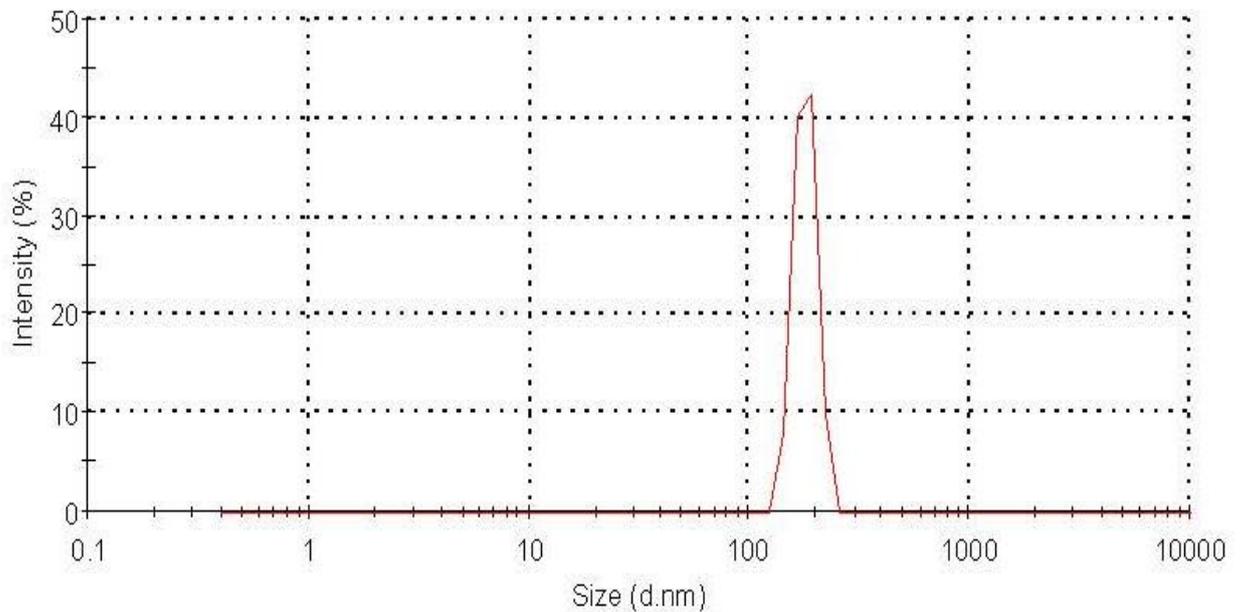


Рисунок 3.1 – Гистограмма распределения размера частиц дисперсной фазы ВМЭ на базе индустриального масла марки «И-20А»

В качестве основных показателей разделения ВМЭ короннообработанными ПСА мембранами рассматривались производительность и эффективность процесса. Производительность представляет собой удельный поток, который рассчитывается как отношение объема среды, прошедшей через мембрану, к произведению времени процесса на её площадь, равная  $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Эффективность процесса оценивается по снижению значений ХПК эмульсии после процесса разделения.

В продолжение исследования, приведены результаты исследования разделения модельной ВМЭ на основе масла марки «И-20А» ПСА мембранами с размером пор 0,002, 0,004, 0,01, 0,02 мкм, обработанными в поле КР при напряжении  $U = 5, 15, 25, 35 \text{ кВ}$  и времени обработки  $\tau = 1, 3, 5 \text{ мин}$ . Соответствующие результаты представлены на рис. 3.2-3.4(а-г) и в таблицах 3.1-3.3.

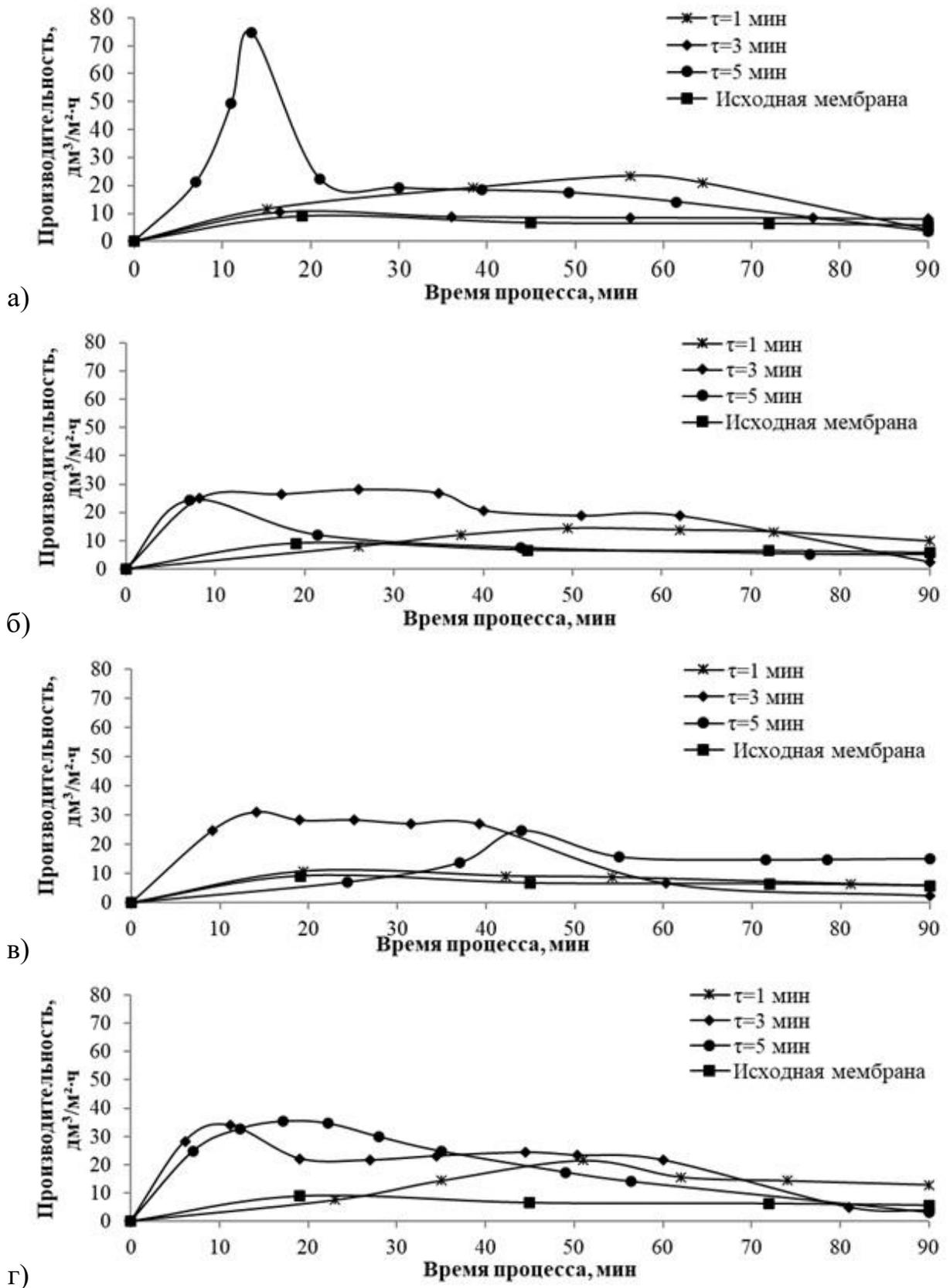


Рисунок 3.2 – Графики изменения производительности разделения ВМЭ ПСА мембранами с размером пор 0,004 мкм, обработанными КР при: а)  $U = 5 \text{ кВ}$ ; б)  $U = 15 \text{ кВ}$ ; в)  $U = 25 \text{ кВ}$ ; г)  $U = 35 \text{ кВ}$  в зависимости от времени процесса

В первую очередь, необходимо отметить отсутствие процесса разделения ВМЭ ПСА мембранами с размером пор 0,002 мкм, что объясняется быстрым забиванием пор полимерного материала мелкими частицами эмульсии. В связи с чем, соответствующие результаты не могут быть представлены.

Представленных на рис. 3.2 данных, выявлено увеличение производительности разделения ВМЭ обработанными ПСА мембранами по сравнению с исходной; при этом наибольшее значение рассматриваемого параметра наблюдается при использовании короннообработанной мембраны при  $U = 5$  кВ и  $\tau = 5$  мин [162]. Согласно проведенной метрологической проработке исследований допустимая погрешность значений ХПК пермеатов и эмульсий составляет 2,54 %.

В результате анализа значений ХПК, выявлено снижение рассматриваемого параметра с увеличением времени обработки ПСА мембран в поле КР, при всех напряжениях коронной обработки. Найдено, что минимальное значение ХПК пермеата наблюдается в случае обработки ПСА мембраны в поле КР при максимальном времени  $\tau = 5$  мин и минимальном напряжении  $U = 5$  кВ, которое составило 1040 мг О/дм<sup>3</sup>. В тоже время, наибольшее значение ХПК пермеата, равное 8860 мг О/дм<sup>3</sup>, наблюдается в случае разделения ВМЭ исходной мембраной. В результате обработки КР показатель снизился более чем в 8 раз. При этом степень очистки ВМЭ повысилась с 71,7 % (применение исходной мембраны) до 96,7 % (обработанной мембраны) [163].

Дальнейшим этапом исследований явилось изучение разделения ВМЭ ПСА мембранами с размером пор 0,01 мкм, обработанных КР; соответствующие графики изменения производительности от времени процесса представлены на рисунке 3.3а-г, а значения ХПК пермеатов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВМЭ коронообработанными ПСА мембранами с размером пор 0,004 мкм

Время коронообработки, $\tau$ , мин	Значения ХПК (концентрация НП), мг О/дм <sup>3</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )			
	Напряжение коронообработки, U, кВ			
	5	15	25	35
1	6260(257)	8860(363)	2950(120)	7470(307)
3	5220(214)	5740(235)	2780(113)	2260(93)
5	<b>1040(43)</b>	1710(71)	1910(78)	1560(61)
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	<b>8860(364)</b>			
Исходная эмульсия	<b>31360(1287)</b>			

Анализ графиков зависимости производительности мембран от времени процесса, приведенных на рисунке 3.3а-г, показывает что, обработка ПСА мембран КР при напряжении  $U = 5, 15$  и  $35$  кВ (рисунок 3.3а, б, г), способствует увеличению производительности разделения эмульсии. В случае коронообработки ПСА при напряжении  $U = 25$  кВ (рисунок 3.3в), ранее выявленный эффект отсутствует и которое можно объяснить тем, что в процессе коронной обработки происходят различные процессы. Именно в этом случае, вероятнее всего происходит спекание поверхности фильтрующего материала. Выявлено, что при использовании мембраны с размером пор 0,01 мкм, модифицированной в поле КР при  $U = 35$  кВ и  $\tau = 5$  мин достигается наибольшая производительность процесса разделения ВМЭ.

В результате анализа данных, представленных в таблице 3.2, показано повышение эффективности разделения эмульсии коронообработанными ПСА мембранами относительно нативной мембраны. Минимальное значение ХПК пермеата наблюдается при разделении ВМЭ ПСА мембранами, обработанными в поле КР при напряжении  $U = 25$  кВ и времени обработки  $\tau = 5$  мин, в результате эффективность процесса разделения эмульсии составила 84,5 % [164, 165].

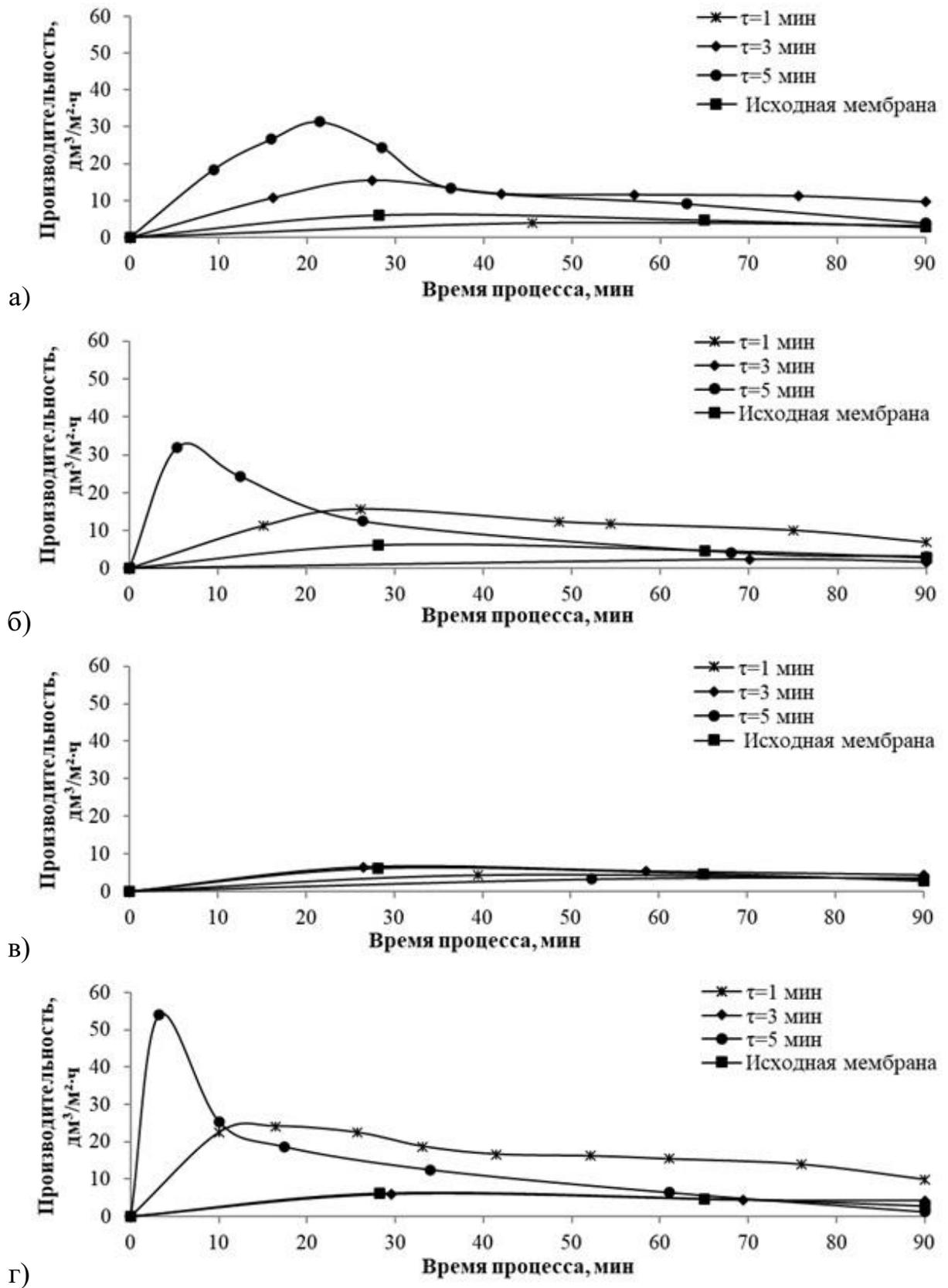


Рисунок 3.3 – Графики изменения производительности разделения ВМЭ ПСА мембранами с размером пор 0,01 мкм, обработанными КР при а)  $U = 5$  кВ; б)  $U = 15$  кВ; в)  $U = 25$  кВ; г)  $U = 35$  кВ в зависимости от времени процесса

Таблица 3.2 – Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВМЭ короннообработанными ПСА мембранами с размером пор 0,01 мкм

Время короннообработки, $\tau$ , мин	Значения ХПК (концентрация НП), мг О/дм <sup>3</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )			
	Напряжение короннообработки, U, кВ			
	5	15	25	35
1	6480(266)	7020(288)	5040(207)	7020(288)
3	6660(273)	6480(266)	7020(288)	6840(281)
5	5760(236)	6660(273)	<b>4860(199)</b>	7200(296)
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	<b>17880(734)</b>			
Исходная эмульсия	<b>31360(1287)</b>			

При обработке ПСА мембран с размером пор 0,01 мкм в поле КР при напряжении  $U = 25$  кВ наблюдаются минимальные значения производительности и значения ХПК пермеатов, что объясняется протекающими во время модификации конкурирующими процессами, а именно спеканием поверхности фильтрующего материала.

В последующем, проводилось разделение модельной эмульсии обработанными КР ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм. Графики зависимости производительности от времени процесса и значения ХПК пермеатов приведены на рисунке 3.4а-г и в таблице 3.3, соответственно.

Анализ графиков производительности, приведенных на рисунке 3.4, выявил, что короннообработка мембраны при напряжении 5 кВ не приводит к значимому изменению производительности разделения ВМЭ. При увеличении напряжения коронирования до 15 кВ и времени воздействия 3 минуты наблюдается максимальная производительность разделения эмульсии, равной 42 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч, в то время как у нативной мембраны названный показатель составил 12 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. В случае дальнейшего увеличения напряжения обработки до 25 кВ и 35 кВ наблюдается такой же эффект, как и в предыдущем случае.

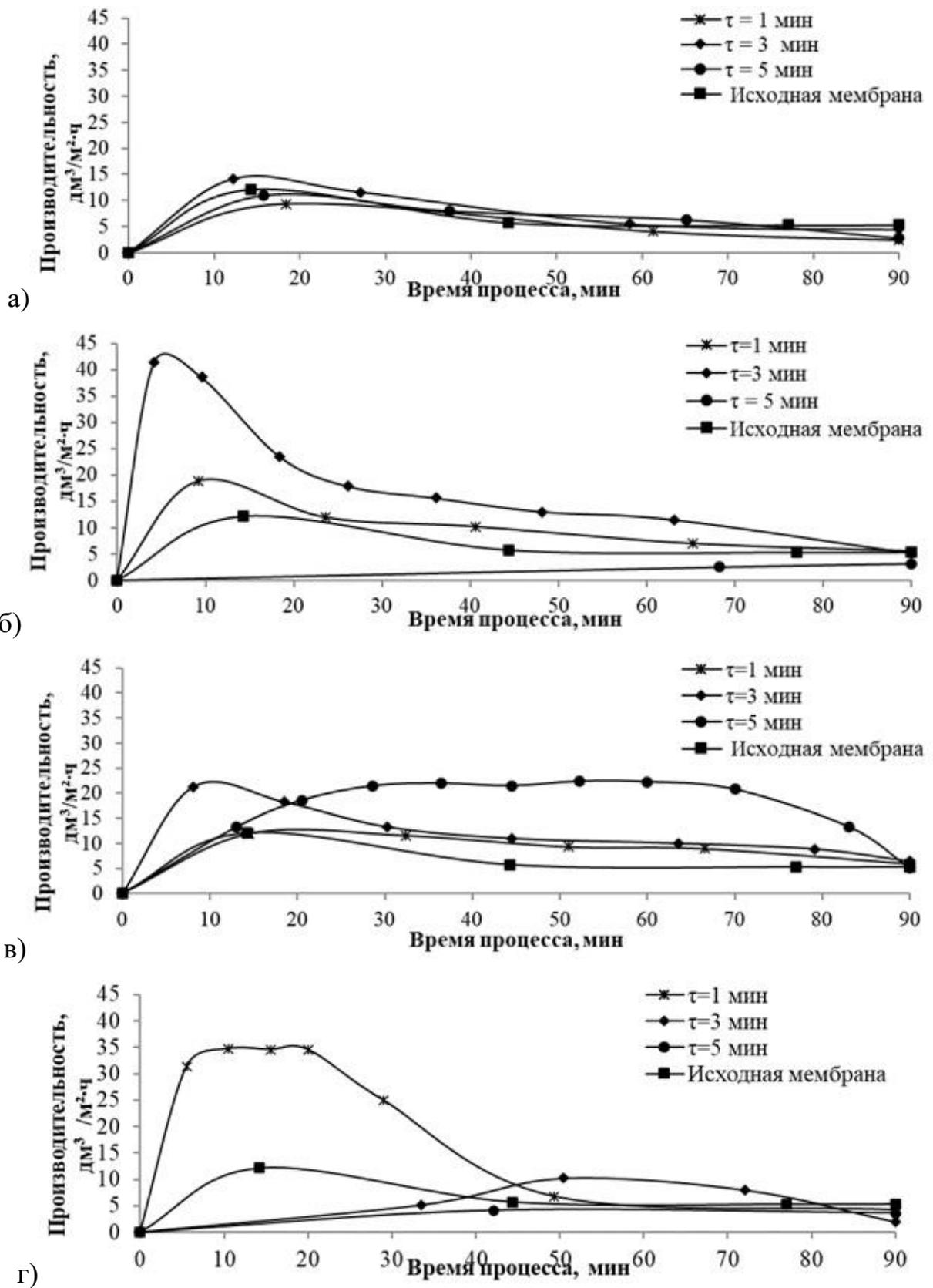


Рисунок 3.4 – Графики изменения производительности разделения ВМЭ ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм, обработанными КР при а)  $U = 5$  кВ; б)  $U = 15$  кВ; в)  $U = 25$  кВ; г)  $U = 35$  кВ в зависимости от времени процесса

Таблица 3.3 – Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВМЭ коронообработанными ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм

Время коронообработки, $\tau$ , мин	Значения ХПК (концентрация НП), мг О/дм <sup>3</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )			
	Напряжение коронообработки, U, кВ			
	5	15	25	35
1	23960(984)	15970(656)	22940(943)	26490(1089)
3	25130(1032)	<b>6230(256)</b>	7990(328)	11300(4640)
5	23570(968)	7210(296)	10520(432)	25910(1065)
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	<b>26300(1081)</b>			
Исходная эмульсия	<b>31360(1287)</b>			

Как следует из данных, представленных в таблице 3.3, значений ХПК пермеатов, выявлено увеличение эффективности разделения эмульсии с использованием коронообработанных мембран по сравнению с исходными значениями. Минимальное значение ХПК пермеата, равное 6230 мг О/дм<sup>3</sup>, наблюдается при разделении модельной эмульсии коронообработанной ПСА мембраной при напряжении  $U = 15$  кВ и времени воздействия  $\tau = 3$  мин, при этом эффективность процесса разделения составила 80 %. При использовании нативной мембраны рассматриваемый параметр составил 16 %.

Обобщая данные, полученные из результатов осуществленного исследования, обнаружено повышение производительности и эффективности процесса разделения 3 % ВМЭ при применении ПСА мембран с вышеобозначенными размерами пор, обработанных КР. В случае применения ПСА мембран с размером пор 0,002 мкм разделения не происходит.

При разделении ВМЭ с помощью модифицированной ПСА мембраны с размером пор 0,004 мкм ( $U = 5$  кВ и  $\tau = 5$  мин), значение ХПК пермеата, составило 1040 мг О/дм<sup>3</sup>. При этом степень очистки процесса разделения ПСА мембраной достигла 97 % [166-168].

### **3.2 Разделение отработанной эмульсии, образующейся в ООО «ТатНефтеСервис» с помощью коронообработанных полисульфонамидных мембран**

Основным видом деятельности ООО «ТатНефтеСервис» является «Предоставление услуг по монтажу, ремонту и демонтажу буровых вышек», а также «Разведочное бурение, торговля оптовая твердым, жидким и газообразным топливом и подобными продуктами, научные исследования и разработки в области естественных и технических наук прочие, производство нефтепродуктов, добыча нефтяного (попутного) газа, добыча сырой нефти и работы геологоразведочные, геофизические, геохимические в области изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы и предоставление услуг по бурению, связанному с добычей нефти, газа и газового конденсата».

В результате производственной деятельности данного предприятия образуются отработанные ВМЭ в виде СОЖ. Для проведения исследований отбиралась отработанная СОЖ, которая представляет собой жидкость серого, зеленоватого и коричневого цвета, имеющий маслянистую консистенцию со специфическим запахом НП. В качестве мембран использовалась исходная и коронообработанная ПСА мембрана при напряжении  $U=5$  кВ и времени воздействия  $\tau = 5$  мин с размером пор  $0,004$  мкм.

Первоначальным этапом исследований проведено определение размера частиц дисперсной фазы отработанной эмульсии методом динамического рассеивания света, где в результате получены гистограммы, представленной на рисунке 3.5.

В результате анализа гистограммы, представленной на рисунке 3.5, выявлено, что отработанная эмульсия в виде СОЖ имеет полидисперсный характер с размерами частиц  $789, 1855$  нм с интенсивностью  $92,3, 66,9$  % соответственно, что превышает рабочий диапазон ультрафильтрационных мембран.

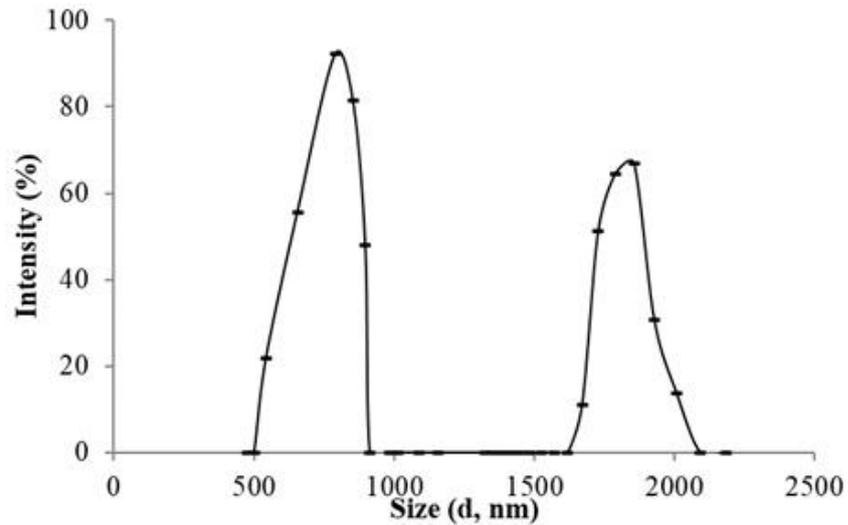


Рисунок 3.5 – Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы отработанной эмульсии

Далее проведены исследования разделения отработанной эмульсии вышеобозначенными фильтр-элементами с размером пор 0,004 мкм, соответствующие результаты представлены на рисунке 3.6 и в таблице 3.4.

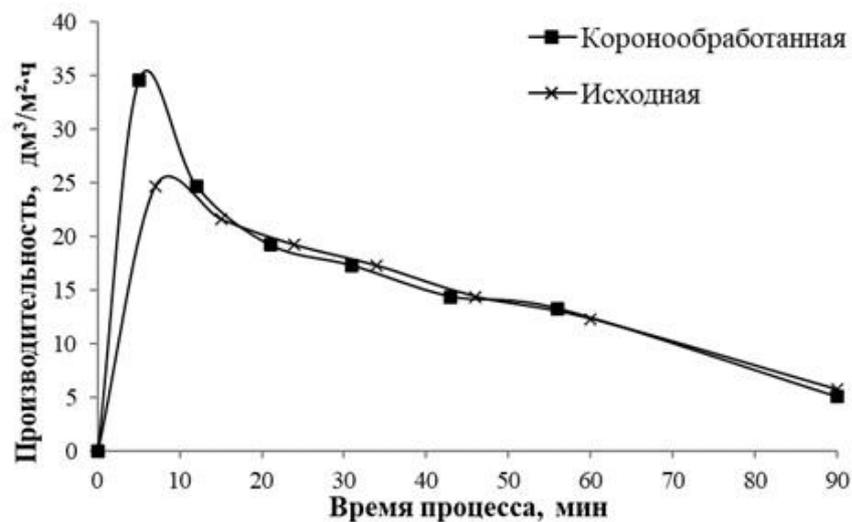


Рисунок 3.6 – Графики изменения производительности разделения отработанной эмульсии ПСА мембранами с размером пор 0,004 мкм в зависимости от времени процесса

Анализа графиков зависимости, представленных на рисунке 3.6, показывает незначительное изменение производительности в результате обработки в поле КР ПСА мембраны с размером пор 0,004 мкм. Тем не менее, наблюдается увеличение

селективности мембранного разделения отработанной эмульсии, которое подтверждается данными значения ХПК пермеатов и концентрацией НП, представленных в таблице 3.4, где эффективность процесса при использовании короннообработанной ПСА мембраны составил 72,4 % по сравнению с исходным значением, который равен 49,6 %.

Таблица 3.4 – Основные показатели очистки отработанной эмульсии ПСА мембранами с размером пор 0,004 мкм

	Значения ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>	Концентрация НП, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность, %
Исходная СОЖ	18150	747	-
Ультрафильтрация ПСА нативной мембраной	9154	376	49,6
Ультрафильтрация ПСА короннообработанной мембраной	5020	206	72,3

Невысокие значения эффективности разделения отработанной эмульсии ПСА мембранами, обработанными в поле коронного разряда, объясняется, по всей видимости, наличием в дисперсной фазе большого количества низкомолекулярных растворенных органических веществ (биоциды, ингибиторы коррозии, присадки).

### **3.3 Исследования разделения модельной водонефтяной эмульсии на основе нефти девонского отложения**

В последующем, проводились исследования разделения модельной 1 % ВНЭ на основе нефти девонского отложения Тумутукского месторождения (Республика Татарстан), с использованием ПСА мембран с размером пор 0,002, 0,004, 0,01, 0,02 мкм.

В первую очередь, исследовался дисперсный состав 1 % ВНЭ, с помощью анализатора размеров наночастиц, результаты которой представлены в виде гистограммы на рисунке 3.7.

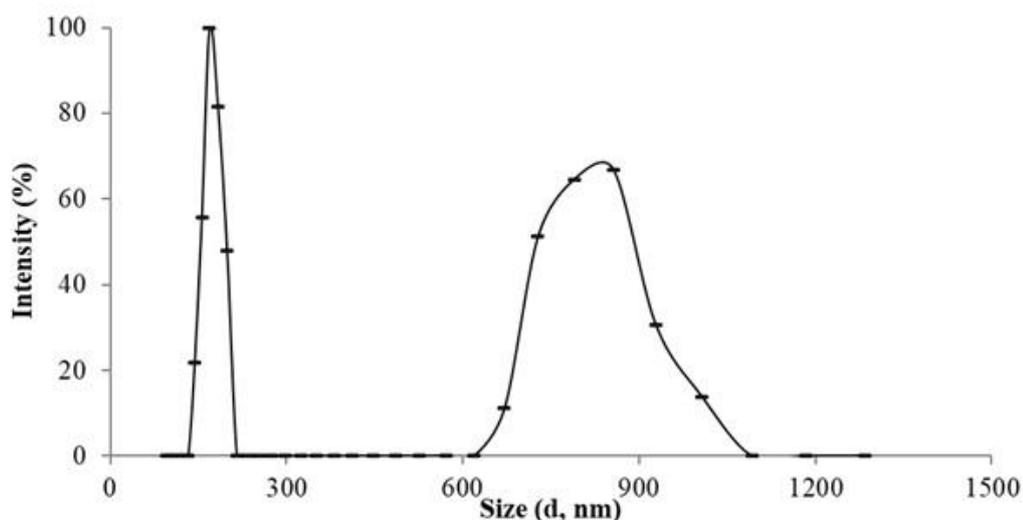


Рисунок 3.7 – Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы частиц ВНЭ на основе нефти девонского отложения

В результате анализа данных, представленных на рисунке 3.7, очевидно, что дисперсная фаза содержит частицы эмульсии, максимальное количество которых имеют размеры 169 и 855 нм (интенсивность 100 и 67 % соответственно), что соответствует рабочему диапазону размеров пор ультрафильтрационных мембран.

В продолжение предыдущих исследований, проведены процессы разделения модельной 1 % ВНЭ на основе нефти девонского отложения, с помощью ПСА мембран с размером пор 0,002, 0,004, 0,01, 0,02 мкм, обработанных в поле КР при следующих режимах: напряжение  $U = 5, 15, 25, 35$  кВ и времени воздействия  $\tau = 1, 3, 5$  мин.

Необходимо отметить, отсутствие процесса разделения ВНЭ на основе нефти девонского отложения ПСА мембранами с размером пор 0,002, 0,004 мкм. Графики зависимости производительности от времени процесса и значения ХПК пермеатов, полученных разделением ВНЭ мембранами с размером пор 0,01 мкм, представлены на рисунке 3.8а-г и в таблице 3.5.

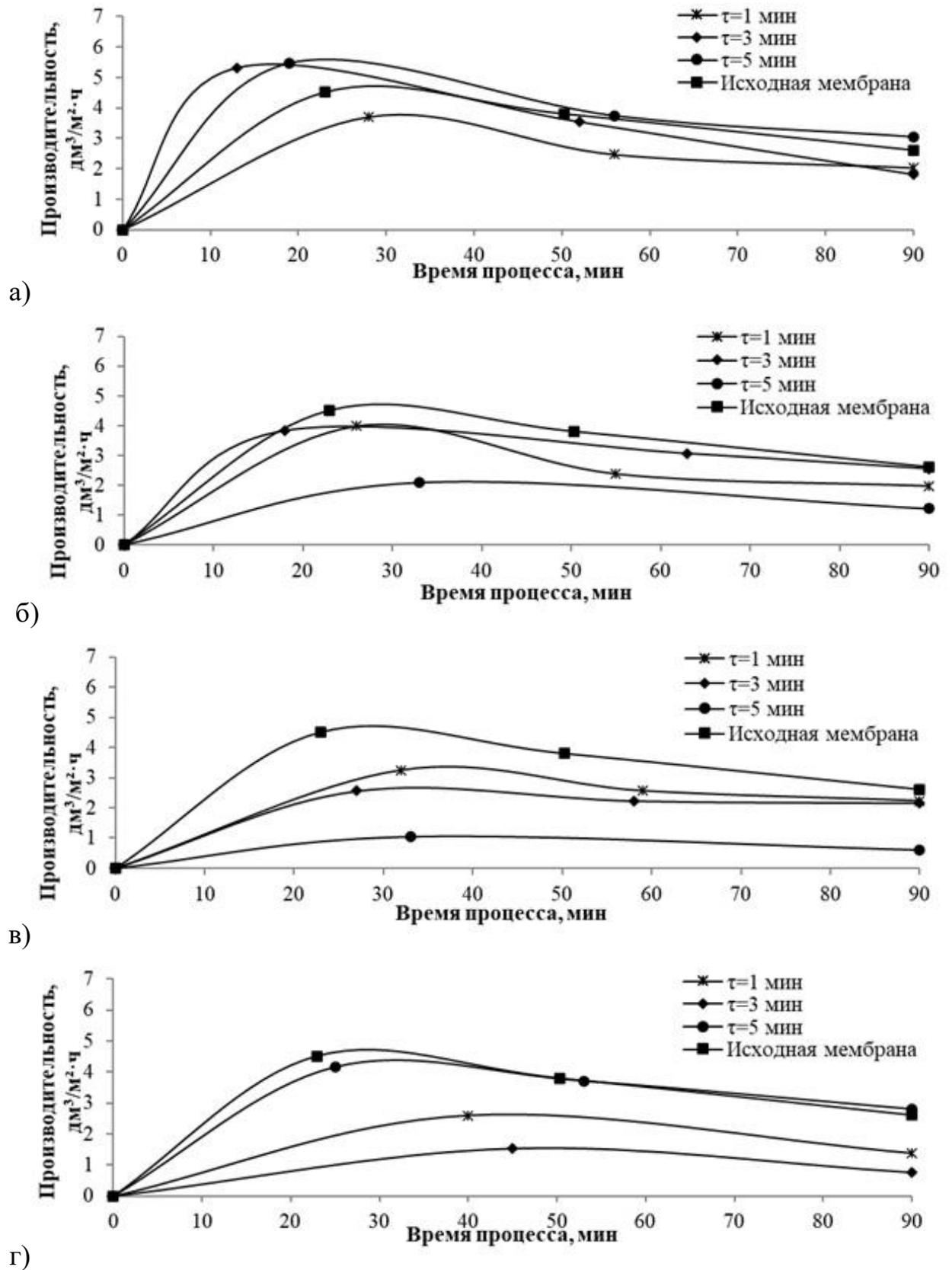


Рисунок 3.8 – Графики изменения производительности разделения ВНЭ на основе нефти девонского отложения ПСА мембранами с размером пор 0,01 мкм, обработанными КР при а)  $U = 5 \text{ кВ}$ ; б)  $U = 15 \text{ кВ}$ ; в)  $U = 25 \text{ кВ}$ ; г)  $U = 35 \text{ кВ}$  в зависимости от времени процесса

Как видим из представленных на рисунке 3.8 графических зависимостей, воздействие КР на мембрану приводит к увеличению производительности разделения эмульсии. Данное обстоятельство объясняется тем, что более гидрофильная мембрана отталкивает частицы эмульсии, способствуя более интенсивному прохождению молекул воды через нее. При обработке ПСА мембраны КР при  $U = 5$  кВ и  $\tau = 5$  мин наблюдается максимальная производительность, значение которого составило  $5,5$  дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч.

Таблица 3.5 – Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВНЭ на основе нефти девонского отложения коронообработанными ПСА мембранами с размером пор 0,01 мкм

Время коронообработки, $\tau$ , мин	Значения ХПК (концентрация НП), мг О/дм <sup>3</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )			
	Напряжение коронообработки, U, кВ			
	5	15	25	35
1	1920(79)	1864(77)	2240(92)	1560(64)
3	2392(98)	2184(90)	1836(76)	1832(75)
5	2448(101)	1856(76)	2344(96)	<b>1324(54)</b>
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	<b>3354(138)</b>			
Исходная эмульсия	<b>17555(721)</b>			

Данные, которые представлены в таблице 3.5, показывают увеличение эффективности процесса в результате коронирования ПСА мембран с размером пор 0,01 мкм. Минимальное значение ХПК пермеата достигается при обработке мембраны КР при напряжении  $U = 35$  кВ и времени  $\tau = 5$  мин, которое составило  $1324$  мг О/дм<sup>3</sup> по сравнению с значением, полученным с применением нативной мембраны, равным  $3354$  мг О/дм<sup>3</sup>. Селективность процесса разделения ВНЭ с помощью наиболее эффективной и исходной мембранами составили  $92,4$  и  $80,9$  % соответственно. Согласно проведенной метрологической проработке исследований допустимая погрешность значений ХПК пермеатов и эмульсий составляет  $2,54$  %.

В последующем, проводилось исследование мембранного разделения ВНЭ на основе нефти девонского отложения с использованием коронообработанных при таких же режимах, как и в предыдущих исследованиях ПСА мембран с размером

пор 0,02 мкм; соответствующие графики зависимости и значения ХПК пермеатов представлены на рисунке 3.9а-г и в таблице 3.6.

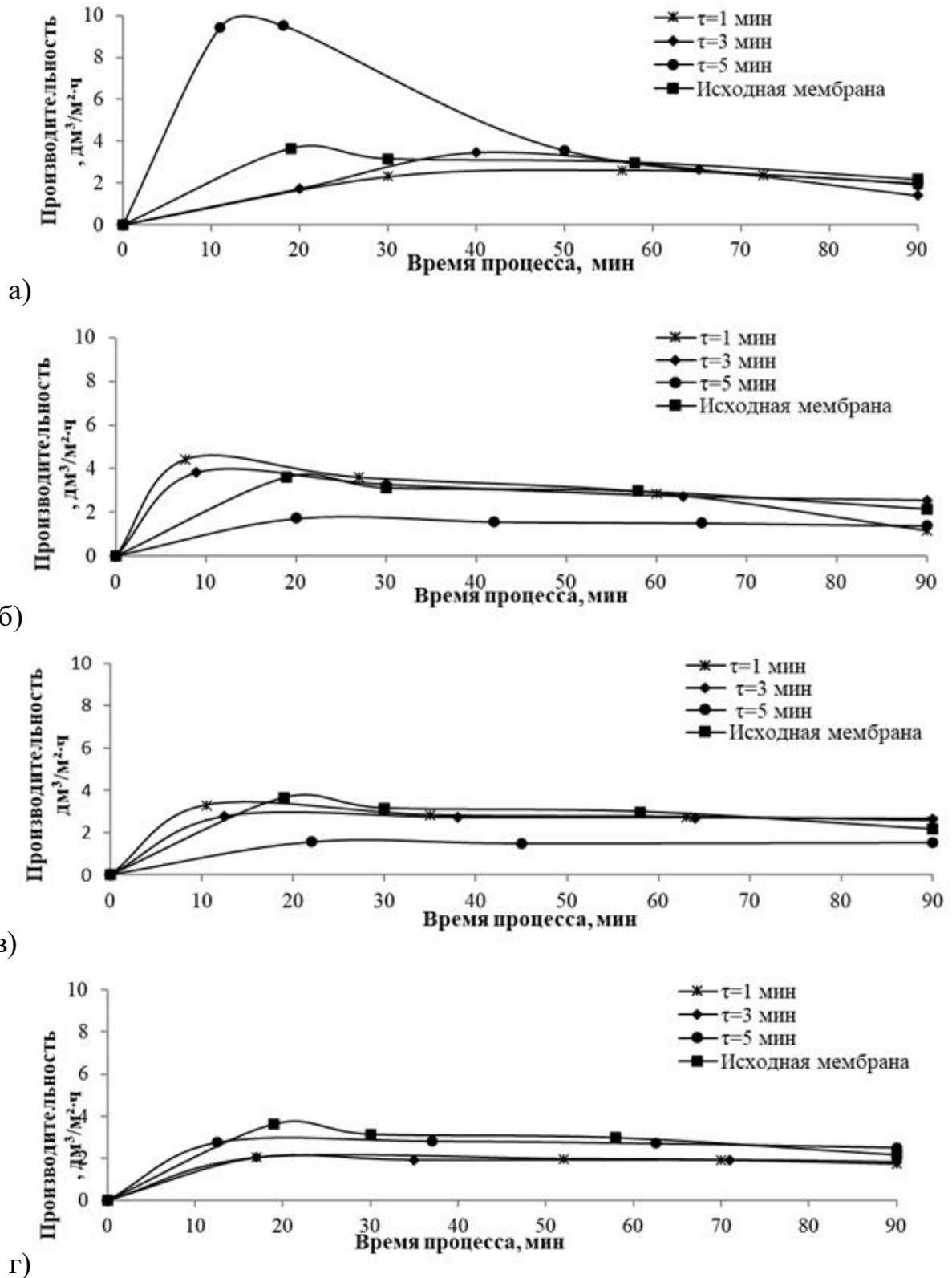


Рисунок 3.9 – Графики изменения производительности разделения ВНЭ на основе нефти девонского отложения ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм, обработанными КР при: а)  $U = 5$  кВ; б)  $U = 15$  кВ; в)  $U = 25$  кВ; г)  $U = 35$  кВ в зависимости от времени процесса

В результате анализа графических зависимостей, выявлено увеличение производительности разделения ВНЭ модифицированными ПСА мембранами с размером пор 0,01 мкм, обработанных в поле КР при  $U = 5$  и 15 кВ (рисунок 3.9 а,б). А при обработке мембран при напряжении  $U = 25$  и 35 кВ (рисунок 3.9 в,г) ранее выявленный эффект отсутствует, что является следствием протекания в результате модификации различных конкурирующих процессов. Наибольшее значение рассматриваемого параметра достигается при обработке ПСА мембран КР при напряжении  $U = 5$  кВ и времени воздействия  $\tau = 5$  мин, которое составило  $9,5 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ , в то время как это же значение при использовании нативной мембраны составляет  $3,6 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Таблица 3.6 – Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВНЭ на основе нефти девонского отложения коронообработанными ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм

Время коронообработки, $\tau$ , мин	Значения ХПК (концентрация НП), $\text{мг О}/\text{дм}^3 (\text{мг}/\text{дм}^3)$			
	Напряжение коронообработки, $U$ , кВ			
	5	15	25	35
1	5342(219)	2647(109)	3324(136)	3431(141)
3	5392(221)	4653(191)	3153(129)	3032(124)
5	2856(117)	2287(94)	2445(100)	<b>1875(77)</b>
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	<b>5648(232)</b>			
Исходная эмульсия	<b>17555(721)</b>			

Анализ данных показывает увеличение эффективности разделения эмульсии типа «нефть в воде» на основе нефти девонского отложения с помощью ПСА мембран с размером пор 0,02 мкм, подвергнутых обработке КР. Значение ХПК пермеата, полученного в результате применения нативной мембраны, составило  $5648 \text{ мг О}/\text{дм}^3$ , при этом эффективность разделения эмульсии составила 67,8 %.

При использовании ПСА мембраны, модифицированной КР при напряжении  $U = 35$  кВ в течение  $\tau = 5$  мин получено наименьшее значение ХПК пермеата, при этом эффективность процесса составила 89,3 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований мембранного разделения 1 % ВНЭ на основе нефти девонского отложения, в большинстве случаев наблюдаются низкие значения производительности (рисунок 3.8-3.9) разделения эмульсий с помощью коронообработанных ПСА мембран, что обуславливается забиванием пор мембран мелкими частицами дисперсной фазы. В этой связи, для повышения селективности мембранного разделения, опираясь на литературные данные, решено применить предварительную стадию деэмульгирования, способствующей укрупнению частиц ВНЭ и дальнейшим ее разделением мембранами с размером пор 0,02 мкм, обработанных в поле коронного разряда, основываясь на данные, полученные из предыдущих исследований.

### **3.4 Исследования мембранного разделения водонефтяной эмульсии с предварительной стадией деэмульгирования**

#### **3.4.1 Применение деэмульгатора для разрушения эмульсий**

Разделение нефтяных эмульсий заключается в разрушении структурно-механического барьера на поверхности капель. Разрушить эту оболочку возможно введением в систему веществ, обладающих более выраженными поверхностно – активными свойствами, чем природные эмульгаторы [169, 170].

**Деэмульгаторы**, в основном, это ПАВ, которые искусственно синтезируются и обладают большой поверхностной активностью, по сравнению с природными эмульгаторами [171].

Механизм действия ПАВ заключается в концентрации их на поверхности раздела фаз, которое вызывает снижение поверхностного натяжения [172, 173]. Чем более эффективный деэмульгатор, тем быстрее он разрушает граничную пленку.

При оценке реагента необходимо принимать во внимание объем выделенной при деэмульгировании воды (т.е. содержание в ней нефти) и возможность повторного образования эмульсии. При слишком большом расходе

деэмульгатора вместо расслоения эмульсии можно получить даже более стабильную эмульсию.

Определение дозировки деэмульгатора проводилось следующим образом: чтобы обеспечить формирование защитных слоев на каплях эмульгированной воды модельная эмульсия, подготавливалась за 2-3 ч до начала эксперимента. Затем из предложенных деэмульгаторов марок «РЕАПОН», «Сульфанол», «Separol F46», «СНПХ-4315М», «РЭНТ», используемых при подготовке нефтей, готовился 1 % раствор и определялась дозировка деэмульгатора для последующего его добавления в исследуемую эмульсию. Использовались следующие дозировки реагентов: 0,05 см<sup>3</sup>, 0,1 см<sup>3</sup>, 1 см<sup>3</sup> и 10 см<sup>3</sup> в виде 1 % раствора деэмульгатора на 100 см<sup>3</sup> ВНЭ.

В последующем измерялся размер частиц эмульсий прибором «Nano Brook Omni», а также  $\zeta$ -потенциал, который показывает устойчивость коллоидной системы. Данные показатели для исходной эмульсии и эмульсий с добавлением деэмульгатора, указаны в таблице 3.7.

В результате сравнительного анализа экспериментальных данных (таблица 3.7), выявлено, что состав ВНЭ с добавлением вышеобозначенных деэмульгаторов, в большинстве случаев, приводит к укрупнению капель эмульсии. Из всех представленных реагентов, эффективнее всего способствуют укрупнению частиц ВНЭ деэмульгаторы марок «РЭНТ» и «СНПХ-4315М» с концентрацией 1 % и дозировкой 10 см<sup>3</sup> на 100 см<sup>3</sup> эмульсии. При добавлении в ВНЭ реагентов марок «РЭНТ» и «СНПХ-4315М» происходит увеличение размера частиц эмульсии с максимумом при 542 и 3430 нм с интенсивностью 100 и 12,01 % и с максимумом при 155, 528 и 2030 нм с интенсивностью 17, 33 и 100 % соответственно. У исходной эмульсии, размер частиц последней составил 169 и 855 нм с интенсивностью 100 и 67 %. Данное обстоятельство предопределило исследование влияния обозначенных реагентов на разделение 1 % ВНЭ, с целью увеличения эффективности процесса. В качестве фильтрующего материала использовались ПСА мембраны с размером пор 0,02 мкм, изыскание которых проведено на основании данных, полученных в предыдущих исследованиях.

Таблица 3.7 – Значения размера частиц и  $\zeta$ -потенциала модельных эмульсии

/п	Марки деэмульгаторов	Дозировка деэмульгатора	Размер частиц, нм; интенсивность, (%)	$\zeta$ потенциал, мВ
1	Исходная эмульсия		169 (100); 855(67,07)	-13,52
2	«РЕАПОН»	0,05 см <sup>3</sup>	247 (71,04), 953 (100)	-16,1
		0,1 см <sup>3</sup>	953 (68,15)	-14,5
		1 см <sup>3</sup>	158 (4,66), 953 (36,43)	-8,9
		10 см <sup>3</sup>	293 (32,25)	11,6
3	«Сульфанол»	0,05 см <sup>3</sup>	175 (15,89), 205 (18,93)	45,4
		0,1 см <sup>3</sup>	853 (53,17)	-37,6
		1 см <sup>3</sup>	728 (24,54), 853 (81,60)	21,8
		10 см <sup>3</sup>	823 (49,38)	-31,5
4	«Separol F46»	0,05 см <sup>3</sup>	155 (16,62), 52 (32,92)	-13,6
		0,1 см <sup>3</sup>	155 (14,40), 203 (100)	-9,4
		1 см <sup>3</sup>	203 (100)	21,2
		10 см <sup>3</sup>	175 (17,92),	-18,7
5	«СНПХ-4315М»	0,05 см <sup>3</sup>	209 (93,66), 953 (100)	4,43
		0,1 см <sup>3</sup>	198 (71,71), 957 (100)	-6,96
		1 см <sup>3</sup>	261 (65,79), 2030 (100)	-6,37
		10 см <sup>3</sup>	155 (16,62), 528 (32,92), 2030 (100)	-4,15
6	«РЭНТ»	0,05 см <sup>3</sup>	213 (100); 1130 (99,87)	-4,29
		0,1 см <sup>3</sup>	280 (13,28); 1017 (100)	-8,7
		1 см <sup>3</sup>	690 (100)	-64,38
		10 см <sup>3</sup>	542 (100); 3430 (12,01)	-3,47

### 3.4.2 Применение деэмульгатора марки «РЭНТ» для очистки водонефтяной эмульсии

С целью подтверждения вышеназванного предположения, проводились исследования по разделению 1 % ВНЭ на основе нефти девонского отложения с предварительной стадией деэмульгирования с реагентом марки «РЭНТ» с дозировкой 10 см<sup>3</sup> на 100 см<sup>3</sup>, с помощью ПСА мембран с размером пор 0,02 мкм, обработанных в поле КР при напряжении  $U = 5, 15, 25, 35$  кВ и времени обработки  $\tau = 1, 3, 5$  мин. Соответствующие графические зависимости производительности от

времени процесса и значения ХПК пермеатов приведены на рисунке 3.10а-г и таблице 3.8 соответственно.

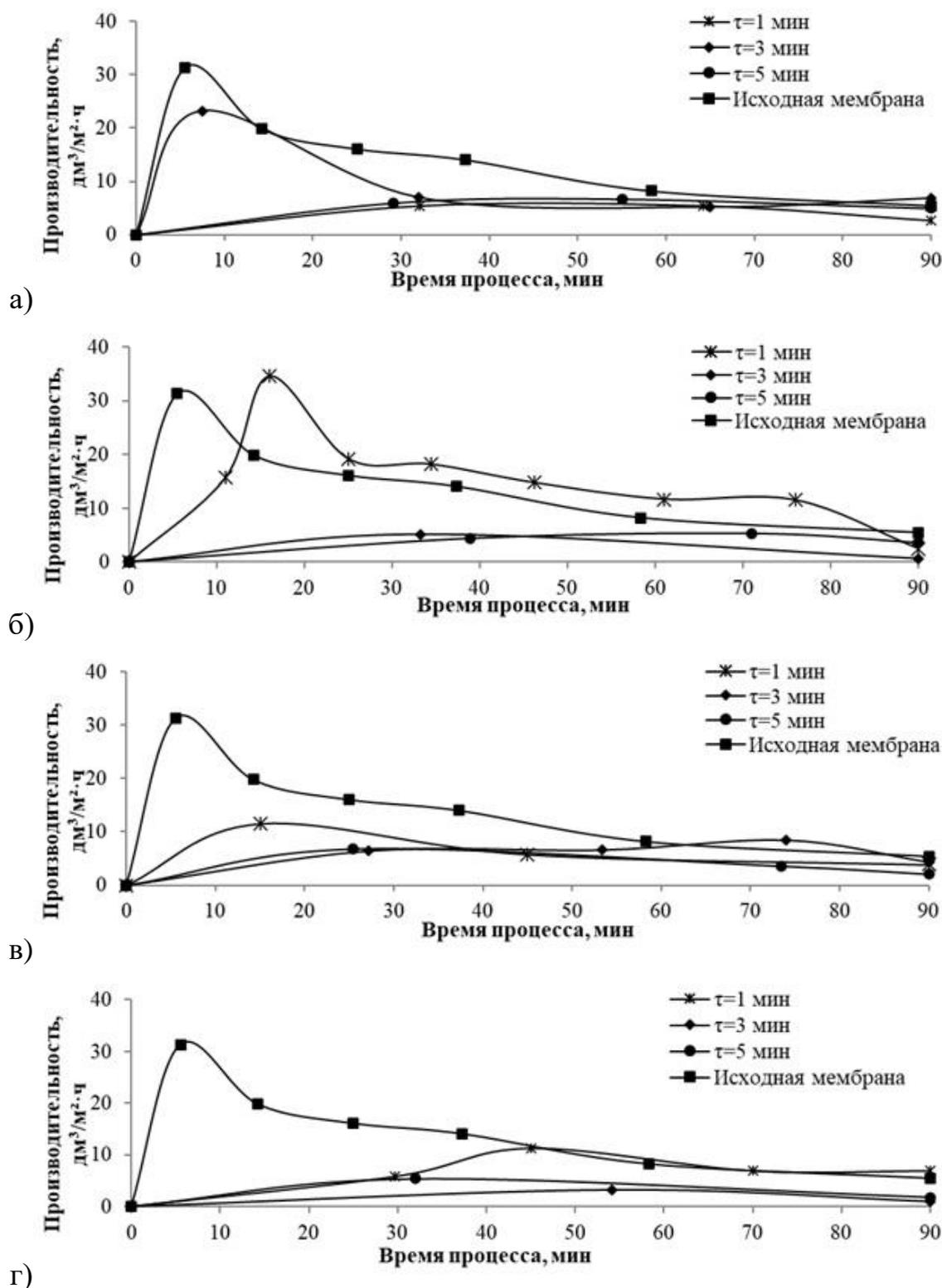


Рисунок 3.10 – Графики изменения производительности разделения ВНЭ, полученной с применением деэмульгатора марки «РЭНТ» на основе нефти девонского отложения ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм, обработанными КР при а)  $U = 5$  кВ; б)  $U = 15$  кВ; в)  $U = 25$  кВ; г)  $U = 35$  кВ в зависимости от времени процесса

Вопреки ожидаемому, как следует из графиков изменения производительности мембран в процессе разделения ВНЭ с применением деэмульгатора марки «РЭНТ», наблюдаются низкие значения искомого параметра, что возможно объяснить недостаточным укрупнением частиц дисперсной фазы. Только в единственном случае, при обработке ПСА мембраны КР при напряжении  $U = 15$  кВ и времени обработки  $\tau = 1$  мин, значение максимальной производительности процесса разделения ВНЭ составила  $31,4 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ ; для исходной мембраны данный показатель составил  $31,3 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$  (рисунок 3.10б).

Анализ данных, представленных в таблице 3.8, показывает увеличение эффективности разделения ВНЭ в результате модификации ПСА мембран в поле коронного разряда. При использовании ПСА мембраны, модифицированной при  $U = 25$  кВ и  $\tau = 5$  мин, достигнут минимальный показатель ХПК пермеата ( $1656 \text{ мг О}/\text{дм}^3$ ). Вследствие чего, эффективность процесса разделения ВНЭ составила 90,5 %, этот же показатель при использовании нативной мембраны составил 88 %.

Таблица 3.8 – Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВНЭ на основе нефти девонского отложения с применением деэмульгатора марки «РЭНТ» короннообработанными ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм

Время короннообработки, $\tau$ , мин	Значения ХПК (концентрация НП), $\text{мг О}/\text{дм}^3(\text{мг}/\text{дм}^3)$			
	Напряжение короннообработки, U, кВ			
	5	15	25	35
1	1915(78)	2024(83)	1803(74)	1713(70)
3	1867(77)	1934(79)	1950(80)	1735(71)
5	1950(80)	1803(74)	<b>1656(68)</b>	1759(72)
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	<b>2098(86)</b>			
Исходная эмульсия	<b>17555(721)</b>			

### **3.4.3 Применение деэмульгатора марки «СНПХ-4315М» для очистки водонефтяной эмульсии на основе нефти девонского отложения**

В продолжение предыдущих исследований, проведены исследования разделения 1 % ВНЭ на основе нефти девонского отложения, полученной добавлением реагента марки «СНПХ-4315М» с дозировкой 10 см<sup>3</sup> на 100 см<sup>3</sup> эмульсии ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм, подвергнутых воздействию коронной обработки; соответствующие графики производительности и значения ХПК пермеатов представлены на рисунке 3.11а-г и таблице 3.9, соответственно.

Результаты, представленные на рисунке 3.11а, подтверждают, что модификация ПСА мембраны КР при  $U = 5$  кВ;  $\tau = 1$  мин повышает производительность процесса разделения ВНЭ по сравнению с исходным образцом. В остальных случаях значения максимальной производительности корономодифицированных мембран меньше такого показателя при использовании исходного образца мембраны.

Выявлено отсутствие каких-либо зависимостей рассматриваемого параметра от режимов коронирования, что обусловлено сложной конкуренцией процессов травления, спекания, окисления, деструкции и образованию новых связей, протекающих на поверхности мембраны при воздействии коронного разряда.

Данными, представленными в таблице 3.9, показано уменьшение значений ХПК пермеатов в результате разделения ВНЭ ПСА мембранами, модифицированными в поле КР. При использовании коронообработанной мембраны при напряжении  $U = 35$  кВ и времени воздействия  $\tau = 5$  мин наблюдается низкое значение ХПК пермеата, равное 515 мг О/дм<sup>3</sup>; степень очистки процесса разделения эмульсии достигла 97,1 %, а при использовании исходной мембраны – 92,4 %.

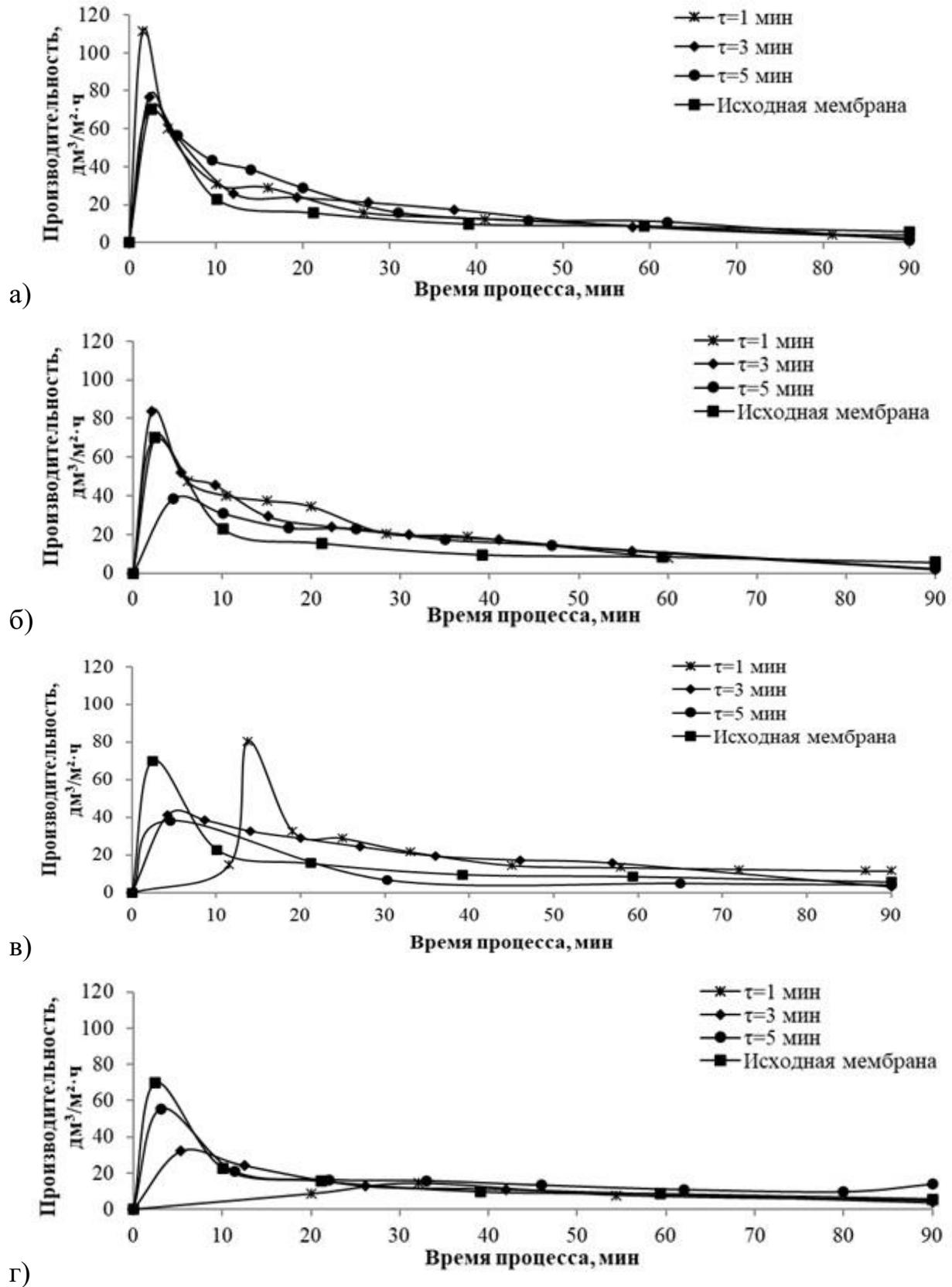


Рисунок 3.11 – Графики изменения производительности разделения ВНЭ, полученной с применением деэмульгатора марки «СНПХ-4315М» ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм, обработанными КР при: а)  $U = 5$  кВ; б)  $U = 15$  кВ; в)  $U = 25$  кВ; г)  $U = 35$  кВ в зависимости от времени процесса

Таблица 3.9 – Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВНЭ на основе нефти девонского отложения с применением деэмульгатора марки «СНПХ-4315М» короннообработанными ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм

Время короннообработки, $\tau$ , мин	Значения ХПК (концентрация НП), мг О/дм <sup>3</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )			
	Напряжение короннообработки, U, кВ			
	5	15	25	35
1	1330(55)	662(27)	809(33)	662(27)
3	1324(54)	1298(53)	1104(45)	736(30)
5	1177(48)	736(30)	1030(42)	<b>515(21)</b>
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	<b>1331(55)</b>			
Исходная эмульсия	<b>17555(721)</b>			

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено увеличение производительности разделения ВНЭ на основе нефти девонского отложения с предварительной стадией деэмульгирования короннообработанными ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм. При применении деэмульгаторов марок «РЭНТ» и «СНПХ-4315М» наибольшая эффективность процесса разделения ВНЭ наблюдается при использовании ПСА мембран с размером пор 0,02 мкм, обработанных КР при  $U = 25$  кВ;  $\tau = 5$  мин и  $U = 35$  кВ;  $\tau = 5$  мин, которое составило 90,5 и 97,1 %, соответственно.

#### 3.4.4 Разделение водонефтяной эмульсии на основе нефти карбонового отложения с предварительной стадией деэмульгирования

Добыча нефти в Республике Татарстан (РТ) с каждым годом увеличивается примерно на 1,6 % и, в основном, большая часть приходится на нефть карбонового отложения. В связи с этим, на ее основе приготовлена 1 % ВНЭ путем смешения нефти, ПАВ марки «Косинтол-242» и дистиллированной воды в количестве 1, 0,1 и 98,9 % соответственно. Далее проведены исследования мембранного разделения 1 % ВНЭ на основе нефти карбонового отложения исходными и короннообработанными (напряжение на аноде  $U = 5, 15, 25, 35$  кВ, время обработки

$\tau = 1, 3, 5$  мин) ПСА мембранами с размером пор 0,002; 0,004; 0,01; 0,02 мкм в результате выявлено низкие значения эффективности процесса. И поэтому аналогичным образом проведена предварительная обработка эмульсии деэмульгатором марки «СНПХ-4315М» с концентрацией 1 % (по объему) в количестве 10 см<sup>3</sup> на 100 см<sup>3</sup> эмульсии. Гистограммы распределения частиц дисперсной фазы ВНЭ без введения и с введением деэмульгатора, представлены на рисунке 3.12.

В результате предварительного деэмульгирования эмульсии реагентом марки «СНПХ-4315М» выявлено увеличение размера частиц дисперсной фазы до 1378, 8634 нм с интенсивностью 100, 92,5 %, соответственно. Когда, таковые значения для исходной 1 % ВНЭ без введения реагента имеют размеры 5990, 996 нм с интенсивностью 100, 65 %, соответственно.

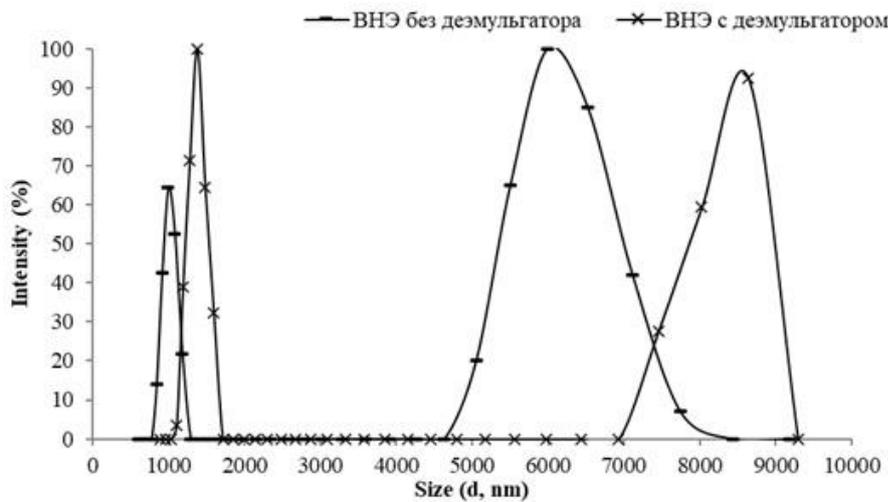


Рисунок 3.12 – Гистограммы распределения размера частиц дисперсной фазы ВНЭ на основе нефти девонского отложения

Далее проведены исследования разделения ВНЭ коронообработанными мембранами, соответствующие результаты представлены на рисунке 3.13 и в таблице 3.10.

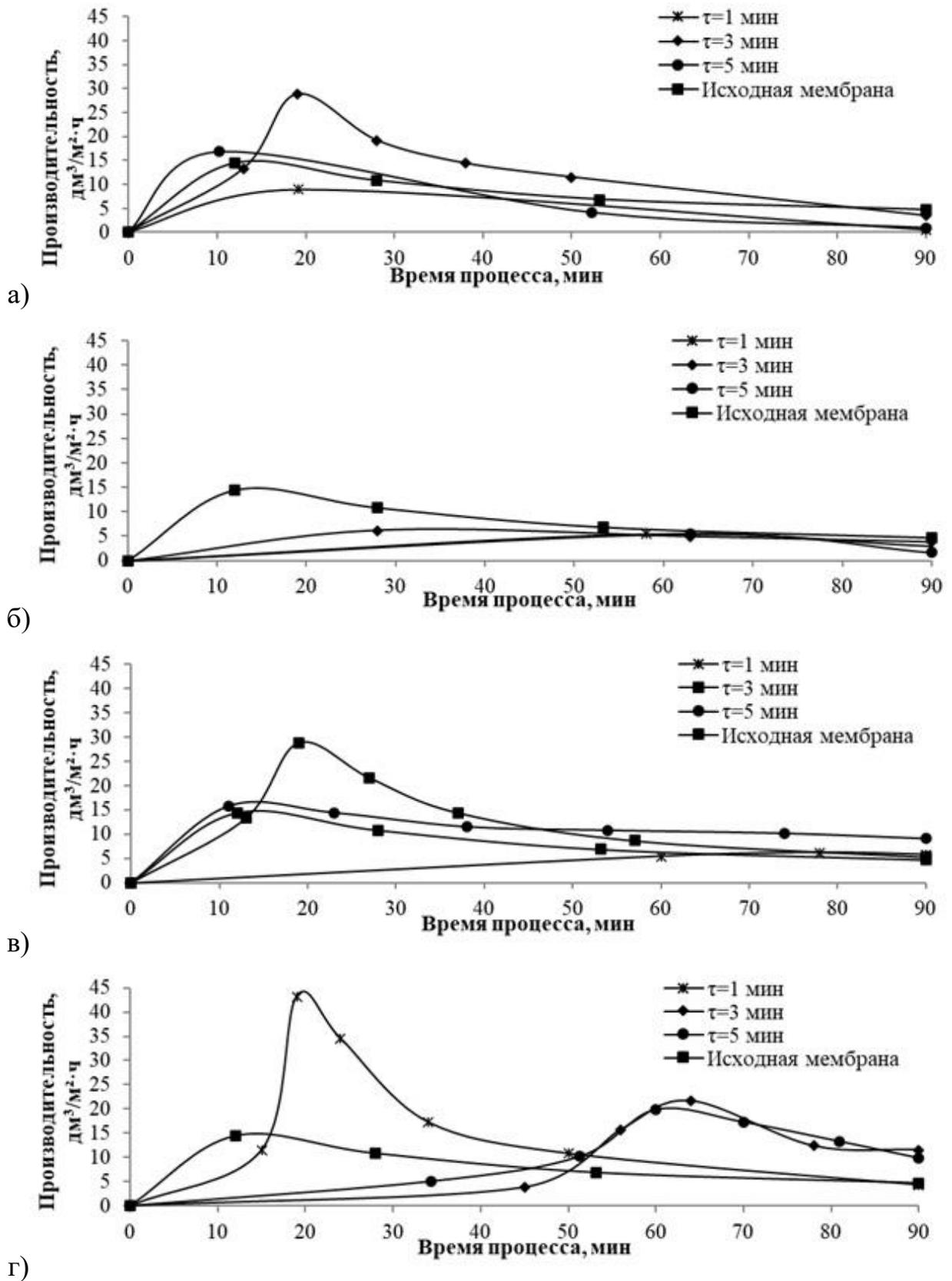


Рисунок 3.13 – Графики изменения производительности разделения ВНЭ, полученной с применением деэмульгатора марки «СНПХ-4315М», на основе нефти карбонового отложения ПСА мембранами с размером пор 0,02 мкм, обработанными КР при а)  $U = 5$  кВ; б)  $U = 15$  кВ; в)  $U = 25$  кВ; г)  $U = 35$  кВ в зависимости от времени процесса

В результате анализа графиков зависимости производительности от времени процесса, наблюдается увеличение производительности разделения ВНЭ модифицированными ПСА мембранами. При разделении эмульсии с использованием образца, обработанного в поле КР при напряжении  $U = 35$  кВ и времени обработки  $\tau = 1$  мин, значение рассматриваемого параметра составило  $43,2 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ , что в 4 раза больше такового значения равного  $14,4 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ , полученного при использовании исходной мембраны.

Таблица 3.10– Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении ВНЭ на основе нефти карбонового отложения, полученной с применением деэмульгатора марки «СНПХ-4315М», короннообработанными ПСА мембранами с размером пор  $0,02 \text{ мкм}$

Время короннообработки, $\tau$ , мин	Значения ХПК (концентрация НП), мг О/дм <sup>3</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )			
	Напряжение коронного разряда, U, кВ			
	5	15	25	35
1	1442(59)	1603(65,8)	1552(64)	1485(60)
3	<b>1368(56)</b>	1600(65,7)	1427(59)	1512(62)
5	1405(57,7)	1596(65,5)	1405(58)	1559(64)
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	<b>9200(378)</b>			
Исходная эмульсия	<b>15760(647)</b>			

Значения ХПК пермеатов, представленных в таблице 3.10, полученных, вследствие разделения ВНЭ модифицированными мембранами, показывают уменьшение рассматриваемого параметра до 8 раз. Значения ХПК пермеата после разделения нативной и наиболее эффективной короннообработанной ПСА мембраны с размером пор  $0,02 \text{ мкм}$  ( $U = 5$  кВ и  $\tau = 3$  мин) составили  $9200 \text{ мг О/дм}^3$  и  $1368 \text{ мг О/дм}^3$ ; соответственно.

Таким образом, в результате разделения 1 % ВНЭ на основе нефти карбонового отложения Тумутукского месторождения ПСА мембранами с размером пор  $0,02 \text{ мкм}$ , обработанными в поле КР, наблюдается увеличение эффективности процесса. Наибольшее значение рассматриваемого параметра равное 91,3 % достигается при использовании мембраны, подвергнутой воздействию КР при напряжении  $U = 5$  кВ и времени воздействия  $\tau = 3$  мин.

### **3.5 Исследования поверхностно-структурных характеристик коронообработанных полисульфонамидных мембран**

Проведены исследования исходной и коронообработанной при напряжении  $U = 5$  кВ и времени воздействия  $\tau = 5$  мин ПСА мембран с размером пор  $0,004$  мкм на основе методов измерения растровой электронной микроскопии, краевого угла смачивания, ИК-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

#### **3.5.1 Электронная микроскопия**

Метод растровой электронной микроскопии позволяет получать информацию о надмолекулярной структуре исследуемого образца, а также фиксировать данные поверхностных деформаций мембран в результате обработки в поле КР. В этой связи, проведены исследования с применением зондового микроскопа марки «Multi Mode V» фирмы «VEECO», в результате чего получены микрофотографии и гистограммы поверхности исходной и коронообработанной при напряжении  $U = 5$  кВ и времени обработки  $\tau = 5$  мин мембран, представленные на рисунках 3.14-3.15.

На основании представленных изображений поверхностей исходной и коронообработанной ПСА мембран, очевидно наличие поверхностных деформаций обработанной мембраной, что, в конечном итоге, приводит к значительному увеличению шероховатости. Высота поверхности исходной мембраны относительно базовой линии составляет  $50-150$  нм. Как следует из данных рисунка 3.14б, шероховатость поверхности коронообработанной мембраны составляет  $0-1500$  нм с максимумом при  $750$  нм.

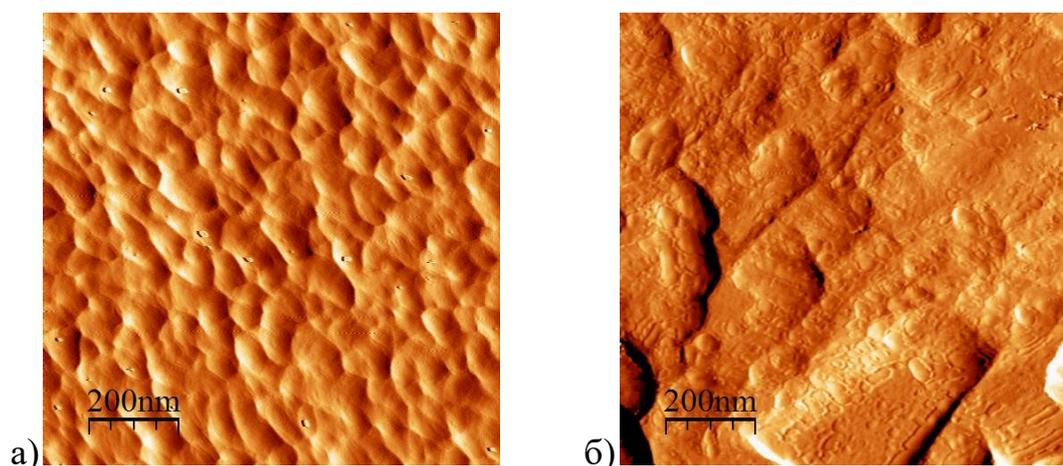


Рисунок 3.14 – Микрофотографии поверхностей ПСА мембран: а) исходной; б) короннообработанной при  $U = 5$  кВ и  $\tau = 5$  мин (увеличение в 50000 раз)

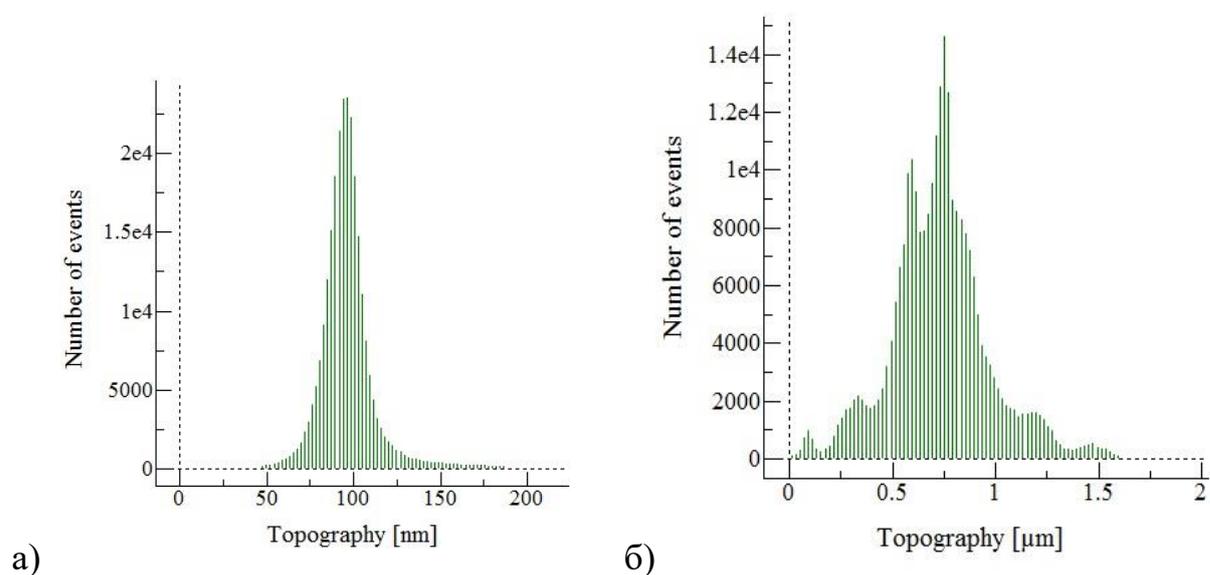


Рисунок 3.15 – Гистограммы распределения выступов поверхности ПСА мембран: а) исходной; б) короннообработанной при  $U = 5$  кВ и  $\tau = 5$  мин

Данное обстоятельство объясняется окислительным воздействием озона, образующегося при коронном разряде в воздухе, на поверхность мембраны, что приводит к травлению поверхности последней [135].

### 3.5.2 ИК-спектроскопия полисульфонамидных мембран

С целью регистрации изменения химической структуры ПСА мембран с помощью ИК-спектрометра «Avatar-360», получены ИК-спектры исходной и

коронообработанной мембран, представленные на рисунке 3.16 в интервале частот 600-4000  $\text{см}^{-1}$ .

В результате анализа ИК-спектра исходной мембраны отмечены полосы поглощения, характерные для структурных фрагментов ПСА, которые представлены в таблице 3.11.

Однако, обобщая данные, представленные в виде ИК-спектров, изменения химической структуры полимерных мембран в результате обработки коронным разрядом не выявлено. Отмечено лишь некоторое увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующим колебанием кислородосодержащих группировок, что свидетельствует об их увеличении.

Таблица 3.11 – Полосы поглощения, характерные структурным фрагментам ПСА

Типы колебаний	Структурные фрагменты	Волновые числа, $\text{см}^{-1}$
Валентные	C–H в группе $-\text{CH}_2-$	2877; 2935
	S=O в группе арил– $\text{SO}_2$ – арил	1141; 1318
	C–S	1100
	C–O в группе C–O–C	1253
	C–C	833
	N–H	3400
Деформационные колебания	N–H	1527
Маятниковые колебания	$\text{CH}_2$	720

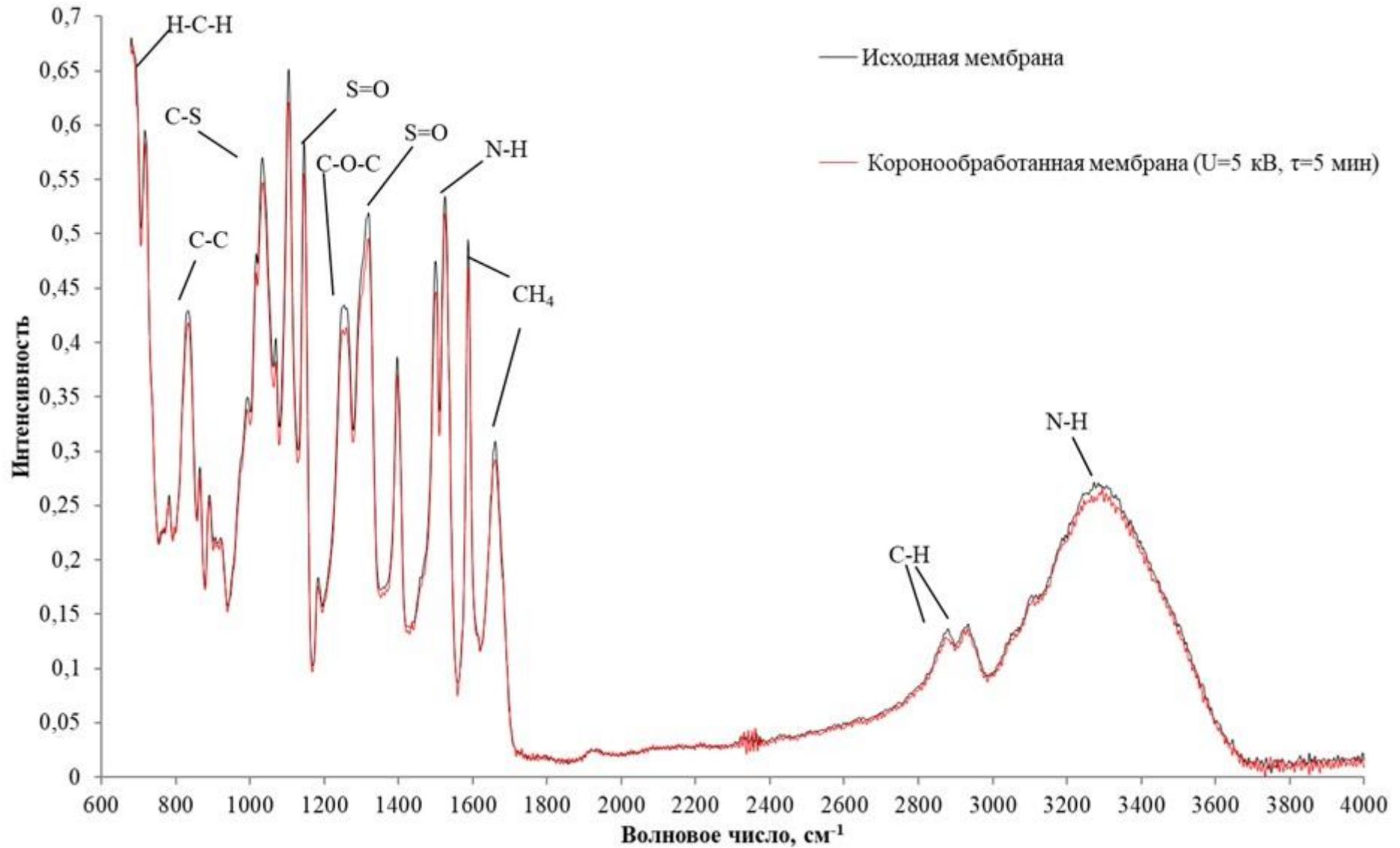


Рисунок 3.16 – ИК-спектр исходной и короннообработанной ПСА мембран с размером пор 0,004 мкм

### 3.5.3 Определение значения краевого угла смачивания

Одной из основных характеристик полимерных мембран в случае разделения водомасляных сред является их смачиваемость. При обработке ПСА мембран в поле коронного разряда, поверхность полимера может становиться, как более гидрофильной, так и более гидрофобной.

В этой связи, с помощью прибора «Kruss DSA 20E» определены значения краевого угла смачивания вышеобозначенных мембран. Результаты исследований представлены в виде изображения капли дистиллированной воды на поверхности мембран на рисунке 3.17а-г.

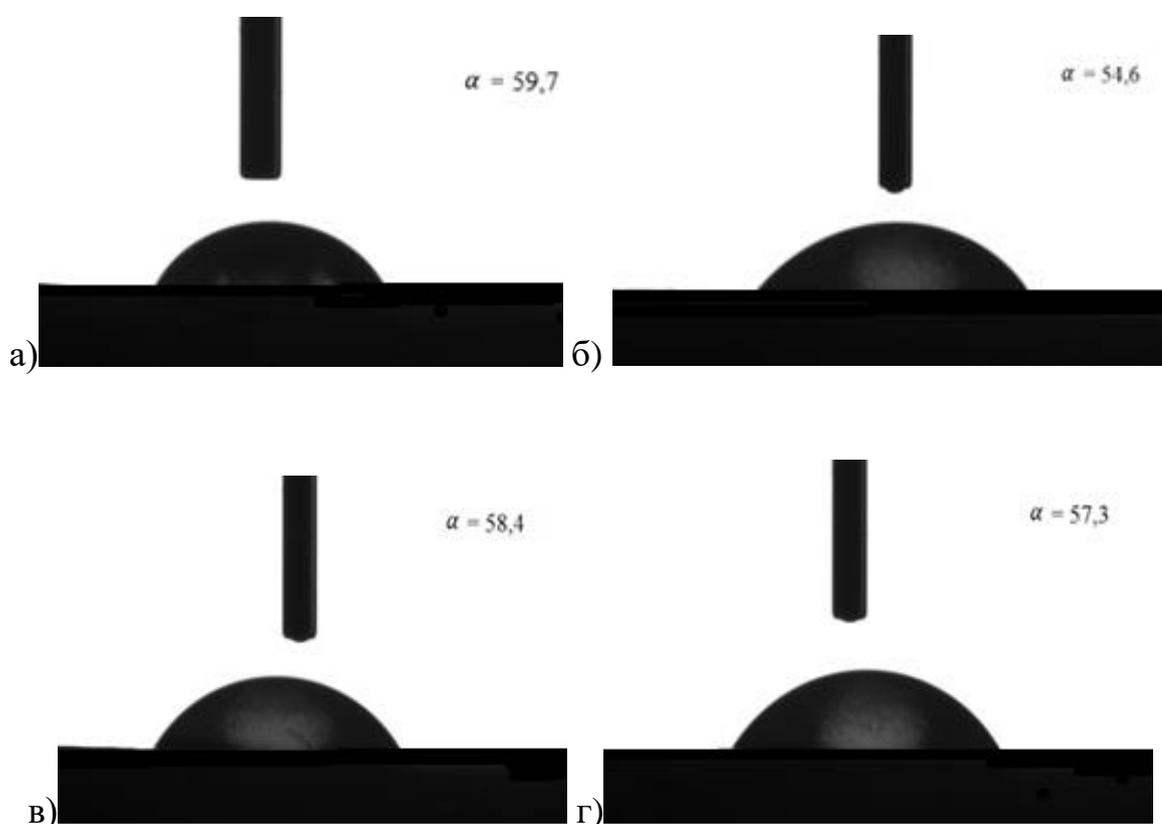


Рисунок 3.17 – Краевой угол смачивания ПСА мембран с размером пор 0,004 мкм: а) немодифицированной мембраны; короннообработанной при: б)  $U = 5$  кВ,  $\tau = 5$  мин; в)  $U = 35$  кВ,  $\tau = 1$  мин; г)  $U = 35$  кВ,  $\tau = 5$  мин

В результате анализа значений краевого угла смачивания, представленных на рисунке 3.17а-г, выявлено некоторое снижение рассматриваемого параметра короннообработанной мембраны по сравнению с

исходной. В результате модификации ПСА мембран коронным разрядом с размером пор 0,004 мкм при напряжении  $U = 5$  кВ и времени обработки  $\tau = 5$  мин, краевой угол смачивания снижается с  $59,7^\circ$  до  $54,6^\circ$ , что свидетельствует о гидрофилизации поверхности мембраны. Данный образец проявляет наибольшую эффективность процесса, вследствие чего увеличивается производительность и снижается значение ХПК пермеата, что подтверждается зависимостями, представленными на рисунке 3.2 и данными, приведенными в таблице 3.1 [173].

### 3.5.4 Рентгеноструктурный анализ

Одной из основных характеристик, влияющих на транспортные свойства мембран, является степень кристалличности. В этой связи, с помощью аппарата «Rigaku Ultima IV» получены дифрактограммы исходной и коронообработанной при  $U = 5$  кВ и  $\tau = 5$  мин ПСА мембран, представленные на рисунках 3.18 и 3.19.

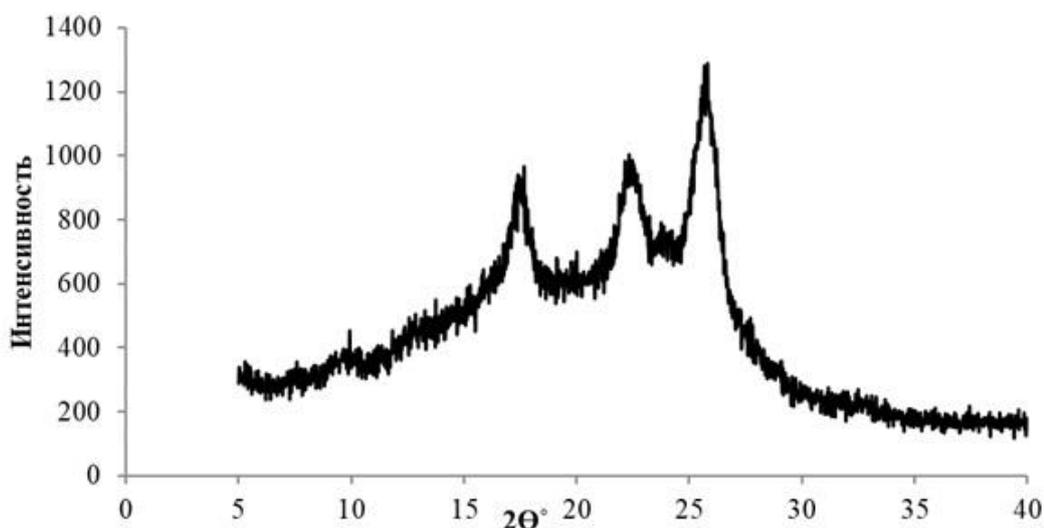


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма исходной ПСА мембраны с размером пор 0,004 мкм

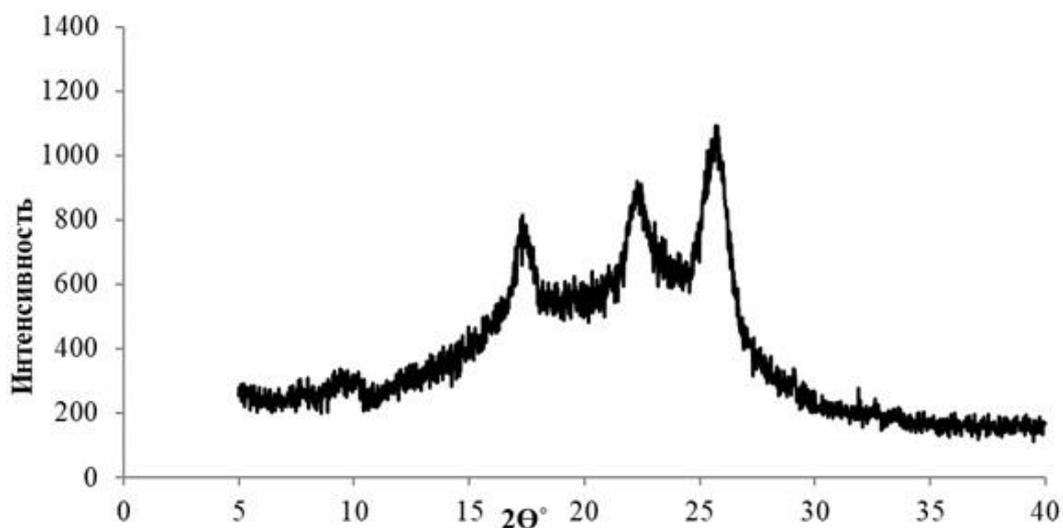


Рисунок 3.19 – Дифрактограмма ПСА мембраны с размером пор 0,004 мкм, обработанной в поле КР при  $U = 5$  кВ,  $\tau = 5$  мин

Как и в случае результатов ИК-спектрометрии, при анализе дифрактограмм, изменение степени кристалличности исследуемых мембран в результате воздействия коронного разряда не обнаружено. Значение рассматриваемого параметра составило  $\gamma = 0,17$  для исходной и короннообработанной при напряжении  $U = 5$  кВ и времени воздействия  $\tau = 5$  мин ПСА мембраны.

### Выводы по главе 3

1. Проведено разделение модельной ВМЭ на основе масла марки «И-20А» и ВНЭ на основе нефтей девонского и карбонового отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан) с использованием ПСА мембран с размерами пор, обработанных в поле КР при напряжении в коронаторе ( $U = 5, 15, 25, 35$  кВ) и времени воздействия ( $\tau = 1, 3, 5$  мин).

2. Определены режимы коронной обработки ПСА мембран, при которых достигаются наибольшие значения эффективности: в случае разделения ВМЭ на основе индустриального масла марки «И20-А» максимальное значение рассматриваемого параметра достигается с помощью короннообработанной при напряжении  $U = 5$  кВ и времени воздействия  $\tau = 5$  мин

мембраны с размером пор 0,004 мкм (97 %); при разделении ВНЭ на основе нефтей девонского и карбонового отложений, полученных применением наиболее эффективного деэмульгатора марки «СНПХ-4315М», ПСА мембранами с размерами пор 0,02 мкм, обработанных в поле КР при  $U = 35$  кВ и  $\tau = 5$  мин (97,1 %) и  $U = 5$  кВ и  $\tau = 3$  мин (91,3 %), соответственно.

3. Определены размеры частиц: 3 % ВМЭ, которые составили 178,9 нм с интенсивностью 100 %; 1 % ВНЭ на основе нефти девонского отложения – 169, 855 нм с интенсивностью 100 и 67 % соответственно; 1 % ВНЭ на основе нефти девонского отложения с предварительной стадией деэмульгирования («СНПХ-4315М») – с максимумом при 155, 528 и 2030 нм с интенсивностью 17, 33 и 100 %, соответственно.

4. Показано, что обработка ПСА мембран с размером пор 0,004 мкм КР при  $U = 5$  кВ и  $\tau = 5$  мин приводит к уменьшению краевого угла смачивания, что свидетельствует о гидрофилизации поверхности фильтр-элемента.

5. Выявлено, что: в результате обработки мембран КР происходит увеличение количества и высоты выступов на поверхности ПСА мембран, что объясняется окислительным воздействием озона; изменения химической структуры в исходных и модифицированных образцах не обнаружено; степень кристалличности для нативной и обработанной мембраны составила  $\gamma = 0,17$ .

## ГЛАВА 4. ОЧИСТКА ПЛАСТОВЫХ ВОД, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ, МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

### 4.1 Очистка пластовых вод, образующихся при добыче нефти Тумутукского месторождения (ООО «ТатНефтеСервис»)

Пластовые воды в большом количестве образуются на нефтегазодобывающих предприятиях и являются водной частью продукции эксплуатационных скважин, поступающей вместе с газом, углеводородным конденсатом и нефтью и отделяющейся от них в процессе сепарации.

Пластовые воды – это подземные воды, которые циркулируют в пластах горных пород. Известно, вертикальное распределение нефти и газа в залежи по их плотностям. В результате свободный газ занимает самую верхнюю часть залежи, под ней залегает нефть, а в основании находится водонасыщенная зона, которая формирует водонапорный режим, поддерживающий пластовое давление в нефтяном горизонте.

Минерализованные пластовые воды присутствуют не только в водонасыщенной зоне залежи, но и в смежных пластах, которые насыщают продуктивные породы, формируя их естественную гидрогеологическую обстановку. Неподвижную часть пластовой воды, которая образуется при эксплуатации скважин, иногда называют «связанной» с породой, «реликтовой», «погребенной» или «остаточной» и которая занимает до 20 % объема пустот. Остаточная часть воды выносится потоком к забойной зоне в процессе бурения и поднимается на поверхность в виде водонефтяной эмульсии (при добыче нефти) или конденсата (при добыче газа). Данный тип водонефтяной эмульсии называют пластовой.

Химический состав растворенных веществ в пластовых водах в основном представлен солями щелочных и щелочноземельных металлов, таких как хлориды, сульфаты и карбонаты. Диссоциируя в воде, указанные соединения образуют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Количественное соотношение между этими ионами определяет тип пластовой воды. Общее содержание растворенных в воде солей принято называть минерализацией воды [174, 175].

На основании экспериментальных данных, представленных в главе 3 настоящей диссертации, в последующем исследовалась очистка пластовой воды, содержащей нефть в виде эмульсии, образующейся в результате производственной деятельности ООО «ТатНефтеСервис» при добыче нефти карбонового отложения Тумутукского месторождения (Республика Татарстан) [Приложение А].

Тумутукское месторождение относится к сложным участкам, по разрезу делятся на два продуктивных горизонта, которые в свою очередь подразделяются на пласты и пропластки. В указанном месторождении происходит добыча и сбор продукции скважин в количестве 691,1 т/сут с содержанием пластовой воды 81 % масс. и газосодержанием 25 м<sup>3</sup>/т нефти (газовый фактор) [176].

Для деэмульгирования НП в пластовой воде применялся 1 % раствор реагента марки «СНПХ-4315М» в количестве 1 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> эмульсии, на основании результатов исследований, проведенных в главе 3 настоящей диссертации. На рисунке 4.1 представлены графики распределения частиц исходной пластовой воды и после стадии деэмульгирования.

Данные, представленные на рисунке 4.1, показывают, что исходная пластовая вода имеет размеры частиц 135 и 1843 нм с интенсивностью 10,5 и 100 % соответственно. В результате предварительной стадии деэмульгирования пластовой воды с применением реагента марки «СНПХ-4315М» наблюдается увеличение рассматриваемого параметра до 153, 416, 2119 нм с интенсивностью 6, 43, 100 % соответственно.

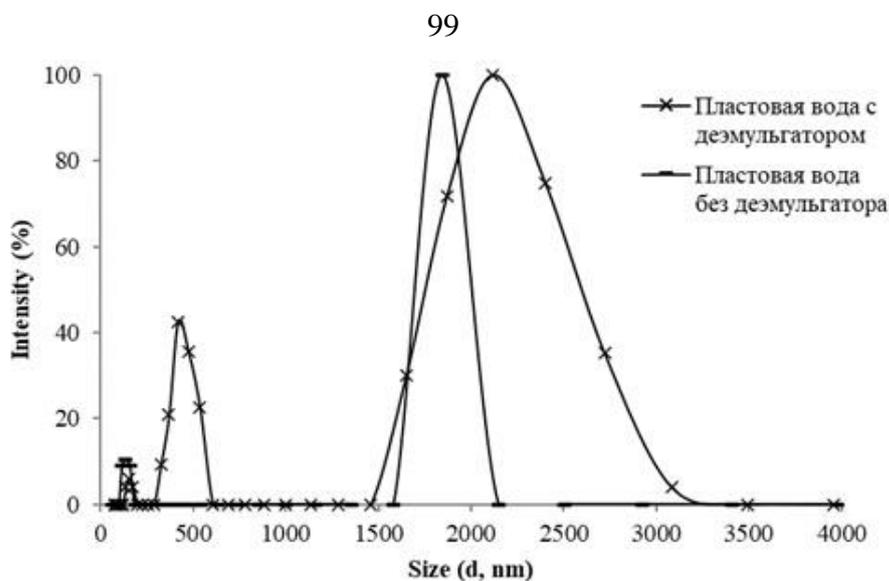


Рисунок 4.1 – Гистограммы распределения размера частиц пластовой воды, образующейся при добыче нефти карбонового отложения

В качестве разделяющего элемента использовались исходная и коронообработанная при напряжении на аноде  $U = 35$  кВ и времени обработки  $\tau = 5$  мин ПСА мембраны с размером пор  $0,02$  мкм, изыскание которых проведено на основании экспериментальных данных, представленных в главе 3. На рисунке 4.2. представлены графики, отражающие зависимость производительности от длительности процесса

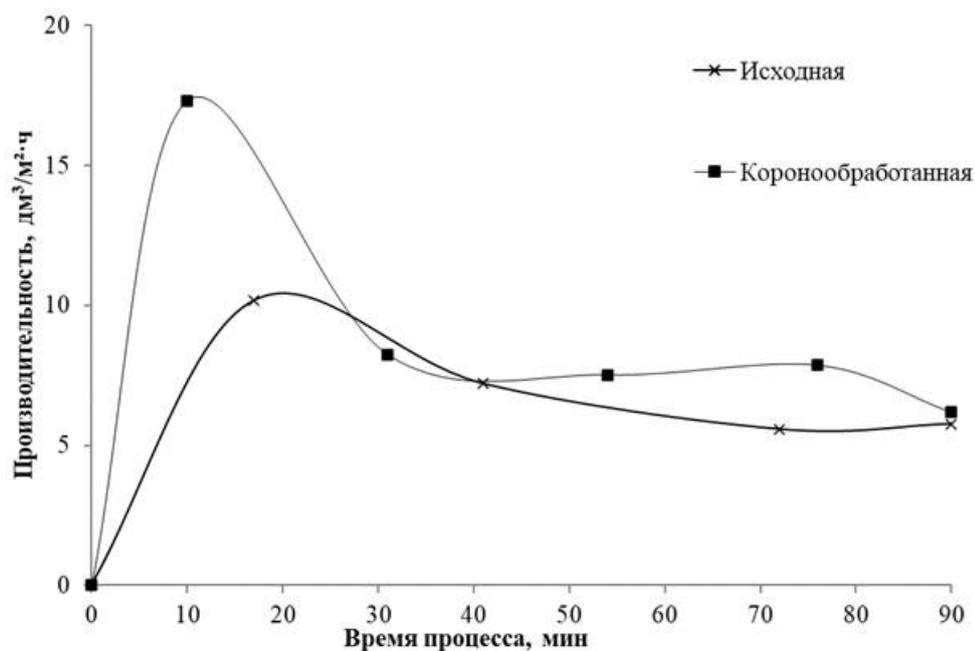


Рисунок 4.2 – Графики изменения производительности разделения пластовой воды от добычи нефти карбонового отложения ПСА мембранами с размером пор  $0,02$  мкм в зависимости от времени процесса

В результате анализа данных, представленных на рисунке 4.2, наблюдается увеличение значения производительности разделения пластовой воды коронообработанной ПСА мембраной с размером пор 0,02 мкм. Значение рассматриваемого параметра для исходной мембраны составило 10,1  $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ , что в 1,7 раз меньше значения, полученного при разделении пластовой воды коронообработанной мембраной.

Для доочистки пермеата, полученного после прохождения коронообработанной ПСА мембраны предлагается стадия обратного осмоса. Основные показатели очистки пластовой воды мембранными методами представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Основные показатели очистки пластовой воды от добычи нефти карбонового отложения Тумутукского месторождения

	Значения ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>	Концентрация НП, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность, %
Пластовая вода	16150	534	-
Ультрафильтрация нативной мембраной	1880	54	88,4
Ультрафильтрация коронообработанной мембраной	1076	32	93,3
Обратный осмос	16	<0,05	99,9

Эффективность очистки определена по изменению значений ХПК и содержания НП в пластовой воде до и после процесса разделения исходной и обработанной ПСА мембраной. В результате, концентрация НП после разделения пластовой воды модифицированной мембраной при напряжении  $U = 35$  кВ и времени обработки  $\tau = 5$  мин составила 32 мг/дм<sup>3</sup>, таким образом, эффективность удаления НП составила 93,3 %. В результате очистки методом обратного осмоса значение ХПК и содержание НП составили 16 мг О/дм<sup>3</sup> и < 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствуют качеству питьевой воды согласно нормативу.

На основании представленных результатов полупромышленных испытаний, показана эффективность, а, соответственно, и целесообразность

применения мембранного разделения ВНЭ с предварительным деэмульгированием для снижения содержания свободноплавающих УВ, а также возможность интенсификации процесса с использованием коронобработанных ПСА мембран с размером пор 0,02 мкм, что, в конечном итоге, будет способствовать снижению антропогенной нагрузки на ОПС.

С целью подтверждения обозначенных результатов испытаний эффективности очистки пластовой воды, проведено биотестирование образцов последней с использованием стандартных тест-объектов *Daphnia magna Straus* и *Paramecium caudatum* (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Результаты биотестирования пластовой воды

Пробы	Наименование тест-объекта	Результаты, показатель токсичности
Исходная пластовая вода	<i>Daphnia magna Straus</i>	Токсично, $K_{P10}=1627$
	<i>Paramecium caudatum</i>	Токсично, $K_{P10}=1627$
Пермеат после разделения пластовой воды исходной мембраной	<i>Daphnia magna Straus</i>	Токсично, $K_{P10}=287$
	<i>Paramecium caudatum</i>	Токсично, $K_{P10}=160$
Пермеат после разделения пластовой воды коронобработанной мембраной	<i>Daphnia magna Straus</i>	Токсично, $K_{P10}=35,4$
	<i>Paramecium caudatum</i>	Токсично, $K_{P10}=35,4$
Пермеат после обратного осмоса	<i>Daphnia magna Straus</i> <i>Paramecium caudatum</i>	Не оказывает токсического действия Не оказывает токсического действия

Анализ данных таблицы 4.2 показывает, что в результате разделения пластовой воды коронобработанной ПСА мембраной с размером пор 0,02 мкм наблюдается снижение степени токсичности. Наименьшую токсичность на стандартные тест-объекты оказывает пермеат, полученный после прохождения ПСА мембраны с размером пор 0,02 мкм, обработанной в поле коронного разряда при напряжении  $U = 35$  кВ и времени  $\tau = 5$  мин.

Вышеназванное обстоятельство позволяет предложить принципиальную технологическую схему очистки СВ от эмульгированных НП, в частности, пластовых вод на основании экспериментов и литературного обзора, представленную на рисунке 4.3.

Пластовые воды поступают в отстойник 1, где осуществляется удаление крупнодисперсной твердой фазы в виде песка, глины, после чего идет стадия фильтрации в сетчатом фильтре 2, где задерживаются мелкие частицы взвешенных твердых загрязнений. Далее пластовая вода направляется в смеситель 3.2, где происходит перемешивание с разбавленным 1 % раствором деэмульгатора марки «СНПХ-4315М» с дозировкой 1 дм<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> эмульсии из смесителя 3.1. Следующим этапом смесь пластовой воды с деэмульгатором направляется в приемную емкость 4 для укрупнения частиц пластовой воды. Твердая фаза, образующаяся на стадии отстаивания и фильтрации 1 и 2, соответственно, направляется в шламовую площадку 8.

Из приемной емкости 4 эмульсия направляется на стадию ультрафильтрации 5 с использованием мембраны с размером пор 0,02 мкм, в результате чего содержание НП снижается до 32 мг/дм<sup>3</sup>, что позволяет использовать полученную смесь для закачки обратно в пласт для поддержания давления согласно соответствующему нормативу при содержании НП менее 50 мг/дм<sup>3</sup>. При необходимости получения более чистой технической воды предусмотрена стадия обратного осмоса 6, обеспечивающая промывку механических и мембранных фильтров [177].

Концентраты после стадии ультрафильтрации 5 и обратного осмоса 6 направляются в товарный парк и далее на рекуперацию.

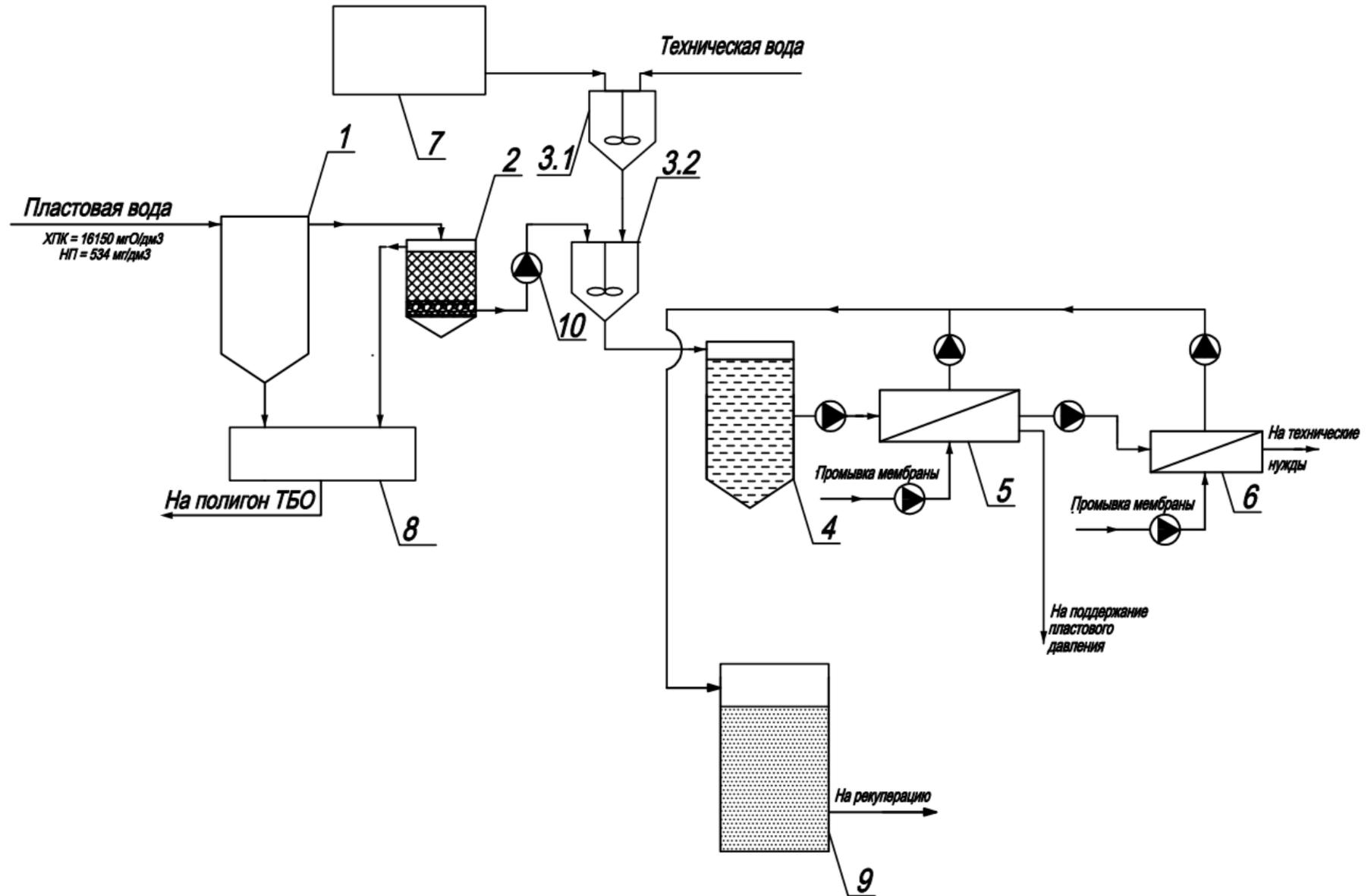


Рисунок 4.3 – Принципиальная технологическая схема очистки пластовой воды: 1 – отстойник, 2 – фильтр, 3.1 и 3.2 – смесители, 4 – приемная ёмкость, 5 – ультрафильтрация, 6 – обратный осмос, 7 – склад деэмульгатора, 8 – шламовая площадка, 9 – товарный парк, 10 – насос

## 4.2 Расчёт ожидаемого ущерба от загрязнения вод эмульгированными нефтепродуктами

Проведен расчет величины предотвращенного ущерба по методике [178].

Исходные данные:

- $Q = 204323,7 \text{ м}^3/\text{год}$  – масса годовой добычи пластовой воды;
- $C_1 = 32 \text{ мг/дм}^3$  – количество НП в исходной пластовой воде;
- $C_2 = 0,05 \text{ мг/дм}^3$  – количество НП в очищенной эмульсии;
- $\text{ПДКр.х.НП} = 0,05 \text{ мг/дм}^3$  – предельно допустимое значение НП для водоёмов рыбо-хозяйственного назначения;

Исчисление размера вреда, причиненного водному объекту сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе СВ, производится по формуле:

$$Y = K_{\text{вг}} \cdot K_{\text{в}} \cdot K_{\text{ин}} \cdot \sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i \cdot K_{\text{из}}, \text{ тыс. руб.} \quad (4.1)$$

где  $K_{\text{вг}} = 1,25$  – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года;

$K_{\text{в}} = 1,41$  – коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов);

$K_{\text{ин}} = 1$  – коэффициент индексации, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития;

$H_i = 670$  – таксы для исчисления размера вреда от сброса  $i$ -го вредного (загрязняющего) вещества в водные объекты, тыс. руб./т;

$M_i$  – масса сброшенного  $i$ -го вредного (загрязняющего) вещества, т;

$K_{\text{из}} = 5$  – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект.

Масса сброшенного  $i$ -го вредного (загрязняющего) вещества определяется по формуле 4.2:

$$M_i = Q \cdot (C_{\text{фи}} - C_{\text{ди}}) \cdot T \cdot 10^{-6} = 204323,7 \cdot (32 - 0,05) \cdot 9 \cdot 10^{-6} = 58,75 \text{ т}; \quad (4.2)$$

где  $M_i$  – масса сброшенного  $i$ -го вредного (загрязняющего) вещества, т;

$i$  – загрязняющее вещество, по которому исчисляется размер вреда;

$Q$  – расход СВ и (или) загрязненных дренажных (в том числе шахтных, рудничных) вод, с превышением содержания  $i$ -го вредного (загрязняющего) вещества определяется по приборам учета, а при их отсутствии - расчетным путем в соответствии с методами расчета объема сброса СВ и их характеристик, м<sup>3</sup>/ч;

$C_{\text{фи}}$  – средняя фактическая за период сброса концентрация  $i$ -го вредного (загрязняющего) вещества в СВ и (или) загрязненных дренажных (в том числе шахтных, рудничных) водах, определяемая по результатам анализов аккредитованной лаборатории как средняя арифметическая из общего количества результатов анализов (не менее 3-х) за период времени  $T$ , мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{ди}}$  – допустимая концентрация  $i$ -го вредного (загрязняющего) вещества в пределах норматива допустимого (предельно допустимого) сброса или лимита сброса при его наличии на период проведения мероприятий по снижению сбросов вредных (загрязняющих) веществ в водные объекты, мг/дм<sup>3</sup>;

$T = 9$  – продолжительность сброса, ч.

Рассчитанный размер вреда по сброшенным вредным (загрязняющим) веществам составляет:

$$У = 1,25 \cdot 1,41 \cdot 1 \cdot 670 \cdot 58,75 \cdot 5 = 346882,03 \text{ тыс. руб.}$$

Таким образом, на основании представленного расчета, оценен ожидаемый ущерб, получаемый при отсутствии разработанного способа очистки и последующем нарушении водного законодательства, который составил 346882,03 тыс. руб.

#### **Выводы по главе 4**

1. Исследована очистка пластовой воды, образующейся в результате производственной деятельности ООО «ТатНефтеСервис», методом ультрафильтрации с использованием исходной и коронообработанной при

напряжении  $U = 35$  кВ и времени воздействия  $\tau = 5$  мин ПСА мембраны с размером пор  $0,02$  мкм, в результате чего, показатель ХПК и содержание НП в очищаемой воде снизилось до  $1880$  мг О/дм<sup>3</sup>,  $54$  мг/дм<sup>3</sup> и  $1076$  мг О/дм<sup>3</sup>,  $32$  мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

2. Проведено биотестирование с использованием стандартных тест-объектов *Daphnia magna Straus* и *Paramecium caudatum*, в результате выявлено, что пермеат после разделения пластовой воды коронообработанной ПСА мембраной с размером пор  $0,02$  мкм оказывает наименьшее токсическое действие на тест-объекты, а очищенная вода, после стадии обратного осмоса не оказывает токсического действия на тест-объекты.

3. Предложена принципиальная технологическая схема очистки пластовой воды от эмульгированных НП мембранными технологиями.

4. Оценен ожидаемый ущерб, получаемый при отсутствии разработанного способа очистки и последующем нарушении водного законодательства, который составил  $346882,03$  тыс. руб.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены режимы коронообработки, при которых достигается наибольшая эффективность разделения модельных водомасляных и водонефтяных эмульсий ПСА мембранами с размером пор 0,004, 0,01, 0,02 мкм. Найдено, что при разделении 3 %-ной ВМЭ на базе индустриального масла марки «И-20А» наибольшей эффективностью обладает ПСА мембрана, обработанная при  $U = 5$  кВ,  $\tau = 5$  мин (97 %); при разделении 1 % ВНЭ на основе нефти девонского и карбонового отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан) ПСА мембранами, обработанными в поле коронного разряда при  $U = 35$  кВ,  $\tau = 5$  мин (97,1 %) и  $U = 5$  кВ,  $\tau = 3$  мин (91,3 %) соответственно.

2. Проведена очистка промышленных отработанных ВМЭ коронообработанной ПСА мембраной при напряжении  $U = 5$  кВ и времени воздействия  $\tau = 5$  мин, в результате которого наблюдаются снижения значений ХПК и концентрация НП до 5020 мг О/дм<sup>3</sup> и 206 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. При этом эффективность очистки СОЖ модифицированной мембраной составил 72,3 %, а при использовании нативного образца равен 49,6 %.

3. Выявлено, что 1-ный раствор деэмульгатора марки «СНПХ-4315М» в количестве 1 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> эмульсии способствует достижению наибольших размеров частиц НП для предварительной стадии деэмульгирования. В результате происходит увеличение размера частиц дисперсной фазы при введении данного реагента в эмульсию, с 169 (100 %); 855(67,07 %) до 155(16 %), 528(33 %) и 2030 (100 %) нм.

4. Определено, что в результате обработки ПСА мембраны в поле коронного разряда, происходит увеличение гидрофильности, что подтверждается снижением значения краевого угла смачивания капель дистиллированной воды на поверхность мембраны с 59,7° до 54,6°. Исследования методами ИК-спектromетрии и рентгеноструктурного анализа

показали, отсутствие изменений в химической структуре и степени кристалличности в модифицированных образцах ПСА мембран.

5. Проведена очистка реальных пластовых вод, содержащих эмульгированные НП, образующихся в результате производственной деятельности ООО «ТатНефтеСервис» с использованием исходной и коронообработанной ( $U = 35$  кВ,  $\tau = 5$  мин) ПСА мембраны, эффективность по удалению НП которых составила 64,1 % и 72,5 % соответственно. В результате определения токсичности с использованием стандартных тест-объектов *Daphnia magna Straus* и *Paramecium caudatum*, выявлено, что очищенная вода, полученная после стадии обратного осмоса не оказывает токсического действия на тест-объекты. В результате доочистки пластовых вод со значением ХПК = 1076 мг О/дм<sup>3</sup> и концентрацией НП равным 32 мг/дм<sup>3</sup>, значение последних снизились до 16 мг О/дм<sup>3</sup> и <0,05 мг/дм<sup>3</sup>, при этом эффективность процесса очистки составила 98,5; 99,9 % соответственно.

6. Предложена принципиальная технологическая схема очистки пластовой воды, содержащей водонефтяную эмульсию с использованием мембранных технологий, которая позволяет возвращать очищенную воду в пласт для поддержания пластового давления или использовать для технологических нужд предприятия.

7. Оценен ожидаемый ущерб, получаемый при отсутствии разработанного способа очистки и последующем нарушении водного законодательства, который составил 346882,03 тыс. руб.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- АУ – активированный уголь
- ВАК – высшая аттестационная комиссия
- ВМЭ – водомасляная эмульсия
- ВНЭ – водонефтяная эмульсия
- ИК – инфракрасный
- КР – коронный разряд
- ЛТК – линия трехфазного контакта
- НП – нефтепродукт
- НСВ – нефтесодержащая сточная вода
- ОПС – окружающая природная среда
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПДК – предельно-допустимая концентрация
- ПСА – полисульфонамид
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- СВ – сточная вода
- СОЖ – смазочно-охлаждающая жидкость
- ТПО – твердые промышленные отходы
- УВ – углеводород
- УФ – ультрафиолет
- ХПК – химическое потребление кислорода

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2022 году», Казань. – 2024. – 400 с.
2. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2023 году», Казань. – 2023. – 402 с.
3. Смольникова, В.В. Воздействие углеводородов нефти на окружающую среду и способы очистки нефтезагрязненных субстратов / В.В. Смольникова, С.А. Емельянов, М.С. Дементьев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2009. – Т.11, №1(6). – С. 1378-1380.
4. Шамраев, А.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды / А.В. Шамраев, Т.С. Шорина // Вестник Оренбургского технологического университета. – 2009. – №6(100). – С. 642-645.
5. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем / А.А. Сычев. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
6. Давыдова, С.Л. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды: Учебное пособие для вузов / С.Л. Давыдова, В.И. Тарасов. – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 131 с.
7. Карелин, Я.А. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Я.А. Карелин, И.А. Попова, Л.А. Евсеева и др. – М.: Стройиздат, 1982. – 184 с.
8. Steele, J.H. Oil in the Sea: Inputs, Fates, and Effects / J.H. Steele. – Washington: National academy press, 1985. 601 p.
9. Давыдова, С.Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: Учебное пособие / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.

10. Нефть и нефтепродукты. Воздействие на биоценозы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kursavik.ru/estna-neft.php>.
11. Geraci, J.R. St. Sea mammals and oil: Confronting the risks / J.R. Geraci, D.J. Aubin. – California: Academic Press, 1990. – 282 p.
12. Пластинин, А.Е. Оценка загрязнения при разливе нефти на водную поверхность / А.Е. Пластинин // Вестник государственного университета морского и речного флота им. С.О. Макарова. – 2013. – № 3. – С. 129-135.
13. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 270 с.
14. Войкова, И.В. Микробиологическая очистка воды и почвы от нефти и нефтепродуктов / И.В. Войкова, Ю.Е. Конев // Труды конференция «Интродукция микроорганизмов в окружающую среду», Москва. – 1994. – С. 12-13.
15. Сироткина, Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 359-377.
16. Долина, Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод: монография / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск: Континент, 2005. – 296 с.
17. Ефремова, С.Ю. Экологический мониторинг загрязнения почв / С.Ю. Ефремова, Т.А. Шарков, О.В. Лукьянец // Известия ПГПУ им. В.Г. Белинского. – 2011. – № 25. – С. 568-571.
18. Привалова, Н.М. Воздействие нефти и нефтепродуктов на окружающую среду / Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, А.А. Некрасова, Д.М. Привалов // Научный журнал КубГАУ. – 2017. – № 125(01). – С. 1-10.
19. Васильев, А.В. Снижение негативного воздействия смазывающих охлаждающих жидкостей / А.В. Васильев, Л.Р. Хамидуллова // Безопасность в техносфере. – 2008. – № 1. – С. 40-43.

20. Кундиев, Ю.И. Гигиена и токсикология смазочно-охлаждающих жидкостей / Ю.И. Кундиев, И.М. Трахтенберг, Г.В. Поручкий. – Киев: Здоровья, 1982. – 120 с.

21. Худобин, Л.В. Техника применения смазочно-охлаждающих средств в металлообработке / Л.В. Худобин, Е.Г. Бердичевский. – М.: Машиностроение, 1977. – 189 с.

22. Васильев, А.В. Биотестирование степени токсичности смазочно-охлаждающих жидкостей и анализ основных методов снижения их негативного воздействия / А.В. Васильев, Д.В. Гусарова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15, №3 (1). – С. 542-545.

23. Клейтон, В. Эмульсии. Их теория и технические применения / В. Клейтон. – М.: Изд. иностранной литературы, 1950. – 600 с.

24. Israelachvili, J. The science and applications of emulsions – an over view / J. Israelachvili // Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects. 1994. Vol.91. P. 1-8.

25. Boxall, J.A. Measurement and calibration of droplet size distributions in Water-in-Oil Emulsions by Particle Video Microscope and a Focused Beam Reflectance Method / J.A. Boxall, C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum, D.T. Wu // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010. Vol. 49, № 3. P. 1412-1418.

26. Глаголева, О.Ф. Технология переработки нефти Ч.1 / О.Ф. Глаголева, В.М. Капустина. – М.: Колос, 2006. – 400 с.

27. Долوماتов, М.Ю. О разрушении углеводородных эмульсий под действием электромагнитных полей / М.Ю. Долوماتов, Р.С. Сабитов, Р.М. Сафуанова, А.Г. Телин // Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. – 2017. – № 2(108). – С. 39-51.

28. Кудишова, Л.А. Приготовление и разрушение эмульсий физическими и комбинированными методами / Л.А. Кудишова., С.К. Мясников // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 14, № 2(107). – С. 25-30.

29. Рустямова, Р.С. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов // Материалы Международной научно-практической конференции «Инновационная наука и современное общество», Уфа. – 2015. – С. 50-53.
30. Ахметкалиев, Р.Б. Фактор устойчивости и разрушение эмульсии / Р.Б. Ахметкалиев // Вестник Национальной инженерной академии РК. – 2008. – № 1(27). – С. 63-68.
31. Голубев, М.В. Оптимизация процесса подачи деэмульгатора / М.В. Голубев, А.И. Халикова // Нефтегазовое дело. – 2004. – № 2. – С.80-83.
32. Доссо Уэй. Разработка технологии глубокого обезвоживания и обессоливания тяжелых высоковязких нефтей. дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Доссо Уэй. – Москва, 2016. – 117 с.
33. Binks, В.Р. Modern aspects of emulsion science. Department of Chemistry / В.Р. Binks. – University of Hull, 1998. – 429 p.
34. Посвятенко, Н.И. Физико-химические методы очистки сточных вод от нефтепродуктов / Н.И. Посвятенко, Демидова Ю.Е., Мельник Т.В. // Вестник Национального транспортного университета. – 2014. – Вып. 29. – С. 250-258.
35. Ветошкин, А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы): Учебное пособие / А.Г. Ветошкин. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 325с.
36. Кольцов, Л.В. Эмульсии: получение, свойства, разрушение: Метод. указ. к лаб. работам / Л.В. Кольцов, М.А. Лосева. – Самара, 2017. – 18 с.
37. Кузубова, Л.И. Очистка нефтесодержащих сточных вод: анализ. Обзор / Л.И. Кузубова, С.В. Морозов. – Новосибирск, 1992. – 72 с.
38. Гудков, А.Г. Механическая очистка сточных вод: Учебное пособие / А.Г. Гудков. – Вологда (ВоГТУ), 2003. – 152 с.
39. Карманов, А.П. Технология очистки сточных вод: Учебное пособие. – 2-е изд., испр. и доп / А.П. Карманов, И.Н. Полина. – М.: Инфра-Инженерия, 2018. – 212 с.
40. Иванова, М.А. Сорбент для ликвидации разливов нефти на основе пенополиуретана и отходов пенополистирола / М.А. Иванова, Л.А. Зенитова //

Ученые записки Тамбовского отделения РoСМУ. – 2015.– Т. 19, № 4. – С. 42-46.

41. Чикина, Н.С. Снижение экологической нагрузки от разливов нефти и нефтепродуктов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур / Н.С. Чикина, А.В. Мухамедшин, А.В. Анкудинова, Л.А. Зенитова, А.С. Сироткин и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2019. – № 6. – С. 184-192.

42. Серебренникова, М.К. Биология / М.К. Серебренникова, М.С. Тудвасева, М.С. Куюкина // Вестник пермского университета. – 2015. – № 1. – С. 15-30.

43. Zouboulis, A.I. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation / A.I. Zouboulis, A. Avranas // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. Vol. 172. P. 153-161.

44. Пашаян, А.А. Проблемы очистки загрязненных нефтью вод и пути их решения / А.А. Пашаян, А.В. Нестеров // Экология и промышленность России. – 2008. – № 5. – С. 32-35

45. Запольский, А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та інш. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

46. Галимова, Р.З. Очистка фенолсодержащих сточных вод нативными и модифицированными адсорбционными материалами на основе отходов сельскохозяйственного и промышленного производства: дисс. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Галимова Румия Захидовна. – Казань: КНИТУ, 2017. – 128 с.

47. Денисова, Т.Р. Адсорбционная очистка водных объектов от нефти с использованием модифицированных отходов деревопереработки: дисс. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Денисова Татьяна Рамилевна. – Казань: КНИТУ, 2017. – 154 с.

48. Алексеева, А.А. Применение листового опада в качестве основы сорбционного материала при ликвидации аварийных разливов нефти с

поверхности воды: дисс. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Алексеева Анна Александровна. – Казань: КНИТУ, 2017. – 159 с.

49. Двадненко, М.В. Использование сорбционной технологии для очистки нефтесодержащих сточных вод / М.В. Двадненко, Н.М. Привалова, Е.Б. Лявина, А.А. Процай, Ю.В. Динченко // *Фундаментальные исследования*. – 2009. – № 5. – С. 126.

50. Леоненко, И.И. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды / И.И. Леоненко, В.П. Антонович // *Методы и объекты химического анализа*. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 58-72.

51. Стахов, Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод / Е.А. Стахов. – Ленинград: Недра, 1983. – 246 с.

52. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1997. – 464 с.

53. Суханов, М.Б. Динамика процесса очистки сточной воды от органических загрязнений методом электрохимической деструкции / М.Б. Суханов, В.А. Холоднов, Л.А. Русинов // *Журнал прикладной химии*. – 1998. – Т. 71, № 6. – С. 960-964.

54. Хаскельберг, М.Б. Повышение эффективности удаления нефтепродуктов из сточных вод / М.Б. Хаскельберг, Л.Н. Шиян, Я.И. Корнев, А.И. Галанов, Н.А. Титова, Д.С. Девянин // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 32-35.

55. Манцев, А.И. Очистка сточных вод флотацией / А.И. Манцев. – Киев: Будивельник, 1983. – 132 с.

56. Фаизов, А.А. Комплексный метод очистки сточных вод нефтехимических предприятий / А.А. Фаизов, Г.Г. Ягафарова, Е.С. Курова, Д.И. Ягафарова, М.А. Хусаинов и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2017. – Т. 20, № 14. – С. 150-152.

57. Лепеш, Г.В. Исследование сущности электрохимического процесса, как технологической составляющей очистки воды / Г.В. Лепеш, Е.И. Грицай,

В.А. Хотулев // Техничко-технологические проблемы сервиса. – 2013. – № 2(24). – С. 42-49.

58. Каратаев, О.Р. Общие и частные случаи использования электрохимических методов флотационной очистки / О.Р. Каратаев, Е.С. Кудрявцева, И.Х. Мингазетдинов // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 8. – С. 63-65.

59. Харламова, Т.А. Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод / Т.А. Харламова, АВ Колесников, М.Т. Сарбава, А.Б. Башов, Г.Т. Сарбаева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21, № 3. – С. 55-62.

60. Мишурина, О.А. Технология электрохимической очистки сточных вод / О.А. Мишурина, Э.Р. Муллина // Технические науки международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4. – С. 29-31.

61. Яковлев, С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.

62. Смирнов, Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин. – М.: Metallurgy, 1989. – 224 с.

63. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский. – М.: Химия, 1983. – 288 с.

64. Жуков, Д.В. Кинетические закономерности биodeградации алифатических углеводов бактериями *Rhodococcus ruber* и *Rhodococcus erythropolis* / Д.В. Жуков, В.П. Мурыгина, С.В. Калюжный // Прикладная биохимия и микробиология. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 657-663.

65. Ghazali, F.M. Biodegradation of hydrocarbons in soil by microbial consortium / F.M. Ghazali, A. Rehman, R.N.Z. Salleh, A.B. Mahiran Basri // Water Science and Technology. 2004. Vol. 47, № 1. P.61-67.

66. Пирог, Т.П. Использование иммобилизованных на керамзите клеток нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти / Т.П.

Пирог, Т.А. Шевчук, Н.Н. Грегирчак, И.Н. Волошина // Прикладная биохимия и микробиология. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 58-63.

67. Коршунова, Т.Ю. Консорциум микроорганизмов, окисляющий нефтяные углеводороды / Т.Ю. Коршунова, С.Р. Мухаматдырова, О.Н. Логинов // Вестник Башкирского университета. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 734-735.

68. Морозов, Н.В. Использование иммобилизованных на органическом сорбенте нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти / Н.В. Морозов, Л.З. Хуснетдинова, О.В. Жукова // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 12(3). – С. 576-579.

69. Морозов, Н.В. Органические субстраты растительного происхождения и их использование для биостимуляции процессов микробиальной очистки воды от нефтезагрязненных загрязнений / Н.В. Морозов, Л.З. Хуснетдинова // Вестник ТГГПУ. – 2010. – Т. 22, № 4. – С. 82-86.

70. Kong, J. Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes / J.Kong, K. Li // Separation and Purification Technology. 1999. Vol. 16. P. 83-93.

71. Sourirajan, S. Reverse Osmosis. Ultrafiltration Process / S. Sourirajan, T. Matsuura. – Canada: National Research Council Canada Publication, 1985. – 325 p.

72. Chen, A.S.C. Removal of oil, grease and suspended solids from produced water using ceramic crossflow microfiltration / A.S.C. Chen, J.T. Flynn, R.G. Cook, A.L. Casady // SPE Production Engineering. 1991. Vol. 6. P. 131-136.

73. Soo-Bok, L. Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil / L. Soo-Bok, A. Yves, H. Roques // Journal of Membrane Science. 1994. Vol. 91. P. 231.

74. Zaidi, A. The Use of Micro / Ultrafiltration for Removal of Oil and Suspended Solids from Oilfield Brines / A. Zaidi, K. Simms, S.H. Kok // Water Science. Technology. 1992. Vol. 25. P. 163.

75. Панин, В.Ф. Теоретические основы защиты окружающей среды. Конспект лекций по учебной дисциплине / В.Ф. Панин. – Томск: ТПУ, 2009. – 115с.
76. Мембранные методы очистки сточных вод [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://zinref.ru/000\\_uchebniki/03700\\_ochistka\\_vodi/011.htm](http://zinref.ru/000_uchebniki/03700_ochistka_vodi/011.htm).
77. Goncharuk, V.V. Water Treatment by Baromembrane Methods Based on Ceramic Membranes / V.V. Goncharuk, D.D. Kucheruk, M.N. Balakina, T.Yu. Dul'neva // Journal of Water Chemistry and Technology. 2009. Vol. 31, № 6. P. 396-404.
78. Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия: В 5т.: т. 3: Меди – Полимерные / Кнунянц И.Л. и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – 639 с.
79. Абдуллин, И.Ш. Регулирование физических и механических свойств полисульфоновых мембран для очистки сточных вод / И.Ш. Абдуллин, Е.С. Нефедьев, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Вишневский и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 2. – С. 43-48.
80. Баландина, А.Г. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии / А.Г. Баландина, Р.И. Хангильдин, И.Г. Ибрагимов, В.А. Мартяшева // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2015. – № 5. – С. 336-375.
81. Тверской, В.А. Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны: Учебное пособие / В.А. Тверской. – М., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. – 59 с.
82. Абдуллаев, К.М. О перспективах подготовки добавочной воды котлов и теплосетей ТЭС из минерализованных вод с применением обратного осмоса / К.М. Абдуллаев, М.М. Агамалиев, О.О. Дадашева // Проблемы энергетики. – 2002. – № 4. – С.26-34.
83. Андрианов, А.П. Методика определения параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод / А.П. Андрианов, А.Г.

Первов // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 2(18). – С. 3-22.

84. Ультрафильтрация [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kaufmantec.ru/images/ultra.pdf>.

85. Фильтрование. Микрофильтрация [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://wwtec.ru/index.php?id=484#1>.

86. Шапошник, В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 9. – С. 27-32.

87. Голованева, Н.В. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.18 / Голованева Надежда Викторовна. – Москва, 2015. – 156 с.

88. Cheryan, M. Ultrafiltration and microfiltration handbook / M. Cheryan. – by CRC Press, 1998. – 527 p.

89. Классификация мембран и фильтров для очистки воды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://spintec.ru/articles/297430>.

90. Zeman, L.J. Microfiltration and ultrafiltration: Principles and Applications / L.J. Zeman, A. Zydney // Materials Research Institute (MRI), Chemical Engineering. – 2017. – 648 p.

91. Hao-Cheng, Y. Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry / Y. Hao-Cheng, L. Jianquan, Y. Lv, P. Shen, X. Zhi-Kang // Journal of Membrane Science. 2015. Vol. 483. P. 42-59.

92. Дубяга, В.П. Нанотехнологии и мембраны (обзор) / В.П. Дубяга, И.Б. Бесфамильный // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 3(27). – С.11-16.

93. Дубяга, В.П. Полимерные мембраны / В.П. Дубяга, Л.П. Перепечкин, Е.Е. Каталевский. – М.: Химия, 1981. – 232 с.

94. Мембраны, мембранные модули [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.mediana-filter.ru/kh\\_c.html](http://www.mediana-filter.ru/kh_c.html).

95. Николаева, Г.И. Баромембранные процессы и аппараты: учебное пособие / Г.И. Николаева. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2007. – 55 с.
96. Тимашев, С.Ф. Физикохимия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
97. Хванг, С.-Т. Мембранные процессы разделения; Пер. с англ. под ред. проф. Дытнерского / С.-Т. Хванг, Ю.И. Каммермейер. – М.: Химия, 1981. – 464 с.
98. Десятов, А.В. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды / А.В. Десятов, А.Е. Баранов, Е.А. Баранов, Н.Н. Какуркин, А.В. Асеев. – М.: Химия, 2008. – 240 с.
99. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
100. Кестинг, Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг. – М.: Мир, 1991. – 336 с.
101. Drioli, E. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities / E. Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio // Membrane Science and Technology. 2005. Vol. 11. P. 316.
102. Kiyoumars, Z. Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications / Kiyoumars Z., Raisiab A., Aroujalian A. // Royal Society of Chemistry. 2015. Vol. 5. P. 19760-19772.
103. Френкель, В.С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее (на примере Северной Америки) / Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – № 8. – С. 48-54.
104. Касперчик, В.П. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона / В.П. Касперчик, А.Л. Яскевич, А.В. Бильдюкевич // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 4(28). – С. 35-40.
105. Орлов, Н.С. Ультра- и микрофильтрация: Учебное пособие / Н.С. Орлов. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2014. – 117 с.

106. Назаров, В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография. – Москва: МГУП, 2008. – 474 с.

107. Kukovicic, I. Observation of chemical modification applied to the surface of some polymeric membranes / I. Kukovicic, R. Soster, C. Stropnik, M. Brumen // Euromembrane 2000. Confence Jerusalem, Tel Aviv. – 2000. – P. 262.

108. Назаров, В.Г. Пластические массы / В.Г. Назаров, В.К. Беляков, В.Н. Манин, А.Н. Громов, Л.А. Евлампиева. – Москва, 1984. – 64 с.

109. Абдуллин, И.Ш. Особенности физико-химического модифицирования мембранных материалов / И.Ш. Абдуллин, Е.С. Нефедьев, Р.Г. Ибрагимов, Р.Т. Галлямов // Вестник казанского университета. – 2015. – Т. 18, № 11. – С. 137-143.

110. Кунецов, Е.В. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В. Кунецов, С.М. Дивгун. – М.: «Химия». – 1977. – 256 с.

111. Харитоновна, Е.А. Модификация гидрохлоридом анилина рулонных обратноосмотических мембран «эмо-н 45-300» и их свойства / Е.А. Харитоновна, Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 19. – С. 270-272.

112. Garg, D.H. Hydrophilization of microporous polypropylene Celgard membranes by thechemical modification technique / D.H. Garg, W. Lenk, S. Berwald, K. Lunkwitz, F. Simonet al. // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. Vol. 60, № 12. P. 2087-2104.

113. Модификация полимеров. Общие понятия и методы модификации полимеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/2181076/page:13/>.

114. Федотова, А.В. Разделение водомасляной эмульсии полиакрилонитрильными мембранами, обработанными в потоке плазмы в среде аргона и азота / А.В. Федотова, В.О. Дряхлов, И.Ш. Абдуллин, В. Vonev, V. Nenov // Вестник технологического университета. – 2015. –Т. 18, № 5. – С.213-215.

115. Федотова. А.В. Очистка сточных вод, содержащих

эмульгированные нефтепродукты, плазмообработанными полисульфонамидными мембранами: дисс. ...канд. техн. наук: 03.02.08 / Федотова Алина Викторовна. – Казань, 2018. – 136 с.

116. Дряхлов, В.О. Очистка сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, плазмообработанными полиакрилонитрильными мембранами: дисс. ... канд.техн.наук: 03.02.08 / Дряхлов Владислав Олегович. – Казань, 2015. –137 с.

117. Батыршин, Р.Т. Очистка сточных вод, содержащих нефтепродукты, плазменно-модифицированными мембранами: дисс. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Батыршин Разин Тагирович. – Казань, 2013. – 141 с.

118. Шайхиев, Т.И. Очистка сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов мембранами, обработанными коронным разрядом: дисс. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Шайхиев Тимур Ильдарович. – Казань, 2017. – 138 с.

119. Парошин, В.В. Модификация ВЧЕ-плазмой пониженного давления составных компонентов каркаса трубчатого фильтра / В.В. Парошин, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 11. – С. 621-624.

120. Wavhal, D.S. Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization / D.S. Wavha, E.R. Fisher // Journal of Membrane Science. 2002. Vol. 209. P. 255-269.

121. Hai-Yin, Y. Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in MBR: CO<sub>2</sub> plasma treatment / Y. Hai-Yin, X. Ya-Jie, H. Meng-Xin, W. Jian-Li, W. Shu-Yuan // Journal of Membrane Science. 2005. Vol. 254, I. 1-2. P. 219-227.

122. Novak, I. Study of Surface Properties of Polyolefins Modified by Corona Discharge Plasma / I. Novak, V. Pollak, I. Chodak // Plasma processes and Polymers. 2006. Vol. 3, I. 4-5. P. 355-364.

123. Ревяко, М.М. Обработка полимеров коронным разрядом при производстве слоистых композиционных материалов / М.М. Ревяко, А.Ф. Петрушеня, О.Я. Толкач // Труды БГТУ. – 2011. – № 4(142). – С. 72-75.

124. Дряхлов, В.О. Влияние параметров коронного разряда на эффективность разделения водомасляных эмульсий полиэфирсульфоновыми мембранами / В.О. Дряхлов, М.Ю. Никитина, Т.И. Шайхиев, И.А. Загидуллина, С.В. Фридланд // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 14. – С.103-105.

125. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/959.html>.

126. Ершов, И.П. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор / И.П. Ершов, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 18. –С.136-143.

127. Van der Bruggen, B. Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes / Journal of Applied Polymer Science. 2009. Vol. 114. P. 630-642.

128. Куок Хунг, Н. Влияние параметров процесса обработки полимерных пленок "коронным разрядом" на свойства поверхности: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Нгуен Куок Хунг. – Москва, 2009. – 121 с.

129. European Patent Specificaion. Corona treatment of polymers / M. Seth Kirk., C.S. Lyons, R.L. Walter; Minnesota Mining and Manufacturing company; № 98944676, stated 01.09.1998, published 02.08.2000.

130. Сирота, А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов / А.Г. Сирота. – Ленинград: Химия, 1974. – 175 с.

131. Лепешин, С.А. Микрофльтрационные полиамидные мембраны, обладающие стерилизующими и бактериостатическими свойствами: дисс ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Лепешин Сергей Александрович. – Казань, 2016. – 132 с.

132. Иванова, В.С. Руководство к практическим работам по химии полимеров: учебное пособие / В.С. Иванова. – Изд-во Ленинградского ун-та, 1982. – 176 с.

133. Безнаева, О.В. Пленки на основе электретных материалов – «активные» упаковки / О.В. Безнаева, Т.И. Аксенова // Пищевая промышленность. – 2011. – № 1. – С. 24-26

134. Bersin, R.L. Using low temperature plasmas for surface – treatment of polymers // Polymer News. 1976. Vol. 11, № 11/12. P.13-18.

135. Кочнев, А.М. Модификация полимеров: монография / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев. – Казань, 2008. – 533 с.

136. Ананьев, В.В. Модификация адгезионных свойств полимерных пленок обработкой коронным разрядом /В.В. Ананьев, Т.Н. Перетокин, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 5. – С. 116-118

137. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда Учеб. Руководство / Ю.П. Райзер. – М.: Наука. Гл. ред. Физ. Мат. Лит., 1987. – 597 с.

138. Афанасьев, С.Б. Некоторые особенности коронного разряда в воздухе / С.Б. Афанасьев, С.Д. Лавренюк, И.Н. Петрушенко, Ю.К. Стишков // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78, Вып. 7. – С. 30-34.

139. Оглоблин, Г.В. Методика и техника исследования коронного разряда в промежутке игла – плоскость / Г.В. Оглоблин, А. Скрынник, А.Д. Солодухин // Научный электронный архив URL: <http://econf.rae.ru/article/6720>.

140. Справочник по маслам [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.petrochemistry.ru/masla\\_instr.php](http://www.petrochemistry.ru/masla_instr.php).

141. Косинтол 242 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [file:///C:/Users/%D0%92%D0%BB%D0%B0%D0%B4/Downloads/katalog\\_produkcii\\_74.pdf](file:///C:/Users/%D0%92%D0%BB%D0%B0%D0%B4/Downloads/katalog_produkcii_74.pdf).

142. Ковда, Д.А. Улучшение процессов подготовки нефти на промыслах Башкирии для дальнейшей транспортировки / Д.А. Ковда, Б.Н. Мастобаев //

Журнал «Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья». – 2014. – № 1. – С. 30-33.

143. Фассахов, Р.Х. Оценка моющего действия и смачивающей способности ПАВ / Р.Х. Фассахов, И.Н. Дияров, Р.Ф. Хамидуллин // Нефтяное хозяйство. – 1996. – № 12. – С. 64-67.

144. Патент 2139518 Российская Федерация. Способ определения относительной моющей способности поверхностно-активных веществ / Р.Ф. Хамидуллин, Н.С. Гараева, И.Н. Дияров и др. Заявитель и патентообладатель Хамидуллин Р.Ф., заявл. 17.04.1998, опубл. 10.10.1999.

145. Хамидуллин, Р.Ф. Состав реагентов для улучшения реологических свойств высоковязкой нефти / Р.Ф. Хамидуллин, А.Ш. Аль-Обайди, О.Н. Шибавева // Наука и технология углеводородов. – 2003. – № 4. – С. 248-261.

146. Патент 2197513 Российской Федерации. Состав для обезвоживания и обессоливания нефти / И.И. Дияров, Р.Ф. Хамидуллин, Гараева Н.С. и др. Заявитель и патентообладатель Дияров И.И., заявл. 28.02.2000, опубл. 27.01.2003.

147. Хамидуллина, Ф.Ф. Разработка композиционного деэмульгатора для процессов подготовки продукции нефтяных скважин на поздней стадии эксплуатации месторождений / Ф.Ф. Хамидуллина, Р.Ф. Хамидуллин, Р.Х. Мингазов, И.К. Киямов // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 7. – С. 258-262.

148. Хорохорина, И.В. Кинетика и структурные характеристики мембран электроультрафильтрационной очистки промышленных растворов от анионных поверхностно-активных веществ / И.В. Хорохорина. – Тамбов: ТГТУ, 2014. – 17 с.

149. Shu-Sen, W. Polysulfonamide asa membrane material / W. Shu-Sen, L. Ai-Lian, W. Ling-Ling, G. Yi-Yuan, L. Shu-Xiuetal. // Desalination. 1987. № 62. P. 221-232.

150. ЗАО Научно-технический центр «Владипор». Мембраны. Фильтрующие элементы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://промкаталог.рф/PublicDocuments/0713514.pdf>.

151. Коронатор: технологии обработки коронным разрядом и плазмой, улучшение адгезии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://coronator.ru/publ/1-1-0-8>.

152. Обработка коронным разрядом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chem21.info/info/1624718/>.

153. Электричество и магнетизм (лекции) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://docs.yandex.ru/docs/view?tm=1764268480&tld=ru&lang=ru&name=Электричество%20и%20магнетизм%20\(лекции\).pdf](https://docs.yandex.ru/docs/view?tm=1764268480&tld=ru&lang=ru&name=Электричество%20и%20магнетизм%20(лекции).pdf)

154. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

155. ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 (ФР.1.31.2010.07432) Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом ик-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН. – Москва, 2012 г. – 23 с.

156. Zetasizer Nano ZS [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.malvern.com/ru/zetasizer-nano-zs/default.aspx>.

157. Planche, V.P. Proceedings of 12th international Symposium on Plasma Chemistry // Minneapolis: University of Minnesota Press. 1995. Vol. 1. P. 21.

158. Харрик, Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Н. Харрик. – М.: Мир, 1970. – 336 с.

159. Nitschke, M. Low-pressure plasma polymer modification from the FTIR point of view / M. Nitschke, J. Meichsner // Journal of Applied Polymer Science. 1997. Vol. 65, № 2. P 381.

160. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию; пер. с англ. под ред. Ю. П. Ямпольского / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.

161. ГОСТ Р 8.736-2011 Измерения прямые многократные. – М.: Стандартиформ, 2013. – 19 с.

162. Alekseeva, M.Yu. Enhancement of Separation of Water-Oil Emulsion Using Unipolar Corona-Treated Polysulfonamide Membranes / M.Yu. Alekseeva, V.O. Dryakhlov, M.F. Galikhanov, I.R. Nizameev, I.G. Shaikhiev // Membrany i Membrannye Tekhnologii. 2018. Vol. 8, № 1. P. 59-65.

163. Алексеева, М.Ю. Интенсификация разделения водомасляной эмульсии с использованием полисульфонамидных мембран, обработанных униполярным коронным разрядом / М.Ю. Алексеева, В.О. Дряхлов, М.Ф. Галиханов, И.Р. Низамеев, И.Г. Шайхiev // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 59-65.

164. Шайхiev, И.Г. Интенсификация разделения водомасляных эмульсий полисульфонамидными мембранами, обработанными в поле униполярного коронного разряда / И.Г. Шайхiev, Г.Ш. Сафина, В.О. Дряхлов, М.Ю. Алексеева, А.И. Назмиева // Вестник казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 17. – С. 217-220.

165. Алексеева, М.Ю. Очистка эмульгированных сточных вод, содержащих нефтепродукты, пса мембранами, обработанными униполярным коронным разрядом / М.Ю. Алексеева, Г.Ш. Сафина, В.О. Дряхлов // Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых аспирантов, студентов и школьников (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», Пермь, ПНИПУ. – 2017. – С. 14-18.

166. Шайхiev, И.Г. Влияние параметров униполярного коронного разряда на селективность и производительность разделения водомасляной эмульсии полисульфонамидными мембранами / И.Г. Шайхiev, Г.Ш. Сафина, М.Ю. Алексеева, В.О. Дряхлов, А.А. Гужова // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 5. – С. 89-92.

167. Алексеева, М.Ю. Интенсификация разделения водомасляной эмульсии с использованием полисульфонамидных мембран, модифицированных униполярным коронным разрядом / М.Ю. Алексеева, И.Г.

Шайхиев, В.О. Дряхлов, М.Ф. Галиханов и др. // Материалы Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2017, г. Казань. – 2017. – С. 45.

168. Сафина, Г.Ш. Влияние параметров униполярного коронного разряда на селективность и производительность водомасляной эмульсии пса мембранами / Г.Ш. Сафина, М.Ю. Алексеева, В.О. Дряхлов, А.А. Гужова // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей»: Барнаул: изд-во «Европринт». – 2016. – С. 153-157.

169. Ахметкалиев, Р.Б. Фактор устойчивости и разрушение эмульсии / Вестник Национальной инженерной академии РК. – 2008. – № 1. – С. 63-68.

170. Голубев, М.В. Оптимизация процесса подачи деэмульгатора / М.В. Голубев, А.И. Халикова // Нефтегазовое дело. – 2004. – № 2. – С.80-83.

171. Мухамадиев, А.А. Результаты опытно-промышленных испытаний деэмульгатора «Алкиокс-516» на объектах ОАО «Самотлорнефтегаз» /А.А. Мухамадиев, С.В. Нотов // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 5. – С. 74-75.

172. Ермаков, С.А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий / С.А. Ермаков, Мордвинов А.А. // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 1. – С. 1-9.

173. Алексеева, М.Ю. Интенсификация разделения водомасляной эмульсии с использованием полисульфонамидных мембран, обработанных униполярным коронным разрядом / М.Ю. Алексеева, В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, М.Ф. Галиханов и др. // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – № 1. – С. 59-65.

174. Федотова, А.В. Очистка сточных вод, содержащих эмульсии нефтепродуктов, с использованием мембранных технологий / А.В. Федотова, И.Г. Шайхиев, Т.И. Шайхиев, М.Ю. Алексеева // Материалы IX международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии», г. Нижнекамск. – 2016. – С. 262-263.

175. Самганова, Д.Э. Характеристика пластовых вод нефтяных месторождений республики Калмыкия как приоритетных загрязнителей при нефтедобыче. Дисс.... канд. хим. наук. – Элиста, 2016. – 143 с.

176. Гребнев, В.Д. Основы нефтегазопромыслового дела / В.Д. Гребнев, Д.А. Мартюшев, Г.П. Хижняк. – Пермь, 2013. – 185с.

177. Хамидуллина, Ф.Ф. Технология предварительного сброса, очистки пластовой воды и перекачки газожидкостной смеси на Тумутукском месторождении / Ф.Ф. Хамидуллина, Р.Ф. Хамидуллин, Р.Ф. Валиев // Экспозиция Нефть Газ. – 2013. – № 4. – С. 101-106.

178. ОСТ 39-225-88. Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://znaytovar.ru/gost/2/OST\\_3922588\\_Voda\\_dlya\\_zavodnen.html](https://znaytovar.ru/gost/2/OST_3922588_Voda_dlya_zavodnen.html).

179. Методика исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства. – М., 2014. – 96 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Проректор КНИТУ по научной работе

« 6 » *Ильин*

*И. Сабирзянов*

2018 г.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «ТатНефтеСервис»

« 2 » *Ильин*

*Р.М. Ахметвалеев*

2018 г.



АКТ

### испытаний по очистке нефтесодержащих эмульсий полисульфонамидными мембранами

В связи с интенсивным развитием промышленных производств образуется большое количество нефтесодержащих сточных вод на предприятиях нефтяных и нефтехимических отраслей. Известно, что нефть и нефтепродукты (НП) составляют особую группу загрязнителей окружающей природной среды. В составе нефти установлено более 450 индивидуальных соединений основными компонентами, которых являются углеводороды. Число углеродных атомов в углеводородах нефти составляет от C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (газы) до C<sub>60</sub> (твердые вещества). Попадание рассматриваемого загрязняющего вещества в объекты окружающей природной среды при хранении, транспортировке и переработке вследствие технологических неисправностей узлов оборудования и трубопроводов, а так же аварий приводит к деградации экосистем – сокращение видового разнообразия и численности популяций и изменение физико-химических свойств ареалов.

Большинство методов очистки сточных вод от НП применимы для свободноплавающих углеводородов, в то время как удаление эмульгированных НП представляет более сложную задачу ввиду агрегативной устойчивости, биостойкости и вязкости, решение которой становится возможным применением высокоэффективных и эргономичных мембранных технологий. Однако в случае мембранного разделения водонефтяной эмульсии (ВНЭ) с целью предотвращения преждевременной концентрационной поляризации на поверхности фильтр-элемента и увеличения срока его эксплуатации необходимо технологически предусмотреть предварительную обработку разделяемой ВНЭ, наиболее рациональной которой является метод деэмульгирования ввиду простоты, дешевизны и эффективности.

На основании вышеизложенного проведены испытания мембранного разделения с предварительным деэмульгированием пластовой воды в виде эмульсии, образующейся при добыче нефти карбонового отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан).

Для деэмульгирования НП в пластовой воде применялся 1 % раствор реагента марки «СНПХ-4315м» в количестве 1 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> эмульсии. Названный реагент применяется для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий, для обезвоживания мазутов, переработки и утилизации промышленных стоков, льяльных вод.

В качестве мембран использовались исходная (необработанная) и коронообработанная (модифицированная) при напряжении на аноде (U<sub>a</sub>) 35 кВ и времени обработки (τ) 5 мин полисульфонамидные (ПСА) фильтр-элементы с массой отсекаемых частиц 100 кДа.

В результате предварительного деэмульгирования и последующей очистки пластовой воды исходной и модифицированной мембранами выявлено снижение

значений концентрации НП и ХПК с 534 мг/дм<sup>3</sup>, 16150 мгО/дм<sup>3</sup> до 54 мг/дм<sup>3</sup>, 1880 мгО/дм<sup>3</sup> и 32 мг/дм<sup>3</sup>, 1076 мгО/дм<sup>3</sup>, таким образом, эффективность удаления НП составила 88,4 % и 93,3%.

На основании представленных результатов полупромышленных испытаний показана эффективность, а, соответственно, и целесообразность применения мембранного разделения ВНЭ с предварительным деэмульгированием для снижения содержания свободноплавающих углеводородов, а так же возможность интенсификации процесса с использованием коронообработанных ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 100 кДа, что в конечном итоге будет способствовать снижению антропогенной нагрузки на окружающую природную среду.

**От КНИТУ**

Заведующий кафедрой  
Инженерной экологии, д.т.н.

 И.Г. Шайхиев

Доцент кафедры  
Инженерной экологии, к.т.н.

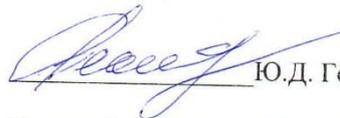
 В.О. Дряхлов

Аспирант кафедры  
Инженерной экологии

 М.Ю. Алексеева

**От ООО «ТатНефтеСервис»**

Главный инженер

 Ю.Д. Горохов

Ведущий инженер по ПБ и ОТ

 Ф.З. Гареев