

Н. М. НИМЕЦЬ, Т. В. БРУСЕНЦЕВА, О. Д. НИМЕЦЬ

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВИДОБУВАННЯ ВУГЛЕВОДНІВ ШЛЯХОМ ВИВЧЕННЯ СУМІСНОСТІ СУПУТНЬО-ПЛАСТОВИХ ВОД ПРИ ПОВЕРНЕННІ В НАДРА

У матеріалах представлені можливості оцінки сумісності супутньо-пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ для попередження аварійних ситуацій при поверненні цих вод у надра. Оцінено варіанти підготовки супутньо-пластових вод для підвищення екологічної безпеки процесу повернення. Підтверджено зменшення концентрації заліза (II), що сприяє кольматації, погіршенню поглинання пласта-колектора і як наслідок виникнення аварійних ситуацій. Запропоновано використання тест-методів для оцінки вмісту заліза (II) та йоду для можливості швидкого реагування на можливий розвиток подій для підвищення екологічної безпеки на пунктах повернення супутньо-пластових вод. Екологічна безпека є основою процесу видобування вуглеводнів на всіх етапах технологічного циклу в тому числі і повернення СПВ у надра.

Ключові слова: супутньо-пластові води; сумісність; поглинаючий горизонт; мінералізація; йод; залізо; пінополіуретан; науково обґрунтовані методи; пласт-колектор; екологічна безпека.

Н. Н. НЕМЕЦЬ, Т. В. БРУСЕНЦЕВА, А. Д. НЕМЕЦЬ

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПУТЕМ ИЗУЧЕНИЯ СОВМЕСТИМОСТИ ПОПУТНО-ПЛАСТОВЫХ ВОД ПРИ ВОЗВРАЩЕНИИ В НЕДРА

В материалах представлены возможности оценки совместимости попутно-пластовых вод нефтегазоконденсатных месторождений для предотвращения аварийных ситуаций при возврате этих вод в недра. Оценены варианты подготовки попутно-пластовых вод для повышения экологической безопасности процесса возврата. Подтверждено уменьшение концентрации железа (II), что способствует кольматации, ухудшению поглощений пласта-коллектора и как следствие возникновение аварийных ситуаций. Предложено использование тест-методов для оценки содержания железа (II) и йода для возможности быстрого реагирования на возможное развитие событий для повышения экологической безопасности на пунктах возврата попутно-пластовых вод. Экологическая безопасность есть основой процесса добычи углеводородов на все этапах технологического цикла, в том числе и возврате ППВ в недра.

Ключевые слова: попутно-пластовые воды; совместимость; поглощающий горизонт; минерализация; йод; железо; пенополиуретан; научно обоснованные методы; пласт-коллектор; экологическая безопасность.

N. N. NEMETS, T. V. BRUSENCEVA, A. D. NEMETS

ENHANCING THE ECOLOGICAL SAFETY OF THE HYDROCARBONS PRODUCTION BY LEARNING THE COMPATIBILITY OF ASSOCIATED PLASTIC WATERS WHEN RETURNING TO THE SUBSOIL

This paper describes the possibilities of assessing the associated formation waters of oil and gas condensate deposits compatibility to prevent emergencies when returning to the subsoil. The possible options for mixing the return waters with the waters of the intake formation, the optimal conditions for the preparation of associated formation waters to improve the environmental safety of the return process have been evaluated. A decrease in the concentration of iron (II) as a result of ozonization of water, the presence of which contributes to clogging, the deterioration of the carrier bed intake and, as a result, the accidents, has been confirmed. It is proposed to use test methods for assessing the iron (II) and iodine content in order to be able to quickly respond to possible developments in order to improve environmental safety at the return points of formation water. Ecological safety is the basis of the process of hydrocarbon production at all stages of the technological cycle of hydrocarbon production, including the return of the associated formation waters to the subsoil.

Keywords: associated formation waters; compatibility; lost circulation horizon; salinity; iodine; iron; polyurethane foam; scientifically based methods; carrier bed; environmental safety.

Вступ.

Повернення супутньо-пластових вод – актуальне завдання для виробничих об'єктів нафтогазовидобувних підприємств. У відповідності до Водного Кодексу України [1], супутньо-пластові води, це води, що надходять на поверхню разом з нафтою і газом. У багатьох випадках ці води агресивні, викликають інтенсивну корозію нафтопромислового обладнання та споруд, порушують герметичність свердловин, в результаті чого можливі витіки вод при їх зборі, підготовці, поверненні, а також забруднення ґрунтів, питних джерел, загибелі рослинності.

В останні роки збільшився попит на розробку технологій підготовки води у світових

нафтогазовидобувних компаній. До методів, що найбільш використовуються для утилізації супутньо-пластових вод відноситься подальша очистка і подальше використання для технологічних потреб – в системі підтримання пластового тиску (повернення в пласт), або для приготування бурових розчинів і розчинів реагентів. Сприятливим з екологічної та економічної точки зору є заводнення продуктивних горизонтів.

Накопичений досвід повернення супутньо-пластових вод у глибокі поглинаючі горизонти: вони повинні мати значне розповсюдження за площею, високі ємнісні і фільтраційні характеристики, бути приуроченими до зони

© Німець Н.М., Брусенцева Т.В., Німець О.Д., 2019

застійного або уповільненого гідродинамічного режиму, обладнаними витриманими водоупорами, що виключають гідравлічний зв'язок пласта-колектора з іншими водоносними горизонтами. Обов'язковою умовою повинна бути сумісність складу супутньо-пластових вод з водами поглинаючого горизонту. В іншому випадку відбувається відкладення солей в призабійній зоні пласта нагнітальної свердловини, що негативно впливає на приймальну здатність пласта.

Особлива увага приділяється хімічній сумісності води, що повертається у надра. Для екологічно безпечного ведення процесу повернення супутньо-пластових вод встановлено граничні показники вмісту деяких компонентів, зокрема сульфатів, заліза, механічних домішок.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими та практичними завданнями.

1. Аналіз сучасного стану проблеми. Повернення супутньо-пластових вод (СПВ) у надра необхідно розглядати як відновлення природного середовища геологічного об'єкта. Спосіб повернення СПВ є найефективнішим способом, який відповідає вимогам екологічної безпеки та законодавству щодо охорони надр та навколишнього середовища. Такий захід повинен мати пріоритетне значення, а його реалізація не повинна суперечити діючим нормативам, а навпаки має бути привабливою для додаткових інвестицій, кредитів та податкових пільг. Саме це передбачено Законом України «Про охорону навколишнього природного середовища» ст. 48 [2] щодо стимулювання підприємств при впровадженні ними сучасних природоохоронних чи ресурсозберігаючих технологій. При розробці нафтогазових родовищ особливу актуальність набуває проблема сумісності СПВ і вод поглинаючого пласта. Комплексна система оцінки СПВ, включає практичні і теоретичні дослідження, лабораторні дослідження, моделювання та ін. Результати отримані після проведення відповідних досліджень, дозволяє ефективно оцінювати методи захисту обладнання від солевідкладення, кольматації пласта та надавати рекомендації по поліпшенню процесу повернення і підвищення екологічної безпеки в рамках підготовки проектно-технологічної документації і при здійсненні екологічного моніторингу розробки нафтогазо-конденсатних родовищ [4–20]. Дослідження обумовлене проблемою

екологічної безпеки видобутку вуглеводневої сировини, поверненні супутньо-пластових вод, побічного продукту видобутку. Вивчення сучасних методів утилізації, знешкодження, покращення процесу повернення супутньо-пластових вод, досліджень кількісного та якісного складу сумішей що можуть бути утворені при змішуванні супутньо-пластових вод і вод поглинаючого пласта.

2. Визначення основних критеріїв дослідження. Супутньо-пластова вода є побічним продуктом видобутку газу, конденсату та нафти і, який складається з природної водонасиченої частини продуктивного горизонту, а також контурних і підшовних вод, які підпирають поклад і надходять у газоносні поклади із зниженням тиску. Вони - не технологічний цільовий продукт і при підготовці для використання вуглеводневої сировини виникає необхідність їх утилізації. Речовини, що входять до складу СПВ, належать до шкідливих для навколишнього середовища, води не піддаються очищенню до гранично-допустимих концентрацій сучасними хімічними і біохімічними методами від мінеральних компонентів, що в них знаходяться. За цих умов СПВ не підлягають скиданню на поверхню ґрунту та у відкриті водоймища. Тому їх повертають у виснажені пласти, де вони повинні сумішатися з водами пласта, не визиваючи утворення осадів і закупорювання порового простору. Для оцінки сумісності вод при поверненні в надра та технологічних аспектів поводження з ними в хімічному складі СПВ визначаються такі компоненти: аніони (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻), катіони (K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺); мікрокомпоненти: амоній-іон, нітрат-іон, нітрит-іон; іони йоду та бром, залізо (II), залізо (III); вміст вільної вугільної кислоти, метанолу, нафтопродуктів, величина мінералізації, водневий показник (рН). Основними завданнями при підготовці до повернення СПВ у надра є підтримка, крім інших показників, необхідного вмісту сульфат-іонів, заліза в окисній формі та іонів йоду [3]. На основі закордонного, вітчизняного досвіду та згідно СОУ 09.1-30019775-004:2013 [3] граничні рівні по вмісту регламентуючих компонентів є такими: сульфат-іон – до 1500 мг/дм³; залізо в окисній формі – до 10 мг/дм³; завислі речовини (ЗР) – згідно розрахунковій величині.

Хімічний склад супутньо-пластових вод розглянемо на прикладі СПВ Медведівського газоконденсатного родовища свердловини №63 (таблиця 1).

Таблиця 1 – Фізико-хімічний склад супутньо-пластових вод Медведівського газоконденсатного родовища

Аніон	мг/дм ³	мг-екв/дм ³	% екв.	Катіон	мг/дм ³	мг-екв/дм ³	% екв.
HCO ₃ ⁻	817,4	13,4	0,12	Ca ²⁺	44488,8	2220,0	20,64
Cl ⁻	189925,0	5350,0	49,76	Mg ²⁺	4920,0	410,0	3,82
SO ₄ ²⁻	595,2	12,4	0,12	Na ⁺ +K ⁺	63153,4	2745,8	25,54
Сума	191337,6	5375,8	50,0	Сума	112562,2	5375,8	50,0
I ⁻	173,3			Fe ²⁺	62,0		
Br ⁻	1482,6			Fe ³⁺	63,5		
H ₂ S	відс.						
Густина 1,226 г/см ³ рН 5,5				Мінералізація 303899,0 мг/дм ³ 303,899 г/дм ³			

Хімічний склад пластових вод поглинаючого горизонту розглянемо на прикладі триасового горизонту Єфремівського родовища, де обладнано

пункт повернення СПВ в тому числі і тих що надходять з Медведівського газоконденсатного родовища свердловини №63 (таблиця 2).

Таблиця 2 – Фізико-хімічний склад пластових вод поглинаючого горизонту

Місце відбору	Густина, г/см ³	рН	Хімічний склад, мг/дм ³								
			Мінералізація, мг/дм ³	аніони				катіони			
				Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
Поглинаючий горизонт (1181-1179 м) Проба №1	1,047	6,3	166434,46	101805,66	59,68	305,00	відс.	59276,52	3406,8	1580,8	

*Сірководень (H₂S) – відсутній

Відомо що, сульфат-іон гіпсу із рідини випадає в осад, коли добуток активності компонентів, що утворюють сіль, вище добутку розчинності згідно М.В. Зільберману [21]. Таким чином, гранична величина концентрації вмісту сульфат-іону повинна визначатися конкретно для води на кожному пункті по поверненню СПВ.

Вважають, що вміст заліза не залежить від величини мінералізації, а закисна форма заліза відноситься до агресивних компонентів по відношенню до металу. Використання інгібіторів корозії сприяє зниженню швидкості корозії. Закисна форма заліза переходить в окисну при контакті води з киснем. При відсутності вільного кисню і закритій технологічній схемі процес окислення сповільнюється і може закінчитися вже після очищення води. Очищення води до необхідного ступеню при поверненні у продуктивний пласт досягають тривалим механічним відстоюванням і фільтрацією. Закисне залізо знаходиться у розчиненому стані. На кольматацію поглинаючого пласта впливає тільки окисне залізо, кількість якого у СПВ необхідно регламентувати.

Фізико-хімічні властивості СПВ в цілому відповідають властивостям пластових вод продуктивних горизонтів. У процесі видобутку газу або нафти ця вода додатково забруднюється інгібіторами гідратоутворення та корозії, поверхнево-активними речовинами, продуктами корозії обладнання, нафтопродуктами та іншими домішками.

Завислі речовини, які знаходяться у складі СПВ, мають різне походження. Частина їх виноситься із продуктивних пластів разом з рідиною, що видобувається. Більша частина завислих речовин утворюється внаслідок процесу окислення закисного заліза в окисне. За своїм складом завислі речовини розподіляються на мінеральні та органічні. До яє пришвидшити утворення осадів і зменшення ті частинки, гідроксид заліза та інші; до органічних – нафтопродукти, деемульгатори та інш.

За фізичним станом завислі речовини поділяються на такі: - нерозчинені, які знаходяться у вигляді крупної суспендованої речовини або емульсії

(розмір цих часток складає від десяти до декілька сот мікрометрів);- колоїдні (з розміром часток від 0,1 до 0,01 мкм); - розчинені молекулярно-дисперсні частки (система однофазна).

Для оцінки сумісності визначено хімічний склад вод родовища (табл. 1) і хімічний склад СПВ (табл. 2).

Відповідно до хімічних аналізів мінералізація СПВ, у нижченаведених таблицях, дозволяє віднести їх до мінералізованих вод. Водневий показник рН характерний для мінералізованих вод слабкокислої реакції середовища. Вірогідність активних хімічних процесів у такому водному середовищі зведені до мінімуму.

Збільшені значення концентрації заліза (II) знижуються в процесі окислення за участю кисню повітря. СПВ будуть накопичуватися в ємностях, що додатково затримуватимуть іони заліза (III). Значення вмісту іонів заліза (II) буде поступово зменшуватись за рахунок переходу у залізо (III), загальний термін досягнення нормативних концентрацій сягає 2,8 дб.

Основними причинами утворення осаду є – збільшення рН пластових та змішування несумісних вод. Найбільш розповсюдженими солями, що ускладнюють процес повернення СПВ, є сульфати та карбонати кальцію. Імовірність відкладення цих солей визначається розрахунковим методом за результатами аналізу складу вод.

За результатами хімічного аналізу встановлено, що сірководень (H₂S) у воді відсутній, тому випадіння осаду сульфідів заліза не відбувається

Розрахунок імовірності утворення осаду сульфату кальцію

Головною умовою сумісності СПВ із пластовими водами є наявність у них сульфат-іонів, концентрація яких повинна бути недостатньою для утворення осаду. Якщо їх концентрація в СПВ менше концентрації таких у пластовій воді, то випадання в осад гіпсу не повинно відбуватися. Навпаки, у випадку перевищення цих концентрацій можливе випадання гіпсу в осад [21].

Для оцінки можливості випадіння сульфату кальцію із пластових вод газових, газоконденсатних,

нафтових родовищ існує ряд методів [22, 23], оснований на розрахунку насиченості вод цією сіллю.

Згідно методу Н.Д. Шустефа та Б.В. Озоліна [22,23], рівноважну концентрацію сульфат-іонів розраховують за формулою:

$$C_{SO_4^{2-}} = 108/\rho^2 C_{Ca^{2+}}, \quad (1)$$

Таблиця 3 – Концентрації компонентів (мг/л); мінералізація, величина рН і густина при змішуванні СПВ і ВПП у різних співвідношеннях

Іони	СПВ	ВПП	Суміш 1:9	Суміш 2:8	Суміш 3:7	Суміш 4:6	Суміш 1:1	Суміш 6:4	Суміш 7:3	Суміш 8:2	Суміш 9:1
Na ⁺ + K ⁺	63153,4	59276,52	59664,21	60051,90	60439,58	60827,27	61214,96	61602,65	61990,34	62378,02	62765,71
Ca ²⁺	44488,8	3406,8	7515,00	11623,20	15731,40	19839,60	23947,80	28056,00	32164,20	36272,40	40380,60
Mg ²⁺	49,20	1580,8	1427,64	1274,48	1121,32	968,16	815,00	661,84	508,68	355,52	202,36
Cl ⁻	189925,0	101805,7	110617,6	119429,5	128241,5	137053,4	145865,3	154677,3	163489,2	172301,1	181113,1
SO ₄ ²⁻	595,2	59,68	113,23	166,78	220,34	273,89	327,44	380,99	434,54	488,10	541,65
HCO ₃ ⁻	817,4	305,00	356,24	407,48	458,72	509,96	561,20	612,44	663,68	714,92	766,16
CO ₃ ²⁻	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.
H ₂ S	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.
Мінералізація, г/дм ³	303,899	166,434	179,694	192,9534	206,213	219,472	232,732	245,991	259,251	272,510	285,770
рН	5,5	6,3	6,22	6,14	6,06	5,98	5,9	5,82	5,74	5,66	5,58
Густина, ρ, г/см ³	1,226	1,047	1,065	1,083	1,101	1,119	1,137	1,154	1,172	1,190	1,208

На рис. 1 наведено отриману залежність зміни концентрацій при змішуванні зразків 1 і 2, взятих у різних співвідношеннях, що дозволяє визначити концентрації основних іонів у будь-якому варіанті суміші.

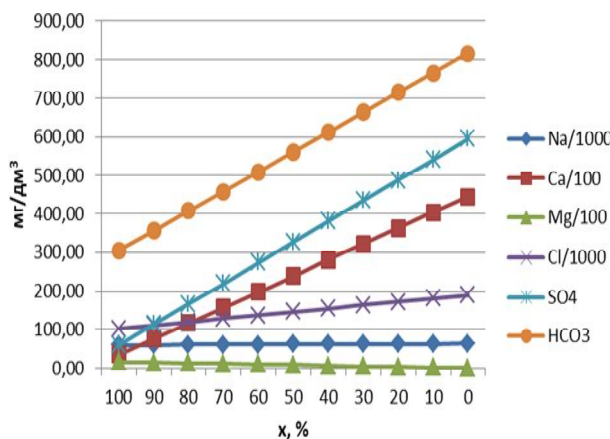


Рис. 1. Залежність зміни концентрацій катіонів і аніонів суміші СПВ і ВПП при їх різних співвідношеннях

За формулою 1 розраховано рівноважну концентрацію сульфат-іонів та співставлено з фактичною концентрацією сумішей зразків 1 та 2 (табл. 4).

Із співставлення видно, що рівноважна концентрація значно вище фактичної, тому осад сульфату кальцію не випадатиме при змішуванні у різних співвідношеннях зразків 1 і 2.

де $C_{SO_4^{2-}}$, $C_{Ca^{2+}}$ – концентрація іонів SO_4^{2-} та Ca^{2+} відповідно у мг-екв/100 г; ρ – густина розчину, г/см³.

Розрахунковим методом було визначено концентрації іонів у сумішах розчинів зразку СПВ та вод поглинаючого пласта (ВПП) у різних співвідношеннях (табл. 3).

Таблиця 4 – Результати розрахунків фактичної і рівноважної концентрації SO_4^{2-} для суміші СПВ:ВПП

Співвідношення СПВ:ВПП	Концентрація Ca ²⁺ , мг-екв/100г	Фактична концентрація SO ₄ ²⁻ , мг-екв/100г	Рівноважна концентрація SO ₄ ²⁻ , мг-екв/100г
1:9	170,00	0,696415	< 1,24
2:8	375,00	0,326657	< 2,36
3:7	580,00	0,218400	< 3,47
4:6	785,00	0,166774	< 4,58
1:1	990,00	0,136599	< 5,70
6:4	1195,00	0,116836	< 6,81
7:3	1400,00	0,102732	< 7,92
8:2	1605,00	0,092428	< 9,04
9:1	1810,00	0,074715	< 10,15

Для підтвердження достовірності відсутності утворення осадів сульфату кальцію досліджено критерії, що визначають їх утворення у вигляді нерівності М.В.Зільбермана, [22]:

$$C_{Ca^{2+}} + C_{SO_4^{2-}} \geq \left(1,52 + 15,8J - 2,5J^2 + 52,5C_{SO_4^{2-}} \right) \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

в якій максимально граничні концентрації сульфат-іона в суміші визначаються за рівнянням:

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{1,52 + 15,8J - 2,5J^2}{C_{Ca^{2+}} \cdot 10^{-4} - 52,5} \quad (3)$$

де $C_{Ca^{2+}}$, $C_{SO_4^{2-}}$ – концентрація іонів кальцію і сульфат-іону, моль/дм³; J – іонна сила розчину, моль/дм³.

Іонну силу розчину визначено за рівнянням [21]:

$$J = \frac{C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2}{2} \quad (4)$$

де C – концентрація іонів розчину, моль/дм³;
 Z – валентність кожного з присутніх у розчині іонів.

Підставивши у формулу (4) молярні концентрації компонентів, визначено іонну силу розчинів.

За формулою (2) знайдено добуток концентрації іонів кальцію і сульфат-іонів у розчинах і по формулі (3) отримано величину максимальної концентрації сульфат-іону

Результати розрахунків іонної сили розчинів сумішей у різному співвідношенні зразків СПВ і ВПП, добутку концентрації іонів кальцію і сульфат-іонів, максимальної концентрації сульфат-іону і співставлено з концентраціями, що визначені за тест-методом, наведено у табл. 5.

Таблиця 5 – Іонні сили розчину, добутку концентрації іонів кальцію і сульфат-іонів, максимальної концентрації сульфат-іону та оцінка їх концентрації за тест-методом в сумішах зразків СПВ і ВПП

Співвідношення СПВ:ВПП	Іонна сила розчину, моль/дм ³	Фактичний добуток концентрації $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$, моль/дм ³		Критерій $(1,52+15,8J-2,5J^2+52,5C_{\text{SOS}}) \cdot 10^{-4}$	Фактична концентрація SO_4^{2-} , моль/дм ³	ТМ	Максимальна концентрація SO_4^{2-} , моль/дм ³
1:9	3,354483	2,21E-04	<	2,65E-03	1,18E-03	<	1,45E-02
2:8	3,681103	5,04E-04	<	2,59E-03	1,74E-03	<	9,06E-03
3:7	4,007723	9,01E-04	<	2,48E-03	2,30E-03	<	6,38E-03
4:6	4,334343	1,41E-03	<	2,32E-03	2,85E-03	<	4,70E-03
1:1	4,660963	2,04E-03	<	2,10E-03	3,41E-03	<	3,52E-03
6:4	4,987583	2,78E-03	<	1,83E-03	3,97E-03	<	2,61E-03
7:3	5,314203	3,63E-03	<	1,51E-03	4,53E-03	<	1,87E-03
8:2	5,640823	4,60E-03	<	1,14E-03	5,08E-03	<	1,23E-03
9:1	5,967444	5,68E-03	<	7,08E-04	5,64E-03	<	6,76E-04

Примітка: ТМ – підтверджено тест-методом.

Згідно формули (2) нерівність показує, що фактичний добуток концентрації сульфату кальцію на порядок менше критерію оцінки для всіх співвідношень розчинів. Тому при даному складі суміші 1 + 2 буде постійна і осад сульфату кальцію випадати не буде, оскільки фактична концентрація сульфат-іонів менша за максимальне значення, що розраховане за формулою (3), а також через те, що контакт води, призначеної для повернення з пластовою водою поглинаючого пласта відбувається на початковому етапі повернення. На подальшому просуванні води, що повертаються контактують з попередньо закачаними водами. При цьому діє принцип відтиснення кожної попередньої порції води кожними наступними порціями. Отже два методи підтверджують сумісність СПВ з пластовими водами по сульфат іонах.

Поглиналині свердловини як надійне інженерне спорудження виключають можливість прориву СПВ у водоносні горизонти.

Зона локалізації СПВ навколо поглинальних свердловин до кінця експлуатації об'єкта складе не більше декількох сот метрів. Надійність локалізації СПВ у поглинаючому пласті гарантується не тільки технічним станом свердловин, а геологічними і гідрогеологічними умовами об'єкта.

Виключається можливість негативного впливу процесів повернення СПВ на якість питних і господарсько-побутових вод.

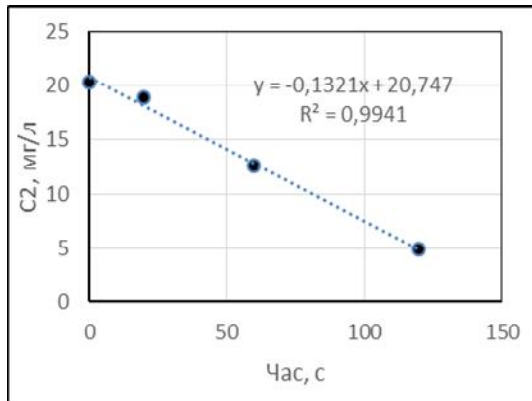
Озонування супутньо-пластових вод

При безперервному процесі видобування вуглеводнів потрібно завчасно повертати СПВ у пласт, щоб не відбувалося переповнення відстійників і, як наслідок, забруднення ними навколишнього середовища. Вище було відмічено те, що іони заліза Fe^{2+} у закритій системі довго окислюються у Fe^{3+} і через тривалий час випадають в осад. Якщо не відстояти сполуки заліза попадають у пласт, вони також, як сульфати чи карбонати кальцію, блокують пори пласта і зумовлюють викиди СПВ у навколишнє середовище. Для запобігання таких викидів необхідно збільшити швидкість перетворення іонів заліза і таким чином зменшувати час відстоювання. Для вирішення такого завдання запропоновано СПВ обробляти озоном, а для підтримання при цьому екологічної безпеки – використовувати низьку концентрацію озону у повітрі, як побуті, тобто озоноване повітря, в якому концентрація озону знаходиться на рівні $\approx 3\text{-}6$ мг/дм³. Також відомо, що для більш ефективного виділення механічних домішок і вуглеводнів використовують флокулянти та коагулянти [24], які спеціально

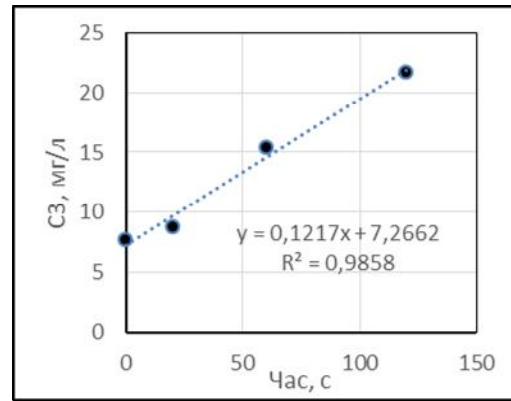
вносять в СПВ. Одним з таких реагентів є солі заліза, які після відповідних хімічних перетворень, у вигляді гідроксиду ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) випадають в осад з прихваченими механічними домішками.

Для озонування використано СПВ Юлівського НГКР і модель супутньо-пластової води складу,

г/дм³: калію йодид 0,065; калію бромід 1,3414 натрію хлорид 200; заліза (Fe^{2+}) сульфат 0,1194. До складу промислової СПВ входять завислі речовини концентрації 1500 мг/дм³. Результати досліджень змін концентрацій іонів заліза від часу озонування моделі СПВ приведено на рис. 2 (а, б).



а



б

Рис. 2. Зміни концентрацій іонів (а) заліза (II) (C2) і (б) заліза (III) (C3) від часу озонування

На основі змін концентрацій іонів заліза розраховано зменшення іонів двовалентного ($\Delta C_2 = \text{Fe}_{02} - \text{Fe}_{n2}$) і збільшення іонів тривалентного ($\Delta C_3 = \text{Fe}_{03} + \text{Fe}_{n3}$) заліза та одержано залежність (рис. 3), з якої витікає те, що зменшенню іонів заліза (II) відповідає практично таке ж збільшення іонів заліза (III), оскільки у рівнянні регресії $y = \Delta C_2$ майже не відрізняється від $x = \Delta C_3$, що підтверджує коефіцієнт 1,0791 у рівнянні регресії (рис. 3).

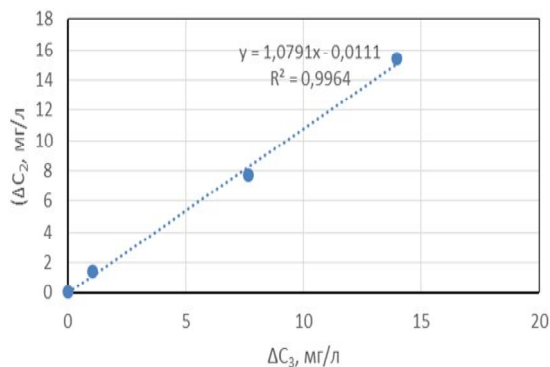


Рис. 3. Залежність змін концентрацій іонів заліза (II) ΔC_2 від змін концентрацій іонів заліза (III) ΔC_3

Одержані результати вказують на те, що іони заліза (II) впродовж 180-200 с перетворюються в іони заліза (III). В результаті обробки промислових СПВ озоноповітряною сумішшю з початковою концентрацією іонів Fe^{2+} 126 мг/дм³ і концентрацією завислих речовин (ЗР) 3258 мг/дм³ ступінь очищення від ЗР через 3 год досягає 82,5 % при залишковій концентрації іонів заліза за тестовим методом менше 10 мг/дм³. При відстоюванні 82 % ступінь очищення досягається через 2,8 доби. Зменшення часу відстоювання СПВ перед поверненням в пласт

зумовлює підвищення екологічної безпеки за рахунок запобігання виникненню аварійних ситуацій.

Враховуючи те, що під час озонування для отримання йоду необхідний надлишок озону [24–26], то запропоновано його використовувати для одержання іонів заліза (III). При цьому, як видно з рис.4 повне перетворення іонів заліза (II) в іони заліза (III) відбувається при мольно-іонному відношенні озон : $\text{Fe}^{2+} = 1.17:1$ через 160 с.

Під час озонування СПВ для одержання йоду, як встановлено у [25–27], в ряді випадків необхідно застосовувати надлишок озону. Для того, щоб зменшити його викиди у навколишнє середовище, враховуючи те, що, як показано вище, цей надлишок озону в озонованому повітрі запропоновано використовувати для перетворення іонів Fe^{2+} в іони Fe^{3+} , що не тільки дозволяє пришвидшити утворення осадів і зменшення завислих речовин у СПВ, але й зменшити концентрацію озону у відпрацьованому повітрі.

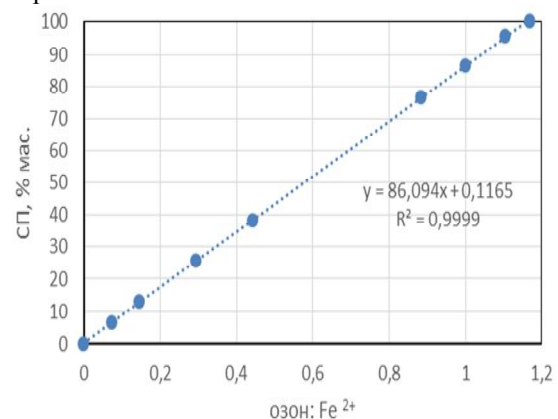


Рис. 4. Ступінь перетворення іонів заліза (II) в іони заліза (III) від мольно-іонного відношення озон:Fe²⁺

При озонуванні СПВ тільки для пришвидшення утворення осадів для перетворення Fe^{2+} у Fe^{3+} необхідно використовувати, як видно з рис. 4, надлишок озону. У такому випадку залишкова концентрація озону у повітрі 0,021 % об. І таким чином ця кількість озону потраплятиме в атмосферу. При дебіті св. 63 (на якій передбачається виробництво йоду) Медведівського ГКР 12 м³/добу води з концентрацією іонів Fe^{2+} 62 мг/дм³ (62 г/м³) продуктивність води 0,5 м³/год з 31 г/год (0,555 г-моль/год) іонів заліза.

Для перетворення іонів Fe^{2+} у Fe^{3+} необхідно $0,555 \times 1,17 = 0,649$ г-моль/год (31,17 г/год) озону. Час озонування 160 с. Початкова концентрація озону 3,017 мг/дм³ повітря. Тоді об'єм повітря з озоном $31170/3,017 = 10331$ л/год (10,3331 м³/год). Після озонування у повітрі залишається 46,4 мг/год озону або $46,4/10,331 = 4,5$ мг/м³.

При розповсюдженні відпрацьованої озоноповітряної суміші $\approx 10,3$ м³/год (46,35 мг озону) в радіусі 1000 м і висотою 20 м (15,7 млн. м³) залишкова концентрація озону (3 10⁻⁶ мг/м³) значно менше гранично допустимої концентрації 0,16 мг/м³ [28] у повітрі населених пунктів. При такій же викідній концентрації озону його концентрація у повітрі робочої зони з діаметром 5,4 м зменшується до 0,1 мг/м³, що свідчить про відсутність екологічної небезпеки, яка могла би бути зумовлена з застосуванням озону для видалення іонів заліза і попутно завислих речовин. В той же час у СПВ, присутні іони йоду, які також можуть вступати у взаємодію з озоном.

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку. Шляхом дослідження сумісності супутньо-пластових вод (СПВ) і вод поглинаючого пласта (ВПП) при різних співвідношеннях і концентраціях встановлено, що повернення СПВ у пласти не спричинятиме випадіння осадів сульфатів і карбонатів і таким чином сприяє підвищенню екологічної безпеки в порівнянні з тим, якби СПВ направлялись у навколишнє середовище.

Запропоновано для оперативного визначення сумісності залежності між концентраціями іонів і співвідношенням СПВ:ВПП та тест-методи оцінки концентрацій сульфат-іонів, йодид-іонів та іонів заліза.

Обґрунтовано, що повернення СПВ у надра є способом, який сьогодні відповідає вимогам законодавства щодо охорони надр та навколишнього середовища.

Використання тестових експрес-методів підвищує екологічну безпеку повернення СПВ у пласт за рахунок зменшення часу на проведення аналізів щодо вмісту сульфат-іонів та іонів заліза.

СПВ родовища сумісні з пластовими водами поглинаючого пласта-колектора Медведівського

родовища. Первісний хімічний склад пластових вод не зміниться складом СПВ, хімічні реакції між ними виключені.

Суміш СПВ родовища буде стабільною у часі. Осад утворюватись не буде, умови для цього процесу відсутні, оскільки фактична концентрація сульфат-іонів є меншою за максимальне розраховане значення, а контакт СПВ з пластовою водою поглинаючого пласта відбувається на початковому етапі повернення, на подальших етапах повернення СПВ контактують з попередніми водами, які уже були повернуті у пласт-колектор.

Виключається можливість негативного впливу процесу повернення СПВ на якість питних і господарсько-побутових вод, оскільки надійність локалізації СПВ у поглинаючому пласті гарантується не тільки технічним станом свердловин, а геологічними і гідрогеологічними умовами об'єкта згідно загальної характеристики

Повернення СПВ у надра родовища здійснюється згідно розробленого регламенту повернення СПВ у надра, у режимі першої категорії, яка відповідає герметичності усієї технологічної системи від насосу до привибійної зони, з дотриманням вимог чинного природоохоронного законодавства України і не сприяє утворенню додаткових джерел забруднення навколишнього середовища.

Експериментально доведено, що екологічна безпека при поверненні СПВ у поглинаючий пласт підвищується за рахунок їх озонування і зменшення часу відстоювання утвореного осаду.

Встановлено, що під час озонування та частина озону, яка не вступає у реакцію перетворення іонів Fe^{2+} в іони Fe^{3+} і потрапляє з відпрацьованим повітрям у навколишнє середовище не створює екологічної небезпеки ні у повітрі робочої зони, ні у повітрі населених пунктів.

Виконаний обсяг досліджень і отримані практичні результати дають можливість дослідити та попередити ризики виникнення аварійних ситуацій при поверненні СПВ, зменшити час очистки від речовин, що можуть бути причиною зниження приймальності пласта, підвищити екологічну безпеку при поверненні супутньо-пластових вод у надра.

Список літератури

1. Водний кодекс України, 1995.
2. Закон України «Про охорону навколишнього середовища», 1991.
3. СОУ 09.1-30019775-004:2013 Методика визначення привнесених компонентів та вимоги до їх вмісту при поверненні супутньо-пластових вод у надра. – УкрНДІгаз, 2013.
4. Порошин В.Д. Совместимость вод и принципы организации гидрохимического мониторинга разработки месторождения Западная Курна-2 (ИРАК) Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого № 1, 2017, с. 87–92.

5. Трифонов Н.С. Совместимость подземных вод Первомайского нефтегазоконденсатного месторождения, используемых для поддержания пластового давления, с пластовыми водами и породами продуктивных отложений, Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидроэкологии Евразии», 23–27 ноября 2015 г., Томск, с. 290–294.
6. Особенности взаимодействия коллекторов, пластовых и технических вод при разработке нефтегазоконденсатного месторождения им. Ю. Корчагина / С.В. Делия, Л.А. Абукова, О.П. Абрамова, С.Н. Попов, И. В. Воронцова, Л.А. Анисимов // Нефтяное хозяйство. 2013. № 3, с. 18–22.
7. Совместимость морской и пластовой воды при поддержании пластового давления на месторождении Северного Каспия / Л.А. Анисимов, А.Ю. Самойленко, М.В. Шарашкина, Л.В. Шумаева, Л.А. Абукова, О.П. Абрамова // Прогноз и разработки нефтегазоносных структур нижнего Поволжья и Северного Каспия. Волгоград. 2012. Вып. 71, с. 229–234.
8. Попов С.Н. Геохимическое взаимодействие пластовых и нагнетаемых вод с трещиноватыми карбонатными коллекторами // Нефтяное хозяйство. 2013. № 5. С. 76–79
9. Кудряшов С. Н. Менеджмент солеотложения на месторождениях «НК «Роснефть»// Нефтегазовое дело: электрон. журн. 2006. № 2. С. 15. URL: http://ogbus.ru/authors/Kudryashov/Kudryashov_1.pdf
10. Стратиграфия мезозоя и кайнозоя Широкой площади Северного Каспия (месторождение им. Ю. Корчагина) / В.Н. Манцурова, В.Н. Кривонос, В.Е. Смирнов, Е.Н. Здобнова, В.Е. Кудинова, Л.В. Бубликова. Перспективы нефтеносности Нижнего Поволжья и Азово-Каспийского региона. ООО «ЛукойлНИПИморнефть». Волгоград. 2005. Вып. 64, с. 119–142.
11. Никаноров А. М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. С. 444.
12. Collins A.G. Geochemistry of oilfield waters. Amsterdam - Oxford - New York, Elsevier scientific publishing company, 1975. 496 p.
13. Абрамова О. П., Абукова Л. А., Попов С. Н. Проблемы повышения достоверности компьютерных моделей природного и техногенного солеотложения в геологической среде // Современные проблемы науки и образования. 2011. № 4, 68 с.
14. Исходный состав пластовых вод как основа гидрохимического контроля за разработкой Ачимовских отложений Уренгойского НГКМ / Л.А. Абукова, О.П. Абрамова, А.В. Кошелев, В.А. Ставицкий, Г.С. Ли, М.А. Катаева. ООО «Газпром добыча Уренгой». М.: Недра, 2013. 411 с.
15. Абукова Л.А., Абрамова О.П., Исаева Г.Ю. Факторы контроля качества прогноза солеотложения в нефтепромысловой практике // Георесурсы, геонэнергетика, геополитика: электрон. науч. журнал. 2012. №1(5). С. 9. URL: http://oilgasjournal.ru/vol_5/abukova-isaeva.pdf
16. Карцев А.А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1972. 280 с.
17. Гаттенбергер Ю. П. Гидрогеология и гидродинамика подземных вод. М.: Недра, 1971. 184 с.
18. Ахундов А.Р., Буряковский Л.А. Новый графический метод определения соотношения объемов и составов смешивающихся вод // Азерб. нефт. хоз. 1965. №8, с. 14–15.
19. Мархасин И.Л., Лейберт Б.М., Баширов Л.Х. О влиянии осадкообразования при смешении закачиваемой воды с пластовой на проницаемость пласта // Вопросы бурения скважин и добычи нефти: сб. науч.тр. / Уфим. нефт. ин-т. 1972. Вып. 8, с. 65–76.
20. Абукова Л.А., Абрамова О.П., Попов С.Н., Анисимов Л.А. Прогноз взаимодействия пород-коллекторов, пластовых и технических вод при разработке нефтегазоконденсатного месторождения им. Ю. Корчагина. Электронный научный журнал Георесурсы. Геонэнергетика. Геополитика, http://oilgasjournal.ru/vol_6/abukova.html
21. Гаев А.Я. Подземное захоронение сточных вод на предприятиях газовой промышленности. - Л.: Недра, 1981, 166 с.
22. Зверев В.П. Гидрогеологические исследования системы гипс- подземные воды. – М.; Наука, 1967, 124 с.,
23. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. и др. Осложнения в нефтедобыче – Уфа, 2003, 302с
24. Т.Д. Ланина, В.И. Литвиненко, Б.Г. Варфоломеев. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов. Ухта: 2006, 172 с.
25. Мельник А.П. Щодо використання супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ / С.В. Кривуля, Н. М. Німець// Science without borders, 2016, Vol. 1, pp. 23–29.
26. Немец Н.Н. О превращении йодид-ионов попутно-пластовых вод газоконденсатных месторождений в йод под воздействием озона. Вісник НТУ «ХП». Серія: Інноваційні дослідження в наукових роботах, Харків, 2016. №16 (1191), с. 14–18.
27. Німець Н.М., Мельник А.П., Подустов М.О. Екологічна безпека супутньо-пластових вод і одержання йоду. Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Серія Геологія. Географія. Екологія. – Харків, 2016. Вип.45, с.159–168.
28. fat-down.ru-methods losing-weight/ozon

Bibliography (transliterated)

1. Vodnij kodeks Ukraїni, 1995.
2. Zakon Ukraїni «Pro ohoronu navkolishn'ogo seredovishha», 1991.
3. SOU 09.1-30019775-004:2013 Metodika viznachennja privnesenih komponentiv ta vimogi do ih vmistu pri povernenni suputn'o-plastovih vod u nadra. – UkrNDIgaz, 2013.
4. Poroshin V.D. Sovmestimost' vod i principy organizacii gidrohimičeskogo monitoringa razrabotki mestorozhdenija Zapadnaja Kurna-2 (IRAK) Vestnik GGTU im. P. O. Suhogo № 1, 2017, pp. 87–92.
5. Trifonov N.S. Sovmestimost' podzemnyh vod Pervomajskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdenija, ispol'zuemyh dlja podderzhanija plastovogo davlenija, s plastovymi vodami i porodami produktivnyh otlozhenij, Vserossijskaja nauchnaja konferencija s mezhdunarodnym uchastiem «Sovremen-nye problemy gidrogeologii, inzhenernoj geologii i gidroekologii Evrazii», 23–27 nojabrja 2015 g., Tomsk, pp. 290–294.
6. Osobennosti vzaimodejstvija kollektorov, plastovyh i tehničeskij vod pri razrabotke neftegazo-kondensatnogo mestorozhdenija im. Ju. Korchagina / S.V. Delija, L.A. Abukova, O.P. Abramova, S.N. Popov, I. V. Voroncova, L.A. Anisimov // Neftjanoe hozjajstvo. 2013. № 3, pp. 18–22.
7. Sovmestimost' morskoj i plastovoj vody pri podderzhanii plastovogo davlenija na mestorozhdenii Severnogo Kaspija / L.A. Anisimov, A.Ju. Samojlenko, M.V. Sharashkina, L.V. Shumaeva, L.A. Abukova, O.P. Abramova // Prognoz i razrabotki neftegazonosnyh struktur nizhnego Povolzh'ja i Severnogo Kaspija. Volgograd. 2012. Vyp. 71, pp. 229–234.
8. Popov S.N. Geohimičeskoe vzaimodejstvie plastovyh i nagnetaemyh vod s treshhinovatyimi karbonatnymi kollektorami // Neftjanoe hozjajstvo. 2013. № 5. P. 76–79.

9. Kudryashov S. N. Menedzhment soleotlozhenija na mestorozhdenijah «NK «Rosneft'»// Neftegazovoe delo: jelektron. zhurn. 2006. № 2. P. 15. URL: http://ogbus.ru/authors/Kudryashov/Kudryashov_1.pdf
10. Stratigrafija mezozoja i kajnozoja Shirotnoj ploshhadi Severnogo Kaspija (mestorozhdenie im. Ju. Korchagina) / V.N. Mancurova, V.N. Krivosos, V.E. Smirnov, E.N. Zdobnova, V.E. Kudinova, L.V. Bublikova. Perspektivy neftenosnosti Nizhnego Povolzh'ja i Azovo-Kaspijskogo regiona. OOO «LukoilNIPImorneft'». Volgograd. 2005. Vyp. 64, pp. 119–142.
11. Nikanorov A. M. Gidrohimiya. SPb.: Gidrometeoizdat, 2001. S. 44412. Arutyunyan L. R., Arutyunyan R. S., Hizhnyak S. D., Pahomov P. M. Nekotorye fiziko-himicheskie i kolloidnyie svoystva sistemyi letsitin-etilovyyi spirt-voda. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya*. Tver, TvGU Publ., 2016, no. 2, pp. 125–134.
12. Collins A.G. Geochemistry of oilfield waters. Amsterdam - Oxford - New York, Elsevier scientific publishingcompany, 1975. 496 p.
13. Abramova O. P., Abukova L. A., Popov S. N. Problemy povysheniya dostovernosti komp'juternyh modelej prirodnogo i tehnogennogo soleotlozhenija v geologicheskoy srede // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2011. № 4, 68 p.
14. Ishodnyj sostav plastovyh vod kak osnova gidrohimicheskogo kontrolja za razrabotkoj Achimovskih otlozhenij Urengoj'skogo NGKM / L.A. Abukova, O.P. Abramova, A.V. Koshelev, V.A. Stavickij, G.S. Li, M.A. Kataeva. OOO «Gazprom dobycha Urengoj». M.: Nedra, 2013. 411 p.
15. Abukova L.A., Abramova O.P., Isaeva G.Ju. Faktory kontrolja kachestva prognoza soleotlozhenija v neftepromyslovoj praktike // Georesursy, geojenergetika, geopolitika: jelektron. nauch. zhurnal. 2012. №1(5). P. 9. URL: http://oilgasjournal.ru/vol_5/abukova-isaeva.pdf
16. Karcev A.A. Gidrogeologija neftyanyh i gazovyh mestorozhdenij. M.: Nedra, 1972. 280 p.
17. Gattenberger Ju. P. Gidrogeologija i gidrodinamika podzemnyh vod. M.: Nedra, 1971. 184 p.
18. Ahundov A.R., Burjakovskij L.A. Novyj graficheskij metod opredelenija sootnosheniya ob'emov i sostavov smeshivajushihhsja vod // Azerb. nef. hoz. 1965. №8, pp. 14–15.
19. Marhasin I.L., Lejbert B.M., Bashirov L.H. O vlijanii osadkoobrazovaniya pri smeshenii zakachivaemoj vody s plastovoj na pronicaemost' plasta // Voprosy bureniya skvazhin i dobychi nefi: sb. nauch.tr. / Ufim. nef. in-t. 1972. Vyp. 8, pp. 65–76.
20. Abukova L.A., Abramova O.P., Popov S.N., Anisimov L.A. Prognoz vzaimodejstviya porod-kollektorov, plastovyh i tehniceskikh vod pri razrabotke neftegazokondensatnogo mestorozhdenija im. Ju. Korchagina. *Elektronnyj nauchnyj zhurnal Georesursy. Geojenergetika. Geopolitika*, http://oilgasjournal.ru/vol_6/abukova.html
21. Gaev A.Ja. Podzemnoe zahoronenie stochnyh vod na predpriyatijah gazovoj promyshlennosti. - L.: Nedra, 1981, 166 p.
22. Zverev V.P. Gidrogeologicheskie issledovaniya sistemy gips- podzemnye vody. – M.; Nauka, 1967, 124 p.,
23. Ibragimov N.G., Hafizov A.R., Shajdakov V.V. i dr. Oslozhenija v nefte dobyche – Ufa, 2003, 302 p
24. T.D. Lanina, V.I. Litvinenko, B.G. Varfolomeev. Processy pererabotki plastovyh vod mestorozhdenij uglevodorodov. Uhta: 2006, 172 p.
25. Mel'nik A.P. Shhodo vikoristannja suputn'o-plastovyh vod gazokondensatnih rodovishh / S.V. Krivulja, N. M. Nimec// Science without borders, 2016, Vol. 1, pp. 23–29.
26. Nimec N.N. O prevrashhenii jodid-ionov poputno-plastovyh vod gazokondensatnyh mestorozhdenij v jod pod vozdejstviem ozona. *Visnik NTU «HPI»*. Serija: Innovacijni doslidzhennja v naukovih robotah, Harkiv, 2016. №16 (1191), pp. 14–18.
27. Nimec' N.M., Mel'nik A.P., Podustov M.O. Ekologichna bezpeka suputn'o-plastovyh vod i oderzhannja jodu. *Visnik HNU im. V.N. Karazina. Serija Geologija. Geografija. Ekologija*. – Harkiv, 2016. Vip.45, pp.159–168.
28. fat-down.ru-methods losing-weight/ozon

Надійшла (received) 19.04.2019

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Німець Наталія Миколаївна (Nimec' Natalia Nikolaevna) – начальник відділу, філія Український науково-дослідний інститут природних газів АТ «Укргазвидобування», м. Харків, Україна; e-mail: ecolog.2601@gmail.com

Брусенцева Тетяна Володимирівна (Brusentseva Tatiana Vladimirovna) – начальник сектору філія Український науково-дослідний інститут природних газів АТ «Укргазвидобування», м. Харків, Україна.

Німець Олександр Дмитрович (Nimec' Aleksandr Dmitrievich) – студент, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна.