

CHEMICAL BULLETIN

2020, Tom 3, № 2

CHEMICAL BULLETIN

Главный редактор журнала:
кандидат химических наук,
доцент

Шачнева Евгения
Юрьевна

Редакционная коллегия по основным направлениям работы журнала:

Айзенштадт Аркадий Михайлович (РФ, г. Архангельск) – доктор химических наук, профессор

Алоев Владимир Закиевич (РФ, г. Нальчик) – доктор химических наук, профессор

Eleyan Issa Jamal Issa (Палестина, г. Вифлием) – доктор философии (Ph. D.), доцент

Лесовик Валерий Станиславович (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор

Mahmoud Shakarnah (Палестина, г. Вифлеем) – доктор философии (Ph. D.)

Оробинская Валерия Николаевна (РФ, г. Пятигорск) – кандидат технических наук, доцент

Потапов Алексей Алексеевич (РФ, г. Иркутск) – доктор химических наук, кандидат физико-математических наук, профессор

Пухаренко Юрий Владимирович (РФ, Санкт-Петербург) – доктор технических наук, профессор

Строкова Валерия Валерьевна (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор

Фишер Ханс-Бертрам (Германия, г. Веймар) – Dr.-Ing.

Хентов Владимир Яковлевич (РФ, г. Новочеркасск) – доктор химических наук, профессор

Адрес редакции, издателя:

308012,

г. Белгород, ул. Костюкова 46

E-mail: alfimovan@mail.ru

Сайт: <http://chemicalbulletin.bstu.ru>

© *Chemical Bulletin*, 2020

Содержание

Гончарова Е.Н., Рыбина С.Ю.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

5-14

Contents

Goncharova E.N., Rybina S.Yu.

ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PRODUCED WATER

5-14

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

*Гончарова Е.Н., кандидат биологических наук, доцент,
Рыбина С.Ю., заведующая лабораторией,
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация: проведено исследование химического состава и количества микроорганизмов пластовой воды шельфовой добычи нефти. Обнаружено превышение параметров содержания ряда химических веществ. Наиболее существенным отклонением является превышение химического потребления кислорода (ХПК). Изменение цветности, наличие специфического запаха и качественные реакции на присутствие ароматических углеводородов свидетельствуют о присутствии в воде растворенных углеводородов нефти. Углеводороды, содержащиеся в пластовых водах весьма токсичны. Показана их острая токсичность для низших ракообразных *Daphnia magna*. С целью предотвращения вредного воздействия на экосистему сточных вод подобного вида предлагается использовать сорбционный метод очистки.

Ключевые слова: химический анализ, пластовая вода, загрязнение нефтью, очистка сточных вод

ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PRODUCED WATER

*Goncharova E.N., Candidate of Biological Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Rybina S.Yu., Head of the Laboratory,
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*

Abstract: chemical composition and amount of produced water microorganisms of offshore oil production were investigated. An excess of the content of a number of chemicals was found. The most significant deviation is the excess of chemical oxygen demand (COD). The change in chromaticity, the presence of a specific odor and qualitative reactions to the presence of aromatic hydrocarbons indicate the presence of dissolved petroleum hydrocarbons in water. Hydrocarbons contained in reservoir waters are very toxic. Their acute toxicity for *Daphnia magna* was shown. In order to prevent harmful effects on the ecosystem of wastewater of this type, it is proposed to use a sorption treatment method.

Keywords: chemical analysis, produced water, oil pollution, wastewater treatment

Введение

В ходе добычи полезных ископаемых происходит загрязнение окружающей среды, наиболее опасными веществами являются нефть и нефтепродукты. При добыче нефти ее потери составляют сотни миллионов тонн в год, примерно 20%

ежегодно попадает в Мировой океан. При попадании этих веществ в природные воды наблюдается ряд процессов: уменьшается скорость насыщения кислородом водной среды, накапливаются продукты метаболизма микроорганизмов, изменяется состав биоценоза, может происходить полное вы-

мирание видов наиболее чувствительных живых организмов, наблюдаются и другие неприятные явления. К этому прежде всего приводят наиболее токсичные вещества, содержащиеся в нефти – фенолы и нафтены. Определяющим свойством в процессе загрязнения гидросферы является растворимость нефти в воде [1].

Наличие нефтепродуктов в объектах окружающей среды, превышающее санитарные нормативы, обычно приводит к полному исключению этих ресурсов из различных видов природопользования. Нефть в зависимости от ее химического состава, от экологических факторов в окружающей среде может находиться в различных формах и состояниях: в виде пленок, эмульсий, растворенном виде, а также в виде сложных агрегатов, и в зависимости от этого наблюдаются различные пути миграции нефти в биосфере и уровень антропогенного действия на экосистемы [2].

При добыче нефти и газа на морском шельфе происходит значительное загрязнение океана. Например, США при добыче нефти извлекает около 3 млрд м³/год попутных вод [3], а в мире этот показатель существенно выше, достигает 12 млрд м³/год. Для предотвращения загрязнения океана нефтью осуществляется ряд мероприятий: изоляция потоков пластовых вод и недопущение их смешивания с океаническими благодаря применению полимерных гелей, не дающих возможность через трещины поступать загрязненным водам в гидросферу; использование специального оборудования (подземных водных сепараторов, фильтров и др.); очистка пластовых вод до санитарных нормативов, использование их в различных технологических процессах или в других видах водопользования. Последний вид использования попутных вод добычи нефти является предпо-

читательным, поскольку является наиболее экологичным.

Растворенные органические вещества, содержащиеся в пластовых водах весьма токсичны, поскольку углеводороды обладают различными видами воздействия на организм человека: оказывают общетоксическое, нейротоксическое, мутагенное, канцерогенное и др. В зависимости от физико-химических свойств углеводородов, входящих в состав нефти, они могут оказывать разнообразный эффект, среди углеводородов отмечается не только эффект суммации, но и потенцирования их вредного воздействия. Напри-мер, чем больше атомов углерода в гомологическом ряду, тем выше их степень наркотического действия и их токсичности. Кроме того, различные виды нефти содержат в большей мере непредельные углеводороды, которые оказывают большее токсическое действие, чем предельные, поскольку непредельные соединения, благодаря наличию свободных связей легче взаимодействуют с рецепторами токсичности в организме. Кроме того, токсичность углеводородов зависит от их гидрофильности или липофильности, в зависимости от этого они могут растворяться и концентрироваться в различных тканях организма человека, прежде всего в крови, лимфе или жировых тканях [4, 5]. Известно, что чем больше растворимость в жирах по сравнению с растворимостью в воде (крови), тем выше степень воздействия углеводородов нефти на центральную нервную систему [6]. Ароматические углеводороды, которые достаточно часто присутствуют в пластовых водах, отличаются от парафинов и олефинов тем, что сила их токсического действия при остром отравлении изменяется не столь закономерно в зависимости от их молекулярной массы [7]. Так же, как и другие углеводо-

роды, при остром отравлении обладают наркотическим действием, однако, при длительном воздействии в малых концентрациях (хроническом отравлении) арены могут вызывать тяжелые поражения крови, кроветворных органов, сосудистой системы и др. Обычно более токсичные непредельные углеводороды представлены в сточных водах весьма незначительно. Однако, содержание токсичных ароматических углеводородов в пластовых водах различается в зависимости от месторождения. В нашем случае с помощью качественных реакций на углеводороды было показано их присутствие.

Кроме того, показано, что длительное воздействие бензола опасно тем, что повышает риск развития раковых заболеваний [8]. При метаболизме бензола образуется целый ряд ароматических и предельных углеводородов, а также их производных. Считают, что рак крови развивается из-за присутствия в организме нескольких метаболитов, что продемонстрировано многими статистическими исследованиями на предприятиях по переработке нефти. Бензол в соответствии с классификацией Международного агентства по изучению рака (МАИР) отнесен к 1 классу канцерогенной опасности [9, 10]. Пластовые воды, содержащие не только производные бензола, но и другие химические вещества, представляют серьезную опасность как для человека, так и для окружающей среды.

Пластовые воды нефтегазовой добычи, сбрасываемые в море или закачиваемые в поглощающие пласты, обычно очищают до соответствующих нормативов качества в соответствии с имеющимися нормативными документами – ГОСТ Р 53241-2008, ОСТ 51-01-03-84, РД 51-31323949-48-2000 на платформенных или береговых очистных сооружениях.

В зависимости от того, насколько загрязнена пластовая вода, каковы ее химические параметры, а также дальнейшие возможности ее использования и предполагаемые экономические затраты на водоохранные мероприятия, она может подвергаться различным видам очистки сточных вод.

Задачи исследования состояли в определении параметров очистки пластовой воды и подборе возможного метода очистки с целью дальнейшего возвращения ее в окружающую среду.

Методы и материалы

При проведении химических методов анализа использовали следующие методы анализа: спектрофотометрический, потенциометрический, турбидиметрический, титриметрический, кондуктометрический и биотестирование с использованием приборов: фотоэлектрокалориметр КФК-3-01-«ЗОМЗ»; рН-150М; турбидиметр НИ 98703; Анион 7020, микроскоп БИОЛАМ. Нормативные документы, в соответствии с которыми проводили исследования, приведены в табл. 1.

Результаты и обсуждение

Проба сточной воды была отобрана и доставлена в полиэтиленовой (РЕТ) бутылке объемом 5 л с завинчивающейся пробкой. Лабораторный анализ пластовой воды выполнялся с целью определения ее состава и загрязненности для выбора методов очистки.

При исследовании определяли только те показатели сточной воды, для которых существуют нормативные документы на методы испытаний, имеется сертифицированное оборудование, химические препараты, помещения и необходимые условия окружающей среды.

Химические показатели качества сточной воды приведены в табл. 1.

В результате проведенного анализа установлено (табл. 1), что анализируемая вода в соответствии с классификацией В.И. Вернадского относится к пресным гидрокарбонатно-натриевым водам, общее солесодержание составляет 1 г/л. По общей жесткости – к мягким водам, с небольшим преобладанием магниевой жесткости (0,925 мгэкв/л) над кальциевой (0,65 мгэкв/л). По содержанию протонов – к слабощелочным водам.

В пробах анализируемой пластовой воды обнаружено превышение по следующим химическим показателям: общая щелочность – в 13 раз, железу общему – в 6,6, ионам аммония – в 495 раз, нитритам – в 38, ионам марганца – в 325 раз и меди – в 54, а также ХПК – в 905 раз.

Наибольшее превышение химических показателей зафиксировано по ХПК, что связано прежде всего с содержанием в воде растворенных углево-

дородов нефти; кроме того в воде обнаружили изменение цветности и специфический отталкивающий запах.

Повышенное содержание в воде солей аммония может быть связано с аммонификацией белков микроорганизмами, нитраты и нитриты могли появиться в результате действия нитрифицирующих бактерий. Повышенные концентрации металлов могут быть связаны с микробным выщелачиванием из горных пород или коррозией оборудования. Самое неприятное – это превышение по ХПК, показатель ХПК является общим показателем загрязнения как промышленных сточных вод, так и природных вод. Его значение выражается в миллиграммах потребляемого кислорода на литр воды. Если представить, что органика представлена лишь бензолом и пересчитать по уравнению реакцию, то содержание его оценивается около 2 г/л.

Таблица 1

Результаты химического анализа пластовой воды

№ п/п	Показатели	Ед. измерений	Результаты исследования	ПДК, мг/л рыб.-хоз. водоемы	Нормативные документы на методы испытаний	ЛПВ/ класс опасности
1	рН	Ед.	7,72	6,5-8,5	ПНД Ф 4.1:2:3:4114-97	Орг. / -
2	Цветность	град.	361	35	ГОСТ Р 57164-2016	
3	Мутность	мг/л	=====	=====		
4	Запах 20°C Запах 60°C	баллы	5	1 2		
5	Общее солесодержание (сух ост.)	мг/л	1000	1000	ПНД Ф 14.1:2114-97	
	Минерализация (пр. ост.)		967			
	Солесодержание по NaCl		862,0			
6	УЭП	мСм/см	1,738	не нормир.		
7	Щелочность общ.	мг-экв/л	18,7	1,5	ИСО 9963-1	
8	Карбонаты	мг/л	не обн.		ИСО 9963-2	
9	Гидрокарбонаты	мг/л	1108,2	=====		

Продолжение таблицы 1

10	Агрессивная углекислота	мг/л	не обн.	10	РД 153-34.2-21.544-2002	
	Свободная углекислота	мг/л	не обн.			
11	Общая жесткость	мг-экв/л	2,18	7,0	ГОСТ 4151-72	
12	Ионы кальция	мг/л	13,08	180,0	ИСО 6058	Сан.-токс./4
13	-«- магния	мг/л	18,5	40,0		Сан.-токс./4
14	-«- железа (общ.)	мг/л	0,66	0,1	ГОСТ 4011-72	Токс./4
15	-«- аммония	мг/л	247,6	0,5	ПНД Ф 14.1:2.1-95	Токс./4
16	-«- марганца	мг/л	3,25	0,01	ГОСТ 4974-72	Токс./4
17	-«- меди (общ.)	мг/л	0,054	0,001	ГОСТ 4388-72	Токс./4
18	-«- хрома (VI)	мг/л	не обн.	0,02	ПНД Ф 14.1:2.52-96	Токс./3
19	-«- никеля	мг/л	не обн.	0,01	ПНД Ф 14.1.46-96	Токс./3
20	Сульфаты	мг/л	35,3	100	ГОСТ 4389-72	Сан.-токс./-
21	Хлориды	мг/л	19,88	300	ИСО 9297	Сан.-токс./4
22	Нитриты	мг/л	3,052	0,08	ПНДФ 14.1:2.3-95	Токс./2
23	Нитраты	мг/л	6,42	40	ГОСТ 18826-73	Токс./4
24	ХПК	мгО/л	6332,2	7	ГОСТ 31859-2012	

Общую токсичность определяли на животных – низших ракообразных. На протяжении всех экспериментов в необработанной воде тест-организмами являлись дафнии (*Daphnia magna*), для которых пластовая вода обладала острой токсичностью – рачки погибали в течение 30 мин.

Запахи, которые характерны для сточной воды, связаны прежде всего с летучими углеводородами. В настоящее время в России отсутствует система нормирования запаха в атмосферном воздухе в целом и от сточных вод в частности. Количественно оценить наличие запаха в воздухе или выбросах предприятия можно с помощью ольфактометрического метода исследования запаха в соответствии с ГОСТ Р 58578-2019. В этом случае основным детектором наличия одорирующих (пахучих) веществ является нос, как основной орган обоняния человека. Для измерения запаха с помощью системы обоняния человека применяется ольфактометр. Этот прибор, в котором исследуемое вещество разбавляется

чистым воздухом в разных пропорциях и в разных концентрациях подается членам экспертной группы для оценки концентрации запаха, которая измеряется в единицах запаха (ЕЗ/м³).

Порог восприятия запаха человеком, это такая концентрация пахучих веществ в воздухе, при превышении которой человек способен почувствовать запах, в значительной степени зависит от природы вещества и может колебаться в широких пределах. Эксперимент может проводиться как массовым, так и бригадным методом, во втором случае специально отбирают людей, способных ощущать запахи. Обоняние этих специально отобранных людей реагирует на низкие концентрации пахучих веществ, другими инструментальными методами проведение эксперимента с той же степенью чувствительности не возможно. Методика проведения эксперимента позволяет проводить измерения как в порядке увеличения концентрации, начиная с концентраций ниже порога восприятия (предельный метод), так и в случайной по-

следовательности изменения концентраций (непрерывный метод). Эксперт должен ответить на вопросы – «пахнет?» или «не пахнет?». С помощью ольфактометра, понижая степень разбавления вещества воздухом, измеряют порог чувствительности восприятия, т.е. такую концентрацию пахучих веществ, которую способны воспринимать как запах 50% испытуемых.

В нашем случае сточная вода имела характерный химический неприятный раздражающий запах. Для оценки изменения интенсивности запаха в одной серии использовали не менее трех подготовленных испытателей. Время предъявления запаха составляло 10 с. Интервал между подачами проб с различными степенями разведения составлял 50 с. В одной серии

реализовалось пять предъявлений. Общее количество испытателей, принимавших участие в исследовании составляло 56 человек. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Кроме того, определяли содержание микроорганизмов с помощью метода прямым счета под микроскопом в камере Горяева, общее количество микроорганизмов в сточной воде составило около 10^5 микр/мл. Посевом на плотные питательные среды МПА, ЭНДО и Чапека (рис. 1) обнаружили, что количество микроорганизмов на каждой питательной среде составило около 200-300 КОЕ/мл, т.е. состав микроорганизмов разнообразен (по видовому составу и по своему питанию). Следовательно, состав органических веществ в сточной воде также весьма разнообразен.

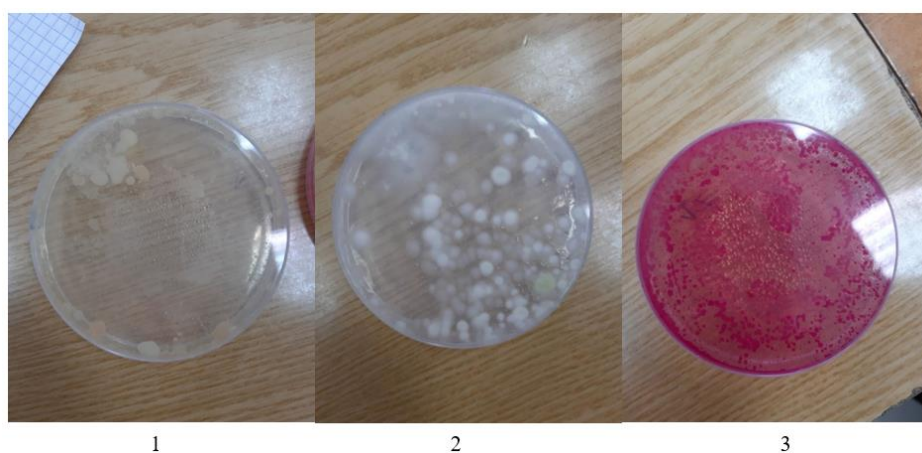


Рис. 1. Рост микроорганизмов на плотных питательных средах:

1 – МПА (органотрофы); 2 – Чапека (микросциеты); 3 – ЭНДО (энтеробактерии)

С помощью посева микроорганизмов уколом в толщу (столбик) агара обнаружили, что в воде широко представлены факультативно-анаэробные и анаэробные микроорганизмы. По-видимому, бактерии, которые находятся в сточной воде, в основном, – анаэробные, поскольку колоний микроорганизмов существенно меньше на плотных питательных средах, чем количество микроорганизмов, определенное прямым счетом.

Это значит, что в результате окислительных

процессов или реакций брожения, которые могли проходить в сточной воде образовывались также органические вещества, некоторые из них также дурно пахнущие, например, масляная кислота. От этого интенсивность запаха может увеличиваться, а характер запаха изменяться.

В результате проведенных экспериментов показано, что вода токсична и требуется ее очистка. Методы очистки от нефтяного загрязнения весьма разнообразны: при высоких

концентрациях нефти в воде используют механические методы очистки, при более низком содержании – физико-химические, химические и биологические. Чаще всего на практике применяют химический метод очистки – с использованием озона или хлора. Озонирование достаточно широко используется для очистки вод, но чаще всего для питьевой воды, поскольку требования, предъявляемые к этой категории воды весьма высокие, а с помощью этого метода можно достичь необходимой степени очистки сточных вод от нефтепродуктов. Кроме того, для повышения степени очистки можно использовать УФ-облучение, а также катализаторы.

Однако, эффективность очистки с помощью озонирования нефтьсодержащих сточных вод зависит от их химического состава: чем более сложен состав, тем меньше степень ее очистки, может составлять лишь 50-75%. Кроме того, в воде может происходить эффект токсификации веществ, т.е. в процессе очистки появляются продукты, более опасные, чем исходные вещества, поэтому на практике для очистки сложных многокомпонентных сточных вод этот метод применяется не так часто.

Могут применяться также экстракционный метод и термическое обезвреживание (чаще для высококонцентрированных) нефтьсодержащих сточных вод [11].

Сорбционный метод очистки является одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от нефти, поскольку позволяет достичь высокой эффективности. Данный метод рекомендуют применять для вод с невысокой концентрацией нефтепродуктов. Сорбционные методы весьма эффективны для извлечения из сточных вод как тонко эмульгированных несмешивающихся с ней

углеводородов, так и ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией, и использования очищенных сточных вод с целью создания бессточных систем замкнутого водоснабжения предприятий [12]. В сорбционной очистке сточной воды от органических веществ используют чаще всего активные угли из-за их высокоразвитой внутренней поверхности микро- и мезопор, имеющих высокое сродство к нефтепродуктам [13, 14].

Имеются данные, что с помощью мелкодисперсных глин, шунгита, перлита, трепела, диатомита, опоки и других пористых природных минералов можно получить сорбенты. Отработанные сорбенты могут быть введены в качестве вспучивающей и выгорающей добавки в смеси для производства строительных материалов, что позволяет считать предлагаемые сорбционные технологии безотходными [13-15].

В качестве сорбентов применяют и другие материалы естественного и искусственного происхождения: целлюлозосодержащие (солома, листовые опады и др.), вязкие, лигниновые, полимерные, базальт, макроводоросли, сложного комплексного состава и др. При очистке воды от низкомолекулярных нефтепродуктов эффективность очистки составила выше 90%. Некоторые отходы могут применяться в качестве сорбентов – отходы текстильного и шерстопрядильного производства, технические остатки производства ваты, пластмасс, техническая вата, торф и другие целлюлозосодержащие продукты [14-16]. Для доочистки нефтьсодержащих сточных вод, прошедших предварительную очистку, чаще всего применяют в качестве сорбента – активированный уголь, поскольку его использование достаточно дорого для начальных стадий, но на

заключительных его применение весьма эффективно. Очищенные таким образом сточные воды можно сбрасывать в водоемы рыбохозяйственного назначения.

Выводы

Таким образом, нефтепродукты, в том числе растворенные углеводороды, содержащиеся в пластовых водах весьма токсичны и оказывают неблагоприятное действие на живые организмы, эффект воздействия зависит как от физико-химических свойств веществ, входящих в состав сточной воды, так и от их дозы, а также от времени воздействия токсикантов на живые организмы. Однако, содержание даже малых концентраций углеводородов может привести к развитию храни-

ческого эффекта воздействия данных веществ – в виде канцерогенного и мутагенного действия. Учитывая приведенные токсикологические данные о действии нефтепродуктов, становится очевидной необходимость повышения эффективности очистки всех сточных вод нефтегазодобычи, в том числе и пластовых, содержащих нефтепродукты.

Очистка пластовых вод, содержащих разнообразные углеводороды, может осуществляться различными способами, но эффективней использовать более сложные многостадийные схемы, поскольку состав сточных вод весьма разнообразен, и ее очистка должна быть реализована в зависимости от химических свойств загрязняющих веществ.

Литература

1. Kulikova O.A., Mazlova E.A., Bradik D.I. Principled approaches to integrated produced water treatment // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 10. С. 28 – 33.
2. Бочаров В.Л., Егоров А.С. Геоэкологические проблемы разработки нефтегазовых месторождений западной Сибири // Вестник ВГУ, Серия: Геология. 2006. № 2. С. 199 – 211.
3. Veil J. U.S. New information on produced water volumes and management practices John Veil 22 [Electronic resource]. Veil environmental, LLC, 2015. <https://studylib.net/doc/17644512/new-information-on-produced-water-volumes-and-management-...> (accessed: 25.12.2019)
4. Оруджев Р.А., Джафарова Р.Э. Особенности токсического действия углеводородов нефти на организм человека // Вестник Витебского государственного медицинского университета. 2017. Т. 16. №4. С. 8 – 15.
5. Ермолина Е.В., Стадников А.А., Михайлова И.В., Смолягин А.И. Исследование длительного комбинированного влияния бензола и хрома на морфофункциональное состояние нейроэндокринной и иммунной систем крыс Вистар // Изв. Самар. науч. центра Рос. акад. наук. 2012. Т. 14. № 5. С. 444 – 447.
6. Сорокин Г.А. Динамика заболеваемости с временной утратой трудоспособности как показатель профессионального риска // Гигиена и санитария. 2007. № 4. С. 43–46.
7. Илькаева, Е.Н., Волгарева А.Д. Диагностика, экспертиза и профилактика профессиональной нейросенсорной тугоухости в нефтедобывающей и нефтехимической промышленности // Медицина труда и пром. экология. 2008. № 10. С. 9 – 12.
8. Токсическое действие галогенпроизводных алифатических и ароматических углеводородов (Т53). Клинические рекомендации. Мин-во здравоохранения РФ, 2020. 57 с.

9. Koh D.-H., Kim T.-W., Shin K.-S., Yoo S.-W. Lymphohematopoietic cancer mortality and morbidity of workers in a refinery/petrochemical complex in Korea // *Safety and Health at Work*. 2011. Vol. 2. № 1. P. 26 – 33.
10. Бадамшина Г.Г., Валеева О.В., Даукаев Р.А., Каримов Д.О., Аслаев А.Н. Показатели периферической крови у работников нефтехимического производства Показатели периферической крови у работников нефтехимического производства // *Анализ риска здоровью*. 2015. № 2. С. 62 – 67.
11. Пашаян А.А., Нестеров А.В. Проблемы очистки загрязненных нефтью вод и пути их решения // *Экология и промышленность России*. 2008. №5. С. 32 – 35.
12. Андреев С.Ю., Гришин Б.М., Давыдов Г.П., Князев В.А., Кулапин В.И. Теоретические основы кинетики процесса сорбционной очистки сточных вод // *НиКа*. 2012. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/teoreticheskie-osnovy-kinetiki-protsessa-sorbtsionnoy-ochistki-stochnyh-voz>
13. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Марутовский Р.М., Рода И.Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М.: Химия, 1983. 288 с.
14. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы. М.: Изд-во РХТУ, 2005. 164 с.
15. Архипова О.В., Ларионов С.Л., Обухова С.А. Экологические аспекты применения сорбционных процессов с использованием природных глин // *Химия нефти и газа: материалы 4 международной конференции*. Томск, 2000. Т. 2. С. 411 – 413.
16. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. № 13. С. 359 – 377.

References

1. Kulikova O.A., Mazlova E.A., Bradik D.I. Principled approaches to integrated produced water treatment. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2017. T. 21. № 10. S. 28 – 33.
2. Bocharov V.L., Egorov A.S. Geoekologicheskie problemy razrabotki neftegazovyh mestorozhdenij zapadnoj Sibiri. *Vestnik VGU, Seriya: Geologiya*. 2006. № 2. S. 199 – 211.
3. Veil J. U.S. New information on produced water volumes and management practices John Veil 22 [Electronic resource]. Veil environmental, LLC, 2015. <https://studylib.net/doc/17644512/new-information-on-produced-water-volumes-and-management-...> (accessed: 25.12.2019)
4. Orudzhev R.A., Dzhafarova R.E. Osobennosti toksicheskogo dejstviya uglevodorodov nefiti na organizm cheloveka. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo medicinskogo universiteta*. 2017. T. 16. №4. С. 8 – 15.
5. Ermolina E.V., Stadnikov A.A., Mihajlova I.V., Smolyagin A.I. Issledovanie dlitel'nogo kombinirovannogo vliyaniya benzola i hroma na morfofunkcional'noe sostoyanie nejroendokrinoj i immunnoj sistem krys Vistar. *Izv. Samar. nauch. centra Ros. akad. nauk*. 2012. T. 14. № 5. S. 444 – 447.
6. Sorokin G.A. Dinamika zabolevaemosti s vremennoj utratoj trudosposobnosti kak pokazatel' professional'nogo riska. *Gigiena i sanitariya*. 2007. № 4. С. 43–46.
7. Il'kaeva, E.H., Volgareva A.D. Diagnostika, ekspertiza i profilaktika professional'noj nejrosensornoj tugouhosti v neftedobyvayushchej i neftekhimicheskoy promyshlennosti. *Medicina truda i prom. ekologiya*. 2008. № 10. S. 9 – 12.

8. Toksicheskoe dejstvie galogenproizvodnyh alifaticeskikh i aromaticeskikh uglevodorodov (T53). Klinicheskie rekomendacii. Min-vo zdravoohraneniya RF, 2020. 57 s.
9. Koh D.-H., Kim T.-W., Shin K.-S., Yoo S.-W. Lymphohematopoietic cancer mortality and morbidity of workers in a refinery/petrochemical complex in Korea. *Safety and Health at Work*. 2011. Vol. 2. № 1. P. 26 – 33.
10. Badamshina G.G., Valeeva O.V., Daukaev R.A., Karimov D.O., Aslaev A.N. Pokazateli perifericheskoj krovi u rabotnikov neftekhimicheskogo proizvodstva Pokazateli perifericheskoj krovi u rabotnikov neftekhimicheskogo proizvodstva. *Analiz riska zdorov'yu*. 2015. № 2. S. 62 – 67.
11. Pashayan A.A., Nesterov A.V. Problemy ochistki zagryaznennyh neft'yu vod i puti ih resheniya. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2008. №5. S. 32 – 35.
12. Andreev S.YU., Grishin B.M., Davydov G.P., Knyazev V.A., Kulapin V.I. Teoreticheskie osnovy kinetiki processa sorbcionnoj ochistki stochnyh vod. *NiKa*. 2012. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/teoreticheskie-osnovy-kinetiki-protssesa-sorbtsionnoj-ochistki-stochnyh-vod>
13. Koganovskij A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Marutovskij R.M., Roda I.G. Ochistka i ispol'zovanie stochnyh vod v promyshlennom vodosnabzhenii. M.: Himiya, 1983. 288 s.
14. SHumyackij YU.I. Adsorbcionnye processy. M.: Izd-vo RHTU, 2005. 164 s.
15. Arhipova O.V., Larionov S.L., Obuhova S.A. Ekologicheskie aspekty primeneniya sorbcionnyh processov s ispol'zovaniem prirodnyh glin. *Himiya nefti i gaza: materialy 4 mezhdunarodnoj konferencii*. Tomsk, 2000. T. 2. S. 411 – 413.
16. Sirotkina E.E., Novoselova L.YU. Materialy dlya adsorbcionnoj ochistki vody ot nefti i nefteproduktov. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2000. № 13. S. 359 – 377.