

## ПРЕЧИСТВАНЕ НА СОНДАЖНИ ВОДИ, ЗАМЪРСЕНИ ПРИ ДОБИВ НА НЕФТ

**Иван Каназирски, Петя Генчева**

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, София 1700, Студентки град, p.gench@gmail.com

**РЕЗЮМЕ.** Сондажите на нефт са съпроводени и с извличането на повишено количество вода, която увлича със себе си и нефт. Проучени са методи за пречистване на сондажни води, замърсени при добива на нефт. Изследвано е влиянието на два реагента, които предизвикват коагулация, последвана от седиментация и последващо пречистване. Предложени са мерки за пречистване на сондажни води. Направени са анализи на водата непосредствено преди и след процесите на пречистване.

**Ключови думи:** пречистване, сондажни води,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , зеолит.

### TREATMENT OF OILY WASTEWATER

**Ivan Kanazirski, Petia Gentcheva**

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700, Student Town, Bulgaria, p.gench@gmail.com

**ABSTRACT.** Oil drilling is accompanied by extraction of huge amount of water that contains dissolved and dispersed organic compounds. In this paper treatment of oily wastewater by coagulation is reported. The effect of two reagents on the coagulation and sedimentation processes is studied. The wastewater was analyzed before and after treatment.

**Keywords:** treatment, oil wastewater,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , zeolite.

### Въведение

Голяма част от промишлените операции при сондиране и добив на нефт са свързани с отделянето и на огромни количества вода, която е увлякла със себе си и органична маса от добиваният продукт. Тези отпадни води в редица случаи могат да съдържат токсични компоненти, като част от тях преминават в съответни разтворими форми и по този начин могат не само да проявяват своята токсичност, но и да мигрират на големи разстояния, замърсявайки водни и суходезмни екосистеми и оказвайки токсичен ефект върху техните обитатели (Lillo и сътрудници, 2002).

### Методи за пречистване на сондажни води

Известни са следните методи за пречистване на вода:

- Физико-механично пречистване;
- Физико-химично пречистване;
- Химично пречистване;
- Допречистване (третично);
- Третиране на утайките.

Изборът на метод за пречистване зависи от характера на замърсяването и степента на вредност на примесите.

#### Физико-механичното пречистване

Прилага се за отделяне на грубите вещества - чрез прецеждане, утаяване и филтруване. Този метод много рядко се прилага като единствен, поради факта, че

отстранява само едрите неразтворени вещества и тежки примеси. В повечето случаи са изградени от стоманобетон и се поставят пред първичните утайтели.

#### Физико - химично пречистване

Използва се за фино суспендираните във водата частици, както и на някои разтворени вещества от сондажните води. Подходящи процеси за пречистване на сондажни води са:

- Коагулация, флокулация;
- Флотация;
- Сорбция;
- Йонен обмен;
- Хиперфилтрация, обратна осмоза;

#### Коагулация, флокулация

Механичното почистване е крайно недостатъчно, затова се прилага коагулация и флокулация, за повишаване ефектът на пречистване на водите от диспергирани и колоидни замърсяващи вещества. За целта се използват минерални коагуланти и флокуланти. Коагулантът спомага уедряването на фините частици, което ги прави лесни за задържане във филтъра. Също така елиминира голяма част от органичните замърсители. Флокулацията е ефективен метод за подобряване качеството на водата. Флокулантът е препарат, който се добавя във водата, при което флокулите се задържат на повърхността на замърсяващите частиците, като увеличават размера им и позволяват на филтъра да ги улови.

### **Флотация**

Флотаторът е съоръжение за отстраняване на фино диспергираните частици от водата, които са хидрофобни. Принципът се основава на продухване с инертен газ през водата, за да се получат газови мехурчета, които се залепват към частиците и изплуват на повърхността, където се отстраняват механично.

### **Сорбция**

Сорбцията е процес на трансфер на разтворени вещества (сорбати) и фиксирането им в т.нар. сорбент. Сорбцията е обратим процес. Наред със сорбирането на веществото от разтвора се извършва и процес на неговото отделяне от сорбена – десорбция. Процесите на сорбция и десорбция протичат едновременно. Сорбционните процеси са подходящи за отстраняване на биорезистентни органични разтвори, както и за вещества от някои производствени отпадъчни води – ароматни съединения, багрила, хидрофобни алифатични съединения.

### **Йонен обмен**

Йонообменният процес се прилага за премахване на неорганичните замърсители, когато те не могат да бъдат отстранени в достатъчна степен, при филтрирането или утаяването. При йонният обмен се получава обмен на йоните с еднакви заряди между водата и специални смоли. Водата се пречиства, чрез пропускането и през катионна смола и йоните на калция и мангана във водата се заменят от йони на натрия. Когато йонообменната смола се изчерпи (например обеднее на натрий), тя се регенерира с натриев хлорид. Водата се пропуска през слой слабо-кисела смола и йоните на калция и мангана се заменят с йони на водорода. Йоните на водорода реагират с йоните на карбонатите и бикарбонатите за получаване на водороден диоксид. Твърдостта на водата по този начин се намалява без увеличаване на натрия. Анионният обмен може да се използва за отделяне на нитрати, които се заменят с хлориди. Катионният обмен може да отдели някои тежки метали. Потенциално използването на анионни смоли, освен нитрати, може да отстрани арсен и селен.

### **Хиперфилтрация, обратна осмоза**

Хиперфилтрацията е процес на прецеждане под високо налягане през финопорести мембрани, които пропускат водните молекули и задържат по-едри молекули на разтворените вещества. Пропускливите мембрани задържат всички разтворени соли, органични вещества, вируси и бактерии. Ако два разтвора се разделят от полупропусклива мембрана (например мембрана, позволяваща преминаването само на разтворителя, но не и на разтворените в него вещества), разтворителят по естествен път ще премине от нискоконцентрирания разтвор във висококонцентрирания. Това явление е известно като осмоза. Възможно е обаче принудително разтворителят да се придвижи в обратна посока - от по-високата към по-ниската концентрация, като се увеличава налягането във висококонцентрирания разтвор. Необходимата разлика в налягането е известна като осмотично налягане, а процесът - като обратна осмоза. Обратна осмоза протича при работно налягане от 10-50 бара, в зависимост от приложението. Обратната осмоза отклонява моновалентни йони и органичните молекули с молекулно

тегло повече от 50 (размер на порите на мембраната по-малки от 0.002мм). Най-разпространеното приложение на обратната осмоза – обезсоляване на солената и морската вода.

### **Химично пречистване**

Прилага за корекцията на рН и за отстраняване на някои разтворени вещества от промишлени отпадъчни води. Основни процеси:

- Химично окисление;
- Електрохимично окисление / редукция;
- Нейтрализация.

Химичното пречистване на водата има за цел да постигне неутрално рН. Обикновено процесът се провежда в реактори – смесители, директно в цеха или завода, в който технологичните води се замърсяват. Възможни са два случая. Ако отпадъчните води имат алкален характер, т.е.  $pH > 7$ . В този случай водите се обработват с киселини до получаването на соли. Ако отпадните води имат кисел характер, водите се обработват с разтвори на основи, като например натриева, калиева, калциева основа и амонячна вода. Резултатът е образуването на разтворими или неразтворими соли. Неразтворимите съединения се отлагат във вид на утайка, като за целта се използват специални утайтели. Химическото пречистване е процес, при който се променя агрегатното състояние на материала, който е разтворен или попаднал във водата. В процеса на химическо пречистване веществата в отпадни води с оптимална киселинност се утаяват чрез добавяне на химически вещества. Прилагането на химическо пречистване има 3 стъпки: флокулация, коагулация и утаяване.

Пречистването на сондажните води е особено актуален въпрос поради развиващия се в последно време черноморски шелф. В настоящото изследване е проследено влиянието на комплекс от коагулиращи и филтриращи химични системи за улавяне на финно дисперсни органични замърсители.

Обект на настоящото изследване е двустадийно пречистване на замърсени сондажни води. Първи етап от изследването е предизвикване на процес на хидролиза и последваща коагулация. Втория етап е физико-механично отделяне на онечистванията с помощта на зеолит.

Изборът на алуминиева сол  $Al_2(SO_4)_3$  бе продиктуван, от способността на това вещество да въздейства на замърсяващите агенти, като дестабилизира микрочастиците, и чрез хидролиза и флокулация успява да пречисти вече замърсената вода (Stechemesser и сътрудници 2005), (Bratby 2007), (Griffiths 2003), (Duan 2003).

### **Пречистване на сондажни води**

Изследвана е сондажна вода със състав посочен в таблица 1.

Таблица 1

Състав на сондажната вода

| Състав             | Концентрация [mg/l] |
|--------------------|---------------------|
| Ca                 | 85                  |
| Mg                 | 40                  |
| Na                 | 155                 |
| K                  | 57                  |
| SO <sub>4</sub>    | 200                 |
| Cl                 | 220                 |
| HCO <sub>3</sub>   | 479                 |
| BOD5               | 11.9 mg/L           |
| COD                | 47 mg/L             |
| pH                 | 7.6                 |
| проводимост        | 4.5 mS/cm           |
| разтворен кислород | под 0.08 mg/L       |
| нефтепродукти      | 3.91mg/L            |
| феноли             | 0.006 mg/L          |

Поради относителната чистота на сондажната вода се наложи да я замърсим допълнително с 1 g/ нефтепродукти. От вече замърсената вода, бяха подготвени проби от по 100 ml, към които беше добавен наситен разтвор на 0,01 ml Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, след което беше наблюдаван процес на коагулация.

Фиг.1. Сондажна вода, след протичане на процеса хидролиза, вследствие реакцията с Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Така получената коагулирана система, беше пропусната през филтационна колона от зеолит. Използваният природен зеолит е от клиноптилолитов тип от находище Бели Пласт, Източни Родопи, България, с фракция 2.5 – 5.0 mm. Елементният му състав е както следва в проценти: SiO<sub>2</sub> - 67.96, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 11.23, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.83, K<sub>2</sub>O - 2.85, Na<sub>2</sub>O - 0.74, CaO - 3.01, MgO - 0.06, TiO<sub>2</sub> - 0.90. Катионообменният капацитет и обменните йони в mgeq/100g са съответно: CEC – 112,75, K<sup>+</sup> - 33.88, Na<sup>+</sup> - 21.01, Ca<sup>2+</sup> - 63.48, Mg<sup>2+</sup> - 2.68.



Фиг.2. Процеса на филтрация през зеолитова колона



Фиг.3. Зеолитни зърна адсорбирали на повърхността си нефтепродукти

Благодарение на сорбиращите способности на зеолита, сондажната вода, преминавайки през зеолитните частици, филтрат напускаше колоната без видими замърсявания. Анализът на вече пречистената вода е представен в Таблица 2.

Таблица 2

Състав на сондажни води след двустадийно пречистване

| Състав             | Концентрация (mg/l) |
|--------------------|---------------------|
| Ca                 | 15                  |
| Mg                 | 10                  |
| Na                 | 12                  |
| K                  | 4                   |
| SO <sub>4</sub>    | 155                 |
| Cl                 | 200                 |
| HCO <sub>3</sub>   | 250                 |
| BOD5               | 10                  |
| COD                | 42                  |
| pH                 | 7.5                 |
| проводимост        | 3.2 mS/cm           |
| разтворен кислород | под 0.08mg/l        |
| нефтепродукти      | следи               |
| феноли             | следи               |

## Заклучение

От така проведеното изследване, може да бъде направено заключението, че избрания двустадийен метод е подходящ за пречистване на замърсени сондажни води. Наситен разтвор на Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> коагулира органичини замърсявания. Последващата филтрация през зеолитна колона, напълно пречиства сондажната вода, с което зеолита доказва своите добри сорбционни качества. Представеният двустадийен метод е лесно приложим и с ниски инвестиционни разходи.

## Литература

- G.D. Lillo, P. Rae, New insight into water control – a review, in: Paper SPE 77963 presented at SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Melbourne, Australia, 8–10 October, 2002.
- H. Stechemesser, B. Dobia (Eds.), Coagulation and Flocculation, second ed., Surfactant Science Series, vol. 126, CRC Press, 2005.
- J. Bratby, Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, second ed., IWA Publishing, 2007.
- S. Griffiths, J. Water 30 (2003) 44–54.
- J. Duan, J. Gregory, J. Adv. Colloid Int. Sci. 100–102 (2003) 475–502.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Химия".