

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

УДК 553.041:550.28

<https://doi.org/10.31713/vt120236>

Буденкова Н. М., к.х.н., доцент, Корчик Н. М., к.т.н., доцент
(Національний університет водного господарства та природокористування, м. Півне, n.m.budenkova@nuwm.edu.ua)

ВИЛУЧЕННЯ ОКРЕМИХ КОМПОНЕНТІВ ІЗ СУПУТНІХ ВОД НАФТОВИХ РОДОВИЩ

Розглянуто існуючі методи вилучення окремих компонентів із супутніх вод нафтових родовищ. Практично це застосовується тільки для броду та йоду. Мала концентрація складових потребує створення комплексної схеми переробки гідромінеральної сировини. Для комплексної переробки супутніх вод обрана технологічна схема, яка заснована на методах осадження. Запропонована технологічна схема очищення та комплексної утилізації мінералізованих супутніх вод нафтових родовищ. Експериментальним шляхом визначено черговість виділення окремих компонентів. Це дозволяє одержувати сполуки літію, натрію, кальцію, магнію, стронцію, хлору, броду, йоду, бора. Методом потенціометричного титрування встановлено, що осадження магнію гідроксиду завершується при рН 11,3, а для цього в розчин необхідно ввести вапняне молоко в кількості 150–160% від стехіометрично необхідної. Виділення Кальцію проводили осадженням лугом. Як лужний реагент застосовували католітний луг, який одержували при електролізі розсолу натрію хлориду в схемі замкнутого технологічного циклу. Оптимальні витрати лугу 110–120% від теоретичного. Для осадження Літію застосовували реагент «Полвак» з 5% концентрацією за Al_2O_3 с 10% вмістом вапняного молока. Сполуки бору виділяли у вигляді важкорозчинних боратів.

Окиснення бромідів для вилучення броду проводили електрохімічно одержаним хлором. Для одержання йоду застосовували як окисник пероксид гідрогену. Технологічна схема включає очищення супутніх вод від органічних домішок, виділення супутніх компонентів із застосуванням електрохімічно генерованих реагентів до повного знезараження.

Ключові слова: мінералізовані супутні води; осадження; вилучення; вилуговування; випаровування; фільтрування.

При добуванні нафти на поверхню піднімається вода, причому її об'єм в декілька разів перевищує об'єм нафти. Ці води сьогодні закачують знов у пласт для підтримки пластового тиску або виливають на поверхню, що викликає засолення ґрунту. Раціональне використання цих вод дозволить одержати корисну хімічну продукцію та покращити екологічну ситуацію в районах добутку нафти. Супутні води нафтових родовищ належать до хлоридно-натрієвого типу з мінералізацією до 200 г/л і містять в мг/л: Йоду – 10–60, Броду – 150–200, Бору – 80–90, Літій – 10–15, Рубідій – 3–4, Стронцій – 250–300, Магній – 300–500. Мала концентрація вимагає вилучення окремих компонентів тільки за умовою комплексної переробки гідромінеральної сировини.

Аналіз останніх досліджень. Сьогодні супутні води нафтових родовищ застосовуються, в основному, тільки для одержання йоду і броду [1]. Методи виділення інших компонентів перевірено в лабораторних та напівпромислових умовах [2]. Залежно від методу виділення елементів визначається черговість їх виділення. Органічні домішки, які містять органічні кислоти, спеціально не виділяють. Частково органіку видаляють при підготовці з гідроксидами феруму та співосадженні з лужноземельними металами. При осадженні магній гідроксиду, наприклад, захоплюється 80–90% органічних домішок.

Насамперед видаляють Магній, тому що він заважає наступному виділенню Бору, Літій і Стронцій. Далі виділяють Літій як найбільш дефіцитний продукт. Літій-йонні акумулятори широко розповсюджені в сучасній електронній техніці і знаходять застосування як джерело енергії в електромобілях і накопичувач енергії в енергетичних системах. Це найбільш популярний тип акумуляторів в мобільних телефонах, ноутбуках, цифрових фотоапаратах, відеокамерах. Якщо схема не передбачає повної переробки гідромінеральної сировини, то з неї вилучають Брод, Йод, після чого вода поступає на закачування в свердловини. При повній переробці наступною стадією є виділення Кальцій і Стронцій. Далі з водного розчину може бути одержана харчова поварена сіль, виділений Бор і Брод. Таким чином, комплексна схема передбачає повну переробку супутніх вод з одержанням товарних продуктів.

Існує декілька методів виділення солей магній і кальцій з

супутніх вод. Селективне виділення солей з розчинів хлоридно-натрієвого типу здійснюється введення таких реагентів, як сода, луѓи, вапняне молоко. Найбільш вдало відбувається осадження магнію вапняним молоком, тому що присутність натрію хлориду сприяє формуванню осаду, який добре фільтрується [3]. Для розділення Магнію і Кальцію водну суспензію гідроксидів карбонізують. Осад кальцію карбонату відфільтровують, а розчин магній гідрогенкарбонату упарюють з одержанням магній карбонату [3]. Найбільш перспективні методи вилучення Стронцію з супутніх вод базуються на спільному вилученні Кальцію і Стронцію методами осадження з наступним розділенням цих компонентів. Розділення Стронцію і Кальцію можливо через гідроксиди або карбонати. Суміш карбонатів кальцію і стронцію піддають термічному розкладу, потім Стронцій вилуговують водою [4].

Основними методами вилучення Бору з водних розчинів є осадження важкорозчинних сполук, сорбція і екстракція. Відомий спосіб вилучення Бору шляхом сорбції його йонообмінними смолами. Однак цей спосіб неможливий для розчинів, які містять велику кількість магній хлориду, тому що сорбційна ємкість їх по відношенню до борат-йону різко знижується. Також вилучають Бор співосадженням з магній гідроксидом. Такі технології можуть бути рекомендовані для попередньої обробки. При низьких концентраціях вилучення здійснюється за сорбційним механізмом і значною мірою залежить від загального солевмісту [5].

Для виділення Літію з водних розчинів пропонуються методи сорбції, електрокоагуляції, екстракції і хемосорбції на гідроксиді алюмінію. Отримання солей літію з літійвмісних вод на першому етапі включає очищення літійвмісних вод від лужноземельних металів за допомогою кальцинованої соди. Далі, в зазначений розчин вводять солі алюмінію і при перемішуванні осаджують літієвий концентрат, додаючи каустичну соду до $pH = 7,5$. Літієвий концентрат відокремлюють, промивають, висушують і обробляють хлоридною або нітратною кислотою до повного розчинення осаду. Отриманий розчин упарюють до концентрації 2,5÷5,0 (% від маси) літію (при використанні хлоридної кислоти) або до 2,5÷3,0% літію (при застосуванні нітратної кислоти). Утворений осад відповідної сполуки алюмінію відокремлюють від маточного розчину і відправляють на обробку літійвмісних вод з отриманням літієвого концентрату. Використання діоксиду мангану (як адсорбенту) має найважливіше значення серед адсорбційних методів. Цей метод

орієнтований на використання адсорбенту діоксиду мангану як основного компонента. При цьому використовується суміш діоксиду мангану (3–40% мас.) та поліетиленгліколю (3–25% мас.), полімерного або неорганічного наповнювача. Сорбційна ємність адсорбенту залежить від вмісту в ньому MnO_2 . Стабільні результати досягаються при використанні адсорбенту із вмістом зазначеного компонента понад 15% (мас.) [2]. Методи виділення Брому і Йоду добре розроблені і широко застосовуються у промисловості [1].

Метою досліджень була розробка комплексної технологічної схеми очищення та утилізації супутніх вод нафтових родовищ, яка орієнтована на створення маловідходної високоефективної технології. Така технологічна схема передбачає виділення з гідромінеральної сировини сполук літію, натрію, кальцію, магнію, стронцію, хлору, брому, йоду і бору. Необхідно експериментальним шляхом визначити порядок виділення компонентів; звести поставки реагентів до мінімуму, більшу частину реагентів одержувати на підприємстві. Об'єктом досліджень були супутні води родовища Прикарпатської западини, яке має великі експлуатаційні запаси. Вода містила, г/л: Магнію – 0,48, Кальцію – 5,82, Стронцію – 0,64, Літію – 0,035, Рубідію – 0,002, Цезію – 0,0005, Бору – 0,090, Брому – 0,235, Йоду – 0,10, Натрію – 27,0, Хлору – 51,5, мінералізація – 85,8.

Кислотно-основні та окисно-відновні властивості супутніх вод та умови їх обробки з метою очищення, утилізації, регенерації вивчали методами потенціометричного титрування та хімічного осадження в реакторі періодичної дії при інтенсивному перемішуванні реагуючих речовин. Потенціометричне титрування проводили на потенціометрі марки ЕВ 74 (у лабораторних умовах) та у промислово-дослідних умовах з використанням портативного рН-метра «рН 602». Показник Eh визначали потенціометричним методом із застосуванням індикаторного платинового електрода в парі з хлоросрібним електродом порівняння [6].

В якості робочого розчину для одержання електрохімічно-генерованих реагентів застосовували розчин натрію хлориду з концентрацією 5 г/л. В запропонованій технологічній схемі застосовували католіт з параметрами: $pH = 12,2$; $Eh = 10 - 210$ мВ та аноліт з параметрами: $pH = 1,2 - 1,8$; $Eh = 510 - 1100$ мВ.

Результати досліджень. Для комплексної переробки супутніх вод запропоновано технологічну схему, засновану на методах осадження (рисунок). Осадження Магнію проводили вапняним молоком. Дослідження проводили на лабораторній установці

безперервної дії з термостуванням. Метою досліджень було створення оптимальних умов осадження магнію гідроксиду. Найкращі результати одержали з часом введення осаджувача 15 хвилин і витримки пульпи при слабкому перемішуванні для структуроутворення осаду 15–20 хвилин. Було проведено порівняння згущення магнію гідроксиду при осадженні вапняним молоком і католітним лугом. Швидкість згущення пульпи при осадженні вапняним молоком в 2 рази вища, а об'єм осаду – менший на 30%. Методом потенціометричного титрування встановлено, що осадження магнію гідроксиду завершується при pH 11,3, а для цього в розчин необхідно ввести вапняне молоко в кількості 150–160% від стехіометрично необхідної ($pDP_{Mg(OH)_2} = 11,17$). Підвищення температури суттєво підвищує ступінь згущення осадів, найбільш сприятливою для осадження магнію гідроксиду є $t = 5^\circ C$. При проведенні процесу у наведених умовах вміст Магнію в освітленому розчині менше 3 мг/л. Осад магнію гідроксиду адсорбує більшу частину домішок, тому необхідно його промивання і доочищення. Після промивання водою при співвідношенні $V_{пром.} : V_{осаду} = 3:1$, при цьому вміст магнію гідроксиду в осаді збільшується до 80%. Осад відфільтровували, сушили і прожарювали при $t = 700^\circ C$ до одержання паленої магнезії MgO .

Виділення Кальцію проводили осадженням лугу. Як лужний реагент застосовували католітний луг, який одержували при електролізі розсолу натрію хлориду в схемі замкнутого технологічного циклу. Оптимальні витрати лугу 110–120% від теоретичного ($pDP_{Ca(OH)_2} = 5,20$), при цьому ступінь вилучення Кальцію в осад 90%, а Стронцію не перевищує 3%. Як і у випадку осадження Магнію, підвищення температури позитивно впливає на седиментацію осаду і зменшує об'єм осаду. Швидкість згущення суспензії кальцій гідроксиду сильно залежить від швидкості додавання осаджувача: чим менша швидкість, тим більш компактним утворюється осад. Вологість одержаного осаду 45–51%. Пульпу можна направляти на одержання кальцій гіпохлориту, використовуючи хлор, який одержують в межах комплексної схеми. При цьому одержують $Ca(ClO)_2$ вищого ґатунку, який застосовують для знезараження (дезінфекції) води.

Виділення Стронцію осадженням можливо тільки в суміші з Кальцієм. Осадження суміші проводили, барботуючи вуглекислий газ крізь розчин. Найбільш повне осадження карбонатів досягається

в інтервалі pH 8,6–9,2. Вміст Кальцію і Стронцію в розчині після відділення осаду менш 3 мг/л. Вологість стронцієвого концентрату 45–50%. Концентрат висушували та прожарювали при $t = 1350^\circ C$ протягом години. Після чого концентрат подрібнювали і вилуговували водою при $85^\circ C$ протягом 15 хвилин. При цьому вилучення Стронцію складає 95%. З одержаного розчину осаджували стронцію карбонат [8]. Карбонізацію вуглекислим газом проводили протягом 2 годин, при цьому вилучення стронцію в осад складає 92%. Кальцію гідроксид, одержаний при вилуговуванні оксидів, спрямовують на виділення Магнію.

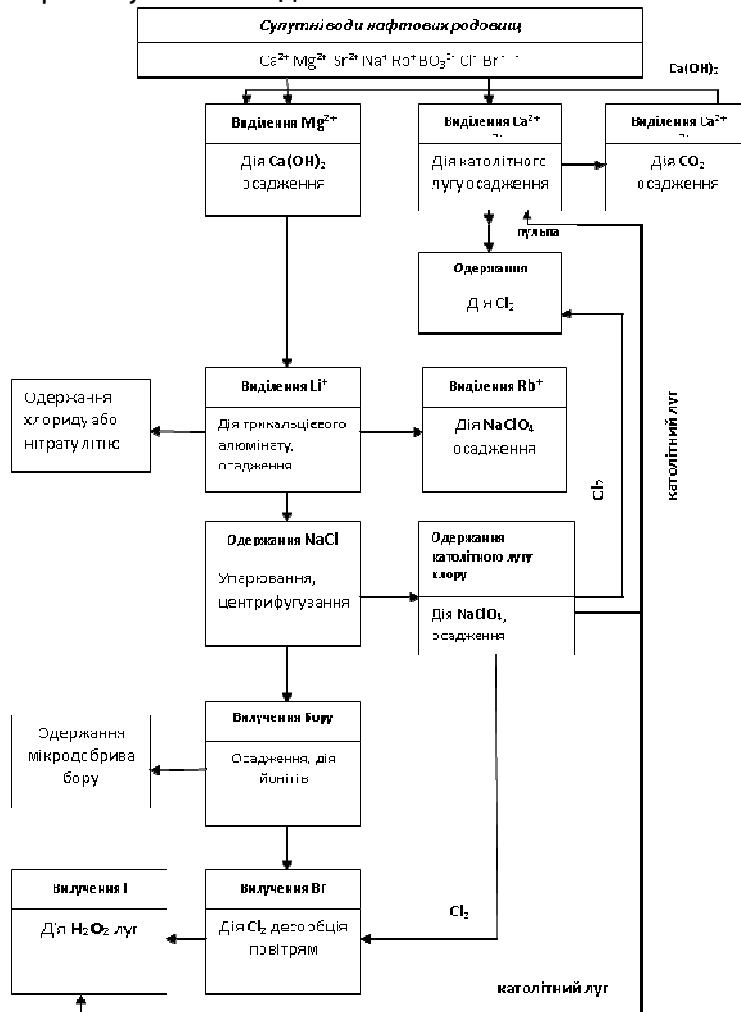


Рисунок. Технологічна схема очищення та утилізації супутніх вод нафтових родовищ

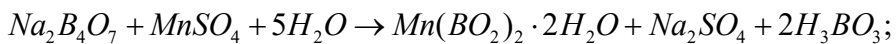
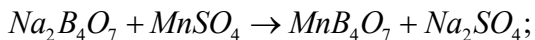
Для вилучення Літію літійвмісний розчин після його попереднього очищення від лужноземельних металів потрапляє в хімічний реактор (змішувач) для обробки алюмінієвмісним реагентом і для підлужування вапняним молоком до $pH = 7,7$. Як реагент використовується «Полвак» з 5% концентрацією за Al_2O_3 і 10% вмістом вапняного молока $Ca(OH)_2$. pH середовища 8,3–8,8 корегували хлоридною кислотою. Для розділення отриманої зависі літійвмісний розчин подають у відстійник-флотатор і фільтр з пінополістирольним завантаженням. Утворений осад являє собою важкорозчинні алюмінати літію. Отриманий концентрат може бути перероблений і вилучений у формі товарного продукту з метою одержання солей – хлоридів або нітратів за відомими хімічними технологіями, які включають операції фільтрування, реекстракції, вилуговування, випарювання [2]. Вологість одержаного осаду 84–87%, вміст літій оксиду 3,0–3,5%, в перерахунку на сухий осад алюміній оксиду більш 85%. Для скорочення витрати алюмінієвмісного реагенту варто перероблювати літій-алюмінатний концентрат, повертаючи солі алюмінію на стадію осадження Літію. З підвищенням температури вилучення Літію збільшується, при 70°С вилучається до 90% Літію, при 90°С – до 100%.

Після видалення Літію маточний розчин подається в реактор-змішувач для обробки натрій перхлоратом, далі на фільтр і збірник осаду перхлорату рубідію $LiClO_4$. Ділянка одержання товарного продукту хлориду рубідію включає реактор-змішувач з перхлоратом натрію, пристрій для нагрівання до початку кипіння і пристрій для охолодження до 20°С, фільтр, пристрій для промивання осаду водою, пристрій для пропалювання (600–700°С). При цьому рубідію хлорид утворюється хімічно чистим.

Перед виділенням повареної солі розчин підкисляли до pH 5–6 для розкладу карбонатів і упарювали в 10 разів. При упарюванні з 1 м³ води виділяється 60 кг натрію хлориду. Збитки мікрокомпонентів при упарюванні мінімальні. 10-кратне упарювання обрано з міркувань отримання певної кількості розсолу натрій хлориду, необхідного для одержання католітного лугу при діафрагменном електролізі, який застосовується в комплексної схемі. Упарювання також дозволяє підвисити концентрації мікрокомпонентів і значно знизити об'єм рідини для переробки. Розсоли з вмістом 305–310 г/л натрію хлориду піддають електролізу

в електролізері діафрагменого типу. При електролізі одержують католітний луг, хлор і водень. З 1 м³ розсолу утворюється 0,48 м³ католітного лугу, 35,2 м³ хлору і 35,2 м³ водню. Хлор прямує на одержання кальцій гіпохлориту, бромю та хлоридної кислоти. Хлоридна кислота застосовується на стадії виділення Літію, на стадії сорбції Бору, на підкислення розчину перед упарюванням і на стадіях корегування pH. З розсолів пропонується вилучати Бор, Бром, Рубідій, Цезій, Йод.

Вилучення Бору з технологічних розчинів можливо або з допомогою йонітів, або у вигляді важкорозчинних сполук мангану (II):



Розчин сульфатної кислоти треба нейтралізувати оксидами кальцію або магнію, в результаті фільтрат містить 0,3% B₂O₃. При застосуванні розчину MgSO₄ концентрація B₂O₃ в кінцевих фільтратах 0,4–0,55%. Зазначена технологія дозволяє ефективно вилучати кінцеві продукти – солеві форми бору, які можна застосовувати як мікродобрива.

Вилучення Бромю з розсолу засновано на окисленні бромідів до елементарного стану з наступним вилученням останнього із розчину. Окислення бромідів звичайно проводиться хлором або хлорною водою. Далі відбувається виділення десорбцією повітря і поглинання з газової фази. При наявності у вихідних водних системах, крім бромідів ще і йодидів, вилучення бромю можна здійснювати як до, так і після вилучення йоду [10].

Для добування йоду з одержаних розсолів нами був застосований як окисник пероксид гідрогену: $H_2O_2 + 2KJ + H_2SO_4 \rightarrow J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$. Для регулювання технологічного процесу запропоновано використовувати незалежні один від одного показники стану системи pH і rH₂, при цьому регулювання pH здійснюється додаванням розчину NaOH, а rH₂ – дозуванням розчину H₂O₂, що дозволяє впровадити систему автоматичного регулювання процесу за допомогою спеціальної комп'ютерної програми. Діапазон оптимальних значень pH та rH₂ для кожної стадії процесу врахований при складанні технологічного регламенту [9].

Висновок. Таким чином запропонована технологічна схема очищення та комплексної регенерації супутніх вод нафтових родовищ з одержанням концентратів і товарних продуктів – сполук магнію, літію, рубідію, кальцію, бору; харчової повареної солі, хлору, бромю, йоду. Запропоновані шляхи зменшення витрат реагентів за рахунок одержання їх в рамках запропонованої технологічної схеми. В разі відсутності деяких вказаних складових частин, схема спрощується, стадійність зменшується. Техніко-економічні розрахунки показали, що рентабельність підприємства, яке працює по розробленій схемі, складає 10–15%. При необхідності можна зменшити багатостадійність технологічної схеми. Зазначена технологічна схема дозволяє зменшити забруднення навколишнього середовища.

1. Korchyk N. M., Budenkova N. M., Prorok O. A., Musina O. I. Redox processes in extracting iodine from underground water. *Ukrainian Journal of Ecology, Agricultural and biological sciences*. Melitopol (Zaporizhia Region) Ukraine. 2018. Vol. 8, № 3. P. 18–23. ISSN 2225-5486-2226-9010. 2. Яцков М. В., Корчик Н. М., Кирилюк С. В., Пророк О. А. Добування літію із природних, промислових та стічних вод. *Вісник НУВГП. Технічні науки*. Рівне : НУВГП, 2014. Вип. 2(66). С. 277–285. 3. Джудд Г. Г. Одержання чистих сполук магнію: пат. США 473672, МКІ С 01 F 5/24. Опубл. 23.08.78. 4. Євжанов Х. Ф., Андріясова Г. І., Беркелієва Л. К. Умови розділення Ca^{2+} і Sr^{2+} натрій гідроксидом у високомінералізованих водах хлоридного типу. *Хімія і технологія води*. 1986. № 4. С. 36–38. 5. Буденкова Н. М., Корчик Н. М. Регенерація боровмісних природних і промислових водних систем. *Стратегія сталого розвитку України: сьогодення та перспективи* : тези II Всеукр. інтернет-конференції, присвячена 30-річчю кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства НУВГП. 22.09.2022. С. 29–31. 6. Вода питна. Нормативні документи : в 2-х т. Львів : НТЦ «Леонормстандарт», 2001. Т. 2. 234 с. 7. Пат. 5464603. США. Опубл. 7.11.95. 8. А. с. 96118173 /25 6C02F1/28. Опубл. 18.09.96. 9. Корчик Н. М., Буденкова Н. М. Системний аналіз технологій вилучення йоду з високомінералізованих водних систем. *Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя* : зб. статей учасників 24 Міжнародної науково-практичної конференції, Запоріжжя, 2014. Т. 2. С. 4–8. 10. Спосіб вилучення бромю з природних вод хлоридного типу: пат. № 77539UAC01B 7/00, 2006 / Корчик Н. М., Рогов В. М., Рогов А. В.

REFERENCES:

1. Korchyk N. M., Budenkova N. M., Prorok O. A., Musina O. I. Redox processes in extracting iodine from underground water. *Ukrainian Journal of Ecology, Agricultural and biological sciences*. Melitopol (Zaporizhia Region) Ukraine. 2018. Vol. 8, № 3. P. 18–23. ISSN 2225-5486-2226-9010.
2. Yatskov M. V., Korchyk N. M., Kyryliuk S. V., Prorok O. A. Dobuvannya litiu iz pryrodnykh, promyslovykh ta stichnykh vod. *Visnyk NUVHP. Tekhnichni nauky*. Rivne : NUVHP, 2014. Vyp. 2(66). S. 277–285.
3. Dzhudd H. H. Oderzhannia chystykh spoluk mahniiu: pat. SShA 473672, MKI S 01 F 5/24. Opubl. 23.08.78.
4. Yevzhanov Kh. F., Andriiasova H. I., Berkeliieva L. K. Umovy rozdilennia Sa^{2+} i Sr^{2+} natrii hidroksydom u vysokomineralizovanykh vodakh khloridnoho typu. *Khimiia i tekhnolohiia vody*. 1986. № 4. S. 36–38.
5. Budenkova N. M., Korchyk N. M. Reheneratsiia borovmisnykh pryrodnykh i promyslovykh vodnykh system. *Stratehiia staloho rozvytku Ukrainy: sohodennia ta perspektyvy* : tezy II Vseukr. internet-konferentsii, prysviachena 30-richchiu kafedry ekolohii, tekhnolohii zakhystu navkolyshnoho seredovyshcha ta lisovoho hospodarstva NUVHP. 22.09.2022. S. 29–31.
6. Voda pytna. Normatyvni dokumenty : v 2-kh t. Lviv : NTTs «Leonormstandart», 2001. T. 2. 234 s.
7. Pat. 5464603. SShA. Opubl. 7.11.95.
8. A. s. 96118173/25 6S02F1/28. Opubl. 18.09.96.
9. Korchyk N. M., Budenkova N. M. Systemnyi analiz tekhnolohii vyluchennia yodu z vysokomineralizovanykh vodnykh system. *Innovatsiinyi potentsial svitovoi nauky – XXI storichchia* : zb. statei uchasyukiv 24 Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, Zaporizhzhia, 2014. T. 2. S. 4–8.
10. Sposib vyluchennia bromu z pryrodnykh vod khloridnoho typu: pat. № 77539UAC01B 7/00, 2006 / Korchyk N. M., Rohov V. M., Rohov A. V.

Budenkova N. M., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Korchyk N. M., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

EXTRACTION OF INDIVIDUAL COMPONENTS FROM THE ASSOCIATED WATERS OF OIL FIELDS

The existing methods of extracting individual components from accompanying waters of oil fields are considered. In practice, this applies only to bromine and iodine. A low concentration of components requires the creation of a complex scheme for the processing of hydro-mineral raw materials. A technological scheme based on sedimentation methods has been chosen for the complex

treatment of associated waters. The technological scheme of cleaning and complex utilization of mineralized associated waters of oil fields is proposed. The sequence of allocation of individual components was determined experimentally. This makes it possible to obtain compounds of lithium, sodium, calcium, magnesium, strontium, chlorine, bromine, iodine, boron. By the method of potentiometric titration, it was established that the precipitation of magnesium hydroxide is completed at pH 11.3, and for this it is necessary to introduce milk of lime into the solution in the amount of 150–160% of the stoichiometrically necessary. Calcium was extracted by alkali precipitation. As an alkaline reagent, catholyte alkali was used, which was obtained during the electrolysis of sodium chloride brine in the scheme of a closed technological cycle. Optimal lye consumption is 110–120% of the theoretical. For the precipitation of lithium, the reagent "Polvak" was used with a 5% concentration in a 10% milk of lime content. Boron compounds were isolated in the form of sparingly soluble borates. Oxidation of bromides to remove bromine was carried out with electrochemically obtained chlorine. Hydrogen peroxide was used as an oxidant to obtain iodine. The technological scheme includes purification of accompanying waters from organic impurities, separation of accompanying components with the use of electrochemically generated reagents until complete disinfection.

***Keywords:* mineralized associated waters; precipitation; extraction; leaching; evaporation; filtration.**
