



УДК 66.067.17-986

ПЕРЕРАБОТКА ПОДТОВАРНЫХ ВОД С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

PROCESsing OF EXTRACTED WATERS WITH PRODUCTION OF COMMERCIAL PRODUCTS

Шестерикова Раиса Егоровна

доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры технологии переработки
нефти и промышленной экологии,
Институт нефти и газа,
Северо-Кавказский федеральный университет
shesterikova_26@mail.ru

Дында Виталий Александрович

аспирант кафедры технологии переработки
нефти и промышленной экологии,
Институт нефти и газа,
Северо-Кавказский федеральный университет
dynda.vitalik@yandex.ru

Еремина Марина Сергеевна

магистрант кафедры технологии переработки
нефти и промышленной экологии,
Институт нефти и газа,
Северо-Кавказский федеральный университет
marinaeremina7@yandex.ru

Аннотация. В статье рассматривается актуальная проблема утилизации подтоварных вод в нефтегазодобывающей отрасли. Авторами предложен способ очистки попутных вод обратнoосматическим методом с получением компонентов товарных продуктов. Приведены результаты экспериментальных исследований концентрирования компонентов подтоварной воды.

Ключевые слова: утилизация подтоварных вод, жидкости для глушения скважин, обратный осмос.

Shesterikova Raisa Egorovna

Doctor of Engineering, Associate Professor,
Professor of department of technology of
oil refining and industrial ecology,
Institute of oil and gas,
North Caucasian federal university
shesterikova_26@mail.ru

Dynda Vitaliy Aleksandrovich

Postgraduate Student of department of
technology of oil refining and
industrial ecology,
Institute of oil and gas,
North Caucasian federal university
dynda.vitalik@yandex.ru

Eremina Marina Sergeevna

Undergraduate of department of
technology of oil refining and
industrial ecology,
Institute of oil and gas,
North Caucasian federal university
marinaeremina7@yandex.ru

Annotation. The article deals with the actual problem of extracted water utilization in the oil and gas industry. The authors propose a method for cleaning associated waters by reverse osmosis to obtain components of commercial products. The article presents the results of experimental studies of concentration of components in extracted waters.

Keywords: extracted water utilization, liquids for well killing, reverse-osmosis.

На данном этапе развития науки широко распространенной технологией утилизации попутных вод в нефтегазодобывающей отрасли является обратная закачка в поглощающие пласты.

Такая технология утилизации подтоварной воды не может считаться эффективной, поскольку попутные воды нефтяных и газовых месторождений представляют собой гидроминеральное сырье [1]. В состав попутно добываемых вод входят ценные минеральные компоненты: йод, бром, литий, бор. Объемы добываемых подтоварных вод позволяют рассматривать их в качестве сырьевой базы для переработки с получением различных товарных продуктов.

На возможность использования подтоварных вод для переработки большое значение оказывает их компонентный состав. В таблице 1 приводятся составы подтоварных вод некоторых месторождений.

Таблица 1 – Составы подтоварных вод газоконденсатных месторождений

Компонентный состав воды, мг/л	Месторождение		
	Гривенское	Прибрежное	Бейсугское
K ⁺ + Na ⁺	12145	3815	5783
Ca ²⁺	2455	26	84
Mg ²⁺	882	17	44
Cl ⁻	25708	4092	8650
SO ₄ ²⁻	36	22	11
HCO ₃	342	3215	915
J ⁻	43	32	37,8
Br ⁻	111	53	78,4
Сумма ионов	41875	11272	15593,2



Данные таблицы 1 показывают, что подтоварные воды указанных месторождений содержат промышленные концентрации йода и брома, высокие концентрации хлоридов. Минимальная концентрация йода в воде, которая используется для промышленного извлечения, составляет 0,017 кг/м³, брома – 0,17 кг/м³ [2]. Подтоварные воды такого состава могут служить сырьем для получения товарных продуктов на их основе: технологических жидкостей, буровых растворов, йода, брома и их соединений [3].

Высокие концентрации хлоридов позволяют рассмотреть вопрос об использовании подтоварной воды после концентрирования для приготовления жидкостей с плотностью до 1,3 г/см³ для глушения скважин и регенерации катионитовых фильтров в системах подготовки питательной воды котельных установок вместо поваренной соли [4].

Очевидно, что практически реализуемым в близкой перспективе решением по утилизации подтоварной воды является ее использование в качестве сырьевой базы для приготовления, например, жидкости глушения. Для этого необходимо обеспечить концентрирование попутных вод с целью достижения необходимой плотности.

Анализ потенциально возможных к использованию технологий для повышения плотности пластовой воды показал, что наиболее эффективным является мембранный метод, в частности, метод обратного осмоса. Процесс концентрирования происходит без фазовых превращений, чем обеспечивается низкая энергоемкость и высокая экономическая эффективность. Обратный осмос – это непрерывный процесс молекулярного разделения растворов путем их фильтрации под давлением через полупроницаемые мембраны, задерживающие полностью или частично молекулы или ионы растворенного вещества.

Эффективность процесса обратного осмоса определяется свойствами мембран, давлением перед ними, их стоимостью и механической прочностью. Максимальная плотность получаемых концентрированных растворов зависит от свойств исходного раствора и технологических характеристик мембран. Главными преимуществами обратного осмоса являются экономичность и экологическая чистота.

Обратноосмотические мембраны чувствительны к загрязнителям – солям жесткости, нефтепродуктам, взвесям. В этой связи требуется подготовка воды перед ее подачей на установку концентрирования, что позволяет продлить срок службы мембран и снизить затраты. Предельное давление современных мембран составляет от 65 до 70 МПа, этот параметр связан с минерализацией воды. Увеличение соледержания сопровождается увеличением давления, которое необходимо для «продавливания» раствора через мембрану.

Принципиальная схема концентрирования подтоварной воды методом обратного осмоса приводится на рисунке 1.

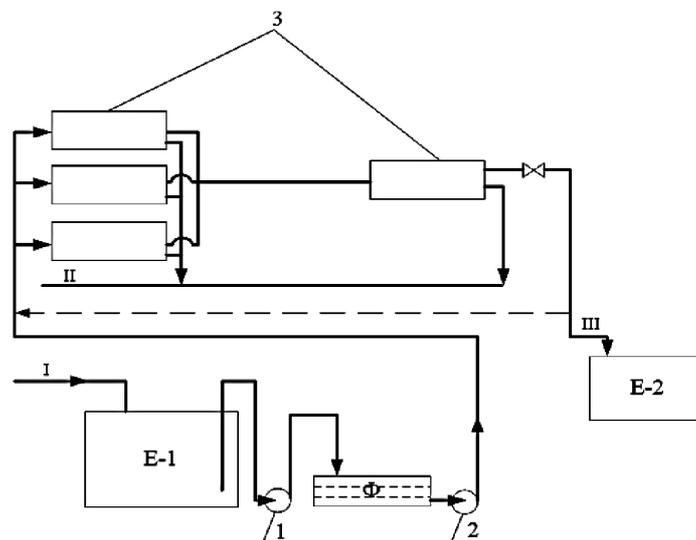


Рисунок 1 – Схема концентрирования подтоварной воды: 1 – насос низкого давления; 2 – насос высокого давления; 3 – мембранный блок; I – подтоварная вода; II – фильтрат; III – концентрат

Процесс осуществляется следующим способом. Подтоварная вода I, очищенная от механических примесей и нефтепродуктов, из емкости E-1 забирается насосом низкого давления 1 и подается на фильтры тонкой очистки Ф.

Подготовленная вода с фильтров Ф забирается насосом высокого давления 2 и подается на мембранный блок 3. В результате обработки подтоварной воды на установке обратного осмоса получают два продукта: концентрат III и фильтрат (опресненную воду) II.



Фильтрат II выводится с установки и может использоваться для технических нужд или утилизируется путем сброса в открытые водоемы, а концентрат III возвращается на вход мембранного блока, смешивается с потоком исходной (подтоварной) воды и поступает на мембранный блок, при этом концентрации минеральных компонентов в воде повышаются. Далее цикл повторяется до получения концентрата заданной плотности.

Экспериментальные исследования утилизации подтоварной воды проводились на опытной установке ОУ-0.1М, производительность которой 100 л/ч. Для исследований использовалась подтоварная вода Прибрежной группы месторождений. Порядок проведения исследований: 1 этап – подготовка подтоварной воды; 2 этап – концентрирование подтоварной воды.

Подготовка подтоварной воды заключалась в очистке воды от механических, органических, коллоидных и мелкодисперсных взвешенных примесей методом коагуляции. В качестве коагулянта использовался раствор хлорида железа, а в качестве флокулянта – раствор КОН [5]. Обработка промышленных вод растворами хлорного железа широко используется для их очистки от различных примесей. Очистка основана на адсорбции примесей на поверхности частиц гидроксида железа, который образуется при $pH > 2$.

На рисунке 2 приводится принципиальная схема очистки воды коагуляцией.

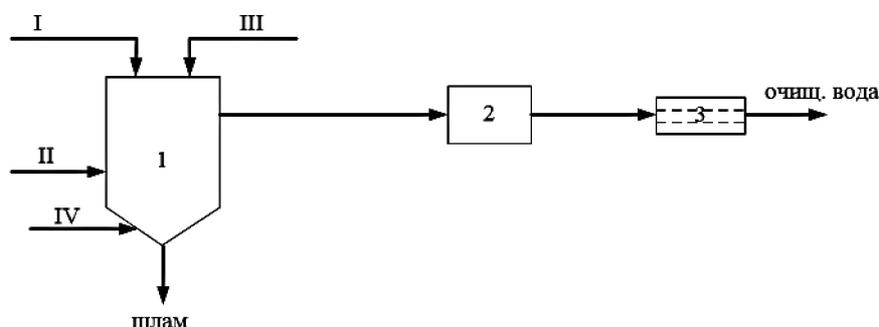


Рисунок 2 – Принципиальная схема очистки воды коагуляцией: I – подтоварная вода; II – коагулянт; III – флокулянт; IV – регулятор pH; 1 – осветлитель; 2 – емкость очищенной воды; 3 – фильтр

Для разложения карбонатов и бикарбонатов, присутствующих в воде, с целью исключения образования малорастворимого в воде карбоната железа (pH начала осаждения карбоната 6,2), исследуемые пробы воды вначале подкислялись соляной кислотой до $pH = 1,5$. После удаления из воды карбонатов и бикарбонатов к пробам воды добавлялся раствор флокулянта для создания $pH = 6,5$. Перемешивание реагентов осуществлялось барботированием воздуха. В результате образуется хлопьевидный осадок, обладающий большой поверхностью, на которой адсорбируются примеси, присутствующие в воде. Осадок с примесями в виде шлама выводятся из осветлителя. Шлам направляется на регенерацию коагулянта, а очищенная вода собирается в емкости 2 и подается на установку обратного осмоса (УОО), на которой происходит процесс концентрирования компонентов воды.

Результаты экспериментальных исследований концентрирования компонентов подтоварной воды приводятся в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты концентрирования подтоварной воды Прибрежного месторождения

Время, мин	Давление до мембран, кгс/см ²	Исходная			Фильтрат			Концентрат		
		СГ, г/л	Г, мг/л	pH	СГ, г/л	Г, мг/л	pH	СГ, г/л	Г, мг/л	pH
10	10,5	5,495	28,55	9,2	0,0709	1,057	8,8	5,318	30,67	9,3
20	10,6	5,674			0,071			6,027		
30	11,1	6,558	32,9		0,0709	2,115		6,558	33,84	
40	11,8	6,915			0,0709			6,737		
50	12,3	7,269	38,07		0,08	2,115		7,447	42,3	
60	13	7,979	42,3		0,08	2,115		8,51	51,82	
70	14	8,510			0,081			8,865		
80	15,5	9,929	53,22		0,081	4,23		9,752	57,11	
90	17,3	10,990	54,99		0,0709	4,23		10,99	57,11	

Примечание – Расход фильтрата 30 л/ч.

После того, как концентрация хлорид-иона в фильтрате снизилась до 0,0709 г/л работа установки ОУ – 0,1 была прекращена.



Из данных таблицы 2 следует, что фильтрат представляет собой опресненную воду по качественному показателю на хлор-ион лучше, чем питьевая вода по ГОСТ 2874-73 ($C_{Cl^-} = 350$ мг/л).

В результате опреснения воды в концентрате повысилось содержание йодид-иона.

Проведенные исследования на установке обратного осмоса позволили установить, что селективность мембран по хлор-иону составляет 99,4 %, по йодид-иону 92,4 %, а количества опресненной воды и концентрата составили 45 % и 55 % соответственно.

Таким образом, обработка подтоварной воды с использованием технологии обратного осмоса позволяет получить очищенную воду, в которой содержание хлор-иона не превышает 70 мг/л и высокоминерализованную воду (концентрат), в которой общее солесодержание увеличивается в 3 раза, что позволяет обеспечить необходимую плотность и использовать концентрат в качестве технологической жидкости при проведении капитальных ремонтов на скважинах.

Литература:

1. Перспективы добычи йода и брома из гидроминерального сырья в Ставропольском крае / В.И. Резу-ненко [и др.] // Газовая промышленность. – 2003. – № 5.
2. Ксензенко В.И. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М. : Химия, 1995. – 432 с.
3. Зыкин Н.Н. Попутные воды нефтегазоконденсатных месторождений как нетрадиционное сырье для газохимического производства // Приложение к журналу Газовая промышленность. – С. 38–42.
4. Субботина Н.П. Водный режим и химический контроль на тепловых электростанциях. – М. : Энергия, 1974. – 326 с.
5. Технология подготовки подтоварной воды для подземного захоронения / Р.Е. Шестерикова [и др.] // Сб.научн. трудов СевКавНИПИгаз. – Ставрополь : СевКавНИПИгаз, 2005. – Вып. 43.

References:

1. Prospects for the extraction of iodine and bromine from hydromineral raw materials in the Stavropol territory / V. I. Rezenenko [et al.] // Gas industry. – 2003. – № 5.
2. Ksenzenko V.I., Chemistry and technology of bromine, iodine and their compounds. – M. : Chemistry, 1995. – 432 p.
3. Zykin N.N. Associated waters of oil and gas condensate fields as non-traditional raw materials for gas chemical production // Appendix to the journal Gas industry. – P. 38–42.
4. Subbotina N.P. Water regime and chemical control at thermal power plants. – M. : Energiya, 1974. – 326 p.
5. Technology of extracted water's preparation for underground disposal / R.E. Shesterikova [et al.] // Collection of proceedings SevKavNIPigaz. – Stavropol : SevKavNIPigaz, 2005. – Vol. 43.