

В.А. ЮРЧЕНКО, доктор технических наук

*Харьковский национальный университет строительства и архитектуры*

В.Г. МИХАЙЛЕНКО, кандидат технических наук

А.В. АНТОНОВ

О.И. КНЯЗЕВА

*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины*

## **БЕССТОЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ВОД ГИДРОФРЕКИНГА**

*Розроблено технологію безстічної переробки відпрацьованих вод гідрофрекінгу. Спосіб полягає в попередньому електромембранному пом'якшенні та подальшому концентруванні води мембранним шляхом, випарюванні концентрованого розчину з галургічним виділенням сухих солей та приготуванні композиційного пального на концентраті випарювання.*

**Ключові слова:** відпрацьований стік гідророзриву, електромембранне пом'якшення, коагуляція, зворотний осмос, випарювання, композиційне пальне.

*Разработана технология бессточной переработки отработанных вод гидрофрекинга. Способ заключается в предварительном электромембранном умягчении и дальнейшем концентрировании воды мембранным путем, выпаривании концентрированного раствора с галургическим выделением сухих солей и приготовлении композиционного топлива на концентрате выпаривания.*

**Ключевые слова:** отработанный сток гидроразрыва, электромембранное умягчение, коагуляция, обратный осмос, выпаривание, композиционное топливо.

*The technology of waste-free processing waste water of freking is developed. The method consists in pre-treatment electro-membrane softening and further concentration of water through a membrane, the evaporation of concentrated solution with the generation of dry salts, and the cooking of composite fuel on the concentrate evaporation.*

**Keywords:** waste water hydraulic fracturing, electro-membrane softening, coagulation, reverse osmosis, evaporation, composite fuel.

Добыча нетрадиционных углеводородов сопровождается периодическим проведением гидроразрывов пласта. В среднем на один гидроразрыв затрачивается 10000 м<sup>3</sup> воды и образуется 5000 м<sup>3</sup> сильно загрязненной сточной отработанной воды. [1, 2]. Наличие больших объемов

отработанных вод гидроразрыва (гидрофрекинга) является основной проблемой районов добычи нетрадиционных углеводородов.

В табл. 1 приведен состав отработанной фрекинговой жидкости скважины «Беляевская-400», расположенной в Харьковской области.

Таблица 1

**Состав отработанной фрекинговой жидкости**

№	Показатель	Единицы измерения	Значения показателя
1	Цвет, баллов	-	желтоватый, 7
2	Запах, баллов	-	аммиачный, 4
3	Мутность, мг/дм <sup>3</sup>	-	75
4	рН	-	6,06
5	Жесткость общая	мг-екв/дм <sup>3</sup>	90,0
6	Щелочность общая	мг-екв/ дм <sup>3</sup>	10,0
7	Кальций	мг/дм <sup>3</sup>	1200
8	Магний	мг/дм <sup>3</sup>	360
9	Fe <sup>2+</sup> в не фильтрованной пробе	мг/дм <sup>3</sup>	0,64
10	Fe <sup>3+</sup> в не фильтрованной пробе	мг/дм <sup>3</sup>	7,96
11	Fe <sup>2+</sup> в фильтрованной пробе	мг/дм <sup>3</sup>	0,16
12	Fe <sup>3+</sup> в фильтрованной пробе	мг/дм <sup>3</sup>	3,34
13	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> включительно с аминами	мг/дм <sup>3</sup>	30,0
14	Сульфаты	мг/дм <sup>3</sup>	122,4
15	Хлориды	мг/дм <sup>3</sup>	22100
16	Сухой остаток	мг/дм <sup>3</sup>	38430
17	Прокаленный остаток (600°С)	мг/дм <sup>3</sup>	36361
18	Потери при прокаливании	мг/дм <sup>3</sup>	2069
19	Бихроматная окисляемость	мг/дм <sup>3</sup>	2400
20	Бораты в пересчёте на Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub>	мг/дм <sup>3</sup>	0,8

Наличие значительных количеств соединений железа и взвешенных веществ затрудняет дальнейшую очистку воды. Как правило, для снижения мутности сточных вод и осаждения соединений железа используется процесс коагуляции.

Процесс коагуляции заключается в дозировании в воду солей железа либо алюминия при контроле рН. Как следует из результатов детального анализа воды, выполненного в лаборатории НТК «ИПМаш НАН Украины» в соответствии с авторской методикой [2, 27-29], в воде содержится значительное количество соединений трехвалентного железа, в которых ион железа является комплексообразователем, связанным с органическими лигандами. При необходимости удаления из воды комплексных железоорганических соединений (которые в западной научной литературе неправильно называют «коллоидным железом») в качестве коагулянта используют исключительно соли алюминия. В качестве коагулянта был использован раствор гидроксихлорида алюминия ПОЛВАК-40, производство Пологовского завода «Коагулянт» (г. Пологи Запорожской области).

Задачей исследования был подбор минимальной дозы коагулянта (в мг алюминия на 1 дм<sup>3</sup> обрабатываемого стока), способной снизить содержание соединений железа в фильтрованной воде ниже 0,3 мг/дм<sup>3</sup>.

Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что такой дозой является 12 мг/дм<sup>3</sup>. В то же время существенного снижения содержания органических веществ при коагуляции отработанной фрекинговой жидкости не наблюдается (рис. 2). Таким образом, коагуляционная обработка является необходимым этапом предварительной очистки отработанной воды гидроразрыва, однако, существенного удаления органических загрязнений в этом процессе не происходит.

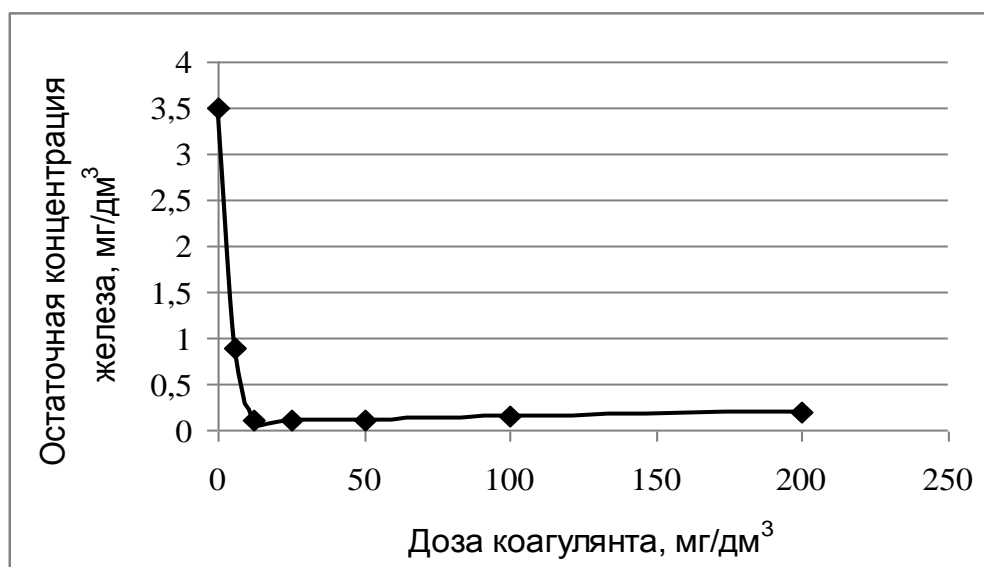


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации железа в фрекинговой жидкости от дозы коагулянта

После установления необходимой дозы коагулянта была наработана экспериментальная партия предварительно очищенной воды в объеме 120 дм<sup>3</sup>, на которой начали проводить дальнейшие исследования. Умягчение воды осуществляли путем добавления кальцинированной соды с дальнейшей обработкой в двухкамерном биполярном электролизере с инертным анодом из диоксида свинца, изготовленным согласно [3, 64], и катионообменной мембраной. Режимы и результаты эксперимента по электромембранному умягчению отработанной фрекинговой жидкости приведены в табл. 2.

Как видно, электромембранное умягчение сточной воды гидроразрыва позволяет снизить ее жесткость до 0,4 мг-экв/дм<sup>3</sup> и, таким образом, обеспечить надежную работу мембранных и выпарных аппаратов при дальнейшем концентрировании и выделении солей.

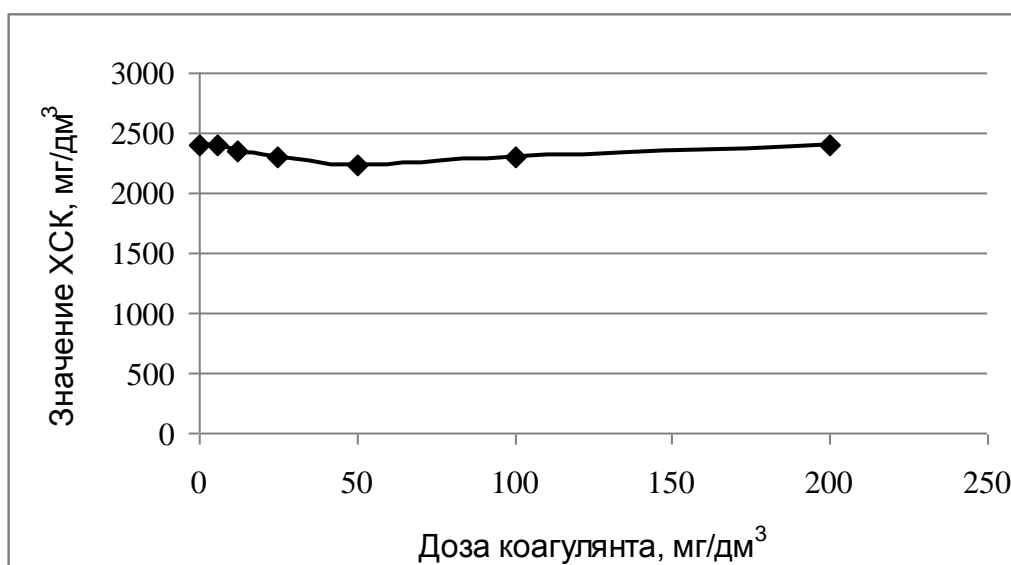


Рис. 2. Зависимость остаточного ХПК в сточной воде гидролиза от дозы коагулянта

Таблица 2

**Режимы и результаты электромембранного умягчения сточных вод гидролиза**

Показатель	Сточные воды	
	исходные	очищенные
Общая жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	90	0,4
Общая щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	10	0,6
рН	6,06	7,8
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	38430	37690
Расход кальцинированной соды, кг/м <sup>3</sup>	4,3	
Напряжение на ячейке, В	6,0	
Выход по току, %	65	
Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	450	
Расчетные затраты электроэнергии на процесс, кВт·ч/м <sup>3</sup>	3,0	

Выполненные исследования процесса электродиализной деминерализации отработанной фрекинговой жидкости показали, что анионообменные мембраны быстро отравляются присутствующими в данных сточных водах органическими веществами (рис. 3). Отравленные мембраны регенерации содо-соляным раствором не поддаются [4, 238-239].

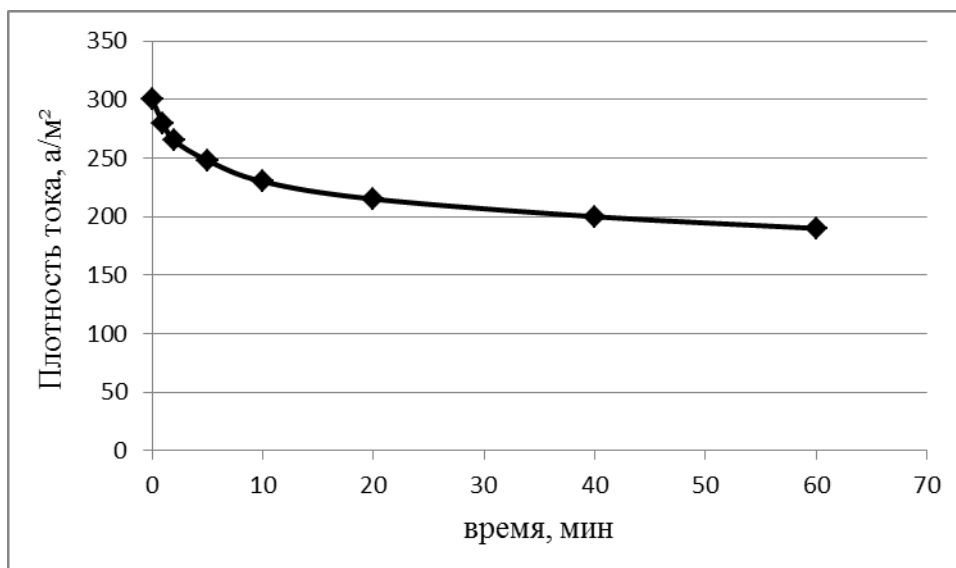


Рис. 3. Пассивация анионообменной мембраны при электродиализе отработанной воды гидроразрыва (напряжение электродиализа – 6,0 В)

Для проверки возможности обратноосмотического концентрирования отработанной фрекинговой жидкости был приготовлен модельный раствор. Для приготовления раствора партию фрекинговой жидкости концентрировали в 40 раз выпариванием, собирая конденсат и выделяя кристаллизующиеся сухие соли. Затем получившийся концентрат органических веществ разбавили в 40 раз собранным конденсатом выпаривания. Такая операция позволила существенно снизить содержание минеральных солей в модельном растворе, сохранив практически все органические примеси. Учитывая данный факт, полученный раствор можно было концентрировать свободным обратным осмосом низкого давления, исследовав процесс задержания мембранами органической составляющей и устойчивость работы обратноосмотических мембран. Результаты эксперимента (табл. 3) показывают, что обработка обратным осмосом низкого давления позволяет существенно снизить концентрацию органических веществ, прежде всего, ХПК, и аминного азота в пермеате, приблизившись по этим показателям к составу конденсата выпаривания.

Однако, такой очистки недостаточно для сбрасывания пермеата в рыбохозяйственные водоемы. В то же время, обессоливание/концентрирование отработанной фрекинговой жидкости на промышленных мембранах морского обратного осмоса со значительно большей селективностью (например, для мембраны ЕСПА+ селективность составляет 99,9%) даст значительно лучшие результаты. В то же время, даже полученный на бытовых мембранах свободного обратного осмоса пермеат пригоден для приготовления новых партий жидкости гидроразрыва.

В результате такой переработки отработанной жидкости гидроразрыва образуется пермеат и концентрат выпаривания, в которые попадает 99,5 % всей воды, содержащейся в начальной отработанной фрекинговой жидкости. Выделившийся хлорид натрия содержит минимальные количества органических загрязнений и может быть использован в качестве

антиобледенителя либо для регенерации натрий-катионитовых фильтров умягчения воды.

Таблица 3

**Состав пермеата и концентрата при обратноосмотической переработке модельного раствора**

№	Показатель	Входной сток	Очищенный сток
1	Общая жесткость, мг-екв/дм <sup>3</sup>	90	0,4
2	Общая щелочность, мг-екв/дм <sup>3</sup>	10	0,6
3	pH	6,06	7,8
4	Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	38430	37690
5	Потери кальцинированной соды, кг/м <sup>3</sup>	4,3	
6	Напряжение на ячейке, В	6,0	
7	Выход по току, %	65	
8	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	450	
9	Расчетные потери электроэнергии на процесс, кВт·год/м <sup>3</sup>	3,0	

Основная часть органических примесей (до 98%) переходит в маточный раствор, остающийся после кристаллизации солей. Данный остаток нами использован для приготовления композиционного топлива на основе топочного мазута. Исследования процесса гидрокавитационного приготовления и сжигания такого композиционного топлива показали, что теплотворная способность продукта в пересчете на мазутную составляющую повышается на 5...6%, а экологические показатели, в частности, концентрация монооксида углерода и оксидов азота в дымовых газах снижаются в 2-3 раза.

Таким образом, проведенные исследования закладывают основу для разработки замкнутой бессточной технологии переработки отработанной фрекинговой жидкости.

**Список литературы**

1. *Адаменко О.М.* Екологічні проблеми розвідки і видобутку сланцевих газів на Олеській площі // Екологічна та збалансоване ресурсокористування. - 2013, N2(8). – С. 4-12.
2. *Михайлеко В.Г.* Удаление железа из воды перед электродиализным обессоливанием // Придніпровський науковий вісник. – Дніпропетровськ, № 28(39), 1997р. – С. 27-29.
3. *Katharine Dahm, Michelle Chapman.* Produced Water Treatment Primer: Case Studies of Treatment Applications // U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation, Technical Service Center, Environmental Services Division, Water Treatment Engineering and Research Group, 86-68230, PO Box 25007, Denver CO 80225-0007. – 2014. – 64 p.
4. *Михайленко В.Г.* Исследование предотвращения пассивации и возможностей регенерации ионообменных мембран / В.Г. Михайленко, В.А. Мольская, Ф.И. Хоришко // 3б. наук. пр. "Актуальні науково-методичні

проблеми в підготовці спеціалістів вищої кваліфікації для торгівлі і харчування.” – Харків: ХДАТОХ, 1997. – С. 237-239.

5. Антонов А.В., Михайленко В.Г., Юрченко В.А. Перспективы эксплуатации мембранного оборудования в водоочистных системах// Научный вестник строительства. – Х.: ХНУБА, ХОТВ, АБУ. – 2015. – Вип. 2(80). – С. 121-124.

6. *Правила* приймання стічних вод підприємств у комунальній та відомчі системи каналізації населених пунктів України. Затверджено наказом Державного комітету будівництва, архітектури та житлової політики України від 19.02.2002 р. №37 Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 26.04.2002 р. за №403/6691.

*Надійшло до редакції 15.11.2015*