

СТАТЬИ

УДК 665.615

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАВИТАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОДТОВАРНОЙ ВОДЫ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**Ананьев К.М., Алексеева Е.А., Твердохлебов В.П.***ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: inig@sfu-kras.ru*

Разработка методов очистки подтоварной воды от примесей и эмульгированной нефти для подготовки к закачке в систему поддержания пластового давления является актуальной задачей для нефтедобывающих предприятий. Кроме того, разработка эффективного метода снижения минерализации, пригодного для переработки пластовой воды, содержащей, помимо растворенных солей, нефтепромысловые реагенты, кислые газы, эмульгированные углеводороды, механические примеси, позволит вовлечь подтоварную воду в технологические процессы на промысле и снизить объемы потребляемой пресной воды, забираемой из природных источников. В данной работе рассматривается возможность применения для этих целей метода ультразвуковой кавитации. Образцы пластовой воды Тагульского, Курумбинского и Юрубчено-Тохомского месторождений подвергали обработке ультразвуком с частотой 20 кГц и амплитудой до 153 $\mu\text{m}_{\text{с}}$ в течение не менее 3 ч. Оценивали массовое содержание в пробах воды карбонат-, гидрокарбонат-, сульфат-анионов, катионов кальция, pH и общую и временную жесткость воды, а также содержание эмульгированной нефти и распределение по размерам глобул нефти в воде. В результате было установлено, что под воздействием ультразвуковой кавитации увеличивается интенсивность процессов гидролиза, в первую очередь по гидрокарбонат-аниону, что сопровождается снижением временной жесткости, при этом pH смещается в щелочную сторону в среднем на 1 ед. Содержание прочих катионов и анионов изменяется незначительно. При ультразвуковой кавитационной обработке эффективно снижается содержание углеводородов в пластовой воде, а также в 2–5 раз уменьшается средний диаметр глобул диспергированной нефти. Также было показано, что при использованной частоте эффективно применение устройств с амплитудой ультразвука не менее 90 $\mu\text{m}_{\text{с}}$ и без пульсации.

Ключевые слова: пластовая вода, ультразвуковая кавитация, нефть, минерализация, соли жесткости**USING CAVITATION FOR PURIFICATION OF PRODUCTION WATER OF OIL FIELDS****Ananayev K.M., Alekseeva E.A., Tverdokhlebov V.P.***Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: inig@sfu-kras.ru*

The development of methods for purification of produced water from impurities and emulsified oil for preparation for injection into the reservoir pressure maintenance system is an urgent task for oil producing enterprises. In addition, the development of an effective method for reducing salinity, which is suitable for processing formation water containing, in addition to dissolved salts, oilfield reagents, acid gases, emulsified hydrocarbons, mechanical impurities, will allow the produced water to be involved in production processes in the field and reduce the volume of fresh water consumed, taken from natural sources. This paper discusses the possibility of using the ultrasonic cavitation method for these purposes. Samples of formation water from the Tagulskoye, Kuyumbinskoye and Yurubcheno-Tokhomskoye fields were sonicated with a frequency of 20 kHz and an amplitude of up to 153 $\mu\text{m}_{\text{с}}$ for at least 3 hours. Evaluated the mass content in water samples, the content of carbonate, bicarbonate, sulfate anions, calcium cations, pH and total and temporary water hardness, as well as the content of emulsified and oil, the size of oil globules in water. As a result, it was found that under the influence of ultrasonic cavitation, the intensity of hydrolysis processes increases, primarily in the hydrocarbonate anion, which is accompanied by a decrease in temporary hardness, while the pH shifts to the alkaline side by an average of 1 pH point. The content of other cations and anions changes insignificantly. With ultrasonic cavitation treatment, the content of hydrocarbons in the formation water is effectively reduced, and the average diameter of dispersed oil globules decreases by 2-5 times. Также было показано, что при использованной частоте, эффективно применение устройств с амплитудой ультразвука не менее 90 $\mu\text{m}_{\text{с}}$ и без пульсации.

Keywords: formation water, ultrasonic cavitation, oil, mineralization, hardness salts

Неотъемлемым спутником добываемой нефти является пластовая вода. Отделение попутно-добываемой воды является важным этапом технологии промышленной подготовки нефти. В результате добываются остаточного содержания воды, не превышающего 0,5% мас., и установившихся требований по содержанию хлористых солей [1].

Соли растворены в пластовой воде, эмульгированной в нефти, и их удаление выполняют с использованием процесса

обессоливания. Нефть смешивают со свежей слабоминерализованной водой из природных поверхностных источников, при этом минерализованная эмульгированная вода смешивается с промысловой водой и выводится после разрушения эмульсии.

В связи с тем, что для процесса глубокого обессоливания требуется подача пресной воды, перед производством стоит задача обеспечить себя таковой в требуемых объемах. Для этого осуществляют забор воды

из ближайших водных бассейнов (озера, реки, водохранилища), но стоит отметить, что далеко не каждое месторождение располагает такими ресурсами.

По стандартной схеме пресная вода из природных источников через установку водозабора поступает на центральный пункт сбора. Пройдя полный цикл подготовки нефти, пресная вода, вместе с пластовой, утилизируется в продуктивный пласт [2; 3]. Отсюда следует, что, с ростом добываемой нефтесодержащей жидкости, увеличиваются требуемые объемы закачки и возрастают дополнительные затраты.

Нефтегазодобывающие компании несут немалые расходы на покупку и обслуживание оборудования для забора воды, а также на выплаты налогов за пользование водными ресурсами. Помимо постоянного роста платежей и налогов, из-за увеличения требуемого объема промывной воды увеличивается и объем воды, утилизируемый в скважину. Тем самым с ростом объемов добываемой продукции повышаются и эксплуатационные затраты.

Решение производственных проблем, связанных с водозабором и водопотреблением на месторождении, остаются актуальными и на сегодняшний день.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что сокращение объемов утилизируемой воды принесет положительный эффект как с экономической, так и с технологической точки зрения. Для этого нужно обеспечить высокое качество подготовки пластовой воды на месторождении, которое позволит как максимум использовать ее повторно для промывки эмульсии перед электродегидраторами (т.е. на эти цели вода из природных источников не забирается совсем или забирается в разы меньше).

Кроме того, актуальной задачей является разработка новых эффективных методов очистки подтоварной воды от механических примесей, нефтепродуктов, органики и сульфатвосстанавливающих бактерий для закачки в систему поддержания пластового давления.

Поиск более мобильного, технологически простого решения, предназначенного для очистки пластовой воды и позволяющего сделать производство более продуктивным и экологичным, а также снизить эксплуатационные затраты производства, является актуальной задачей для нефтедобывающих предприятий.

Таким решением может стать кавитация. Принцип очистки воды посредством кавитации основан на том, что внутри схлопы-

вающихся кавитационных пузырьков возникают высокие температуры (500–800 °С, по некоторым оценкам – выше) и давления до 104 кг/см². В таких условиях кавитация сопровождается разложением воды и образованием перекиси водорода, радикалов OH[•] и H[•] [4; 5]. При этом улучшаются цветность, мутность воды, pH смещается в щелочную сторону [6], увеличивается окислительно-восстановительный потенциал, удельная электропроводность, снижается концентрация растворенного кислорода [6; 7], происходит обеззараживание, в том числе уничтожаются споры грибов и бактерий [4].

Ультразвуковая кавитация может быть менее эффективной, чем гидродинамическая, однако она лишена таких недостатков, как опасность кавитационного разрушения технологического оборудования и рабочих элементов установки.

Целью работы являлась оценка возможности использования метода ультразвуковой кавитации для снижения минерализации и очистки от нефтепродуктов подтоварной воды нефтяных месторождений, для разработки способов ее использования в технологических нуждах нефтедобывающих предприятий.

Материалы и методы исследования

Влияние ультразвуковой кавитации на состав растворенных солей и содержание эмульгированной нефти оценивали с использованием образцов подтоварной воды Куюмбинского (КВ), Юрубчено-Тохомского (ЮТВ) и Тагульского (ТВ) месторождений.

Содержание хлорид, карбонат- и гидрокарбонат-анионов, катионов кальция и магния выполняли в соответствии с [8]. Концентрацию хлорид-анионов определяли меркуриметрическим титрованием раствором азотнокислой ртути (II) с концентрацией 0,025 моль/дм³ с индикатором дифенилкарбазидом в кислой среде. Определение массовой концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов, временной жесткости проводили титрованием пробы воды 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты в присутствии индикаторов фенолфталеина в начале титрования, а затем – метилового оранжевого. Массовую концентрацию ионов кальция, а также общую жесткость воды определяли титрованием раствором трилона Б с концентрацией 0,05 моль/дм³ с индикаторами мурексид и эриохром черный.

Содержание нефти в пробах воды определяли фотоколориметрическим методом. Эмульгированные нефтепродукты экстра-

гировали четыреххлористым углеродом, после чего проводили измерение оптической плотности окрашенного экстракта. Концентрацию нефтепродуктов в воде определяли по градуировочному графику.

Определение размера частиц эмульгированной нефти проводили с использованием оптического анализатора Turbiscan Lab, принцип действия которого заключается в оптическом сканировании виалы с образцом по высоте, с регистрацией профилей пропускания и обратного рассеяния инфракрасного излучения.

Результаты анализа исходных образцов подтоварной воды представлены в табл. 1.

Обработку ультразвуком проводили при помощи лабораторного диспергатора Bandelin Sonopuls HD 2200 с рабочей частотой 20 кГц, при регулировке амплитуды от 20 до 100% (максимальное значение амплитуды 153 μm_{ss}) и режима пульсации. Пробу помещали в термостатируемую ячейку, температура воды в рубашке этой ячейки контролировалась циркуляционным термостатом.

Результаты исследования и их обсуждение

Обработку образцов проводили в течение 3,5 ч, с отбором пробы каждые 0,5 ч в базовом режиме – 80% амплитуды и без пульсации. При обработке подтоварных вод не происходило выпадения осадков или хлопьев, однако наблюдалось неинтенсивное выделение пузырьков газа. В результате кавитационной обработки содержание гидрокарбонат-анионов снизилось

на 28–50% (с 854 до 610 мг/дм³ для ТВ, со 122 до 61 мг/дм³ для КВ и со 198 до 122 мг/дм³ для ЮТВ) (рис. 1, а). Содержание ионов кальция, хлорид- и сульфат-анионов изменялось несущественно (рис. 1, б–г).

В связи со снижением содержания гидрокарбонат-анионов временная жесткость воды уменьшилась в 1,7 (ЮТВ), 2,0 (КВ) и 2,8 (ТВ) раз. Общая жесткость снизилась только для образца ТВ (с 33 до 10 ммоль/л), для прочих образцов значение показателя практически не изменилось. Для всех образцов подтоварной воды значение рН в течение обработки сместилось в среднем на 1 ед. в щелочную сторону.

Направление протекающих при кавитационной обработке химических процессов объясняют в первую очередь через инициирование радикальных реакций, главным образом – в молекулах воды, продукты деструкции которых взаимодействуют с растворенными или эмульгированными веществами с образованием преимущественно продуктов окисления.

Однако в нашем случае изменения степени окисления углерода при превращении гидрокарбонат-анионов в углекислый газ не происходит. В результате можно сделать вывод о том, что кавитация способствует увеличению интенсивности процессов гидролиза по карбонат- и гидрокарбонат-аниону с выделением углекислого газа, за счет чего не происходит снижения концентрации основного катиона (кальция), при этом в растворе увеличивается концентрация гидроксид-анионов, и рН смещается в щелочную сторону.

Таблица 1

Характеристика подтоварных вод для исследования

Наименование показателя	Наименование образца		
	ТВ	КВ	ЮТВ
Плотность при 20°C, кг/м ³	1008	1152	1125
рН	7,39	5,89	5,78
Общая минерализация, мг/дм ³	21230	284319	249161
Массовая концентрация, мг/дм ³			
CO ₃ ²⁻	0	0	0
HCO ₃ ⁻	854	125	122
Cl ⁻	9552	1629067	144913
SO ₄ ²⁻	106	85	422
Ca ²⁺	661	328656	260520
нефти	52,2	124	63,8
Общая жесткость (ОЖ), ммоль/л	33	1125	975

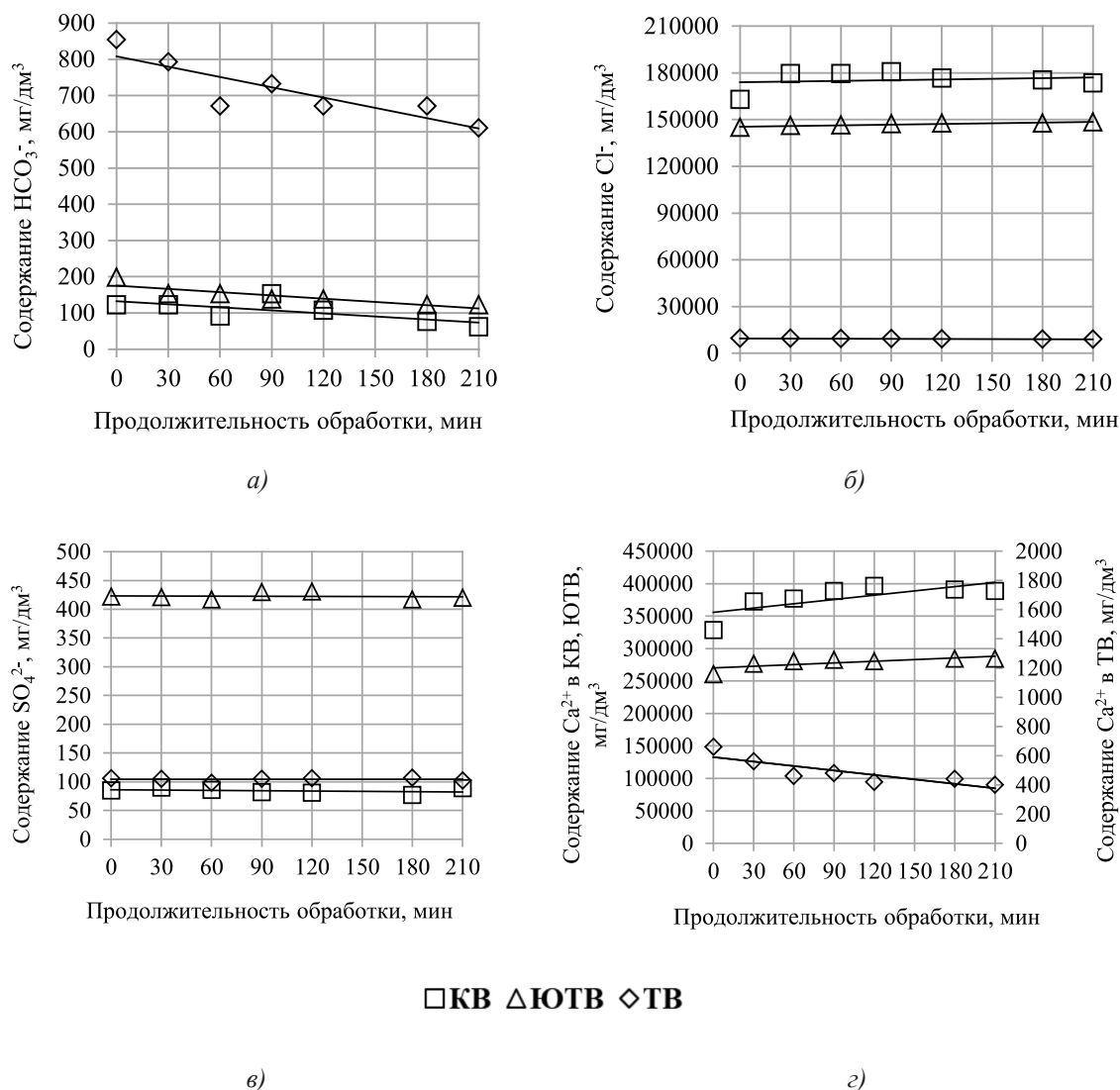


Рис. 1. Содержание ионов HCO_3^- (а), Cl^- (б), SO_4^{2-} (в), Ca^{2+} (г) в подтоварной воде при ультразвуковой кавитационной обработке

Влияние режима ультразвуковой кавитации на химический состав пластовой воды оценивали по содержанию гидрокарбонат-анионов в образцах пластовых вод. Регулировали амплитуду от 20 до 100% с шагом в 20%, а также режим пульсации (активный интервал/пассивный интервал, с: 0,1/0,9; 0,5/0,5; 0,9/0,1). Каждую пробу обрабатывали в течение 3 ч. Результаты определения содержания гидрокарбонат-аниона в образцах после ультразвуковой обработки представлены на рис. 2.

Полученные результаты показывают, что использованная интенсивность ультразвука не является достаточной для того, чтобы добиться максимального эффекта по снижению содержания гидрокарбонат-

анионов в пластовой воде. Увеличение амплитуды ультразвука в диапазоне до $60 \mu\text{m}_{\text{ss}}$ практически не влияет на эффективность ультразвуковой кавитационной обработки, т.е. она практически не оказывает влияния на содержание гидрокарбоната в пластовой воде. При этом при увеличении амплитуды от 60 до $90 \mu\text{m}_{\text{ss}}$ было показано наибольшее снижение содержания гидрокарбонат-анионов в образцах – оно составило 22,8% для ТВ, 26,5% для ЮТВ и 22,8% для KB.

Использование различного режима пульсации показало, что на эффективность снижения содержания гидрокарбонат-анионов влияет исключительно суммарная продолжительность кавитации.

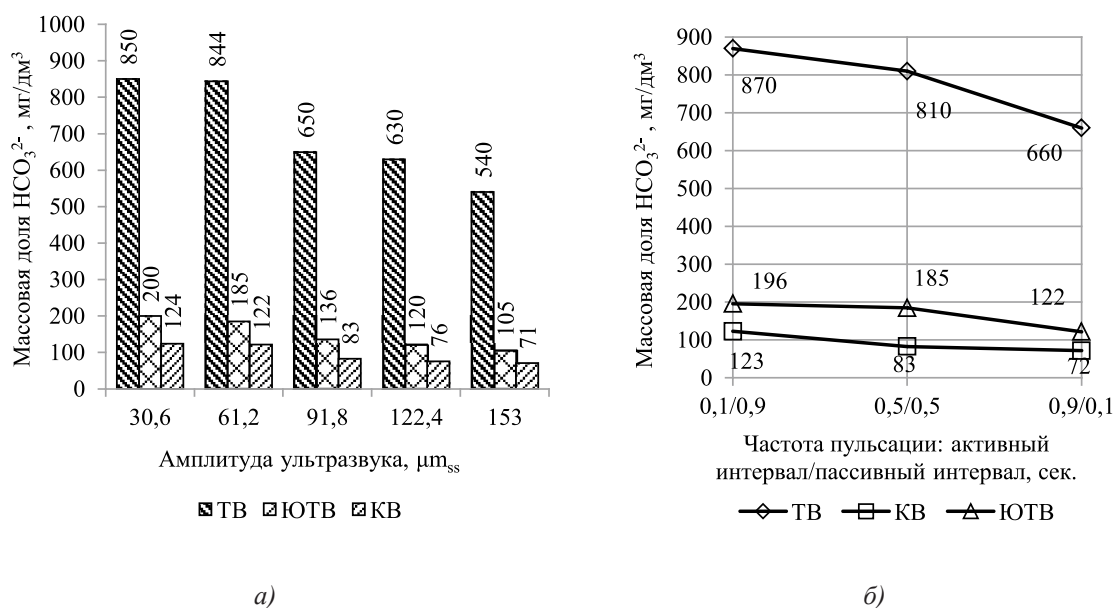


Рис. 2. Изменение содержания гидрокарбонат-анионов в пластовой воде при различных режимах ультразвуковой обработки: а – регулирование амплитуды ультразвука, б – регулирование режима пульсации

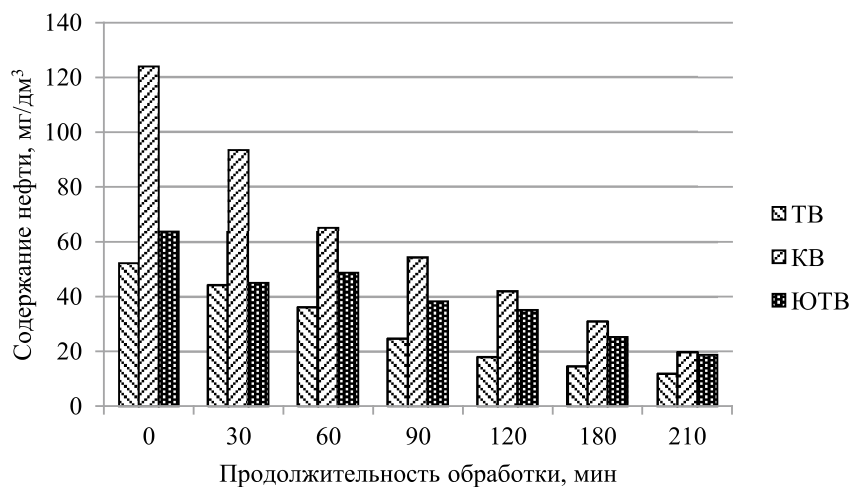


Рис. 3. Изменение содержания эмульгированной нефти в подтоварной воде при ультразвуковой кавитационной обработке

Известно, что за счет кавитационного воздействия растворенная и эмульгированная органика удаляется из водной среды за счет ее разложения до диоксида углерода и удаления в виде газа [7; 8]. В то же время сообщается, что воздействие ультразвука может приводить к эмульгированию нефтепродуктов и органики в воде. Обработку воды для оценки влияния ультразвуковой кавитации на содержание эмульгированной нефти проводили в течение 3,5 ч с отбором

проб каждые 30 мин при амплитуде 80% и без пульсации.

Для всех исследованных образцов с увеличением продолжительности кавитационной обработки содержание нефти значительно снизилось (рис. 3) – на 71,6% для ТВ, на 83,8% для КВ и на 70,6% для ЮТВ. В среднем за первые 30 мин содержание эмульгированных углеводородов снизилось на 30%, а за первые 90 мин обработки – вдвое.

Кроме того, в результате ультразвуковой обработки для всех образцов было получено значительное снижение среднего размера эмульгированных частиц нефти в воде (табл. 2).

Таблица 2
Размер частиц эмульгированной нефти в образцах подтоварной нефти до и после кавитационной обработки

Наименование образца		Размер частиц дисперсной фазы, мкм
ТВ	до обработки	5–11
	после обработки	2–6
КВ	до обработки	3–20
	после обработки	2–4
ЮТВ	до обработки	6–24
	после обработки	3–5

С учетом требований по подготовке воды для закачки в систему поддержания пластового давления [9], содержание эмульгированной нефти не должно превышать, для разной проницаемости пористой среды коллектора, 5–50 мг/дм³. При этом размер частиц дисперсной фазы не должен превышать 1–5 мкм. Следовательно, ультразвуковую кавитацию можно рассмотреть как элемент установок подготовки воды для заводнения нефтяных пластов.

Заключение

Таким образом, по совокупности проведенных измерений можно сделать вывод о том, что в процессе ультразвуковой кавитации подтоварной воды происходит в первую очередь интенсификация процессов гидролиза по гидрокарбонат-аниону с выделением углекислого газа. В результате удается добиться снижения карбонатной жесткости обрабатываемой воды. Кроме того, в подтоварной воде снижается содержание нефти и средний размер дисперсной фазы прямой эмульсии. Это в совокупности позволяет в перспективе рассмотреть ультразвуковую кавитацию для увеличения эффективности подготовки воды для закачки в систему поддержания пластового давления как достаточно технологически простой, неметаллоемкий и универсальный метод.

Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» в рамках Конкурса проектов прикладных научных исследований

и экспериментальных разработок, выполняемых магистрантами и аспирантами в целях обеспечения устойчивого развития Арктики и территорий Крайнего Севера.

Список литературы

- ГОСТ 51858-2002 Нефть. Общие технические условия. Введ.: М.: Стандартинформ, 2006. 54 с.
- Мещурова Т.А., Ходяшев М.Б. К вопросу о пластовой и подтоварной воде // Экология урбанизированных территорий. 2018. № 4. С. 68–73.
- Meshchurova T.A., Khodyashev M.B. On the issue of reservoir and bottom water // Ekologiya urbanizirovannykh territoriy. 2018. № 4. P. 68–73 (in Russian).
- Султанаева А.Р. Обезвоживание нефти с последующим применением воды для закачки в пласт // Проблемы науки. 2018. № 4 (28). С. 56–59.
- Sultanaeva A.R. Oil dehydration with subsequent use of water for injection into the reservoir // Problemy nauki. 2018. № 4 (28). P. 56–59 (in Russian).
- Промтов М.А., Алешин А.В., Колесникова М.М., Карпов Д.С. Обеззараживание сточных вод кавитационной обработкой // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2015. Т. 21. № 1. С. 105–111.
- Promptov M.A., Aleshin A.V., Kolesnikova M.M., Karpov D.S. Disinfection of waste water by cavitation treatment // Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2015. Vol. 21. № 1. P. 105–111 (in Russian).
- Курников А.С., Мизгирев Д.С., Молочная Т.В., Валиулин С.Н. Способ очистки балластных вод // Патент РФ № 2591965. Патентообладатель: ФБОУ ВПО «Волжская государственная академия водного транспорта». 2016. Бюл. № 20.
- Kurnikov A.S., Mizgirev D.S., Molochnaya T.V., Valiulin S.N. Ballast water treatment method // RF Patent № 2591965. Patentoobladatel': FGOU VPO «Volzhskaya gosudarstvennaya akademiya vodnogo transporta». 2016. Bul. № 20 (in Russian).
- Кулагин В.А., Сапожникова Е.С., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Чжэн Чжи-Ин, Ли Цянь, Ли Фэн-Чэн Особенности влияния эффектов кавитации на физико-химические свойства воды и стоков // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 5. С. 605–614.
- Kulagin V.A., Sapozhnikova E.S., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Zheng Zhi-Ying, Li Qian, Li Feng-Chen Features of the influence of cavitation effects on the physicochemical properties of water and effluents // Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii. 2014. Vol. 7. № 5. P. 605–614 (in Russian).
- Дубровская О.Г., Кулагин В.А. Безреагентная очистка промышленных сточных вод, содержащих тяжелые металлы, на основе технологии гидротермодинамической кавитации // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2019. Т. 12. № 4. С. 460–467.
- Dubrovskaya O.G., Kulagin V.A. Reagent-free treatment of industrial waste water containing heavy metals based on the technology of hydrothermodynamic cavitation // Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii. 2019. Vol. 12. № 4. P. 460–467 (in Russian).
- Методические указания ПАО «НК Роснефть» № П4-04 «Порядок выполнения компонентного анализа пластовых вод». Введ.: 03.06.2013.
- Rosneft Methodical Instructions № P4-04 «Procedure for Performing Component Analysis of Formation Waters». Input: 03.06.2013 (in Russian).
- ОСТ 39-225-88 Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству. М.: Министерство нефтяной промышленности, 1990. 10 с.