

Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки: 21.04.01 Нефтегазовое дело
 Отделение нефтегазового дела

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Синтез и применение цеолитов в процессах промышленной подготовки нефтяного сырья / Synthesis and application of zeolites in the processes of field preparation of petroleum feedstock

УДК: 622.276.8:544.478

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ04	Патз Матеус Осмар		

Руководители ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОНД	Шишмина Людмила Всеволодовна	К.Х.Н., С.Н.С.		

Консультант ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОХИ	Ивашкина Елена Николаевна	Д.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОНД	Шарф Ирина Валерьевна	Д.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н.		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОИЯ	Матвеевко Ирина Алексеевна	Д.Ф.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОНД	Зятиков Павел Николаевич	Д.Т.Н.		

Томск – 2022 г.

Результаты освоения образовательной программы

Универсальные компетенции выпускников и индикаторы их достижения

Категория компетенций	Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
Системное и критическое мышление	УК(У)-1. Способность осуществлять поиск, критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий	И.УК(У)-1.1. Анализирует проблемную ситуацию как систему, выявляя ее составляющие и связи между ними
		И. УК(У)-1.2. Определяет пробелы в информации, необходимой для решения проблемной ситуации, и проектирует процессы по их устранению
		И.УК(У)-1.3. Разрабатывает стратегию решения проблемной ситуации на основе системного и других современных междисциплинарных подходов; обосновывает выбор темы исследований на основе анализа явлений и процессов в конкретной области научного знания
		И.УК(У)-1.4. Использует логико-методологический инструментарий для критической оценки современных концепций в своей предметной области
Разработка и реализация проектов	УК(У)-2. Способность управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла	И.УК(У)-2.1. Определяет проблему и способ ее решения через реализацию проектного управления
		И.УК(У)-2.2. Разрабатывает концепцию проекта в рамках обозначенной проблемы: формулирует цель, задачи, обосновывает актуальность, значимость, ожидаемые результаты и возможные сферы их применения
		И.УК(У)-2.3. Осуществляет мониторинг за ходом реализации проекта, корректирует отклонения, вносит дополнительные изменения в план реализации проекта
Командная работа и лидерство	УК(У)-3. Способность организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели	И. УК(У)-3.1. Планирует и корректирует свою социальную и профессиональную деятельность с учетом интересов и особенностей поведения и мнений людей, с которыми работает и взаимодействует
		И.УК(У)-3.2. Организует дискуссии по заданной теме и обсуждение результатов работы команды
		И.УК(У)-3.3. Планирует командную работу, распределяет поручения и делегирует полномочия членам команды
Коммуникация	УК(У)-4. Способность применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном(ых) языке(ах), для академического и профессионального взаимодействия	И.УК(У)-4.1. Решает конкретные задачи профессиональной деятельности на основе академического и профессионального взаимодействия с учетом анализа мнений, предложений, идей отечественных и зарубежных коллег
		И.УК(У)-4.2. Составляет, переводит и редактирует различные академические тексты (рефераты, эссе, обзоры, статьи и т.д.)
		И.УК(У)-4.3. Представляет результаты академической и профессиональной деятельности на различных научных мероприятиях, включая международные
		И.УК(У)-4.4. Планирует и организывает совещания, деловые беседы, дискуссии по заданной теме; аргументированно и конструктивно отстаивает свою точку зрения, позицию, идею в академических и профессиональных дискуссиях на государственном и иностранном языках
Межкультурное взаимодействие	УК(У)-5. Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия	И.УК(У)-5.1. Осуществляет профессиональную и социальную деятельность с учетом особенностей поведения и мотивации людей различного социального и культурного происхождения, в том числе особенностей деловой и общей культуры представителей других этносов и конфессий
Самоорганизация и саморазвитие (в том	УК(У)-6. Способность определять и	И.УК(У)-6.1. Анализирует использование рабочего времени в широком спектре деятельности: планирование, распределение, постановка целей, делегирование полномочий, анализ

Категория компетенций	Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
числе здоровье (сбережение)	реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки	временных затрат, мониторинг, организация, составление списков и расстановка приоритетов
		И.УК(У)-6.2. Сочетает выполнение текущих производственных задач с повышением квалификации; корректирует планы в соответствии с имеющимися ресурсами
		И. УК(У)-6.3. Планирует профессиональную траекторию с учетом особенностей как профессиональной, так и других видов деятельности и требований рынка труда

Общепрофессиональные компетенции выпускников и индикаторы их достижения

Категория компетенций	Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
Применение фундаментальных знаний	ОПК(У)-1. Способность решать производственные и (или) исследовательские задачи на основе фундаментальных знаний в нефтегазовой области	И.ОПК(У)-1.1. Демонстрирует навыки физического и программного моделирования отдельных фрагментов процесса выбора оптимального варианта для конкретных условий И.ОПК(У)-1.2. Использует фундаментальные знания профессиональной деятельности для решения конкретных задач нефтегазового производства И.ОПК(У)-1.3. Анализирует причины снижения качества технологических процессов и предлагает эффективные способы повышения качества производства работ при выполнении различных технологических операций
	ОПК(У)-2. Способен осуществлять проектирование объектов нефтегазового производства	И.ОПК(У)-2.1. Использует знание алгоритма организации выполнения работ в процессе проектирования объектов нефтегазовой отрасли И.ОПК(У)-2.2. Формулирует цели выполнения работ и предлагает пути их достижения И.ОПК(У)-2.3. Выбирает соответствующие программные продукты или их части для решения конкретных профессиональных задач
Техническое проектирование	ОПК(У)-3. Способность разрабатывать научно-техническую, проектную и служебную документацию, оформлять научно-технические отчеты, обзоры, публикации, рецензии	И.ОПК(У)-3.1. Анализирует информацию и составляет обзоры, отчеты И.ОПК(У)-3.2. Владеет навыками аналитического обзора при подготовке рефератов, публикаций и не менее 50 источников при подготовке магистерской диссертации
	ОПК(У)-4. Способность находить и перерабатывать информацию, требуемую для принятия решений в научных исследованиях и в практической технической деятельности	И.ОПК(У)-4.1. Определяет основные направления развития инновационных технологий в нефтегазовой отрасли И.ОПК(У)-4.2. Обрабатывает результаты научно-исследовательской, практической технической деятельности, используя имеющееся оборудование, приборы и материалы
Исследование	ОПК(У)-5. Способность оценивать результаты научно-технических	И.ОПК(У)-5.1. Определяет на профессиональном уровне особенности работы различных типов оборудования и выявление недостатков в его работе

	разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизируя и обобщая достижения в нефтегазовой отрасли и смежных областях	И.ОПК(У)-5.3. Интерпретирует результаты лабораторных и технологических исследований применительно к конкретным условиям
Интеграция науки и образования	ОПК(У)-6. Способность участвовать в реализации основных и дополнительных профессиональных образовательных программ, используя специальные научные и профессиональные знания	И.ОПК(У)-6.1. Демонстрирует знания основ педагогики и психологии И.ОПК(У)-6.2. Демонстрирует умение общаться с аудиторией, заинтересовать слушателей

Профессиональные компетенции выпускников и индикаторы их достижения

Область и сфера профессиональной деятельности	Задача профессиональной деятельности	Основание профессиональный стандарт, анализ опыта, форсайт	Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенции
Тип задач профессиональной деятельности: педагогический				
1 «Образование и наука» (в сфере научных исследований)	1. Разработка методических материалов, обеспечения подготовки и аттестации специалистов	01.004 Профессиональный стандарт «Педагог профессионального образования и дополнительного профессионального образования», утвержденный приказом Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 8 сентября 2015 г. № 608н (зарегистрирован Министерством юстиции Российской Федерации 24 сентября 2015 г., регистрационный № 38993)	ПК(У) -1. Способен разрабатывать методическое обеспечение для первичной и периодической подготовки и аттестации специалистов в области добычи углеводородного сырья	И.ПК(У) -1. Участвует в разработке методических документов по вопросам проведения геолого-промысловых работ, проектирования, отчетности, подготовки и аттестации в области промышленной безопасности на опасных производственных объектах в процессах добычи углеводородного сырья
		ОТФ G Научно-методическое и учебно-методическое обеспечение реализации программ профессионального обучения		

Тип задач профессиональной деятельности:				
технологический				
19 Добыча, переработка, транспортировка нефти и газа	1. Организация и руководство работ по добыче углеводородного сырья.	19.007 Профессиональный стандарт «Специалист по добыче нефти, газа и газового конденсата» (Утвержден приказом Минтруда России от 03.09.2018 № 574н);	ПК(У) -2. Способен анализировать и обобщать данные о работе технологического оборудования, осуществлять контроль, техническое сопровождение и управление технологическими процессами добычи углеводородного сырья	И.ПК(У) -2.1. Руководит организационно-техническим сопровождением работ по восстановлению работоспособности нефтегазопромыслового оборудования при эксплуатации объектов добычи нефти и газа
	2. Обеспечение оперативного и инженерного руководства технологическим процессом добычи нефти, газа и газового конденсата.	ОТФ Д «Организация работ по добыче углеводородного сырья»		
	3. Контроль и сопровождение выполнения работ по техническому обслуживанию и ремонту, диагностическому обследованию оборудования по добыче углеводородного сырья.	ОТФ Е «Руководство работами по добыче углеводородного сырья» 19.021 Профессиональный стандарт «Специалист по промысловой геологии» (Утвержден приказом Минтруда России от 10.03. 2015 № 151н);	ПК(У) -3. Способен оценивать эффективность инновационных технологических решений в процессе выполнения производственных показателей при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений углеводородного сырья	И.ПК(У) -3.1. Оценивает повышение эффективности добычи углеводородного сырья и проведения геолого-промысловых работ в процессе выполнения производственных показателей при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений
	4. Организация и контроль за проведением геолого-промысловых работ	ОТФ В «Организация геолого-промысловых работ»		
			ПК(У)-4. Способен обеспечивать безопасную и эффективную эксплуатацию и работу технологического оборудования нефтегазовой отрасли	И.ПК(У) -4.1. Обеспечивает эффективную эксплуатацию технологического оборудования, конструкций, объектов, агрегатов, механизмов в процессе добычи углеводородного сырья в соответствии с требованиями нормативной документации
		ПК(У)-5. Способен участвовать в управлении технологическими комплексами, принимать решения в условиях неопределенности	И.ПК(У) - 5.1. Руководит персоналом подразделений по добыче углеводородного сырья и геолого-промысловых работ в процессе разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений	

Тип задач профессиональной деятельности: научно-исследовательский				
19 Добыча, переработка, транспортировка нефти и газа	1. Составление текущих и перспективных планов по проведению геолого-промысловых работ	19.007 Профессиональный стандарт «Специалист по добыче нефти, газа и газового конденсата» (Утвержден приказом Минтруда России от 03.09.2018 № 574н);	ПК(У)-6. Способен применять полученные знания для разработки и реализации проектов и научно-исследовательских работ различных процессов производственной деятельности на основе методики проектирования в нефтегазовой отрасли, а также инструктивно-нормативных документов	И.ПК(У) -6.1. Разрабатывает текущее и перспективные планы по эффективному проведению геолого-промысловых работ и добыче углеводородного сырья на основе методик и требований проектирования в нефтегазовой отрасли, а также инструктивно-нормативных документов
	2. Разработка и контроль выполнения производственных планов и программ научно-исследовательских работ (НИР) 3. Разработка плановой, проектной и методической документации для геолого-промысловых работ	(Утвержден приказом Минтруда России от 10.03. 2015 № 151н); ОТФ В «Организация геолого-промысловых работ» ОТФ С «Разработка и контроль выполнения производственных планов и программ научно-исследовательских работ»	ПК(У)-7. Способен применять современные программные комплексы для научно-исследовательских работ и проектирования технических устройств, аппаратов и механизмов, технологических процессов в соответствии с выбранной сферой профессиональной деятельности	И.ПК(У)-7.1. Разрабатывает плановую, проектную, научно-исследовательскую и методическую документацию для геолого-промысловых работ и работ по добыче углеводородного сырья с применением современных программных комплексов для проектирования технологических процессов, перевооружений, технических устройств, аппаратов и механизмов в процессе разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки: 21.04.01 Нефтегазовое дело
 Отделение нефтегазового дела

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Зятиков П.Н.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ04	Патз Матеус Осмар

Тема работы:

Синтез и применение цеолитов в процессах промышленной подготовки нефтяного сырья / Synthesis and application of zeolites in the processes of field preparation of petroleum feedstock	
Утверждена приказом директора	№ 137-31/с от 17.05.2022

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.06.2022
------------------------------------------	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Тексты и графические материалы отчетов и исследовательских работ, фондовая и научная литература, технологические регламенты, нормативные документы
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ol style="list-style-type: none"> 1. Синтез цеолитсодержащих материалов 2. Цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов 3. Объект и методы исследования 4. Экспериментальная часть 5. Результаты и их обсуждение 6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 7. Социальная ответственность
Перечень графического материала	<ol style="list-style-type: none"> 1. Актуальность 2. Цели, задачи работы и защищаемые положения 3. Характеристика объектов и методов исследований 4. Экспериментальные методы исследований

	5. Сырьевые материалы для синтеза цеолитов 6. Результаты исследований: РФА, РСА образцов золы 7. Методика синтеза 8. Результаты РСА синтезированных цеолитов 9. Результаты БЭТ 10. Методика эксперимента по адсорбции растворенных нефтепродуктов на цеолите 11. Результаты исследований: оценка адсорбционной емкости и эффективности цеолитов в процессе очистки воды от нефтепродуктов 12. Технологическое предложение 13. Технологическая схема установки подготовки воды 14. Модернизация технологической схемы блока сорбционных фильтров 15. Финансовый менеджмент 16. Заключение 17. Список публикаций магистранта
--	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Профессор отделения нефтегазового дела, д.э.н., Шарф Ирина Валерьевна
Социальная ответственность	Доцент отделения общетехнических дисциплин, к.т.н., Сечин Андрей Александрович
Иностранный язык	Профессор отделения иностранных языков, д.ф.н., Матвеевко Ирина Алексеевна

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	14.03.2022
-------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОНД ИШПР	Шишмина Людмила Всеволодовна	к.х.н., с.н.с.		14.03.2022

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ04	Патз Матеус Осмар		14.03.2022

ABSTRACT

The final qualifying work contains 134 pages, including 14 figures, 2 graphics, and 18 tables. The list of references includes 141 sources.

Key words: produced water purification, removal of petroleum products, zeolites.

The object of the study is the synthesis of zeolites containing materials suitable for sorption purification of water from oil products.

The present work aims to increase the efficiency of sorption purification of field water from dissolved oil products.

During the final qualification work, a study regarding different materials for synthesis of zeolites was accomplished and after the characterization of the different materials, the two-step method of synthesis was adapted in order to obtain adsorbents with high capacity.

Within the progress of work, two different types of zeolites with higher surface area were synthesized and analyzed for characterization. Furthermore, these two materials, one containing a two-phase (Y-Faujasite and Sodalite) zeolite and another zeolite only with Sodalite phase, were evaluated against its adsorption capacity and effectiveness. Thus, achieving a result of a zeolite with above 93 % effectiveness for water purification.

Scope: zeolites, sorption, purification of produced water.

The economic efficiency of the use of zeolites as absorbents for the purification of petroleum feedstock in the field has been substantiated. The Net present value (NPV) from the use of zeolites was estimated to be 43.11 million rubles for 10 years, with a payback period of approximately 4.5 years.

SUMMARY

INTRODUCTION	14
1 SYNTHESIS OF ZEOLITE-CONTAINING MATERIALS	16
1.1 Coal	16
1.1.1 COAL ASH.....	18
1.2 Zeolites	19
1.2.1 DEFINITION AND STRUCTURE.....	19
1.2.2 TYPES OF ZEOLITES AND APPLICATION	25
1.2.3 SYNTHESIS OF ZEOLITES	27
1.2.3.1 Synthesis of zeolites from coal ash	27
1.2.3.1.1 <i>Classic mechanism</i>	28
1.2.3.1.2 <i>Two-step method</i>	30
1.2.3.1.3 <i>Two-step method with addition of external agent</i>	30
1.2.3.2 Factors influencing the synthesis of zeolites.....	31
1.2.3.2.1 <i>Composition of the reaction medium</i>	31
1.2.3.2.2 <i>Source of Aluminum and Silicon</i>	32
1.2.3.2.3 <i>Ratio Si/Al</i>	32
1.2.3.2.4 <i>Alkalinity</i>	33
1.2.3.2.5 <i>Water</i>	33
1.2.3.2.6 <i>Temperature and crystallization time</i>	33
1.2.3.2.7 <i>Aging</i>	34
1.2.3.2.8 <i>Agitation</i>	35
1.2.3.2.9 <i>Seeds</i>	35
2 ZEOLITES AS ADSORBENTS FOR PETROLEUM PRODUCTS.....	36
2.1 Produced water	36
2.2 Adsorption.....	38
2.2.1 ADSORPTION AS A SEPARATION PROCESS	40
2.2.2 ADSORBENTS	41
2.2.2.1 ACTIVATED CARBON	42

2.2.2.2 Silica Gel.....	43
2.2.2.3 Alumina.....	43
2.2.2.4 Zeolites	44
2.2.7 ADSORPTION EQUILIBRIUM.....	45
2.2.7.1 Freudlich model	48
2.2.7.2 Langmuir model.....	48
2.2.7.3 Sips model.....	49
2.2.7.4 BET model.....	50
2.2.8 ADSORPTION KINETICS.....	51
2.2.8.1 Pseudo-first-order model	52
2.2.8.2 Pseudo-second-order model.....	53
3 OBJECT AND METHODS OF RESEARCH	54
3.1 Materials	54
3.1.1 ASHES.....	54
3.1.2 REAGENTS AND SOLUTIONS.....	54
3.2 Characterization methods.....	54
3.2.1 SPECIFIC SURFACE AREA	55
3.2.2 CHEMICAL COMPOSITION.....	56
3.2.3 MINERALOGICAL COMPOSITION.....	57
3.2.4 ADSORPTION CAPACITY	60
3.3 Synthesis of zeolites by two-step method	61
4 EXPERIMENTAL.....	64
4.1 Samples used in the analysis.....	64
4.2 Materials for adsorption analysis.....	64
4.3 Methods.....	64
4.3.1 SPECIFIC SURFACE AREA	64
4.3.2 CHEMICAL COMPOSITION.....	65
4.3.3 MINERALOGICAL COMPOSITION.....	65
4.3.4 EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR THE ADSORPTION OF DISSOLVED PETROLEUM PRODUCTS ON ZEOLITE	66

5 RESULTS AND DISCUSSIONS	68
5.1 Ashes	69
5.1.1 DETERMINATION OF THE SPECIFIC SURFACE AREA	69
5.1.2 DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION	69
5.1.3 MINERALOGICAL COMPOSITION.....	71
5.2 Natural zeolite	72
5.2.1 DETERMINING THE SPECIFIC SURFACE AREA	72
5.3 Synthesis using the two-step method	72
5.3.1 MINERALOGICAL COMPOSITION.....	72
5.3.2 DETERMINATION OF THE SPECIFIC AREA.....	73
5.4 Adsorption.....	74
5.4.1 EVALUATION OF THE ADSORPTION CAPACITY AND EFFICIENCY OF MATERIALS CONTAINING SYNTHESIZED ZEOLITES. MODEL SOLUTION OF PETROLEUM PRODUCTS IN WATER	74
5.4.2 EVALUATION OF THE ADSORPTION CAPACITY AND EFFICIENCY OF MATERIALS CONTAINING SYNTHESIZED ZEOLITES. PRODUCED WATER.....	75
5.5 Technological proposal	77
6 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ И РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ	81
Введение	81
6.1 Расчет капитальных вложений	81
6.1.1 РАСЧЕТ СТОИМОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ.....	81
6.1.2 РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА НЕОБХОДИМОЙ ТЕХНИКИ.....	82
6.1.3 РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ НА ПРОВЕДЕНИЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО МОДЕРНИЗАЦИИ УСТАНОВКИ	82
6.1.4 РАСЧЕТ АМОРТИЗАЦИОННЫХ ОТЧИСЛЕНИЙ.....	83
6.1.5 РАСЧЕТ ЗАТРАТ НА ОПЛАТУ ТРУДА	83
6.1.6 ОТЧИСЛЕНИЯ ВО ВНЕБЮДЖЕТНЫЕ ФОНДЫ.....	84

6.1.7 РАСЧЕТ КОНТРАГЕНТНЫХ УСЛУГ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ МОДЕРНИЗАЦИИ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ	85
6.1.8 ФОРМИРОВАНИЕ БЮДЖЕТА ЗАТРАТ НА РЕАЛИЗАЦИЮ ПРОЕКТА	86
6.2 Расчет оптимизации расходов при использовании цеолитов в системе подготовки воды.....	87
6.3 Оценка экономической эффективности.....	88
Заключение по разделу	89
7 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	92
Введение	92
7.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	92
7.2 Производственная безопасность	95
7.2.1 НЕДОСТАТОЧНАЯ ОСВЕЩЕННОСТЬ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ	96
7.2.2 ПОВЫШЕННЫЙ УРОВЕНЬ ШУМА.....	97
7.2.3 ПОВЫШЕННАЯ ИЛИ ПОНИЖЕННАЯ ТЕМПЕРАТУРА ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ.....	98
7.2.4 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК	99
7.2.5 ПОЖАРО-ВЗРЫВООПАСНОСТЬ	101
7.2.6 РАСЧЁТ ИСКУССТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ	101
7.3 Экологическая безопасность	107
7.3.1 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА СЕЛИТЕБНУЮ ЗОНУ.....	107
7.3.2 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ЛИТОСФЕРУ.....	107
7.3.3 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ГИДРОСФЕРУ	108
7.3.4 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА АТМОСФЕРУ	109
7.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	110
Выводы по разделу	111
CONCLUSIONS	112
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА.....	113
REFERENCES	115

INTRODUCTION

The ashes of materials from solid fuel combustion for energy production can generate an environmental liability due to its high volume waste generation [1,2]. An application for one of the residues, ash, can be the use in the synthesis of zeolites, which besides being products with higher aggregated value, also have several industrial applications due to their particular characteristics of ion exchange, adsorption and catalysis [3,4].

The direct application of this residue and its low cost reflected in the increase in the amount of scientific work aiming at applicability in the generation of new products, improving the existing research for this type of material, which is used as a source of Al (Aluminum) and Si (Silicon) for zeolite production and synthesis [5,6].

The use of waste for the generation of utility products has been very observed today as the solution to reduce the amount of waste sent to landfills, as well as the reduction of dividends generated in the industry [7].

It is known that a portion of ash is used in the country, in the production of clinker used for the manufacture of cement in the construction industry, with the remaining being disposed of in ash basins or used to cover depleted mines. Coal ash has a content ranging from 71% to 78% silica, or silicon dioxide (SiO_2) and from 12% to 29% of alumina, or dialuminium trioxide (Al_2O_3), in its composition, being considered a good attraction for zeolite production [7].

Another effluent very important for the industry is the produced water (PW), which has a volume of approximately 2.4 times the production of petroleum. Considering the amount of approximately 10.8 million barrels per day of petroleum, the generation of produced water was 25.86 million barrels of equivalent petroleum, in volume [8,9].

Several types of processes for purification of PW exist, and one of the main interesting is the adsorption process, with high effectivity and significant

low cost. Moreover, as previously stated, the synthesis of a zeolite with adsorption capacities would suffice the need for both industries [8,9].

Aim: The present work aims to increase the efficiency of sorption purification of field water from dissolved oil products.

Objectives:

1. Adapt the technique and synthesize zeolites suitable for sorption purification of water from oil products;
2. Evaluate the effectiveness of natural and synthesized zeolites in removing dissolved hydrocarbons from model and field water.

Provisions:

1. Synthesis of zeolite-containing materials from ash and slag waste is a new direction for their utilization;
2. The efficiency of purification of produced water from dissolved oil products on the synthesized zeolites reaches 93%.

1 SYNTHESIS OF ZEOLITE-CONTAINING MATERIALS

1.1 Coal

Since the beginning of society coal has been used for heating. The most abundant fossil fuel is also the material with a wide variety of use in history.² Its large-scale use started with the Industrial Revolution, in steam trains, as a source of heating. In the 19th century, new uses of coal were discovered, the most important being the use of coke from coal as a substitute for charcoal, due to its physical-chemical characteristics [10].

Coal has another important characteristic, its calorific value, which had been discovered in the electricity industry, being considered as an capable material of supplying the energy needs for the population. In 2010, thermal energy was responsible for the electrical supply of 42% of global demand [4]. From 2013 to 2014, in the USA (United States of America), there was a small reduction of 7.34 thousand tons of coal, from 879.08 in 2013 to 871.74 thousand tons in 2014, or a reduction of 0.83%, in the use of coal for internal energy generation [11,12].

In the combustion process, of a thermal power plant, liquid effluents, atmospheric emissions and solid waste are generated, which require treatment, since they damage the environment [13].

Atmospheric emissions are characterized by the generation of sulfur and nitrogen oxides, particulate materials and trace elements. Liquid effluents are obtained in leaching, hydraulic drag, cleaning, cooling and water treatment. Solids, are characterized as the ashes considered heavy - being retained at the end of combustion - and particulate matter, known as fly ash [14]. The present study will focus on atmospheric emissions, specifically light ash and slag waste.

The main components, such as minerals or substances, presented the ashes, are derived from the characteristics of the type of coal used. Figure 1 shows the classification of the types found in nature, which was adopted in Russia and originated from the classification employed in the USA.

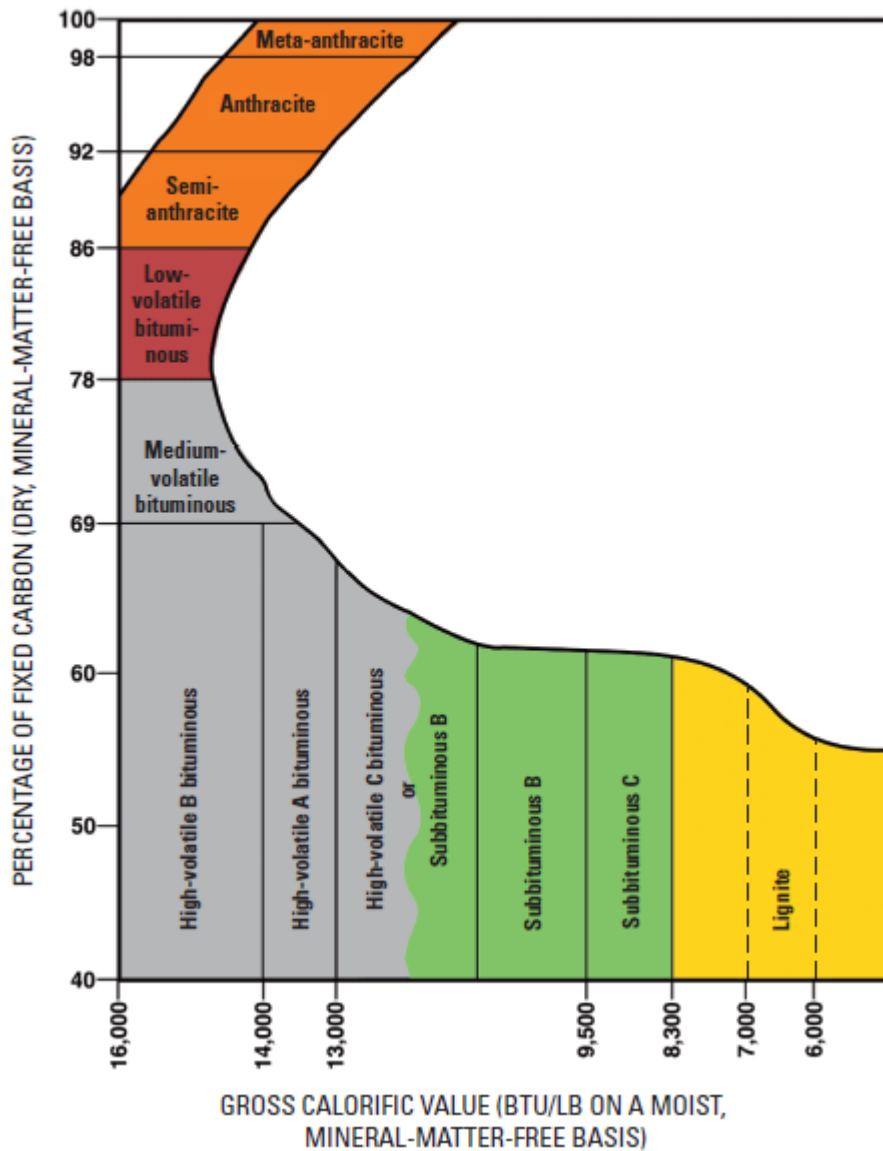


Figure 1 – U.S. Coal Classification Diagram [3]

Within the classification presented in Figure 1, based that the type of coal; when in the upper side it represents a material with higher hardness, less moisture and volatile matter and higher calorific value

[Btu/lb (*British thermal unit* / pound)] [3,4]. According to Figure 1, coal can be divided in the classes: Anthracite, Bituminous, Sub-bituminous and Lignite [3,13,15]. In Russia, a similar division occurs, but in the following order: brown, bituminous and anthracite [16-19]. Table 1 shows the majority differences between the different types of coal.

Table 1 – Typical coal content [15]

% Weight	Anthracite	Bituminous	Sub- Bituminous	Lignite
Heat (kBtu/lb)	13 – 15	11 – 15	8,5 – 13	4 – 8,3
Humidity (%)	< 15	2 – 15	10 – 45	30 – 60
Fixed carbon (%)	85 – 98	45 – 85	35 – 45	25 – 35
Ashes (%)	10 – 20	3 – 12	≤ 10	10 – 50
Sulphur (%)	0,6 – 0,8	0,7 – 4,0	< 2	0,4 – 1
Chlorine (ppm)	340 ± 40	340 ± 40	120 ± 20	120 ± 20

When comparing the types of coal produced and the data presented in Table 1, two major problems can be evidenced: the high amount of ash and the low calorific value. Thus, it is known that more coal should be used to generate the same amount of energy produced by anthracite coal, for example. Based on this analogy, it is evident the need to use the ashes, derived from the processes of combustion, for a different purpose, rather than deposition in the environment [20].

1.1.1 COAL ASH

It is a residue obtained from the burning of coal. The ashes produced in Russia do not have a defined formal classification system. The model is

adopted from the combustion process: slags, which refer to ashes that have high carbon content not consumed in burning and high granulometry [4]; light ashes, also known as fly ashes, are of very fine granulometry and their obtaining occurs in filter systems, since they are dragged with the gases of combustion [4,15]; and, bottom ashes, or heavy ashes, which have carbon contents between 5 % and 10% and high granulometry [4].

Fly ash has around 90% of its composition represented by silicon oxides, aluminum, iron and calcium [8]. Smaller components, representing 8%, are composed by magnesium, potassium, sodium, titanium and sulfur [8,15,16]. In addition to the presence of trace components, the small value represents less than 1% of its composition: arsenic, cadmium, lead, mercury and selenium [8,15]. Ash can also contain a variable amount of unreacted carbon, depending on process conditions. This value ranges from 1 to more than 20% and is generally measured in a laboratory test known as *loss on ignition* (LOI) [8,16].

Among the most important elements, high amounts of Al_2O_3 and SiO_2 are usually found in the ashes, through the use of the X-ray fluorescence method (XRF) [19].

1.2 Zeolites

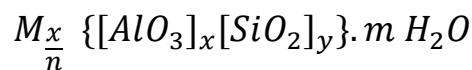
1.2.1 DEFINITION AND STRUCTURE

The name zeolite originated from the Greek and means stone that boils (*zein* = boil; *lithos* = stone) [22-25]. In 1756, Axel Fredrik Cronstedt carried out experiments with a mineral and, after several tests, it continued presenting the same behavior. In the tests, the mineral, now known as stilbite, had been heated in flames and it was found to release water vapor violently. After cooling, it was noticed that it was rehydrating and, when re-

heated, repeated the same behavior. Then, after numerous cycles of hydration-dehydration, Axel named this material as zeolite [26-28].

The first nomenclature used to define the term zeolite was crystalline aluminosilicate, due to its open and crystalline structure [5]. Recently, this definition has expanded to include materials whose structures resemble the structure present in the zeolite, but with distinct constitutive elements, such as: Boron (B), Beryllium (Be), Cobalt(Co), Gallium(Ga), Germanium(Ge), Iron(Fe), Phosphorus(P) and Zinc(Zn) [4, 29-30].

The composition of zeolite is represented by the content of the main elements, Si and Al, in the form of oxides – where oxygen (O) is represented with its symbol in the Periodic Table - along with the water present in the substance. Thus, the composition of zeolite can be represented by [31-33]:



Where:

- M is interchangeable cation or compensation of valence n;
- m is the number of water molecules;
- x and y represent the number of tetrahedrons per unit cell of their respective oxide;
- $x/y = \text{Si/Al}$ ratio, which can range from 1 to infinite (Loewenstein rule – which explains that the crystalline network cannot contain Al-O-Al connections. Therefore, only 50% of the Si atoms present in this network can be replaced by Al atoms) [34,35].

The structures of three-dimensional networks composed of tetrahedrally coordinated atoms, joined together by oxygen atoms and with

structural density less than 21 atoms, tetrahedrally coordinated by 1000 Å (Ångström) are considered zeolites [36]. Therefore, pure silicates, silicaluminophosphates, aluminophosphates containing metals, are also considered zeolites [37].

Among the elements that constitute the zeolite, Si and Al are the most important, since the Si/Al ratio defines the cation exchange capacity of this material [38]. This capacity is explained by the fact that each Si replaced by an Al generates a negative charge, which is compensated by a cation, due to the valence of Al being smaller than that of Si, i.e. +3 and +4, respectively [39].

The load is balanced by compensating cations, also known as interstitial or exchangeable, which are usually alkali or alkali metals, such as: Na^+ (sodium), K^+ (potassium), Ca^{2+} (calcium), TMA^+ (tetramethylammonium), among others. In Figure 2, it can be observed how the compensation cation acts, remaining electrostatically attached to the zeolite structure [40].

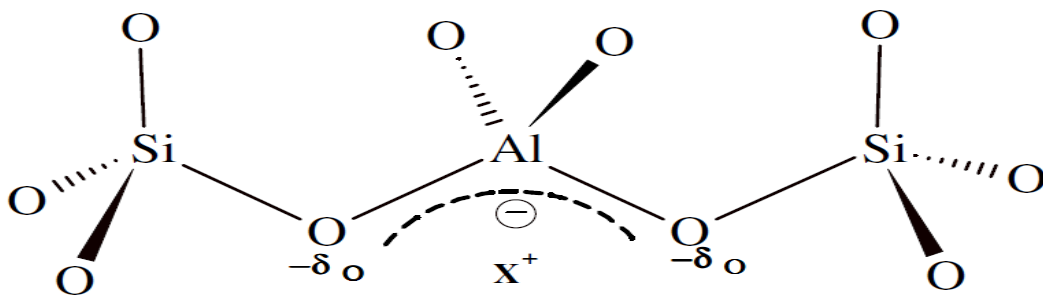


Figure 2 – Structural figure of the zeolite, where X represents the compensation cation [41]

Zeolites are excellent ion exchangers due to the free movement allowed in the network channels by cations; in addition to the possibility of exchanges that these free cations can carry out by other cations in solution [42].

Zeolite is obtained from a structural growth originated from a tetrahedral basic unit known as TO_4 . Originally the letter T represented the main constituent elements of zeolite: Si and Al; however, there are currently new methods of synthesis and the T-representation expanded to include the components: B, Ga, Ge, Fe, P, Co, among others [43-45].

A schematic representation of this tetrahedral structure can be observed in Figure 3, considering T for Si or Al atoms, which are present in higher proportion in the formed structure.

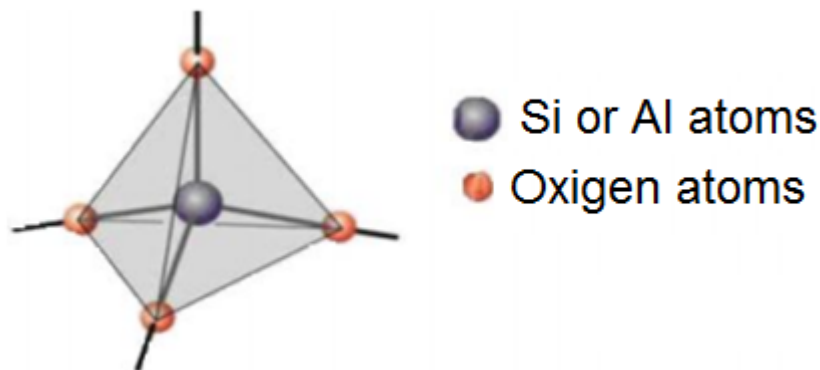


Figure 3 – Schematic representation of the basic unit TO_4 [46]

This tetrahedron is the basis of zeolite materials, since by the union of some tetrahedrons, a SUB (Secondary building unit) [47]; as rings formed by four or six tetrahedrons, double, or other polyhedral structures, for example [48]. Figure 4 represents some of the secondary units of construction and their representation, and the number in parentheses represents occurrence frequency.

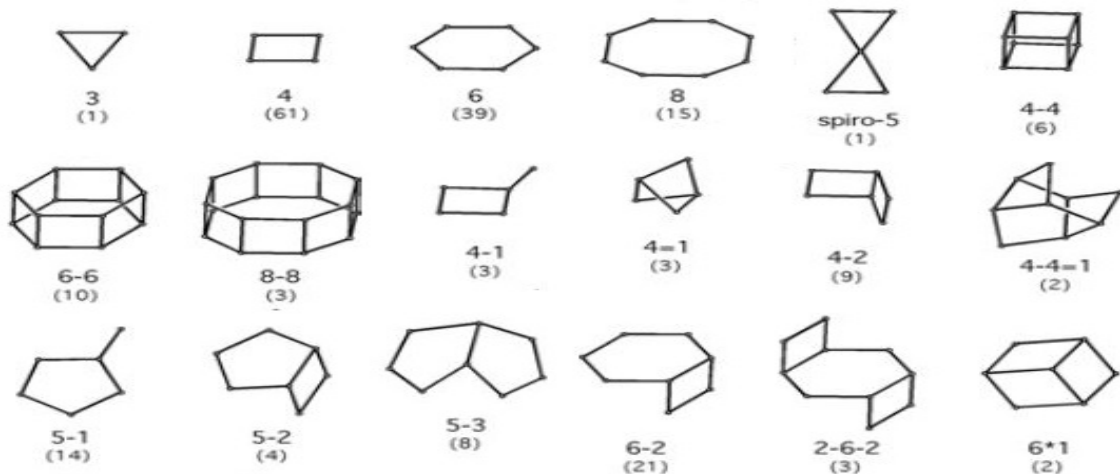


Figure 4 – SUB (Secondary building units) [49]

After the formation of the secondary units, a regrouping occurs, in order to form a polyhedron, and some are characteristic oriented of certain zeolite families [50]. Figure 5 shows the original polyhedron units of construction.

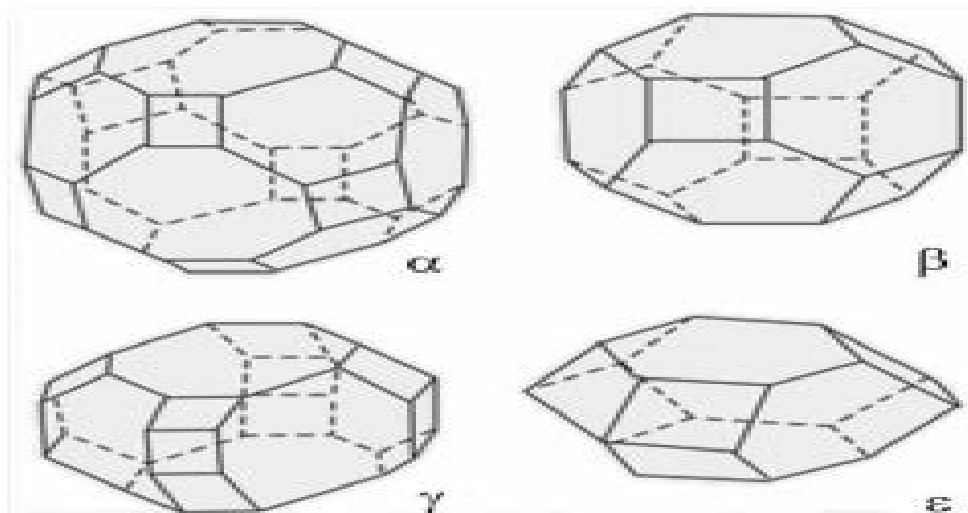


Figure 5 – Polyhedron construction units [51]

The names of the polyhedron " β ", " γ " and " ϵ ", illustrated in Figure 5, are based on the first known zeolites, sodalite, gmelinite and cancrinite, respectively. Based on geometry, is possible to classify the polyhedron formed, such as: the polyhedron that is a truncated cube-octahedron, and

the β polyhedron, whose name are based on a sodalite, represented in the a truncated octahedron α [52,53].

Starting from the basic primary unit, TO_4 , together with the secondary building units, all zeolite formations can be represented. Below, for example, are the growth of three types of zeolites: MFI [ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-five)], FAU (Faujasita) and LTA (Linde Type A, or Zeolite A) in Figure 6, from the re-grouping with the secondary construction units [54-56].

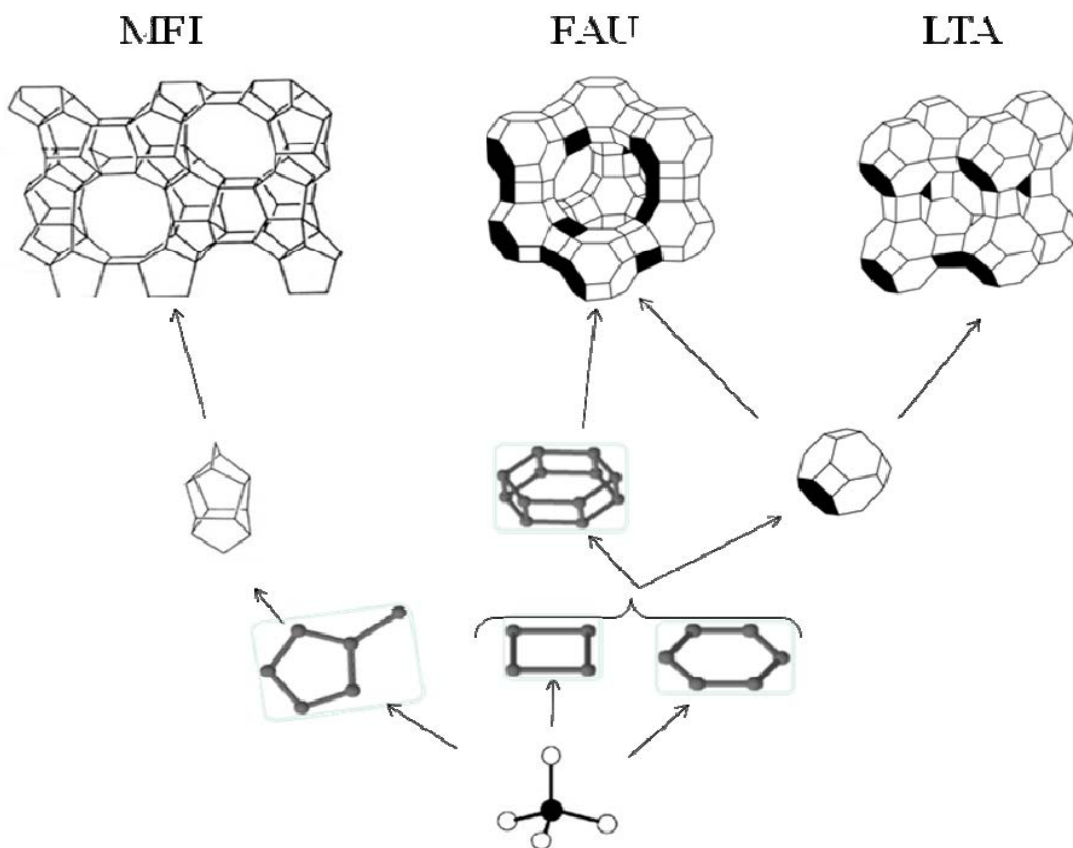


Figure 6 – Scheme of zeolite growth materials from the TO_4 structure [57,58]

In its structure, zeolite presents channels and cavities, also named as pores, where any compensation cations, water molecules or other adsorbates and/or salts can exist. Thus explaining why the inner surface

is relatively larger to the external surface [59,60]. Figure 7 indicates the location of the cavity, or pore, in zeolites A and X or Y.

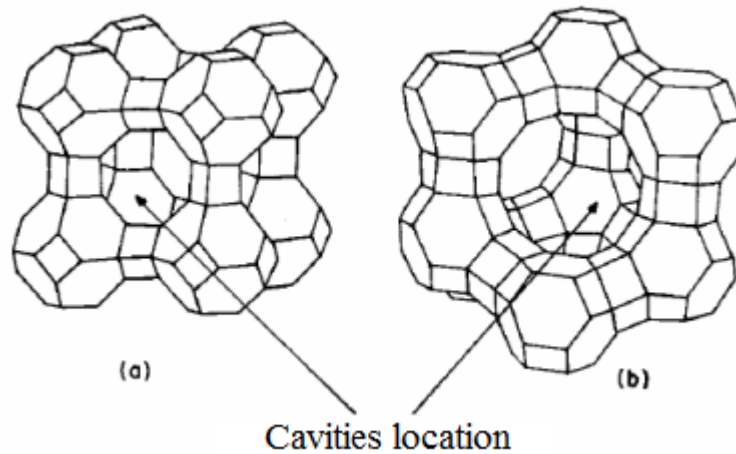


Figure 7 – Cavity location in zeolites type A (a) and X or Y (b) [61]

1.2.2 TYPES OF ZEOLITES AND APPLICATION

There are two types of zeolites: natural and synthetic [62]. Natural zeolites are usually found in nature in regions where there is alkaline activation of volcanic rocks [63]. Among the 40 natural types, the most common are: Analcime, Chabazite, Clinoptilolite, Epistilbite, Erionite, Faujasite, Ferrierite, Heulandite, Laumontite, Mordenite, Natrolite, Offretite, Phillipsite, Stilbite and Thomsonite [64].

Synthetic zeolites represent the zeolites that emerged in the late 1940s through chemical synthesis processes. The first synthesized zeolites were mordenite and LTA, and zeolites X and Y, later on [65-67]. Due to the high industrial demand of zeolites, concomitantly with problems in natural zeolites, such as defects and impurities along the structure; the peak of the production of synthetic zeolites occurred in 1980s and 1990s [68,69].

There are about 200 types of synthetic zeolites, and the most common zeolites are: A, P, X, Y and ZSM-5 [59]. Zeolites A and X are the

most industrially used, but the use of zeolite Y has been increased in recent years due to its adsorptive properties in CO₂ (Carbon dioxide) adsorption processes [70-72].

The main applications of synthetic zeolites are in the assimilation of toxic metal ions from wastewater and removal of petrochemical products, in addition to uses for CO₂ adsorption [73]. For example, Zeolites A and X are used as ion exchangers to reduce the hardness of domestic and industrial waters [74]. This exchange capacity has been used in zeolites as a support for fertilizers, medicines and radioactive waste, for example [75]. Other applications for zeolites can be described as: soil treatment and plant growth improvement [76]; inactivation of toxic or radioactive metal ions from soils, acid drainage treatment of mines, among others [77].

Zeolites with a high degree of purity may have more noble applications, similar to the applications of zeolites synthesized from saturated solutions of silicates and aluminates. A possibility related to: remove ions Ca^{2+} and Mg^{2+} (Magnesium) from industrial waters, serve as catalysts or support for catalysts in petrochemical industries [6]; purify gases – such as SO_x (Sulfur oxide), NO_x (Nitrogen Oxide), CO₂, among others –; remove toxic metal ions in general and ammonium ions for wastewater treatment [78].

The classification of zeolite is based only on the topology of the polyhedron structure, ignoring the Si/Al ratio [79]. On the other hand, the zeolite structure can be easily described through polyhedron units, as can be seen in Figures 5 and 6, when the sodalite base unit, joined in different ways, originates different structures, as LTA and Faujasite, for example. [80]

1.2.3 SYNTHESIS OF ZEOLITES

The synthesis of zeolites occurs at temperatures between 25 and 120 °C, from aqueous solutions containing aluminosilicates in general [81].

The origin of the synthesis by the hydrothermal method dates back to 1982, when Barrer performed it. From this date, all the methods used for synthesis were obtained with some modification of the one proposed by Barrer. The method consists of adding an alkali to aluminum and silicon sources in appropriate proportions in aqueous medium under controlled temperature. The variation of experimental parameters, such as: temperature, synthesis time, agitation, aging, among others; originates the possibility to synthesize different zeolites [82-85].

Several materials are eligible for the synthesis of zeolites, such as clays, coal ash and rice husk, kaolin, among others; having as a requirement the predominance of silica and alumina in the composition [4]. Due to the amount produced, coal ash is the most widely used in the world, followed by rice husk ash. Since the predominant factor for the use of alternative and low-cost materials in the increase of research on synthesis is due to the fact that the processes that use conventional aluminum and silicon sources are extremely expensive [86].

1.2.3.1 Synthesis of zeolites from coal ash

In 1985, Höller and Wirshing, from the similarity between ash and precursor materials of natural zeolites, synthesized zeolites from coal ash. After this episode, several studies emerged in the world about the process, changing conditions and parameters of synthesis [87].

The process of synthesis of zeolite from coal ash is driven by the addition of a base of alkali and non-alkali metals, usually sodium hydroxide or potassium, to ash at high temperatures [88]. In the process, the phases

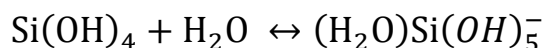
of ash dissolve, with the Si and Al salts, in alkaline solution; subsequently the precipitation of the zeolite occurs [89-91].

There are basically three methods for converting coal ash into zeolites [4]. The first method is a hydrothermal, usually named classic, or by wet route, or in a single step, in which only about 50% of ash conversion of zeolite is obtained, resulting in a product that contains basically zeolite and non-reactive phases of ash [4,71]. The second, named as two-step method, known as a dry route, is performed from the alkaline fusion of the material followed by hydrothermal synthesis. Finally, the third method, a two-step method with the addition of an external agent, where ash silica is removed and the Si/Al ratio adjusted with external agents for synthesis.

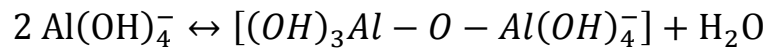
1.2.3.1.1 Classic mechanism

The classical mechanism represents the method from hydrothermal synthesis and involves three steps: dissolution, condensation/gelatinization where [4]:

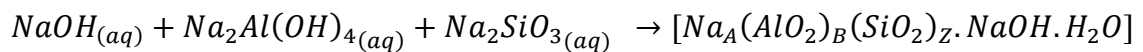
a) Dissolution: step responsible for the dissolution of the aluminum and silicon phases present in the ash in the basic solution. The dissolution speed is proportional to the concentration of the solution, in which hydroxyl ions – which are responsible for the dissolution of salts, and maintenance of the stability of the solution, react with aluminum and silicon, forming complex ions;



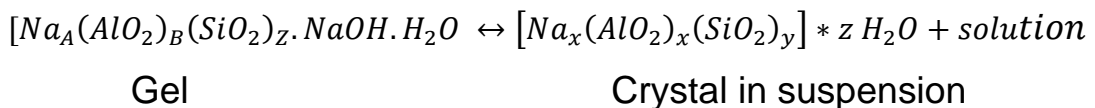
In the case of the complex Al(OH)_4^- , it is subject to the dehydration stage, according to the reaction:



b) Condensation/gelatinization: represents the phase where the aluminate and silicate ions react, aiming at the formation of the hydrogel (aluminosilicate) [4];



c) Crystallization: step responsible for the transformation of hydrogel into zeolite crystal. The reaction velocity is dependable on the amount of alkali metals in solution, usually, Na^+ . In this process, there is the reaction between the material present in the gel and the positive and negative ions of the salts present, which leads to the growth of the crystals and subsequent formation of the zeolitic phases [4].

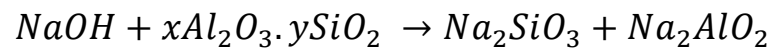


The method in question has the parameters influencing zeolitization such as: chemical composition of the ash, the concentration and type of the activation agent, the liquid/solid ratio, the temperature, the reaction time and the intensity of agitation [4]. It is known that this method requires long reaction times and the synthesized products are not pure, characterized by different phases of mixed zeolites and the quantity of ashes present in the final solution.

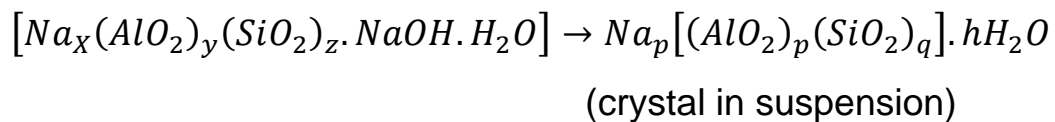
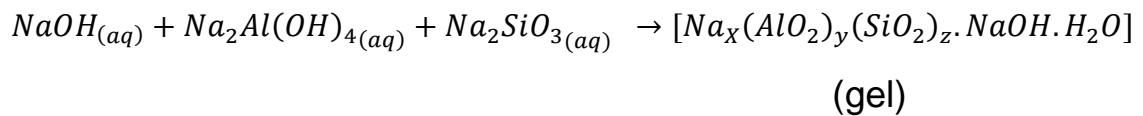
1.2.3.1.2 Two-step method

The second method consists of the previous fusion of the ash-alkali mixture, followed by hydrothermal treatment. [4]

In the first stage, fusion occurs, favoring the conversion of the crystalline phases of silica and alumina into soluble silicates and sodium aluminates.



Further, in the second stage, the obtained product is dissolved in water and subject to temperature, referred to hydrothermal treatment, where the formation of crystals occurs.



The main characteristic of the two-step method is the high conversion of ash into zeolites when compared to the traditional method. The direction of the product, object of synthesis, is derivate from the variation of the parameters in the hydrothermal treatment. [4,71]

1.2.3.1.3 Two-step method with addition of external agent

The third method consists of synthesis of products by the two-step method. At first, the extraction of silica present in the ashes occurs, by

stirring with alkaline solution, followed to the hydrothermal reaction with aluminum from external source. This method produces high purity zeolite material, but solid residues from the process do not have defined applications or uses [4,72].

Depending on the experimental conditions and the chemical composition of the ashes used, different types of zeolites are obtained, regardless of the synthesis method applied [52].

1.2.3.2 Factors influencing the synthesis of zeolites

Zeolites, synthesized by hydrothermal synthesis, are formed by metastable phases, which turns complex the variation of parameters in the synthesis and, the understanding of the chemistry of the reaction, consequently. The crystallization phase, which involves complex reactions such as solution-precipitation, polymerization-depolymerization and nucleation-crystallization is highly influenced by several parameters. The main are: reaction composition, aluminum and silicon sources, Si/Al ratio, alkalinity, water content, temperature and crystallization time, aging, agitation and seed utilization [86-89].

1.2.3.2.1 Composition of the reaction medium

The reaction medium exerts a very significant influence on the synthesis process and should be controlled for a better development of the process. There are several ratios for compositions that affect the reaction medium, whose can be observed. In Table 2, the main ratios that have influence in the crystallization process of zeolites are presented [90-93].

Table 2 – Effects of the variant ratios of the synthesis process on the reaction [88]

Ratios	Main Effect
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Composition of the structure
H ₂ O/SiO ₂	Species transport, crystallization speed
OH ⁻ (hydroxyl ion) /SiO ₂	Species transport, molecular weight of synthesis gel
Cation (s) inorganic (s) /SiO ₂	Cationic distribution, structure type
Organic additives / SiO ₂	Al distribution in structure, structure type

The reaction medium is characterized as critical, because it depends on the progress and, in turn, the reactivity of the species present in the mixture. In a wide range, it is known that the main conditions that have influence are: the order of introduction of the reagents and the homogenization of the mixture.

1.2.3.2.2 Source of Aluminum and Silicon

The sources of the main synthesis oxides have great influence on the synthesis, since they are important in the nucleation and crystallization of zeolites. The sources of silicon differ in several characteristics among themselves: solubility, reactivity, nature of polysilicates and their distributions, crystallization rate, crystal size and, homogeneity of particle size. These should to be controlled in favor of the generation of the zeolites [94-96].

1.2.3.2.3 Ratio Si/Al

The Si/Al ratio is highly influencing in the product obtained in the synthesis and its structure, and there is a quantitative correlation with respect to the initial value and the final product. Below is Table 3, which

represents some of the characteristic products from the synthesis Si/Al ratios [97-99]:

Table 3 – Classification of synthetic zeolites for Si/Al ratio [64]

Si/Al Ratio	Synthetic Zeolites
1,0 – 1,5	4A, X
2,0 – 5,0	Y, NaP1, Sodalite
10 – 100	ZSM-5

1.2.3.2.4 Alkalinity

The alkalinity parameter provides a direct relationship with the increase of solubility of Si and Al, when increased, also decreasing the degree of polymerization of anions, in solution. In turn, the increase favors the reduction of induction and nucleation, accelerating the crystallization of zeolites; while decreasing the size of the formed crystals, having a passive influence on the morphology of the formed material [100].

1.2.3.2.5 Water

Water, or dilution of the solution with the addition of this solvent, influences the hydrothermal synthesis of zeolites. Each product requires a specific amount of water for synthesis. The current understanding is that crystallization is positively affected by the dilution of the solution, in order to favor nucleation, in which there is a favorable growth of crystals through the reduction of saturation of the reaction mixture [93-95].

1.2.3.2.6 Temperature and crystallization time

Temperature is an extremely important factor for the synthesis of zeolites. Each zeolite has a temperature range where the nucleation and

growth of the crystal are affected. Thus, crystallization is very important for the final product. [90-93]

In addition, crystallization time is important, since crystallization usually increases over time. The metastable phases of zeolite in the formation of products obey the law of successive reactions, which states that a less stable phase occurs first, being replaced by a more stable one, later on. An example of such influence is due to the prolongation of the crystallization time of zeolites A and X, which dissolve themselves in order to form new zeolites: sodalite (SOD) and P [GIS] (Gismondine), respectively, considering the synthesis in alkaline aluminosilicate gel. Thus, it is perceived that kinetics should also be considered to understand the respective influence on synthesis [92-96].

1.2.3.2.7 Aging

This parameter has influence in the chemistry of the gel, generating results in the growth of crystals in the nucleation and kinetic steps of the zeolites. The understanding of how the influence of such parameter occurs is not defined, and a deep understand of its influence is complex. It leans on the formation of *nuclei* during aging and its stability prior to alkaline hydrolysis, as the influence of this parameter. The other influences observed and understood as related to aging are [44, 53]:

- Increase the nucleation rate;
- Reduce the induction period and duration of crystallization;
- Reduce the size of crystals;
- The increase in the amount of crystals.

1.2.3.2.8 Agitation

Zeolite comes from static synthesis processes. Moraes (2014) [84], highlights that agitation is a process parameter currently studied that shows a possibility of crystallization kinetic modification, especially with regard to the diameter of the formed crystal. Due to the higher mass transfer of the process, the saturation of the synthesis gel is achieved faster, but provides small crystals in the synthesized materials [90-93].

1.2.3.2.9 Seeds

Seeds are crystals of the zeolite that are aimed to synthesize. The addition of a quantity of seeds in the synthesis allows the favoring of zeolite type, when it is possible to synthesize different products in the synthesis. Another use derives of the aim to obtain products with less impurity and also, in favor of increasing the reaction rate. It is also known that the addition of seeds does not have considerable influence when in the use of dry or wet methods, only in pure products as reagents [90-93].

2 ZEOLITES AS ADSORBENTS FOR PETROLEUM PRODUCTS

2.1 Produced water

Oil and gas producing water (PW) is the largest flow of wastewater that rises from hydrocarbon-containing formations during the exploration and production of oil and gas. This is a mixture of reservoir, sea or fresh water, which has been under hydrocarbons for millions of years in a porous reservoir medium; injection water; small volumes of condensed water from gas production and treatment residues that have been added to ensure the effectiveness of hydraulic fracturing operations. In gas fields, water injection is not used, which means that the PW in a gas field is a mixture of formation water and condensed water. Hence, the volume of PW from a gas field is reported to be less than that from oil fields, which accounts for 2.4 times the volume of produced petroleum. In addition, it has been reported that the acidity of PW from a gas field is higher than from an oil field, and this may be due to the dissolved acid gases CO_2 and H_2S that are contained in the formation [8,9,101-103].

A variety of different solvents and chemicals are used in oil and gas exploration and production fields, where about one third of these chemicals are reported to be released into PW. It has been found that the volume of oil and water produced or water cut (the ratio of water produced to total fluid produced) increases with well age reporting production in a near-depleted field. reduce water cut to 98% [8,9,102].

Oil and gas formation water treatment must meet water quality requirements set by regulators, either for discharge/reuse or for the sustainability of the energy sector. Disposal of untreated oil and gas wastes

containing many hazardous materials can compromise environmental sustainability [8,9,104]. The characteristics of the chemical and physical composition of PW must be known in order to provide an appropriate way to reduce the content of these hazardous substances in PW to acceptable levels before they are disposed of or reused for their intended purpose. Therefore, an appropriate management strategy needs to be put in place so that oil and gas can be safely disposed of into the environment and/or reused without compromising the environment and the sustainability of the energy sector. Recent papers have reviewed PW processing technologies, however reviews of technology development by various research groups and detailed mechanistic aspects and chemical processes of the technology are scarce. It is necessary to understand the mechanistic chemistry of the process in order to gain information about the reaction pathways during processing and the possible environmental impact of the resulting by-products [8,9,105].

Oil production is one of the most important indicators of the country. In Figure 8 we see the evolution of oil production in Russia and the world over the past 10 years, with Russia producing almost 10.8 million barrels per day in 2021. As previously explained, one of the main residues of oil production is produced water, and in Russia alone, over the past year, the equivalent in volume of almost 26 million barrels of oil per day was produced from formation water to be treated [8,9,102].

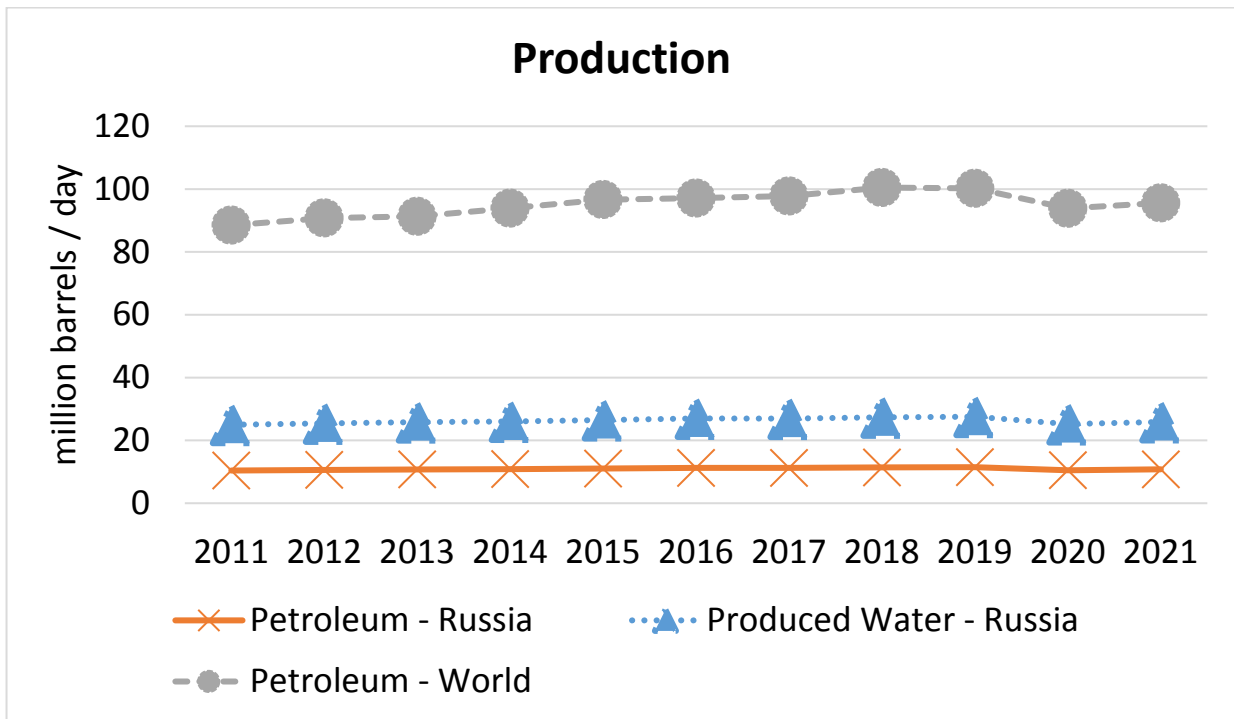


Figure 8 – XRD analysis schematization [8,9]

2.2 Adsorption

Adsorption occurs by the mass transfer of a compound present in a fluid to the solid phase due to the property that poorly solids have to concentrate on their certain substances existing in liquid or gaseous solutions, allowing them to be separated from the fluid phase, with the mass transfer occurring by a spontaneous process moved by the concentration gradient of adsorbate. The process inverse to adsorption, which is characterized by the detachment of adsorbate from the adsorbent surface, is called desorption [106].

Because it is a process that occurs on the surface of a solid, adsorption is influenced by the solubility of adsorbate in the adsorbent, the molecular structure of the adsorbate, and also of the total surface area, pore volume, pore diameter and porosity of the adsorbent material. In the solid-solution

system adsorption differs, in general, from that which occurs in the solid-gas system. In the solid-solution system, the balance is influenced, in addition to the factors previously enumerated, by the interaction between solvent-adsorber and solvent-adsorbate. Therefore, if the solvent is soluble in the adsorbent, the solvent molecules start to compete with the adsorbate molecules. As an example, for the case of very diluted solutions in which the solvent is soluble in the adsorbent, the pores of the adsorbent will be practically complete filled by the solvent molecules. This fact usually also occurs in multicomponent mixtures, whether gaseous or liquid [107].

As one of the factors influencing adsorption, the interaction between adsorbate molecules and the adsorbent surface can happen in two ways: physical adsorption, or physisorption, and chemical adsorption, or chemisorption, based on the forces that unite them [105-107].

Physical adsorption is a process that occurs when there is a weak interaction of adsorbate molecules with the adsorbent surface. This interaction initially forms a monolayer that covers the surface of the solid, and can form multilayers if the porous structure allows. Having insufficient energy to maintain the interaction between adsorbate and adsorbent, the molecules maintain their identity and the process quickly strikes balance. The physisorption process is therefore reversible, exothermic and occurs at low temperatures, and the temperature increase is inversely proportional to the adsorption capacity of the material adsorbent [106-109].

Because it is a reversible process, its applicability as a separation process is possible, since it allows the separation of the desired compound from the fluid medium through adsorption and recovery of the compound adsorbed in its original form by the desorption process [103].

Chemisorption occurs only a monolayer and is usually preceded by physical adsorption. Chemical adsorption has as characteristic the strong interaction between adsorbate and adsorbent, being at the same level as the chemical bonds. The interaction between the adsorbent and the adsorbate, which can be covalent or ionic in nature, alters the structure of the adsorbate, making it extremely reactive. Unlike physical adsorption, chemical adsorption occurs at high temperatures, but the adsorption reaction is limited to a temperature range to which chemisorption is possible. When at low temperatures, the chemisorption process requires a long period of time for balance to be achieved [104].

Because of the irreversibility of the process, chemisorption is used to support metals with catalytic properties on pore solids that, after this process, are applied as catalysts [105].

2.2.1 ADSORPTION AS A SEPARATION PROCESS

As advantages over other separation operations, adsorption presents a low energy consumption, the possibility of separation of azeotropic mixtures, the flexibility of the system, the low operational cost and the non-need to use other components to help with separation [106].

However, for an adsorption process to be employed at commercial scale it is necessary to apply a large amount of an appropriate adsorbent, which implies a high initial cost. This obstacle led the researchers to seek new adsorbent solids that had greater affinity with the compound to which they want to adsorb and a greater capacity to adsorption, which implies a reduction in the adsorption column and an increase in operating time. Initially the adsorptive processes used a series of activated carbons and silica gel as

adsorbent, and subsequently made use of other porous solids, such as aluminas, clays, and biomass. However, it was only with the development of molecular sieves, especially synthetic zeolites, and their application as adsorbents that the process was substantially improved. Some of the processes to which adsorption applies for separation or purification of fluid current include the dehydration of organic liquids, removal of peroxides of vegetable oils, animal fats and oils, removal of sulphurous contaminants and hydrocarbons from aqueous effluents, removal of pigments and nucleic acids, and others [107].

In the removal of VOCs (Volatile Organic Compounds), some authors point out that the use of adsorption as a process of treatment of effluent currents, both gaseous and liquid, is not only feasible, but is one with the lowest cost of operation among the methods of treatment, besides having a high removal efficiency, being always greater than 90% [108].

When employed together with the catalytic oxidation process, the adsorption process becomes even more advantageous due to its ability to reduce the volume that will be treated by catalytic oxidation, reducing the cost of operation [108].

2.2.2 ADSORBENTS

To assess whether a given adsorbent is commercially viable, Gomide (1988) points out that the adsorbent must have a number of characteristics, such as: high selectivity to the desired compounds, high adsorption capacity, mechanical, thermal and hydrothermal resistance, low load loss, chemical inertia, low density, high specific surface area and low cost [107,108].

It is notorious, therefore, that due to the various factors that influence the adsorption process, there is no adsorbent that has a higher adsorption capacity than the other adsorbents for all adsorption applications, and a specific adsorbent must be applied to each process. In this way, it is necessary to develop new porous materials as well as the handling of them or existing materials [105].

In this search for the best adsorbent for a specific process, Díaz et al. (2004) studied gas adsorption in alumina, 13X and 5A zeolites and activated carbon of various alkanes, cyclic compounds, benzene and chlorinated compounds. Brunchi et al. (2012), for example, investigated the adsorption capacity of twenty-one different types of commercial adsorbents, among them: activated aluminas, polymer resins, carbon black graphite, carbon molecular sieves, NaY zeolite and activated magnesium silicate; in the adsorption of a solution of toluene containing traces of butanal, 2-ethyl-2-hexanal, 2,6-dimethylcyclohexanone, 2-methoxy-1,3,5-trimethylbenzene and 2,4,6-trimethylphenol [104,109,110].

2.2.2.1 Activated carbon

Activated carbon is the porous material most widely applied as adsorbent by the industry due to its high specific surface area and efficiency in the removal of organophilic compounds [107].

It is produced by pyrolysis of carbonaceous materials followed by activation with steam or carbon dioxide at high temperatures, between 700 and 1100 °C. Its pore structure is formed by the disordered stacking of graphite micro-crystallites, which generates gaps between the crystals, enabling the formation of micropores. Therefore, the distribution of pore size

and pore diameter are affected by the conditions adopted in pyrolysis and activation procedures, which makes it possible to produce materials with distinct characteristics. The surface of activated carbon is essentially hydrophobic and organophilic, and may have a polar aspect due to surface oxidation. Due to its nature, activated carbon is widely used in adsorption of nonpolar organics, such as in the processes of water purification, bleaching of sugar solutions, recovery of gasoline vapors in cars and solvent recovery systems [108-111].

2.2.2.2 Silica Gel

Silica gel is an amorphous, polar and high porosity material that is obtained through the dehydration of colloidal silica, and can be represented by the formula $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, with water present mainly in the form of hydroxyl groups. Its pore structure can be controlled by manipulating the synthesis conditions, which allows obtaining a material with distinct diameters and pore distributions. Due to the presence of hydroxyl groups on its surface, silica gel has greater affinity with polar compounds, such as water, alcohols, phenols, amines and hydrocarbons polar. Because of its selectivity to aromatic compounds, silica gel was used in the separation of aromatics from paraffinic and naphthenic compounds in the known process as Arosorb, registered trademark of *Universal Oil Products*, however, its greatest application is as desiccant in the removal of moisture from gas eatery currents [112].

2.2.2.3 Alumina

Alumina is a high area pore form of aluminum oxide. It is usually synthesized from bauxite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, or from monohydrates by dehydration

and crystallization at high temperatures. Its surface is more polar than that of silica gel and may have an acidic or basic character [113].

Its main application is as a desiccant, although it is also used as adsorbent of hydrocarbons. Although it has a more polar surface than silica gel, the low temperature silica gel has higher water adsorption capacity, characterizing it as a better desiccant. The opposite occurs at high temperatures, which is when alumina has a greater adsorption capacity than silica gel, which led to it being used in the drying of wet currents of air and hot gases. However, alumina has been replaced by molecular sieves in most practical applications to which it is applied [114].

2.2.2.4 Zeolites

Although it is the most common adsorbent used in practical applications, mainly because it has low acquisition cost, activated carbon has some limitations, such as the risk of fire, low thermal stability, low selectivity and the risk of organic contamination. As a way to work around these problems presented by activated charcoal, some inorganic adsorbents were proposed, with emphasis on zeolitic materials [115].

Zeolites are crystalline inorganic solids, of natural or synthetic origin, most often are aluminosilicates, which may present a variety of structures resulting from the variation of precursor materials and the process to which they generated [116].

Zeolites have a wide applicability due to their structural and compositional properties, as defined pore structures, which allows to employ the selectivity of form, acid properties, good thermal stability and ion exchange capacity. Zeolites with low Si/Al ratio in their composition are

commonly used in the adsorption of polar compounds and in the removal of cations by ion exchange drinking water production plants. Those with a high Si/Al ratio are hydrophobic and organophilic materials to which they are widely used as adsorbents of polar compounds. Therefore, zeolites show to be malleable in terms of their polarity, and can be modified in their structure and chemical composition [117].

Zeolites such as 13X (NaX) and zeolite 5A (CaA) have been used in the separation of hydrocarbons. Zeolites have also been effectively applied to the removal of low molecular weight OCs (Organic Compounds), which have higher adsorptive capacities when compared to coals [118].

Most of these zeolites that have been applied in the separation of VOCs have hydrophobic character, and sometimes are applied even in their silicate form.

2.2.7 ADSORPTION EQUILIBRIUM

In batch adsorption processes, adsorbate is removed from the solution containing it from the adsorbent until a constant value of the adsorbate concentration is reached in the middle. This is because, at this moment, the amount being adsorbed is the same as being desorbed, characterizing dynamic balance. When achieving balance it is then possible to quantify two parameters that are used to evaluate adsorbents in the adsorption process: the concentration in equilibrium (C_e) and the ability to adsorbent adsorption in equilibrium (q_e), which can be described by the following:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_s} * V_{sol}$$

Where C_0 is the initial concentration of adsorbate, m_s is the adsorbent mass and V_{sol} is the volume of the solution [119].

By analyzing these parameters, it is possible to verify important information of the adsorptive process in the equilibrium, such as: the affinity between adsorbent and adsorbed and the maximum adsorption capacity. The analysis of these parameters is commonly presented in the graphic form through a curve with C_e in the abscissa and q_e in the ordinate, commonly called isotherm of adsorption due to the experimental tests occurring at constant temperature [120].

Adsorption isotherms constructed by adsorption tests in gas-solid systems are also used to verify the morphology of porous solids from the profile of the generated curve. The classification of isotherms is divided in six different types [118]:

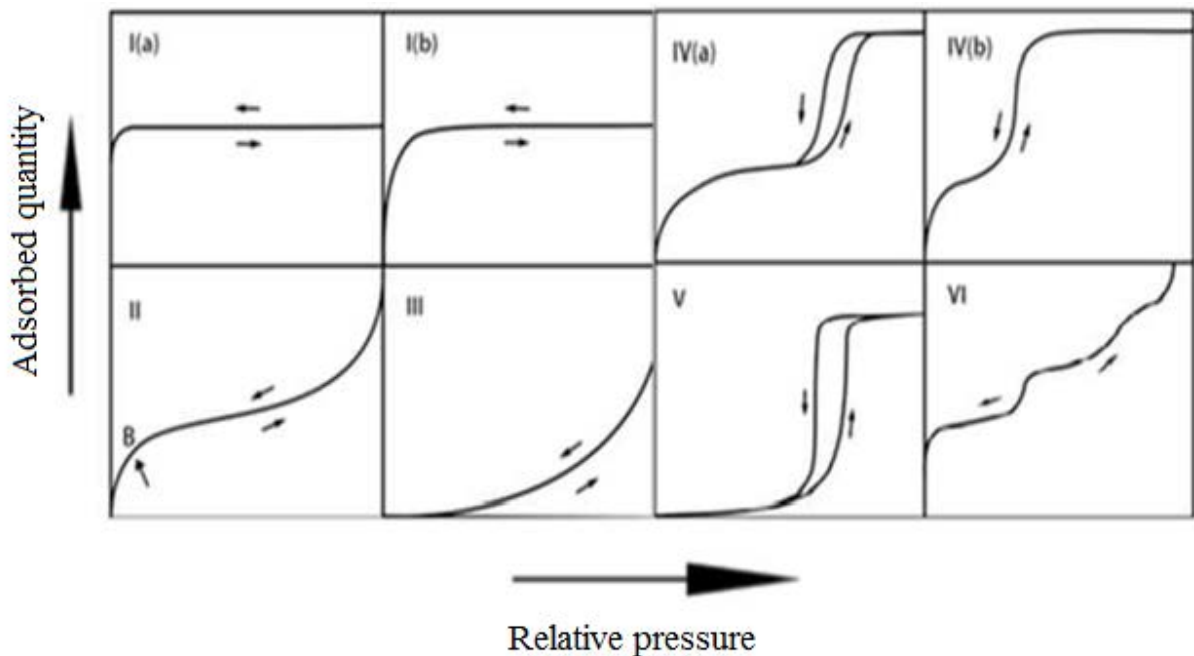


Figure 9 – Classification of isotherms for solid-gas systems [118]

Type I isotherm, commonly called Langmuir isotherm, is characterized by rapid adsorption at low relative pressures tending to a maximum value when relative pressure approaches the unit. It is characteristic of microporous solids where the pore size is slightly larger than the molecular diameter of the adsorbate, thus forming few layers or a monolayer of adsorbent [119,120].

Type I (a) being characteristic of materials with narrow pores, less than 1 nm, while type I (b) is characteristic of solids with diameters pores in a wider range, from micro to mesopores [118].

Type II and IV isotherms are typical of non-porous or meso and/or macro-porous adsorbents, where the isotherm inflection point corresponds the formation of the adsorbent monolayer [117].

The difference occurs when the relative pressure tends to drive. Since in type II the increase in relative pressure infinitely increases the amount adsorbed. While in type IV, it is possible to observe the formation of the multilayer due to the capillary condensation inside the pores [118].

Hysteresis present in type IV isotherm (a) is observed when pore width exceeds a critical value, while type IV (b) are observed in solids that have smaller width pores. Type III and V isotherms are observed when adsorbate-adsorbent interactions are weaker than adsorbate-adsorbate interactions, being characteristics of non-porous solids and mesopores. Type VI adsorption represent the multilayer adsorption that occurs in adsorbents with uniform non-porous surfaces, and the height of the step being the adsorption capacity of the layer [120].

2.2.7.1 Freundlich model

Freundlich's model was one of the first to treat the relationship between adsorption capacity and concentration in balance, initially emerging as an empirical correlation of data experimental forms, being derived only later to its mathematical form [115].

Freundlich's model considers the solid heterogeneous and with active sites of different levels of adsorption energy, thus applying a logarithmic distribution of the active sites. Because of this, Freundlich's model presents an adsorption isotherm in concave format, to the concentration axis, to low concentrations, in addition to not reaching a saturation value. Freundlich's isotherm model is commonly expressed in the following form [114]:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

Where K_F is the Freundlich constant, which is related to adsorption capacity, and n is a parameter that is related to the intensity of the forces of attraction between adsorbent-adsorbate [115].

2.2.7.2 Langmuir model

Being one of the most used models to represent adsorption isotherms, also one of the simplest, the model proposed by Langmuir was still the first theoretical foundation that proposed to explain the adsorption isotherms [116].

Langmuir's modeling idealized treats the phenomenon of adsorption, based on the following considerations: each site is equivalent in energy, each

site adsorbs a single molecule, not there are interactions between adsorbent species and adsorbates are adsorbed in fixed and defined numbers of sites [117].

From its mathematical deduction, the Langmuir model is commonly represented by:

$$q_e = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e}$$

Where q_{max} is a parameter related to the maximum adsorption capacity and K_L is the Langmuir constant, which is related to the affinity of adsorbate with the adsorbent. From the equation above, it is also possible to observe that for values of $K_L * C_e$ close to zero, i.e. for very low concentrations, the equation is reduced to a C_e -dependent linear equation. Although, for high concentrations, i.e. $K_L * C_e$ much higher than the one, q_e tends to q_{max} [118].

2.2.7.3 Sips model

The Sips model is also known as the Langmuir-Freudlich model. Since at low equilibrium concentrations the model is reduced to the Freundlich model, simulating a heterogeneous solid with sites of different levels of adsorption energy. While at high equilibrium concentrations, the model is equivalent to the Langmuir model, presenting a maximum value of adsorption capacity, indicating the saturation of the adsorbent. The equation below represents the Sips model [119].

$$q_e = \frac{q_{max} * K_S * C_e^{1/S}}{1 + K_S * C_e^{1/S}}$$

Where K_S is the Sips constant, which like Langmuir's is linked to the affinity between adsorbent and adsorbate, and S is a parameter of the model, which as well as Freundlich's is related to the intensity of the forces of attraction between adsorbent and adsorbate. It is also possible to observe that if the value of S is equal to the unit, the Sips equation is reduced to the Langmuir equation [120].

2.2.7.4 BET model

In 1938 Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller (BET) published his theory of adsorption isotherm in the Journal of the American Chemical Society. The model BET can be interpreted as a generalization of the Langmuir model for adsorption of multilayer gases. The BET model assumptions include solid surface homogeneous, absence of lateral interaction between the adsorbate molecules and equilibrium between the outermost adsorbed layer and the gas phase. Below the mathematical model for BET is presented [119]:

$$v = \frac{v_m * C * p}{(p_0 - p)[1 + (C - 1) * p/p_0]}$$

Where p is the pressure of the gas, p_0 is its saturation pressure, v is the volume of gas adsorbed in the pressure p , v_m is the maximum volume of adsorbed gas when the entire surface of the adsorbent is covered by a

monolayer and C is a constant related to the heat of adsorption, defined by the following equation [118]:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Where E_1 is the heat of adsorption of the first layer, E_L is the heat of liquefaction of the gas, R is the universal ideal gas constant (8.314 J/mol K) and T the absolute temperature [117].

The BET isotherm equation can be linearized, assuming the following form:

$$\frac{p}{v(p - p_0)} = \frac{1}{v_m * C} + \frac{(C - 1) * p}{v_m * C * p_0}$$

In the case of the linearized equation, the curve of $\frac{p}{v(p-p_0)}$ in the ordinate axis versus p/p_0 in the abscissas axis is drawn [115].

2.2.8 ADSORPTION KINETICS

Adsorption kinetics is commonly expressed as the rate of adsorbate removal as a function of time. The understanding of kinetics is necessary, because it evidences the diffusion and reactional mechanisms that involve the adsorptive process, also quantifying an important parameter that should be taken into account when evaluating adsorbents: the length of residence required for adsorbate-adsorbent-solution balance [113].

In order to equate this phenomenon, many models have been proposed, and the models proposed by Lagergren (1898) and Ho et al. (1999) the most used to describe adsorption kinetics data. The models proposed by Lagergren and Ho et al. were named as pseudo-first-order and pseudo-second-order models, respectively, because they are based on the adsorption capacity of the solid, differentiating from the other kinetic models based on the reaction rates [112].

2.2.8.1 Pseudo-first-order model

The pseudo-first-order model described by Lagergren (1898) can be described as:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q)$$

As q being the adsorption capacity in time t and k_1 the kinetic constant.

By integrating and applying the integration limits, from $t = 0$ to $t = t$ and from $q = 0$ to $q = q$, we obtain [112]:

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_1 * t$$

This equation, after some rearrangements, can be used as:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1*t})$$

2.2.8.2 Pseudo-second-order model

The pseudo-second-order model can then be described in a similar way to the pseudo-first order model, as presented in the following equation [118]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 * (q_e - q)^2$$

And k_2 being the second-order kinetic constant.

By integrating using the same limits for the pseudo-first-order equation, the form represented in the equation below is obtained after rearrangement [117]:

$$q = \frac{k_2 * q_e^2 * t}{1 + k_2 * q_e * t}$$

3 OBJECT AND METHODS OF RESEARCH

3.1 Materials

3.1.1 ASHES

The ashes chosen for the study in this work were: coal ash from Seversk and Tomsk regions, as well as an agloporite material, generated from sintering the granules of fly ash and slag waste, in the Laboratory of Tomsk Polytechnic University (TPU).

3.1.2 REAGENTS AND SOLUTIONS

The reagents used were analytical. Sodium hydroxide was supplied with purity of 98%, being used without previous treatment. The distilled water, used in the process was obtained at the Laboratory of TPU.

3.2 Characterization methods

Characterization is an indispensable tool for understanding the properties of the materials and synthesized products, as well as their possible applications; or as a mechanism for controlling the progress of synthesis processes [4].

Knowing the characteristics of ash and zeolites, for example, is a fundamental element for their applicability in new products, generating the minimization of environmental impact, consequently [4,69].

The following is the description of the techniques commonly used for the characterization of ash and zeolites, regarding four characteristics: specific area, chemical composition and mineralogical composition [4,69].

3.2.1 SPECIFIC SURFACE AREA

The specific surface area is the area of the outer surface of the particles per unit of mass. The specific area is determined through adsorption/desorption processes, which represent physical and/or chemical processes in which a substance (adsorbate) is extracted from one phase and concentrated on the surface of another phase (adsorbent), called with being a surface phenomenon [4,52,69].

The specific area of solid materials is determined by the amount of adsorbate, usually gaseous, necessary to cover the surface of an adsorbent material. The amount of adsorbate adhered to the adsorbent surface, considering systems closed and maintained at constant temperature, is proportional to the decrease in gas pressure and the increase in adsorbent mass [52].

The data obtained from these adsorbent/adsorbate interaction processes are used in several models for the calculation of specific area, among them, the BET method (Brunauer-Emmett-Teller). The technique, based on adsorption and desorption of gaseous nitrogen, is widely used for the determination of the specific area in several fields. Such as: food industry, cosmetics, agriculture, building materials, medical equipment, petrochemical, pharmaceutical, among others [69,104].

The amount of gas adsorbed by volume is calculated by decreasing the gas pressure through the law of the ideal gases. Knowing the area occupied by an adsorbed molecule (fixed value for nitrogen at the established temperature), the calculation of the specific area of the material is performed using the BET model [5].

The degassing process is used to remove impurities from the sample surface. This process consists of heating the sample under reduced pressure or under a low inert gas flow. The degassing process can be

coupled to the area-specific metering equipment or occur in a degasser itself [52].

In order to carry out adsorption/desorption measurements, an equipment containing the sample is inserted into a chamber containing liquid nitrogen in the equipment. The measurement conditions are then determined. A fixed temperature is determined by means of an external circulation bath, and then the gas is introduced into the sample in small quantities. The gas molecules gradually adhere the surface of the adsorbent solid, forming a monolayer that covers it [56].

As the partial pressures of the gas (adsorbate) approach the saturation point, the pores are completely filled by the gas and then the adsorption isotherms of the adsorbed gas are traced. Desorption isotherms are generated when removing the gas from the sample surface, the procedure of which is performed at low flow [57]. An instrumentation software itself calculates, through BET theory, the amount of adsorbed and desorbed molecules of the adsorbate surface and uses this data to calculate the area of the adsorbent surface [69].

Therefore, it is possible to understand the importance of this analysis with regard to adsorbent materials, since a large field of action of them is adsorption.

3.2.2 CHEMICAL COMPOSITION

X-ray fluorescence technology (XRF) allows identifying and quantifying several chemical elements, thus being used to determine the chemical composition of solid, liquid and gaseous materials [4,35].

The fluorescent X-ray process starts exposing a sample under primary X-ray radiation, causing the electron from the innermost layer of the atom to be ejected, causing an empty space. Through a series of

electronic transitions, this excited atom returns to the fundamental state. This electronic transition process emits characteristic fluorescent X-rays, called X-ray fluorescence [36,72].

There are two types of analyses in the technique: qualitative and quantitative. In qualitative analyses, the equipment detects the emitted radiation (energy and wavelength) and compared it with the patterns, since each element emits a characteristic radiation. The intensity of radiation emitted by each element present is used for quantitative information. In addition, the technique can be subdivided into the categories of length of: dispersive wave (sequential or simultaneous), dispersive energy; and special energy (synchrotron radiation source, total reflection and particle induction) [106].

Wavelength dispersion X-ray fluorescence (WDXRF), using the fundamental parameters (FP) method, provides semi-quantitative and multi-elementary analyses, as well as being fast and non-destructive. The method relates the fluorescent intensity measured by means of the known standard shows, determining the unknown chemical composition [105].

The main elements analyzed by this method are: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO (calcium oxide), Fe_2O_3 (iron oxide III), K_2O (potassium oxide), MgO (magnesium oxide), P_2O_5 (phosphorus pentoxide), Na_2O (sodium oxide), TiO_2 (titanium oxide) and MnO (manganese oxide). [4]

3.2.3 MINERALOGICAL COMPOSITION

The characterization of materials, such as ash and zeolites, uses X-ray diffraction (XRD) as an analysis technique due to the information available on mineralogical composition, arrangement of atoms and the study of details of the crystalline composition of the materials [4].

X-rays are generated by two strands: by the deceleration of electrons on a metallic target and by the excitation of the electrons of the target atoms. Diffraction occurs, therefore, when X-rays are spread throughout the ordered environment of a crystal, causing interference between the incident waves. Among these, there are constructive and destructive ones, each of which forms patterns capable of providing information related to the characteristics of the compounds present [4].

Among the known diffraction methods, three are considered the main: the Laue Method, being used to determine the orientation of crystals in solid state physics experiments; the Rotary crystal method, used for the determination of enzyme configuration, determination of the shape of molecules, among other applications; and the Powder Method, which is used for powder samples [4].

In the Powder Method, a monochrome X-ray beam is directed to a powder sample, the powder of which is scattered on a stand. The diffractions, as well as their intensity, are measured by the movement of the detector in different angles, as shown in Figure 10.

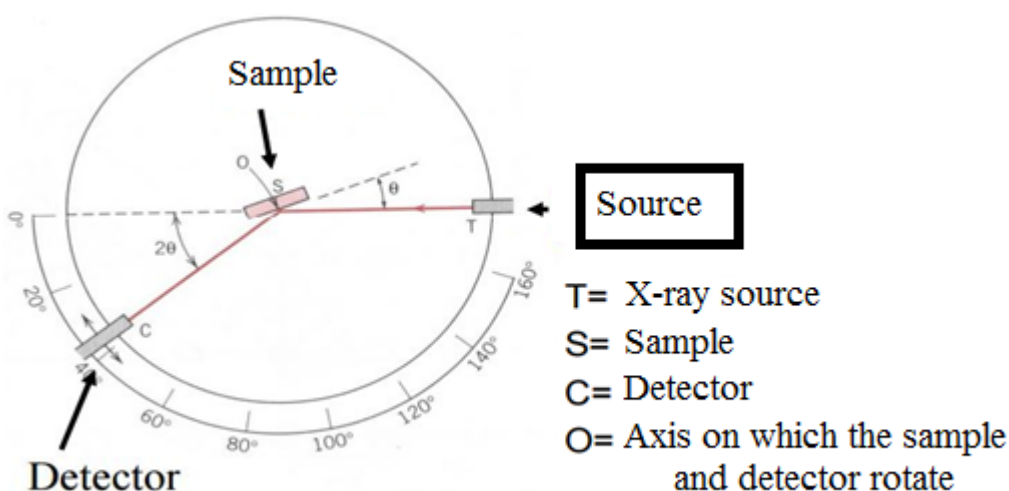


Figure 10 – XRD analysis schematization [102]

The obtained diffractogram represents the characteristic of the material and can be identified by comparison, with standards from an ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) system (JCPDS) database of the *International Union of Crystallography*.⁴

Such a method provides a description of the sample. Being used to identify the size and type of unit cell, measuring the spacing of the lines in the diffraction pattern [67]. The equation used to analyze the results in this method is the Bragg equation:

$$2d \sin \theta = \lambda$$

Where θ (*theta*) represents the angles at which constructive interference occurs, with spacing d , of the layers of atoms in the x-ray shows of wavelength λ (*lambda*) [108]. X-rays are reflected by the crystal when and, only when, the angle of incidence satisfies the condition established by Bragg's Law [4]. Figure 11 demonstrates the occurrence of the described diffraction phenomenon [100].

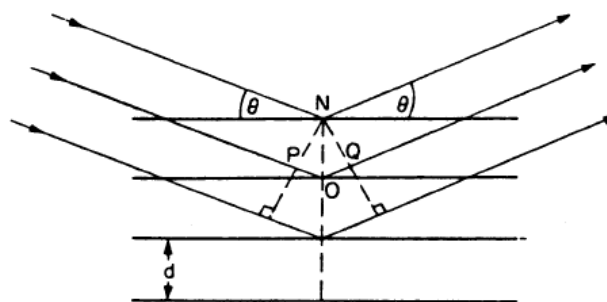


Figure 11 - X-ray diffraction by a crystal¹⁰⁰

Despite this fact, it is observed that the identification of phases or peaks occurs only when it is possible to make a crystalline diffractogram. Obviously, the presence of amorphism, identified mainly by halos of amorphism, which are wavy regions in the diffractogram, and the proximity

of the peaks present in the diffractogram, do not affect the resolution of the analysis in its entirety, being susceptible to the acquisition of information with present amorphism. Thus, it is feasible to obtain information about the non-crystallinity of a sample. The calculation of crystallinity is based on the information of the crystalline peaks and amorphous band of the material within the measuring range and uses the following equation:

$$W_{C,X} = \frac{I_C}{I_C + k_x I_A} * 100\%$$

Where I_C and I_A , and are the result of the integration of the mirroring intensities of the crystalline peaks and amorphous band, respectively. And, k_x represents the proportionality factor for the determination of crystallinity, characteristic for each material [76].

The non-crystallinity (amorphous phase) of the material can be also represented by the following equation [77]:

$$W (\%) = \frac{\text{crystalline peaks area}}{\text{total spectrum area}} * 100$$

This equation is used to superficially understand the acquisition of information about the amorphous phase of the material, when the calculation is performed in the diffractometer software.

3.2.4 ADSORPTION CAPACITY

Another important method is the analysis of the adsorption capacity of the material containing the zeolite, which is carried out to assess the future use of the material and as a counter-evidence of the BET analysis.

Thus, the effect of zeolite on field preparation and its ability to remove oil is analyzed [100].

The spectrophotometry method used by the equipment is based on two principles: (i) the color intensity of the solution is directly proportional to the concentration of the solute; and (ii) each substance is capable of absorbing or transmitting light of a particular wavelength [101].

The method occurs as follows: light enters from a fractionated lamp through a prism or monochromator at its constituent wavelengths (monochromatic light). The selected wavelength is directed at the solution inside the cuvette, where some of the light is absorbed and some of the light is transmitted. The decrease in light intensity is measured by a detector (photocell). The electrical signal is amplified and read as absorbance (nm), which is directly proportional to the concentration of the substance [100,101].

The quantitative analysis of light absorption is based on the Lambert-Beer law, in which Lambert states that “the intensity of the emitted light decreases exponentially as the thickness of the adsorbing medium increases arithmetically” and Behr states that “the intensity of a monochromatic light beam decreases exponentially as the arithmetic increase in the concentration of the absorbing substance”. Thus, both laws are used in spectrophotometry, in which the amount of light absorbed or transmitted by a given solution depends on the concentration of the solute and the thickness of the solution [100,101].

3.3 Synthesis of zeolites by two-step method

The method used to obtain zeolite aimed at an alkaline fusion, followed by a hydrothermal synthesis using as sources of Si and Al the

three types of ash: coal ash from Seversk and Tomsk, and agloporite originate from Seversk coal ash.

From this time, 192 different experiments were carried out, each carried out in duplicate, resulting in a total of 384 experiments. The parameters verified in this method were: type of ash, mass of ash, mass amount of NaOH used, volume of deionized water, synthesis temperature, synthesis time and crystallization time. Since the muffle temperature, 550°C, fusion time, 1.5 h, and crystallization temperature, 100 °C, were constant for all experiments. Below are the variants of the parameters used:

- Ash type: Seversk, Tomsk, Agloporite;
- Ash mass: 4 – 16 g;
- NaOH mass: 8 – 16 g;
- Volume of distilled water: 80 - 120 mL;
- Synthesis temperature: 80 °C - 100 °C;
- Synthesis time: 24 – 72 h;
- Crystallization time: 24 – 72h.

The methodology used in the two-step method consisted of adding a mass of ash to a mass of NaOH, homogenizing the system in a porcelain crucible and, later, performing alkaline fusion in muffle, at 550 °C, for 1.5 hours. The alkaline post-fusion material was cooled and subsequently ground and dissolved, in a fixed amount of deionized water, under agitation, directly in the Teflon container.

Subsequently, the material contained in the Teflon container was transferred to the stainless-steel hydrothermal reactor, so as to be deposited in a heated oven, at a specific temperature and time. The solution, after cooling at room temperature, underwent a quantitative

filtration process, the liquid being derived from the solution discarded and the solid part washed, with deionized water, in order to reach a pH of 7. After filtration, the material was sent to the oven for the crystallization process, for a predetermined period, at a fixed temperature. Figure 12 shows the flowchart of the synthesis process.

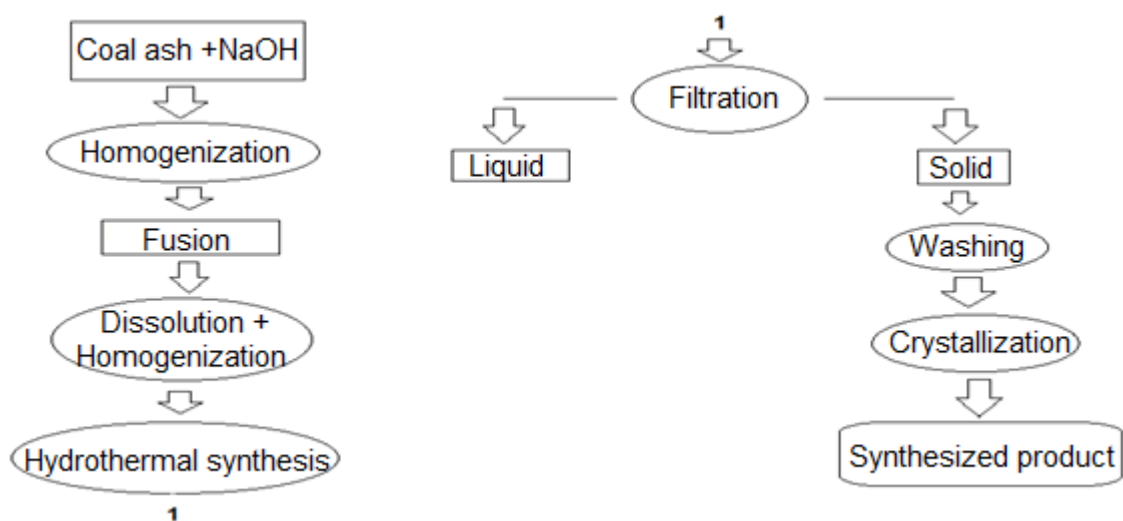


Figure 12 - Two-step synthesis method

4 EXPERIMENTAL

4.1 Samples used in the analysis

Two natural zeolites were also employed in the analysis of adsorption capacity and effectiveness, being characterized as Natural Zeolite and Sahaptinsky Natural Zeolite. Moreover, an additional sample of commercial ZSM-5 zeolite and a sample of activated coal, from OAO Uralbiofarm, were also employed in the analysis.

4.2 Materials for adsorption analysis

Industrial oil I-40A is used as a standard oil product (Model solution). A matrix was prepared with dissolved oil products with concentrations equals to: 10, 20, 24, 30 and 48 mg/dm³, prepared from standard samples.

Produced water was obtained from the oil field with hydrocarbon content equals to 51 mg/dm³. Place of sampling – well. Lodochnoye-12. Lodochnoye deposit, when flushing the bottom (saline solution), Yak-7, perforation interval 1910-1914 m.

4.3 Methods

4.3.1 SPECIFIC SURFACE AREA

For the determination of the specific area of the ashes and zeolitic products, one gram of sample was weighed and placed in a sample port for the subsequent purpose of being submitted to the degasser, with the goal to removal of volatile materials and moisture over a period of 1 hour at 90 °C (degrees Celsius) followed by a period of 2 hours at 350 °C under vacuum.

The sample carrier was removed from the system and inserted into the Micromeritics TriStar 3020 adsorption/desorption equipment, where the specific area, by the BET method, was determined. As input data, under the measurement conditions of the equipment, the mass of the shows was taken. The equipment provided the final values of specific area, calculated using adsorption isotherms and nitrogen desorption under reduced pressure conditions. Work was conducted with the application of equipment of the Tomsk Regional Core Shared Research Facilities Centre of National Research Tomsk State University.

4.3.2 CHEMICAL COMPOSITION

The chemical composition of coal ash and ash mixture was determined using the X-ray fluorescence spectrophotometry (XRF) method in the X-ray fluorescence spectrometer, model XRF-1800, with wavelength dispersion system.

Work was conducted with the application of equipment of the Tomsk Regional Core Shared Research Facilities Centre of National Research Tomsk State University.

4.3.3 MINERALOGICAL COMPOSITION

The method was conducted using the X-ray diffraction (XRD) method at the Material Science Laboratory in the National Research Tomsk Polytechnic University.

The samples were ground in mortar and subsequently packed in a glass sample port and analyzed in «SHIMADZU XRD-7000S», nature of Cu K- α radiation, generated at 40 kV and 30 mA. The scanning speed outside 10 °/min, with scan interval (pitch) equal to 0.0143° and 2 θ ranging between 5° and 90°. The identification of the crystalline phases

(mineralogical composition), as well as the non-crystallinity of the material, was carried out using the Computer Program Search-Match, which analyzes the diffractogram obtained and, compared with the database of diffraction patterns, displaying products compatible with the peaks identified in the diffractogram.

4.3.4 EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR THE ADSORPTION OF DISSOLVED PETROLEUM PRODUCTS ON ZEOLITE

The method use for the determination of adsorption of petrochemical products is based on fluorescence analysis through the Fluorat equipment. By calibrating the sample with a concentration up to 10 mg/dm^3 , the equipment can perform the measurement of samples that present a concentration up to 50 mg/dm^3 , with an experimental error of 25% for concentrations from 0.5 mg/dm^3 .

For adsorption, a mass of 3g of the sample is placed in a volumetric flask of 100 mL (sample volume), being sealed and undergoing continuous agitation for 44h at 160 RPM. Afterwards, the volume of clear solution, without suspended material, is placed in an extraction column, with 10 mL of pure hexane.

The sample undergoes agitation to separate the pure water from the hexane with petroleum products, then the volume of water separated is measured.

The hexane with the petroleum products is analyzed in the Fluorat to obtain an indication of the petroleum components content.

Subsequently, the calculation of the effectiveness of zeolite is performed based on the initial and final concentration of petroleum components present.

$$\alpha [\%] = \frac{C_H - C_K}{C_H} * 100$$

And, the adsorptive capacity is analyzed by the difference of the initial and final concentrations, multiplied by the volume of the volumetric set (volume of sample used) and mass of zeolite used.

$$A [mg/g] = \frac{C_H - C_K}{m} * V$$

5 RESULTS AND DISCUSSIONS

The first part of the present study consisted of characterizing the types of ash regarding surface area, chemical composition and mineralogical composition. Finally, the zeolites, obtained by the adapted two-step method (2 samples), were characterized by mineralogical composition, specific area and adsorption capacity and effectiveness.

It is noteworthy that the samples were not synthesized and subsequently forwarded for analysis, so a control was not performed by changing the parameters as the synthesis was conducted. Another important issue concerns the low number of samples analyzed, which may have led to a lack of understanding of all the facts analyzed, as well as the lack of sufficient variation of factors for the understanding of all the stages developed and, not possibility conclusion about the influence of a given factor on the synthesis. In addition, the choice of the analyzed materials occurred from the author's understanding of: better development in the synthesis process, demonstration of visual homogeneity and the amount of material produced, due to the low number of performed analysis.

In order to obtain a better understanding of the processes developed, the samples obtained in the course of the proposed synthesis methods that were obtained as amorphous material products, did not suffer comparison between the influence of parameters in order to understand their influence on synthesis; especially since few analyses were performed to affirm the results and proof of their real influence on the development of the method. In addition, it is noteworthy that, in view of the performance of a low number of analyses in comparison, with the number of experiments performed, it is not possible to obtain any definitive conclusion about the observed behaviors, only to express the result visualized.

The results below, described and commented on, were divided using two criteria: ashes and zeolites. As regarding zeolites, the methods used for synthesis originated from the nomenclature used in the chapter.

5.1 Ashes

5.1.1 DETERMINATION OF THE SPECIFIC SURFACE AREA

Table 4 shows the specific surface area values attributed to the agloporite used in the present study.

Table 4 - Specific Surface Area by BET method

Sample	Specific Surface Area (m^2 / g)
Agloporite	0.70 ± 0.07

Regarding the value presented in Table 4, it is perceived that the agloporite have a low surface area, when compared to adsorbent materials, such as zeolites [60]. In addition, it presents slightly high values, but within what is usually found when compared to the literature for ashes [89]. This is due to the combustion of ash, which was not high, causing emissions with a certain amount of unreacted carbon, which increased the specific surface area; and, of the properties originating from the ash [66].

5.1.2 DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION

The chemical composition present in the ashes, defines the potential for application of this material.

Table 5 - Chemical analysis of the compounds present in the ashes

Analyzed	Seversk	Agloporite	Tomsk
SiO ₂ (%)	45.99	61.43	55.71
Al ₂ O ₃ (%)	13.31	17.24	14.42
CaO (%)	4.21	4.45	4.65
Fe ₂ O ₃ (%)	10.05	8.27	16.08
K ₂ O (%)	1.73	1.84	1.38
MgO (%)	0.96	1.22	1.27
P ₂ O ₅ (%)	0.56	0.95	0.63
Na ₂ O (%)	<1.00	<1.00	<1.00
TiO ₂ (%)	0.62	0.84	0.71
MnO (%)	0.06	0.13	0.20
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.45	3.56	3.86

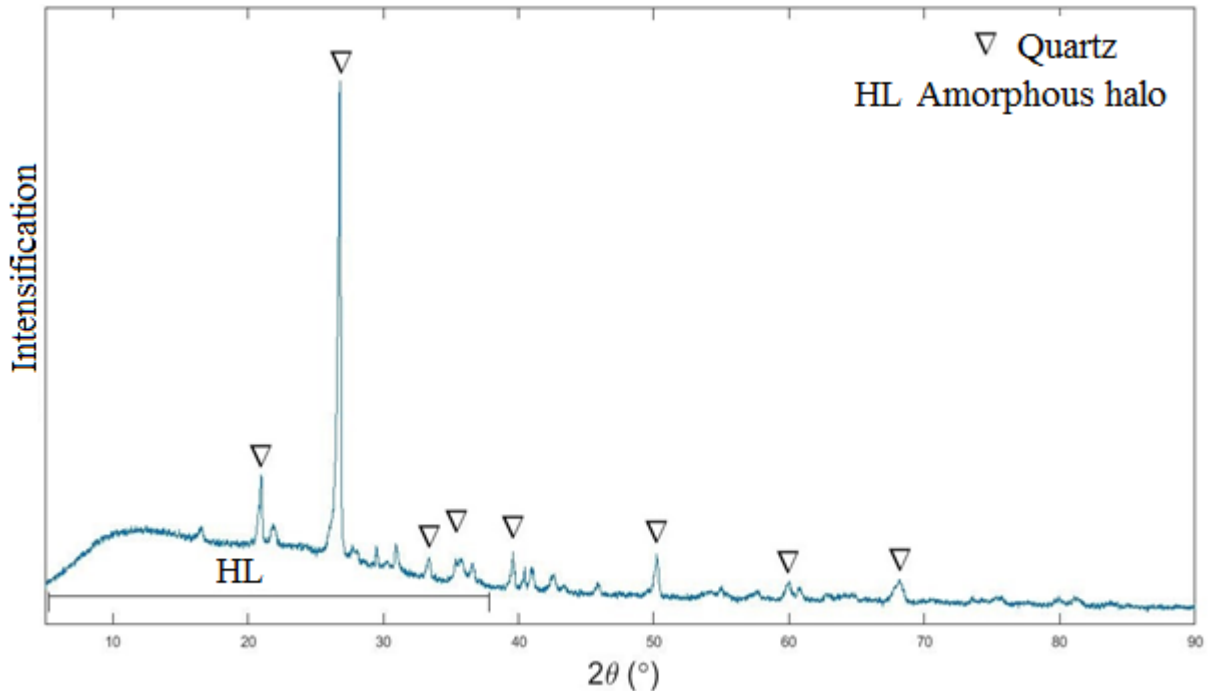
The content of the main compounds that shape zeolite structures, SiO₂ and Al₂O₃, corresponded above 75% for all the samples studied, corroborating the use of these materials in the synthesis of zeolites, according to the literature [29].

The contents of Ca, Mg and S oxides (Sulfur) were lower than 5 % for all the samples, which may be a favorable indicator for zeolite synthesis, because they are harmful in the formation of zeolites. ⁴ However, in the literature, it is noteworthy that these materials do not necessarily influence the process. But, due to the quantification of Fe₂O₃ above 9 % in the ash samples, they were not included further in the synthesis process [61].

The SiO₂/Al₂O₃ ratio calculated for the ashes ranged from 3.45 to 3.86, which indicates a low concentration of aluminum oxide in the ash, which may hinder the formation of certain types of zeolites that require fixed bands of this ratio [63].

5.1.3 MINERALOGICAL COMPOSITION

The X-ray dilatometry technique allowed the identification of the crystalline phases present in the ashes used, which are presented in the form of a diffractogram in Graphic 1.



Graphic 1 – X-ray diffractogram of the agloporite

As can be seen in Graphic 1 quartz is present in the agloporite sample.

Quartz (SiO_2) present in the coal ash sample and consequently in the mixture between the ashes originates from the ash combustion system itself. Since the same, according to literature, can only be fused at combustion temperatures higher than 1400 °C [7,72,88].

5.2 Natural zeolite

5.2.1 DETERMINING THE SPECIFIC SURFACE AREA

Table 6 presents the specific area values attributed to the natural zeolite.

Table 6 - Specific Surface Area by BET method

Experiment	Specific Surface Area (m^2/g)
Natural Zeolite	44.6 ± 4.46

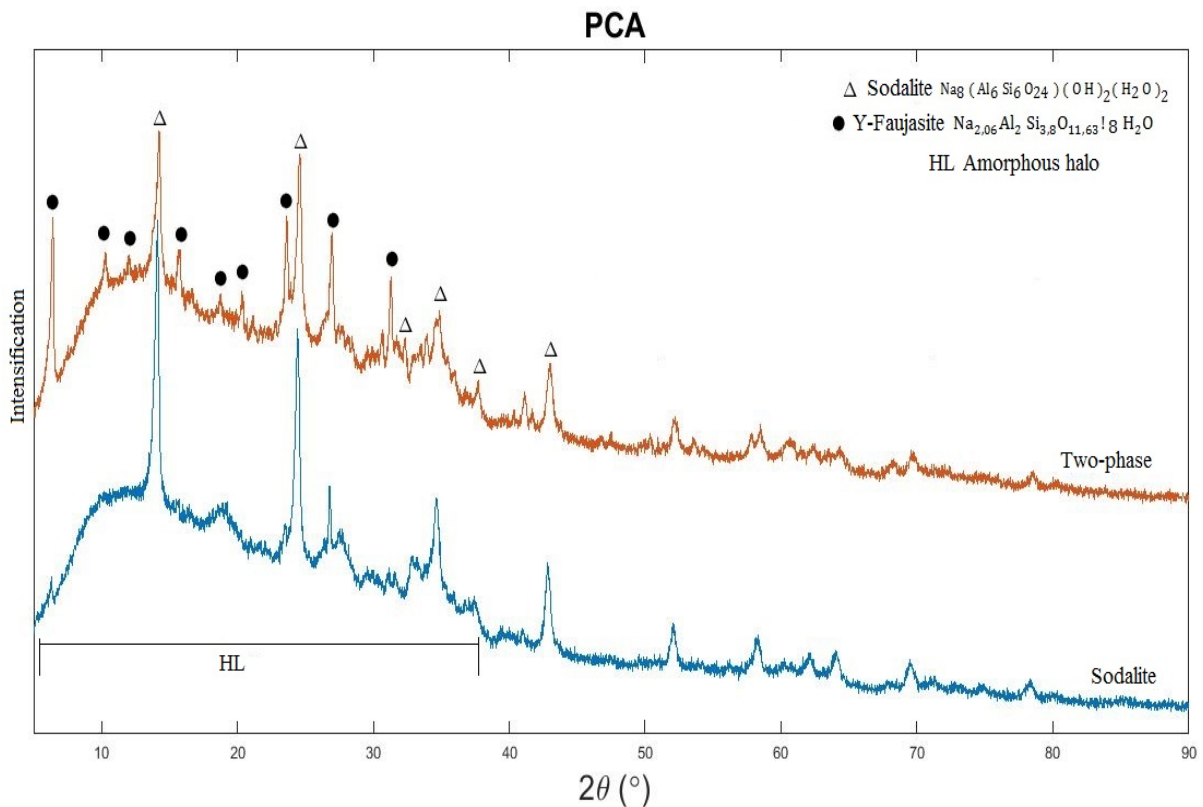
The specific area value found for zeolites were higher than the normal values found for the agloporite, but remain low for zeolites, because the literature suggests values above $80 m^2/g$ [44,65].

5.3 Synthesis using the two-step method

In this method, the samples, derived from the synthesis from coal ash, analyzed from the total synthesis performed (284) the samples analyzed that generated a well-defined characterization summed 2.

5.3.1 MINERALOGICAL COMPOSITION

The X-ray diffractogram technique allowed the identification of the amorphism halos present in the synthesized material, as well as two types of zeolites. One containing 2 phases (Y-Faujasite and Sodalite) and another containing only Sodalite, presented in Graphic 2.



Graphic 2 – X-ray diffractogram of synthesis by two-step method

5.3.2 DETERMINATION OF THE SPECIFIC AREA

Table 7 presents the specific area values attributed to zeolites from the synthesized zeolites used in the present study.

Table 7 – Specific Surface Area by BET method

Experiment	Specific Surface Area (m^2/g)
Two Phase (Y-Faujasite /Sodalite)	162.2 ± 16.22
Sodalite	63.3 ± 6.33

The specific area values found for zeolites were higher than the normal values found for the agloporite and the natural zeolite, but remain low for zeolites, because the literature suggests values above $80 m^2/g$ [63]. However, the values found are higher than those found in the literature consulted [89].

5.4 Adsorption

5.4.1 EVALUATION OF THE ADSORPTION CAPACITY AND EFFICIENCY OF MATERIALS CONTAINING SYNTHESIZED ZEOLITES. MODEL SOLUTION OF PETROLEUM PRODUCTS IN WATER

Table 8 shows the adsorption analysis of Petroleum Product (PP), from a model solution.

Table 8 – Adsorption analysis

Sample	Initial Concentration of PP in model solution (mg/dm^3)	Final Concentration of PP in model solution (mg/dm^3)	Effectiveness (%)	Adsorption capacity of the adsorbent, (mg/g)
Sodalite	10	4,81	51,0	0,164
	20	10,30	48,5	0,319
	30	14,80	50,7	0,512
	48	13,60	71,7	1,141
Natural Zeolite	10	2,72	72,8	0,243
	20	3,01	85,0	0,520
	30	1,40	95,3	0,925
	48	3,74	92,2	1,444
Sahaptinsky	30	13,3	55,7	0,519
Natural Zeolite	48	19,9	58,5	0,906

As can be observed, the concentration of petrochemical products increases, the efficiency of the adsorption capacity increases. This is explained because the driving force of mass transfer is an increase in the number of collisions of molecules with the surface of the adsorbent. With an increase in the concentration of molecules, the probability of collisions of the molecule with the surface of the adsorbent increases, which leads to an increase in mass transfer from the solution phase to the solid phase.

And as the results showed, the efficiency of our synthetic sodalite reached 71.7%, with the adsorption capacity of the adsorbent equal to 1.14. The results are inferior to 92.2% in efficiency with the adsorption capacity of the adsorbent equal to 1.44 for natural zeolite. But in terms of efficiency, they exceed 58.5% with the adsorption capacity of the adsorbent equal to 0.91 for Sakhaptinsky natural zeolite.

5.4.2 EVALUATION OF THE ADSORPTION CAPACITY AND EFFICIENCY OF MATERIALS CONTAINING SYNTHESIZED ZEOLITES. PRODUCED WATER

Table 9 shows the adsorption analysis of Petroleum Product (PP) in Produced Water (PW).

Both synthesized zeolites were analyzed, as well as industrial ZSM-5 and activated carbon, as well as natural zeolite, which showed the best result in the previous analysis.

Table 9 – Adsorption analysis

Sample	Initial Concentration of PP in PW (mg/dm^3)	Final Concentration of PP in PW (mg/dm^3)	Effectiveness (%)	Adsorption capacity of the adsorbent, (mg/g)
Sodalite	51	5,7	88,8	1,607
Two-phase (Y-Faujasite/Sodalite)	51	3,4	93,4	1,688
Natural Zeolite	51	3,1	93,9	1,551
ZSM-5	51	6,4	87,5	1,439
Activated coal OAO Uralbiofarm	51	4,5	91,2	1,539

And as the results showed, the efficiency of our synthetic sodalite reached 88.8%, with the adsorption capacity of the adsorbent equal to 1.61 mg/g. The results outperform the analyzed ZSM-5 sample by 1.46% in efficiency and 10.45% in adsorption capacity of the adsorbent.

And the two-phase zeolite synthesized by us with phases of Y-faujasite and sodalite showed an efficiency of 93.4% with an adsorption capacity of the adsorbent of 1.69 mg/g. It outperforms all other analyzed materials in all respects.

As presented in Table 10, some molecules have a diameter and size different than the current one of the zeolites. Therefore, if the size is bigger than the pore of the adsorption material, then the material will not be adsorbed.

Table 10 – Critical molecule size and diameter [99]

Molecule	Diameter (nm)	Size (nm)
Propane	0.49	0.65
N-butane	0.49	0.78
N-pentane	0.49	0.90
N-hexane	0.49	1.03
N-heptane	0.49	1.15
Cyclopropane	0.49	-
Cyclohexane	0.61	-
Benzene	0.60	-
Toluene	0.67	-
Isobutane	0.56	-
Isopentane	0.56	-
Water	0.27	-

5.5 TECHNOLOGICAL PROPOSAL

Based on the results of the adsorption capacity and effectiveness obtained in the synthesized products and considering the Technological scheme of the water treatment plant in the heavy oil field development system for generating steam and supplying it to a steam injection well, under the Patent 2704664 RU [121], specifically withing the sorption unit presented, and considering the initial petroleum products present before the initial treatment in the unit equals to 60 mg/dm³ and after the first stage of the unit, achieving a concentration of 6 mg/ dm³, below their previous version (pre-Patent) whereas the concentration was 10

mg/dm³, following up to the activated coal use in the sorption unit, achieving a final concentration equals to 0,1 mg/dm³, as present in Figure 13.

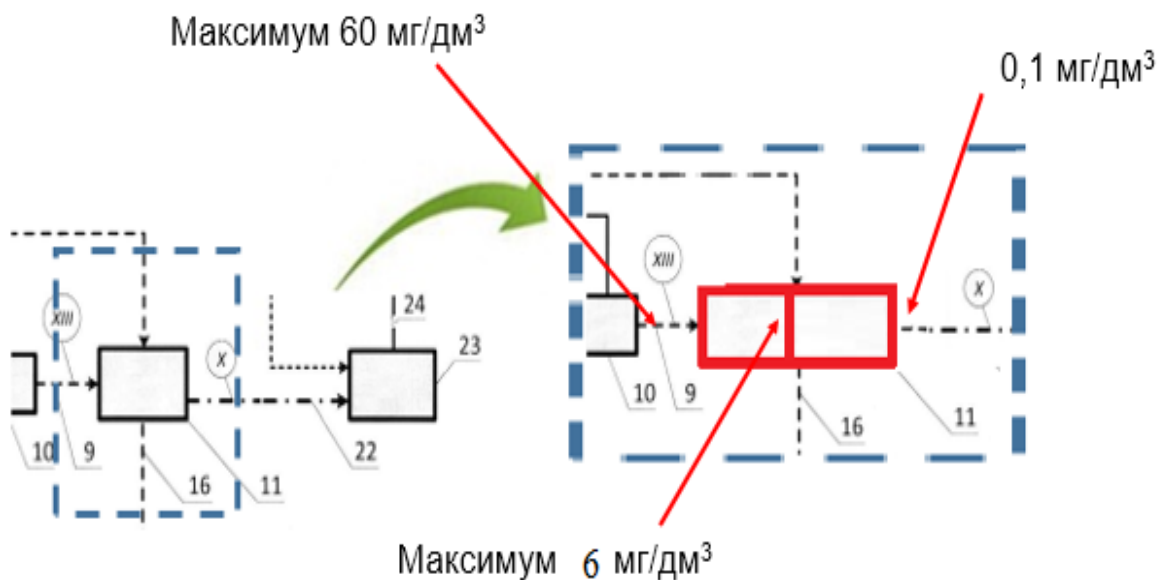


Figure 13 – Unit before the change

A technological proposal of adding the synthesized zeolites in the sorption unit after the first stage of treatment and before the use of activated coal, is presented.

With this proposal a reduction in the associated cost of activate coal is achieved, since the use of activated coal will remove petroleum products not anymore for 6 mg/dm³, but from 4 mg/dm³, as indicated in the results of the analysis. Therefore, as the following Figures suggest the change in the unit, a reduction of use of activated coal can be achieved, using a middle stage unit with the synthesized zeolites.

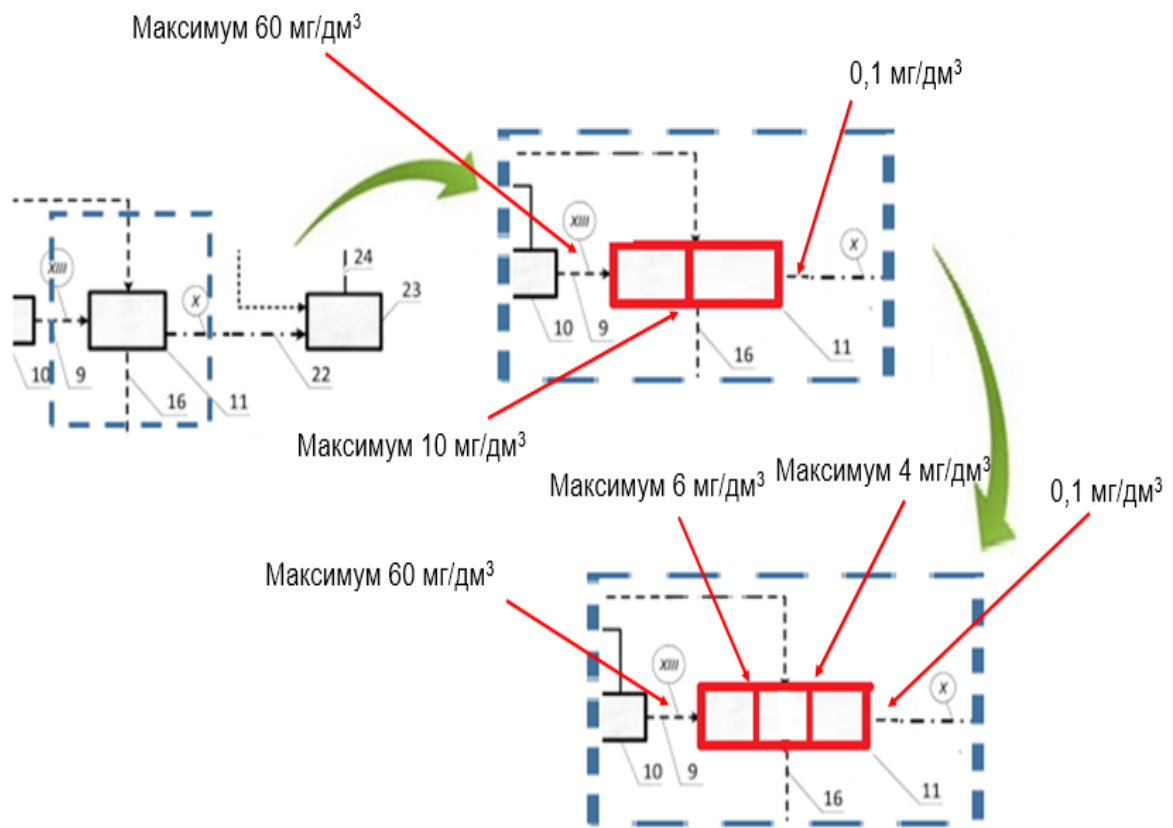


Figure 14 – Unit after the change

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ04	Патз Матеус Осмар

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение	Отделение нефтегазового дела
Уровень образования	Магистратура	Направление	21.04.01 Нефтегазовое дело

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования: материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Оценка стоимости материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих ресурсов при усовершенствовании действующей установки по очистке воды от нефтепродуктов
2. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	1. Налоговый кодекс Российской Федерации. ФЗ-213 от 24.07.2009 (в редакции от 26.03.2022 №67-ФЗ) 2. Постановление Правительства РФ от 01.01.2002 №1 (ред. от 27.12.2019) "О Классификации основных средств, включаемых в амортизационные группы"
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Обоснование экономической целесообразности использования цеолитов в системе промышленной подготовки воды
2. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Расчет затрат на модернизацию и расчет эксплуатационных расходов
3. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Оценка экономической эффективности использования цеолитов в системе промышленной подготовки воды с учетом модернизации

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	14.03.2022
-------------------------------------------------------------	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОНД	Шарф Ирина Валерьевна	д.э.н.		14.03.2022

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ04	Патз Матеус Осмар		14.03.2022

6 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ И РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ

Введение

В диссертационной работе решается задача использования цеолитов в установке очистки воды в системе обустройства месторождения тяжелой нефти для выработки пара и реализации технологии теплового воздействия. Предлагаемое технологическое решение исходит из того, что использование активированного угля влечет рост стоимости материальных затрат вследствие его высокой стоимости, для чего необходима предложенная в работе модернизация системы очистки воды. Использование цеолитов позволит сократить операционные затраты. В данном разделе обосновывается эффективность предлагаемой модернизации.

6.1 Расчет капитальных вложений

6.1.1 РАСЧЕТ СТОИМОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ

Расчет стоимости необходимого оборудования для модернизации технологии подготовки воды представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Оборудование для модернизации

Блок сорбционных фильтров	шт.	1	2853000
Герметичный насос ЦГ 25/20 К-3-3	шт.	6	927000
Буферная ёмкость 100 м ³	шт.	1	524300
Технологические трубопроводы с запорной и запорно-регулирующей арматурой	к-т.	1	743000
Электрооборудование и оборудование КИПиА	к-т.	1	687000
Итого			5734300

6.1.2 РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА НЕОБХОДИМОЙ ТЕХНИКИ

В процессе сооружения дополнительного блока сорбционных фильтров потребуются следующая техника: автомобильный кран, он необходим для монтажа металлоконструкций, технологических трубопроводов, фильтров, резервуаров и насосов, экскаватор, который нужен для подготовки площадки к монтажу установки. В качестве такого крана и экскаватора будут применяться автомобильный кран КС 55713 и экскаватор ДСТ-УРАЛ.

Таблица 12 – Техника для монтажа установки

Краткое описание действия	Используемое оборудование
Монтаж оборудования установки	Кран (Галичанин КС 55713)
Подготовка площадки на узле зачакки очищенных стоков	Экскаватор (ДСТ-УРАЛ)

6.1.3 РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ НА ПРОВЕДЕНИЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО МОДЕРНИЗАЦИИ УСТАНОВКИ

Время на проведение мероприятия включает в себя время на подготовку площадки к монтажу, непосредственный монтаж установки (металлоконструкции, аппараты и пр.), а также работы, выполняемые подрядными организациями.

Таблица 13 – Время на выполнение мероприятия

Операция	Общее время, ч
Подготовка площадки к монтажу установки	156,8
Монтаж установки	784
Работы, выполняемые подрядными организациями	313,6
Итого:	1254,4

Общее время работ будет равно 1254,4 ч.

6.1.4 РАСЧЕТ АМОРТИЗАЦИОННЫХ ОТЧИСЛЕНИЙ

Расчет амортизационных отчислений на технику, использованную при подготовке и непосредственному монтажу оборудования установки, представлен в таблице 14:

Таблица 14 – Расчет амортизационных отчислений на технику

Объект	Стоимость руб.	Норма амортизации %	Норма амортизации в год, руб.	Норма амортизации в час, руб.	Колво	Время работы, час.	Сумма амортизации, руб.
Автомобильный кран КС-55713	9000000	10	900000	102,74	1	784	80548,2
Экскаватор ДСТ-УРАЛ	7000000	10	700000	79,9	1	156,8	12528,3
Итого							93076,48 руб.

Из таблицы следует, что затраты на амортизацию при подготовке и монтажу установки составят 93076,48 руб.

6.1.5 РАСЧЕТ ЗАТРАТ НА ОПЛАТУ ТРУДА

К расходам на оплату труда относятся:

- суммы, начисленные по тарифным ставкам, должностным окладам, сдельным расценкам или в процентах от выручки от реализации продукции (работ, услуг) в соответствии с принятыми на предприятии (организации) формами и системами оплаты труда;
- надбавки по районным коэффициентам, за работу в районах крайнего Севера и др.

Таблица 15 – Расчет заработной платы

Профессия	Разряд	Количество	Тарифная ставка, руб./час	Время на проведение мероприятия, ч.	Тарифный фонд ЗП, руб.	Сев. и рай. коэф. 50%+70%	Заработная плата с учетом надбавок, руб.
Прораб	8	1	209	784	163856	194988,6	358844,6
Сварщик	5	2	121	784	189728	225776,3	415504,3
Монтажник	5	4	107	784	335552	399306,9	734858,9
Экскаваторщик	5	1	104	156,8	16307,2	19405,57	35712,77
Крановщик	5	1	117	784	91728	109156,3	200884,3
Итого		11			797171	948633,7	1745805

Из таблицы следует, что затраты на заработную плату при монтаже оборудования установки регенерации метанола составят 1745805 руб.

6.1.6 ОТЧИСЛЕНИЯ ВО ВНЕБЮДЖЕТНЫЕ ФОНДЫ

В таблице 16 представлен расчет страховых отчислений во внебюджетные фонды, такие как: Пенсионный фонд России (ПФР), Фонд социального страхования (ФСС), Федеральный фонд обязательного медицинского страхования (ФОМС). Страховые взносы от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний соответствуют классу I на основании ФЗ-№125.

Таблица 16 – Страховые тарифы на обязательное страхование в ПФР, ФСС и ФОМС класс I

Должность	Количество	Заработная плата за выполненный вид работ, руб.	Тип страховых отчислений и ставка по отчислениям			
			Страхование от несчастных случаев на производстве 0,2%	ПФР, 22%	ФСС, 2,9 %	ФОМС, 5,1%
Прораб	1	358844,6	717,6893	78945,82	10406,49	18301,08
Сварщик	2	415504,3	831,0086	91410,95	12049,63	21190,72
Монтажник	4	734858,9	1469,718	161669	21310,91	37477,8
Экскаваторщик	1	35712,77	71,42554	7856,809	1035,67	1821,351
Крановщик	1	200884,3	401,7686	44194,55	5825,645	10245,1
Итого			3491,61	384077,1	50628,34	89036,05
			527233,1			

Примечание: страховые тарифы начисляются на заработную плату сотрудников за выполненную работу согласно таблице 15.

6.1.7 РАСЧЕТ КОНТРАГЕНТНЫХ УСЛУГ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ МОДЕРНИЗАЦИИ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Работы по модернизации установки очистки воды будут выполнены подрядной организацией «СИБСТРОЙНЕФТЕГАЗ». Стоимость оборудования и расходных материалов включена. Затраты на контрагентные услуги, выполняемые подрядной организацией «СИБСТРОЙНЕФТЕГАЗ» составят 945.250 руб.

6.1.8 ФОРМИРОВАНИЕ БЮДЖЕТА ЗАТРАТ НА РЕАЛИЗАЦИЮ ПРОЕКТА

Общие затраты на реализацию модернизации установки очистки воды представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Затраты на проведение организационно-технического мероприятия

Состав затрат	Сумма затрат, руб.
Стоимость оборудования	5734300
Расчет амортизационных отчислений на технику	93076,48
Фонд оплаты труда	1745805
Отчисления во внебюджетные фонды	527233,1
Стоимость услуг контрагента для проведения основного ГРП	945250
Итого основные расходы	9045665
Накладные расходы (16% от суммы п.1-5)	1356850
Всего затраты на мероприятие	10402514

Таким образом, исходя из таблицы 17, для полного проведения работ по подготовке и монтажу дополнительного блока установки очистки воды необходимо заложить в план работ затраты на сумму 10402514 рублей.

4.2 Расчет эксплуатационных затрат

Далее рассчитаем стоимость эксплуатации установки по очистке воды. В состав сметных расценок на эксплуатацию машин $C_{\text{маш}}$ входят следующие статьи затрат (руб./маш.-час):

$$C_{\text{маш}} = A + P + Б + З + Э + С$$

где: А – амортизационные отчисления на полное восстановление, рублей/машино-час;

Р – затраты на выполнение всех видов ремонта, диагностирование и техническое обслуживание, рублей/машино-час;

Б – затраты на замену быстроизнашивающихся частей, рублей/машино-час;

З – оплата труда рабочих, рублей/машино-час;

Э – затраты на энергоносители, рублей/машино-час;

С – затраты на смазочные материалы, рублей/машино-час;

Проведенные расчеты составили 2267964,6 руб. / г.

6.2 Расчет оптимизации расходов при использовании цеолитов в системе подготовки воды

Технологическое предложение заключается в использовании цеолитов вместо активированного угля. Стоимость активированного угля на рынке составляет в среднем около 300 руб./кг согласно прейскуранту ООО «Теплохим Перспектива» [122].

Ежегодное потребление активированного угля для очистки воды составляет в зависимости от физико-химических свойств подтоварной воды примерно 10 кг на 1 тонну предварительно очищенной воды. Цеолитов необходимо примерно в 1,5 раза меньше. Кроме того, стоимость цеолитов кратно меньше и в среднем составляет около 224 руб./кг [123], а активированного угля 300 руб., т.е. экономия составит 76 руб./кг. Если в год на одной установке используется примерно 90 т активированного угля, то цеолита потребуется 60 т, следовательно снижение затрат от

работы установки за счёт экономии фильтрующего материала будет:

$$D = Q \cdot Ц = 60 \cdot 76000 = 4,56 \text{ млн руб./год}$$

где

D – экономия затрат от работы модернизированной установки по очистке воды, млн. руб.;

Q – количество цеолита, т/год;

$Ц$ – разница в стоимости активированного угля и цеолита, руб./т.

6.3 Оценка экономической эффективности

Расчет экономической эффективности будет зависеть от трех параметров: стоимости установки (C_0), стоимости ее обслуживания в год (C), в том числе расходы на зарплату работникам и стоимости монтажа установки. Экономия от использования цеолитов в первый год будет отрицательной с учетом капитальных вложений.

$$Э = D - (C_0 + C) = 4,56 - (10,403 + 2,268) = -8,111 \text{ млн. руб.}$$

Однако, учитывая срок эксплуатации установки в 10 лет, следует оценить экономическую эффективность с учетом дисконтирования (3):

$$\text{ЧДД} = -Inv + \sum_{t=1}^T \frac{(Ei - Ci)}{(1 + r)^t}$$

где ЧДД – чистый дисконтированный доход, млн. руб.;

T – число лет в периоде;

t – текущий год;
 Inv – инвестиции в проект;
 E_i – экономия в год i ;
 C_i – текущие расходы за год;
 r – коэффициент дисконтирования в m -ом году, %, принимается равной 15%.

Полученные расчеты показывают, что ЧДД за 10 лет составит 43,11 млн руб.

Срок окупаемости 4,5 года.

Заключение по разделу

Согласно проведенным расчетам, можно сделать следующие выводы.

1. Обоснована экономическая эффективность использования цеолитов в качестве абсорбентов для очистки нефтяного сырья на месторождении.

2. Чистый дисконтированный доход при применении цеолитов составляет 43,11 млн руб. за 10 лет при сроке окупаемости примерно 4,5 года.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа		ФИО	
2БМ04		Патз Матеус Осмар	
Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение	Отделение нефтегазового дела
Уровень образования	Магистратура	Направление	21.04.01 Нефтегазовое дело

Тема ВКР:

Синтез и применение цеолитов в процессах промышленной подготовки нефтяного сырья / Synthesis and application of zeolites in the processes of field preparation of petroleum feedstock	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> – Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации 	<p>Объект исследования: синтез цеолитов и оптимизация очистки воды в нефти, система УППДВ; Область применения: синтез адсорбента и операция по очистке воды в нефти; Рабочая зона: офис; Размеры помещения: 10 м x 8 м; Количество и наименование оборудования рабочей зоны: компьютер, принтер, экраны; Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне: Проект по оптимизации процессов синтеза адсорбентов и очистки воды в нефти, а также мониторинг процесса очистки УППДВ.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения/при эксплуатации:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ul style="list-style-type: none"> - ГОСТ Р ИСО 9355-1-2009 Эргономические требования к проектированию дисплеев и механизмов управления. Часть 1. Взаимодействие с человеком; - СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания»; - ГОСТ 12.2.049-80 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Оборудование производственное; - Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 21.12.2018).
<p>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Анализ выявленных вредных и опасных 	<p>Вредные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Недостаточное освещение на рабочем месте; • Повышенный уровень шума на рабочем месте;

<p>производственных факторов</p> <p>– Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора</p>	<ul style="list-style-type: none"> Низкая или высокая температура воздуха в рабочей зоне. <p>Опасные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> Электрический ток; Пожаровзрывоопасность. <p>Требуемые средства индивидуальной защиты:</p> <ul style="list-style-type: none"> Беруши; Жилет сигнальный; <p>Расчеты:</p> <ul style="list-style-type: none"> Уровень освещения.
<p>3. Экологическая безопасность <u>при разработке проектного решения:</u></p>	<p>Воздействие на селитебную зону: шумовое загрязнение от промышленного оборудования и машин, а также запахи, выделяемые в промышленности;</p> <p>Воздействие на литосферу: удаление промышленных отходов, бытовых и пищевых отходов;</p> <p>Воздействие на гидросферу: водопотребление, утилизация отходов и сточных вод;</p> <p>Воздействие на атмосферу: использование золы, химикатов или других опасных веществ, выделяющих газы в окружающую среду.</p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях <u>при разработке проектного решения</u></p>	<p>Возможные ЧС: пожары, отключение электроэнергии, оползни, смерчи, сильные заморозки</p> <p>Наиболее типичная ЧС: наводнения</p>
<p>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику 14.03.2022</p>	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД	Сечин Андрей Александрович	к.т.н.		14.03.2022

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ04	Патз Матеус Осмар		14.03.2022

7 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Введение

Под социальной ответственностью понимаются обязательства и соглашения, заключенные людьми и организациями на благо общества. Акцент всегда должен быть сделан на безопасность производства, снижение вредного воздействия на людей и окружающую среду.

Приоритетом отдела социальной ответственности является создание адекватных стандартов, гарантирующих и улучшающих условия труда, направленных на повышение производительности труда сотрудников, поддержание эффективности и сохранение окружающей среды.

Известно, что деятельность, направленная на нефтяную промышленность, не только в добыче, но и в любой другой деятельности, характеризуется наличием очень высокой опасности на ряде участков, где всегда существует возможность возникновения непредвиденных ситуаций, угрожающих здоровью работников и окружающей среде, окружающая среда.

Таким образом, необходимо провести детальный и тщательный анализ опасных и вредных факторов, воздействию которых подвергаются нефтяники через УППДВ, разработать формы защиты от этих факторов.

7.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Работа разрешена только с 18 лет, кроме того, необходимо медицинское заключение, подтверждающее отсутствие проблем со

здоровьем. После этого сотрудники проходят обучение методам безопасности и мерам предосторожности, а по окончании обучения необходимо пройти проверку знаний, подтверждающую владение стандартами безопасности компании. Только по истечении этого периода, который наступает в течение первых 14 дней с момента начала работы в компании, разрешается работа и деятельность на местах [124].

Вышеупомянутое обучение безопасным методам и приемам работы включает в себя:

- Вводный инструктаж: проводится для разъяснения работнику правил внутреннего рабочего времени, опасных и вредных производственных факторов, основных инструкций по охране труда, правил пожарной безопасности [125].

- первичный инструктаж: каждый сотрудник должен индивидуально ознакомиться со всеми аспектами оборудования: составными частями, конструктивными особенностями, возможными опасностями. Кроме того, важно знать процедуру, необходимую для подготовки рабочего места, и пройти обучение правильному использованию средств индивидуальной защиты и правилам оказания первой помощи [125].

- Проводится обучение на рабочем месте безопасным методам и приемам труда: после первичного инструктажа на рабочем месте не менее 20 часов по утвержденным программам. Производственное обучение проводится под руководством инженера по охране труда и промышленной безопасности.

- Стажировка: начинается на работе и должна быть с первых 2 до 14 дней работы после прохождения информативных инструкций [126].

- проверка знаний является завершающим этапом, и именно он определяет допуск к работе: экзамен оценивает комиссия в составе не менее трех человек с регистрацией в протоколе и личной карточке, требующая периодической переаттестации не реже одного раза в год [126].

Имеется приказ Минздравсоцразвития России от 9 декабря 2009 г. N 970н (ред. от 20 февраля 2014 г.), в котором говорится о средствах индивидуальной защиты, которые должен носить работник для защиты от вредных повреждений и опасных факторов, подчеркнув обязательное использование сигнального жилета в районах нефтедобычи [127].

Планировка участка добычи нефти должна предусматривать необходимое освещение, а также содержание в исправном состоянии аварийных систем и систем управления.

Что касается электрооборудования, то оно должно быть заземлено, для обеспечения безопасности людей и оборудования в случае повышения электрического напряжения в местах установки электрооборудования, где имеются взрывоопасные вещества, должна быть установлена взрывозащищенная система [127].

Для работы в офисе необходимо выполнение эргономических требований, которые необходимо учитывать для правильного расположения и планировки рабочей зоны [128].

Поддержание правильной осанки, грамотная организация рабочего места, помимо использования инструментов, отвечающих требованиям эргономики и инженерной психологии, повышают эффективность труда, так как совокупность всех этих факторов снижает трудовую утомляемость и предотвращает риск профессиональных заболеваний [129].

Например, при выполнении работы за столом основным требованием, которое необходимо соблюдать, является сохранение прямого рабочего положения. Стол может иметь различный дизайн, но он должен соответствовать современным требованиям эргономики. Рабочий стул должен обеспечивать рабочему физиологически удобную рабочую позу, соответствующую характеру и условиям труда [128,129].

7.2 Производственная безопасность

В этой главе сделан анализ вредных и опасных производственных факторов, которые могут возникнуть в процессе Добычи нефти. Ниже приведена таблица со списком вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при синтезе цеолитов и оптимизация очистки воды в нефти, система УППДВ.

Таблица 18 – Опасные и вредные факторы при добыче нефти и газа

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)		Нормативные документы
Вредные	Опасные	
1. Недостаточная освещенность рабочей зоны. 2. Повышенный уровень шума на рабочем месте; 3. Пониженная или повышенная температура воздуха рабочей зоны.	4. Электрический ток 5. Пожаровзрывоопасность.	Требования к безопасности связанные с повышенным уровнем шума устанавливаются в ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ Шум. Требования к температуре воздуха рабочей зоны устанавливаются в СанПиН 2.2.4.548–96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Требования к освещению устанавливаются СП 52.13330.2016 СНиП 23-05-95. Требования к электробезопасности устанавливаются в ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ.

7.2.1 НЕДОСТАТОЧНАЯ ОСВЕЩЕННОСТЬ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Освещение — это распределение световой энергии, целью которого является создание хороших условий для наблюдения за объектами.

Освещение рабочего места должно соответствовать требованиям, установленным в СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуальная редакция СНиП 23-05-95 [130].

Правильное освещение должно равномерно распределять яркость, быть постоянным и иметь спектр, близкий к естественному. При добыче нефти используются природные и искусственные ресурсы [130].

Производственные помещения должны иметь освещенность коридоров и лестничных клеток не менее 100 лк. Для рабочей зоны объекта нефтедобычи средний горизонтальный норматив освещенности составляет не менее 50 лк [130].

Необходимо соблюдать нормы освещения, установленные для производственных площадок, как показано в таблице 19.

Таблица 19 – Освещенность мест производства работ вне зданий

Разряд зрительной работы	Отношение минимального размера объекта различения к расстоянию от этого объекта до глаз работающего	Минимальная освещенность в горизонтальной плоскости, лк
IX	Менее 0,005	50
X	От 0,005 до 0,01	30
XI	Св. 0,01 " 0,02	20
XII	" 0,02 " 0,05	10
XIII	" 0,05 " 0,1	5
XIV	Св. 0,1	2
Примечание - При опасности травматизма для работ XI-XIV разрядов освещенность следует принимать по смежному, более высокому разряду.		

7.2.2 ПОВЫШЕННЫЙ УРОВЕНЬ ШУМА

Оборудование для добычи нефти обычно имеет большие размеры и работает под высоким давлением, создавая чрезмерный шум, который может повредить слух людей [131].

Шум на рабочем месте не должен превышать 85 дБА и соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.003-2014 «Шум. Общие требования безопасности».

Если источник шума невозможно устранить, следует надеть средства защиты органов слуха, например наушники с шумоподавлением, беруши, шлемы [131].

7.2.3 ПОВЫШЕННАЯ ИЛИ ПОНИЖЕННАЯ ТЕМПЕРАТУРА ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Температура воздуха в рабочей зоне напрямую влияет на тепловой комфорт и работоспособность человека. Например, летом из-за высоких температур, если человек длительное время работает на открытом воздухе и без надлежащей защиты, есть вероятность получить тепловой удар из-за длительного воздействия ультрафиолетового излучения солнца [132].

Длительное воздействие ультрафиолетового излучения может вызвать в наиболее тяжелых случаях потерю сознания и шок. Интенсивность ультрафиолетового излучения, допустимая для работающих в незащищенных местах, во избежание повреждения кожных покровов, составляет не более $0,2\text{ м}^2$, при максимальной продолжительности 50% рабочей смены и не должна превышать 10 Вт/м^2 . Как правило, шлемы средств индивидуальной защиты действуют как солнцезащитные козырьки [133].

С другой стороны, зимой температура опускается ниже нуля, что может привести к обмерзанию открытых частей тела без защиты, а также сильный холод может вызвать такие заболевания, как (пневмония, тонзиллит и др.) [132,133].

Для снижения частоты несчастных случаев, связанных с работой на открытом воздухе, а также в помещении без отопления в зимний период, определены диапазоны температур, при которых ремонтные и строительно-монтажные работы нельзя проводить на открытом воздухе [132,133].

Безветренно:

- 37 °С; при скорости ветра до 5 м/с
- 36 °С; при скорости ветра до 5 м/с.
- 33 °С; от 5 до 8 м/с.
- 31 °С; более 8 м/с.
- 29 °С, все остальное работает.

В зимнее время рабочие получают тепловые костюмы, что снижает количество случаев переохлаждения [132,133].

Каждый рабочий должен быть обеспечен средствами индивидуальной защиты от холода, в состав которых входят: теплая одежда, комбинезон, каска и средства защиты от холода, перчатки, обувь. Комбинезоны разработаны таким образом, чтобы выдерживать условия труда, которым подвергается рабочий [133].

7.2.4 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК

Поражение электрическим током возможно при прерывании электрического потока, циркулирующего в оборудовании, например, при прикосновении человека к детали, которая не покрыта и содержит электрический ток, это также связано с отсутствием заземления, защитное оборудование отсутствует или неисправно,

даже если периодическое техническое обслуживание не проводится для устранения потенциальных проблем [134].

В офисе отсутствует токопроводящая пыль и влага, но возможно одновременное прикосновение человека к металлическим конструкциям здания, соединенным с землей, технологическим приборам и механизмам с одной стороны и металлическим ящикам электрооборудования (открытым токопроводящие части) с другой. Кроме того, возможен контакт с любым из соединений экранов управления процессом очистки воды, например [134]:

1. Для работы с электроустановками выше 1000 В применяются:

а) Основные защитные средства:

– изолирующие штанги, изолирующие и электроизмерительные клещи, указатели напряжения, устройства и приспособления для ремонтных работ;

– изолирующие устройства и приспособления для работ на ВЛ с непосредственным прикосновением электромонтера к токоведущим частям (изолирующие лестницы, площадки, изолирующие тяги, канаты, корзины телескопических вышек, кабины для работы у провода и др.).

б) Дополнительные защитные средства:

- диэлектрические перчатки;
- диэлектрические боты;
- диэлектрические ковры;
- индивидуальные экранирующие комплекты;
- изолирующие подставки и накладки;
- плакаты и знаки безопасности.

2. Для работы с электроустановками ниже 1000 В применяются

а) Основные защитные средства:

б) Дополнительные защитные средства:

7.2.5 ПОЖАРО-ВЗРЫВООПАСНОСТЬ

Пожар: возник в результате крупномасштабного пожара, который возник случайно или спровоцирован. Пожар может быть вызван неправильным хранением легковоспламеняющихся материалов, пренебрежением мерами предосторожности, которые необходимо соблюдать при эксплуатации электрооборудования, или использованием неисправных устройств, таких как электрические шнуры [135].

Предупреждение об огне. Рабочие должны быть проинструктированы и готовы к быстрому реагированию в случае аварии, а также сформировать группу, специализирующуюся на мониторинге пожарной ситуации. Важно всегда учитывать ГОСТ 12.2.003-91 ССБТ «Оборудование технологическое. Общие требования безопасности» [135].

7.2.6 РАСЧЁТ ИСКУССТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ

Дано помещение с размерами: длина $A = 8$ м, ширина $B = 10$ м и высота помещения $H = 4$ м.

Что касается осветительного устройства, то двухламповый светильник типа ОД подходит для обычных помещений с хорошим отражением от потолка и стен, может использоваться в помещениях с умеренной влажностью и запыленностью.

Определение необходимого светового потока лампы Φ осуществляется путем расчета:

$$\Phi = \frac{E_H * S * K_3 * Z}{N * \eta}$$

Где,

E_H – нормируемая минимальная освещённость, Офисы общего назначения с использованием компьютеров, по СНиП 23-05-95 ($E_H = 300$ лк) или по международным нормам (МКО) ($E_H = 500$ лк);

S – площадь освещаемого помещения, 80 м^2 ;

K_3 – коэффициент запаса, принимая во внимание среду с небольшим количеством пыли, $K_3 = 1,5$;

Z – коэффициент неравномерности освещения, с учетом люминесцентных ламп, $Z=1,1$;

N – число ламп в помещении;

η – коэффициент использования светового потока.

Коэффициент использования светового потока показывает, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность. Он зависит от индекса помещения i , типа светильника, высоты светильников над рабочей поверхностью h и коэффициентов отражения стен ρ_C и потолка ρ_{Π} .

Коэффициентов отражения потолка, для побеленных потолков и стен, для побеленных стен с окнами без штор, $\rho_{\Pi} = 70\%$ и $\rho_C = 50\%$, соответственно.

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{S}{h(A+B)} = \frac{A * B}{h(A+B)}$$

Где,

h – высоты светильников над рабочей поверхностью, м;

A, B – длина и ширина, соответственно, м.

Размещение светильников в помещении определяется следующими параметрами, м, с учетом рисунка 14:

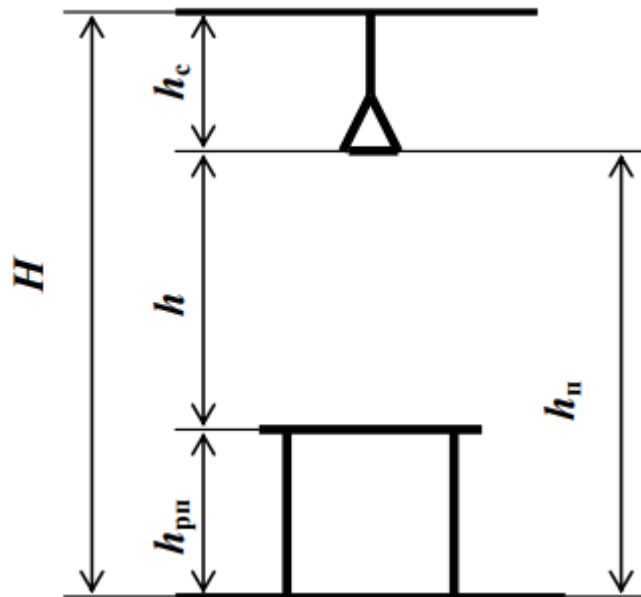


Рисунок 14 – Основные расчетные параметры

Где,

H – высота помещения;

h_c - расстояние светильников от потолка (выступ);

$h_n = H - h_c$ – высота светильника над полом, высота подвеса;
($h_{n_{\text{мин}}} = 3,5$, для двухламповых светильников ОД при одиночной установке или при сплошных рядах отдельные светильники);

h_{pn} – высота рабочей поверхности над полом, $h_{pn} = 0,8$ м;

$h = h_n - h_{pn}$ – расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью.

Следовательно,

$$h_n = H - h_c$$

$$3,5 = 4 - h_c$$

$$h_c = 0,5 \text{ м}$$

$$h = h_n - h_{pn}$$

$$h = 3,5 - 0,8 = 2,7 \text{ м}$$

Следовательно,

$$i = \frac{80}{2,7 (10 + 8)} = 1,65 \approx 1,75$$

Таким образом, $\eta = 58\%$.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина $\lambda = L/h$, уменьшение которой удорожает устройство и обслуживание освещения, а чрезмерное увеличение ведёт к резкой неравномерности освещённости. Для светильников типа OD, $\lambda = 1,39$.

Поэтому, расстояние между светильниками:

$$L = \lambda * h$$

$$L = 1,39 * 2,7 = 3,75 \text{ м}$$

Расстояние от крайнего ряда светильников до стены определяется:

$$\frac{L}{3} = \frac{3,75}{3} = 1,25 \text{ м}$$

При равномерном размещении люминесцентных ламп их обычно располагают рядами - параллельно рядам светильников. При

высоких уровнях нормируемого освещения люминесцентные светильники обычно располагаются непрерывными рядами, для чего светильники сочленяются друг с другом торцами.

Количество рядов светильников с люминесцентными лампами определяется:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{\left(B - \frac{2}{3} * L\right)}{L} + 1 = \frac{\left(8 - \frac{2}{3} * 3,75\right)}{3,75} + 1 = 2,47 \approx 3$$

Количество светильников с люминесцентными лампами в ряду определяется:

$$n_{\text{св}} = \frac{\left(A - \frac{2}{3}L\right)}{l + 0,5} = \frac{\left(10 - \frac{2}{3} * 3,75\right)}{1,23 + 0,5} = 4,34 \approx 4$$

Где, l – длина светильника, $l = 1,23$ м.

Светильники необходимо размещать в 3 ряда. В каждом ряду устанавливают 4 светильников типа ОД мощностью 65 Вт (с длиной $l = 1,23$ м), при этом разрывы между светильниками в ряду составят (25 – 50) см. Изображение в масштабе план помещения и размещения на нем светильников отображается на рисунке 2. Учитывая, что в каждом светильнике установлено две лампы, общее число ламп в помещении $N = 24$.

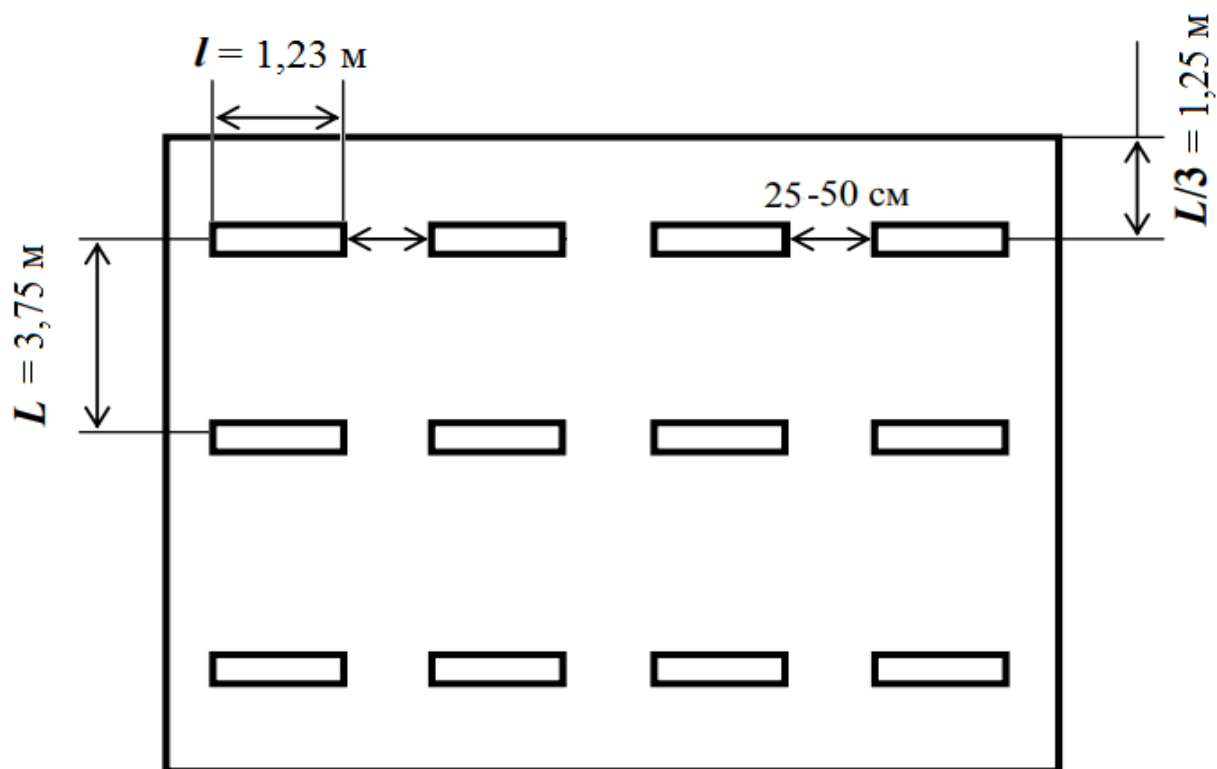


Рисунок 17 – Основные расчетные параметры

Определяем потребный световой поток ламп:

$$\Phi = \frac{E_H * S * K_3 * Z}{N * \eta}$$

$$\Phi = \frac{500 * 80 * 1,5 * 1,1}{24 * 0,58} = 4741,38 \approx 4742 \text{ лм}$$

Ближайшая стандартная лампа – ЛТБ 65 Вт с потоком 4600 лм. Проверка выполнения условия:

$$-10 \% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд}} - \Phi_{\text{л.расч}}}{\Phi_{\text{л.станд}}} \cdot 100 \% \leq +20 \%$$

Результат:

$$-10 \% \leq -3,07 \% \leq +20 \%$$

Определение электрическую мощность осветительной установки:

$$P = 24 * 65 = 1560 \text{ Вт}$$

7.3 Экологическая безопасность

7.3.1 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА СЕЛИТЕБНУЮ ЗОНУ

Зоны считаются жилыми при концентрации жилых, административных, учебных, культурно-бытовых зданий и т.п. [136]. Существование нефтяных компаний вблизи жилых районов может привести к негативному воздействию на людей не только за счет увеличения шума окружающей среды, но и за счет выделения запахов от химических процессов, связанных с промышленностью [136].

7.3.2 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ЛИТОСФЕРУ

Работа в офисе может привести к образованию большого количества отходов, таких как бытовые отходы (канцтовары, остатки пищи и отходы от искусственных источников света), эти отходы при неправильной утилизации могут оказать серьезное воздействие на литосферу, загрязняя её [137].

Загрязнение, возникающее непосредственно в результате нефтяных операций, также может нанести серьезный ущерб литосфере, если не соблюдать осторожность при хранении отходов, например, если масла, отработавшие свой срок службы, сбрасываются прямо в землю или если отходы технологических процессов утилизируются. без предварительной обработки на земле [137].

Загрязнение, которое он вызывает, может привести к прямой гибели растений и животных, населяющих этот район. Установка нефтяного оборудования оказывает большое влияние на природу, так как необходимо вырубить большую площадь, чтобы обеспечить пространство и доступ к объектам [137].

В долгосрочной перспективе должен быть план восстановления окружающей среды из-за всего ущерба, который был нанесен при эксплуатации нефтедобычи и необходимых сопутствующих процессов [137].

7.3.3 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ГИДРОСФЕРУ

В настоящее время 20% водных ресурсов загрязнены остатками производства углеводородов, а их производные имеют тенденцию к образованию углеводородов с высоким содержанием серы и азота, которые загрязняют воды [138].

Загрязнение поверхностных или подземных водоемов углеводородами или их производными может вызвать серьезные и даже необратимые проблемы, такие как гибель представителей флоры и фауны, обитающих на пораженных территориях [138].

Нефтяное загрязнение главным образом потому, что оно имеет меньшую плотность, чем вода, образует слой нефти над водой. По мере приближения процесса испарения легких углеводородов начинает образовываться водонефтяная эмульсия, вызывающая потерю кислорода в воде, влияющую на присутствующую морскую жизнь [138].

Анализ степени загрязнения воды проводят по биохимическому потреблению кислорода, куда вводят показатель, который по

санитарным нормам испытаний не должен превышать 3 мг/л по ГОСТ 17.1.3.08–82 [138].

Чтобы источники воды не содержали углеводородных продуктов, загрязняющие вещества не должны сбрасываться непосредственно в водоносные горизонты или системы сбора воды. Таким образом, в качестве предвзятости предлагаемого метода повторное использование пластовой воды является лучшим методом снижения уровня загрязнения [138].

7.3.4 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА АТМОСФЕРУ

Нефтяные объекты при нормальных условиях эксплуатации имеют различные источники выбросов, загрязняющих атмосферу. Эти примеси могут быть продуктами сгорания, химическими веществами, используемыми в различных производственных процессах и хвостами [139].

При добыче нефти и газа основными загрязнителями являются: факел, который сжигает избыток газа и выбрасывает углекислый газ в атмосферу, кроме того, клапаны, через которые протекают старые автомобили и двигатели, также являются крупным источником загрязнения атмосферы.

Всегда необходимо иметь план предотвращения загрязнения воздуха, который требует периодических проверок защиты и изоляции, проверок сварки, наличия аварийных резервуаров и чистой и эффективной системы сбора [139].

На современных объектах управление процессом играет очень важную роль, поскольку датчикам требуется меньше времени для обнаружения загрязняющих выбросов, что повышает эффективность процесса. Таким образом, необходимо иметь надлежащий контроль

и техническое обслуживание электронных датчиков, кабелей и систем активной сигнализации, чтобы можно было обнаружить и немедленно остановить любой тип загрязнения [139].

7.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

В промышленности, особенно в нефтедобыче, основной аварийной ситуацией является пожар, независимо от того, предназначена ли установка для водоподготовки или нефтедобычи [140].

Первопричиной пожаров является нарушение технического режима, будь то оборудования или защиты, зачастую исходя из разнообразия и сложности существующих технологических процессов. Основы противопожарной защиты определяются Федеральным законом от 22.01.2008 № 123-ФЗ. «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [141].

Однако техническую ответственность за соблюдение режима пожарной безопасности несет инженер по охране труда и промышленной безопасности, который должен подготовить инструкции по пожарной безопасности, обеспечить обучение и соблюдение правил работниками [141].

Пожарная техника делится на первичную, стационарную и передвижную (пожарные автомобили). При возникновении небольших пожаров, помимо оповещения техника, ответственного за промышленную безопасность, работник должен использовать первичные средства пожаротушения, находящиеся внутри очага возгорания [140,141].

Кроме того, на предприятии действует автоматическая система пожарной безопасности на основе различных типов датчиков (дыма,

тепла, пламени). В случае пожара система активируется, издавая световой и звуковой сигнал [140,141].

Выводы по разделу

Исходя из различных аспектов социальной ответственности, представляется, что при анализе правил, которые необходимо соблюдать, можно сделать вывод, что в целом деятельность, осуществляемая в нефтяной отрасли, всегда должна регулироваться. При работе в области производства, обработки, синтеза или контроля необходимо соблюдать все общие правила безопасности, а также особые правила безопасности, отнесенные к каждому виду деятельности. В бизнес-среде соблюдение правил в полном объеме сотрудниками, их безопасность, окружающая среда и качество услуг, предоставляемых компанией, являются определяющими факторами конкурентоспособности компании.

Таким образом, социальная ответственность всегда должна присутствовать при разработке проекта, в том числе во всех проводимых процедурах, поскольку не только увеличится прибыль компании, но и снизится коэффициент убыточности.

Доверие сотрудников и третьих лиц повышается за счет соблюдения стандартов социальной ответственности. Таким образом, можно стремиться к внедрению применения международных стандартов, придавая компании высокое доверие за ее ответственность и социальную приверженность.

CONCLUSIONS

Based on the results obtained throughout the present work, it can be concluded, that:

In the study, 7 variations of synthesis conditions were studied to obtain two different types of zeolites. These two different zeolite-containing materials from ash presented a crystallinity above 30%

The synthesized materials significantly increased the specific surface area from the base material agloporite. The agloporite material presented a specific surface area of 0.7 m²/g, while the sodalite phase material and the two-phase material (Y-Faujasite and Sodalite) were synthesized with 63.3 and 162.2 m²/g, respectively. Both synthesized materials presented values above the specific surface area of the natural zeolite, which possessed 44.6 m²/g.

The material containing two types of zeolites makes it possible to efficiently sorb dissolved hydrocarbons from the samples (model solution). Cleaning efficiency - from 51 to 72%, sorption cleaning capacity - from 0.16 to 1.14 mg/g; from samples of produced water. Cleaning efficiency - from 89 to 93%, sorption cleaning capacity - from 1.6 to 1.7 mg/g;

The economic efficiency of the use of zeolites as absorbents for the purification of petroleum feedstock in the field has been substantiated. The Net present value (NPV) from the use of zeolites was estimated to be 43.11 million rubles for 10 years, with a payback period of approximately 4.5 years.

Moreover, converting power plant coal ash and slag waste into zeolite-containing materials ensures qualified disposal of waste from coal combustion.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА

1. XXIII Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». г. Томск, ТПУ. Доклад: «Synthesis and application of zeolites in the processes of field preparation and processing of petroleum feedstock». 2022.

2. XXIII Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». г. Томск, ТПУ. Доклад: «Синтез цеолитов из аглопорита». 2022.

3. II Международная научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов». г. Томск, ТПУ. Доклад: «Synthesis and application of zeolites in the processes of field preparation and processing of petroleum feedstock». 2022.

4. I Международная конференция «1° Fronteiras da Nanociência e Nanotecnologia: Avanços realizados por jovens cientistas brasileiros». г. Рио-де-Жанейро, УФРЖ. Доклад: «Estudo inicial de síntese de zeólitas nanométricas a partir de cinzas de carvão». Том 1. Ст. 107. 2021.

5. I Международная научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов». г. Томск, ТПУ. Доклады: «СИНТЕЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ». Том 1. Ст. 363-364. 2021.

6. I Международная научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов». г. Томск, ТПУ. Доклады: «SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM RAW MATERIALS». Том 2. Ст. 417-419. 2021.

7. XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». г. Томск, ТПУ. Доклады: «СИНТЕЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ». Том 1. Ст. 101-102. 2021.

8. XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». г. Томск, ТПУ. Доклады: «SYNTHESIS OF ZEOLITES MATERIALS AND STUDY OF THEIR PROPERTIES». Том 2. Ст. 220-221. 2021.

9. XXV Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». г. Томск, ТПУ. Доклады: «СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФЛЮИД-КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ (FCC)». Том 2. Ст. 279-280. 2021.

10. XXV Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». г. Томск, ТПУ. Доклады: «SYNTHESIS OF ZEOLITE MATERIALS USING A TWO-STEPS METHOD AND STUDY OF ITS PROPERTIES FOR FURTHER USE IN FLUID CATALYTIC CRACKING (FCC)». Том 2. Ст. 541-542. 2021.

REFERENCES

1. CASH, Johnny. **Johnny Cash Quotes**. United States of America, [2016?]. Available in: <<https://www.brainyquote.com/quotes/quotes/j/johnnycash188012.html>>. Accessed: 31 May 2021.
2. OFFICE OF FOSSIL ENERGY (FE). **A Brief History of Coal Use**. Washington, 2013. Available in: <<http://www.fe.doe.gov/education/energylessons/coal/index.html>>. Access: 01 Jan. 2020.
3. U.S. Geological Survey (USGS). **The National Coal Resource Assessment Overview**: Chapter C An Introduction to Coal Quality. Reston, 2009. Available in: <<http://pubs.usgs.gov/pp/1625f/downloads/ChapterC.pdf>>. Accessed: 25 May 2022.
4. IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Synthesis and characterization of pure zeolite from charcoal fly ash**. 2013. 148 f. Dissertation (PhD in Sciences in the Area of Nuclear Technology - Materials) - Graduate Program in Sciences in the Area of Nuclear Technology - Materials, Institute of Energy and Nuclear Research, 2013. Available in: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Juliana%20de%20Carvalho%20Izidoro_D.pdf>. Accessed: 15 Nov. 2021.
5. PETKOWICZ, Ivan Diego. **Zeolites synthesized as alternative sources of silicon and aluminum. Application in photocatalysis**. 2009. 124 f. Dissertation (Master in Materials Science) - Graduate Program in Materials Sciences, Federal University of Rio Grande do Sul, 2009. Available from: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/16779>>. Accessed: 19 Nov. 2022.
6. FERNANDES, Alberto de. **Synthesis of zeolites and wolastonite from the ash of the rice husk**. 2006. 108 f. Dissertation (PhD in Sciences in the Area of Nuclear Technology - Materials) - Graduate Program in Sciences in the Area of Nuclear Technology - Materials, Institute of Energy and Nuclear Research, 2006. Available in: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Alberto%20de%20Andrade%20Fernandes_D.pdf>. Access: 16 Mar. 2021.

7. NATIONAL SUPPLY COMPANY (CONAB). **Monitoring of the Brazilian grain** crop - Harvest 2014/15. Brasilia, 2015. Available in: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_01_09_09_00_21_boletim_graos_janeiro_2015.pdf> . Accessed: 18 Jan. 2021.
8. Татнефть. **Подготовка попутно добываемой воды с целью выработки пара на месторождениях сверхвязкой нефти ПАО «Татнефть»**. Альметьевск: 2021.
9. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). **Annual Petroleum and Other liquids production**. Washington, 2022. Available in: <<https://tinyurl.com/h8v68beu>> . Accessed: 18 Jan. 2021.
10. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Coal Ash** (Coal Combustion Residuals, or CCR). Washington, [2015?]. Available in: <<https://www.epa.gov/coalash>>. Accessed: 23 May 2021.
11. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). **Electric Power Annual 2014**. Washington, 2016. Available in: <<https://www.eia.gov/electricity/annual/pdf/EPA.pdf>> . Access: 29 Mar. 2020.
12. BAERLOCHER, C.; MEIER, W. H.; OLSON, D.H. **Atlas of zeolite framework types**. Amsterdam: Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, v. 6, p. 405, 2007.
13. COAL INDUSTRY ADVISORY BOARD (CIAB). **Power generation from Coal**. Washington, 2010. Available from: <https://www.iea.org/ciab/papers/power_generation_from_coal.pdf> . Accessed: 07 Jan. 2021.
14. INDIANA CENTER FOR COAL TECHNOLOGY RESEARCH (CCTR). **Coal characteristics**. West Lafayette, 2008. Available in: <<https://www.purdue.edu/discoverypark/energy/assets/pdfs/cctr/outreach/Basics8-CoalCharacteristics-Oct08.pdf>>. Access: 26 Mar. 2020.
15. NEDRAV. **Уголь в России. 2017 год**. Хабаровск, 2017. Available in: <<https://nedradv.ru/nedradv/ru/resources?obj=ab05b068239ede80d3dd35cf406d13b0>>. Accessed: 19 Nov. 2021.

16. BORBA, Roberto Ferrari(**Brazilian Mineral Balance Sheet 2001: Coal Mineral**. Brasília: National Department of Mineral Production, 2001. Available from: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-carvao-mineral/@@download/file/BALANCO_MINERAL_006_2001.pdf>. Access: 27 Abri. 2021.
17. BIESEKI, Lindiane et al. **Zeolite A synthesis employing a brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation**. San Carlos,v.16, n.1, p.38-43, Feb. 2013. Available in: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S15161439201800100005&lng=en&nrm=iso>. Access: 07 Dec. 2020.
18. C., Adriano D. et al. **Utilization and Disposal of Fly Ash and Other Coal Residues in Terrestrial Ecosystems: A Review**. Madison: Journal of Environmental Quality, v.9, p. 333–344, 1979. Available from: <<https://dl.sciencesocieties.org/publications/jeq/pdfs/9/3/JEQ00900303333>>. Accessed: 13 Oct. 2021.
19. DA SILVA, Neli Iloni Warpechowski; CHIES, Fradique; ZWONOK, Oleg. **USES OF COAL ASH IN CIVIL CONSTRUCTION**. In: I NATIONAL MEETING ON BUILDINGS AND SUSTAINABLE COMMUNITIES, 1997, Cinnamon. Electronic anais... Cinnamon: National Association of Environmental Technology Built, 1997. Available in: <http://www.elecs2013.ufpr.br/wp-content/uploads/anais/1997/1997_artigo_47.pdf>. Access: 25 Jul. 2022.
20. NATARAJAN, E.; NORDIN, A.; RAO, A.N.. **Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors**. Atlanta, 1997. Available in: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953497100605>>. Accessed: 28 Oct. 2022.
21. LUDWIG, Raphael; ARAÚJO, Adamo de Souza; PUTTI, Fernando Ferraro(**THERMAL POWER PLANT FROM RICE HUSK**. In: ENVIRONMENTAL FORUM OF ALTA PAULISTA, v.8, n. 7, 2012, São Paulo. Electronic anais... São Paulo: Associação Amigos da Natureza da Alta Paulista (ANAP), 2012. Available from: <http://amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum_ambiental/article/view/331/334>. Accessed: 25 Feb. 2021.

22. BHARADWAJ, Anshu et al. **Pyrolysis of rice husk**. Pittsburgh, 2004. Available in: <<http://www.iisc.ernet.in/currsci/oct102004/981.pdf>>. Accessed: 27 Dec. 2020.
23. MAYER, Flavius Dias; HOFFMANN, Ronaldo; RUPPENTHAL, Janis E. Energy, Economic and Environmental Management of Rice Husk Waste in Small and Medium Rice Agroindustries. In: XIII SYMPOSIUM OF PRODUCTION ENGINEERING - SIMPEB, 2006, Bauru. Electronic anais... Bauru: Paulista State University (UNESP) "Júlio de Mesquita Filho", 2006. Available in: <http://www.apec.unesc.net/VII_EEC/sessoes_tematicas/%C3%81rea%209%20Econ%20Rural/ESTUDO%20DA%20UTILIZA%C3%87%C3%83O%20DA%20CASCA%20DE%20ARROZ.pdf>. Accessed: 13 Feb. 2025.
24. SINGH, Ravi Inder; MOHAPATRA, S.K.; GANGACHARYULU, D. **Fluidised bed combustion and gasification of rice husk and rice straw** – a state of art review. New York: Internation Journal of Renewable Energy Technology, v. 2, n.4 , p.345-372, 2011. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/264440432_Fluidised_bed_combustion_and_gasification_of_rice_husk_and_rice_straw_-_a_state_of_art_review>. Accessed: 26 Jan. 2022.
25. LUZZIETTI, Morgana et al. STUDY OF THE USE OF RICE HUSK IN BIOENERGY PRODUCTION IN THE MUNICIPALITY OF TURVO/SC. In: VII MEETING OF ECONOMY OF SANTA CATARINA - ECC, 2013, Blumenau. Electronic anais... Blumenau: Association of Researchers in Santa Catarina Economy (APEC), 2013. Available in: <http://www.apec.unesc.net/VII_EEC/sessoes_tematicas/%C3%81rea%209%20Econ%20Rural/ESTUDO%20DA%20UTILIZAC%C3%87%C3%83O%20DA%20CASCA%20DE%20ARROZ.pdf>. Accessed: 18 May 2022.
26. CENTRE FOR THE ECONOMICS OF ENERGY TRANSPORT. (ECEETA). **Combustion and gasification of Agricultural Biomass** – Technologies and Applications. Lisbon, 1995. Available from: <<http://www.marioloureiro.net/tecnica/energProdu/CombustionGasificaoAgriculturalCEEETA.pdf>> . Accessed: 25 Jan. 2021.
27. INSTITUTE OF ENERGY AND ENVIRONMENT UNIVERSITY OF SÃO PAULO (IEE USP). **Use technologies**. São Paulo, [2015?]. Available in: <<http://www.iee.usp.br/gbio/?q=livro/tecnologias-de-aproveitamento>> . Access: 25 Mar. 2022.

28. VIEIRA, Gláucia Eliza Gama et al. **Biomass: a view of pyrolysis processes.** New Hamburg: Liberato Magazine, v.15, n. 24, p. 105-212, 2014. Available in: <[http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2015.%20n.%2024%20\(2014\)/5%20-%20Biomass.pdf](http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2015.%20n.%2024%20(2014)/5%20-%20Biomass.pdf)>. Accessed: 12 May 2021.
29. LIN, Kuen Song et al. **A process development for gasification of rice husk.** Taiwan, 1996. Available in: <<http://myweb.ncku.edu.tw/~wanghp/A%20process%20development%20for%20gasification%20of%20rice%20husk.pdf>>. Accessed: 30 Jan. 2020.
30. HASAN, S.M. Zahid. **Technological Prospects of Electricity Self Sufficiency at Rice Mill Community through Rice Husk Gasification: A Case Study for Belcon Company Ltd.** Bangladesh, [2015?]. Available in: <<https://cleancookstoves.org/binary-data/RESOURCE/file/000/000/125-1.pdf>>. Access: 30 Oct. 2021.
31. ZHANG, Hongzi Zhang et al. **Consecutively Preparing D-Xylose, Organosolv Lignin, and Amorphous Ultrafine Silica from Rice Husk.** Bethesda: PMC, 2014. Available from: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4129135/?tool=pmcentrez>>. Accessed: 19 Aug. 2022.
32. CHANDRASEKHAR, S. et al. **Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview.** Washington: Journal of Materials Science, v. 38, p. 3159–3168, 2003. Available from: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1025157114800>>. Accessed: 27 Nov. 2021.
33. DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. **Rice husk ash as an alternate source for active silica production.** Washington: Materials Letters, v. 57, p. 818–821, 2002. Available from: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X02008790>>. Accessed: 19 Jan. 2022.
34. DEY, K.P.; GHOSH, S.; NASKAR, M. K. **Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source.** Italy: Ceramics International, v. 39, p. 2153–2157, 2013. Available in: <https://www.academia.edu/21574396/Organic_template-free_synthesis_of_ZSM-5_zeolite_particles_using_rice_husk_ash_as_silica_source>. Accessed: 19 Jan. 2021.

35. SARANGI, M.; NAYAK, P.; TIWARI, T.N.. **Effect of temperature on nano-crystalline silica and carbon composites obtained from rice-husk ash**. Washington: Composites: Part B, v. 42, p. 1994–1998, 2011. Available in: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836811002447>>. Accessed: 23 Jan. 2021.
36. JAMES, J.; RAO, M. S. **Reaction product of lime and silica from rice husk ash**. England: Cement and Concrete Research, v. 16, p. 67-73, 1986. Available in: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884686900694>>. Accessed: 25 Jan. 2020.
37. THIND, H.S. et al. **Land application of rice husk ash, berryash and coal fly ash: Effects on crop productivity and nutrient uptake in rice – wheat system on an alkaline loamy sand**. Amsterdam: Elsevier, 2012. Available in: <https://www.researchgate.net/profile/Bijay_Singh5/publication/257214119_Land_application_of_rice_husk_ash_bagasse_ash_and_coal_fly_ash_Effects_on_crop_productivity_and_nutrient_uptake_in_ricewheat_system_on_an_alkaline_loamy_sand/links/00463524c62baeea7800000.pdf>. Accessed: 29 Jan. 2021.
38. HABEEB, Abood Ghassan; MAHMUD, Hilmi Bin. **Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material**. Mat. Res., São Carlos , v. 13, n. 2, p. 185-190, June 2010. Available in: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392010000200011&lng=en&nrm=iso>. Accessed 13 Aug 2021.
39. LUDWIG, Giongo Douglas. **Concrete with addition of rice husk ash**. 2014. 59 f. Monograph (Bachelor's degree in Civil Engineering) - Civil Engineering Program, Integrated Unit Vale do Taquari de Ensino Superior (UNIVATES), 2014. Available from: <https://www.univates.br/editora-univates/media/publicacoes/24/pdf_24.pdf>. Accessed: 15 Jan. 2020.
40. BARBOSA, Michele Bentini. **Use of ash residues from rice husk and rubber tires in high performance concrete**. 2006. 161 f. Dissertation (Master in Civil Engineering) - Graduate Program in Civil Engineering, Paulista State University (UNESP), 2006. Available from: <http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/91484/barbosa_mb_me_ilha.pdf?sequence=1>. Accessed: 13 Jan. 2020.

41. BEZERRA, Izabelle M.T. et al. **Application of rice husk ash in laying mortars**. Campina Grande, Scielo, 2011. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662011000600015>. Accessed: 18 Jan. 2022.
42. RODRIGUES, Michelle S.; BERALDO, Antonio L . **Physical and mechanical characterization of mortars based on Portland cement and residual rice husk ash**. Campinas, Scielo, 2010. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162010000200001>. Accessed: 16 Jan. 2021.
43. POUHEY, Maria Tereza Fernandes. **Processing of residual rice husk ash with a view to the production of composite and/or pozolanic cement**. 2006. 345 f. Dissertation (Doctorate in Engineering) - Graduate Program in Civil Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, 2006. Available in: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/7733/000554896.pdf?sequen CE=1>>. Accessed: 13 Jan. 2022.
44. ZUCCO, L. Loris; BERALDO, Antonio L. **Effect of the addition of rice husk ash in cement-rice husk mixtures**. Rio de Janeiro, Scielo, 2008. Available from: <<http://www.scielo.br/pdf/eagri/v28n2/a02v28n2.pdf>>. Accessed: 17 Jan. 2022.
45. MOHAMED, R.M.; MKHALID, I.A.; BARAKAT, M.A. **Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization**. USA: Science Direct, 2012.. Available from: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535212003048>>. Accessed 27 Aug. 2022.
46. ENZWEILER, Heveline; COUTINHO, Elisa Barbosa-; SCHWAAB, Marcio. **Rice husk ash as an alternative source of silicon for the synthesis of beta zeolite**. Santa Maria: Electronic Journal in Management, Education and Environmental Technology (REGET), v.17, p.3284-3292. Available from: <<https://periodicos.ufsm.br/reget/article/download/10478/pdf>>. Access: 13 Sep. 2022.

47. MANIQUE, Márcia Cardoso. **Characterization and use of rice husk ash as adsorbent in the purification of biodiesel from frying oil.** 2011. 68 f. Master's Thesis in Materials Sciences) - Graduate Program in Materials Sciences, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), 2011. Available from: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/30830/000780706.pdf?sequence=1>>. Accessed: 19 Feb. 2021.
48. MARTINEZ, J. G.; PARIENTE, J.P.. **Zeolithic materiales: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones.** Spain: Publicaciones Universidad de Alicante, p.13, 2002.
49. VIEIRA, Luiz H.; RODRIGUES, Mariana V.; MARTINS, Leandro. **Conventional crystallization of zeolites and seed-induced.** São Paulo: Quím. Nov., v. 37, n. 9, p. 1515-1524, 2014. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000900016&lng=en&nrm=iso>. Accessed: 28 Nov. 2021.
50. MUÑOZ, Maria Teresa Sánchez. **Una aproximación vibracional al estudio in situ de los procesos de síntesis de tamices moleculares: obtención de sílice mesoporosa y de aluminosilicates mesoporosos de precursors de zeolites.** 2008. 196 f. Memoria (Doctorate in Quimicas Science), Institute of Catálisis y Petroleoquímica, 2008. Available in: <https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/2015/5257_sanchez_mu%3Foz_teresa.pdf?sequence=1>. Accessed: 25 Aug. 2021.
51. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). **Databases.** Washington, 2015. Available in: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Access: 18 Jun. 2021.
52. GIANETTO, P. G.; RENDÓN, A.M.; FUENTES, G. R.. **Zeolites: Features, Properties and Industrial Applications.** Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 2000.
53. 茨, P. et al. 含沸い性塑树脂渗い该含い塑树脂い 中い専い CN1100439 A. 22 Mar. 1995.
54. COTTON, F. Alberto; WILKINSON, Geoffrey; Gaus, L. Paul. **Basic Inorganic Chemistry.** 3 rd ed. New York: WILEY, 1995.

55. TERGOLINA, Heloiza Moura(**Synthesis of zeolites and extraction of amorphous silica from charcoal flyash**. 2013. 110 f. Thesis (Master in Engineering) - Graduate Program in Mining Engineering, Metallurgical and Materials, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), 2013. Available in: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/114464/000953313.pdf?sequence=1>>. Accessed: 30 Jan. 2021.
56. ZEN, Barbara Potrich. **Synthesis of zeolites from coal ash and application as adsorbents**. 2016. 111 f. Dissertation (Master in Engineering) - Graduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, 2016. Available from: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/142705/000994205.pdf?sequence=1>>. Accessed: 27 Oct. 2021.
57. FERRET, L.S. **Zeolites of coal ash: synthesis and use**. 2004. 154 f. Dissertation (PhD in Engineering - Extractive Metallurgy) - Graduate Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering, 2004. Available in: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6643/000444348.pdf?sequence=1>>. Accessed: 15 Nov. 2021.
58. Mr. ZEOCEM. **About zeolites**. Slovakia, 2015. Available in: <<http://www.zeocem.com/about-zeolite/>>. Access: 19 Sep. 2021.
59. Borges, Luciana Diniz(**Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Zeolites And Desaluminized: Investigation of Fluid-Solid Interactions**. 2011. 163 f. Thesis (Master in Chemistry) - Graduate Program in Chemistry, University of Brasília (UnB), 2011. Available from: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8647/1/2011_LucianaDinizBorges.pdf>. Accessed: 14 Jan. 2021.
60. FLORES, Camila Gomes. **Synthesis of potassium zeolites from charcoal ash and application in wheat cultivation**. 2016. 87 f. Dissertation (Master in Chemical Engineering) - Graduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). Available from: <<http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=001007462&loc=2017&l=0c1ebe439a8461ed>>. Accessed: 20 Jan. 2021.

61. LACERDA, Luciane Venturini. **Synthesis and characterization of sodalite zeolite obtained from charcoal fly ash used in the Candiota-RS thermoelectric plant.** 2015. 66 f. Dissertation (Master in Engineering) - Graduate Program in Mining Engineering, Metallurgical and Materials, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), 2015. Available from: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/135356/000989043.pdf?sequence=1>>. Accessed: 19 Jan. 2021.
62. PAPROCKI, Alexander. **Synthesis of zeolites from coal ash aiming at their use in the decontamination of acid mine drainage.** 2009. 159 f. Thesis (Master in Engineering and Materials Technology) - Graduate Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS), 2009. Available in: <<http://repositorio.pucrs.br/dspace/handle/10923/3359>>. Accessed: 27 Jan. 2021.
63. MÜLLER, Julia Marina. **Development of Zeolites by Desaluminization for Alconois Dehydration.** 2013. 107 f. Thesis (Master's degree in Chemistry) - Institute of Chemistry, University of Brasília (UnB), 2013. Available in: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/14039/3/2013_JuliaMarinaMuller_Parcial.pdf>. Accessed: 26 Feb. 2021.
64. SILVESTRE, Álvaro Henrique de Oliveira; VIEIRA, Eros Barreto; BARRETO, Letícia Silva(Importance of Zeolites in the oil industry and in fluidbed cracking (FCC). **Magazine of dissemination of the Petrobras University Project and IF Fluminense.** Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012. 3 rd ed. Available in: <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2396/1285>>. Accessed: 25 Feb. 2021.
65. SHAO, Wei et al. **Adsorption of CO₂ and N₂ on synthesized NaY zeolite at high temperatures.** USA: Springer, 2009. Available from: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10450-009-9200-y>>. Access: 18 Sep. 2021.
66. GAO, W.; BUTLER, D.; TOMASKO, D. L. **High-pressure adsorption of CO₂ on NaY zeolite and model prediction of adsorption isotherms.** USA, U.S. National Library of Medicine National Institutes of Health, 2004. Available from: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15312076>>. Access: 18 Sep. 2021.

67. FUNGARO, Denise Alves; IZIDORO, Juliana de Carvalho. Kinetic modeling of the removal of Cd^{+2} by zeolites of coal ash. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**. São Paulo, n. 16, p. 9-13, 2008. Available from: <http://www.abes-dn.org.br/publicacoes/rbciamb/PDFs/10-05_artigo_2_artigos99.pdf>. Accessed: 13 Oct. 2021.
68. FOLETTTO, E. L. et al. **Conversion of rice husk into zeolitic materials**. Santa Maria, Scielo, 2009. Available in: <http://www.scielo.org.ar/pdf/laar/v39n1/v39n1_A11.pdf>. Access: 22 Sep. 2021.
69. RUNGSUK, Doungmanee et al. **Zeolite Synthesis from Fly Ash from Coal-fired Power Plant by Fusion Method**. Thailand: The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment," p. 42, 2006. Available in: <<http://www.jgsee.kmutt.ac.th/see1/cd/file/E-042.pdf>>. Accessed: 26 Aug. 2021.
70. SIMÕES, A. N. et al. **Study of the influence of synthesis parameters in obtaining zeolites**. Rio Grande do Norte: Electronic Journal of Materials and Processes (REMAP), v. 6.1, p. 35 - 38, 2011. Available from: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/219/191>>. Access: 27 Sep. 2021.
71. АНШИЦ, Александр Георгиевич et al. **МИКРОСФЕРИЧЕСКИЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ, ИОНОВ ЦВЕТНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**. патент России РОССИЙСКАЯ 2002130140/12. 11 ноябрь 2002.
72. Teixeira, Matthew Duarte. **Evaluation of the degradation mechanisms of isostatic polypropylene film used in power capacitors**. 2016. 158 f. Dissertation (PhD in Sciences in engineering and materials sciences) - Graduate Program in Engineering, Federal University of Paraná, 2016. Available in: <<http://www.acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/44631/R%20-%20T%20-%20MATEUS%20DUARTE%20TEIXEIRA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Accessed: 08 Jan. 2021.

73. DE OLIVEIRA, Ana C. F. **Comparative study of two methods of crystallinity analysis, X-rays and DSC, using low density linear polyethylene (LDPE) injected, irradiated by gamma radiation.** Natal: 13th Brazilian Polymer Congress, 2015. Available from: <<http://repositorio.ipen.br:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/25186/21184.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Access: 10 Jan. 2021.
74. AHMAD, Khalil et al. **Melamine-Modified β -Zeolite with Enhanced CO₂ Capture Properties.** New Castle, Energy Technology, 2017. Available in: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ente.20180027/full>>. Accessed: 12 Jan. 2021.
75. CARDOSO, A.M. et al. **Synthesis of zeolites from coal ash aiming at cleaner and more economical production.** Gramado: III Brazilian Congress of Mineral Coal, 2011. Available in: <http://www.ufrgs.br/redecarvao/Sess%C3%B5es_B4_B5_B6/B6_ARTIGO_04.pdf>. Accessed: 17 Jan. 2022.
76. FERRET, Lizete Senandes et al. **Zeolitization of coal combustion ash: the issue of the economics of the process.** Gramado: III Brazilian Congress of Mineral Coal, 2011. Available in: <http://www.ufrgs.br/redecarvao/Sess%C3%B5es_B4_B5_B6/B6_ARTIGO_03.pdf>. Accessed: 14 Jan. 2022.
77. IYER, R.S.; SCOTT, J. A. **Power station fly ash – a review of value-added utilization of the construction industry.** Australia, Elsevier, 2000. Available in: <<http://documentslide.com/documents/power-station-fly-ash-a-review-of-value-added-utilization-outside-of-the-577a29c3967c5.html>>. Accessed: 24 Jan. 2022.
78. KALOGERAS, J.M.; VASSILIKOU-DOVA, A. **Molecular Mobility in Microporous Architectures: Conductivity and Dielectric Relaxation Phenomena in Natural and Synthetic Zeolites.** Athens: Cryst. Res. Technol., v.31, p.693-726, 1996. Available in: <https://www.researchgate.net/profile/loannis_M_Kalogeras/publication/230669726_Molecular_Mobility_in_Microporous_Architectures_Conductivity_and_Dielectric_Relaxation_Phenomena_in_Natural_and_Synthetic_Zeolites/links/0912f502c107dc2d24000000/Molecular-Mobility-in-Microporous-Architectures-Conductivity-and-Dielectric-Relaxation-Phenomena-in-Natural-and-Synthetic-Zeolites.pdf>. Accessed: 25 Jan. 2022.

79. COELHO, Carla Figueira; BARBOSA, Juliano Peres; DE SOUZA, Vincent Paulo. **Synthesis of zeolites from coal ash from southern Brazil for environmental application**. Rio de Janeiro, CETEM 2004. 11p. Available in: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/780/04Artigo%20JIC%202004%20Carla%20Figueira%20e%20vicente.pdf?sequence=1>>. Accessed: 24 Jan. 2022.

80. CARDOSO, Ariela Milbrath. **Integrated synthesis in mild conditions of zeolites 4A and NaP1, from coal ash, for use in detergent and decontation**. 2012. 107 f. Thesis (Master in Engineering and Materials Technology) - Graduate Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS), 2012. Available in: <<http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3209/1/440622.pdf>>. Accessed: 19 Jan. 2022.

81. HORN, Martha Beatrice. **Removal of metals from acid mine drainage by chemical precipitation and ion exchange with NaP1 zeolite**. 2015. 83 f. Dissertation (Master in Engineering) - Graduate Program in Mining Engineering, Metallurgical and Materials, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), 2015. Available from: <<http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=000974868&loc=2015&l=faf48a9bbc372a79>>. Accessed: 29 Jan. 2022.

82. JUNIOR, Edgar Winter. **Zeolite modified with β -cyclodextrin: synthesis, characterization and use as adsorbent, for the remediation of contaminants and endocrine disruptors**. 2015. 171 f. Dissertation (PhD in Engineering and Materials Sciences) - Graduate Program in Engineering and Materials Sciences, Federal University of Paraná (UFPR). Available in: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/76.pdf>>. Accessed: 21 Jan. 2022.

83. NASCIMENTO, C. R. et al. **Synthesis of zeolite A using diatomite as a source of silicon and aluminium**. São Paulo, Scielo, 2014. Available in: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000100009> . Access: 02 Feb. 2022.

84. MORAES, Cristiane Gomes. **Development of zeolite A process using the Amazon iankalin and application in Cu⁺² adsorption**. 2014. 175 f. Dissertation (PhD in Natural Resources Engineering) - Graduate Program in Natural Resources Engineering of the Amazon, 2014. Available from: <<http://proderna.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/teses/Cristiane.pdf>>. Accessed: 5 Feb. 2022.
85. IZIDORO, Juliana de C. et al. **Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites**. Amsterdam: Elsevier, v.92, p.38-44, 2012. Available in: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2012/18332.pdf>>. Accessed: 19 Feb. 2022.
86. FUNAKOSHI, Hajime; SHIRAKURA, Yoshinori. **Fine low silica faujasite type zeolite and process for its production**. China: US 6306363 B1. Oct. 23 2001.
87. HUI, Haitao et al. **Effects of Na and K ions on the crystallization of low-silica X zeolite and its catalytic performance for alkylation of toluene with methanol**. Mr. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 25, n. 1, p. 65 - 74, Jan. 2014. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532014000100008&lng=en&nrm=iso>. Accessed: 23 Feb. 2022.
88. RIOS REYES, Carlos Alberto; DENVER WILLIAMS, Craig. **Hydrothermal transformation of kaolinite in the system K₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O**. Dyna rev.fac.nac.minas, Medellín, v. 77, n. 163, p. 55-63, Sept. 2010. Available at:<http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0012-7353201000080006&lng=en&nrm=iso>. Accessed: 23 Feb. 2022.
89. GIAMPAOLO, C. et al. **Zeolite characterization of "Vico red tuff with black scoria" ignimbrite flow**: The extractive district of Civita Castellana. Il Nuovo Cimento, Viterbo, Italy, vol. 123 B., p. 1459-1476. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/252305498_Zeolite_characterization_of_%27Vico_red_tuff_with_black_scoria%27_ignimbrite_flow_The_extractive_district_of_Civita_Castellana_Viterbo_Italy>. Accessed: 23 Feb. 2022.

90. HILDEBRANDO, Edemarino Araujo et al . **Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum.** Mat. res. , San Carlos, v. 17, p. 174 - 179, Aug. 2014. Available at: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392014000700028 &lng=en&nrm=iso>. Accessed: 24 Feb. 2022.
91. MERCURY, J.M. Rivas et al. **Study of thermal behavior and physical-mechanical properties of red mud.** Matter (River J.) : Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 445 - 460, 2010. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-7076201000080007 &lng=en&nrm=iso>. Accessed: 24 Feb. 2022.
92. ALI, Ibraheem O. et al. **Controllable synthesis of NaP zeolite and its application in calcium adsorption.** China: Science China Materials, v. 58, p. 621 - 633, 2015. Available in: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s40843-015-0075-9>>. Accessed: 26 Feb. 2022.
93. GOMES, Gabriel M. F. et al . Fitting a bench scale to a bubbling pilot plant fluidized bed for biomass and coal/biomass cofiring. In: 22nd CONFERENCE ON FLUIDIZED BED CONVERSION, 2015, Finland. **Annals...** . Finland: FBC, 2015.
94. AL-ANBER, Mohammed; AL-ANBER, Zaid A. **Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron.** Amsterdam: Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, v. 6, p. 405, 2007.
95. QUANTACHROME INSTRUMENTS. **Measuring Particle Surface Area by Gas Sorption.** Florida, 2016. Available in: <http://www.quantachrome.com/technologies/surface_area.html>. Access: 19 Sep. 2016.
96. Angelo Fernando, Padilha. **Engineering Materials - Microstructure and Properties.** 2 ed. Curitiba: HEMUS, 2007.
97. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, James F. NIEMAN, Timothy A . **Principles of instrumental analysis.** 5. ed. Madrid: McGraw Hill, 2000.

98. SHACKELFORD, James F. **Materials Sciences**. 6 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
99. ГЛАЗКОВА, Е.А.; СТРЕЛЬНИКОВА, Е. Б.; ИВАНОВ, В.Г. **Применение природных цеолитов месторождение Хонгургу (Якутия) для очистки нефтесодержащих сточных вод**. Томск: Химия в интересах устойчиво развития, v.11, p.849-854, 2003.
100. ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОПОЛЬЗОВАНИЯ, «КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД» МЕТ. ДОПУЩЕВА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ, МОСКВА, 1998.
101. R. C. DE SOUZA, «METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS E SOLOS PERIFÉRICOS À REPRESA SÃO PEDRO-JUIZ DE FORA, MG» DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM QUÍMICA) – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS, UFJF 2008.
102. GARROT, B.; SIMONOT-GRANGE, M.-H.; CLAUSSE, B. Use of dealuminated faujasite Y and ZSM-5 zeolites for VOC's adsorption. Application of air cleaning. **Porous Materials in Environmentally Friendly Processes**, v. 125, p. 675–682, 1999.
103. ZAMAN, H. G.; BALOO, L.; PENDYALA, R., et al. Produced Water Treatment with Conventional Adsorbents and MOF as an Alternative: A Review. **Materials**, v. 14, 7607, 2021.
104. Neff, J.M. Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2002.
105. Hedar, Y. Pollution Impact and Alternative Treatment for Produced Water. In Proceedings of the 2nd International Conference on Energy, Environmental and Information System (ICENIS 2017), Semarang, Indonesia, 15–16 August 2018; Volume 31, p. 03004.

106. OLAJIRE, Abass A. Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry-mechanistic aspects and process chemistry perspectives. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, 100049, 1920.

107. GOMIDE, R. OPERAÇÕES UNITÁRIAS: OPERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA. 1ª ED. SÃO PAULO: DAG GRÁFICA E EDITORA LTDA., 1988 V. 4, P. 311 – 315.

108. DÍAZ, E. ET AL. ADSORPTION CHARACTERISATION OF DIFFERENT VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS OVER ALUMINA, ZEOLITES AND ACTIVATED CARBON USING INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY. **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A**, V. 1049, N. 1–2, P. 139–146, 2004.

109. BRUNCHI, C. C. et al. Adsorption of Volatile Organic Compounds. Experimental and Theoretical Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 51, p. 16697– 16708, 2012.

110. HIDELBRANDO, E. A.. **SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA UTILIZANDO REJEITO DE CAULIM DA AMAZÔNIA COMO FONTE DE SILÍCIO E ALUMÍNIO: APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**. São Paulo, 2012, 142 p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

111. NASCIMENTO, R. F. do et al. **ADSORÇÃO: ASPECTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS**. Fortaleza - Imprensa Universitária, 2014.

112. PINTO, M. L. et al. On the difficulties of predicting the adsorption of volatile organic compounds at low pressures in microporous solid: The Example of ethyl benzene. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 1, p. 250–257, 2006.

113. RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. United States of America: John Wiley & Sons, 1984.

114. SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

115. TAKEUCHI, Y. et al. Removal of single component chlorinated hydrocarbon vapor by activated carbon of very high surface area. **Separation and Purification Technology**, v. 15, n. 99, p. 79–90, 1999.
116. THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
117. FREIRE, R. S. et al. NEW TRENDS FOR THE TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE CONTAINING ORGANOCOLORADAS SPECIES. **New Chemistry**, v. 23, no. Four, p. 504–511, 2000.
118. GIAYA, A.; THOMPSON, R. W.; DENKEWICZ, R. Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, no. 1–3, p. 205–218, 2000.
119. GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.
120. Jaubert, J. No, No, No, No. et al. Determining volatile organic compounds' adsorption isotherms on dealuminated Y zeolite and correlation with different models. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, no. 6, p. 1553–1557, 2002.
121. ПАО ТатНИПНефть. Система обустройства месторождения тяжелой нефти и природного битума. RU 2704664 C1. 30 Out. 2019.
122. ТЕПЛОХИМ ПЕРСПЕКТИВА . **АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ**. Available from: < https://teplochim.ru/aktivirovannyj_ugol>. Accessed: 22 Jun. 2022.
123. ООО Компания «НОЯБРЬ»». **Прайс-лист на 21 июня 2022 г.** Available from: < <https://evht.ru/price-list/>>. Accessed: 21 Jun. 2022.
124. Е. Фельдштейна, Охрана труда в машиностроении, Москва, 1997, p. 384.

125. Е. Бухаленко, В. Вершковой у Ш. Джафаров, Нефтепромысловое оборудование. Справочник, Москва: Недра, 1990.

126. Рознаука, «Рознаука,» Poznauka.Org. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://poznauka.org/s31441t1.html>. [Дата обращения: 16 04 2022].

127. Министерство Здравоохранения И Социального Развития, Приказ Минздравсоцразвития России, Россия, 2014.

128. ГОСТ 12.2.033-78, Рабочее место при выполнении работ стоя. № 1100, Россия, 26 апреля 1978.

129. ГОСТ 12.2.032-78, Рабочее место при выполнении работ сидя. № 1102, Россия, 26 апреля 1978 .

130. СП 52.13330.2016, «Естественное и искусственное освещение,» Электронный фонд правовых и нормативно технических документов, 28 12 2021. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/456054197>. [Дата обращения: 15 04 2022].

131. ГОСТ 12.1.003-2014, «Система стандартов безопасности труда,» Электронный фонд правовых и нормативно технических документов, 01 09 2019. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200118606>. [Дата обращения: 15 04 2022].

132. СанПиН 2.2.4.548-96, «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений,» Электронный фонд правовых и нормативно технических документов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/901704046>. [Дата обращения: 16 04 2022].

133. ГОСТ 12.1.005-88, «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны,» Электронный фонд правовых и нормативно технических документов, 01 01 2008. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200003608>. [Дата обращения: 14 04 2022].

134. ГОСТ 12.1.019-2017, «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность,» Электронный фонд правовых и нормативно технических документов, 01 01 2021. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200161238>. [Дата обращения: 16 04 2022].

135. ГОСТ 12.2.003-91, «Общие требования безопасности,» Электронный фонд правовых и нормативно технических документов, 01 08 2001. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/901702428>. [Дата обращения: 16 04 2022].

136. МЧС России, «Термины МЧС России». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.mchs.gov.ru/ministerstvo/o-ministerstve/terminy-mchs-rossii/term/486>. [Дата обращения: 17 04 2022].

137. РД 39-133-94, «Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на нефть и газ на суше,» Роснефть, 04 01 1994. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://dokipedia.ru/document/5318305>. [Дата обращения: 17 04 2022].

138. ГОСТ 17.0.0.01-76, «Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов,» 01 01 1997. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200003894>. [Дата обращения: 17 04 2022].

139. ГОСТ Р 14.13-2007, «Оценка интегрального воздействия объектов хозяйственной деятельности на окружающую среду в процессе производственного экологического контроля,» 01 01 2009. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200068393>. [Дата обращения: 17 04 2022].

140. А. Хаустов у М. Редина, «Чрезвычайные ситуации и экологическая безопасность в нефтегазовом комплексе» Электронный фонд правовых и нормативно технических документов, 24 01 2014. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/499075302?section=status>. [Дата обращения: 18 04 2022].

141. Федеральный закон от 22.01.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.