

МІНІСТЕРСТВО ЕНЕРГЕТИКИ ТА ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ  
НАУКОВО-ДОСЛІДНА УСТАНОВА «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-  
ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ»

**НІМЕЦЬ НАТАЛЯ МИКОЛАЇВНА**



УДК 628.543.15:622.24:541.183 (043.3)

**ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ  
ПОВЕРНЕННЯ СУПУТНЬО-ПЛАСТОВИХ ВОД  
У НАДРА НАФТОГАЗОКОНДЕНСАТНИХ РОДОВИЩ  
З ВИЛУЧЕННЯМ ЙОДУ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків–2019

## Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у філії Український науково-дослідний інститут природних газів (УкрНДІгаз) АТ «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України»

### Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор  
**Подустов Михайло Олексійович**  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
завідувач кафедри автоматизації  
технологічних систем та екологічного  
моніторингу, м. Харків

### Офіційні опоненти:

доктор технічних наук  
**Яковлєв Євген Олександрович**  
Інститут телекомунікацій і глобального  
інформаційного простору, Головний  
науковий співробітник, відділ  
природних ресурсів, м. Київ

кандидат технічних наук, доктор  
геологічних наук, доцент,  
**Удалов Ігор Валерійович**, Харківський  
національний університет  
ім. В. Н. Каразіна, завідувач кафедри  
гідрогеології, м. Харків

Захист відбудеться «16» січня 2020 р. о 12<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради К 64.812.01 науково-дослідної установи «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» за адресою: 61166, м. Харків, вул. Бакуліна, 6.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці науково-дослідної установи «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (61166, м. Харків, вул. Бакуліна, 6) та на сайті:

<http://www.niiep.kharkov.ua/specializovana-vchena-rada.html>

Автореферат розісланий «\_\_» грудня 2019 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Н.С. Цапко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Під час розробки вітчизняних нафтогазоконденсатних родовищ (НГКР) разом із вуглеводнями видобуваються екологічно небезпечні супутньо-пластові води (СПВ), які, відповідно до вимог Водного Кодексу України та законодавства про охорону довкілля відносяться до побічних продуктів і мають утилізуватись без заподіяння шкоди навколишньому середовищу та основному виробництву. В Україні продукується до 300 тис. м<sup>3</sup>/рік СПВ. До їхнього складу входить ряд екологічно небезпечних речовин, зокрема: іони хлоридів, сульфатів, йодидів, бромідів, заліза та ін. Через багатокomпонентний склад СПВ відсутні сучасні екологічно ефективні технології їхнього застосування, тому їх повертають у надра. Необхідність повернення таких вод у надра полягає в тому, що їх після відділення природного газу, газового конденсату чи нафти збирають в ємності і після тривалого відстоювання для очищення від сполук заліза, механічних домішок, вуглеводнів спрямовують у поглинальний пласт, де вони повинні суміщатися з водами поглинального пласта (ВПП), тому що утворення осадів сульфатів, карбонатів, заліза спричиняє екологічну небезпеку для довкілля. Разом із тим сполуки йоду та інші сполуки є дефіцитними через обмеженість ресурсів і складності технології їхнього одержання. Тому СПВ, можуть стати сировинною базою для одержання цінних продуктів і доповнити виробництво вуглеводнів, оскільки світове виробництво йоду не покриває світові потреби.

В інших державах відомо вилучення йоду з бурових вод та концентрованих розчинів з використанням екологічно- і корозійно-небезпечних хлорводневої чи сульфатної кислот, хлору чи натрію гіпохлориту, сірки діоксиду та повернення їх у надра. В Україні виробництво йоду відсутнє. Разом з тим, у складі вітчизняних НГКР йодид-іони знаходяться у вигляді низько концентрованих розчинів. Відомо, що іони заліза Fe<sup>2+</sup> і йодид-іони при взаємодії з озоном можуть перетворюватись на іони Fe<sup>3+</sup> і йод. Разом із тим невідомо, як впливає озонування СПВ на їхню сумісність із пластовими водами при їх поверненні, а також на вилучення з них іонів заліза та йоду.

Таким чином, створення екологічно безпечного технологічного процесу повернення озонованих СПВ у надра з виділенням заліза і вилученням йоду, а також зменшення шкідливих викидів при цьому є актуальним завданням, що буде сприяти підвищенню екологічної безпеки нафтогазовидобувних робіт.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Наукову роботу виконано згідно з планом науково-дослідних та дослідно-конструкторських робіт НАК «Нафтогаз України» АТ «Укргазвидобування» у відділі екологічних досліджень, охорони навколишнього середовища і промислової санітарії філії УкрНДІГаз АТ "Укргазвидобування" НАК "Нафтогаз України" відповідно до тем 32.660/2016-2016, 32.349/2017-2017, 32.931/2016-2017, 32.975/2017-2017 «Розробка технологічних проектів повернення супутньо-пластових вод у надра», 32.024/2019-2019 «Авторський нагляд за процесом повернення СПВ в надра на об'єктах АТ

«Укргазвидобування», де здобувач була відповідальним виконавцем, та відповідно до основних вимог Водного Кодексу України, Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність».

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є підвищення екологічної безпеки процесу повернення супутньо-пластових вод у надра нафтогазоконденсатних родовищ з одержанням йоду.

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні задачі:

- обґрунтувати наукові засади оцінки стану екологічної безпеки вітчизняних НГКР шляхом аналізу компонентного складу і використання СПВ та визначити сировинну базу для вилучення потенційно корисних речовин, зокрема йоду;

- теоретично обґрунтувати та експериментально підтвердити дослідженнями підвищення екологічної безпеки за рахунок перетворення іонів  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  озонуванням СПВ і аналізу сумісності з пластовими водами;

- науково обґрунтувати та провести дослідження щодо екологічно безпечного вилучення йоду шляхом встановлення закономірностей та умов при взаємодії модельних сумішей і СПВ з озонованим повітрям та розробити експрес-методи визначення низьких концентрацій йодид-іонів та осадоутворюючих іонів;

- науково обґрунтувати зменшення екологічних ризиків при поверненні СПВ за рахунок розробки тестових експрес-методів контролю;

- розробити екологічно безпечний технологічний процес повернення СПВ у надра з одержанням йоду;

- розробити математичні моделі для підвищення прогнозування екологічної безпеки процесу озонування;

- обґрунтувати економічну доцільність процесу повернення СПВ у надра з вилученням йоду при видобуванні вуглеводнів з НГКР.

**Об'єктом дослідження** є екологічно небезпечний процес повернення супутньо-пластових вод у надра

**Предмет дослідження** – закономірності процесу повернення супутньо-пластових вод у надра та підвищення його екологічної безпеки

**Методи дослідження.** Основні експериментальні дослідження проведено з використанням матеріальної бази та досвіду екологічних досліджень УкрНДІгазу.

Компонентний склад СПВ визначено стандартними хімічними методами: з залученням атомно-адсорбційного, рентген-флуоресцентного методів, методу іонної хроматографії, спектральних та розроблених тест-методів.

Планування експерименту, обробку експериментальних результатів, математичне моделювання здійснено з використанням певних програмних пакетів та методів статистичної обробки результатів вимірювань.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

*вперше:*

- на основі теоретичних і експериментальних досліджень встановлено основні закономірності процесу повернення супутньо-пластових

вод та обгрунтовано підвищення його екологічної безпеки шляхом використання озонованого повітря;

- науково обгрунтовано підвищення екологічної безпеки процесу повернення СПВ у надра на основі результатів дослідження закономірностей перетворення іонів заліза при їх обробці озонованим повітрям, що забезпечує сумісність їх з пластовими водами;

- обгрунтовано наукові засади екологічно безпечного технологічного процесу отримання йоду озонуванням СПВ на основі дослідження фізико-хімічних залежностей ступеня утворення йоду від мольно-іонного відношення реагентів, часу обробки, мінералізації, кислотності середовища, концентрації йодид-іонів, бромід-іонів, поверхні контакту;

- встановлено та науково обгрунтовано значення технологічних параметрів процесу повернення супутньо-пластових вод у надра, які забезпечують підвищення екологічної безпеки;

*вдосконалено:*

- підвищення екологічної безпеки при одержанні йоду за рахунок заміни шкідливих кислот на вуглеводні;

*отримало подальший розвиток:*

- зменшення екологічного ризику технологічного циклу повернення СПВ у надра за рахунок використання розроблених аналітичних методів контролю технологічного процесу.

**Практичне значення** одержаних результатів для нафтогазової галузі полягає в розробці технологічної схеми процесу повернення СПВ з одержанням йоду, у створенні математичних моделей прогнозування ступеня утворення йоду, розробці експрес-методів контролю, визначенні родовищ і умов, які можна і необхідно використовувати для видалення сполук заліза і вилучення йоду, удосконаленні екопараметрів виробничої діяльності нафтогазовидобувних підприємств. Повернення СПВ у надра також одночасно сприяє збереженню гідрогеофільтраційної різноваги підземної гідросфери і зменшує екоризику видобутку вуглеводнів. Результати роботи впроваджено в технологічних проектах повернення СПВ на Західно-Березівському, Наріжнянському та інших родовищах (Акти впровадження ГПУ «Шебелинкагазвидобування» від 21.03.2019 р., УкрНДІгазу від 23.04.2019 р.).

**Особистий внесок здобувача.** Основні положення дисертаційної роботи, що винесено на захист, одержано здобувачем самостійно, а саме: планування і проведення експериментів, що стосуються озонування і повернення СПВ, обробка експериментальних результатів, математичне моделювання процесу одержання йоду, узагальнення результатів досліджень і формулювання основних висновків. Постановку мети, задач дослідження, аналіз отриманих результатів виконано разом із науковим керівником.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорено на науково-практичних, науково-технічних конференціях: Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии (23 – 30 сентября 2012 г., м. Краснодар); Міжнародна науково-практична конференція «Dinamika nukowuch badan» (7 – 15 липня 2016 р., Pizemysi,

Polska,); XLIX Міжнародна науково-практична конференція «Соціально-економічний розвиток в умовах глобалізації» (26 – 27 листопада, 2016 р., м. Чернівці); XXIX Міжнародна науково-практична конференція «Соціально-економічний розвиток в умовах глобалізації» (15–16 січня 2017 р., м. Чернівці); Міжнародна науково-технічна конференція «Science without borders» (30 march – 7 april, UK, 2016 р.); Міжнародна науково-технічна конференція «Настоящи изследвания и развитие», София, 15 – 22 грудня, 2017 р.); Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2012» (23 – 26 квітня 2012 р., м. Харків); XIX Міжнародна наукова конференція «Актуальные научные исследования в современном мире», (26 – 27 жовтня 2016 р., м. Переяслав-Хмельницький); XX Міжнародна наукова конференція «Актуальные научные исследования в современном мире», (29 – 30 листопада 2016 р., м. Переяслав-Хмельницький,); III Наукова конференція «Гідрогеологія: наука, освіта, практика». (м. Харків, 2 – 4 листопада 2016 р.). Результати досліджень були висвітлені та обговорені на засіданнях вченої ради філії УкрНДІгаз АТ «Укргазвидобування», 2016 р., 2019 р..

**Публікації.** Основні положення дисертаційної роботи викладено у 25 наукових працях, з яких 9 статей – у наукових фахових виданнях України, 1 - у виданні, що входить до міжнародних наукометричних баз, 10 – у матеріалах конференцій, 4 патенти на корисну модель, 1 патент на винахід.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел з 122 найменувань на 12 сторінках, 4 додатків на 23 сторінках. Робота містить 44 рисунки, в тому числі 3 схеми, 25 таблиць, (з них 2 таблиці і 1 рисунок на 3 окремих сторінках). Повний обсяг дисертації 199 сторінок; з них основний текст - 144 сторінки.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, показано її зв'язок із науковими програмами. Сформульовано мету, задачі досліджень, об'єкт і предмет досліджень, визначено наукову новизну практичне значення одержаних результатів. Надано інформацію про впровадження результатів роботи, апробацію, публікації, та особистий внесок здобувача.

У першому розділі проведено критичний аналіз наукових публікацій за темою дисертації. Виявлено особливості СПВ НГКР та систематизовано сучасні відомості про них, оцінено хімічний склад та можливу шкоду для навколишнього природного середовища, розглянуто технології поводження з цими водами на сучасному етапі виробництва вуглеводнів. Виявлено, що СПВ можуть бути сировинною базою для одержання ряду продуктів. Зокрема відомо вилучення йоду з бурових вод із використанням  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , гіпохлориту й гідроксиду натрію.

Значний внесок у дослідження негативного впливу СПВ на довкілля, поводження з ними (повернення у надра), та розробку технології їхнього використання зробили провідні вітчизняні та іноземні фахівці: Тердовідов А.С., Малихін М.Я., Павлов С.Д., Депутат Б.Ю. та ін. Разом із тим, відомі у світі

підходи до використання екологічно небезпечних СПВ не є достатньо ефективними як для забезпечення екологічної безпеки, наприклад водних ресурсів, так і з боку застосування й переробки з вилученням цінних та дефіцитних супутніх речовин, які в них присутні, зокрема йоду. Суттєвий внесок у дослідження одержання йоду з мінералізованих вод здійснено Ксензенком В.И., Стасиневичем Д.С., Lyday A., Pilar E.A, Rip G. R. та ін.

На основі аналізу літературних джерел сформульовано напрямок досліджень, який стосується підвищення екологічної безпеки повернення СПВ у надра з видаленням сполук заліза у вигляді гідроксиду заліза (III), вилученням йоду озонуванням, а також сформульовано завдання, які необхідно вирішити для досягнення мети роботи.

**У другому розділі** розглянуто методи досліджень модельних зразків СПВ, реальних вихідних зразків СПВ та озонованих СПВ. Зразки СПВ для досліджень відібрано згідно зі стандартними методиками з певних вітчизняних НГКР. Для оцінювання їхнього хімічного складу застосовано методи титрометричного, фотоколориметричного, спектрометричного, гравіметричного, тестового аналізу. Вміст іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  встановлено трилонометричним титруванням,  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$  – атомно-адсорбційним методом,  $\text{SO}_4^{2-}$  – методом іонної хроматографії,  $\text{CO}_3^{2-}$  та  $\text{HCO}_3^-$  – титруванням,  $\text{I}^-$  та  $\text{Br}^-$  при одночасній присутності – методом іонної хроматографії та гіпохлоритним методом. Для розробки експресних тест-методів оцінки концентрацій  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{I}^-$  залучено спектральні методи. Наведено розроблені тест-методи з використанням пінополіуретану для оцінки концентрацій  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , нефелометричний тест-метод оцінки концентрації  $\text{SO}_4^{2-}$ . Сумісність СПВ з водами поглинального пласта при поверненні визначено на основі встановлення рівноважних концентрацій осадоутворюючих компонентів, іонної сили розчинів, добутку розчинності, індексів насиченості та стабільності. Озонування СПВ здійснено з використанням озонатору GL-3189 в циліндричному реакторі з диспергувальним пристроєм, після чого визначено кінетичні закономірності змін концентрацій іонів  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  та ступеня перетворення  $\text{I}^-$  на  $\text{I}_2$  залежно від ряду параметрів. Планування експерименту, обробку експериментальних результатів, математичне моделювання здійснено з використанням програмних пакетів Microsoft Excel, MathLab та методів статистичної обробки результатів вимірювань.

**У третьому розділі** наведено результати наукового обґрунтування підвищення екологічної безпеки шляхом дослідження іонного складу СПВ вітчизняних НГКР і їхньої сумісності з іонним складом ВПП, а також перетворення озонуванням іонів заліза для їхнього видалення разом із завислими речовинами. За результатами аналізу вмісту  $\text{I}^-$  у складі СПВ вибрано перспективні за техніко-економічними показниками родовища, що можна розглядати як сировинну базу України для промислового одержання йоду.

У гідрогеохімічному відношенні СПВ представлені в основному седиментогенними розсолами хлоридно-натрієвого та кальцієво-натрієвого складу. Мінералізація цих вод змінюється від 40-50 г/дм<sup>3</sup> у башкирських водоносних горизонтах бортових структур до 300 г/дм<sup>3</sup> і вище у водоносних

горизонтах девону. Оцінка вмісту іонів  $\text{Fe}^{2+}$  свідчить про те, що концентрація цих іонів може сягати  $850 \text{ мг/дм}^3$ . Встановлені основні закономірності поширення  $\text{I}$  у пластових водах регіону. У такий спосіб встановлено, що концентрації йоду змінюються від 0 до  $198 \text{ мг/дм}^3$ . Переважна концентрація йоду припадає на інтервал від 0 до  $20 \text{ мг/дм}^3$  (80%), значна (12,1%) – на інтервал концентрацій  $20\text{-}60 \text{ мг/дм}^3$ , на незначній кількості родовищ концентрація йодид-іонів більше  $100 \text{ мг/дм}^3$ . Найвищі концентрації йоду встановлені в інтервалі глибин приблизно  $1,9\text{-}5,2 \text{ км}$ , в інтервалі температур  $83\text{-}143 \text{ }^\circ\text{C}$ . При випробуванні свердловини 63 Медведівського ГКР одержано приплив пластового розсолу хлоркальцієвого типу з мінералізацією  $320 \text{ г/дм}^3$ , в якому вміст йоду –  $107\text{-}198 \text{ мг/дм}^3$ , бром –  $1675\text{-}2050 \text{ мг/дм}^3$ .

В арсеналі природоохоронної діяльності існують різні технологічні процеси знешкодження СПВ: термічне знешкодження; скидання в земляні нагромаджувачі-випарники; транспортування СПВ на централізовані поля фільтрації; мембранне опріснення невеликих обсягів СПВ. Ці методи знешкодження СПВ мають ряд суттєвих еколого-технологічних недоліків, які зумовлені такими чинниками: забрудненням довкілля при спалюванні; значними енергетичними витратами; необхідністю створення спеціальних фільтраційно захищених сховищ для видалених солей; низьким ступенем очищення СПВ; обмеженістю обсягів нагромаджувачів-випарників; складністю ліквідації ропи; необхідністю виділення додаткових ділянок земель.

Повернення СПВ у надра є невід'ємною частиною безперервного технологічного процесу експлуатації НГКР. Вибір поглинального горизонту здійснюється з урахуванням ризиків перетікання вод у зону прісноводних горизонтів і виникнення аварійних ситуацій. Під час повернення СПВ у надра вони змішуються з водами поглинального пласта (ВПП), через що порушується природний рівноважний гідрохімічний стан між іонним компонентним складом, що зумовлює випадіння осадів із наступною кольматациєю порового простору, втрату поглинальної здатності свердловини і виникнення, як наслідок, аварійної ситуації з потраплянням СПВ у навколишнє середовище при безперервному процесі видобування вуглеводнів. Для запобігання негативного впливу СПВ необхідно постійно оцінювати фізико-хімічну сумісність СПВ з ВПП. Найбільш небезпечними компонентами, які блокують (кольматують) пори пласта, є природні сульфати та утворені в результаті корозії газопромислового обладнання гідроксиди заліза (III).

Для оцінювання сумісності СПВ з ВПП ряду НГКР, тобто встановлення умов, за яких осад  $\text{CaSO}_4$  не/або утворюватимуться, досліджено модельні суміші СПВ з ВПП у різних співвідношеннях з урахуванням усіх можливих варіантів змішування і хімічного складу та визначено рівноважні концентрації  $\text{SO}_4^{2-}$ , які порівняно з фактичними концентраціями  $\text{SO}_4^{2-}$ . Один з прикладів, такого порівняння, що охоплює існуючий інтервал змін концентрацій іонів  $\text{Ca}^{2+}$  на вітчизняних родовищах при змішуванні з іонами  $\text{SO}_4^{2-}$ , наведено в табл. 1.

Одержані результати свідчать про те, що фактичні концентрації іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  при всіх співвідношеннях СПВ:ВПП менші ніж рівноважні концентрації. Тому в таких випадках при змішуванні СПВ з ВПП осад  $\text{CaSO}_4$  не



утворюватимуться, що свідчать про відсутність ризику виникнення аварійних ситуацій і забруднення навколишнього середовища та підземної гідросфери.

Для оперативного встановлення кількісного складу конкретних сумішей та визначення сумісності вод з різними концентраціями різних іонів запропоновано використовувати залежності (рис.1), що дозволяють визначити допустимі концентрації того чи іншого іона в суміші СПВ з ВПП при їх різних концентраціях і змінах концентрації СПВ в суміші. При цьому фактичні концентрації іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і іонів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  контролюють за допомогою розроблених тест-методів. Відомо, що для видалення механічних домішок і вуглеводнів з СПВ використовують флокулянти та коагулянти. Одним з таких реагентів є гідроксид ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), який осаджується з прихваченими механічними домішками. У СПВ присутні іони  $\text{Fe}^{2+}$ , які поступово при відстоюванні до  $\approx 3$  діб перетворюються на іони  $\text{Fe}^{3+}$ , з подальшим утворенням осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Таблиця 1

Порівняння фактичних і рівноважних концентрацій іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  для сумішей СПВ і ВПП Медведівського ГКР при різних концентраціях іонів  $\text{Ca}^{2+}$

Співвідношення СПВ:ВПП	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$ , мг-екв/100г	Фактична концентрація $\text{SO}_4^{2-}$ , мг-екв/100г	Рівноважна концентрація $\text{SO}_4^{2-}$ , мг-екв/100г
1:9	3,35	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$
2:8	3,68	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$
3:7	4,01	$9,01 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$
4:6	4,33	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$
1:1	4,66	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$
6:4	4,99	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$
7:3	5,31	$2,93 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-3}$
8:2	5,64	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$
9:1	5,97	$5,68 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$

У зв'язку з тим, що обсяги СПВ щорічно збільшуються, а потужності пунктів повернення обмежені, можливе виникнення аварійних ситуацій з розливом СПВ.

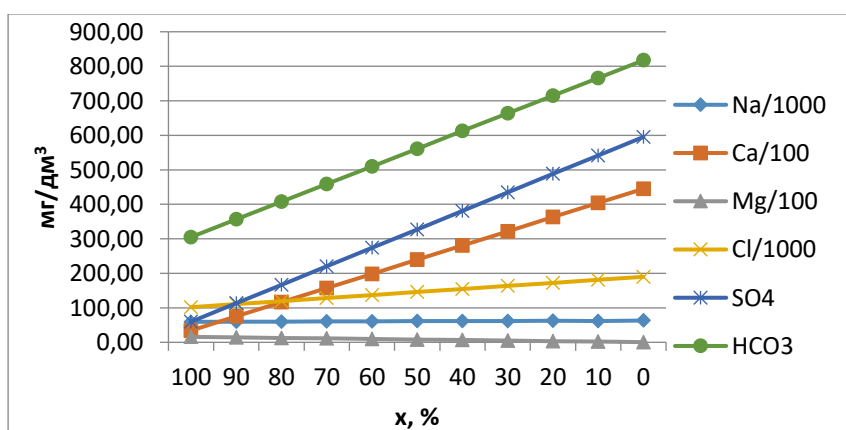


Рисунок 1 – Залежності зміни концентрацій катіонів і аніонів при зміні концентрації СПВ у сумішах СПВ з ВПП

Тому необхідно зменшувати час відстоювання СПВ шляхом зменшення часу перетворення розчинних іонів  $\text{Fe}^{2+}$  на нерозчинні іони  $\text{Fe}^{3+}$ . Для зменшення часу відстоювання замість додавання, як коагулянту солей заліза (III), запропоновано обробляти СПВ з більш активним окиснювачем – озонованим повітрям, в яких присутні іони  $\text{Fe}^{2+}$  ( $C_2$ ), що вступають у реакцію з озоном і перетворюються в іони  $\text{Fe}^{3+}$  ( $C_3$ ). Знайдені залежності (рис. 2) зменшення концентрації  $C_2$  і збільшення концентрації  $C_3$  свідчать про те, що такі перетворення відбуваються швидко, а зменшенню іонів  $\text{Fe}^{2+}$  відповідає практично таке ж збільшення іонів  $\text{Fe}^{3+}$ . При цьому повне перетворення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  на іони  $\text{Fe}^{3+}$  відбувається при мольно-іонному відношенні озон: $\text{Fe}^{2+}$  1,17:1 через 160 с.

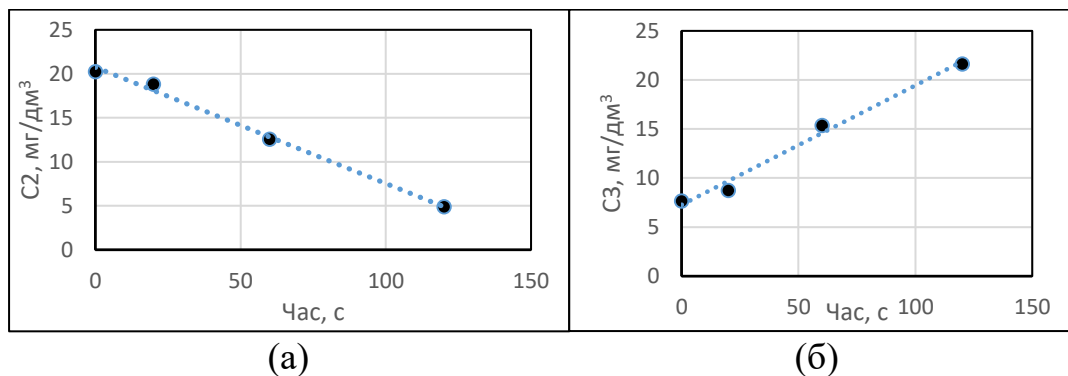


Рисунок 2 – Зміни концентрацій іонів  $\text{Fe}^{2+}$  (а) і  $\text{Fe}^{3+}$  (б) від часу озонування СПВ

В результаті обробки СПВ озоноповітряною сумішшю з початковою концентрацією іонів  $\text{Fe}^{2+}$  126 мг/дм<sup>3</sup> і концентрацією завислих речовин (ЗР) 3258 мг/дм<sup>3</sup> ступінь очищення від ЗР через 3 год досягає 82,5 % при залишковій концентрації іонів заліза за тестовим методом менше 5 мг/дм<sup>3</sup>. При відстоюванні ступінь очищення 82 % досягається через ~ 2,8 доби. Зменшення часу відстоювання СПВ перед поверненням у надра зумовлює підвищення екологічної безпеки шляхом запобігання виникненню аварійних ситуацій. Попередніми дослідженнями встановлено, що при одночасній присутності іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{I}^-$  спочатку в реакцію озонування вступають іони  $\text{I}^-$ .

У четвертому розділі наведено результати теоретичного і експериментального обґрунтування підвищення екологічної безпеки при перетворенні  $\text{I}^-$  на  $\text{I}_2$  шляхом озонування СПВ і вилучення з них йоду.

За відомими технологіями вилучення йоду здійснюють з використанням екологічно небезпечних  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ . Очевидно, що поліпшення екологічної безпеки можна досягнути за рахунок заміни цих шкідливих реагентів. Одним із таких реагентів може бути  $\text{O}_3$ , який, як відомо, здатний перетворювати  $\text{I}^-$  на  $\text{I}_2$ . Дослідження щодо отримання йоду з вод вітчизняних НГКР на даний час не проводились. Тому подальші дослідження присвячено науковому обґрунтуванню екологічної безпеки шляхом вивчення впливу низькоконцентрованої, безпечної для навколишнього середовища озоноповітряної суміші (ОПС) на процес перетворення  $\text{I}^-$  на  $\text{I}_2$  при змінах часу

озонування, кислотності, мольно-іонного відношення реагентів, мінералізації СПВ, концентрації іонів  $I^-$ ,  $Br^-$  та  $Fe^{2+}$ .

Дослідження змін ступеня утворення йоду залежно від кислотності середовища (рис.3), концентрації  $I^-$ -іонів (рис. 4), мінералізації (табл. 2), іонного відношення  $Fe^{2+}/I^-$  (рис.5), мольно-іонного відношення  $O_3/I^-$  (рис. 6), які відбуваються зі змінами часу озонування, свідчать про те, що знайдені залежності характеризуються максимумами. На основі цього встановлені раціональні технологічні умови перетворення  $I^-$  на  $I_2$ . Зокрема доведено, що кислотність середовища повинна бути за величиною  $pH < 7$ , що забезпечує присутність  $CO_2$  у природному газі, концентрація іонів  $I^- > 10$  мг/дм<sup>3</sup>,

Таблиця 2

Співставлення експериментальних (е) і розрахункових (р) величин ступеня утворення йоду при змінах часу озонування і мінералізації води

Час, с	Ступінь утворення йоду, % мас. при мінералізації, г/дм <sup>3</sup>								
	10 г/дм <sup>3</sup>			100 г/дм <sup>3</sup>			200 г/дм <sup>3</sup>		
	е	р	$\Delta$	е	р	$\Delta$	е	р	$\Delta$
20	6,3	17	10,7	8,2	14,3	6,1	12,0	9,0	3,0
40	20,3	21,9	1,6	20,9	25,9	5,0	24,1	25,8	1,4
60	29,8	29,7	0,1	31,7	30,5	1,2	42,1	41,2	0,9
120	68,8	71,3	2,5	50,8	44,1	6,7	53,0	53,8	0,8
240	76,6	79,1	2,5	68,8	71,3	2,5	90,1	90,6	0,5

Примітка:  $\Delta = [e-p]$ .

мінералізація  $> 10$  г/дм<sup>3</sup>, іонне відношення  $Fe^{2+}/I^- < 3$ , мольно-іонне відношення (МІВ)  $O_3/I^-$  у межах (1-3):1, час озонування  $\sim 200$  с. При цьому експериментально доведено на основі знайденої залежності (рис. 7), що константа швидкості реакції озонування йодид-іону оцінюється величиною  $7 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, яка за порядком близька, до теоретично розрахованої величини  $1 \cdot 10^9$  м<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, що дозволяє зробити припущення про відсутність енергії активації. Це свідчить про те, що реакція відбувається миттєво, а час озонування не залежить від температури та визначається поверхнею контакту між гетерогенними фазами.

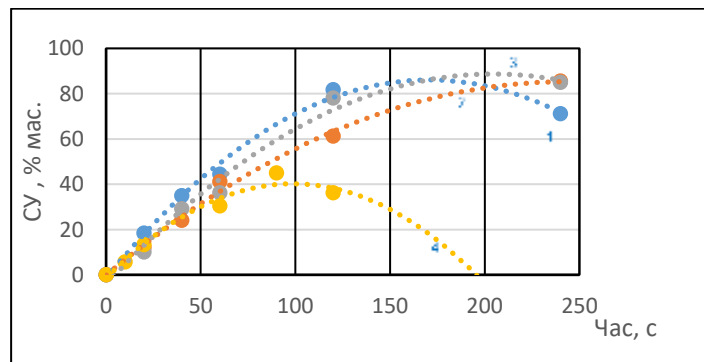


Рисунок 3 – Залежності ступеня утворення  $I_2$  (СУ) від часу озонування і  $pH$ : 3,78 (1); 5,86 (2); 6,26 (3); 7,3 (4)

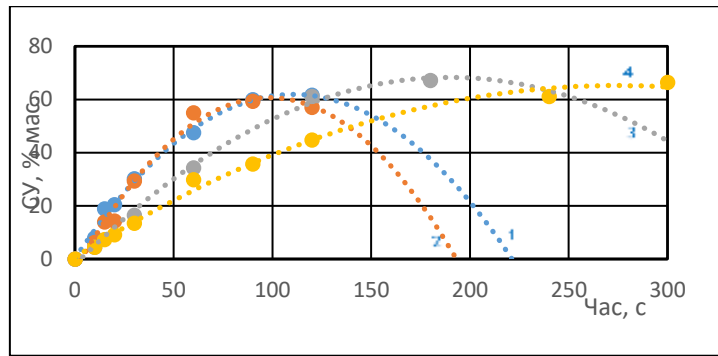


Рисунок 4 – Зміни ступеня утворення йоду (СУ) від часу при зміні концентрації  $I$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 10 (1); 30 (2); 50 (3); 70 (4)

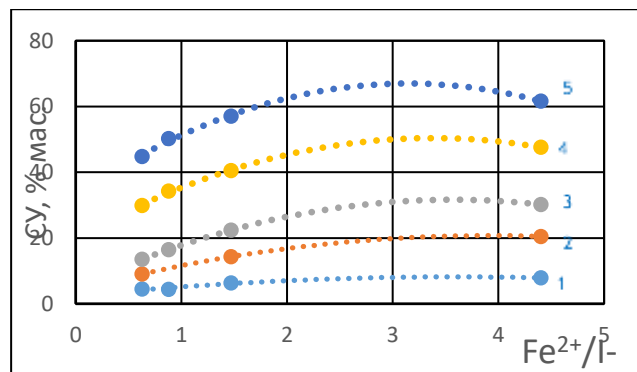


Рисунок 5 – Залежності ступеня утворення йоду (СУ) від відношення  $\text{Fe}^{2+}/I^-$  і часу, с: 10 (1); 20 (2); 30 (3); 60 (4); 5 – 120 (5)

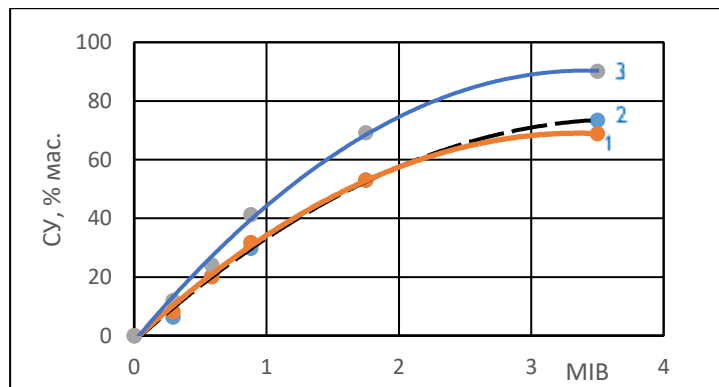


Рисунок 6 – Зміни ступеня утворення йоду (СУ) від мольно-іонного відношення (MIB) і мінералізації,  $\text{г/дм}^3$ : 10 (1); 100 (2); 200 (3)

На основі встановлених залежностей одержано математичні моделі (1- 4), які дозволяють розрахувати ступінь утворення йоду при зміні ряду параметрів з похибкою 1-6,7 %:

$$CY = (a_1 - a_2) \cdot M^2 - (a_3 t - a_4) \cdot M + (a_5 t + a_6), \quad (1)$$

$$CY = (b_1 t - b_2) \cdot m^2 + (b_3 t + b_4) \cdot m + (b_5 t - b_6), \quad (2)$$

$$CY = (d_1 pH - d_2 MIB^2 + (d_3 pH + d_4) \cdot MIB - (d_5 pH - d_6)), \quad (3)$$

$$CY = -1,4379 MIB^2 + 17,363 MIB - 0,8237, \quad (4)$$

де  $t$  – час озонування, с;  $M$  – мінералізація,  $\text{г/дм}^3$ ;  $MIB$  – відношення  $\text{O}_3/I^-$ ;  $m$  – відношення  $\text{Fe}^{2+}/I^-$ ;  $a_i, b_i, d_i$  – встановлені параметри.

Дослідженнями встановлено, що частина  $I_2$  видаляється з реакційної зони

разом з відпрацьованою озоноповітряною сумішшю і може бути вловлена вуглеводнями завдяки розчинності в них  $I_2$ , що підтверджується збігом спектрів поглинання отриманого йоду та товарного йоду (рис. 8 а). Залежність оптичної густини розчинів від концентрації йоду в гексані при довжині хвилі 530 нм в гексані (рис. 8 б) свідчить про одержання розчинів йоду в концентраціях до  $15 \text{ г/дм}^3$ . На основі цього дослідження запропоновано розчинений йод виділяти з вуглеводнів шляхом кристалізації.

Заміна сульфатної кислоти, яка використовується за відомими технологіями, при температурі  $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , на вуглеводні, підвищує рівень екологічної безпеки одержання йоду за розробленою технологією.

Дослідження озонування промислових вод підтверджує отримані результати щодо озонування модельних вод і свідчить про те, що вилучення з них йоду відбувається з 80-100 %-им ступенем утворення  $I_2$ , який збільшується при збільшенні мінералізації СПВ і збільшенні МІВ (рис. 9).

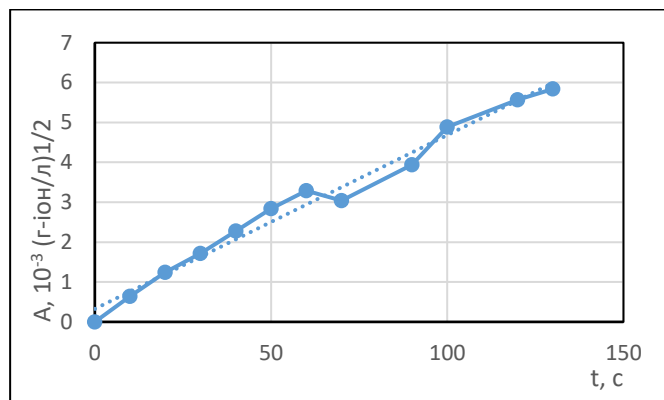


Рисунок 7 – Залежність  $[I_0]^{0,5} - [I]^{0,5} (A)$  від часу озонування

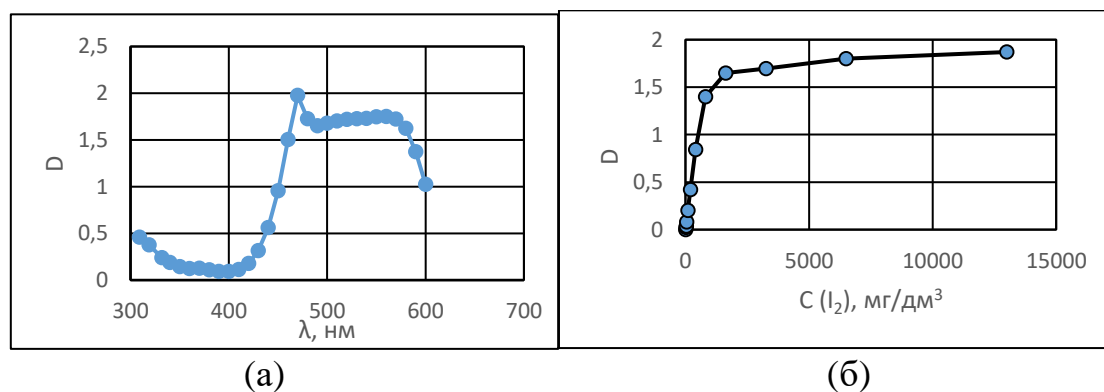


Рисунок 8 – Спектр поглинання 3 % розчину йоду в гексані (а) і залежність оптичної густини (D) розчину від концентрації йоду в гексані (б) при  $\lambda = 530 \text{ нм}$ .

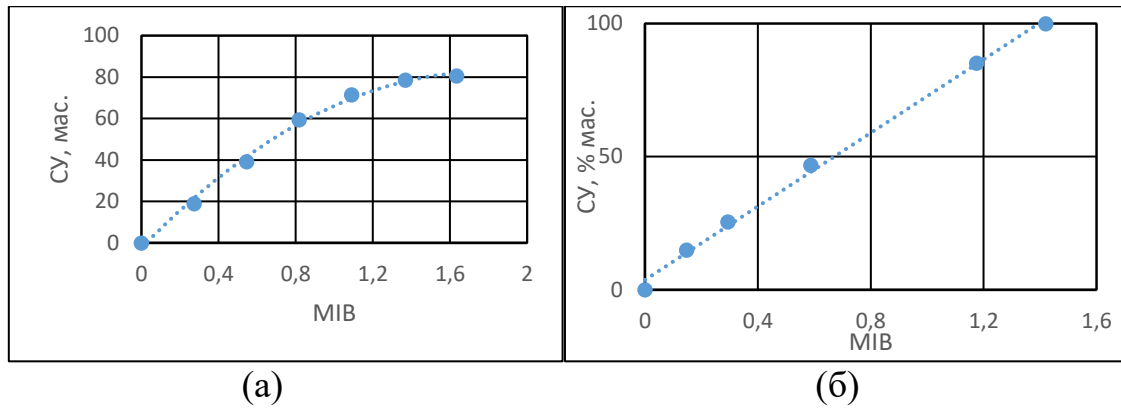


Рисунок 9 – Залежність ступеня утворення йоду (СУ) від мольно-іонного відношення реагентів (МІВ) при озонуванні води Машівського ГКР (а) ( $pH=6,1$ ;  $[I^-]=26,5$  мг/дм<sup>3</sup>,  $[Br^-]=98$  мг/дм<sup>3</sup>,  $Fe^{2+}=72$  мг/дм<sup>3</sup>;  $M=103$  г/дм<sup>3</sup>) і Медведівського ГКР (б) ( $[I^-]=150$  мг/дм<sup>3</sup>,  $[Br^-]=1820$  мг/дм<sup>3</sup>,  $Fe^{2+}=428$  мг/дм<sup>3</sup>;  $pH=5,7$ ;  $M=300$  г/дм<sup>3</sup>).

Одержані результати цих досліджень стали науковим підґрунтям для підвищення екологічної безпеки та оцінки економічних показників як при поверненні СПВ, так і при створенні технології вилучення йоду.

**П'ятий розділ** присвячено науковому обґрунтуванню екологічних та економічних показників при поверненні СПВ у надра з вилученням йоду. Проведені дослідження свідчать про те, що екологічна безпека може підвищуватись як на стадії видалення сполук заліза при поверненні СПВ, так і на стадії одержання йоду за рахунок заміни ряду шкідливих екологічно небезпечних реагентів на ОПС, яка має ефективність при перетворенні  $I^-$  на  $I_2$ .

Шляхом дослідженнями встановлено, що екологічна безпека процесу повернення при озонуванні СПВ підвищується за рахунок зменшення часу утворення осадів коагулянту гідроксиду заліза з  $\sim 2,8$  діб до 3 годин, а також зменшуються екологічно негативні наслідки за рахунок зменшення часу аналізу осадоутворюючих компонентів з 60 до 10 хв шляхом використання розроблених експрес-методів для здійснення контролю їхньої концентрації.

Аналіз характеристики СПВ різних родовищ доводить, що найбільш перспективним для оцінки екологічних і економічних показників при одержанні йоду є Медведівське ГКР. На цьому родовищі тільки шість свердловин продукують 3300 м<sup>3</sup> СПВ на добу, у яких концентрація  $I^-$  іонів коливається у межах 18-198 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому найбільше  $I^-$  іонів знаходиться у воді св. № 63 (107-198 мг/дм<sup>3</sup>) при дебіті води 12 м<sup>3</sup>/добу. Дослідження свідчать, що перетворення  $I^-$  іонів на  $I_2$  під час озонування СПВ відбувається як і у кислому середовищі з величиною  $pH \approx 2$ , що відноситься до відомих технологій, так і при  $pH$  від 3,4 до 6,5, що утворюються в СПВ при їх насиченні  $CO_2$ , який знаходиться у природному газі. Тому під час озонування СПВ немає потреби у підкислювати їх екологічно небезпечними кислотами  $HCl$  чи  $H_2SO_4$ , і використанні  $Cl_2$  і  $SO_2$ , як це відбувається за традиційними технологіями. У зв'язку з цим, не утворюються відходи при нейтралізації лугом ( $NaOH$ ) відпрацьованих вод, відсутні викиди в атмосферу  $Cl_2$  і  $SO_2$ , а також ускладнюється процес повернення СПВ у надра в зв'язку з відсутністю

утворення продуктів нейтралізації і порушення їх сумісності з водами поглинального пласта. Це підтверджують витрати реагентів (табл.3) при різних величинах  $pH$ .

Таблиця 3

Порівняння витрат і відходів на стадії підкислення залежно від  $pH$  при використанні СПВ Медведівського ГКР

Величина кислотності $pH$	Витрати, кг/м <sup>3</sup>		Відходи, кг/м <sup>3</sup>
	HCl	NaOH	NaCl
за відомим способом вилучення			
1,8	0,57	0,63	0,92
2,1	0,27	0,32	0,46
за методом озонування			
4,7	0	0	0
5,5	0	0	0
6,2	0	0	0

За відомою технологією для одержання йоду з бурових вод використовують реагенти з наступними ГДК для повітря населених пунктів: HCl – 0,2 мг/м<sup>3</sup>, Cl<sub>2</sub> – 0,1 мг/м<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> – 0,5 мг/м<sup>3</sup>, NaOH – 0,5 мг/м<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

Згідно із запропонованої технології одержання йоду з СПВ використовують озон з ГДК 0,1 мг/м<sup>3</sup> і вуглеводні з ГДК 300 мг/м<sup>3</sup>.

На основі досліджень запропоновано спрощену, порівняно з відомими, технологічну схему вилучення йоду озонуванням СПВ (рис. 10).

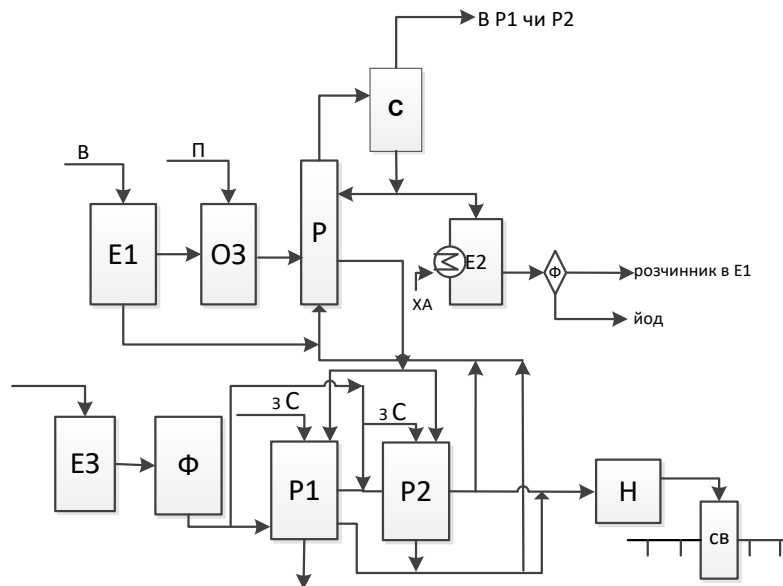


Рисунок 10 – Спрощена технологічна схема процесу повернення СПВ з вилученням сполук заліза й одержанням йоду озонуванням, де Е1 ємність вуглеводнів, Е2 – ємність для розчину йоду, Е3 – ємність СПВ, Н – насоси високого тиску, О3 – озонатор, Р – реактор озонування, Р1 і Р2 – резервуари очищених СПВ, С – сепаратор, СВ – свердловина, в – вуглеводні з установки комплексної підготовки газу, п – повітря, ха – холодагент, ф – фільтр.

Результати досліджень впроваджено у технологічні проекти повернення СПВ у надра ряду родовищ (акти впровадження ГПУ “Шебелинка-газвидобування”, УкрНДІгазу).

При одержанні йоду і середній концентрації йодид-іонів  $100 \text{ мг/дм}^3$  і 80 %-ого ступеня вилучення йоду з шести свердловин Медведівського родовища може бути отримано 48 т/рік йоду, вартість якого становить 2,6 млн. \$/рік. Такий обсяг йоду відповідає обсягам на рівні виробництва йоду у світі. Отже при реалізації такого виробництва Україна не тільки забезпечить вітчизняні потреби йоду, але може стати світовим лідером.

## ВИСНОВКИ

Дисертаційне дослідження є закінченою науково-дослідною роботою, у якій поставлено і вирішено науково-прикладну задачу підвищення екологічної безпеки процесу повернення супутньо-пластових вод в надра нафтогазоконденсатних родовищ озонуванням, із забезпеченням якості процесів за екологічними характеристиками і сформульовано основні висновки:

1. Дослідженнями розповсюдження експериментально визначених концентрацій іонів йоду в СПВ різних вітчизняних НГКР встановлено родовища, у водах яких концентрація іонів йоду більше  $20 \text{ мг/дм}^3$ , яка достатня, що доведено лабораторними дослідженнями ступеня утворення йоду, для промислового виробництва йоду. Тому сировинною базою для одержання йоду можуть бути СПВ Медведівського, Горобцівського та ін. родовищ, у водах яких концентрація йодид-іонів знаходиться в межах  $20\text{-}198 \text{ мг/дм}^3$ .

2. Науково обгрунтовано й експериментально підтверджено підвищення екологічної безпеки повернення СПВ шляхом дослідження закономірностей при використанні низько концентрованої озоноповітряної суміші для перетворення іонів заліза  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  і зменшення часу підготовки СПВ за рахунок утворення осаду гідроксиду заліза (III) із завислими речовинами. Доведено, що під час обробки СПВ озоноповітряною сумішшю зменшення концентрації іонів  $\text{Fe}^{2+}$  повністю відповідає збільшенню концентрації  $\text{Fe}^{3+}$  з досягненням залишкової концентрації іонів заліза менше  $5 \text{ мг/дм}^3$  упродовж 200 с.

3. Теоретично обгрунтовано і експериментально підтверджено підвищення екологічної безпеки одержання йоду з СПВ з використанням низько концентрованої озоноповітряної суміші замість екологічно небезпечного  $\text{Cl}_2$  без врахування того, що озон також заміняє  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HCl}$  кислоти,  $\text{SO}_2$ , натрію гіпохлорит і  $\text{NaOH}$ , що використовуються за відомими технологіями. При цьому встановлено, що:

- реакція озонування йодид-іонів є дуже швидкою і за теоретичними розрахунками досягає  $1 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ , а за результатами експериментальних досліджень –  $7 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ ;

- під час озонування необхідно підтримувати  $pH$  в межах 3,4-6,5;

- концентрацію йодид-іонів не менше  $10 \text{ мг/дм}^3$ ; мольно-іонне співвідношення озон:І  $\geq (1\text{-}3):1$ ; іонів  $\text{Fe}^{2+}$ :І  $(2\text{-}3):1$ ; мінералізацію  $\geq 50 \text{ г/дм}^3$ ; час озонування до 150 с змінюється з зміною поверхні контакту між



гетерогенними фазами та мінералізації;

- ступінь утворення йоду зростає зі збільшенням мінералізації СПВ і збільшенням поверхні контакту між газовою і рідинною фазами,

- найбільший 90 % ступінь утворення йоду одержано при озонуванні СПВ мінералізацією 300 г/дм<sup>3</sup> Медведівського родовища.

4. На основі аналізу експериментальних досліджень щодо змін у СПВ концентрацій сульфат-іонів, карбонат-іонів, іонів йоду, бромиду, кальцію, магнію, натрію з калієм, мінералізації, яка досягає до 300 г/дм<sup>3</sup>, кислотності, що змінюється, в основному, в межах величин *pH* 3,4-6,5, науково обгрунтовано зменшення екологічних ризиків забруднення довкілля шляхом дослідження з використанням розроблених тест-методів сумісності СПВ за визначеними і допустимими концентраціями осадоутворюючих іонів з водами поглинального пласта. Науково обгрунтовано зменшення екологічних ризиків при поверненні СПВ у надра за рахунок розроблення експрес-методів визначення концентрації заліза з використанням пінополіуретанів і осадоутворюючих іонів сульфатів та зменшенню часу проведення аналізу з 60 хв. до 10 хв.

5. Розроблено екологічно безпечний технологічний процес повернення СПВ у надра шляхом їх обробки ОПС з низькою концентрацією озону з попереднім видаленням в осад сполук заліза і одержанням йоду та на його основі запропоновано нову технологічну схему.

6. Для прогнозування рівня екологічної безпеки при озонуванні СПВ розроблено математичні моделі, які дозволяють визначати ступінь утворення йоду і, відповідно, перетворення озону залежно від мольно-іонного відношення реагентів, часу, кислотності, концентрації іонів йоду, заліза з похибкою, яка знаходиться в межах 1-6,7 %.

7. Науково обгрунтовано економічну доцільність проведених досліджень, а результати роботи впроваджено в технологічні проекти процесів повернення СПВ у надра на об'єктах ГПУ «Шебелинкагазвидобування», ГПУ «Полтавагазвидобування», ГПУ «Львівгазвидобування» Акціонерного Товариства «Укргазвидобування».

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Німець Н.М. Щодо наукового обґрунтування екологічно-безпечного повернення у пласт супутньо-пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ з одержанням йоду / А.П. Мельник, Н.М. Німець // *Міжнародний науково-практичний журнал «Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах»*. Обмін практичним досвідом та технологіями. Хмельницький національний університет. Хмельницький, 2017. №1. С.185–189. *Здобувачем виконано аналіз технології повернення СПВ, зіставлено експериментальні і розрахункові величини ступеня утворення йоду, експериментально доведено, що реакція озонування йодид-іону належить до миттєвих, оцінено вплив іонів бромиду на вилучення йоду.*

2. Німець Н.М. Про екологічну безпеку і економічну доцільність повернення озонованих супутньо-пластових вод у надра. / А.П. Мельник, Н.М. Німець, М.О. Подустов // *Науково-технічний журнал «Екологічна безпека та*

збалансоване ресурсокористування». Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. Івано-Франківськ, 2017. №1. С.24–30. *Здобувачем експериментально досліджено реакції перетворення йодид-іону на йод, іонів  $Fe^{2+}$  на іони  $Fe^{3+}$  при озонуванні, обґрунтовано зменшення впливу на навколишнє середовище при поверненні СПВ і отриманні йоду з використанням озонованого повітря.*

3. Німець Н.М. Екологічна безпека супутньо-пластових вод і одержання йоду /А.П. Мельник, Н.М. Німець, М.О. Подустов // *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія»*. Харків: 2016. – Вип. 45. С.159–168. *Здобувачем встановлено залежності ступеня утворення йоду від концентрації йодид іонів в СПВ, експериментально досліджено вплив мінералізації СПВ і мольно-іонного відношення реагентів при різних концентраціях йодид-іонів на одержання йоду, вплив озону під час підготовки СПВ для повернення в надра.*

4. Nemets N.N. Scientific justification for increasing the environmental safety of receipt of iodine upon return of field water of gas condensate fields. / А.Р. Melnik, N.N. Nemets, S.V. Krivulya, E.A. Reshetnyak // *Науковий журнал «Екологічна безпека» Кременчуцький національний університет*. Кременчук, 2017. – Вип. 1/2017(23). С.26–31. *Здобувачем експериментально підтверджено та обґрунтовано використання озону при одержанні йоду, теоретично обґрунтовано значення швидкості реакції перетворення йодид-іонів, визначено вплив поверхні контакту, виконано аналіз технологій отримання йоду, обґрунтовано екобезпеку при одержанні йоду з СПВ, виконано статистичну обробку результатів.*

5. Німець Н.Н. Про підвищення екологічної безпеки повернення супутньо-пластових вод у нафтогазоконденсатних родовищ. / Н.М. Німець, А.П. Мельник, М.О. Подустов // *Вісник національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах. Харків: 2017. – № 19 (1240). С.73–79. *Здобувачем експериментально досліджено перетворення іонів  $Fe^{2+}$  на іони  $Fe^{3+}$  при одержанні йоду з СПВ нафтогазоконденсатних родовищ озонуванням, виконано оцінку ступеня перетворення  $Fe^{2+}$  на  $Fe^{3+}$ , створено математичні моделі впливу мольно-іонного відношення озон: $Fe^{2+}$ .*

6. Немец Н. Н. О превращении йодид-ионов попутно-пластовых вод газоконденсатных месторождений в йод под воздействием озона // *Вісник Харківського політехнічного університету “Харківський політехнічний інститут”*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах. Харків: 2016. – № 19 (1191). С. 14–18. *Здобувачем експериментально досліджено одержання йоду з озонованих СПВ, виконано аналіз результатів, встановлено залежності ступеня перетворення йодид-іонів на йод.*

7. Немец Н.Н. Экологически безопасная технология получения йода из попутно-пластовых вод газоконденсатных месторождений. / Н.Н. Немец, Е.А. Решетняк, А.П. Мельник // *Бюллетень науки и практики*. Научный журнал, №11, 2016. С.90–98. [Електронний ресурс] Режим доступу: <https://www.bulletennauki.com/>. *Здобувачем виконано статистичну обробку*

результатів, створено математичні моделі, що описують швидкість реакції озонування йодид-іонів.

8. Німець Н.М. Підвищення екологічної безпеки видобування вуглеводнів шляхом вивчення сумісності супутньо-пластових вод при поверненні у надра / Н.М. Німець, Т.В. Брусенцева, О.Д. Німець // *Вісник Харківського політехнічного університету “Харківський політехнічний інститут”*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах. Харків: 2019. – № 15 (1340). С.42–50. *Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано екологічну безпеку при озонуванні СПВ, оцінено сумісність озонованих СПВ з водами поглинального пласта.*

9. Спосіб одержання йоду з супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ: патент на винахід (19) UA (11) 116460 (13) U. Мельник А.П., Німець Н.М., Кривуля С.В.. 25.01.2018, Бюл. №2, 2018 р. *Здобувачем розроблено екологічну технологію отримання йоду озонуванням СПВ у присутності іонів заліза.*

10. Німець Н. М. Щодо технології одержання йоду з супутньо-пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ та екологічної безпеки / Н.М. Німець, А.П. Мельник, Т.В. Брусенцева, О.Д. Німець // *Вісник Харківського політехнічного університету “Харківський політехнічний інститут”*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах. Харків: 2019. – № 21 (1346). – С. 31 – 37. *Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано розроблену технологію отримання йоду з СПВ озонуванням.*

11. Немец Н.Н. Создание образца сравнения для визуального бинарного тестирования железа (III) в подземных водах / Решетняк Е.А., Шугай Е.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. // *Вісник Харківського національного університету (ХНУ) ім. В.Н. Каразіна*. Серія “Хімія”. Харків: 2008.- №820.- вип.16 (39). С. 146–154. *Здобувачем виконано частину експерименту для розробки тестового методу оцінки концентрації іонів заліза у СПВ.*

12. Спосіб візуального бінарного тестування сульфат-іонів в пробах зворотніх супутньо-пластових вод: пат. (19) UA (11) 57810 (13) U. Решетняк О.О., Німець Н.М., Асмолов В. Є., Пантелеймонов А.В., Холін Ю.В.10.03.2011, Бюл. №5, 2011 р. *Здобувачем виконано частину експерименту для розробки тестового методу оцінки концентрації сульфат-іонів у СПВ.*

13. Спосіб одержання йоду з супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ: пат. (19) UA (11) 116460 (13) U. Мельник А.П., Німець Н.М., Кривуля С.В.. 26.05.2017, Бюл. №10, 2017 р. *Здобувачем розроблено екологічну технологію отримання йоду озонуванням СПВ у присутності іонів заліза.*

14. Експрес-спосіб визначення йодидів і бромідів в супутньо-пластових водах нафтогазоконденсатних родовищ: пат. (19) UA (11) 126785 (13) UA. Решетняк О.О., Німець Н.М., Нікітіна Н.О. 10.07.2018, Бюл. №13, 2018 р. *Здобувачем виконано частину експерименту для розробки тестового методу оцінки концентрації йодид- і бромід іонів у СПВ.*

15. Спосіб візуального бінарного тестування Fe (II,III) в наземних та підземних водах: пат. (19) UA (11) 131970 (13) U. Решетняк О.О., Німець Н.М., Кравець П.О., Тітова Н.П., Пантелеймонов А.В. 11.02..2019, Бюл. №3, 2019 р.

*Здобувачем виконано частину експерименту для розробки тестового методу оцінки концентрації іонів заліза у СПВ.*

16. Решетняк Е.А., Німець Н.М., Падалко Е.И., Усенко А.З., Пантелеймонов А.В. Бинарное тестирование Fe (III), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и H<sub>2</sub>S в возвратных попутно-пластовых подземных водах // *Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2012" (ХКЧ'12) Тези доповідей.* – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2012. С.134. *Здобувачем виконано наукове обґрунтування щодо вибору індикаторних реакцій для бінарного тестування.*

17. Решетняк Е.А., Німець Н.М. Сорбционно-спектроскопическое и визуально-тестовое определение йодидов и бромидов в подземных попутно-пластовых водах. // *Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии. Тезисы докладов.* – Краснодар: 2012. С.56. *Здобувачем виконано частину експерименту для розробки тестового методу оцінки концентрації йодид і бромід іонів у СПВ.*

18. Німець Н.М. Про екологічно безпечне використання супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ. // *Актуальные научные исследования в современном мире, Сборник научных трудов, вып. 10 (18), часть 5, Переяслав-Хмельницкий, 2016. С. 128–131. Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано екологічну безпеку при озонуванні СПВ.*

19. Мельник А.П., Німець Н.М., Кривуля С.В. Щодо використання супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ // *"Science without borders" Ecology, Geography and geology, Chemistry and chemical technology, Agriculture, Veterinary medicine.* – 2016. Vol. 17. PP.23–29. *Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано екологічну безпеку при озонуванні СПВ і одержанні йоду.*

20. Мельник А.П., Німець Н.М., Решетняк О.О., Подустов М.О. Вдосконалення повернення в пласт супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ // *Актуальные научные исследования в современном мире, Сборник научных трудов, вып. 11 (19), часть 2, Переяслав-Хмельницкий, 2016. С. 44-51. Здобувачем експериментально підтверджено високий ступінь перетворення іонів Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> при озонуванні СПВ.*

21. Мельник А.П., Німець Н.М., Про одержання йоду озонуванням супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ // *Materyaly XII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Dynamika naukowych badan», Nauka i studia,- Pizemysi, Polska, 2016. P. 37. Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано екологічну безпеку при озонуванні СПВ і одержанні йоду.*

22. Німець Н.М. Про збільшення екологічної безпеки супутньо-пластових вод при одержанні йоду озонуванням // *III Наукова конференція "Гідрогеологія: наука, освіта, практика". Тези доповідей.* – Харків, ХНУ ім. Каразіна, 2016. С.115–117. *Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано екологічну безпеку при озонуванні СПВ і одержанні йоду.*

23. Мельник А.П., Німець Н.М., Подустов М.О. Екологічнобезпечна підготовка супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ до повернення в

пласт вилученням йоду // *Матеріали XLIX Міжнародної науково-практичної конференції “Соціально-економічний розвиток в умовах глобалізації”*. Тези доповідей. – Чернівці, Київ, НВЦ “Лабораторія думки”, 2016. Т.1. С.5–6. *Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано екологічну безпеку при озонуванні СПВ і одержанні йоду.*

24. Мельник А.П., Німець Н.М. Підвищення екологічної безпеки при поверненні супутніх пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ // *Настоящи изследвания и развитие*, Том 6 Медицина, Биологични науки, Екология, Ветеринарен, Селско стопанство, София, «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2017. С. 50–54. *Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано екологічну безпеку при озонуванні СПВ, що дає високу ступінь перетворення іонів заліза.*

25. Німець Н.М. Екологічна безпека повернення супутньо-пластових в надра нафтогазоконденсатних родовищ // *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Наука, економіка, інновації”*. Тези доповідей. – Чернівці, Київ, НВЦ “Лабораторія думки”, 2017. – Т1. С.4-6. *Здобувачем експериментально досліджено та обґрунтовано екологічну безпеку при озонуванні СПВ і одержанні йоду.*

## АНОТАЦІЯ

Німець Н. М. Підвищення екологічної безпеки повернення супутньо-пластових вод у надра нафтогазоконденсатних родовищ з вилученням йоду. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за Спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» Харків, 2019.

Дисертація присвячена підвищенню екологічної безпеки процесу повернення супутньо-пластових вод у надра нафтогазоконденсатних родовищ з вилученням сполук заліза та йоду озонуванням. На основі експериментального аналізу компонентного хімічного складу супутньо-пластових вод певних вітчизняних родовищ, наукового обґрунтування їхньої сумісності з пластовими водами оцінено підвищення екологічної безпеки при їхньому поверненні у надра. Встановлено ті вітчизняні нафтогазоконденсатні родовища, які можуть бути сировинною базою для одержання йоду. У процесі досліджень знайдено оптимальні умови видалення сполук заліза в осад і вилучення йоду з супутньо-пластових вод озонуванням, за рахунок вивчення перетворення іонів  $Fe^{2+}$  на іони  $Fe^{3+}$  та ступеня утворення йоду від мольно-іонного відношення реагентів, часу обробки, мінералізації, кислотності середовища, концентрації йодид- та бромид-іонів, поверхні контакту фаз. Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено, що рівень екологічної безпеки підвищується при видаленні сполук заліза й одержанні йоду з супутньо-пластових вод і їхньому поверненні завдяки використанню озонованого повітря з низькою концентрацією озону. Розроблено тест-методи аналізу іонів заліза, сульфатів, йоду, що забезпечують експрес-контроль якості вод та підвищують екологічну безпеку при поверненні озонованих супутньо-пластових вод у надра. Доведено

підвищення екологічної безпеки й оцінено економічну ефективність повернення озонованих супутньо-пластових вод із одержанням йоду за рахунок зменшення можливих викидів шкідливих речовин у навколишнє середовище під час видобування вуглеводнів з нафтогазоконденсатних родовищ. Розроблено технологічну схему підготовки вод із попереднім видаленням сполук заліза й вилученням йоду, яка підвищує екологічну безпеку повернення СПВ у надра.

Очікуваний економічний ефект від впровадження даної системи з використанням тільки вод Медведівського родовища становить 2,6 млн.\$/рік.

*Ключові слова:* надра, нафтогазоконденсатні родовища, супутньо-пластові води, повернення, підвищення екологічної безпеки, озонування, іони заліза, йод, впровадження, економічний ефект.

## АННОТАЦІЯ

Немец Н. Н. Повышение экологической безопасности возвращения попутно-пластовых вод в недра нефтегазовых месторождений с извлечением йода. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Научно-исследовательская организация «Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем», Харьков, 2019.

Диссертация посвящена повышению экологической безопасности процесса возврата попутно-пластовых вод в недра нефтегазоконденсатных месторождений с извлечением йода озонированием. На основе экспериментального анализа компонентного химического состава попутно-пластовых вод ряда отечественных месторождений, научного обоснования их совместимости с пластовыми водами оценено повышение экологической безопасности при их возвращении в недра.

Исследованиями распространения экспериментально определенных концентраций иодид-ионов в попутно-пластовой воде разных отечественных нефтегазовых месторождений установлены месторождения, в водах которых концентрация иодид-ионов больше 20 мг/дм<sup>3</sup>, которая достаточна, что подтверждено лабораторными исследованиями степени образования йода, для промышленного производства йода. Установлено те отечественные нефтегазовые месторождения, которые могут быть сырьевой базой для получения йода.

В процессе исследований найдены закономерности извлечения йода из попутно-пластовых вод озонированием, за счет изучения превращения ионов Fe<sup>2+</sup> в ионы Fe<sup>3+</sup> и степени образования йода от мольно-ионного отношения реагентов, времени обработки, минерализации, кислотности среды, концентрации иодид-ионов, бромид-ионов, поверхности контакта фаз. Установлено, что скорость реакции образования йода можно отнести к мгновенным реакциям. Для прогнозирования повышения экологической безопасности при озонировании попутно-пластовых вод разработано

математические модели, которые позволяют прогнозировать варианты течения процесса образования йода от установленных соотношений параметров.

Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что экологическая безопасность повышается при получении йода с попутно-пластовых вод и их возвращении в недра за счет использования озонированного воздуха. Разработано экспресс-методы анализа ионов железа, сульфат-ионов, йодид-ионов, что обеспечивают контроль качества вод и повышают экологическую безопасность при возврате озонированных попутно-пластовых вод в недра. Доказано повышение экологической безопасности и оценено экономическую эффективность возврата озонированных попутно-пластовых вод с получением йода за счет уменьшения возможных выбросов вредных веществ в окружающую среду во время добычи углеводородов из нефтегазоконденсатных месторождений. Разработана технологическая схема, которая повышает экологическую безопасность возврата попутно-пластовых вод в недра за счет их обработки озоновооздушной смесью с низкой концентрацией озона с предварительным осаждением соединений железа и получение йода. Технология получения йода озонированием имеет ряд преимуществ перед традиционными технологиями, а именно отсутствие использования в процессе вредных веществ таких как хлороводородная и сульфатная кислота, серы диоксид, хлор.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения данной технологии возврата попутно-пластовых вод с получением йода только на одном нефтегазоконденсатном месторождении составляет 2,6 млн. \$/год.

*Ключевые слова:* недра, нефтегазоконденсатные месторождения, попутно-пластовые воды, возврат, повышение экологической безопасности, озонирование, ионы железа, йод, внедрение, экономический эффект.

## ABSTRACT

Niemets N.N. Improving the environmental safety of returning oilfield produced water to the bowels of oil-and-gas condensate fields with iodine extraction. - Qualifying research paper, manuscript copyright.

The Ph.D. thesis in support of candidature for a technical degree in the specialty 21.06.01 "Environmental Safety" - Research Organization "Ukrainian Scientific Research Institute of Ecological Problems", Ministry of Energy and Environmental Protection of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The thesis is devoted to improving the environmental safety of the return of oilfield produced water to the bowels of oil-and-gas fields with the removal of iron compounds and the extraction of iodine by ozonation. Based on an experimental analysis of the component chemical composition of the oilfield produced water of a number of domestic deposits, the scientific justification of their compatibility with oilfield produced water, an increase in environmental safety is assessed when they return to the bowels. Installed are those domestic oil-and-gas condensate fields, which can be the raw material base for iodine production. During the research, regularities were found for the removal of iron compounds in the sediment and the

extraction of iodine from produced water by ozonation, by studying the transition of  $\text{Fe}^{2+}$  ions to  $\text{Fe}^{3+}$  ions and the degree of iodine formation from the molar ionic ratio of reactants, processing time, mineralization, acidity, iodide concentration ions, bromide ions, phase contact surfaces. It has been theoretically substantiated and experimentally confirmed that environmental safety is improved when iron compounds are removed and iodine is obtained from the oilfield produced water and returned by the use of ozonized air with a low ozone concentration. Express test methods have been developed for the analysis of iron, sulfate, and iodine ions, which provide water quality control and increase environmental safety when returning ozonated oilfield produced water to the bowels. Improved environmental safety has been proved and the economic efficiency of the return of oilfield produced water with iodine production has been estimated by reducing the possible emissions of harmful substances into the environment during hydrocarbon production from oil-and-gas condensate fields. A water treatment technology has been developed with preliminary removal of iron compounds and iodine extraction, which increases the environmental safety of returning oilfield produced water to the bowels.

The economic effect expected from the introduction of the proposed technology for the return of oilfield produced water into the subsoil with the production of iodine by ozonation in only one Medvedovsky gas condensate field is \$ 2.6 million.

*Keywords:* increase, return, oilfield produced water, subsoil, oil-and-gas condensate fields, ecology, safety, ozonation, iron ions, implementation, economic effect.