

ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ НАФТОГАЗОВОГО КОМПЛЕКСУ

УДК 661.46.47

Н. М. Німець¹, А. П. Мельник¹, М. О. Подустов²

*¹Український науково-дослідний
інститут природних газів*

*²Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

ПРО ЕКОЛОГІЧНУ БЕЗПЕКУ І ЕКОНОМІЧНУ ДОЦІЛЬНІСТЬ ПОВЕРНЕННЯ ОЗОНОВАНИХ СУПУТНЬО-ПЛАСТОВИХ ВОД В НАДРА

Досліджено реакції перетворення йодид-іонів в йод під час озонування, співставлено швидкості реакції утворення йоду і перетворення заліза (II) у залізо (III), встановлено залежність ступеню утворення йоду при зменшенні мольно-іонного співвідношення, оцінено зменшення впливу на навколишнє середовище при використанні озону замість хлору, його з'єднань, двоокису сірки та сульфатної кислоти. Оцінено економічну доцільність одержання йоду з супутньо-пластових вод вітчизняних нафтогазоконденсатних родовищ. Отримані результати, які можуть бути використані для створення більш екологічно безпечного вилучення йоду з супутньо-пластових вод.

Ключові слова: час, концентрація, йод, озонування, мінералізація, супутньо-пластові води.

Исследовано реакции превращения йодид-ионов в йод при озонировании, сопоставлено скорости реакции образования йода и превращения железа (II) в железо (III), установлено зависимость степени образования йода при уменьшении мольно-ионного отношения, оценено уменьшение влияния на окружающую среду при использовании озона вместо хлора, его соединений, диоксида серы и сульфатной кислоты. Оценено экономическую целесообразность получения йода из попутно-пластовых вод отечественных нефтегазоконденсатных месторождений. Получены результаты, которые могут быть использованы для создания более экологически безопасного извлечения йода из попутно-пластовой воды.

Ключевые слова: время, концентрация, йод, озонирование, минерализация, попутно-пластовые воды.

The reactions of conversion of iodide ions to iodine upon ozonation were analyzed. The rates of reactions of formation of iodine and conversion of iron (II) into iron (III) were compared. The dependence of the degree of iodine formation from decrease of molecular-ion ratio was stated. The reduction of environment impact by using ozone instead of chlorine, its compounds, sulfur dioxide and sulfate acid was evaluated. The economic feasibility of obtaining iodine from associated formation water of domestic oil and gas deposits was evaluated. The obtained results can be used to create a more environmentally sound method of extracting iodine from associated formation water.

Keywords: time, concentration, iodine, ozonation, salinity, associated formation water.

Вступ. Розвиток промисловості характеризується збільшенням масштабів споживання і видобування вуглеводневої сировини, разом з якою видобувають значні обсяги супутньо-пластових вод (СПВ). Ці води створюють екологічну небезпеку і для довкілля, і для пластів, куди їх сьогодні повертають [1]. В Україні тільки родовища східного регіону разом з вуглеводнями продукують ≈ 44 млн. м³ на рік. Якби така кількість води потрапляла у навколишнє середовище, то весь ґрунт і води були б

небезпечними для існування живої природи. Разом з тим вони можуть бути цінним матеріальним ресурсом для одержання різних продуктів, наприклад йоду, броміду, сполук металів. Часто обсяги СПВ бувають більшими за об'єми видобувних вуглеводнів, особливо на завершальній стадії розробки родовищ. Використання СПВ може знизити експлуатаційні витрати та покращити екологічну ситуацію за рахунок того, що вони підпадають під корисні копалини [2–4]. Така класифікація і основи водного законодавства [5] та охорони природи визначають необхідність не тільки повернення СПВ у пласти, але й одержання корисних продуктів, зокрема йоду.

Постановка проблеми. Відомо, що одержання йоду з підземних і бурових вод нафтогазових родовищ, який знаходиться в них у вигляді йодид-іонів, шляхом використання ряду шкідливих хімічних реагентів для перетворення йодид-іонів до молекулярного йоду, вилучення йоду перед поверненням води у пласти, отримання і переробки йодних концентратів [6]. Використання ряду шкідливих реагентів зумовлює не тільки ускладнення внаслідок багатостадійності повернення СПВ у пласти, але й сприяє екологічній безпеці видобування вуглеводневої сировини [1].

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Промислове вилучення йоду з бурових вод [6] з підвищеними температурами, перед поверненням у пласт, полягає в окисленні хлором або хлорованою водою йодидів в попередньо підкисленій (HCl або H_2SO_4) воді до елементарного йоду. Утворений молекулярний йод потоком повітря з туманом SO_2 подають в скруббер з розчином відновлювача (Na_2SO_3), де йод перетворюють в іон I^- та концентрують. Концентрат повторно окислюють хлором з наступним виділенням йоду фільтрацією з-під шару сульфатної кислоти. З води з температурою до $40^\circ C$ йод одержують адсорбційним або іонообмінним способами [7]. Як більш простому, перевагу віддають іонообмінному способу, за яким після отримання концентрату, його обробляють згідно [6]. Також відомо [8] вилучення йоду з бурових вод шляхом обробки попередньо підкисленої води повітрям з ініціатором окиснення озоном у присутності солі заліза (II), яке досліджено в [9].

Задачі дослідження полягають у з'ясуванні екологічних та економічних переваг одержання йоду з СПВ озонуванням перед їх поверненням у пласт порівняно з відомим класичним способом, за яким використовують ряд інших реагентів.

Мета дослідження стосується оцінки викидів у навколишнє середовище при застосуванні озонізованої суміші і відомих реагентів, зокрема соляної і сірчаної кислот, хлору, гіпохлориту натрію, двоокису сірки для одержання йоду.

Методи, обладнання і об'єкти дослідження. Для досліджень використано СПВ Машівського ГКР ($J=51,5$ мг/дм³, Br^- =542 мг/дм³, Fe^{2+} =142 мг/дм³, $M=23,5$ г/дм³, $pH_0=6,4$), Мелихівського ГКР ($J=26,5$ мг/дм³, Br^- =43 мг/дм³, Fe^{2+} =64 мг/дм³, $M=59$ г/дм³, $pH_0=6,1$), Медведівського ($J=150$ мг/дм³, Br^- =1820 мг/дм³, Fe^{2+} =131 мг/дм³, $M=300$ г/дм³, $pH_0=5,7$) нафтогазоконденсатних родовищ (НГКР), а також модельні суміші СПВ, до складу яких входять, мг/дм³: J – 50, бромід-іони – 800, хлорид натрію – 200000, Fe^{2+} – 44. Для забезпечення необхідних концентрацій J – іонів використано KJ марки х.ч., бромід-іони KBr марки х.ч., Fe^{2+} – іонів $FeSO_4$ марки ч., хлорид натрію марки ч. Для одержання озонізованої суміші використано озонатор типу GL продуктивністю $6,63 \cdot 10^{-2}$ м³/год з концентрацією озону $6,28 \cdot 10^{-2}$ г-моль/м³. Озонування СПВ здійснено з використанням циліндричного реактора, який обладнано диспергуючим пристроєм. В реактор завантажують 100–400 мл СПВ і через диспергатор подають озонізовану суміш (ОПС). В реакційній суміші визначають концентрацію йоду титруванням гіпосульфитом натрію згідно [9] та іонів двовалентного заліза титруванням трилоном Б [10]. Ступінь утворення йоду (СУ) визначають як відношення поточної концентрації йоду у рідинній фазі до теоретично можливої концентрації при повному перетворенні йодид-іонів в йод, а ступінь перетворення (СП) йодид-іонів чи іонів заліза згідно формули $СП=100 \cdot (N_0-N_t)/N_0$, де – N_0 , N_t – початкова і поточна концентрація іону.

Результати та їх обговорення. Раніше нами показано, що під час озонування йодид-іонів [11] ступінь утворення йоду з збільшенням мольно-іонного відношення озон: J підпорядковується нелінійним закономірностям (рис. 1), а при озонуванні іонів заліза Fe^{2+} – спостерігається чітка лінійна закономірність (рис. 2). При цьому при переході від слаболужного середовища до кислотного ($pH < 7$), збільшується ступінь утворення йоду, що зумовлює зменшення надходження озону в атмосферу.

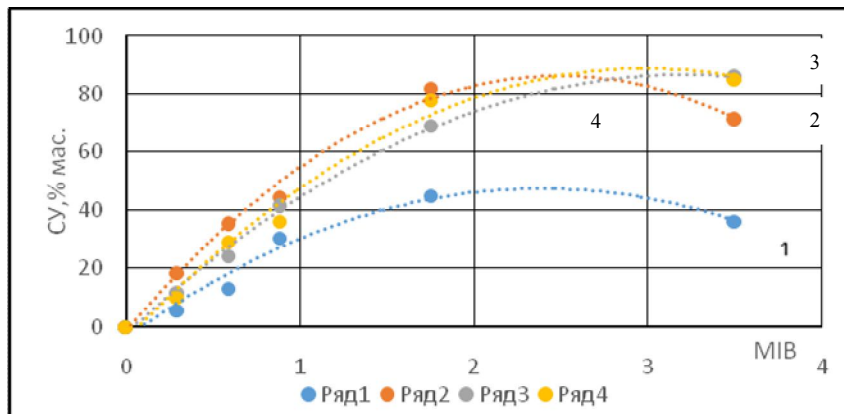


Рис. 1. Залежності ступеня утворення йоду (СУ) від мольно-іонного відношення (МІВ) і кислотності (pH_0), де 1 – 7,5; 2 – 3,78; 3 – 5,86; 4 – 6,26; ($J=50$ мг/дм³, $Fe^{2+}=44$ мг/дм³)

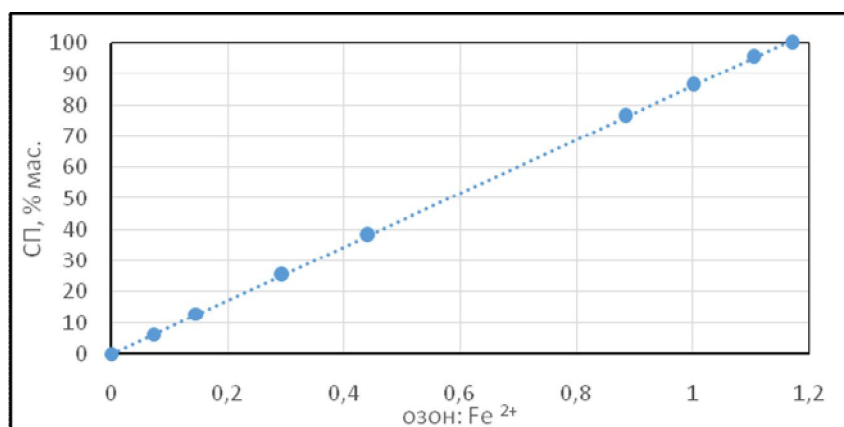


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення (СП) іонів заліза (II) в іони заліза (III) від мольно-іонного відношення озон: Fe^{2+}

Співставлення сумісного озонування йодид-іонів і іонів Fe^{2+} свідчить про те, що йодид-іони значно швидше вступають в реакцію озонування, порівняно з іонами заліза (рис.3). Це дає підстави для того, щоб з СПВ спочатку виділяти йод, а залишки озону використовувати для озонування іонів заліза з утворенням і виділенням осадів на поверхні перед поверненням СПВ у пласти.

Дослідження озонування СПВ деяких родовищ (рис. 4–5) підтверджує результати, які одержані при озонуванні модельних сумішей.

Необхідно підкреслити те, що на відміну від озонування СПВ Машівської Мелихівського ГКР, де тільки при МІВ 0,8–1,5 можна відмітити присутність лінійного накопичення йоду, для СПВ Медведівського ГКР (рис. 5) спостерігається лінійна залежність до практично повного перетворення йодид-іонів в йод. Така відмінність зумовлена значно більшою мінералізацією.

Підвищення екологічної безпеки при використанні озono-повітряної суміші (ОПС) для вилучення йоду і перетворення іонів заліза Fe^{2+} в Fe^{3+} , підтверджується тим, що за відомим способом перетворення йодид-іонів бурових вод в йод здійснюють у кислотному

середовищі з величиною $pH \approx 2$, а для цього води підкислюють хлорводневою чи сульфатною кислотами [6,7].

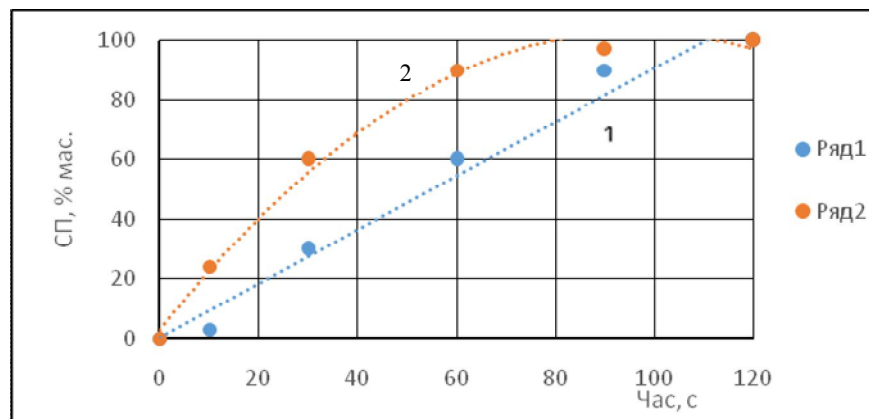


Рис. 3. Зміни ступенів перетворення (СП) іонів заліза Fe^{2+} (1) і йоду (2) від часу озонування

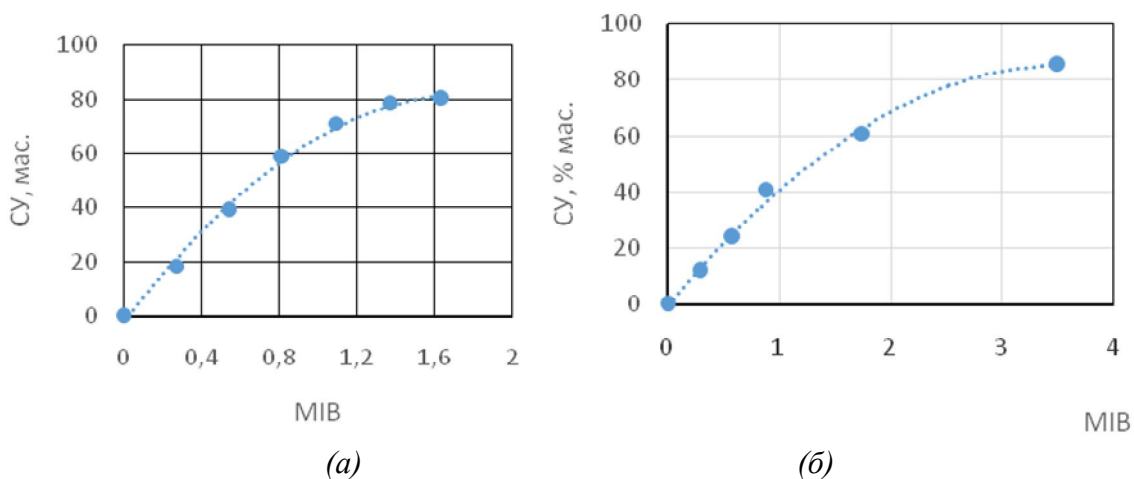


Рис. 4. Залежність ступеня утворення йоду (СУ) від МІВ при озонуванні СПВ Машівського (а) ГКР ($J=51,5$ мг/дм³, Br^- =542 мг/дм³, Fe^{2+} = 142 мг/дм³, $M=23,5$ г/дм³, $pH_0=6,4$) і Мелихівського (б) ГКР ($J=26,5$ мг/дм³, Br^- =43 мг/дм³, Fe^{2+} =64 мг/дм³, $M= 59$ г/дм³, $pH_0=6,1$)

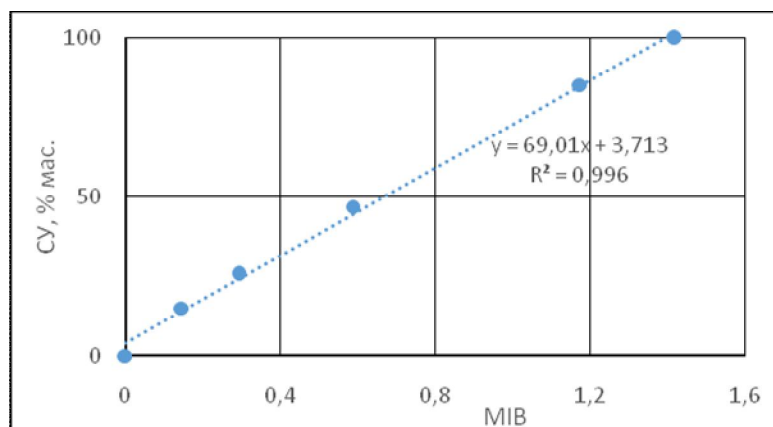


Рис. 5. Залежність ступеня утворення йоду (СУ) від мольно-іонного відношення (МІВ) реагентів при озонуванні СПВ Медведівського ГКР ($J=150$ мг/дм³, Br^- =1820 мг/дм³, Fe^{2+} = 131 мг/дм³, $M=300$ г/дм³, $pH_0= 5,7$)

Разом з тим на більшості вітчизняних родовищ величина pH знаходиться, в основному, у межах 4,5–6,2. Виходячи з цього, при озонуванні СПВ з такими величинами

pH не потрібно підкислювати, як це здійснюють за традиційними методами (рис.6), і таким чином відпадає необхідність (рис. 7) у застосуванні шкідливих речовин. Як наслідок, не утворюються відходи при нейтралізації лугом (*NaOH* чи *NH₄OH*) відпрацьованих вод, відсутні викиди в атмосферу хлору і двоокису сірки, що застосовуються традиційно для вилучення йоду, та не ускладнюється повернення СПВ у пласт в зв'язку з утворенням продуктів нейтралізації і порушенням їх сумісності з водами пласта. Екологічні переваги озонування порівняно з застосуванням кислот для отримання йоду з СПВ св.63 Медведівського ГКР видно з табл. 1.

Таблиця 1

Порівняння витрат і кількості відходів на стадії підкислення у залежності від кислотності СПВ

Величина кислотності			Витрати, кг/м ³		Відходи, кг/м ³
<i>pH</i>	<i>C_{H+}</i> , з-моль/л	<i>KЧ</i> , мг KOH/л	<i>HCl</i>	<i>NaOH</i>	<i>NaCl</i>
за відомим способом вилучення					
1,8	$1,58 \cdot 10^{-2}$	886	0,57	0,63	0,92
2,1	$7,94 \cdot 10^{-3}$	445	0,27	0,32	0,46
за методом озонування					
3,4	$3,98 \cdot 10^{-4}$	22,4	$14,4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$
4,7	$1,99 \cdot 10^{-5}$	1,12	0	0	0
5,5	$3,16 \cdot 10^{-6}$	0,18	0	0	0
6,2	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0,04	0	0	0

Аналіз витрат реагентів при підкисленні СПВ (табл. 1) свідчить про те, що заміна хлорводневої кислоти і луку на озон збільшує екологічну безпеку в 18,7–39,5 та 20–39,4 раз, а випадку відходів – 20–40 раз. При відсутності підкислення за способом озонування відсутні витрати кислоти і луку та не утворюється додаткова кількість відходів, що ще більше підвищує екологічну безпеку на цій стадії. Разом з тим під час озонування можливе надходження озону в атмосферу тоді, коли озон повністю не вступає у реакцію озонування йодид-іонів. Зокрема для озонування СПВ св. 63 (з дебітом 12 м³/добу води і 100 мг/дм³ йодид-іонів 61,2336 г озону/добу) при 90 % ступені утворення йоду ця кількість озону відповідає його концентрації у відпрацьованій ОПС 1,4 мг/м³, що більше рівня ГДК у повітрі населених пунктів (табл. 2). Для рівномірного розсіювання цієї кількості озону на висоті до 20 м з досягненням ГДК у повітрі населених пунктів достатній діаметр площі розсіювання впродовж доби складає 197,4 м. У випадку використання відпрацьованої ОПС для озонування іонів заліза озон практично повністю вступає у реакцію.

Згідно [11] витрати окиснювача хлору для перетворення йодид-іонів в йод, що знаходяться у 12 м³/добу води при їх концентрації 100 мг/дм³ викиди хлору склали б 369,23 г/добу. Для забезпечення рівномірного розсіювання до ГДК (табл. 2) необхідно, щоб ця кількість хлору розповсюдилась на площу діаметром ≈ 429 м. На стадії десорбції йоду з іонів [11], викиди цього реагенту можуть скласти 302,57 г/добу, що зумовлює діаметр площі розсіювання ≈ 196 м. При цьому паралельно можливе утворення 497,8 г/добу хлориду натрію і 606,3 г/добу сульфату натрію, які можна віднести до відходів виробництва. Таким чином, порівняно з застосуванням хлору, коефіцієнт підвищення екологічної безпеки збільшується у 2,17 разів, а порівняно з діоксидом сірки залишається на тому ж рівні при відсутності утворення хлориду та сульфату натрію. У відповідності до розрахунку розсіювання, виконаного згідно ОНД-86, різниця концентрації забруднюючої речовини на межі санітарно-захисної зони в порівнянні хлору і озону, дорівнює 0,5 ГДК.

Крім того необхідно підкреслити те, що за способом озонування не використовується сульфатна (ГДК 0,3 мг/м³) [17] і хлорводнева (ГДК 0,2 мг/м³) [18] кислоти та гідроокис натрію (ГДК 0,5 мг/м³) [17], що також сприяє підвищенню екологічної безпеки.

Кількість викидів в атмосферу і необхідний діаметр площі рівномірного розповсюдження реагентів для досягнення ГДК у повітрі

Реагент	Кількість викидів (г/добу) за способом:		ГДК ₃ мг/м ³	Діаметр, м	Коеф. безпеки	Посилання на літературу
	традиційний	озонування				
Cl ₂	369,23	-	0,03	429,0	-	12
SO ₂	302,57	-	0,5	196,3	0,99	13
озон	-	61,23	0,03	197,4	2,17	14

Таким чином, з результатів озонування витікає те, що одним з найбільш перспективних родовищ для аналізу екологічних і економічних показників при вилученні йоду є Медведівське ГКР ГПУ “Шебелинкагазвидобування”. На цьому родовищі тільки шість свердловин продукують близько 3300 м³ СПВ в добу, в якій концентрація йодид-іонів коливається у межах 18–198 мг/дм³ при середній концентрації ≈ 50 мг/дм³. При цьому найбільше йодид-іонів знаходиться у воді св. 63 – 107–198 мг/дм³ при дебіті води 12 м³/добу. При середній концентрації по родовищу 50 мг/дм³ і навіть мінімальній концентрації по св. 63 ~100 мг/дм³ та 80 % вилучення йоду з шести свердловин може бути отримано 48 т/рік і однієї – 3,5 т/рік йоду, відповідно. При ціні 30 \$/кг вартість таких обсягів отриманого йоду складатиме 105000–1440000 \$. Тобто вітчизняне потенціальне виробництво йоду тільки з супутньо-пластових вод одного родовища може перевершити світове виробництво у $\approx 1,5$ рази і збільшити прибутки процесів видобування вуглеводнів.

Висновки:

1. Показано, що під час озонування відбуваються реакції перетворення йодид-іонів в йод, а іонів заліза (II) в іони заліза (III) з різними швидкостями. При цьому швидкість озонування йодид-іонів більша, що зумовлює виділення з СПВ спочатку йоду, а потім сполук іонів заліза (III).

2. Встановлено, що залежності ступенів утворення йоду від витрат реагенту характеризуються нелінійними, а іонів заліза лінійними закономірностями, за якими забезпечується більш повне використання озону.

3. Озонуванням СПВ різних родовищ встановлено, що збільшення мінералізації води зумовлює збільшення ступеня утворення йоду при зменшенні мольно-іонного відношення реагентів і таким чином сприяє підвищенню екологічної безпеки виділення йоду перед поверненням СПВ у пласт.

4. Доведено, що заміна хлору, двоокису сірки, хлорводневої і сульфатної кислот на озон сприяє підвищенню екологічної безпеки при поверненні СПВ у пласт за попереднього вилучення йоду і сполук заліза у 2–40 разів.

5. Оцінено економічну доцільність одержання йоду з СПВ вітчизняних газоконденсатних родовищ.

Література

1 А.П. Мельник, Н. М. Німець, М. О. Подустов Підвищення екологічної безпеки при поверненні супутньо-пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ [Текст]/ Матеріали за 13-а міжнародна научна практична конференція, «Настоящиизследвания и развитие- 2017», Том 6. Медицина. Біологічні науки. Екологія. Ветеринарен. Селскостопанство: Софія. «Бял ГРАД-БГ» ООД – 92 с.

2 Класифікація експлуатаційних запасів і прогнозних ресурсів підземних вод // Затверджено ДКЗ. Київ: 1983. – 32 с.

3 Інструкція по застосуванню класифікації запасів підземних вод стосовно родовищ промислових вод //Затверджено ДКЗ. Київ: 1984. – 19 с.

4 Тимчасові вимоги до вивчення і підрахунку запасів супутніх вод газових, газонафтових родовищ як джерела мінеральної сировини //Затверджено ГКЗ. Київ: 1992.– 32 с.

5 Водний кодекс України (Постанова Верховної ради №214/95-ВР від 06.06.95 р.)

6 Ксензенко В. И Химия и технология брома, йода и их соединений [Текст]: монографія //В. И. Ксензенко, Д. С. Стасиневич//М.: Химия, 1995. – 300 с.

7 Ланина, Т. Д. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов [Текст]: монография /Т. Д. Ланина, В. И. Литвиненко, Б. Г. Варфоломеев // Ухта: УГТУ, 2006. – 172 с.

8 Пат. 2186721 RU, C01B7/14. Способ извлечения йода из буровых вод /Власов Г.А. Бушина Н.Д. Буравцева Г.И. Мухаметшина Л.В. заявитель и патентодержатель РНЦ «Прикладная химия»; заяв. 22.12.199; опубл. 12.08.2002. Режим доступа: freepatent.ru/patents/2186721.

9 Резников А.А. [Текст] /Методы анализа природных вод// А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. – М.: Недра, 1990. – С. 262-269.

10 Мельник А.П.. Практикум з хімії і технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини [Текст]: навчальний посібник / А.П.Мельник, О.П. Чумак, Т.О. Березка// Харків: Курсор, 2004. – С. 275–276.

11 Левин Е.А. Перспектива добычи йода из пластовых вод Узбекистана [Текст]/ Материалы Всероссийской школы-конференции молодых ученых “Сверхкритичные флюидные технологии в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья” 25- 27 июня 2012 г. Архангельск 2012. С. 39–44.

12 [Електронний ресурс]refr.ru.com/referat-22676-4.html

13 [Електронний ресурс]chem21.info/info/772725/;

14 Гранично допустимі концентрації (ГДК) та орієнтовно безпечні рівні (ОБРД) забруднюючих речовин в атмосферному повітрі населених місць. Київ – 1996. – 66 с.

15 Депутат О.В. Цивільна оборона [Текст]: навчальний посібник. /О.В. Депутат - Львів: Афіша, 2000. – 345 с.

16 Лопухов П.М. [Текст] /Безопасность жизнедеятельности при авариях с опасными химическими веществами. Ч. 2. Оценка химической обстановки при аварии с опасным химическим веществом/ П.М. Лопухов, Е.В. Лукин. - Дніпрпетровськ: НМетАУ, 2003. – 43 с.

17 [Електронний ресурс]ohranatruda.ru/библиотека/технические_нормативы

18 [Електронний ресурс]docs.cntd.ru/document/471851814.

© Н. М. Німець,
А. П. Мельник,
М. О Подустанов

*Надійшла до редакції 12 квітня 2017 р.
Рекомендував до друку
докт. техн. наук Я. О. Адаменко*

УДК 550.4 : 502.175

*К. О. Радловська, Ю. О. Супруненко
Івано-Франківський національний
технічний університет нафти й газу*

МЕТОДОЛОГІЯ ОЦІНЮВАННЯ ЙМОВІРНИХ ЗМІН МІКРОКЛІМАТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ В МЕЖАХ ВПЛИВУ ОБ’ЄКТІВ НА ТЕРИТОРІЯХ НАФТОПРОМИСЛІВ

Проведено аналіз попередніх досліджень локального характеру в межах впливу об’єктів на територіях нафтопромислів Західного регіону України. Проаналізовані: методики попередніх досліджень з оцінювання мікрокліматичних параметрів. Встановлено, що автоматизацію контролю за змінами мікрокліматичних параметрів можна здійснювати шляхом проведення моніторингу та прогнозування стану параметрів мікроклімату на етапі виконання робіт в межах нафтопромислових об’єктів.

Ключові слова: нафтове забруднення, нафтопромисли, мікроклімат, мікрокліматичний профіль, вологість ґрунту, вологість повітря

Проведен анализ предыдущих исследований локального характера в пределах влияния объектов на территориях нефтепромыслов Западного региона Украины. Проанализированы: методики предыдущих исследований по оценке микроклиматических параметров. Установлено, что автоматизацию контроля за изменениями микроклиматических параметров можно осуществлять путем проведения мониторинга и прогнозирования состояния параметров микроклимата на этапе выполнения работ в пределах нефтепромысловых объектов.