

## СЪСТАВ И ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ ОТ ДОБИВА НА НЕФТ

**Нели Минчева**

*Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, nmintcheva@abv.bg*

**РЕЗЮМЕ.** В световен мащаб добивът на нефт и газ продължава да заема водещо място за задоволяване на енергийните нужди на хората. Над 70 % от добивания поток се пада на водата, като този процент през последните години нараства и представлява важен проблем от научно и приложно значение. След добиването на флуида на повърхността се осъществява разделяне на въглеродородите и водата, която трябва да бъде изхвърлена или оползотворена по подходящ начин – чрез заустване във водни басейни, реинжектиране в земните недра, рециклиране в производството, използване за напояване, измиване и др. За тази цел отпадъчните води се подлагат на пречистване и третиране за постигане на изискванията за качеството на отпадъчните води. В тази статия е представен обзор за произхода и състава на отпадъчните води от добива на нефт и газ, прилаганите методи за пречистването им, както и съвременни подходи за оползотворяване на отпадъчните води.

**Ключови думи:** нефтодобив, отпадъчни води, методи за пречистване

### CONTAMINATION AND TREATMENT OF OILFIELD PRODUCED WATER

**Neli Mintcheva**

*University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Bulgaria, nmintcheva@abv.bg*

**ABSTRACT.** In the world economy the production of crude oil and natural gas still continue to play a major role for energy demand of the population. Produced water is more than 70% of the total fluid and it has increased gradually in the recent years instigating to new challenges in the industry and research. A large amount of produced water remains after the oil-water separation that is discharged in the sea, injected underground, re-used to boost oil production, recycled for irrigation, washing or drinking. Numerous treatment technologies are applied for produced water in order to meet the legislation requirements. This paper is a review about the origin and contamination of oilfield produced water, current treatment methods for produced water and perspectives for its utilization.

**Keywords:** oilfield produced water, treatment methods, oilfield wastewater

### Въведение

Както при всяко производство се получава продукт и отпадък, така при нефтодобива паралелно с отделянето на нефта се генерира огромно количество отпадъчна вода, замърсена с различни неорганични и органични вещества. При сондажните дейности, след като основният флуид бъде изведен на повърхността, става разделяне на нефта и водата, най-често по гравитационен метод. Източниците на съпътстващата вода могат да се разделят на три групи: вода, която се намира под или над зоната от въгледородите; вода, която се намира в самия нефтен пласт; вода, която се инжектира при сондирането.

Съотношението между водата и нефта е различно за различните находища, като средно за света то се оценява като вода:нефт = 3:1 (Fakhru'l-Razi, 2009). В Калифорния това съотношение е 9:1, или 90 % от добитата течност се пада на водата (Sommer, 2014). В България находищата са още по-бедни и дела на водата достига до 98-99% (Балинов, 1980). В глобален аспект количеството на отпадъчната вода постепенно нараства през годините – от 160 милиона барела/дневно (bbl/d) през 1990 година до 220 милиона bbl/d през 2014 година за компании, добиващи на сушата и от 20 милиона bbl/d до 90 милиона

bbl/d за компании, ситуирани в морето, както сочат данните от Дал и съавтори (Dal Ferro, 2007). Продължителното експлоатиране на едно находище също води до увеличаване на обема на отделената вода. За да се преодолее този проблем се разработват нови находища или се оптимизира процесът на добиване, като се въздейства върху факторите, влияещи на обема отпадъчни води, такива като метод на сондиране и разположение на сондажа, технология на разделяне на вода-нефт, инжектиране на вода за повишаване на продукцията и др. Във всички случаи обаче, отпадъчните води от нефто- и газодобива са неизбежни, те представляват основния отпадък и са сериозен проблем за нефтодобиващите компании. Ето защо те са обект на редица научни изследвания за намиране на ефективен начин за пречистване и оползотворяване. На първо място е важно да се знае какъв е техния химичен и физико-химичен състав. Съдържанието на различните видове компоненти силно зависи от геоложкото местонахождение на обекта, геоложкото формиране и възрастта на находището, типа на въглеродородите в нефта и газа, технологията за добиване и разделяне и др. Въпреки че съставът на отпадъчните води може да варира в значителни граници, основните компоненти принадлежат към следните групи (Fakhru'l-Razi, 2009):

- разтворени и диспергирани органични вещества;
- разтворени минерали;
- разтворени газове;
- разтворени твърди вещества;
- химични съединения, използвани при добива.

## Химичен и физико-химичен състав на отпадъчните води

**Разтворени и диспергирани органични вещества:** Нефтът е смес от въглеводороди с различна молекулна маса, съответно дължина на въглеродната верига, с различни функционални групи (хидроксилни, карбоксилни), което определя различната разтворимост на органичните вещества във водата. Освен алифатни въглеводороди, в нефта се съдържат бензен, толуен, етилбензен и ксилен (т. нар. група ВТЕХ), ароматни въглеводороди с две или три ядра (нафтален, фенантрен, дибензотиофен), полиароматни въглеводороди (т.нар. група PAHs) и феноли.

Разтворимите органични вещества са тези с полярни молекули, с къса до средна дължина на въглеродната верига, способни да образуват макар и слаби водородни връзки с водата. Такива са карбоксилни киселини, алифатни въглеводороди, феноли, ВТЕХ и други нискомолекулни ароматни съединения, които се съдържат като разтворени вещества в отпадъчните води. Тяхната разтворимост и количеството им във водната фаза зависи от състава на нефта, съотношението нефт:вода, рН, температура, налягане. С увеличаване на рН и температурата се увеличава разтворимостта на посочените органични съединения и съответно тяхното количество в отпадъчната вода, докато налягането и солеността слабо влияят върху разтворимостта им. При увеличаване на алкилирането на ароматното ядро (т.е. нараства броят на алкилните групи свързани с бензолното ядро) разтворимостта на органичните съединения силно намалява и концентрацията на заместените нафталени, фенантрени и феноли във водата също намалява.

Диспергираните органични вещества представляват много малки мазни капчици разпръснати във водата. Тяхното количество в отпадъчната вода зависи от плътността на нефта, начина на образуване на капчиците, количеството на утаения нефт, повърхностното напрежение между нефта и водата. Полиароматните въглеводороди и някои по-тежки феноли (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> алкилирани феноли) са малко разтворими във вода и присъстват именно като диспергирани в отпадъчните води. Те се отделят по повърхността на водата като тънък филм, постепенно се изпаряват и така предизвикват замърсяване както на водата, така и на въздуха. Ароматните и особено полиароматните въглеводороди, други висши органични съединения са силно токсични за организмите във водните басейни. Токсичността се изразява като остра и хронична токсичност. Острата токсичност се измерва чрез LC<sub>50</sub> теста, докато хроничната има дълготраен ефект върху

околната среда и човека, и се определя по-трудно. Ето защо висшите алифатни и ароматни съединения представляват най-сериозния замърсител за околната среда, те не могат да бъдат отстранени чрез физичен метод за разделяне на нефта и водата и преминават във водната фаза под формата на разтворени или диспергирани вещества. За тяхното третиране и отстраняване се използват химични методи.

Наличието на органични вещества в отпадъчните води причинява увеличаване на BOD (biological oxygen demand) на водата, което е показател за нейното замърсяване.

**Разтворени минерали:** Разтворените неорганични вещества са източник на голям брой аниони (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), катиони на алкалните и алкалоземните метали (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>), катиони на преходни и тежки метали (Fe, Cr, Cu, Cd, Ni, Zn, Ag, Pb, Hg). Към тази група спадат и естествените радиоактивни материали, които съдържат най-вече <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra, чиито йони се съутаяват с BaSO<sub>4</sub>. (Gäfvert, 2006)

**Разтворени газове:** В отпадъчните води най-често се съдържат CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Те се образуват от дейността на бактериите или от химични реакции във водата.

**Разтворени твърди вещества:** В хода на добиването във водата преминават твърди частици от глини, пясък, утайки, продукти от корозията, бактерии, смазочни масла и други суспендирани соли. Сулфат-редуциращите бактерии образуват от суфатите – сулфиди (полисулфиди, хидрогенсулфиди), които се отделят като утайки.

**Химични вещества, използвани при добива:** При добива на нефт и газ се използват химични съединения, които подпомагат операциите или предпазват от технически проблеми. Такива класове съединения са амините, кватернерните амини, имидазолините, поликарбоксилатите, фосфонатите. Така например като инхибитори на корозията се използват алкилзаместени амиди и имидазолини, като емулгатори – линейни алкилбензен сулфонати, полигликолови естери и др. Някои от тези съединения могат да увеличат концентрацията на нефтените органични съединения във водната фаза, или да се утаят и да се акумулират в морските седименти (Henderson, 1999). Голям брой съединения се откриват в отпадъчната вода, макар и в ниски концентрации (Grigson, 2000). При добива на газ допълнително се внасят метанол, етилен гликол, триетиленгликол, които впоследствие преминават в отпадъчните води. Трябва да се отбележи, че от газодобиването се изхвърля значително по-малко количество вода, която произхожда обикновено от експлоатирания пласт (Johnson, 2008).

Съдържанието на веществата от всяка една от посочените групи варира в много широки граници в зависимост от особеностите на находището. В таблица 1 са посочени някои параметри на състава на отпадъчни води от нефтодобив (Fakhru'l-Razi, 2009).

Таблица 1.

Подбрани параметри за състава на отпадъчни води от нефтодобив

Параметър	Стойности	Метали	Стойности (mg/dm <sup>3</sup> )
Плътност (kg/m <sup>3</sup> )	1014 – 1140	Ca	13 – 25800
Повърхностно напрежение (dyn/cm)	43 – 78	Na	132 – 97000
pH	4,3 – 10	K	24 – 4300
TOC (mg/dm <sup>3</sup> )	0 – 1500	Mg	8 – 6000
TSS (mg/dm <sup>3</sup> )	1,2 - 1000	Ba	1,3 - 650
COD (mg/dm <sup>3</sup> )	10 – 1220	Al	310 – 410
Нефтопродукти	2 – 565	Fe	0,1 – 100
Летливи вещества (mg/dm <sup>3</sup> )	0,4 – 35	Cd	0,005 – 0,2
Хлориди (mg/dm <sup>3</sup> )	80 – 200 000	Cu	0,002 – 1,5
Хидрогенкарбонати (mg/dm <sup>3</sup> )	77 – 3990	Mn	0,004 – 175
Сульфати (mg/dm <sup>3</sup> )	2 – 1650	Pb	0,002 – 8,8
Феноли (mg/dm <sup>3</sup> )	0,009 – 23	Zn	0,01 – 35
Нисши мастни киселини (mg/dm <sup>3</sup> )	2 - 4900	As	0,005 – 0,3
		Hg	0,001 – 0,002

### Изисквания за състава на отпадъчните води

Отпадъчните води трябва да отговарят на изискванията, предвидени от законодателството на дадената страна, за да бъдат те изхвърлени или оползотворени за конкретни нужди. Ето защо целта на третирането на отпадъчните води е именно да се постигнат изискваните стойности на определени показатели, след което водите да бъдат отново използвани при сондажните работи, в промишлеността или в бита.

Един от показателите, които най-често и стриктно се следи са диспергираните нефтопродукти във водата, като той се отнася към дневна, месечна или годишна база и е обвързан с допустимото максимално количество вода за изхвърляне. Така например, USEPA (United State Environmental Protection Agency) позволява максимален дневен лимит за нефтопродукти 42 mg/L и средно месечно 29 mg/L (USEPA website). За нефтодобивните компании по бреговете на Австралия допустимите стойности за нефтопродукти са 30 mg/L дневно. С цел намаляване на вредните емисии, Китай въвежда строги органичения за 10 mg/L нефтопродукти месечно и 100 mg/L COD в изхвърляните води (Fakhru'l-Razi, 2009). Конвенцията за защита на морската екосистема в Северо-източния Атлантук, OSPAR (Oslo Paris Convention) предвижда 30 mg/L нефтопродукти средно годишно (OSPAR Commission, 2008; OSPAR Commission, 2015). Изискванията към нефтопреработващите компании в България за изхвърляне на отпадъчни води във водните басейни са 20 mg/L нефтопродукти съгласно Наредба 6 на Министерски съвет (Министерски съвет, 2000).

Европейската рамкова директива от 2000 г. (Directive 2000/60/EC) се ангажира да се постигнат нулеви емисии с цел ефективно опазване на околната среда и в частност - водните басейни. За постигане на тази цел, асоциацията на нефтената индустрия в Норвегия въвежда т.нар. environmental impact factor (EIF), който отчита всички замърсители в отпадъчните води. През 2012 година средната концентрация на нефтопродукти в отпадните води за Норвегия е била 11.7 mg/L, докато напоследък

въвеждането на нови методи за третиране понижава този праг до по-малко от 5 mg/L (Bakke, 2013).

### Методи за третиране на отпадъчните води

Най-често в практиката след добиване на водно-нефтената емулсия от земните недра, се прилага разделяне на водата и нефта по гравитационен метод. Последващото третиране на отпадъчните води цели да се отделят диспергираните нефтопродукти и масла, да се изолират разтворените органични вещества, да се понижи солеността, да се отстранят суспендираните частици и пясъка, разтворените газове, да се намали твърдостта ѝ (омекотяване), да се дезинфицира. За тази цел се прилагат редица физични, химични и биологични методи. Много често се подбира комбинация от технологии за ефективно почистване на отпадъчните води, съобразена с характерния състав на водата (Yu, 2013; Technical assessment, 2009). Тук са посочени по-важни методи за третиране на отпадъчни води и са дадени препратки към подходящи литературни източници.

#### Физични и физико-химични методи

##### Адсорбция на органични молекули върху сорбенти

Редица органични съединения и дори някои тежки метали се задържат ефективно по порьозната повърхност на активен въглен, зеолити, полимери и смоли. Активният въглен сорбира разтворените във водата VTEX, а модифицираните зеолити отстраняват неразтворените въглеводороди (Hansen, 1994; Doyle, 2000; Carvalho, 2002). Регенерирането на сорбентите може да стане с влажен въздух (за въглена), промиване с киселина или органичен разтворител. За съжаление недостатък на този метод е генерирането на нови количества химични отпадъци (Janks, 1992). Въпреки това адсорбцията върху полимерни смоли се прилага от някои офшорни компании за понижаване на концентрацията на разтворените и диспергирани органични вещества, а дори понякога при комбинация с бентонит и активен въглен се постига концентрация на VTEX и въглеводороди под откриваемия минимум (Ali, 1998, Doyle, 1997).

Компанията EARTH Canada Corporation е разработила технология за отстраняване и възстановяване на диспергираните вещества с размери до 2 µm, чрез мултистепенна система за адсорбция, сорбция и събиране на органичната фаза (Plebon, 2005). За отстраняване на металите от отпадъчните води Adewumi и съавтори (Adewumi, 1992) предлагат четиристепенен процес, включващ коригиране на pH, аериране за протичане на окисление, утаяване и филтруване през пясъчни филтри.

##### Изпаряване

Процесът изпаряване е в основата на някои методи за пречистване на отпадъчните води. През 1992 г. е разработена т.нар. Freeze thaw evaporation - технология за третиране на отпадъчни води, която включва замразяване, размразяване и изпарение. Добре известно е, че солите и други разтворени вещества понижават точката на замръзване на водата под 0 °C, ето защо когато водата се охлади под 0 °C, но не под точката за замръзване на разтвора, се получават относително чисти кристали и

незамръзнал разтвор (съдържащ висока концентрация на разтворени вещества), който се източва. Ледът се събира и се стопява, за да се получи по-чиста вода. Така могат да се отстранят над 90% от тежките метали, разтворените вещества, летливите органични съединения (Boysen, 1999; Boysen, 2007). Този метод работи добре през зимата или на места с ниски температури за по-голяма част от годината, но също изисква големи площи земя и генерира значително количество солени разтвори и нефт, които са вторичен замърсител.

Някои учени предлагат дестилация за пречистване на солени нефтени отпадъчни води, макар че в промишлени условия около 95% от разходите се падат на енергията (Heins, 2005; Becker, 2000; Lefebvre, 2006). Ефективен метод за обезсоляване на отпадъчни води е разработен от Altela Ins., който се основава на топлообмен в противоток за получаване на дестилирана вода (AltelaRain™ System ARS-4000, 2007).

#### *Флотация и коагулация*

При флотацията с помощта на фини въздушни мехурчета се разрушава емулсията нефт-вода, като малките капчици нефт се прикачат към въздушните мехурчета и се издигат към повърхността, образувайки пяна, която се събира. Така малките капчици нефт, които не са се утаили при седиментацията, могат да бъдат улавяни. Ефективността на флотацията зависи от разликата в плътностите на течността и замърсителите, които трябва да се отстранят, от размера на нефтените капчици, от температурата. Методът дава добра ефективност (80-90%) при по-високо съдържание на нефтопродукти (3000 – 14000 mg/L), но голямото потребление на енергия е негов недостатък (Wang, 2007). За подобряване на флотацията се използват различни флотационни реагенти. Така например Namia и съавтори (Namia, 2007) използват активен въглен и флотация за понижаване не само на нефтопродуктите, но на COD и BOD. Други учени добавят  $Al_2(SO_4)_3$  като флокулант (Al-Shamrani, 2002) или анионен сърфактант (Painmanakul, 2010) за понижаване на концентрацията на всички замърсители в отпадъчните води.

Ако се включи коагулацията като предварителен процес, флотацията може да се подобри съществено (Almad, 2006). Например добавянето на цинков силикат и анионен полиакриламид допринасят за 99% очистване от нефтопродуктите (Zeng, 2007). Трябва да се отбележи обаче, че чрез флотация не могат да се отстранят разтворените във водата органични замърсители.

#### *Мембранно филтруване*

Мембраните са микропорозни филми, със специфичен размер на порите, които селективно разделят течността и нейните компоненти. Мембранните процеси се класифицират в четири типа: микрофилтруване, ултрафилтруване, обратна осмоза и нанофилтруване (Igumppu, 2012). Порите на мембраните за микрофилтруването имат най-голям размер (0.1-3  $\mu m$ ) и служат за отделяне на суспендирани частици – най-фините частици от глинни, водорасли, бактерии. При ултрафилтруването размера на порите е между 0.01 и 0.1  $\mu m$  и могат да се отделят макромолекули, вируси. И двата процеса изискват сравнително малко повишение на налягането над

атмосферното и се използват като етапи, предшествващи обратната осмоза, нанофилтруването, електродиализата. При нанофилтруването се отделят многовалентни йони и не много малки молекули, а при обратната осмоза - дори едновалентни йони. Мембраните за обратна осмоза са конструирани така, че да пропускат само водни молекули, но те не могат да възпрепятстват преминаването на газове и други малки молекули. Ето защо пречистването на водата чрез обратна осмоза е най-ефективният метод и се използва за пречистване на морска вода (Technical assessment of produced water treatment technology, 2009).

#### **Химични методи**

Те се прилагат, за да се понижи концентрацията на разтворените вещества, които не се повлияват от използването на физичните методи. Освен съдържанието на нефтопродуктите и металите, се манипулират показателите COD (chemical oxygen demand) и BOD (biological oxygen demand), които косвено показват замърсяването на водата. Според процесът, който протича химичните методи могат да се разделят в няколко категории: утаяване, окисление, електрохимични и фотокаталитични процеси.

#### *Утаяване.*

Разработени са различни начини за утаяване на макрокомпонентите от отпадъчните води – например за утаяване на тежки метали са използвани  $Fe^{3+}$  йони и флокуланти за отстраняване на As и Hg (Frankiewicz, 2000). FMA е неорганичен смесено-метален (Fe, Mg, Al) полиядрен полимер, който е добър коагулант и ефективно отстранява разтворени вещества и нефтопродукти (Zhou, 2000).

#### *Химично окисление*

При този метод с помощта на силен окислител замърсителите от отпадъчните води се окисляват и отстраняват. Често използвани окислители са озон, пероксид, перманганат, кислород, хлор и др. Степента на протичане на окислително-редукционния процес, а следователно и пречистването силно зависят от природата и дозата на окислителя, качеството на отпадъчната вода, времето за контакт между реагентите. Окислението може да се прилага за отстраняване на органични и някои неорганични вещества, като тези на желязото, мангана. Като следваща стъпка е възможно да се налага отделяне на утайката, образувана от окислените продукти след редокс процеса.

Окислението с водороден пероксид значително намалява съдържанието на разтворените органични вещества, както показват данните в (Wenhu, 2013). Изследвано е химичното окисление на отпадъчни води от газодобив чрез третиране с  $H_2O_2$ ,  $Ca(ClO)_2$  и  $O_3$ , и е намерено понижаване на параметъра COD (Shokrollahzadeh, 2012). Каталитично озониране на тежки въглеводороди от нефтени отпадъчни води върху активен въглен, нанесен върху манганов оксид води до разграждане на големите молекули до по-малки и до минерализирането им, което силно редуцира токсичността на водата (Chen, 2014).

## Електрохимично и Фотокаталитично третиране

Редица изследвания разглеждат фотокаталитичното окисление на органични молекули в присъствие на полупроводници като  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и облъчване с UV светлина. Този метод значително понижава концентрацията на много органични вещества и намалява COD стойностите на отпадъчните води (Bessa, 2001; Li, 2006).

Макар и по-рядко прилагани за нефтените отпадъчни води, електрохимичните техники също водят до успешно пречистване (Santos, 2006).

## Биологични методи

При биологичните методи се използват аеробни и анаеробни микроорганизми за третиране на отпадъчните води. При биологичното окисление безвредни бактерии, гъби, водорасли превръщат разтворените органични вещества и амоняка във вода, въглероден диоксид, нитрати и нитрити (Palmer, 1981). Преобладаващият механизъм на премахване на въглеводородите от микроорганизмите е биоразграждането и биофлокуляцията. Активираните утайки имат свойството да адсорбират и задържат не само разтворените, но и неразтворените материали. Бактериите произвеждат повърхностно-активни вещества (биосърфактанти) и емулгатори, които увеличават локалната псевдо-разтворимост на въглеводородите и така подобряват преноса им към биоразграждащите бактерии. Биоразграждането на по-малки и линейни молекули, напр. алкани е по-лесно, отколкото на големи и сложни молекули. Някои по-трудно разградими молекули се задържат по микроорганизмите и така остават в утайката, която периодично се събира на специални депа, тъй като представлява опасен материал (Hommel, 1990). Подробно изследване сочи, че нафталенът не може да бъде биоразграден (Gallagher, 2001). За силно концентрирани отпадъчни води, аеробното разграждане може да бъде добра алтернатива.

Съществуват различни комбинации от споменатите методи и други техники за постигане на висока степен на почистване на нефтени отпадъчни води. Така например, El-Naas и съавтори развиват и тестват три-степенен метод, включващ електрокоагулация, биореактор и адсорбция с активен въглен за пречистване на отпадъчни води (El-Naas, 2014).

Третирането на отпадъчни води от нефтодобив чрез анаеробни процеси и микроелектролиза също е полезен подход за прилагане в практиката (Li, 2010).

## Начини за оползотворяване

През последните години всички нефтодобивни и газодобивни компании по света се стремят към прилагане на изискването за „нулеви емисии“ в отпадъчните води, а също така се въвеждат нови и ефективни технологии за пречистване на отпадъчните води, за да могат те да се използват за индустриални нужди, гасене на пожари, за посрещане на нуждите на селското стопанство, особено в районите със засушаване – за напояване или за отглеждане на животни, или за други цели в бита (Daniel Arthur, 2005). Така например от 2014 година в Калифорния

една от най-големите нефтодобивни компании предоставят вода за напояване на страдащите от сушата селскостопански райони (Sommer, 2014).

## Заклучение

В тази статия е направен преглед на произхода и състава на отпадъчни води от нефтодобив, представени са съвременни методи за третиране на отпадъчните води с цел постигане на законовите изискванията, допускащи изхвърляне на отпадъчните води във водните басейни, или използването им в промишлеността и бита.

**Благодарност:** Тази работа е подпомогната по проект „Изследване на химичния състав на отпадъчни води от нефтодобив и третирането им с цел намаляване на отрицателното въздействие върху околната среда“ по наредба 3 за научно-изследователска работа към Минно-геоложки университет.

## Литература

- Балинов, В. 1980. *Физика на нефтения пласт*. С. Техника.
- Министерски съвет, 2000. Наредба 6/9.11.2000г. за емисионни норми за допустимото съдържание на вредни и опасни вещества в отпадъчните води, зауствани във водни обекти.
- Adewumi, M.A., J.E. Erb, R.W.Watson. 1992. Design considerations for a cost effective treatment of stripper oil well produced water, in: J.P.Ray, F.R. Engelhardt (Eds.), *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Publishing Corp., New York, pp. 511–523.
- Ahmad, A.L., S. Sumathi, B. H. Hameed. 2006. *Chem. Eng. J.* 118, 99–105.
- Ali, S.A., L.R. Henry, J.W. Darlington, J. Occapinti. 1998. *Oil Gas J.*, 96, 73–78.
- Al-Shamrani, A.A., A. Jamesa, X. Xiao. 2002. *Colloids Surf., A* 209, 15–26.
- AltelaRain™ System ARS-4000: New Patented Technology for Cleaning Produced Water On-Site*. Altela Information. 2007.
- Bakke T., J. Klungsøyr, St. Sanni. 2013. *Marine Environmental Research*. 92, 154-169.
- Becker, R.F.B. 2000. Produced and Process Water Recycling Using Two Highly Efficient Systems to Make Distilled Water, in: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, USA.
- Bessa, E., G. L. Sant'Anna Jr., M. Dezotti. 2001. *Appl. Cat. B: Environm.* 29, 125-134.
- Boysen, J.E., J. A. Harju, B. Shaw. 1999. The current status of commercial deployment of the freeze thaw evaporation treatment of produced water. In: *SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference*. Austin, TX, SPE 52700, 1–3.
- Boysen, J.E. 2007. The freeze-thaw/evaporation (FTE) process for produced water treatment, disposal and beneficial uses. In: *14th Annual International Petroleum Environmental Conference*, Houston, TX, 5–9.
- Carvalho, M.S., M.D. Clarisse, E.F. Lucas, C.C.R. Barbosa. 2002. *SPE International Petroleum Exhibition and Conference*, Abu Dhabi, UAE.
- Chen, Ch., L. Wei, X. Guo, Sh. Guo, G. Yan. 2014. *Fuel Proc. Tech.* 124, 165-173.

- Cong, L.N., Y. J. Liu, B. Hao. 2011. *Chem. Eng.* 1, 5–9.
- Dal Ferro, B., M. Smith, 2007. Global onshore and offshore water production. *Oil & Gas Review* OTC Edition.
- Daniel Arthur, J., B. G. Langhus, C. Patel. 2005. *Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies*. NETL.
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000.
- Doyle, D.H., F. Daniel, A.B. Brown. 1997. SPE Rocky Mountain Regional meeting held in Casper, Wyoming, USA.
- Doyle, D.H., A.B. Brown. 2000. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, USA.
- El-Naas, M. H., M. A. Alhajja, S. Al-Zuhair. 2014. *J. Environm. Chem. Eng.* 2, 56-62.
- Fakhru'l-Razi, A., A. Pendashteh, L. Ch. Abdullah, D. R. A. Biak, S. S. Madaeni, Z. Z. Abidin. 2009. *J. Hazardous Mat*, 170, 530-551.
- Frankiewicz, T.C., J. Gerlach, Removal of hydrocarbons, mercury and arsenic from oil-field produced water, US Patent No. 6,117,333 (2000).
- Gäfvvert, T., I. Færevik, A.L. Rudjord. 2006. *Radioact. Environ.* 8, 193-205.
- Gallagher, J.R. 2001. Anaerobic Biological Treatment Of Produced Water. (FC--26-98FT40320-23) United States.
- Grigson S.J.W., A. Wilkinson, P. Johnson, C.F. Moffat, A.D. McIntosh. 2000. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 14, 2210–2219.
- Hamia, M.L., M. A. Al-Hashimi, M. M. Al-Doori. 2007. *Desalination* 216, 116–122.
- Hansen, B.R., S.H. Davies. 1994. *Chem. Eng. Res. Des.*, 72, 176–188.
- Heins, W., D. Peterson. 2005. *J. Can. Petrol. Technol.* 44, 26–30.
- Henderson S.B., S.J.W. Grigson, P. Johnson, B.D. Roddie. 1999. *Mar. Pollut. Bull.*, 38, 1141–1151.
- Hommel, R.K. 1990. *Biodegradation* 1, 107–119.
- Igunnu, E. T., G. Z. Chen. 2012. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 1-21. doi: 10.1093/ijlct/cts049.
- Janks, J.S., F. Cadena. 1992. *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Publishing Corp., New York, 473–488.
- Johnson B.M., L.E. Kanagy, J.H. Rodgers Jr., J.W. Castle. 2008. *Water Air Soil Pollut.*, 191, 33–54.
- Lefebvre, O., R. Moletta. 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review, *Water Res.*, 40, 3671–3682.
- Li, G., T. An, J. Chen, G. Sheng, J. Fu, F. Chen, S. Zhang, H. Zhao. 2006. *J. Hazard. Mater.* B138, 392–400.
- Li, G., Sh. Guo, F. Li. 2010. *J. Environm. Sci.* 22(12) 1875–1882.
- OSPAR Commission. 2008. Discharges, spills and emissions from offshore oil and gas installations.
- OSPAR Commission. 2015. Annual report 2014/2015.
- Painmanakul, P., P. Sastaravet, S. Lersjintanakarn, S. Khaothiar. 2010. *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 693–702.
- Palmer, L.L., A.H. Beyer, J. Stock. 1981. *J. Petrol. Technol.* 8308-PA, 1136–1140.
- Plebon, M.J., M. Saad, S. Fraser. 2005. Further Advances in Produced Water De-oiling Utilizing a Technology that Removes and Recovers Dispersed Oil in Produced Water 2 micron and Larger, <http://www.ipec.utulsa.edu/Conf2005/Papers/PlebonFurtherAdvances.pdf>
- Santos, M.R.G., M.O.F. Goulart, J. Tonholo, C. L.P.S. Zanta. 2006. *Chemosphere*, 64, 393-399.
- Shokrollahzadeh, S., F. Golmohammad, N. Naseri, H. Shokouhi, M. Arman-mehr. 2012. *Procedia Eng.* 42, 942-947.
- Sommer, L., 2014. KQED Science; <http://ww2.kqed.org/science/2014/03/31/how-water-and-oil-mix-in-california/>
- Sommer, L., 2014. KQED Science; <http://ww2.kqed.org/science/2014/04/07/california-farmers-look-to-oil-industry-for-water/>
- Technical assessment of produced water treatment technology. 2009. Colorado school of mining. USA. USEPA, <http://www.epa.gov>.
- Wang, T., 2007. *Oil-Gasfield Surf. Eng.* 26, 26–27.
- Wenhu, Zh., W. Dejin, F. Ruoyu, L. Feng. 2013. *Arabian J. Chem.*; doi:10.1016/j.arabjc.2013.08.022
- Yu, L., M. Han, F. He. 2013. *Arabian Journal of Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.020>.
- Zeng, Y.B., C. Z. Yang, J. D. Zhang, W. H. Pu. 2007. *J. Hazard. Mater.* 147, 991–996.
- Zhou, F.S., M.F. Zhao, W.X. Ni, Y.S. Dang, C.S. Pu, F.J. Lu. 2000. *Oilfield Chem.* 17, 256–259.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Химия".