

УДК 502/504 (476.7)

Э.А. ТУР, С.В. БАСОВ, И.М. ГОЛУБ

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ ПРИБУТСКОГО ПОДЗЕМНОГО ХРАНИЛИЩА ГАЗА

Подземные хранилища газа (ПХГ) являются сложной системой, функционирование которой обуславливается воздействием внешних и внутренних факторов, которые, безусловно, оказывают определенное техногенное влияние на объекты природной среды на протяжении всего периода эксплуатации хранилищ.

Технологические и геоэкологические проблемы функционирования подземных хранилищ газа весьма многообразны, что требует проведения регулярного мониторинга для обеспечения экологической безопасности. В связи с этим весьма актуальными являются вопросы рационального природопользования и повышения уровня экологической безопасности технологических процессов при всем сроке эксплуатации ПХГ.

Газогеохимические параметры пластовых вод в районе эксплуатации Прибутского ПХГ, химический и газовый состав грунтовых и поверхностных вод прилегающей к хранилищу района, динамика изменения химического и газового состава поверхностных и подземных вод при многолетней эксплуатации ПХГ, а также перспективы дальнейшего развития и практического использования полученных результатов подробно описаны в работе [1].

В этой же работе указывается, что масштабы загрязнения природных вод в пределах ПХГ за счет поверхностного источника не велики и не представляют угрозы для систем жизнеобеспечения в регионе. Однако это не относится к технологическим авариям (разливы нефтепродуктов, ГСМ, этанола, повреждения технологических линий и др.), последствия которых могут быть тяжелы для природных комплексов и населения. Последствия постоянного загрязнения пластовой воды достаточно не изучены и могут представлять существенную опасность.

В 2013 году на кафедре инженерной экологии и химии проводилась научная исследовательская работа в рамках хозяйственного договора с УП «Бресткоммунпроект». В соответствии с техническим заданием Заказчика было необходимо разработать рекомендации по использованию необходимого оборудования для анализа и контроля содержания ДЭГ, этанола, этилмеркаптана и нефтепродуктов в пластовой воде и рекомендации по технологии очистки загрязненной пластовой воды Прибутского ПХГ этими соединениями с целью возврата очищенной воды в пласт.

Результаты лабораторных испытаний образцов загрязненной пластовой воды Прибутского ПХГ в соответствии с Протоколом испытания сточных вод, поверхностных вод №125-Д-СПВ-190-1 от 22.03.2012 Брестской областной лаборатории аналитического контроля и данными химической лаборатории Прибутского ПХГ показали максимальное содержание различных веществ в образцах пластовых вод, в том числе нефтепродукты – до 82 мг/дм³; этанол – до 10 Об, %; этилмеркаптан – до 1 Об, %

диэтиленгликоль (ДЭГ) – до 2 Об, %. Анализ результатов лабораторных испытаний однозначно указывает на необходимость проведения комплекса мероприятий по очистке пластовых вод от указанных веществ.

Эта задача может быть решена путем совершенствования гидрофильных и гидрофобных фильтров и гидрозатворов, а также путем применения гидродинамических автофлотационных аппаратов и применения необходимых сорбентов.

Разделение пластовой воды, содержащей нефтепродукты и водорастворимые органические соединения, может включать перемещение транспортируемого потока в ламинарном режиме, разделение его на пучок потоков и, после расслоения каждого потока в пучке на фазы, слияние их в общий поток. Транспортируемый поток последовательно перемещается в горизонтальном и наклонном направлениях. На наклонном направлении потоки в пучке перемещают параллельно встречному можно барбатировать поток пузырьками газа с химическим составом, идентичным отслоенной газовой фазе, что позволяет избежать ненужных химических реакций. Нефтепродукты и вода при перемещении по трубопроводу успевают разделиться, причем вода по наклонной части скатывается вниз и там ее отбирают, нефтепродукты отбирают из горизонтальной части трубопровода. Таким образом, смесь проходит две ступени очистки – на горизонтальном и на наклонном участке трубопровода. При необходимости каждый участок очистки можно повторять несколько раз.

Предварительно очищенная от нефтепродуктов исходная пластовая вода содержит определенное количество загрязнителей в виде остатков нефтепродуктов, которые удаляются на последующих стадиях, одной из которых является очистка на контактно осветлителе. Основным рабочим материалом использованного контактного осветлителя является гравийная загрузка, расположенная в контактно осветлителе, позволяющем в оптимальном режиме осуществлять очистку при условии максимального времени фильтроцикла. Периодически, по результатам анализа очищенной воды, необходимо проводить промывку контактного осветлителя для обеспечения наиболее эффективной его работы.

Эффективное удаление из пластовых вод диэтиленгликоля (ДЭГ) сопряжено с большими трудностями, связанными с его высокой химической устойчивостью, хорошей растворимостью и высокой концентрацией в стоке. Известно [10], что сильные окислители (хлор, озон) позволяют эффективно удалять органические вещества из природных и сточных вод. Исследование возможности применения этих окислителей для разложения ДЭГ в водных растворах показало, что в концентрированных растворах после озонирования содержание ДЭГ практически не изменяется. При озонировании разбавленных растворов (2 г/л) максимальное снижение концентрации ДЭГ составило 13 %. При этом температура раствора не влияла на эффективность процесса. Окисление раствора ДЭГ газообразным хлором практически не происходит.

Имеются сведения о возможности использования некоторых природных сорбентов или полупродуктов для очистки стоков от органических компонентов.

Удаление ДЭГ из водных растворов при помощи синтетических органических сорбентов, таких как поликонденсационные ионообменные смолы, содержащие низкоосновные функциональные аминогруппы (АН-31) и полимеризационный анионообменник с четвертичными аммонийными группами (АВ-17-8), а также слабокислый макропористый катионообменник КБ-4П-2, имеющий карбоксильные обменные

группы. Анионообменники находились в ОН-форме, катионообменник – в Na-форме. Кроме того, для сорбции ДЭГ использовались и амфолиты АНКБ-35 АНКБ-10 в СИ-форме. Полученные данные показывают, что сорбционная емкость ионообменников по ДЭГ низка и мало зависит от типа функциональных групп. Можно предположить, что при взаимодействии озона с ДЭГ образуются продукты деструкции, обладающие более высокой сорбируемостью (например, органические кислоты), поэтому было изучено влияние озонирования на эффективность удаления ДЭГ из воды ионообменными сорбентами. Результаты экспериментов показали, что увеличения сорбируемости ДЭГ не наблюдается, однако другие водорастворимые органические вещества окисляются озоном до легко удаляемых примесей.

Таблица 1 – Эффективность удаления ДЭГ ионообменными сорбентами

Тип нонита	Концентрация компонентов в растворе, %	Сорбционная емкость, мг/мл	Максимальная эффективность удаления ДЭГ, %
АВ-17-8 (ОН-ф.)	2,5 ДЭГ+2,5 NaCl	0,3	12
АВ-31 (ОН-ф.)	2,5 ДЭГ+2,5 NaCl	0,96	38
КБ-4П-2 (Na-ф.)	2,5 ДЭГ+2,5 NaCl	0,70	31
КБ-4П-2 (Na-ф.)	1 г/л ДЭГ	0,63	29
АНКБ-10 (СI-ф.)	1 г/л ДЭГ	0,55	23
АНКБ-31 (СI-ф.)	1 г/л ДЭГ	0,89	23

Применение органических сорбентов, имеющих гелевую и пористую макроструктуру, для удаления ДЭГ в промышленных условиях нецелесообразно. Сорбция ДЭГ происходит, вероятно, молекулярно за счет Ван-дер-ваальсовых сил, поэтому можно было предположить, что активные угли будут эффективно извлекать его из воды. Для удаления ДЭГ из растворов были использованы активные угли БАУ, СКТ и АГ-3. Предварительными экспериментами было установлено, что для сорбции ДЭГ лучшими являются угли марки БАУ и СКТ. Для проверки предположений было проведено исследование сорбции угля СКТ при различных концентрациях ДЭГ.

Таблица 2 – Сорбционная емкость угля БАУ по ДЭГ, рассчитанная по сорбции и регенерации

№ цикла	Концентрация исходного раствора ДЭГ, %	Колонка 1		Колонка 2	
		сорбция	регенерация паром	сорбция	регенерация паром
		емкость, мг/мл		Емкость, мг/мл	
1	0,55	6,7	10,1	6,54	8,18
2	0,137	4,64	5,1	4,0	3,92
3	0,102	2,5	–	–	–

Из таблицы видно, что сорбционная емкость угля от цикла к циклу падает, ввиду того что температура пара низка. Для более полной регенерации необходимо пар перегреть до температуры, близкой к температуре кипения ДЭГ. Однако сорбционная емкость угля примерно на порядок выше емкости других сорбентов, поэтому активированный уголь можно считать более перспективным сорбентом для ДЭГ. Высокая гидрофильность ДЭГ и небольшая разница адсорбционных потенциалов молекул воды и диэтиленгликоля делает практически невозможным полное выделение ДЭГ из водного раствора. Удерживание происходит за счет проникновения его совместно с

молекулами воды в микропоры сорбента. Поэтому наиболее эффективными сорбентами должны быть угли с высоким содержанием микропор. К таковым относятся гошь СКТ, изготовленный на основе торфа.

Регенерация сорбента от поглощенного ДЭГ происходит в результате его химического окисления, наступающего после практически полного удаления молекул воды. Поэтому целесообразно было использовать для очистки сорбента либо нагретый воздух с температурой 150-300°C, либо топочные газы с пониженным содержанием кислорода. Исследование сорбционных свойств углей показало, что сорбционная емкость СКТ в 20-30 раз превышает емкость других исследованных сорбентов. Изучение динамических характеристик сорбента и динамической полной сорбционной емкости показало, что эти характеристики во многом определяются концентрацией ДЭГ в исходном растворе и скоростью фильтрации.

Таким образом, экологический аспект технологии очистки загрязненной пластовой воды Прибугского подземного хранилища газа должен, на наш взгляд, учитывать следующие рекомендации:

- разделение стоков содержащих нефтепродукты и водорастворимые органические вещества;
- перемещение транспортируемого потока, содержащего нефтепродукты и водорастворимые органические вещества, в ламинарном режиме, разделение его на пучок потоков и, после расслоения каждого потока в пучке на фазы, слияние их в общий поток;
- использование гравийного контактного осветлителя для доочистки от нефтепродуктов;
- окисление водорастворимых органических соединений (спиртов и этилмеркаптана) озоном;
- сорбция ДЭГ на углях с высоким содержанием микропор (к таковым можно отнести уголь СКТ, изготовленный на основе торфа).

Прошедшие очистку таким образом пластовые воды могут быть возвращены в пласт, после проведения мониторинга по достигнутому качеству.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Левашкевич, В.Г. Изучение газогеохимических параметров пластовых вод в районе эксплуатации Прибугского ПХГ / В.Г. Левашкевич, В.И. Сухачев, Н.А. Криштопа // Актуальные проблемы природопользования Брестской области / А.А. Волчек [и др.]. - Минск: Беларуская навука. - 2009. - С. 220-262.
2. Кульский, Л.А. Технология очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. - К.: Вища шк., 1986. - 352 с.
3. Фомин, Т.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. - М.: Протектор, 1995. - 624 с.
4. Химия промышленных сточных вод; пер. с англ. - М.: Химия, 1983. - 360 с.
5. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа. - М.: СЭВ. - Часть 1. - 1987. - С. 550.
6. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества: ГОСТ Р 51232-98.
7. Water quality. Determination of hydrocarbon oil index. Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography; ISO 9377-2:2000.
8. Лейте, В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. - М.: Химия, 1975. - 200 с.
9. Жданова, Н.В. Осушка природных газов / Н.В. Жданова, А.Л. Халиф. - М.: Химия, 1984. - 191 с.
10. Tokahashi, N. // Kote eegu. Ind. Water. - 1983. - № 303. - P. 12-18.