

5. Харченко В. М. Структуры центрального типа, их связь с месторождениями полезных ископаемых (на примере объектов Предкавказья и сопредельных территорий): монография. Ставрополь: Изд-во СевКавГТУ, 2012. 103 с.
6. Харченко В. М. Структуры растяжения, механизм образования, основные признаки выделения, нефтегазоносность // Материалы VII Межд. Конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа». Москва: ГЕОС, 2004.
7. Харченко В. М., Стасенко П. А. Вопросы зоны сочленения Кряжа Карпинского и Прикаспийской впадины (статья) / Бюллетень МОИП. Издательство Московского государственного университета (Москва), 2007. № 3. С. 28–32.

УДК 665.632.074.371

**Шестерикова Раиса Егоровна, Шестерикова Елена Александровна,
Шихалиева Ирада Ильгам кызы, Шихалиева Ирина Станиславовна**

УТИЛИЗАЦИЯ ПОДТОВАРНЫХ ВОД НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

Йод и продукты его переработки находят широкое применение в народном хозяйстве. Сырьевой базой для получения йода могут стать подтоварные воды нефтегазового комплекса. Привлекательность утилизации подтоварных вод с получением йода в том, что исключается основная статья затрат в структуре себестоимости йода – затраты на бурение водяных скважин.

Ключевые слова: подтоварная вода, утилизация, коагулянт.

**Shesterikova Raisa E., Shesterikova Elena A., Shikhalieva Irada I.,
Shikhalieva Irina S.**

FORMATION WATER UTILIZATION IN OIL AND GAS FACILITIES

Iodine and its processing products are widely employed in human life. Formation water at an oil and gas facility could serve a raw stuff source for iodine. The advantage in this case is that there is no expenditure required that includes iodine production cost – water well drilling cost.

Keywords: formation water; utilization; coagulant.

Для создания высокорентабельных производств добычи и переработки газа большое значение приобретают процессы утилизации вторичных источников сырья и энергии, в частности процессы комплексной переработки пластовых вод газовых месторождений.

Утилизация подтоварных (сточных) вод в нефтегазовом комплексе (НГК) отличается своей спецификой, которая проявляется в следующем:

- подтоварные воды НГК являются частью продукции газовых или нефтяных скважин, добытые вместе с пластовым флюидом и поэтому подлежащую возврату в недра;
- при отборе углеводородов в недрах образуются области с пониженным пластовым давлением, восстановить нарушенное природное гидродинамическое равновесие можно путем закачки подтоварных вод;
- объекты НГК располагают всей необходимой инфраструктурой и геолого-промысловой информацией для захоронения подтоварных вод в глубоко залегающие поглощающие пласты.

По мере увеличения добычи газа и времени разработки месторождения объем подтоварной воды увеличивается, что вызывает определенные трудности при эксплуатации газоконденсатных установок и налагает дополнительные требования по защите окружающей среды. Например, объем подтоварной воды на Оренбургском ГКМ превышает 2,5 млрд. м³/год, на Вуктыльском ГКМ – 182,5 тыс. м³/год.

При решении задачи охраны гидросферы стратегическим ориентиром деятельности дочерних обществ ОАО «Газпром» является создание новых энергосберегающих и экологически чистых технологий.

В настоящее время нашли применение несколько способов утилизации сточных вод: биологическая очистка, отстой в прудах-накопителях, физико-химическая очистка, термическая и подземное захоронение в глубокие поглощающие горизонты (ПЗС).

В нефтегазовой отрасли в настоящее время подземное захоронение сточных вод – как способ защиты окружающей среды – основной метод утилизации подтоварных вод. Этот метод широко используется и за рубежом. В США в 1997 году имелось 705 полигонов для подземного захоронения сточных вод [1].

Подземное захоронение широко распространено в Германии, Великобритании, Франции, Канаде, Японии. Метод ПЗС обладает высокой степенью надежности на длительный период, большой емкостью, значительно большей, чем объем искусственно сооружаемых емкостей.

Подтоварная вода, предназначенная для закачки в поглощающие горизонты, должна удовлетворять следующим требованиям [2]:

- мехпримеси не должны быть крупнее 5 мкм, их количество до 90 %;
- содержание взвешенных частиц – 15 мг/л;
- содержание нефтепродуктов – до 15 мг/л;
- содержание двухвалентного железа – не более 3 мг/л;
- интервал pH = 6,5–8,5;
- коррозионная активность – не более 0,1 мм/год;
- содержание микроорганизмов – не более 10000 бакт./1мл воды;
- закачиваемая подтоварная вода должна быть совместима с пластовой водой и с пластом-коллектором.

Однако метод обратной закачки имеет два существенных недостатка. Во-первых, при низком качестве подготовки подтоварной воды наблюдается кольматация призабойной зоны нагнетательной скважины, что ведет к снижению ее приемистости и росту давления закачки воды. Так, на Прибрежном месторождении проектное давление закачки воды в нагнетательную скважину составляет 7,5 МПа, фактическое давление закачки достигает 16 МПа. Годовые затраты на восстановление приемистости нагнетательной скважины № 4 Прибрежного месторождения в 2003 г. составили 1,5 млн. руб.

Во-вторых, предприятия затрачивают энергоресурсы на добычу этой воды, после чего приходится ее утилизировать путем обратной закачки в поглощающие горизонты, производя при этом определенные затраты энергии.

Подтоварные воды характеризуются высокой минерализацией, а подтоварные воды некоторых месторождений отличаются богатым содержанием в своем составе ценных минеральных компонентов, таких как иод, бром, бор, литий. Это позволяет рассматривать подтоварные воды как гидроминеральное сырье для извлечения ценных компонентов.

Например, йод используется в производстве катализаторов органического синтеза, в производстве монокристаллов, дезинфицирующих средств, лекарств, добавок к кормам животных и др. Промышленными концентрациями йода и брома считаются концентрации от 15 до 20 мг/л.

Маркетинговые исследования рынка йода в России показывают, что спрос на него в настоящее время удовлетворяется только на 20 % [3]. В табл. 1–3 приведены результаты исследования сырьевой базы производства йода на основе подтоварных вод.

Таблица 1

**Количество добываемой пластовой воды
в ООО «Газпром добыча Оренбург»**

Показатель	№ УКПГ										Всего
	1	2	3	6	7	8	9	10	14	15	
Дебит воды, м³/сут	252	503	193	411	61	48	1	19	5	210	1703
Потери йода, кг/год	920	1836	704	1500	223	175	4	69	18	767	6216

Таблица 2

**Количество подтоварных вод на месторождениях
ООО «Газпром добыча Краснодар»**

Месторождение	Дебит воды, м³/сут	Минерализация, г/л	Концентрация, мг/л		Потери, кг/год	
			йод	бром	йод	бром
Гривенское	10	52	43	111	155	400
Прибрежное	48	11,2	32	53	553	916
Бейсугское	36	18,3	37,8	78,4	490	1016
Ю-Ленин	10,5	39,4	10,4		39	

Таблица 3

**Количество подтоварных вод на месторождениях
ОАО «РОСНЕФТЬ-Краснодарнефтегаз»**

Месторождение	Дебит воды, м³/сут	Минерализация, г/л	Концентрация, мг/л		Потери, кг/год	
			йод	бром	йод	бром
Бугундырь	200	19,6	23,69	80	1706	5760
Ново-Украинка	600	14,1	30,46	80	6579	17280
Кудако- Киевская	160	18,8	56,68	80	3265	4608
Ю-Ленин	10,5	39,4	10,4		39	

В результате исследований установлено, что восполнить дефицит йода возможно за счет подтоварных вод месторождений Ставропольского и Краснодарского краев.

Привлекательность утилизации подтоварных вод путем использования в качестве гидроминерального сырья при производстве йода в том, что исключается основная статья затрат в структуре себестоимости йода – затраты на бурение скважин, а также высокие концентрации йода в утилизируемой воде до 60 мг/л [4].

Необходимым условием реализации технического решения по получению йода из подтоварных вод нефтегазоконденсатных месторождений является решение проблемы их очистки от механических примесей и жидких углеводородов [5; 6].

Известны различные методы очистки минерализованной воды путем удаления из нее растворенных примесей без фазовых переходов воды в парообразное или твердое состояние.

Исследования, проведенные в ряде стран, показывают, что комбинирование разных методов очистки позволяет достичь высокой степени очистки.

Принципиальная технологическая схема инновационного решения очистки подтоварной воды с использованием новейших достижений в области разделения смесей приводится на рис. 1. Технология сочетает методы коагуляции и гиперfiltrации (обратный осмос).

Процесс очистки подтоварной воды для выделения из нее йода осуществляется следующим образом.

Подтоварная вода поступает в осветлитель О-1, куда из емкостей Е-1 и Е-2 подаются растворы коагулянта и флокулянта. Перемешивание реагентов осуществляется барботированием воздуха, который подается в осветлитель через перфорированную трубу.

Осветлитель предназначен для коагуляции и удаления из воды коллоидных и мелкодисперсных взвешенных примесей. После окончания барботажки обработанная вода отстаивается, в процессе отстоя мелкодисперсные частички укрупняются и оседают в низ. Осадок из осветлителя выводится в емкость Е-3 и направляется на регенерацию коагулянта, а осветленная вода собирается в сборнике Е-4, откуда насосом откачивается на установку обратного осмоса (УОО), на которой происходит процесс концентрирования компонентов воды и получение йодного концентрата.

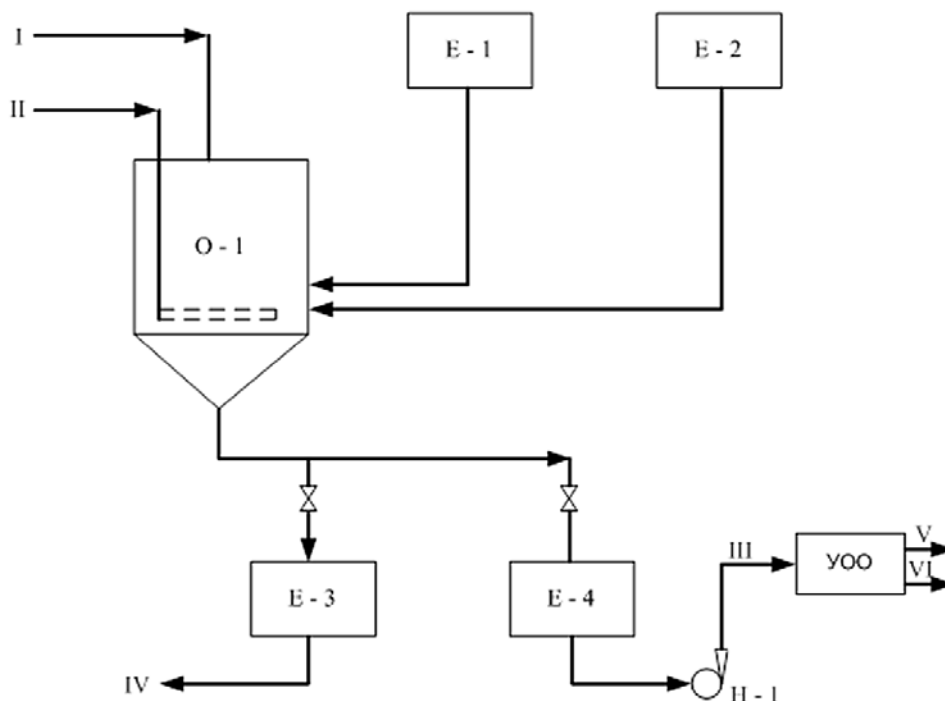


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема очистки подтоварных вод:

1 – осветлитель; 2 – мерник раствора коагулянта; 3 – мерник раствора флокулянта; 4 – сборник шлама;
 5 – сборник очищенной воды; 6 – насос, E – 1,2,3,4 – емкости; I – подтоварная вода; II – воздух;
 III – очищенная вода; IV – шлам; V – концентрат; VI – пресная вода; YOO – установка обратного осмоса

Эффективность и экономичность процесса очистки подтоварной воды, основанной на коагуляции примесей, зависит от выбора коагулянта и его удельного расход. Оптимальный расход коагулянта, как и его состав, устанавливаются опытным путем для каждого конкретного состава воды.

Для проведения исследований технологии утилизации подтоварных вод использовалась смесь подтоварных вод нескольких месторождений, подлежащая подземному захоронению на Прибрежном полигоне.

Состав исследуемой подтоварной воды приводится в табл. 4.

Таблица 4

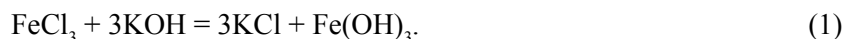
Состав исследуемой подтоварной воды

Компоненты	Содержание, мг/л
Катионы	
K++Na+	3815
NH ₄ ⁺	-
Ca ²⁺	26
Mg ²⁺	17
Анионы	
Cl ⁻	4092
SO ₄ ²⁻	22
CO ₃ ²⁻	отс.
HCO ₃ ⁻	3215

Компоненты	Содержание, мг/л
Микрокомпоненты	
I-	26
Br-	53,8
B	51,9
H ₂ S + HS-	40,0
Fe ²⁺	32,39

Действие коагулянта основано на его гидролизе и создании определенной среды. В качестве коагулянта использовались растворы хлорного железа. Чтобы улучшить процесс коагуляции использовался флокулянт – раствор гидроксида калия [7].

Добавление флокулянтов способствует увеличению размеров хлопьев и скорости осаждения взвеси.



Из уравнения (1) следует, что теоретический расход щелочи определяется количеством введенного на очистку хлорного железа.

С учетом стехиометрии баланс по реагентам можно представить уравнением (2)

$$G_{\text{OH}^-} = 3G_{\text{Fe}^{+3}}, \quad (2)$$

где $G_{\text{Fe}^{+3}}$ – количество хлорида железа, моль, G_{OH^-} – количество щелочи, моль.

При организации процесса коагуляции с использованием гидролизующихся коагулянтов следует учитывать основные факторы, определяющие оптимальное осуществление утилизации воды, в т. ч. фактор возможного вовлечения йода в осадок.

Опасность потерь йодид-ионов возникает вследствие того, что ионы (Fe^{+3}) способны окислять ионы (I^-) до элементарного йода, который может адсорбироваться осадком и выводиться из воды.



В настоящее время теоретические исследования не дают возможности достаточно точно определить технологические параметры процесса утилизации, т.к. количественные характеристики по составу коллоидных примесей в подтоварных водах разных месторождений различны. По этой причине оптимальный расход коагулянта, скорость коагуляции и отстоя, а также возможные потери микрокомпонентов с осадком устанавливаются опытным путем.

Для проведения исследований по адсорбции ионов йода из подтоварной воды было взято 5 проб по 500 мл воды каждая.

В первом опыте к пробам подтоварной воды добавлялись растворы хлорного железа и щелочи. После образования осадка суспензия отстаивалась в течение 24 часов.

Во втором опыте в воду добавлялась соляная кислота до $\text{pH}=1,5$ для разложения карбонат и бикарбонат ионов, присутствующих в воде, с целью исключить образование труднорастворимого в воде карбоната железа. В пробы обработанной кислотой воды вводился раствор хлорного железа с концентрацией 14 г/л по железу, после чего добавлялась щелочь для поддержания $\text{pH}=8,4$.

Концентрация йода в исходной воде составляла $\text{C}_{\text{I}^-} = 21,15$ мг/л.

Результаты опытов приводятся в табл. 5.

Таблица 5

**Результаты очистки подтоварной воды Прибрежного месторождения
хлорным железом и щелочью**

Наименование операции	№ опыта				
	1	2	3	4	5
Введено раствора FeCl ₃ : - мл; - моль - pH после ввода железа	50 0,013 3,1	25 0,0063 4,5	10 0,0025 5,3	5 0,0013 6,1	1 0,00025 6,6
Введено щелочи: - мл; - моль	14 0,02225	6,4 0,01017	4 0,00636	6,4 0,01017	0,5 0,00079
Сгущенная часть после отстаивания суспензии: - мл; - %	135 23,9	90 16,9	50 9,7	20 3,9	10 2,0
Концентрация йода в фильтрате после обработки, мг/л	25,9	22,3	29,4	23,5	15,3
Дебаланс по реагентам $\Delta = G_{(OH^-)} - G_{(Fe^{3+})}$	-0,017	-0,018	-0,0011	-0,006	-0,00004

Анализ результатов экспериментальных исследований приводится на рис. 2–3.

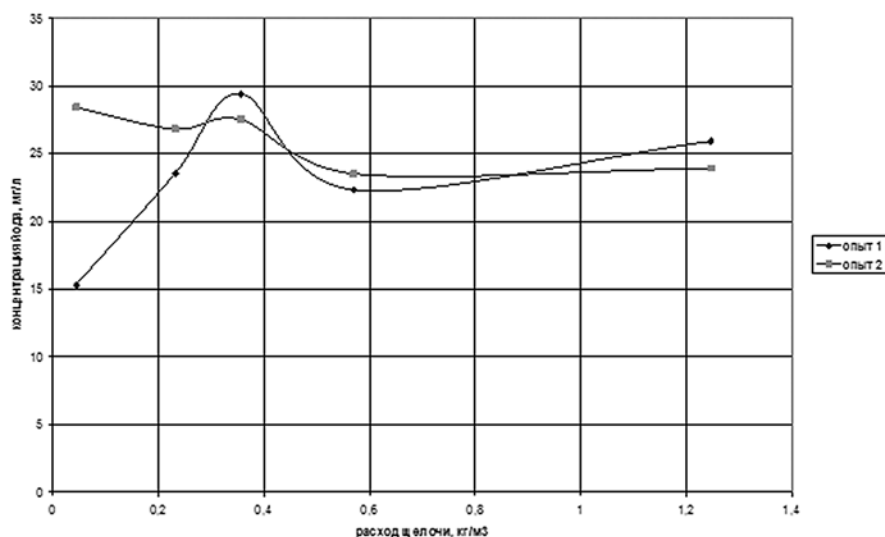


Рис. 2. Влияние количества коагулянта на концентрацию йод-иона в очищенной воде

Из данных рис. 2 следует, что ионы йода не адсорбируются коагулянтном, что позволяет рассматривать очищенную воду как потенциальное гидроминеральное сырье для производства йода.

На рис. 3 приводятся данные экспериментальных исследований влияния концентрации коагулянта на скорость отстаивания осадка. Данные рисунка 2 указывают на то, что скорость коагуляции и последующего отстаивания возрастает с увеличением количества добавляемого коагулянта.

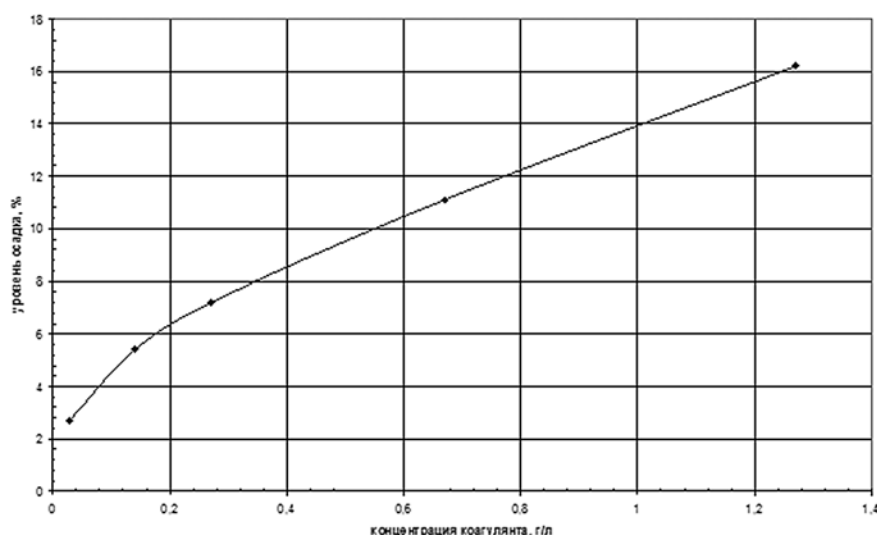


Рис. 3. Влияние концентрации коагулянта на скорость отстаивания

Результаты выполненных исследований, приведенные на рис. 4, показывают, что процесс коагуляции взвеси и осаждения протекает достаточно быстро и заканчивается в течение 5–10 часов в зависимости от концентрации коагулянта.

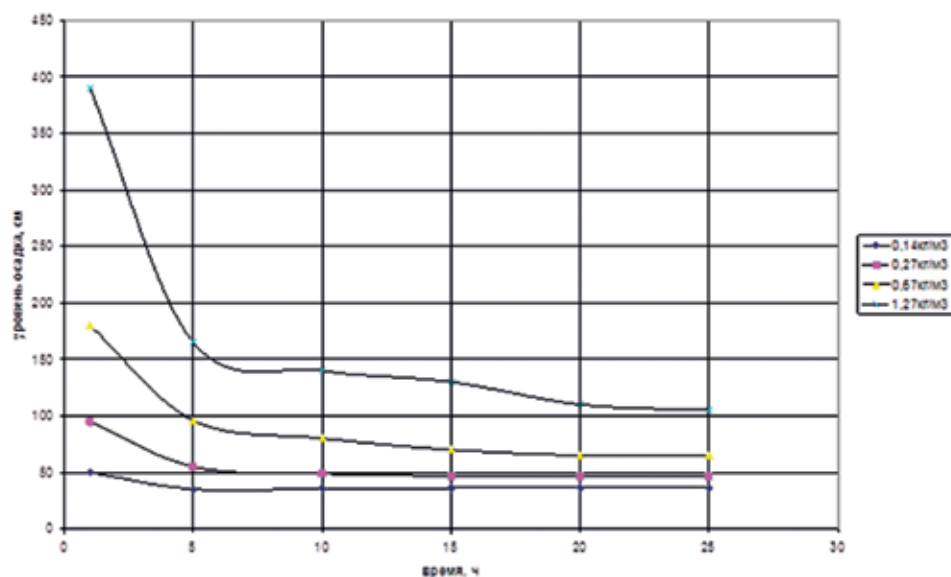


Рис. 4. Влияние концентрации коагулянта на время отстоя

На основе результатов выполненных исследований установлен оптимальный расход коагулянта (раствор хлорного железа), который не превышает $0,27 \text{ кг/м}^3$ по катиону железа, расход щелочи $0,69 \text{ кг/м}^3$. Время отстоя при этом не превышает 5 часов.

Качество очищенной воды соответствует требованиям мембранного разделения компонентов. Вода бесцветная, не имеет запаха и механических примесей и может использоваться для повышения концентрации микрокомпонентов на установке обратного осмоса (УОО).

Результаты опыта по концентрированию подтоварной воды методом обратного осмоса приводятся в табл. 6.

Таблица 6

Результаты концентрирования подтоварной воды

Исходная			Фильтрат			Концентрат		
Cl ⁻ , г/л	I ⁻ , мг/л	pH	Cl ⁻ , г/л	I ⁻ , мг/л	pH	Cl ⁻ , г/л	I ⁻ , мг/л	pH
5,495	28,55	9,2	0,0709	4,23	8,8	10,99	57,11	9,3

Результаты экспериментальных исследований показывают, что степень концентрирования по иону хлора составляет 99,4 %, по иону йода 92,4 %.

Содержание хлор-иона в питьевой воде по ГОСТ 2874-73 составляет 350 мг/л.

Для утилизации подтоварной воды на объектах нефтегазового комплекса с высокой степенью эффективности можно использовать комбинированную технологию. Сочетание методов коагуляции и обратного осмоса позволяет получить очищенную воду по качеству, превышающему требования к питьевой воде. Воду, в которой содержание хлор-иона не превышает 70 мг/л, которую можно использовать на промысле.

Высокоминерализованную воду (концентрат), в которой содержание йодид-иона в 2 раза выше, чем в исходной воде и в 5 раз выше, чем промышленные его концентрации в сырье йодных заводов, целесообразно использовать в качестве сырья для производства йодсодержащих продуктов.

Литература

1. Гольдберг В. М., Скворцов Н. П., Лукьянчикова Л. Г. Подземное захоронение промышленных сточных вод. М.: Недра, 1994.
2. ОСТ 39-225-88 «Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству». М.: Изд-во стандартов, 1988.
3. Исследование рынка йода, брома и их соединений. М.: Технокон-салтинг, 2001.
4. Резуненко В. И., Зиновьев В., Ставкин Г. П., Варягов С. А., Аксютин О. Е. Перспективы добычи йода и брома из гидроминерального сырья в Ставропольском крае. Газовая промышленность. № 5. 2003.
5. Шестерикова Р. Е., Галанин И. А., Колпакова М. В. и др. Технология подготовки подтоварной воды для подземного захоронения / Сб. научн. трудов СевКавНИПИгаз. Ставрополь: СевКавНИПИгаз, 2005. Вып. 43.
6. Галанин И. А., Шестерикова Р. Е., Баканов Ю. И., Кобелева Н. И. Установка для очистки подтоварных вод газоконденсатных месторождений. Патент на ПМ, RU № 66330 U1, C02F 1/54.
7. Галанин И. А., Шестерикова Р. Е., Ли Г. П.. Влияние кислых коагулянтов на коррозионную активность абсорбента для очистки газа от сероводорода / Сб. научн. трудов ВНИИгаз, СевКавНИПИгаз. М. 1999.