

**НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОДТОВАРНЫХ ВОД
В КАЧЕСТВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ**
THE TREND OF USING SEPARATED WATERS AS PROCESS FLUIDS

Р. Е. Шестерикова, Е. А. Шестерикова, М. В. Попов

R. E. Shesterikova, E. A. Shesterikova., M. V. Popov

Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь

*Ключевые слова: технологические жидкости; подтоварные воды; мембраны;
концентрирование; энергоёмкость*

Key words: process fluids; associated waters; membrane; concentration; energy intensity

Проведение капитального ремонта скважин связано с использованием технологических жидкостей. Такие растворы необходимы при глушении и консервации скважин, для вскрытия и освоения скважин с АВПД. Их применение не должно ухудшать фильтрационно-емкостные показатели призабойной зоны.

В практике ремонтных работ в качестве технологических жидкостей используются водные растворы хлоридов кальция, натрия, магния. Приготовление необходимых объемов таких жидкостей связано с определенными материальными и трудовыми затратами.

В то же время разработка газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений связана с добычей попутной минерализованной воды. При добыче нефти и газа на поверхность поднимаются и пластовые воды, объем которых бывает в десятки раз больше, например, объема добываемой нефти. По мере истощения запасов газа или нефти объем добываемой воды возрастает. Для создания высокорентабельных производств добычи и переработки углеводородов большое значение приобретают процессы утилизации вторичных источников сырья и энергии, в частности процессы комплексной переработки пластовых вод газовых и нефтяных месторождений.

Вопросы утилизации добываемой попутной воды стоят достаточно остро. На данном этапе развития науки широко распространенной технологией утилизации попутных вод в нефтегазодобывающей отрасли является обратная закачка в поглощающие пласты. Объемы обратной закачки добываемой подтоварной воды на газодобывающих объектах ОАО «Газпром» велики. На Уренгойском месторождении суточная закачка воды достигает 2 500 м³, около 600 м³ воды в сутки закачивается на Ямбургском месторождении [1]. Такая технология утилизации подтоварной воды не может считаться эффективной, поскольку попутные воды нефтяных и газовых месторождений представляют собой гидроминеральное сырье [2]. 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

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

Данные (см. табл. 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 [3]. Подтоварные воды такого состава могут служить сырьем для получения товарных продуктов на их основе: технологических жидкостей, буровых растворов, йода, брома и их соединений [4].

Особенно большие количества подтоварных вод приходится утилизировать при добыче нефти. В настоящее время упущенная выгода предприятий оценивается потерями этих ценных минеральных компонентов

В таблице 2 приводятся результаты расчетов потерь йода и брома на некоторых нефтяных месторождениях.

Таблица 2

Потери йода и брома на нефтяных месторождениях

Месторождение	Дебит воды, м ³ /сут.	Концентрация, мг/л		Потери, кг/год	
		йод	бром	йод	бром
Бугундырь	200	23,69	80	1706	5760
Ново-Украинка	600	30,46	80	6579	17280
Кудако- Киевское	160	56,68	80	3265	4608
Мектебская группа	940	18,8	94	6450	32200
Лесное	1070	21,4	107	8350	41780

При бурении и ремонтах скважин при аномально высоких пластовых давлениях в качестве утяжелителей используются водные растворы хорошо растворимых бромидов кальция и цинка. Плотность этих растворов (более 2 г/см³) легко регулируется изменением концентрации бромида, а отсутствие в растворе твердой фазы исключает кольматацию призабойной зоны скважины и сохраняет коллекторские свойства продуктивного пласта.

Использование бромидных растворов в качестве жидкостей глушения сдерживается высокой стоимостью этих реагентов, так как бромиды не производятся в России, а закупаются за рубежом.

В России производство брома и йода находится на чрезвычайно низком уровне и составляет 0,04 % от мирового производства по бром и менее 1 % — по йоду [5]. Основную массу этих соединений Россия должна импортировать. Например, импорт йода в 2007 г. был осуществлен в Россию на сумму 1371 тыс. долл. США [5]. В таблице 3 приводятся данные импорта бромидов натрия и калия в Россию [5].

Анализ данных (см. табл. 3) свидетельствует, что возможности рынка потребления брома и их соединений в России не ограничены при условии, что производимая продукция будет соответствовать мировым стандартам по качеству и иметь конкурентоспособную стоимость.

Таблица 3

Объем импорта бромидов натрия и калия в Россию

Страна импортер	2000 г., кг/год	2007 г., кг/год
Австрия	3930	0
Бельгия	7500	0
Великобритания	0	500
Германия	10150	9000
Нидерланды	0	1000
Украина	3001	1000
Финляндия	0	2500
Всего	25081	14000

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 [6, 7].

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. Известны разные технологии: выпаривание, вымораживание, ионный обмен, мембранные способы и др. Основными критериями при выборе способа повышения плотности подтоварной воды должны стать *низкая энергоемкость, доступность реагентов, возможность реализации непосредственно на промысле.*

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, это обеспечивает низкую энергоемкость и высокую экономическую 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 рас-

твора и технологических характеристик мембран. Главными преимуществами обратного осмоса являются экономичность и экологическая чистота.

Обратноосмотические мембраны бывают трубчатые, пластинчато-рамочные, спирально-навитые и полволоконные. Обратноосмотические мембраны должны обладать высокой селективностью, устойчивостью к температурным колебаниям, высокой прочностью в условиях значительной разности давлений по обеим сторонам мембраны. Обратноосмотические мембраны чувствительны к загрязнителям — солям жесткости, нефтепродуктам, взвесям. Поэтому требуется подготовка воды перед ее подачей на установку концентрирования, что позволяет продлить срок службы мембран и снизить затраты. Предельное давление современных мембран составляет 65...70 МПа, этот параметр связан с минерализацией воды. Увеличение солесодержания сопровождается увеличением давления, которое необходимо для «продавливания» раствора через мембрану.

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

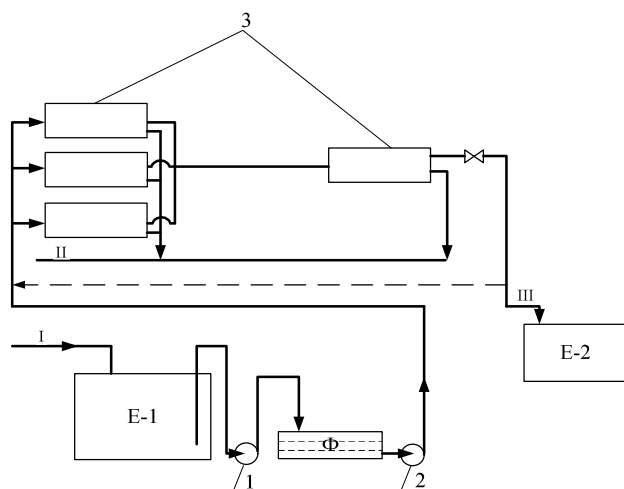


Рис. 1. Схема концентрирования подтоварной воды:
 1 — насос низкого давления, 2 — насос высокого давления,
 3 — мембранный блок,
 I — подтоварная вода,
 II — фильтрат,
 III — концентрат

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. На рис. 2 приводится схема потоков при концентрировании воды.

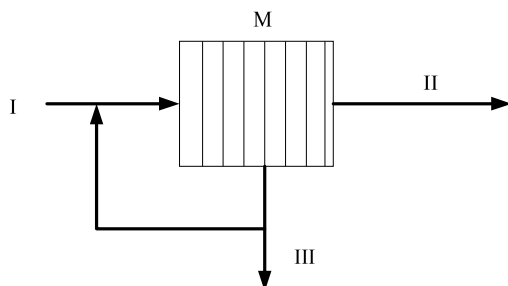


Рис. 2. Блок-схема потоков:
 I — подтоварная вода,
 II — фильтрат,
 III — концентрат,
 М — мембранный блок

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 [8]. 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 рис. 3 приводится принципиальная схема очистки воды коагуляцией.

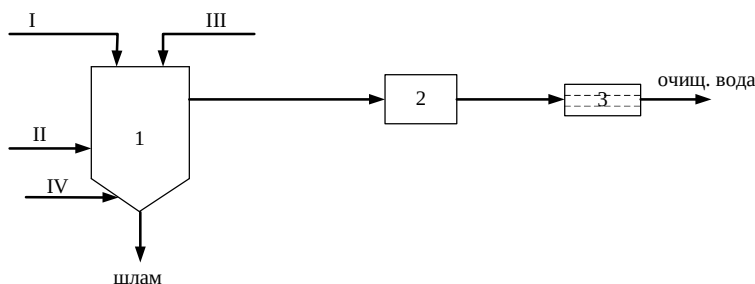


Рис. 3. Схема очистки воды коагуляцией: I — подтоварная вода, II — коагулянт, III — флокулянт, IV — регулятор pH, 1 — осветлитель, 2 — емкость очищенной воды, 3 — фильтр

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 подкисляются соляной кислотой до $pH = 1,5$. После удаления из воды карбонатов и бикарбонатов к пробам воды добавляется раствор флокулянта для создания $pH = 6,5$. Перемешивание реагентов осуществляется барботированием воздуха. В результате образуется хлопьевидный осадок, обладающий большой поверхностью, на которой адсорбируются примеси, присутствующие в воде. Осадок с примесями в виде шлама выводится 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 табл. 4.

Таблица 4

Результаты концентрирования подтоварной воды Прибрежного месторождения

Время, мин	Давление до мембран, кгс/см ²	Исходная		Фильтрат		Концентрат	
		Cl ⁻ , г/л	Г, мг/л	Cl ⁻ , г/л	Г, мг/л	Cl ⁻ , г/л	Г, мг/л
10	10,5	5,495	28,55	0,0709	1,057	5,318	30,67
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.

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

Из данных (см. табл. 4) следует, что фильтрат представляет собой опресненную воду по качественному показателю на хлор-ион лучше, чем питьевая вода по ГОСТ 2874-73 ($C_{\text{Cl}^-} = 350$ 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 количество опресненной воды и концентрата составило 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.

Высокие концентрации компонентов подтоварных вод в концентрате, полученном обратноосмотическим методом, в связи с актуальностью импортозамещения позволяют рассмотреть вопрос о возможности использования его в качестве сырья для производства бромидов и йодидов кальция, которые используются при бурении.

Таким образом, сочетание физико-химических методов для подготовки подтоварной воды с технологией обратного осмоса позволяет газо- и нефтедобывающим предприятиям:

- экономить природные ресурсы;
- получать дополнительную товарную продукцию;
- исключить сброс подтоварных вод и негативное влияние на почву и водоемы;
- сократить плату за вредные выбросы в окружающую среду.

Список литературы

1. Гольдберг В. М., Скворцов Н. П., Лукьянчикова Л. Г. Подземное захоронение промышленных сточных вод. – М.: Недра, 1994.
2. 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. – 2003. – № 5. – С. 84-86.
3. Ксензенко В. И. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М.: Химия, 1995. – 432 с.
4. Зыкин Н. Н. Попутные воды нефтегазоконденсатных месторождений как нетрадиционное сырье для газохимического производства // Приложение к журналу Газовая промышленность. – 2007. – С. 38-42.
5. Исследование рынка йода, брома и их соединений. – М.: Техноконсалт, 2008. – 36 с.
6. Субботина Н. П. Водный режим и химический контроль на тепловых электростанциях. – М.: Энергия, 1974. – 326 с.
7. Щугорев В. Д. ООО «Астраханьгазпром» — перспективы развития // Наука и технология углеводородов. – 2001. – № 4. – С. 7-9.
8. Шестерикова Р. Е., Галанин И. А., Колпакова М. В., Ли Г. П., Коробер В. Б., Баканов Ю. И., Кобелева Н. И. Технология подготовки подтоварной воды для подземного захоронения : вып. 43: Сб. научн. тр. / СевКавНИПИгаз. – Ставрополь: СевКавНИПИгаз, 2005.

Сведения об авторах

Шестерикова Раиса Егоровна, д. т. н., доцент, профессор кафедры «Технология переработки нефти и промышленная экология», Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, тел. 8(8652)940297, e-mail: Shesterikova_26@mail.ru

Шестерикова Елена Александровна, соискатель, Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, тел. 8(8652)358984, e-mail: Shesterikova_26@mail.ru

Попов Максим Владимирович, аспирант, Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, тел. 8(8652)358984

Information about the authors

Shesterikova R. E., Doctor of Engineering, associate professor of the chair «Technology of oil refining and industrial ecology», North-Caucasian Federal University, Stavropol, phone: 8(8652)940297, e-mail: Shesterikova_26@mail.ru

Shesterikova E. A., applicant for a scientific degree, North-Caucasian Federal University, Stavropol, phone: 8(8652)358984, e-mail: Shesterikova_26@mail.ru

Popov M. V., postgraduate of North-Caucasian Federal University, Stavropol, phone: 8(8652)358984