

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОАГУЛЯЦІЇ В ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ БУРОВИХ СТИЧНИХ ВОД

¹О.Д. Мельник, ²А.В. Пукіш

¹ ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42196
e-mail: public@nirp.edu.ua

² Науково-дослідний і проектний інститут ВАТ „Укрнафта”,
76019, м. Івано-Франківськ, Північний бульвар ім. О. Пушкіна, 2, тел. (03422) 48329,
e-mail: eco@ndpi.ukrnapfta.com

Наведено результати досліджень очищення бурових стічних вод методом реагентної коагуляції із застосуванням різних коагулянтів

Ключові слова: бурові стічні води, коагулянти, відходи буріння

Приведены результаты исследований очистки буровых сточных вод по методу реагентной коагуляции с применением различных коагулянтов

Ключевые слова: буровые сточные воды, коагулянты, отходы бурения

The results of researches of cleaning of drilling wastewaters are resulted by the method of reagent coagulation with the use of different coagulants

Keywords: drilling wastewaters, coagulation, drilling wastes

Забезпечення енергетичної незалежності держави вимагає збільшення обсягів вітчизняного видобутку нафти і газу. Виконання цього завдання можливе за рахунок буріння нових розвідувально-пошукових та експлуатаційних свердловин.

Одним із пріоритетних аспектів проведення бурових робіт є максимально можливе збереження природного стану навколишнього середовища. Відомо, що бурові майданчики відносяться до об'єктів підвищеної екологічної небезпеки. Тому вплив на компоненти довкілля під час спорудження свердловин можливий не тільки в результаті аварійних ситуацій, а й за нормальних умов проходження виробничого процесу. Це, в основному, пов'язано з утворенням значних об'ємів відходів, зокрема таких, як відпрацьована промивальна рідина (ВПР), видалена порода (ВП) і бурові стічні води (БСВ), питання утилізації яких на сьогоднішній день повністю не вирішене.

На сучасному етапі розвитку технології спорудження нафтогазових свердловин процес буріння супроводжується утворенням значної кількості бурових стічних вод (БСВ). За технологією поводження з відходами буріння, БСВ накопичуються в шламових амбарах чи ємностях, а після закінчення процесу буріння або в міру наповнення ємностей БСВ очищують і вивозять для подальшого використання в системах підтримки пластового тиску. На сьогоднішній день основним методом очищення БСВ є реагентна коагуляція. При цьому традиційно застосовують алюміній сульфат як реагент, що поєднує у собі експлуатаційні та економічні параметри на прийнятному рівні. Прийоми ведення технологічного процесу з використанням вказаного коагулянту достатньо відпрацьовані і

пониження експлуатаційних витрат можливе лише з впровадженням нових, більш ефективних реагентів.

Авторами проведено лабораторні дослідження процесів коагуляції з допомогою нових реагентів для очищення БСВ.

Для проведення досліджень були вибрані бурові майданчики, на яких застосовуються такі типи бурових розчинів: на бурових майданчиках 9-Микуличин, 1-Вигода-Витвиця – гуматний тип бурового розчину, 33-Улично – мінералізований тип бурового розчину, 123-Східні Решетняки та 83-Червонозаводська – лігносульфонатний тип бурового розчину. Проби води відбиралися безпосередньо із стічних жолобів перед потраплянням БСВ до амбарів (бурові 9-Микуличин, 33-Улично, 83-Решетняки, 123-Червонозаводська) чи ємностей (бурова 1-Вигода-Витвиця).

Для підвищення параметрів очищення стічних вод необхідно детально визначити усі чинники, що можуть впливати на процеси коагуляції з подальшим визначенням оптимальних умов проведення процесів коагуляції [1].

За аналогією з термінологією, прийнятою в теорії тепломасообміну (внутрішні і зовнішні завдання), електрокінетичні явища зручно розподіляти на внутрішні і зовнішні. Електрокінетичні явища в капілярних системах відносять до внутрішніх, а електрофорез і ефект Дорна – до зовнішніх. Для вивчення внутрішніх електрокінетичних явищ застосовували загальний метод, який базується на складанні виразу для ентропії в системі, що складається з двох резервуарів, з'єднаних пористою перетинкою за наявності перетоків крізь неї.

У роботі [2] встановлено взаємозалежність не тільки для внутрішніх, але і для зовнішніх

електрокінетичних явищ. Теорія електрокінетичних явищ в термодинаміці незворотніх процесів тлумачить ці явища як ефекти перехресування внаслідок взаємодії потоків речовини, електрики і визначає відношення між ними.

Проте у згаданих вище роботах феноменологічні коефіцієнти не виражені через величини, які б піддавалися безпосереднім вимірюванням. В зв'язку з цим нами представлені ефекти взаємодії потоків дифузії і заряду через безпосередньо вимірювані величини. Для неперервної „закритої”, ізобарно-термічної n -компонентної системи ($i=1, 2, \dots, n$) загальне рівняння перенесення може бути представлене в такому вигляді:

$$I_i = \lambda \frac{kT}{Rh} \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_i - g_i^*(T, p, 1)}{RT}\right) \text{grad}\left(-\frac{\mu_i}{T}\right) + \sum_{k=1}^{n-1} \lambda \frac{C_k}{C_n} \delta_{ik} \frac{RT}{Rh} \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_i - g_i^*(T, p, 1)}{RT}\right) \text{grad}\left(-\frac{\mu_k}{T}\right), \quad (1)$$

де: λ – середня довжина пробігу; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; R – універсальна газова стала; h – стала Планка; $\tilde{\mu}_i$ – електрохімічний потенціал i -того компонента; $\tilde{\mu}_i = \mu_i + n_i F \varphi$, де μ_i – хімічний потенціал i -того компонента, n_i – заряд i -того іону; F – число Фарадея; φ – електричний потенціал; $g_i^*(T, p, 1)$ – ізобарно-ізотермічний потенціал активації на 1 моль (вільна енергія активації); δ_{ik} – символ Кронекера.

На основі цього рівняння складена система феноменологічних рівнянь для $n-1$ потоків маси і загального потоку заряду:

$$I_i = \sum_{k=1}^{n-1} \left\{ \frac{kT}{Rh} \left((1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) + \delta_{ik} \frac{C_k}{C_n} \right) \times \lambda \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_i - g_i^*}{RT}\right) \text{grad}\left(-\frac{\mu_k}{T}\right) \right\} + \sum_{k=1}^{n-1} \left\{ \lambda \frac{kT}{Rh} \left(n_i F (1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) + n_k F \delta_{ik} \frac{C_k}{C_n} \right) \times \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_i - g_i^*}{RT}\right) \text{grad}\left(-\frac{\varphi}{T}\right) \right\}; \quad (2)$$

$$I = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \left\{ \lambda n_i F \frac{kT}{Rh} \left((1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) + \delta_{ik} \frac{C_k}{C_n} \right) \times \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_i - g_i^*}{RT}\right) \text{grad}\left(-\frac{\mu_k}{T}\right) \right\} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \left\{ \lambda n_i F \frac{kT}{Rh} \left((1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) n_i F + \delta_{ik} \frac{C_k}{C_n} n_k F \right) \times \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_i - g_i^*}{RT}\right) \text{grad}\left(-\frac{\varphi}{T}\right) \right\}. \quad (3)$$

В рівнянні (2) коефіцієнти при градієнті хімічного потенціалу характеризують потоки маси і їх взаємодію, коефіцієнти при $\text{grad}\left(-\frac{\varphi}{T}\right)$, також як і коефіцієнти при $\text{grad}\left(-\frac{\mu_i}{T}\right)$ рівняння (3), відображають взаємний вплив потоків маси з потоком заряду; коефіцієнт при $\text{grad}\left(-\frac{\varphi}{T}\right)$ є власним коефіцієнтом потоку заряду. Феноменологічні коефіцієнти представлені у явному виді через параметри стану і термодинамічні функції $\tilde{\mu}_i, \lambda, g_i^*$. Їх можна представити через такі вимірювані величини, як питома електропровідність і коефіцієнт дифузії D_i^a :

$$L_{ii} = \frac{a_i}{R} D_i^a \left\{ (1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) + \frac{\delta_{ik} C_k}{C_n} \right\},$$

$$L_{ik} = \frac{a_i}{R} D_i^a \left\{ (1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) + \frac{\delta_{ik} C_k}{C_n} \right\},$$

$$L_{ki} = \frac{a_k}{R} D_k^a \left\{ (1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_k}{C_n}\right) + \frac{\delta_{ik} C_i}{C_n} \right\},$$

$$L_{il} = \sum_{k=1}^{n-1} \frac{a_i}{R} D_i^a \left\{ n_i F (1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) + \delta_{ik} n_k F \frac{C_k}{C_n} \right\},$$

$$L_{li} = \sum_{i=1}^{n-1} n_i F \frac{a_i}{R} D_i^a \left\{ (1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) + \delta_{ik} \frac{C_k}{C_n} \right\},$$

$$L_{ll} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} T \chi_i F \frac{a_i}{R} D_i^a \left\{ (1 - \delta_{ik}) \left(1 + \frac{C_i}{C_n}\right) + \delta_{ik} \frac{n_k F C_k}{n_i F C_n} \right\}.$$

Як впливає з цих виразів, співвідношення взаємності Ознагера для коефіцієнтів L_{li} , які характеризують взаємодію коефіцієнтів дифузії з потоком заряду, будуть мати місце за умови симетричності коефіцієнтів L_{ik} і рівності зарядів всіх компонентів, а рівність $L_{ik} = L_{ki}$ виконується за умови $D_i / D_k = f_k / f_i$ (f – коефіцієнт активності).

На основі феноменологічних рівнянь (2), (3) для стаціонарних станів можна виразити в явному вигляді ефекти накладення, з частиною яких зустрічаються в електрохімічній практиці, зокрема під час вивчення електрофорезу.

Вивчення електрокінетичного потенціалу БСВ проводили методом рухомої межі з метою з'ясування впливу різних коагулянтів на стійкість дисперсних систем.

На основі наведених вище рівнянь ефекти накладення можна виразити в явному вигляді за величиною потенціалу седиментації (φ_c). З електрокінетичним потенціалом (ζ) він пов'язаний таким рівнянням:

$$\varphi_c = \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0 V (\rho - \rho_0) g}{\eta \chi}, \quad (4)$$

де: ρ і ρ_0 – густина дисперсної фази;

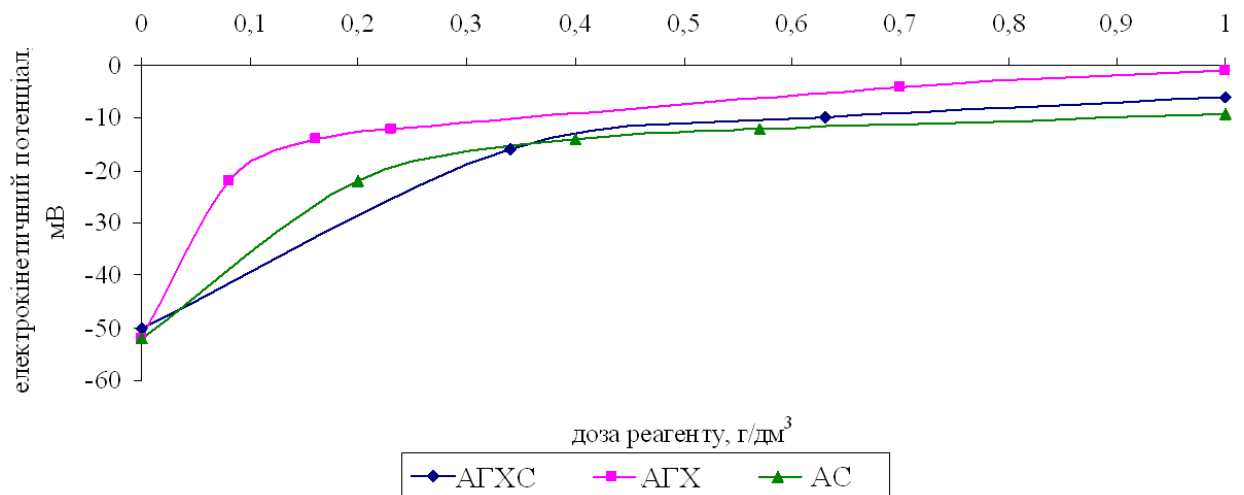


Рисунок 1 – Залежність електрокінетичного потенціалу від концентрації коагулянту

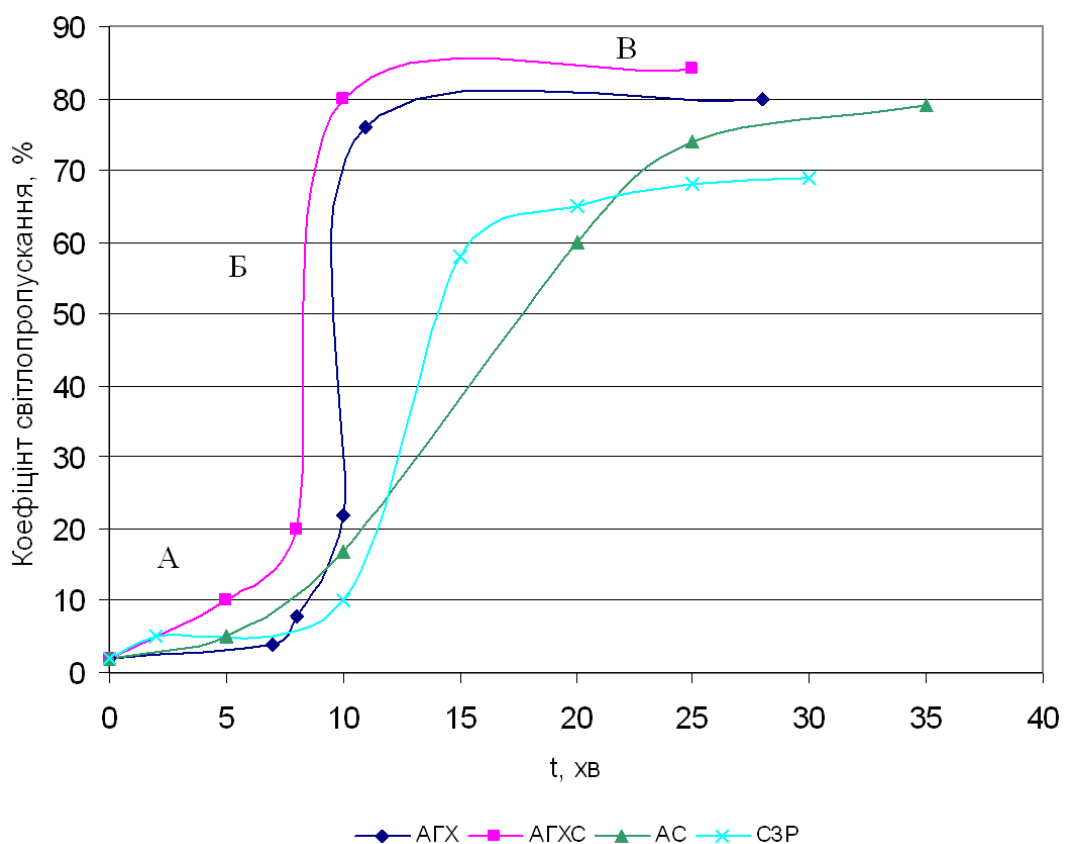


Рисунок 2 – Кінетика зміни коефіцієнта світлопропускання у процесі очищення стічних вод

V – об’ємна частка дисперсної фази, що для сферичних частинок радіусом r і в кількості n в одиниці об’єму рівна $\frac{4}{3}\pi r^3 n$;

χ – питома електрична провідність дисперсійного середовища;

η – в’язкість дисперсійного середовища, Па·с;

ε – діелектрична проникність;

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Залежність електрокінетичного потенціалу від концентрації коагулянту зображена на рисунку 1. На отриманих графіках прослідкову-

ється достатньо інтенсивне падіння електрокінетичного потенціалу, що може свідчити про переважно нейтралізаційний механізм коагуляції.

За однакових умов алюміній гідроксохлорид (АГХС швидше зменшує ζ -потенціал, ніж коагулянти алюміній гідроксохлорид сульфат (АГХС) та алюміній сульфат (АС).

Для вдосконалення процесів очищення БСВ велике практичне та теоретичне значення має вивчення протікання процесу коагуляції в часі. З цією метою нами побудовано кінетичні криві процесу очищення стічних вод.

Методика визначення кінетичних залежностей полягала в наступному: до 10-20 мл стічної води додавалась оптимальна доза коагулянту. Після змішування визначався коефіцієнт світлопропускання та фіксувався час проходження експерименту. За результатами проведених досліджень побудовано кінетичні криві, які зображені на рисунку 2.

На отриманих кінетичних кривих можна виділити три ділянки: ОА – повільна коагуляція, АВ – швидка коагуляція, ВВ – закінчення коагуляції. Під час повільної коагуляції злипання завислих частинок відбувається лише в результаті випадкових зближень, внаслідок того, що на поверхні колоїдних частинок ще зберігається подвійний електричний шар і сольватна оболонка. Під час швидкої коагуляції всі зближення частинок закінчуються їх злипанням і укрупненням під дією доданого коагулянту.

Порівняння кінетичних кривих коагуляції свідчить, що очищення стічних вод з допомогою коагулянтів АГХ і АГХС проходить швидше, індукційний період менше виражений, період швидкої коагуляції настає швидше і триває менший період часу, ніж у разі застосування сульфатзалізовмісного реагенту (СЗР) і АС.

Висновки:

1. Результати досліджень щодо підбору нових коагулянтів свідчать, що досягнення високих показників якості очищення БСВ можна досягнути шляхом заміни традиційного сульфату алюмінію на алюміній гідроксохлорид або алюміній гідроксохлоридсульфат.

2. Застосування нових коагулянтів дасть змогу удосконалити існуючі технології очищення БСВ та зробити їх більш зручними у користуванні в умовах бурового майданчика.

Література

1 Булатов А.И. Методы и техника очистки и утилизации отходов бурения / А.И. Булатов, В.А. Левшин, В.Ю. Шеметов. – М.: ВНИИО-ЭНГ, 1989. – 58 с.

2 Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии; под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 224 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
18.02.10*

*Рекомендована до друку професором
Адаменком О.М.*