УДК 628.34: 665.6

ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

♦♦♦♦♦

CHEMICAL TREATMENT AND DISPOSAL OF WASTEWATER FROM OIL REFINERIES

Гребцова Софья Денисовна
студентка,
кафедра технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
grebtsova.06@mail.ru

Цыбульская Влада Олеговна
студентка,
кафедра технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
v.ilimunele@mail.ru

Гузик Татьяна Владимировна
кандидат химических наук,
доцент кафедры химии,
Кубанский государственный технологический университет
tanyag2005@mail.ru

Аннотация. Статья посвящена обзору химических методов очистки и обезвреживания сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий. Рассмотрены основные методы: нейтрализация, коагуляция, флокуляция, химическое окисление, химическое восстановление и осаждение (преципитация). Для каждого метода приведены химические основы процесса, типичные реагенты и условия проведения. Эффективность методов проиллюстрирована примерами из патентной и научной литературы, которые подтверждают высокую степень удаления нефтепродуктов, фенолов, ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: сточные воды, химические методы очистки, нефтеперерабатывающие предприятия, нефтепродукты.

Grebtsova Sofya Denisovna
Student,
Department of Oil and Gas Technology,
Kuban State Technical University,
grebtsova.06@mail.ru

Tsybulskaya Vlada Olegovna
Student,
Department of Oil and Gas Technology,
Kuban State Technical University
v.ilimunele@mail.ru

Guzik Tatyana Vladimirovna
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor
of the Department of Chemistry,
Kuban State Technological University
tanyag2005@mail.ru

Annotation. This article provides an overview of chemical methods for treating and neutralizing wastewater from oil refineries. The main methods discussed include neutralization, coagulation, flocculation, chemical oxidation, chemical reduction, and precipitation. For each method, the chemical principles of the process, typical reagents, and operating conditions are provided. The effectiveness of the methods is illustrated with examples from patent and scientific literature confirming high removal rates of petroleum products, phenols, heavy metal ions.

Keywords: wastewater, chemical treatment methods, oil refineries, petroleum products.

Ежегодно нефтеперерабатывающие предприятия образуют сотни тысяч кубометров сточных вод. Производственные сточные воды – это воды, использованные в технологическом процессе и подлежащие удалению с территории предприятий по причине несоответствия требованиям, предъявляемым к качеству воды для её повторного использования. Состав производственных сточных вод, образующихся на предприятиях разных отраслей промышленности, существенно отличается. Стоки, образующиеся при добыче, транспортировке, хранении и переработке нефти, состоят преимущественно из частиц жидкой фазы и нерастворимых минеральных частиц. Кроме того, они содержат ряд растворённых органических и неорганических соединений, а также поверхностно-активных веществ [1, с. 5].

Попадание необработанных сточных вод в реки, озера, моря и океаны приводит к их загрязнению, гибели экосистемы и сокращению запасов пресной воды. Именно поэтому очистка и обезвреживание сточных вод – обязательное условие деятельности любого промышленного предприятия.

К основным методам очистки относятся механический, химический и биологический. Однако наиболее востребованными на практике, особенно при работе со сложными многокомпонентными стоками нефтепереработки, являются химические методы очистки.

Первым из химических методов, рассматриваемых в данной работе, является нейтрализация сточных вод. Нейтрализация заключается в добавлении реагентов (известь, сода, кислота) или смешении кислых и щелочных вод для достижения pH=6,5–

8,5. На нефтеперерабатывающих заводах этот метод обязателен для стоков после сернокислотного алкилирования, защелачивания топлив и промывки оборудования. Конкретное техническое решение в области нейтрализации сточных вод НПЗ раскрыто в патенте, рассмотренном ниже.

В патенте RU2185336C1 [2] предложен способ нейтрализации промышленных стоков нефтегазовой отрасли. Традиционные технологии характеризуются многоступенчатостью, большими производственными площадями, высокими затратами и неполной глубиной очистки, а образующиеся шламы, как правило, сжигаются или вывозятся на свалки. Основное отличие предлагаемого изобретения – интенсификация нейтрализации за счёт перевода диффузионного типа переноса вещества в кинетический, что достигается обработкой стоков в рабочей зоне аппарата с вращающимся электромагнитным полем (установка активации процессов – УАП). Флокулянты или коагулянты вводят уже после такой обработки. Кроме того, полученный шлам не утилизируют, а смешивают с отработанными маслами до содержания воды 5–30 % и повторно пропускают через УАП, получая жидкое печное топливо или связующее для дорожных покрытий. Таким образом, изобретение позволяет перейти к одноступенчатой нейтрализации, сократить материальные и энергозатраты, уменьшить производственные площади и, что особенно важно, утилизировать шламы с получением полезного продукта.

В рассмотренном патенте коагулянты и флокулянты использовались как вспомогательное действие после нейтрализации для осаждения взвешенных частиц. Однако коагуляция может выступать и как самостоятельный химический метод очистки сточных вод. Коагуляция – это слипание частиц коллоидной системы при столкновениях в процессе теплового движения, перемешивания или направленного перемешивания во внешнем силовом поле [3, с. 23]. Чтобы вызвать коагуляцию коллоидных частиц, необходимо снизить величину их электрокинетического потенциала до критического значения добавлением ионов, имеющих положительный заряд. Данный метод лежит в основе ряда технических решений, направленных на очистку сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий. Один из таких способов защищён патентом RU2781007C1 [4]. Предлагаемое изобретение решает задачу повышения степени извлечения загрязнений и сокращения расхода реагентов. Технический результат достигается за счёт автоматического управления скоростью вращения конусной мешалки в камере хлопьеобразования. Устройство (рис. 1) состоит из камеры хлопьеобразования 1 с конусной мешалкой 2, вращающейся с помощью мотор-редуктора 3 с заданной частотой. При измерении анализатором 4 концентрации взвешенных веществ и анализатором 6, установленном на выходе из отстойника 5, мутности с заданным интервалом времени выполняется сравнение полученных величин с эталонными значениями. Если текущая величина отличается от эталонной, то скорость вращения мешалки 2 корректируется по заданному алгоритму. Благодаря отрицательной обратной связи по прямым показателям эффективности коагуляции, система автоматически поддерживает оптимальное поле скоростей в камере независимо от расхода воды. Это позволяет не только повысить степень извлечения загрязнений, но и сократить дозировку коагулянтов и флокулянтов.

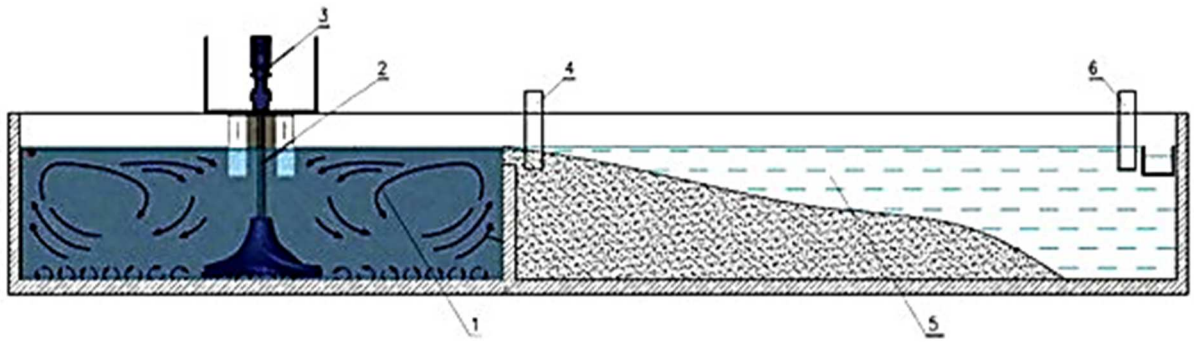

Рисунок 1 – Устройство коагуляции загрязнений природных и сточных вод

Наряду с совершенствованием оборудования, важнейшее направление – создание безопасных и регенерируемых коагулирующих реагентов. Традиционные коагулянты на основе солей алюминия токсичны, так как алюминий относится ко 2-му классу

опасности, а их шламы трудно утилизировать. Общий недостаток всех известных коагулянтов – невозможность их регенерации.

В патенте RU2535858C1 [5] предложен принципиально новый коагулянт – водно-щелочной раствор низкозамещённой (5–25 %) карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) со степенью полимеризации 90–400 ед., концентрацией 3–8 % и pH не менее 9. КМЦ получают из природной целлюлозы обработкой щёлочью и монохлоруксусной кислотой. Механизм коагуляции основан на том, что коллоидные частицы низкозамещённой КМЦ имеют большую удельную поверхность, адсорбируют капли нефти, ионы металлов, неорганические частицы и малые молекулы. При этом они теряют коллоидную стабильность, а после снижения pH до 7–8 полностью выпадают в осадок. Осадок легко отделяется, а коагулянт может быть регенерирован повторным подщелачиванием. Заявляемое вещество нетоксично и полностью разлагается, а также обеспечивает регенерацию шлама с возвратом уловленных нефтепродуктов, металлов и исходного коагулянта.

Если коагуляция направлена на нейтрализацию заряда коллоидных частиц и их первичное укрупнение, то флокуляция – это процесс, при котором из мелких частиц во взвешенном состоянии образуются крупные, рыхлые, быстро оседающие хлопья, или флокулы [6]. На нефтеперерабатывающих заводах флокуляцию применяют совместно с коагуляцией, так как это обеспечивает значительное снижение содержания нефтепродуктов и взвешенных частиц [7, с. 36].

Так, в работе учёных кузбасского государственного технологического института [8, с. 53] проведено исследование влияния трёх анионных флокулянтов производства BASF на очистку сточных вод Яйского нефтеперерабатывающего завода, расположенного в Кемеровской области. Для исследования были взяты низкоанионный флокулянт M10 с молекулярной массой до 10 млн, характеризующийся глобулярной структурой макромолекул, среднеанионный M155, молекулярная масса которого составляет 15–18 млн, и высокоанионный M919 с молекулярной массой до 20 млн. Результаты показали, что наилучшая степень очистки достигнута с M155. При оптимальной дозировке достигается значительное снижение нефтепродуктов и взвешенных веществ. Активные функциональные группы полимера эффективно связывают компоненты нефтяных стоков в нерастворимые агломераты. M10 показывает более низкую эффективность из-за меньшего количества активных групп (до 30 %) и глобулярной структуры, что затрудняет адсорбцию на частицах различной природы. M919, несмотря на самую высокую молекулярную массу, оказался наименее эффективным: при высоких концентрациях он стабилизирует эмульсию, поддерживая примеси во взвешенном состоянии. Таким образом, авторы сделали вывод, что реагентная очистка синтетическими флокулянтами может быть высокоэффективной самостоятельной стадией, не требующей сложного оборудования и больших площадей, а оптимальным для данного типа стоков является среднеанионный флокулянт с молекулярной массой 15–18 млн и степенью гидролиза 50–70 %.

Наряду с изучением эффективности существующих промышленных флокулянтов, ведётся разработка новых реагентов с улучшенными характеристиками безопасности и очистки. Одно из таких решений представлено в патенте RU2051172C1 [9].

В нем автором предложен способ очистки сточных вод от взвешенных веществ, красителей и нефтепродуктов с использованием флокулянта СФ-413 – продукта взаимодействия полиэтиленполиамина (ПЭПА) и карбамида (К) при весовом соотношении 3,5–5,0:1. Известные аналоги, например флокулянт ВПК-402, имеют низкую эффективность и высокую токсичность (ПДК 0,1 мг/л). СФ-413, напротив, обладает ПДК 1,3 мг/л, что в 13 раз выше, а его активные химические группировки обеспечивают более полное удаление загрязнений. Технология получения основана на автоклавном синтезе при 150 °С и давлении до 5 атм с отводом аммиака, продукт используют в виде 0,5 % водного раствора.

Таким образом, для флокуляционной очистки нефтесодержащих сточных вод существуют как отработанные промышленные реагенты, так и перспективные разработки, сочетающие эффективность с повышенной экологической безопасностью.

Еще один эффективный способ – химическое окисление. Это метод очистки сточных вод на нефтеперерабатывающих заводах, с помощью которого токсичные органические вещества, такие как фенолы и их производные, ароматические углеводороды, серосодержащие соединения, разрушаются до углекислого газа, воды, неорганических солей. В качестве окислителя используют хлор, озон, пероксид водорода, ди-

оксид хлора, гипохлориты. Также фтор обладает самой высокой окислительной способностью, однако на практике его не используют из-за чрезмерной агрессивности [10].

Озон – наиболее распространенный окислитель из-за его способности вступать в химическую реакцию со многими как органическими, так и неорганическими веществами. Он эффективен для удаления фенолов, цианидов, пестицидов, канцерогенных ароматических углеводородов, ПАВ, соединений мышьяка, происходит обесцвечивание воды и общее обеззараживание. Достоинствами озонолиза является высокая скорость действия, глубокая очистка сточных вод, однако метод требует значительных энергозатрат [11, с. 182].

В патенте RU 2104968 C1 [12] подтверждается эффективность озона в качестве окислителя при очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты и другие органические загрязнители. Предложен многоступенчатый способ комплексной очистки, включающий стадии электроокисления, двухступенчатой электрокоагуляции и озонирования. Озонирование осуществляется непосредственно в теле фильтра со слоем активированного угля, что позволяет одновременно проводить сорбционную очистку и непрерывную регенерацию сорбента озоном. Такое техническое решение, по сравнению с классическими барботажными колоннами, позволяет уменьшить высоту аппарата в 3 раза, сократить энергозатраты и повысить надежность очистки.

Реактив Фентона – окислитель, который широко применяется для очистки сточных вод от нефтепродуктов, фенолов и других стойких органических загрязнителей. Процесс основан на реакции между пероксидом водорода (H_2O_2) и солями железа (II) в кислой среде, где pH ≈ 3 (формула 1):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH. \quad (1)$$

При этом образуются гидроксильные радикалы, которые обладают исключительно высокой окислительной способностью и разрушают органические молекулы до углекислого газа и воды. Достоинствами метода являются высокая скорость окисления, относительная дешевизна реагентов и возможность использования в качестве предварительной обработки перед биологической очисткой для повышения биоразлагаемости стоков. Недостатки – необходимость поддержания кислой среды и образование осадка гидроксида железа, требующего утилизации [13].

Помимо химического окисления, существует противоположный процесс – химическое восстановление, т.е. метод очистки сточных вод, при котором токсичные вещества, находящиеся в высоких степенях окисления, восстанавливаются до менее опасных форм путём добавления веществ-восстановителей (доноров электронов). На нефтеперерабатывающих заводах этот метод применяется прежде всего для обезвреживания шестивалентного хрома – сильного канцерогена, который поступает в сточные воды из систем охлаждения (хромсодержащие ингибиторы коррозии) и отработанных катализаторов.

В качестве восстановителей используют сульфит натрия, сернистый газ, металлическое железо, сульфид натрия. Оптимальные условия восстановления Cr(VI) – кислая среда (pH≈2–4). Реакция протекает по схеме:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O. \quad (2)$$

Шестивалентный хром переходит в трёхвалентный хром Cr^{3+}, который в нейтральной или слабощелочной среде легко осаждается в виде гидроксида $Cr(OH)_3$ и удаляется из воды.

Эффективность химического восстановления подтверждается патентом RU 2844948 C1 [14]. В работе для восстановления Cr(VI) до Cr(III) используются сточные воды, загрязнённые этиленгликолем, этанолом и аммонийным азотом. Процесс ведут в кислой среде. В результате происходит взаимное обезвреживание двух видов отходов: хром восстанавливается, а спирты и этиленгликоль окисляются. Метод позволяет отказаться от дорогостоящих восстановителей и избежать образования вторичных химических отходов.

Таким образом, с помощью метода химического восстановления удалось достичь высокой степени очистки от шестивалентного хрома с использованием дешевых, но эффективных восстановителей.

Еще один метод очистки сточных вод – осаждение (преципитация). Это метод, при котором путем добавления специальных реагентов-осадителей растворенные вещества выпадают в осадок. Затем осадок отделяют и утилизируют [15].

В отличие от коагуляции, где удаляются коллоидные частицы размером 1–100 нм, преципитация применяется в случае с истинно растворенными веществами – ионами металлов, фосфатами, фторидами и др.

Чаще всего метод используется для очищения от ионов тяжелых металлов, соединений хрома (VI), сульфидов, меркаптанов. В качестве осадителей используют гидроксид натрия, гидроксид кальция, сульфид натрия, сульфат железа (II), хлорид железа (III) и др. Протекают следующие химические реакции:

$$Zn^{2+} + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + 2Na^{+}, \quad (3)$$

$$2Cr^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3Ca^{2+}. \quad (4)$$

Эффективность химического осаждения для удаления ионов тяжелых металлов подтверждается патентом RU 2792510 C1 [16]. Авторы предлагают обрабатывать загрязненную воду раствором гидроксида натрия до достижения значения pH в интервале 9,5–11, а затем вводить раствор хлорида или нитрата кальция в качестве осадителя. В результате ионы металлов связываются в гидроксиды, выпадающие в плотный, хорошо фильтруемый осадок. Данный метод позволяет добиться высокой степени очистки при высокой скорости процесса.

В исследовании, опубликованном в Journal of Ecological Engineering в 2025 году, авторы изучали очистку промышленных сточных вод, образующихся при переработке масляных эмульсий [17]. В качестве осадителей использовали полисульфид натрия в концентрациях 0,2 и 1,0 мл/л, а также минеральные флокулянты из группы алюмосиликатов в концентрациях 0,5 и 2,0 г/л. Экспериментально доказано, что предложенный метод позволяет достичь высокой степени удаления широкого спектра тяжелых металлов, включая кадмий, никель, хром, свинец, цинк и медь. Таким образом, данный способ имеет успешное практическое применение и доказывает эффективность химического осаждения для очистки нефтесодержащих сточных вод от тяжелых металлов.

После рассмотрения химических методов очистки сточных вод на нефтеперерабатывающих производствах можно сделать несколько выводов. Химические методы являются эффективными и занимают одно из ключевых мест в системе очистки сточных вод, поскольку позволяют целенаправленно удалять как растворенные органические вещества (фенолы, нефтепродукты), так и токсичные неорганические компоненты (ионы тяжелых металлов, шестивалентный хром, сульфиды). Комбинирование различных методов положительно влияет на процесс очистки сточных вод. Химические методы представляют собой актуальное направление для дальнейших исследований в области очистки сточных вод на НПЗ.

Литература

1. Попов О.Н. Системы водоснабжения и водоотведения : учеб. пособие / О.Н. Попов, А.Н. Грибков. – Тамбов, 2024. – 96 с.
2. Способ нейтрализации промышленных стоков, содержащих нефтепродукты и органические компоненты: Патент 2185336 Рос. Федерация; № 2001119428/12, заявл. 16.07.2001, опубл. 20.07.2002.
3. Никонова Р.А. Коагуляция примесей сточных вод / Р.А. Никонова, Д.Р. Дрягина // Вестник магистратуры. – 2018. – № 5-4. – С. 23–24.
4. Способ коагуляции загрязнений природных и сточных вод и устройство для осуществления указанного способа: Патент 2781007 Рос. Федерация; № 2021133340, заявл. 16.11.2021, опубл. 05.10.2022 Бюл. № 28.
5. Коагулянт для очистки воды преимущественно от нефтепродуктов: Патент 2535858 Рос. Федерация; № 2013123536/05, заявл. 22.05.2013, опубл. 20.12.2014 Бюл. № 35.
6. Флокуляция – URL : https://neftegaz.ru/tech-library/ngk/148088-flokulyatsiya/?ysclid=mqckmy8mhj441862472 (дата обращения 10.06.2026).
7. Икромов А.А. Комплексная очистка промышленных сточных вод предприятий нефтегазопереработки гибридными методами коагуляции-флокуляции / А.А. Икромов, Ж.Б. Файзиев // Universum: технические науки. – 2026. – № 1. – С. 35–39.
8. Ульрих Е.В. Исследование влияния флокулянтов на очистку нефтяных сточных вод / Е.В. Ульрих, Е.С. Берлинтейгер // Вестник КузГТУ, 2013. – № 1. – С. 53–54.

9. Способ очистки сточных вод от взвешенных веществ, красителей и нефтепродуктов: Патент 2051172 Рос. Федерация; № 5030772/26, заявл. 04.03.1992, опубл. 27.12.1995.
10. Основные способы очистки нефтепродуктсодержащих производственных сточных вод / А.В. Золотов [и др.] // Science Time. – 2016. – С. 42–54.
11. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов – СПб. : Недра, 1983. – 264 с.
12. Способ очистки бытовых сточных вод и установка для его осуществления: Патент 2104968 Рос. Федерация; № 94022195/25, заявл. 22.06.1994, опубл. 20.02.1998.
13. Сюйдун Чжан. Усовершенствованные технологии для очистки сточных вод – продвинутое обезвоживание с инженерной практики: обзор / Сюйдун Чжан, Пэн Е, Яджун Ву // ScienceDirect. – 2022. – Т. 321
14. Способ очистки хромсодержащих сточных вод: Патент 2844948 Рос. Федерация; заявл. 26.06.2024, опубл. 11.08.2025.
15. Удаление тяжелых металлов из воды – URL : https://www.ecoindustry.ru/user/skruber/blog view/2053.html (дата обращения 14.06.2026).
16. Способ очистки многокомпонентных промышленных сточных вод, содержащих цинк и хром: Патент 2792510 Рос. Федерация; № 2022132015, заявл. 08.12.2022, опубл. 22.03.2023 Бюл. № 9.
17. Possibility of neutralization and precipitation of heavy metals in industrial wastewater by treatment with oil emulsion / A. Chrapczyńska [et al.] // Journal of Ecological Engineering. – 2025. – Vol. 26.

References

1. Popov O.N. Water supply and sanitation systems : textbook / O.N. Popov, A.N. Gribkov. – Tambov, 2024. – 96 p.
2. The ability to neutralize industrial wastewater containing oil products and organic components: Patent. 2185336 Russian Federation; № 2001119428/12, declared 16.07.2001, published 20.07.2002.
3. Nikonova R.A. Coagulation of wastewater impurities / R.A. Nikonova, D.R. Dryagina // Bulletin of the Magistracy, 2018. - № 5-4. – P. 23–24.
4. The ability to coagulate pollutants and wastewater and a device for implementing the specified method: Patent 2781007 Russian Federation; № 2021133340, filed 11/16/2021, published 10/05/2022 Bulletin № 28.
5. Coagulant for water purification exclusively from petroleum products: Patent 2535858 Russian Federation; № 2013123536/05, filed 05/22/2013, published 12/20/2014 Bulletin № 35.
6. Flocculation – URL : https://neftegaz.ru/tech-library/ngk/148088-flokulyatsiya/?ysclid=mqckmy8mhj441862472 (date of application 10.06.2026).
7. Ikromov A.A. Comprehensive treatment of industrial wastewater from oil and gas processing enterprises by hybrid coagulation-flocculation methods / A.A. Ikromov, Zh.B. Fayziev // Universum: Technical sciences. – 2026. – № 1. – P. 35–39.
8. Ulrikh E.V. Study of flocculant preparations for the treatment of oil wastewater / E.V. Ulrikh, E.S. Berlinteiger // Bulletin of KuzGTU. – 2013. – № 1. – P. 53–54.
9. Method for purifying wastewater from suspended solids, dyes, and petroleum products: Patent 2051172 Russian Federation; № 5030772/26, filed 04.03.1992, published 27.12.1995.
10. Basic methods for purifying industrial wastewater containing petroleum products / A.V. Zolotov [et al.] // Vremya nauki, 2016. – P. 42–54.
11. Stakhov E.A. Purification of oil-containing wastewater from enterprises storing and transporting petroleum products – SPb. : Nedra, 1983. – 264 p.
12. Method for purifying domestic wastewater and installation for its implementation: Patent 2104968 Russian Federation; № 94022195/25, declared 22.06.1994, published 20.02.1998.
13. Xudong Zhang. Improvement of wastewater treatment technologies – advanced dewatering from engineering practice: a review / Xudong Zhang, Peng Ye, Yajun Wu // ScienceDirect. – 2022. – Vol. 321.
14. Method for treating chromium-containing wastewater: Patent 2844948 Russian Federation; declared 26.06.2024, published 11.08.2025.
15. Removal of solid metals from water – URL : https://www.ecoindustry.ru/user/skruber/blogview/2053.html (date of application 14.06.2026).
16. Method for purification of multicomponent industrial wastewater containing zinc and chromium: Patent 2792510 Russian Federation; № 2022132015, declared 08.12.2022, published 22.03.2023 Bulletin № 9.
17. Possibility of neutralization and precipitation of heavy metals in industrial wastewater by treatment with oil emulsion / A. Chrapczyńska [et al.] // Journal of Ecological Engineering. – 2025. – Vol. 26.