

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



ЛОКШИНА ЕВГЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬСТВА
ПОДЗЕМНЫХ ХРАНИЛИЩ УГЛЕВОДОРОДОВ В СОЛЯНЫХ ПЛАСТАХ**

Специальность: 2.8.5. Строительство и эксплуатация
нефтегазопроводов, баз и хранилищ (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Д-р техн. наук, профессор
Мастобаев Борис Николаевич

Уфа 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СООРУЖЕНИЮ ПОДЗЕМНЫХ ...	11
ХРАНИЛИЩ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ СИСТЕМ РАЗРАБОТКИ.....	11
1.1 Современное состояние исследований объектов подземного хранения углеводородов.....	11
1.2 Развитие водоподготовки и очистки сточных вод.....	24
1.3 Нормирование качества и законодательство в сфере очистки и подготовки воды	25
1.4 Развитие основных узлов системы водоподготовки	28
1.5 Использование системы магистральных трубопроводов для решения проблемы дефицита пресной воды.....	35
Выводы по главе 1	40
ГЛАВА 2 СОЗДАНИЕ ВОДООБОРОТНОГО ЦИКЛА С НУЛЕВЫМ СБРОСОМ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПОДЗЕМНЫХ ГАЗОХРАНИЛИЩ В СОЛЯНЫХ ПЛАСТАХ.....	41
2.1 Сравнительный анализ методов опреснения высокоминерализованных вод ..	44
2.2 Совершенствование технологии строительства подземных газохранилищ в отложениях каменной соли	50
2.3 Экономический расчет эффективности технологической схемы строительства ПХГ с обессоливанием рассола на электродиализной установке и возвратом дилуата в процесс размыва пласта	53
Выводы по главе 2.....	55
ГЛАВА 3 ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ГАЗОХРАНИЛИЩ В СОЛЯНЫХ ПЛАСТАХ ЗА СЧЕТ УСТАНОВЛЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ РАСТВОРЕНИЯ ПЛАСТА КАМЕННОЙ СОЛИ ОТ СТЕПЕНИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАССОЛА	57
3.1 Установление аналитической зависимости времени растворения пласта каменной соли от степени концентрирования рассола.....	57

3.2 Сопоставление процессов обессоливания и растворения в оптимальном диапазоне времени.....	67
Выводы по главе 3.....	77
ГЛАВА 4 ПОДГОТОВКА ВЫСОКОЦВЕТНЫХ ВОД ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ОБЪЕКТАХ ТРАНСПОРТА И ХРАНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	78
4.1. Методология экспериментов по подбору коагулянтов и флокулянтов для осветления вод.....	82
4.2 Эксперименты по подбору реагентов для реальных вод рек Сибири и Дальнего Востока в условиях низких температур.....	87
4.3 Технологические аспекты реагентной обработки высокоцветных маломутных вод без предварительного подогрева.....	102
4.4 Экономический расчет эффективности технологической схемы подготовки высокоцветных вод без ступени подогрева.....	105
4.5 Рекомендации по водоподготовке на нефтеперекачивающих станциях (НПС) и компрессорных станциях (КС).....	110
Выводы по главе 4.....	116
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119
Приложение А. Справка о внедрении результатов диссертационной работы в ООО «АСП-Аква».....	138
Приложение Б. Справка о внедрении результатов диссертационной работы в ФГБОУ ВО «УГНТУ».....	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Транспорт энергоносителей переориентируется с Запада на Восток. Все ранее сооружаемые подземные газохранилища находятся в западной части страны, в связи с чем появляется проблема нехватки хранилищ углеводородов на Востоке. Согласно приказу №32 ПАО «Газпром» «О развитии системы ПХГ на территории Российской Федерации» от 29.01.2019, в структуре компании запланировано развитие строительства подземных газохранилищ в соляных пластах. Рост числа ПХГ в отложениях каменной соли не только способствует решению проблем пикового газопотребления, но и внесет вклад в решение задачи, поставленной Правлением ПАО «Газпром», по выходу к осенне-зимнему периоду 2028/2029 годов на максимальную суточную производительность 1014,27 млн м³.

В числе ключевых задач для «Газпрома» в области подземного хранения на 2020-2030 гг. является повышение гибкости работы системы ПХГ за счет создания пиковых хранилищ относительно небольшого объема, но обладающих высокой производительностью. Эту возможность дают ПХГ, созданные в отложениях каменной соли. Также «Газпром ПХГ» проводит геологоразведочные работы для обеспечения бесперебойной эксплуатации газопровода «Сила Сибири» на Дальнем Востоке, а также для реализации потребности в оперативном объеме газа для западного маршрута поставок газа в Китай и регулирования неравномерности газопотребления на юге Западной Сибири, отметил И.А. Сафонов Генеральный директор ООО «Газпром ПХГ».

При строительстве подземных хранилищ углеводородов в соляных пластах требуется значительное количество пресной (маломинерализованной) воды, которая используется для растворения соли и образования полости. Соответствующим образом подготовленная вода для процессов растворения и разбавления позволяет интенсифицировать эти процессы и оптимизировать условия их протекания.

Согласно СП 123.13330.2012 «Подземные хранилища газа, нефти и продуктов их переработки», при разработке ПХГ в отложениях солей необходимо предусмотреть на стадии строительства водорассольный комплекс. Образующийся в процессе размыва

пласта строительный рассол необходимо использовать путем его передачи рассолопотребляющим предприятиям или получения соли естественной или искусственной выпаркой рассола. При разработке технологических решений по строительству подземного резервуара следует учитывать требования к передаваемому рассолу, предъявляемые рассолопотребляющим предприятием или ограничениями выпарных установок. По РД 34.40.102 при проектировании схем с выпарными установками необходимо учитывать следующие показатели вод: минерализация, количество взвешенных веществ, жесткость общая, щелочность, ионный состав, рН, содержание органических веществ. Реки Восточной Сибири и Дальнего Востока, которые являются потенциальными источниками воды для подпитки процесса размыва пласта каменной соли для создания подземных хранилищ углеводородов, а также рассматриваются как источники технической воды для других нефтегазовых объектов, низкоминерализованы, с низкой жесткостью и щелочностью, но имеют высокое содержание органических веществ (высокую цветность).

Низкая температура, которая наблюдается в течение большей части года в данных регионах усложняет очистку воды, в том числе реагентную.

Степень разработанности проблемы.

Вопросами сооружения подземных хранилищ газа занимались такие ученые, как Агинея Р.В., Волков И.П., Гвоздев Ю.П., Гимаев Р.Н., Горбанец В.К., Горбунов А.Т., Гуревич Г.Р., Задора Г.И., Закиров С.Н., Коротаев Ю.П., Коробков Г.Е., Лурье М.В., Мирзаджанзаде А.Х., Николаевский В.Н., Подорожников С.Ю., Полянский А.П., Пономарев А.И., Раковский Н.Л., Розенберг М.Д., Rid R., Slobod R.L., Токарев М.А., Федоров К.М., Халиков Г.А., Халимов Э.М., Хафизов А.Р., Ширковский А.И., Sherwood T. и др.

Вопросами эксплуатации подземных хранилищ газонефтепродуктов в отложениях каменной соли занимались Аксютин О.Е., Богданов Ю.М., Бочкарева Р.В., Букли Ф., Варданян А.Е., Васюта Ю.С., Гриценко И.А., Гребенников Н.П., Жученко И.А., Зыбинов И.П., Игошин А.И., Ильичев Б.А., Ишков А.Г., Казарян В.А., Котов А.В., Котова Е.А., Майоров И.К., Маркюс Ф., Парфенов В.И., Похоруков П.В., Поздняков А.Г., Резуненко В.И., Ремизов В.В., Салохин В.И., Саркисян Б.А., Смирнов В.И., Сохранский В.Б., Теплов М.К., Хан С.А., Цыбульский П.Г., Штилькин Т.Н., Эдиашвили Н.А. и др.

Научные исследования, проведенные Гофманом-Захаровым П.Н., Иванцовым О.М., Смирновым В.И. и другими учеными, занимающимися технологией сооружения и эксплуатации подземных резервуаров методом выщелачивания каменной соли через буровые скважины, имеют большое значение. В этих работах подробно описаны основные принципы и технические аспекты данной технологии. Также, значительное внимание уделено изучению физико-механических свойств каменной соли в зависимости от ее структурно-текстурных особенностей. Панюков П.Н., Журавлева Т.Ю., Жарков М.А. и другие авторы провели серию исследований, посвященных этой теме, что позволяет более глубоко понять данную технологию и ее особенности.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Диссертационная работа посвящена оптимизации водопотребления при разработке подземных газохранилищ в соляных пластах, за счет создания замкнутого цикла, а также подготовке природных высокоцветных вод в условиях низких температур для дальнейшего использования на НПС. Таким образом, тема работы и содержание исследований соответствуют паспорту специальности 2.8.5. Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ: пункту 1 «Технологические процессы и технические средства для проектирования, сооружения, эксплуатации, теоретические и практические основы взаимодействия объектов трубопроводного транспорта с окружающей средой с целью создания высокоэффективных, энерго- и ресурсосберегающих, надежных, механически и экологически безопасных сухопутных и морских систем трубопроводного транспорта для добычи, сбора, подготовки, транспортировки и хранения углеводородов, распределения, газоснабжения и нефтепродуктообеспечения, а также других газовых, жидкостных и многофазных сред, гидро- и пневмоконтейнерного транспорта» и пункту 2 «Научные основы системного комплексного (мультидисциплинарного) проектирования конструкций, прочностных, гидромеханических, газодинамических и теплофизических расчетов сухопутных и морских систем трубопроводного транспорта для добычи, сбора, подготовки, транспортировки и хранения углеводородов, распределения, газоснабжения и нефтепродуктообеспечения, подземных и наземных газонефтехранилищ, терминалов, инженерной защиты

и защиты от коррозии, организационно-технологических процессов их сооружения, эксплуатации, диагностики, обеспечения системной надежности, механической и экологической безопасности».

Целью диссертационной работы является повышение эффективности разработки подземного хранилища углеводородов в соляных пластах путем оптимизации использования водных ресурсов.

В соответствии с целью диссертационной работы были поставлены следующие **основные задачи исследования:**

1) Анализ исследований, посвященных разработке подземных хранилищ углеводородов и физико-химических основ подготовки технической воды.

2) Сокращение сроков разработки полостей в пластах каменной соли для хранения углеводородов на основе установления зависимости времени растворения пласта каменной соли от концентрации рассола, выводимого из процесса размыва.

3) Разработка замкнутого водооборотного цикла при разработке хранилищ углеводородов в пластах каменной соли.

4) Разработка и совершенствование методики подготовки технической воды для системы разработки хранилищ углеводородов в соляных пластах с учетом условий использования высокоцветных вод при температурах близких к 0 °С.

Научная новизна работы

1) Установлена новая закономерность в виде уравнения аналитической зависимости времени растворения пласта каменной соли от степени концентрирования рассола, что позволяет обеспечить наиболее эффективный размыв пласта каменной соли для разработки подземного хранилища газа в сложных климатических условиях.

2) Разработан водооборотный цикл с нулевым сбросом при строительстве подземных газохранилищ в соляных пластах, снижающий потребление водных ресурсов в 4 раза по сравнению с традиционными методами разработки.

3) Разработана методика подготовки технической воды для размыва пласта каменной соли при строительстве ПХГ в условиях низких температур (0-5 °С) без предварительного подогрева.

Теоретическая значимость

Разработанная аналитическая зависимость, позволяет снизить время строительства ПХГ в соляных пластах за счет учета степени концентрирования рассолов.

Разработана методика подбора реагентов для подготовки технической воды, используемой при строительстве ПХГ в соляных пластах, из высокоцветных речных вод в условиях низких температур (0-5 °С).

Практическая значимость работы

Установленный диапазон допустимого концентрирования воды при размыве пласта каменной соли дает возможность ускорить процесс разработки ПХГ в отложениях солей.

Разработанная технологическая схема размыва соляного пласта при сооружении ПХГ с возвратом обессоленной воды обратно в процесс растворения позволяет снизить стоимость технологии до 4 раз (патент на изобретение RU2023118912 А).

Разработанные рекомендации по подбору реагентов для удаления цветности речных вод позволяют получить техническую воду, соответствующую требованиям к воде при разработке ПХГ в соляных пластах без предварительного подогрева в условиях низких температур (0-5 °С).

Разработанные рекомендации по комбинированию различных типов реагентов для условий низких температур (0-5 °С) позволяют увеличить эффективность подготовки воды при меньших дозировках реагентов.

Результаты исследований были внедрены ООО «АСП-АКВА» при проектировании «Станции водоподготовки речной воды» для Амурского газохимического комплекса (Проектная документация, Раздел 5. Сведения об инженерном оборудовании, о сетях инженерно-технического обеспечения, перечень инженерно-технических мероприятий, содержание технических решений, Подраздел 7. Технологические решения, Часть 9. Объекты общезаводского хозяйства. Установка подготовки речной воды, Книга 1. АГСС/008-15-ИОС7.9, Том 5.7.9).

Результаты научной работы внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «УГНТУ» при изучении дисциплин «Проектирование и эксплуатация нефтегазо-

хранилищ и автозаправочных станций» по направлению программы подготовки бакалавров 21.03.01 Нефтегазовое дело и «Математическое моделирование в задачах нефтегазовой отрасли» и «Химия воды и стабильность потоков в системах водоснабжения» по направлению программы магистерской подготовки 21.04.01 «Трубопроводный транспорт углеводородов» Нефтегазовое дело.

Результаты, полученные в данной диссертации могут быть внедрены в проекты инжиниринговых организаций для решения различных задач при проектировании системы водоподготовки на высокоцветных северных реках и реконструкции существующих, а также при разработке ПХГ в пластах каменной соли.

Методология и методы исследования. Поставленные задачи были решены в соответствии с общепринятой методикой проведения научных исследований, которая включает в себя обобщение и анализ предшествующих исследований, разработку рабочих гипотез и концепций, аналитические исследования. Эмпирические исследования включали в себя измерения необходимых показателей качества воды, сравнения анализируемых проб, эксперименты и моделирование систем. Теоретические исследования включали в себя научный анализ и обобщение современной теории и практики водоподготовки и водоочистки. Также анализировались базы данных зарубежных нормативов. Аналитические исследования включали сравнительный анализ методов и технологий, обработку результатов, полученных методами математической статистики в современных программных комплексах.

Положения, выносимые на защиту:

– Аналитическая зависимость, учитывающая оптимальную степень концентрирования, позволяет обеспечить наиболее эффективный размыв пласта каменной соли для разработки подземного хранилища газа (ПХГ);

– Метод разработки ПХГ с возвращением отработанной воды обратно в процесс размыва и с получением на выходе товарного продукта хлорида натрия позволяет снизить потребление воды в 4 раза;

– Методика осветления маломутных высокоцветных рек Восточной Сибири и Дальнего Востока в условиях низких температур (0-5°C) без предварительного подогрева.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная учебно-научно-практическая конференция «Трубопроводный транспорт-2020» (г. Уфа, 2020), 72-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Уфа, 2021), Международная учебно-научно-практическая конференция «Трубопроводный транспорт-2021» (г. Уфа, 2021), II Всероссийская научная конференция «Транспорт и хранение углеводородов-2023» (г. Санкт-Петербург, 2023), Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти академика А.Х. Мирзаджанзаде (г. Уфа, 2023), 74-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Уфа, 2023). Результаты диссертации легли в основу научной работы, удостоенной первого места в Конкурсе на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений Республики Башкортостан 2023 год в номинации «Экология. Науки о земле. Ресурсосбережение». Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается корректным использованием стандартных методов измерения и анализа физико-химических показателей состава воды; экспериментальной проверкой с многократным повторением и положительным опытом применения предложенных методов осветления высокоцветных маломутных речных вод в условиях эксплуатации нефтетранспортных объектов.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 22 научные работы, в том числе 9 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в список ВАК при Министерстве науки и высшего образования в РФ, 6 из них по специальности 2.8.5. Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ (технические науки), 2 статьи в журналах, входящих в список Scopus, 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 139 страниц печатного текста, включая список литературы из 208 наименований, 49 рисунков и 22 таблицы.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СООРУЖЕНИЮ ПОДЗЕМНЫХ ХРАНИЛИЩ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ СИСТЕМ РАЗРАБОТКИ

1.1 Современное состояние исследований объектов подземного хранения углеводородов

1.1.1 История развития подземного хранения углеводородов и текущее положение отрасли

Подземные хранилища газа (ПХГ) сооружают вблизи магистральных газопроводов и крупных центров потребления в связи с необходимостью обеспечения компенсации пиковых расходов газа и регулирования сезонной неравномерности потребления. Это позволяет эффективно управлять газовыми запасами, обеспечивая надежность и стабильность поставок газа в любое время года. В результате, это позволяет гарантировать непрерывное снабжение газом не только в пиковые периоды, но и в течение всего года [11].

Вопросами сооружения подземных хранилищ газа занимались такие ученые, как Агинея Р.В., Васильев Г.Г., Волков И.П., Гвоздев Ю.П., Гимаев Р.Н., Горбанец В.К., Горбунов А.Т., Гуревич Г.Р., Задора Г.И., Закиров С.Н., Земенков Ю.Д., Коротаев Ю.П., Коробков Г.Е., Лурье М.В., Мирзаджанзаде А.Х., Николаевский В.Н., Подорожников С.Ю., Полянский А.П., Пономарев А.И., Раковский Н.Л., Розенберг М.Д., Rid R., Slobod R.L., Токарев М.А., Федоров К.М., Халиков Г.А., Халимов Э.М., Хафизов А.Р., Шиповалов А.Н., Ширковский А.И., Sherwood T. и другие.

ПХГ можно классифицировать по месту разработки на ПХГ в водоносных пластах, в твердых горных породах, в кавернах горных пород, в соляных кавернах [36].

В 1915 году Уильям Даджем провел первый в мире эксперимент по закачке газа в истощенное газовое месторождение в Канаде, на месторождении Уэлленд-

Каунти. Следующий вехой в развитии этой технологии стало создание первого промышленного подземного хранилища газа емкостью 62 млн м³ Iroquois Gas Company в 1916 году на истощенном месторождении Зоар в США. Эти смелые и инновационные шаги позволили эффективно использовать и сохранять газовые ресурсы, открывая новые возможности для газовой промышленности.

В России в 1958 году было создано первое подземное хранилище газа (ПХГ) в истощенном месторождении на основе небольших выработанных залежей газа в Куйбышевской (Самарской) области. Эффективная закачка газа и последующая добыча способствовали развитию подземного хранения газа в стране. В 1958 году газ был закачан в Елшанское (Саратовская область) и Аманакское (Куйбышевская область) месторождения. В 1979 году на заброшенной Северо-Ставропольской шахте (Ставропольский край) началось строительство крупнейшего в мире газохранилища. Площадь этого подземного месторождения превышает 680 км². Он создан на основе газовых месторождений в горизонтах «Зеленая свита» (1979 г.) и «Хадумский» (1984 г.) в условиях очень низкого пластового давления. Упомянутые выше горизонты представляют собой самостоятельные рабочие структуры, расположенные на глубинах 1000 и 800 метров соответственно, и имеют существенно разные характеристики и режимы работы. Сооружение ПХГ на горизонте «Хадумский» создаст долгосрочный запас, который можно будет использовать даже после периода отбора без дальнейшей закачки газа [147].

По объекту эксплуатации ПХГ подразделяются на:

1. Подземные хранилища газа в водоносных пластах

Первое подземное газохранилище (ПХГ) в водоносном пласте появилось в 1946 году в США, в штате Кентукки на месторождении Doe Run Upper. В СССР первое подобное хранилище было создано в 1959 году в районе города Калуга – Калужское ПХГ, с проектным объемом активного газа в 410 миллионов кубических метров. В 1977 году было построено самое большое подземное газохранилище в водоносном пласте – Касимовское ПХГ, которое имело проектный объем активного газа в 12 миллиардов кубических метров.

2. Подземные хранилища газа в твердых горных породах

На сегодняшний день потребность в подземном хранении углеводородов растет, однако геологические условия для хранения на эксплуатируемых месторождениях, водоносных горизонтах или соляных месторождениях имеются не везде. В связи с этой необходимостью разрабатываются новые технологии, позволяющие строить подземные хранилища газа в каменных пещерах и угольных шахтах. Хотя примеры таких хранилищ пока редки, они определенно представляют собой технически и экономически хорошее решение для хранения необходимых объемов природного газа.

Наиболее широкий опыт в создании хранилищ подобного типа имеется в Норвегии, США, Швеции и Чехии. Эти страны рассматривают этот вариант как более экономичную и выгодную альтернативу хранению газа в наземных хранилищах СПГ.

3. Подземные хранилища газа в кавернах горных пород

В районе города Хальмштад в Швеции, рядом с основным газопроводом, был запущен в эксплуатацию уникальный демонстрационный проект подземного хранилища газа Скаллен. Это хранилище расположено в облицованной каверне горных пород. Построенная в граните на глубине 115 метров каверна имеет геометрический объем около 40 тысяч кубических метров, а стены каверны укреплены стальной сеткой [9, 11].

4. Подземные хранилища газа в отработанных шахтах и месторождениях

В настоящее время из четырех ПХГ, которые были сооружены в отработанных шахтах, эксплуатируются только два. Первый из них – ПХГ Бургграф-Бернсдорф, расположенный в восточной Германии, в калийной соляной шахте. Это хранилище уже функционирует около 40 лет и отличается высоким рабочим давлением – более 3,6 МПа. Его удержание на таком уровне возможно благодаря изолированию хранилища специальными бетонными пробками, соляным отложениям, расположенным вокруг и использованию системы уплотнения, которая включает гидравлические и механические компоненты [14].

Вторым действующим ПХГ является ПХГ Лейден, находящийся в Колорадо, США, недалеко от угольной шахты.

Проблемы, возникающими при разработке нефтегазоконденсатных месторождений, исследовали как отечественные, так и зарубежные ученые: Андреев В.Е., Абдулмазитов Р.Г., Багов Р.А., Басниев К.С., Venham A.L., Blackwell R.J., Боксерман А.А., Великовский А.С, Вяхирев Р.И., Гимаев Р.Н., Горбанец В.К., Горбунов А.Т., Дегтярев Н.М., Желтов Ю.В., Забродин В.И., Закиров С.Н., Котенев Ю.А., Лозин Е.В., Мархасин И.Л., Мархасин В.И., Мирзаджанзаде А.Х., Миркин М.И., Николаевский В.Н., Нугаев Р.Я., Оганджянц В.Г., Раковский Н.Л., Розенберг М.Д., Slobod R.L., Соколовский Э.В., Степанова Г.С., Сургучев М.Л., Тер-Саркисов Р.М., Токарев М.А., Федоров К.М., Халиков Г.А., Халимов Э.М., Шейх-Али Д.М., Щелкачев В.Н. и др.

5. Подземные хранилища газа в соляных кавернах

Соляные каверны являются идеальными местами для подземных хранилищ, особенно для покрытия пиковых нагрузок. Они обладают возможностью эксплуатации в режиме «рывка» с намного большей производительностью отбора, чем пористые структуры, и могут пройти до 20 циклов в год. Поэтому развитые страны уделяют большое внимание созданию подземных хранилищ в соляных кавернах. Это связано и с рыночными условиями газоснабжения. Подземные хранилища в соляных кавернах могут компенсировать краткосрочные колебания потребления газа, избегать штрафов из-за дисбаланса поставок газа и планировать закупки с учетом изменения цен на газ. На сегодняшний день в мире создано около 70 подземных хранилищ емкостью 30 миллиардов кубометров. Наибольшее количество таких хранилищ действует в США – 31 хранилище общей вместимостью около 8 миллиардов кубических метров и объемом отбора проб более 200 миллионов кубических метров в сутки [196]. В Германии эксплуатируется 19 хранилищ с общим объемом активного газа около 7 млрд м³, а также планируется строительство новых хранилищ с емкостью около 8 млрд м³. В России в настоящее время планируется введение в эксплуатацию три хранилища в соляных кавернах: Калининградское уже эксплуатируется, Волгоградское и Березняковское на стадии строительства.

В ПАО «Газпром» на стадии разведывательных работ находятся 9 ПХГ, для шести объектов работы на стадии строительства и проектных работ. Кроме того,

эксплуатируются 26 хранилищ, 7 из которых находятся в водоносных пластах, одно – в соляных кавернах, и остальные 17 – в истощенных газоконденсатных месторождениях. Общий объем этих хранилищ составляет более 110 млрд м³, а максимальный суточный отбор газа – 812 млн м³ (Рисунок 1.1) [17].



Рисунок 1.1 – Схема расположения ПХГ в России

Энергоносители на сегодняшний день разворачиваются в Восточном направлении, что обусловлено поставками в Китай и Азию, а разработка подземных газохранилищ до 2022 года была развернута в европейском направлении. В связи с этим наблюдается нехватка ПХГ на Дальнем Востоке и Восточной Сибири.

1.1.2 Подземное хранение углеводородов в пластах каменной соли

Преимуществом резервуаров в отложениях солей по сравнению с другими ПХГ является высокая отдача, а также способность к самозаживлению трещин, что

повышает герметичность. В связи с этим активно используют возможность строительства данного типа хранилищ. Залежи каменной и калийной соли располагаются по всему миру, в том числе большое их количество находится на территории России (Рисунок 1.2). Нахождение соленосных залежей варьируется от 250 до 2500 метров. Особенно высокие мощности имеют Прикаспийская и Волго-Уральская залежи соли: от нескольких сотен метров до километра, т.к. они расположены в крупных депрессиях.

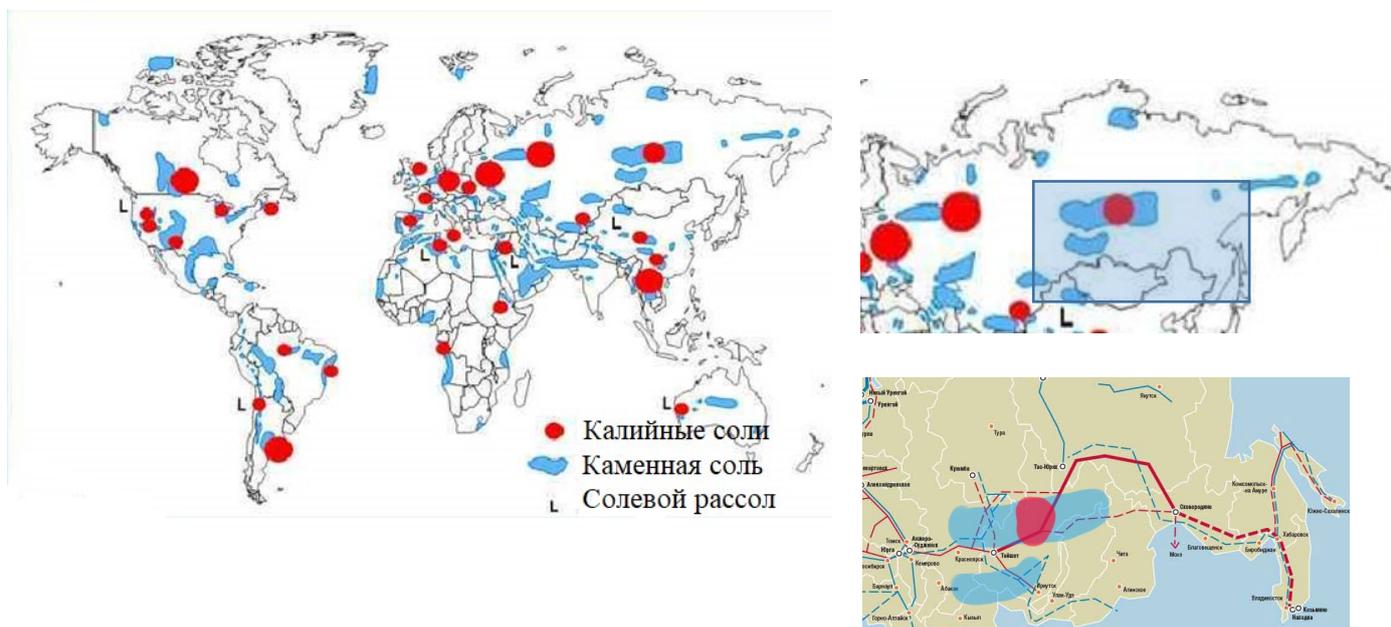


Рисунок 1.2 – Распределение месторождений соляных пластов

Залежи каменной соли находятся на Чукотке, в Иркутской области, на Дальнем Востоке, на Крымском полуострове, а также на территории Бурятии, в Калининградской и Донецкой областях.

В Донецкой области эксплуатируются Артемовское, Славянское и Новокарфагенское месторождения. Запасы соли в них составляют: Артемовское – 15648 млн тонн, Славянском – 5468 млн тонн, на Новокарфагенском – 510 млн тонн. Соленые отложения Бахмутской котловины (Донецкая область) имеют циклическое строение и делятся на два типа – соленосные и калиеносные. Основные параметры

ПХГ и геологические данные соленосных площадей, предназначенных для их создания представлены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные параметры ПХГ и геологические данные соленосных площадей, предназначенных для их создания

Территория соляных залежей	Глубина залегания соли, м	Мощность залежи каменной соли, м	Объем резервуаров, тыс. м ³	Количество резервуаров, шт.	Объем хранимого активного газа, млн м ³	Максимальный суточный отбор газа, млн м ³
Калининградская	860	140	400	14	800	800
Волгоградская	1150	120	115-350	16	830	70
Березниковская	420	100	300	29	600	30
Тульская	950	50	350	8	400	40
Смоленская	840	50	350	11	600	50
Серпуховская	1000	55	350	6	300	30
Сереговская	300	800	500	14	1000	50
Шедонская	990	160	400	6	300	30
Ангарская	950	45	300	8	400	20
Братская	100	75	200	9	400	20

В связи с нехваткой ПХГ на восточных регионах России и наличием соляных залежей в работе предлагается рассмотреть сооружение подземных хранилищ углеводородов в пластах каменной соли.

Вопросами эксплуатации подземных хранилищ газонефтепродуктов в отложениях каменной соли занимались Аксютин О.Е., Богданов Ю.М., Бочкарева Р.В., Букли Ф., Варданын А.Е., Васюта Ю.С., Гриценко И.А., Гребенников Н.П., Едигаров С.Г., Жученко И.А., Зыбинов И.П., Игошин А.И., Ильичев Б.А., Ишков А.Г., Казарян В.А., Котов А.В., Котова Е.А., Майоров И.К., Маркюс Ф., Парфенов В.И., Похоруков П.В., Поздняков А.Г., Резуненко В.И., Ремизов В.В., Салохин В.И., Саркисян Б.А., Смирнов В.И., Сохранский В.Б., Теплов М.К., Хан С.А., Цыбульский П.Г., Штилькин Т.Н., Эдиашвили Н.А. и др. [21, 42, 67, 68, 69, 141, 142, 152, 153]. Бочкарева Р.В. произвела в своей работе оценку инженерно-геологических свойств каменной соли вблизи подземных хранилищ углеводородов [16].

Каменная соль – уникальная осадочная горная порода, образовавшаяся в результате осадконакопления. Состояние солевых отложений в настоящее время определяется галокинезом, процессом перемещения масс соли из-за ее реологических свойств. Важнейшим минералом, формирующим каменную соль, является галит (NaCl). Наряду с ним в солевых отложениях могут присутствовать анионы Cl^- и CO_3^{2-} солеобразующие оксиды, глины, а также жидкие и газообразные включения. Жидкости, присутствующие в форме рассола, близки по составу к водам соленого бассейна, или являющегося результатом метаморфических превращений. Часто в солевых отложениях можно обнаружить включения нефти. Газы, находящиеся в пространстве между кристаллами, могут иметь разное происхождение. Закрытые поры обычно заполнены насыщенным раствором соли [123].

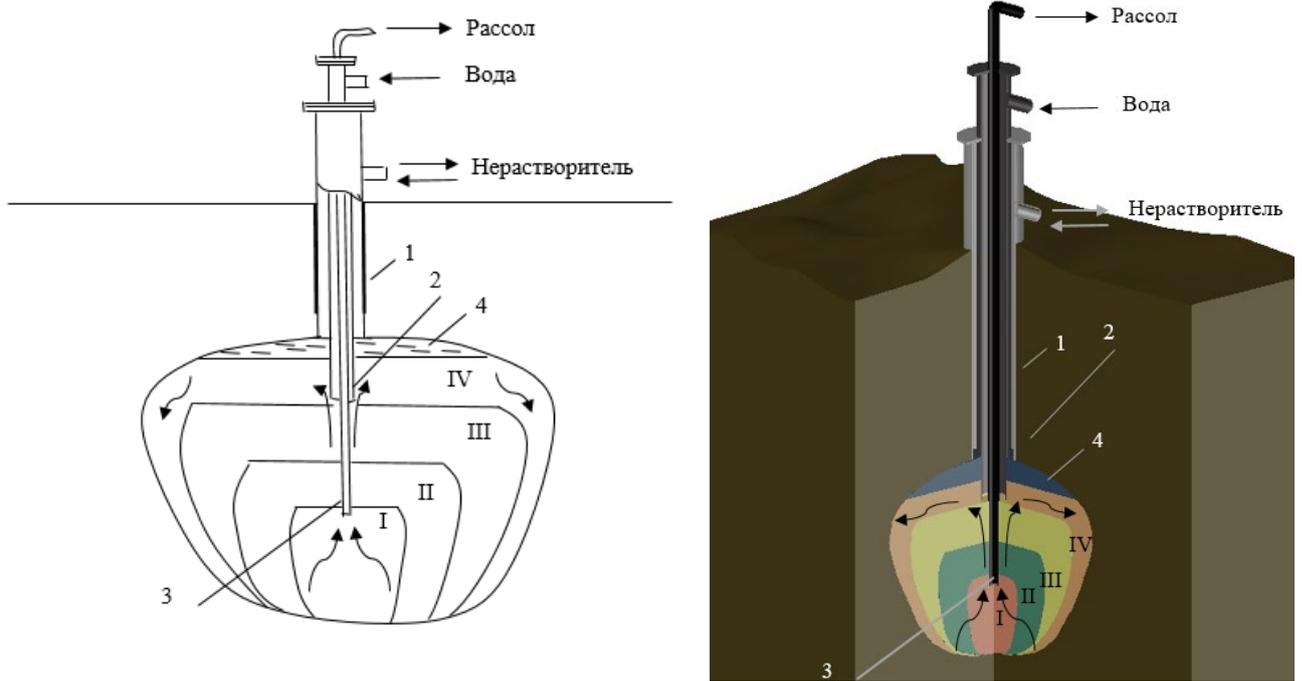
Месторождения солей классифицируются по способу образования их залежей. Существуют пластовые, линзообразные, купольные и штоковые типы месторождений [11].

Из-за постоянного химического состава хлорида натрия структурно-текстурные особенности становятся одними из важнейших характеристик залежей каменной соли. Такие особенности тесно связаны с разными этапами образования. Происхождение каменной соли может сильно различаться, даже в пределах одного месторождения, и, следовательно, физико-механические свойства соли также различны. Исследования, посвященные взаимосвязи физико-механических характеристик каменной соли с ее структурно-текстурными особенностями, являются актуальными и имеются в научной литературе. Исследованию физико-механических свойств каменной соли в зависимости от структурно-текстурных особенностей посвящены работы Оксенкруг Е.С., Шафаренко Е.М., Пермяков Р.С., Проскуряков Н.М., Жаркова М.А., Тавостин М.Н. и др. [54, 123, 124, 135, 165, 166, 182].

Для создания ПХГ в отложениях солей важными критериями являются мощность, конфигурация соляного тела и глубина заложения месторождения каменной соли. Эти факторы определяют возможность создания достаточно объемного резервуара [100]. Современные технологии позволяют создавать ПХГ на глубинах до 2000 метров.

Метод выщелачивания используется для создания подземных резервуаров в соляных отложениях. Эти резервуары являются долговечными капитальными сооружениями, способными обеспечивать длительную эксплуатацию. Таким образом, мы можем эффективно и надежно хранить углеводороды в подземных хранилищах на основе соляных отложений. Научные исследования, проведенные Гофманом-Захаровым П.Н., Иванцовым О.М., Смирновым В.И. и другими учеными, занимающимися изучением технологии сооружения и эксплуатации ПХГ методом размыва полости в залежах каменной соли путем подачи воды по буровым скважинам, имеют большое значение [38, 65, 152, 153]. В этих работах подробно описаны основные принципы и технические аспекты данной технологии [65, 104, 152]. Также, значительное внимание уделено изучению физико-механических свойств природных залежей NaCl в зависимости от ее структурно-текстурных особенностей. Панюков П.Н., Журавлева Т.Ю., Жарков М.А. и другие авторы провели серию исследований, посвященных этой теме, что позволяет более глубоко понять данную технологию и ее особенности [55, 58, 59, 128].

Размыв полости представляет собой непрерывную подачу воды через рабочую трубчатую колонну, которая насыщается солью, при этом слой соли разрушается и забирается на поверхность через другую трубчатую колонну. Подземный резервуар определенной конфигурации может быть создан только посредством контролируемого процесса растворения, в котором используется контролируемая подача жидкости или нерастворяющихся газов 4, тем самым защищая подземное пространство от самопроизвольного размыва. В качестве нерастворителей обычно используют жидкие нефтепродукты или сжиженный газ, чаще воздух или азот. Нерастворитель подается на кольцо корпуса (Рисунок 1.3).



I-IV – стадии развития емкости; 1, 2, 3 – соответственно обсадная водоподающая и рассолоподъемная колонны труб; 4 – нерастворитель

Рисунок 1.3 – Процесс размыва пласта каменной соли для создания ПХГ

ПХГ в отложениях каменной соли активно строятся и эксплуатируются по всему миру: три хранилища газа данного типа построено во Франции, множество ПХГ в соляных пластах эксплуатируются в США, Германии (9 действующих хранилищ и 4 на этапе строительства с активным объемом газа в среднем 300 млн м³ на глубинах (1100-1400) м при давлении до 20 МПа), Великобритании (активный объем газа 420 млн м³ при давлении от 12 до 27 МПа), Дании (активный объем газа 300 млн м³), Армении (активный объем газа 240 млн м³), Польше (строится ПХГ с активным объемом газа 1153 млн м³ и суточным отбором газа до 55 млн м³) и Канаде. Суммарный максимальный объем отбора газа из существующих ПХГ в каменной соли в США составлял 283 млн м³ сутки. Французские ПХГ в Тэрсанн и Этре имеют по 14 подземных резервуаров [18].

Несмотря на успешный зарубежный опыт в России ПХГ в каменной соли до сих пор не получили столь широкого применения и хранилища данного типа находятся на стадии развития [147]: в настоящее время строится три ПХГ в соляных кавернах (Калининградское, Волгоградское и Березняковское (Пермская область)).

За последние годы в России было введено в эксплуатацию первое в стране подземное хранилище газа такого типа – Калининградское ПХГ [17] с суммарным активным объемом газа 70 млн м³; также Волгоградское ПХГ, где впервые в мире был сооружен подземный резервуар тоннельного типа.

Подземное газохранилище, расположенное в Калининграде (Рисунок 1.4), находится в залежах каменной соли возрастом более 230 миллионов лет. Соляные пещеры являются идеальными резервуарами с точки зрения непроницаемости. Соляной купол не только газонепроницаем, соль также обладает способностью самостоятельно залечивать трещины и разломы. При строительстве НПС в залежах каменной соли на соответствующей высоте слоя соли бурятся скважины, через которые в слои соли подается вода с целью растворения необходимой полости.



Рисунок 1.4 – Калининградское подземное газохранилище

Разработка ПХГ в соляных кавернах требует использования большого количества пресной воды в связи с этим в данной работе будут рассмотрены аспекты эффективного использования водных ресурсов, водоподготовки и создания водооборотной системы при размыве пласта каменной соли.

1.1.2 Анализ исследований эффективного использования водных ресурсов на объектах транспорта и хранения нефти и газа

Вопросами использования магистральных трубопроводов для транспортировки воды в засушливые регионы занимались Чокин Ш.Ч., Обручев В.А., Демченко Я.Г [44].

Решающую роль в разработке методов определения экономически выгодных диаметров акведуков при известных местных скоростях потока играет исследование Л.Ф. Мошнина. Его метод основан на полном технико-экономическом расчете с учетом заданного режима водопотребления и общеэкономического критерия – приведенных годовых затрат. Этот метод учитывает несогласованность задачи стандартных диаметров труб, используя предельную скорость потока, значения которой представляют в таблице [109,110, 111, 112].

Проблема реконструкции сети и технико-экономического расчета сети получила развитие в работах Н.Н. Абрамова представляет собой дискретную задачу математического программирования, которая трудно поддается разделению и может привести к неприемлемым результатам при использовании приближенных методов [1].

В своих исследованиях А.Г. Евдокимова и А.Д. Тевяшева показали, что оптимизация сетей водоснабжения по критерию капитальных затрат и эксплуатационных затрат представляет собой задачу нелинейного математического программирования на наборе диаметров [51, 52, 167, 167].

В 1960-1970-е годы в связи с обострением экологических проблем правительство Советского Союза уделяло охране окружающей среды особое внимание. В «Основных направлениях экономического и социального развития Советского Союза на 1986-1990 годы и на период до 2000 года» поставлена задача более рационального использования водных ресурсов. Руководствуясь изложенными выше

проблемами НИИ ВОДГЕО и ключевые предприятия разработали Общесоюзную научно-техническую программу по созданию перспективных систем использования технической воды. Ключевыми целями программы стали создание замкнутых и циклических систем водоснабжения промышленных предприятий, а также разработка и внедрение высокоэффективных технологических процессов, оборудования и материалов для очистки стоков.

На начальном этапе исследовательских работ проблемами опреснение высокоминерализованных вод, исследованием и описанием процесса занимались Р. Фицджеральдом, У. Уилкотом (1675-1683 гг), Е. Майгрот и Дж. Сабатес (1890), исторические хроники приписывают открытие осмоса аббату Ноле. Об обратном осмосе впервые заговорили в начале 30-х годов XX века, а первую опреснительную установку на основе обратного осмоса построили в 1967 году.

История исследования электродиализа в России начинается с 1932 г., когда И.И. Жуков, Б.П. Никольский, О.Н. Григоров и А.В. Маркович в Санкт-Петербургском государственном университете применили электродиализ с трубчатыми керамическими мембранами для обессоливания воды р. Невы. Далее данным процессом занимались Н.И. Гаврилов, В.Е. Балабуха-Попцова, Б.И. Ласкорин, Н.М. Смирнова и М.Н. Гантман, В.С. Титов, А.Б. Пашков и К.М. Салдадзе (1930-1960 гг). Мембранные технологии в настоящее время исследуются следующими специалистами: Л. Новак, Э.М. Мовсумзаде, О.Х. Каримов, Э.Х. Каримов [72, 103, 106].

Исследованиями по совершенствованию систем очистки сточных вод на предприятиях нефтяной и газовой промышленности в 70-80-е годы занимались следующие отечественные специалисты: В.А. Глембоцкий, В.И. Классен, И.Л. Монгайт, А.И. Жуков, Н.Д. Родзиллер, С.Н. Черчинский, С.В. Яковлев, В.И. Калицун, И.С. Смирнов, М.Г. Грановский, О.В. Смирнов, а также зарубежные специалисты: К. Шнейдер, Р. Рейнхарт [145, 146, 152, 153].

Возникновение, становление и развитие методов очистки нефтесодержащих сточных вод в своей диссертации рассмотрела Е.В. Кузнецова (2005). Кроме того, методы и технические средства очистки нефтесодержащих сточных вод были рассмотрены А.Ф. Туктамышевым, А.С. Болговой, А.Б. Магидом, Б.Н. Мастобаевым.

1.2 Развитие водоподготовки и очистки сточных вод

Простейшим способом очистки питьевой было отстаивание, когда взвешенные частицы оседали, при этом легко улетучивались неприятные запахи. С появлением огня, воду стали и кипятить, для обеззараживания. Первые в истории данные о фильтрации воды исходят из Древнего Египта. В Иерусалиме обнаружены первые очистные сооружения – пруды биологической очистки, которые использовались в 600 г до н.э. Толчок к развитию систем водоподготовки произошел в связи с эпидемиями холеры и брюшного тифа, прошедшим по странам в XIX – начале XX веков. График развития систем водоочистки и подготовки воды приведен в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Развитие системы водоподготовки и водоочистки

Период	Этап развития
1829 г.	Разработан первый медленный песчаный фильтр
1842 г.	Патент на известково-содовый метод умягчения воды (Англия)
1852 г.	Парламент Великобритании принял резолюцию о введении пошлины на подачу воды из Лондонского акведука
1861 г.	Впервые попытались очистить воду из водопровода Санкт-Петербурга с помощью фильтров (безуспешно)
1860-1880	Рост промышленности и развитие котельных привели к внедрению реагентных методов умягчения воды
1884 г.	Патент на очистку воды с помощью быстрых фильтров с предварительной коагуляцией сульфатом алюминия (США)
1885 г.	Фридланд представляет микробиологический анализ сырой и фильтрованной воды из Лондонского водопровода
1888 г.	После пятилетней судебной тяжбы, решение Сената вынудило Петербургское водопроводное общество начать строительство фильтров (завершено в 1889 году)
1900 г.	Первая установка скорых фильтров в России (Нижний Новгород)
1902 г.	Первая современная система с прямоугольными быстрыми фильтрами в Литтл-Фолс (США)
1903 г.	Открытие Рублёвской фильтрационной станции (Москва)
1905 г.	Хьюстон представляет первый обычный хлоратор воды в Линкольне, Англия
1910 г.	в Нижнем Новгороде запущена первая в России установка по хлорированию водопроводной воды
1910 г.	Чарльз Дарнелл (США) первым применил жидкий хлор вместо хлорной извести для хлорирования воды
1911 г.	Открытие нового завода по очистке и обеззараживанию воды в Петербурге
1913 г.	Начало хлорирования в Петербурге
1914 г.	Один из первых в мире заводов по обеззараживанию водопроводной воды озоном (Васильевский остров в Санкт-Петербурге)

1.3 Нормирование качества и законотворчество в сфере очистки и подготовки воды

Закон о воде Метрополиса впервые ввел регулирование деятельности компаний, занимающихся водоснабжением в Лондоне, включая минимальные стандарты качества воды. Закон «предусматривал обеспечение снабжения Метрополии чистой и полезной водой» и требовал, чтобы вся вода была «эффективно отфильтрована» с 31 декабря 1855 года [80]. За этим последовал закон об обязательной проверке качества воды, включая всесторонние химические анализы, в 1858 году. Этот закон создал мировой прецедент для аналогичных государственных мероприятий в области общественного здравоохранения по всей Европе. В то же время была сформирована Столичная комиссия по канализации, по всей стране была внедрена фильтрация воды, а над Теддингтонским шлюзом были установлены новые водозаборы на Темзе. Автоматические напорные фильтры, в которых вода подается под давлением через систему фильтрации, были изобретены в 1899 году в Англии [118].

Ограниченные стандарты питьевой воды были впервые введены в США в 1914 году, но федеральные стандарты питьевой воды получили широкое применение только в 1940-х годах. В 1972 году Закон о чистой воде был принят Конгрессом и стал законом, требующим от промышленных предприятий активно улучшать свои процедуры удаления отходов, чтобы ограничить воздействие загрязняющих веществ на источники пресной воды. В 1974 году Закон о безопасной питьевой воде был принят всеми 50 штатами США для регулирования общественных систем водоснабжения в пределах их юрисдикции [186].

Требования, предъявляемые к качеству технической воды, не регламентируются, а устанавливаются производственными или хозяйственно-бытовыми условиями её использования. В зависимости от цели ее использования регламентируется содержание примесей: взвешенных веществ, солей жёсткости, рН и других. Требования к качеству оборотной воды систем охлаждения сведены в Таблицу 1.3, а требования к качеству воды, используемой на энергетических установках – в Таблицу 1.4. Основной сложностью достижения требований к качеству питьевой воды

являются санитарно-гигиенические нормы. Требования к качеству питьевой воды представлены в Таблице 1.5. Устанавливаемые нормы примесей на техническую воду, иногда бывают даже жёстче, чем для питьевой, например, требования к котловой воде [148].

Таблица 1.3 – Требования к качеству оборотной воды систем охлаждения

Показатели качества воды	Оборотная вода	Добавочная вода систем охлаждения
Температура охлаждающей воды, °С	25–30	До 25
Запах, баллы	До 3	До 3
Цветность, град	Не нормируется	–
Жесткость, ммоль/л:		
Общая	До 7	1–2
Карбонатная	До 3	0,5–0,8
Щелочность, ммоль/л	2–4	0,5–1,0
Общее солесодержание, мг/л	800–1200	150–250
Окисляемость перманганатная, мг O ₂ /л	До 10	1–5
БПК, мг O ₂ /л	5–10	1–5
ХПК, мг O ₂ /л	До 70	15–30
Содержание, мг/л:		
Взвешенных веществ	10–20	2-4 (желательно отсутствие)
Масел и смолообразующих веществ	отсутствие	отсутствие
Хлоридов	150–300	30–70
Сульфатов	350–500	70–120
Фосфора (в пересчете на P ₂ O ₅)	До 5	До 1
Азота (общего)	До 150	До 30–35
ПАВ	отсутствие	отсутствие
Ионов тяжелых металлов	отсутствие	отсутствие
Остаточного активного хлора	1	1
рН	6,5–8,5	6,5–8,5

Таблица 1.4 – Нормативные требования к качеству энергетической воды

Показатели качества воды	Для испарителей	Для питания барабанных котлов с давлением пара, МПа			Для питания прямоточных парогенераторов с параметрами пара	
		≤4	4-10	>10	докритическими	сверхкритическими
Содержание эфирорастворимых веществ, мг/л	1	1	0,3	0,3	0,3	0,3
Запах, баллы	0	0	0	0	0	0
pH	6,5-9,5	9,1	9,1	9,1	9,5	9,5
Жесткость общая, моль/л	30	10	5	3	0,5	0,2
Содержание мкг/л						
SiO ₂	–	–	80	40 ² / ₁₂₀	15	15
SO ₄ ²⁻	–	2000	–	2000	2000	–
NH ₃	0	1000	1000	1000	800 ¹ /3000	800 ¹ /3000
N ₂ H ₄ (своб.)	0	60	60	60	60	60
NO ₂ ⁻	0	20	20	20	0	0
Fe (общ.)	0	100-200	50-100	20-30	20	10
Cu ²⁺	0	10-20	10-20	5	5	5
Na ⁺	–	–	–	–	–	–
O ₂	30	30	20	20	10	10
Примечания						
1 В числителе – при наличии в пароводяной смеси медьсодержащих сплавов, в знаменателе – при их отсутствии;						
2 В числителе – для КЭС (конденсационных тепловых электростанций) и отопительных ТЭЦ, в знаменателе – для ТЭЦ с производственным отбором пара.						

Таблица 1.5 – Требования к качеству питьевой воды

Показатели	Единицы измерения	Нормативы (предельно допустимые концентрации) (ПДК), не более
Водородный показатель	единицы pH	в пределах 6-9
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500) ¹⁾
Жесткость общая	мг-экв./л	7,0 (10) ¹⁾
Окисляемость перманганатная	мг/л	5,0
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	0,5
Фенольный индекс	мг/л	0,25
Алюминий (Al ³⁺)	мг/л	0,5
Барий (Ba ²⁺)	мг/л	0,1
Бериллий (Be ²⁺)	мг/л	0,0002

Продолжение Таблицы 1.5 – Требования к качеству питьевой воды

Бор (В, суммарно)	мг/л	0,5
Железо (Fe, суммарно)	мг/л	0,3 (1,0) ¹⁾
Кадмий (Cd, суммарно)	мг/л	0,001
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1 (0,5) ¹⁾
Медь (Cu, суммарно)	мг/л	1,0
Молибден (Mo, суммарно)	мг/л	0,25
Мышьяк (As, суммарно)	мг/л	0,05
Никель (Ni, суммарно)	мг/л	0,1
Нитраты (по NO ₃ ⁻)	мг/л	45
Ртуть (Hg, суммарно)	мг/л	0,0005
Свинец (Pb, суммарно)	мг/л	0,03
Селен (Se, суммарно)	мг/л	0,01
Стронций (Sr ²⁺)	мг/л	7,0
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	мг/л	500
Фториды (F ⁻)	мг/л	
Хлориды (Cl ⁻)	мг/л	350
Хром (Cr ⁶⁺)	мг/л	0,05
Цианиды (CN ⁻)	мг/л	0,035
Цинк (Zn ²⁺)	мг/л	5,0
g-ГХЦГ(линдан)	мг/л	0,002 ²⁾
ДДТ (сумма изомеров)	мг/л	0,002 ²⁾
2,4-Д	мг/л	0,03 ²⁾
Примечания		
1 Величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населённом пункте и применяемой технологии водоподготовки.		
2 Нормативы приняты в соответствии с рекомендациями ВОЗ [155].		

1.4 Развитие основных узлов системы водоподготовки

Рассмотрим историю развития основных узлов процесса водоподготовки. В данной работе будут рассмотрены только физико-химические процессы.

1.4.1 Процесс отстаивания и совершенствование конструкции отстойников

Отстаивание является наиболее распространенным способом отделения взвешенных веществ и коллоидов под действие сил тяжести. Коллоиды должны быть предварительно укрупнены в флокулы на стадии коагуляции и флокуляции [43].

Первые работы на выявление влияния различных факторов на эффективность процесса отстаивания были проведены Штейернагелем, в которых было установлено, что в течение первых пяти минут процесс протекает наиболее эффективно,

затем скорость седиментации падает. Исследование П.С. Белова подтвердили результаты Штейернагеля и позволили определить необходимые размеры отстойников.

Исследованиями работы данных сооружений в XX веке занимались следующие ученые: А.И. Жуков, И.В. Скирдов, С.М. Шифрин, Ю.В. Вейцер, З.А. Колобова, В.А. Барабаш, Н.М. Попова, А.А. Карпинский, Т.А. Кирюха, М. Лева, С.А. Шуберт, А.М. Гаспарян, А.А. Денисов и др.

Основные типы отстойников: вертикальный, горизонтальный, радиальный, тонкослойный отстойники.

1. Горизонтальный отстойник

В Англии прямоугольные (горизонтальные) отстойники эксплуатировались с перерывами с 1850 года.

Наиболее распространены отстойники прямоугольной формы с расположением приемков в один или два ряда в начале установки. Горизонтальные отстойники оборудуются скребковыми механизмами, обычно тележного или ленточного типа, которые переносят попавшие осадки в шламонакопители, откуда они удаляются с помощью насосов, гидроподъемников, захватов или гидростатического давления. Для удаления легкого осадка (например, активного ила) применяются также передвижные эрлифтные установки, позволяющие равномерно удалять осадок без его сгребания с поверхности днища.

2. Вертикальный отстойник

Примерно с 1880 года в Англии появились отстойные резервуары с воронкообразным дном, который предназначен для вертикального потока. Резервуары с воронкообразным дном хорошо подходят для очистки флокулированного ила в процессах осаждения или для постбиологической обработки.

Отстойники данного типа являются резервуарами круглого сечения диаметром 4-9 м с коническим днищем, которое служит в качестве емкости для накопления осадка.

3. Радиальный отстойник

Радиальные отстойники применяются на очистных сооружениях объёмом более 20000 м³/сут. В отстойниках данного типа сточные воды проходят через центральный патрубок, а очищенная вода сливается через редуцированный дренаж в кольцевой периферийный желоб [94].

4. Тонкослойный отстойник

Тонкослойные отстойники используют для осветления слабо- и среднеконцентрированных вод, содержащих взвешенные вещества в основном однородного состава. Иногда данный тип отстойников внедряют в технологический процесс для осуществления второй ступени механической очистки. Бывают вертикальные, радиальные или горизонтальные. Основными зонами тонкослойного отстойника являются: водораспределительная, водосборная, отстойная (занятая полочными или трубчатыми элементами) [94].

1.4.2 Процесс фильтрации и совершенствование конструкции фильтров

Фильтрацией называется процесс разделения, при котором смесь жидкости и твердых частиц проходит через пористую среду (фильтрующую загрузку или материал), задерживающую частицы твердого вещества и пропускающую жидкую фазу (фильтрат) [80].

Первое применение процесса фильтрации было в 1829 году и случилось оно на лондонском водопроводе. К 1912 году Джуэль и Варрен разработали конструкции безнапорных фильтров, Риддель – напорных, а Кренке – опрокидывающихся во время промывки.

В 1889 году впервые процесс фильтрования был упомянут в качестве метода водоподготовки и водоочистки в диссертации Рождественского.

1900 год – первые фильтры в России в Нижнем Новгороде.

В середине 30-х гг. в СССР процесс фильтрации изучался следующими учеными: С.Х. Азерьер, В.М. Папин, В.Т. Турчинович, затем в 40-х гг исследование было продолжено В.А. Клячко и Е.Ф. Кургаевым.

Напорные и безнапорные (открытые) гранулированные фильтры применяются при осуществлении очистки нефтесодержащих сточных вод от механических примесей после гравитационной очистки. Первый тип используется для

очистки стоков нефтяных месторождений с использованием остаточного пластового давления. Преимуществом является отсутствие контакта стоков с атмосферой, т.к. это уменьшает коррозионную активность и снижает степень окисления соединений железа. Гравитационные фильтры используются в различных ситуациях для очистки нефтесодержащих вод на нефтеперерабатывающих заводах, в машиностроении и других отраслях промышленности. В последние годы гравитационные фильтры часто заменяются флотационными системами [94].

1.4.3 Ионообменный метод

В основе метода ионного обмена лежит фильтрация воды с помощью специального материала, в котором содержащиеся в его составе ионы (обычно натрия) заменены ионами жесткости (обычно кальция или магния). В качестве ионообменного материала используется специальная мелкозернистая смола, которая не прилипает к оксиду железа.

Работа фильтров основана на методе ионного обмена и может быть разделена на три типа:

- в виде основного корпуса с отсеком, в котором регулярно заполняются и заменяются кристаллы ионного обмена – самый простой экономичный вариант;
- в комплект входит сменный фильтрующий элемент для умягченной воды, который необходимо регулярно заменять;
- с регенерацией – фильтры имеют более сложную конструкцию, при которой ионообменные свойства смолы время от времени восстанавливаются – ее регенерация.

Регенерация осуществляется путем пропускания специального регенерирующего раствора через нанесенный и выделившийся слой смолы. Ионообменный метод основан на использовании природных и искусственных материалов, которые имеют способность к обмену ионами, в качестве катионитов и анионитов. При прохождении воды через слой катионита или анионита происходит реакция ионного обмена между положительно заряженными ионами (Na^+ , H^+) или отрицательно (HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-) с ионами солей жесткости Ca^{+2} , Mg^{+2} , находящимися в воде.

В качестве ионообменных материалов используют специальные мелкозернистые смолы, которые не подвергаются залипанию оксидом железа.

1.4.4 Мембранное обессоливание

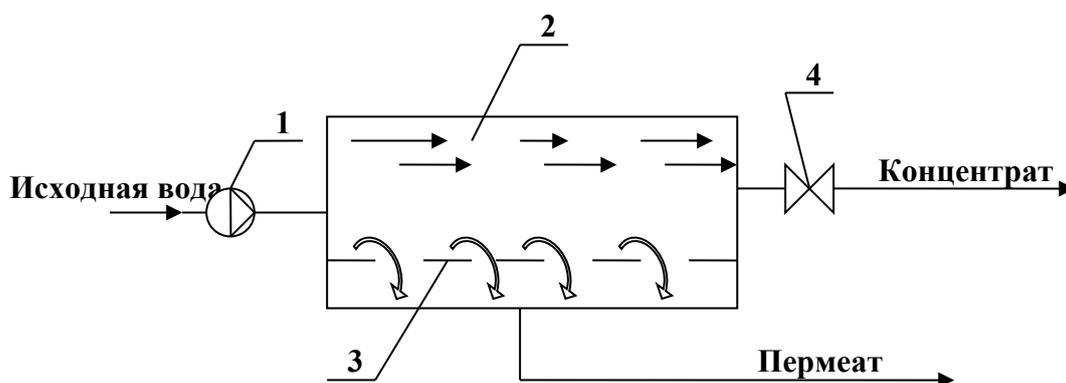
Мембраны для очистки воды появились только во второй половине XX столетия. Первая обратноосмотическая мембрана высокого давления была разработана в Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе в 1962 г. и запущена в серийное производство к началу 1970-х годов [113].

Развитие теории растворов связано с явлением, получившим название «осмос». Впервые его заметил и описал в 1748 году профессор физики в Париже аббат Ж. Нолле (1700-1770) [115].

Осмоз основан на переходе растворителя из менее концентрированного раствора в более концентрированный раствор через полупроницаемую мембрану [72].

1.4.4.1 Обратный осмос

Принцип действия устройств очистки воды, работающих по технологии обратного осмоса, заключается в использовании мельчайших мембранных фильтров, при прохождении под давлением через которые вода переходит из концентрированной, в менее концентрированную форму (Рисунок 1.5) [50].



1 – насос; 2 – корпус; 3 – мембрана; 4 – клапан

Рисунок 1.5 – Технологическая схема обратного осмоса

Поскольку такая мембрана также может забиваться, то установку в обязательном порядке снабжают дренажем для смывки и системой обратной промывки. Также мембрану в обязательном порядке пропитывают специальным раствором, который препятствует развитию роста бактерий и ила [49].

Мембраны изготавливаются из полимерных материалов и поэтому при их применении имеются ограничения по температуре исходной среды и содержанию некоторых веществ, которые могут разрушать или изменять полимер.

1.4.4.2 Электродиализ

Электродиализ – процесс удаления из воды ионов с помощью электрического поля, этот процесс совмещает в себе диализ и электролиз.

Диализ – мембранный процесс, в котором происходит разделение мембраной раствора какого-либо вещества и растворителя (движущая сила – разность концентраций).

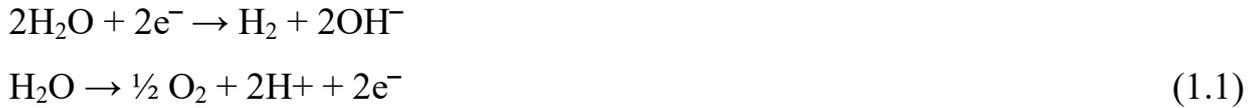
Электролиз – физико-химический процесс, сопровождающийся выделением в электродах растворенных компонентов или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций в электродах, возникающих при пропускании электрического тока через раствор или расплавленный электролит.

Перенос ионов через сплошные мембраны под действием электрического поля, а не градиента концентрации, означает сильную интенсификацию процесса диализа. Первые устройства появились еще в 1930-х годах, но промышленное применение процесс нашел гораздо позже.

Под действием электрического поля ионы выводятся из ячеек фильтра в ячейки концентрата, в результате чего в ячейках фильтра образуется растворенная вода. При этом ионообменные смолы непрерывно регенерируются в модулях [206].

Большое количество катионообменных и анионообменных мембран соединены в чередующемся порядке между катодом и анодом. Исходный раствор поступает в межмембранные каналы. Под действием электрического потенциала катионы стремятся к катоду, анионы – к аноду. Если анионообменная мембрана встретит на своем пути катион, она не пропустит его. То же самое происходит и с анио-

ном в катионообменной мембране. Половина помещений станет концентрационными камерами, а другая половина – опреснительными камерами. При электролизе воды выделяется H^+ на катоде и O_2 на аноде по следующим реакциям:



Ключевые преимущества:

- Коэффициент восстановления воды составляет около 90 процентов, в некоторых случаях достигает 95 процентов. Это достаточно высокая производительность, что является основным преимуществом процесса электродиализа в тех случаях, когда предъявляются высокие требования к максимальному снижению концентрации отходов.

- Современный технологический процесс разработки позволяет адаптировать систему под конкретные требования проекта.

- Электродиализ можно использовать для получения высококонцентрированных солевых растворов (общее содержание примерно до 250 г/л).

- При электродиализе границы коллоидных частиц «мягче», чем при обратном осмосе, а это означает большую устойчивость к загрязнениям из органических источников. Предварительная обработка сырья для электродиализа более сложна. Органические частицы, которые могут накапливаться на поверхности ионообменных мембран, удаляются из системы при нормальной эксплуатации или периодической химической очистке.

- Наблюдается повышенная стойкость к зарастанию поверхности мембран твердыми образованиями в случае превышения уровня растворимости некоторых солей. Пределы насыщенности при работе электродиализа более высоки, чем при обратном осмосе. Благодаря изменению полярности система может работать с показателями растворимости концентрированных солей, которые стоят далеко за пределами насыщения, не требуя при этом дозирования химических веществ.

- Более длительный срок службы мембран, приводит к снижению эксплуатационных расходов [136].

1.4.4.3 Электродеионизация

Электродеионизация – это процесс, сочетающий в себе мембранную технологию и ионный обмен.

Электродиализ – один из основных процессов, происходящих при электроионизации. В этом процессе ионы перемещаются из одной камеры в другую через полупроводниковые мембраны под действием электрического поля.

Второй процесс – ионный обмен, при котором ионы, растворенные в воде, впрыскиваются в поры ионообменной смолы, вытесняя ионы, ранее насыщавшие смолу.

Эти два процесса, используемые по отдельности, имеют ряд недостатков для производства очень чистой воды. При низкой концентрации растворенных солей в воде процесс электродиализа становится менее продуктивным из-за повышения стойкости электродиализного аппарата. Процесс ионного обмена, в свою очередь, требует использования большого количества реагентов (кислот, щелочей) для регенерации ионообменной смолы. Процесс электродеионизации дает высококачественную чистую воду с содержанием менее 5 % химикатов, используемых в традиционных процессах ионного обмена.

1.5 Использование системы магистральных трубопроводов для решения проблемы дефицита пресной воды

По прогнозам ЮНЕСКО примерно через 10 лет мир столкнется с дефицитом водных ресурсов [205]. К 2030 году нехватка может составить 40 %. Несмотря на то, что по общему объему ресурсов пресной воды Россия занимает лидирующее положение в Европе, в стране также имеются регионы, в которых назревает дефицит воды уже сейчас. По многочисленным прогнозам, в будущем пресная вода станет одним из главных ресурсов на планете, не только для потребления, но и в том числе в качестве важного энергоносителя и энергоресурса.

По некоторым экспертным оценкам водные ресурсы рек Европейской зоны – Дона, Кубани, Самура, Волги, Урала – практически полностью исчерпаны, а для

ряда других рек России, Северной Двины, Невы, Сулака, Терека, Амура и др., – освоены на три четверти и более. Выводы получены для условий современного уровня водопользования и стабильного тренда на обмеление основных рек. Таким образом, при наличии больших природных ресурсов поверхностных и подземных пресных вод в России, основной проблемой их нерационального использования является неравномерное распределение поверхностных источников пресной воды, и уровней антропогенной нагрузки, преимущественно сконцентрированной в сильно урбанизированных районах западной части страны (Рисунок 1.6).

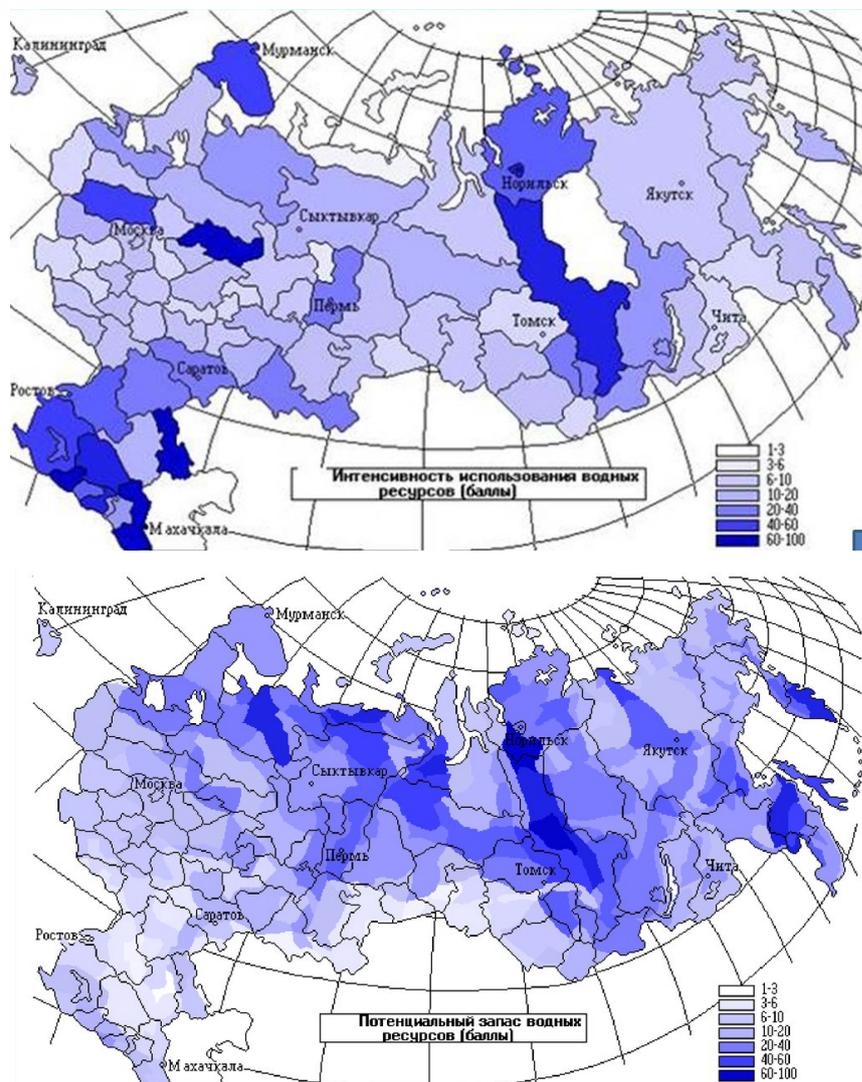


Рисунок 1.6 – Неравномерность распределения запасов и уровня потребления водных ресурсов с поверхностных пресных источников в Российской Федерации (сверху – потенциальные запасы пресных водных ресурсов)

Вышеуказанные обстоятельства и проблемы роста мирового водопотребления, связанные с приростом населения и планами развития водородной энергетики, уже в среднесрочной перспективе ставят перед страной вопросы дефицита пресной воды.

Магистральный водовод «Астрахань – Мангышлак» эксплуатируется уже более 30 лет, и количество его потребителей ежегодно растёт. По данным АО «КазТрансОйл», нефтепроводной компании Казахстана, участвующей в управлении и эксплуатации водопроводом, сегодня водой обеспечивается население 70-тысячного города Кульсары, 120 тысяч жителей города Жанаозена, 47 тысяч человек посёлка Бейнеу, а также ряд других населённых пунктов, численность населения которых с каждым годом увеличивается. В целом водой магистрального водовода общей протяженностью 1285,9 км со среднегодовой пропускной способностью 94 тыс. м³/сутки. (в 2020 г. поставлено 28,4 млн м³ воды), пользуются порядка 200 крупных потребителей в Атырауской и Мангистауской областях, включая 23 нефтегазодобывающих и 36 промышленных предприятий, 20 коммунальных организаций, и более 90 сельхозпроизводителей.

Отечественный опыт, связанный также с решением проблемы водоснабжения засушливых районов Мангышлака, не ограничивается строительством водовода – в 1972 году для снабжения пресной водой и электричеством города Шевченко (ныне Актау) запущен реактор на быстрых нейтронах БН-350 с установленной тепловой мощностью 350 МВт, включающий на тот момент единственную в мире атомную опреснительную установку производительностью 120000 м³ в сутки.

Как видно из Таблицы 1.6, наиболее выгодным с точки зрения эффективности и экологичности является строительство магистральных водоводов от полноводных рек, что попутно решает вопросы регулирования паводковых процессов, а кроме того, может применяться в сочетании с опреснительными установками, транспортируя очищенную воду с наиболее эффективных соленых акваторий на дальние расстояния [193].

Таблица 1.6 – Сравнительная оценка различных вариантов водообеспечения [204]

Параметр сравнения	Опреснение морской воды	Водные каналы для поворота рек	Магистральные водоводы
Капитальные вложения	высокие	очень высокие	средние
Эксплуатационные расходы	очень высокие	средние	низкие
Сроки реализации проекта	высокие	очень высокие	средние
Экологические риски	высокие	очень высокие	низкие
Производительность	низкая	очень высокая	средняя
Качество воды	среднее	низкое	очень высокое
Области применения	нужен доступ к акваториям	ограничены уклоном рельефа	не ограничены

В сторону выбора магистральных водоводов также играет тот факт, что для реализации данного метода также могут быть вовлечены невостребованные ныне мощности магистральных нефтегазопроводов. Целесообразность их перспективного использования для решения важных задач водообеспечения дефицитных регионов и перераспределения стоков рек также продиктована тенденцией к снижению экспорта углеводородного сырья в связи с ростом популярности возобновляемой, и в первую очередь водородной энергетики, вызванной целями достижения углеродного баланса. Перепрофилирование участков магистральных трубопроводов под транспорт воды позволит не только снизить нагрузки на истощающиеся подземные источники воды и водоемы, но и решить проблемы консервации и ликвидации невостребованных более направлений трубопроводного транспорта углеводородов, все еще обладающих большим остаточным ресурсом и инвентаризационной стоимостью. Даже в случае необходимости строительства новых водоводов, существующая и разветвленная по всей стране инфраструктура с большим количеством станций, потребует вложений лишь на реконструкцию линейной части, при этом для работы на вновь создаваемых объектах магистрального трубопроводного транспорта воды не потребуется обучение нового квалифицированного штата, представленного уже опытными специалистами.

Бесспорно, при реализации проектов использования существующей системы магистральных трубопроводов для транспорта и снабжения пресной и опресненной

водой необходимо будет решить целый ряд инженерных задач, включая работы по подготовки линейной части к отличному по свойствам продукту. В частности, необходимо будет исследовать вопросы перевода нефтепроводов, газопроводов и продуктопроводов под дальний транспорт подготовленной очищенной воды, включая санацию существующих и строительство новых участков без рисков потери качества воды. Тем не менее уже сейчас можно сделать вывод о том, что магистральный трубопроводный транспорт воды наиболее безопаснее и как минимум экологичнее других способов, а протяженные магистрали вдоль всей страны позволят решать ряд попутных проблем регионов [102].

Выводы по главе 1

1 Проведенный критический анализ современных технологий и исследований по разработке полостей в отложениях каменных солей показал тенденцию по использованию процессов выпарки в разомкнутом цикле водоподготовки. При этом изменяющиеся потребители и грузопотоки природного газа требуют обеспеченность транспортной системы резервом за счет создания новых подземных хранилищ газа. Таким образом выявлена необходимость в разработке новых подходов в решении данной задачи с учетом нахождения залежей каменной соли на путях, проектируемых и уже существующих транспортных потоков природного газа.

2 Ввиду общемирового внедрения ресурсосберегающих технологий по использованию оборотных систем, а также отраслевых требований минимизации загрязнений окружающей среды, наиболее перспективным является разработка технологической схемы водооборотного цикла с нулевым сбросом при сооружении ПХГ в пластах каменной соли.

3 На основе анализа проектируемых и уже существующих транспортных систем нефти и газа, проходящих через регионы Восточной Сибири и Дальнего Востока, была выявлена потребность в обеспечении объектов производственной инфраструктуры технической водой высокого качества. Поскольку среднегодовая температура источников этих регионов не превышает 5 °С. Греть большие объемы экономически не эффективно, а потребность в воде большая. Необходимо разработать комплексную технологию подготовки высокоцветных Сибирских рек в условиях низких температур.

ГЛАВА 2 СОЗДАНИЕ ВОДОБОРОТНОГО ЦИКЛА С НУЛЕВЫМ СБРОСОМ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПОДЗЕМНЫХ ГАЗОХРАНИЛИЩ В СОЛЯНЫХ ПЛАСТАХ

При строительстве ПХГ в соляных пластах требуется значительное количество пресной (маломинерализованной) воды, которая используется для растворения соли и образования полости. В настоящее время в России имеется три хранилища газа в соляных отложениях. Калининградское газохранилище расположено в Калининградской области, Волгоградское газохранилище – в Волгоградской области, а Березняковское – в Пермской области. Однако перспективы строительства ПХГ в каменной соли не ограничиваются этими регионами.

Схематичный путь газа от добычи до закачки в газохранилище в соляном пласте представлен на Рисунке 2.1.

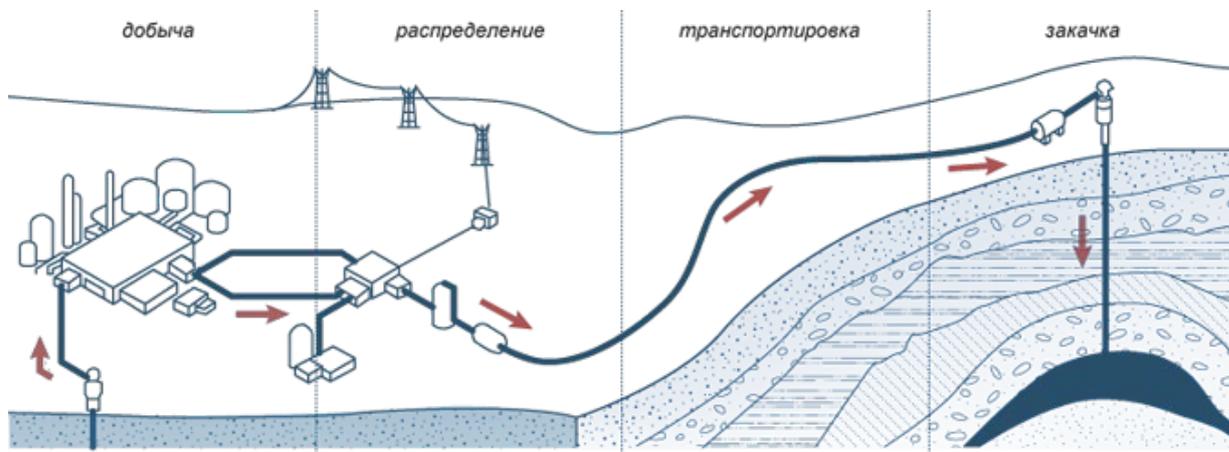


Рисунок 2.1 – Схема распределения газа

В 2013 году ООО «Газпром инвест» закончило сооружение первой очереди Калининградского ПХГ и было запущено два резервуара с общим объемом газа 70 млн м³ и геометрическим объемом 460000 м³.

В 2018 году в эксплуатацию было введено Волгоградское ПХГ (Рисунок 2.2), которое стало вторым крупнейшим подземным газохранилищем России, создан-

ным в отложениях каменной соли. Главная задача этого нового объекта ООО «Газпром ПХГ» – регулирование сезонной и суточной неравномерности потребления газа в Волгограде и Волгоградской области, а также обеспечение надежных газопроводных поставок по магистрали «Починки-Изобильное». В первую очередь газ будет извлекаться из данного газохранилища в осенне-зимний период 2019-2020 годов. На сегодняшний день в Волгоградском газохранилище введены в эксплуатацию два подземных резервуара, структура первого основана на аналогии с Калининградским ПХГ. Структура второго является уникальной, т.к. этот резервуар построен по новой технологии размыва, с диаметром около 60 метров и длиной около 350 метров. Строящийся резервуар также относится к уникальным резервуарам, поскольку он будет двухъярусным, созданным через одну скважину. Реализация таких сложных проектных решений была необходима из-за особенностей горно-геологических условий.



Рисунок 2.2. – Волгоградское ПХГ

При полной загрузке Волгоградского газохранилища количество резервуаров достигнет 16, а объем активного газа достигнет 820,0 млн м³. В настоящее время

газохранилища в Волгоградской области максимальной мощности на начало рабочего сезона составляют 10,0 млн м³, эксплуатационный резерв – 135,0 млн м³.

Устройство ПХГ в пластах каменной соли требует большой объем технической воды, что видно из рассмотренных примеров.

В данной работе рассмотрена возможность получения пресной воды из высокоминерализованных вод путем их опреснения, а также организация циркуляции рассолов при разработке газохранилищ в соляных пластах.

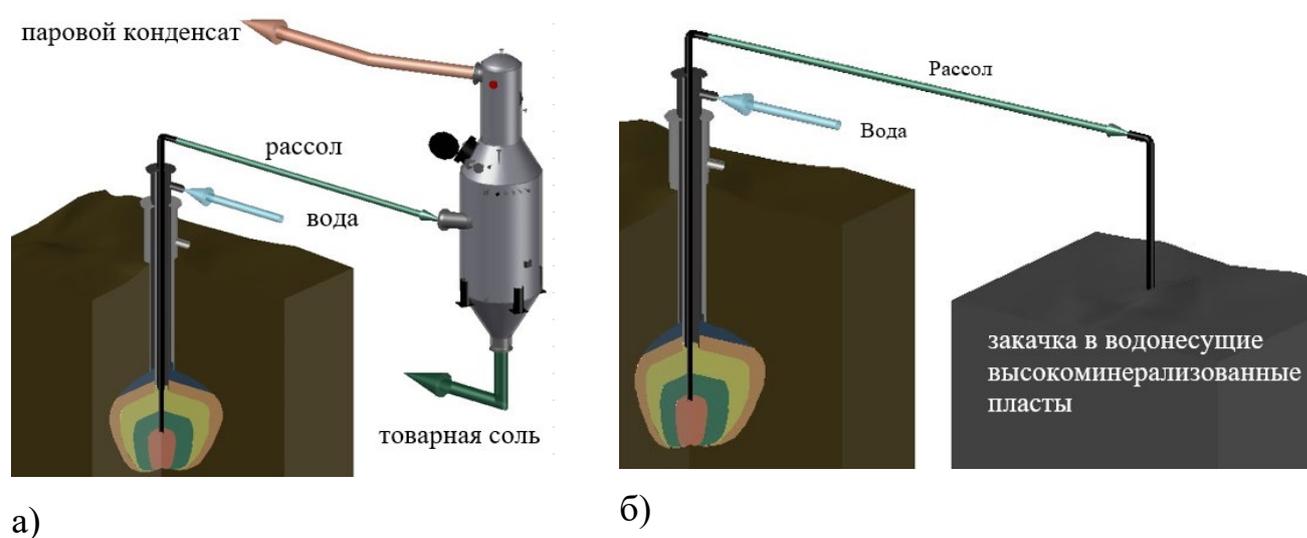


Рисунок 2.3 – Блок-схема технологии процесса размыва пласта каменной соли

На сегодняшний день используются две основные технологии разработки подземных газохранилищ в пластах каменной соли: с непрерывной подачей пресной воды для осуществления растворения и забором рассола на выпарную установку (Рисунок 2.3а), с последующим получением соли на выходе или же закачка рассола в пласты, насыщенные высокоминерализованными водами (Рисунок 2.3б) или отправкой на утилизацию.

2.1 Сравнительный анализ методов опреснения высокоминерализованных вод

Существующие на сегодняшний день технологии строительства подземных газохранилищ в соляных пластах требуют большого потребления пресной воды на осуществление процесса растворения, и утилизация рассола по данным схемам требует большого потребления электроэнергии или не благоприятно сказывается на окружающей среде. В связи с этим было принято решение найти способы сократить потребление пресной воды и усовершенствовать способы утилизации рассолов при строительстве газохранилищ в соляных пластах.

Осуществление этой задачи возможно при создании замкнутого водооборотного цикла с использованием мембранных обессоливающих технологий для опреснения рассола и возврата его в процесс размыва, а количество рассола за счет использования такой технологии сократиться, тем самым сократится нагрузка на выпарку и уменьшится потребление электроэнергии.

При размыве пласта каменной соли по предлагаемой схеме используется мембранная технология для обессоливания рассола.

На сегодняшний день наиболее эффективными процессами опреснения и получения низкоминерализованных вод являются мембранные процессы: баромембранные и электродиализные.

Эти два метода часто сравниваются, т.к. они оба имеют большой выход чистой воды и эффективно удаляют растворенные соли.

Электродиализ применим в большем количестве случаев. Обессоливание с помощью электродиализа может применяться при более низком качестве исходной воды, чем обратный осмос. Также электродиализные установки устойчивы к силикатным водам. Высокоминерализованную воду оба процесса опресняют одинаково хорошо, но для морской воды больше подходит обратный осмос.

Оба процесса имеют довольно жесткие требования к качеству исходной воды, т.к. мембранные процессы требуют предварительной очистки. Данные требования сведены в сравнительной Таблице 2.1. В таблице представлены ограничения по содержанию различных ионов, масел, а также по общему солесодержанию и рН.

Таблица 2.1 – Ограничения по качеству исходной воды

Параметры	Требования для электродиализа	Требования для обратного осмоса
рН	2-13	3-10
Температура, °С	До 40 (70 для специальных применений)	До 40
Мутность	0,5-45,0	0,1-1,0
Взвешенные вещества, мг/л	До 10	0,03
ХПК (химическая потребность в кислороде), мг/л O ₂	До 150 (не лимитирующее значение)	11
Общий органический углерод (ТОС), мг/л O ₂	До 50 (не лимитирующее значение)	3
Свободный Cl, мг/л	1	0,0
Fe ²⁽³⁾⁺ , мг/л	0,3	0,3
Mn ²⁺ , мг/л	0,1	0,1
Al ³⁺ , мг/л	0,1	0,1
H ₂ S, мг/л	0,1	Нет ограничений, если не смешивается с O ₂
F ⁻ , мг/л	1	1
Масла, мг/л	2,5	0,0

По таблице видно, что по солесодержанию требования выше у обратного осмоса, следовательно, этот процесс требует более требует больших затрат на предварительную подготовку. Диапазон рН определяется ионным составом, при наличии гидрокарбонатов предпочтителен процесс обратного осмоса, а электродиализ при пониженных рН.

Также проведено сравнение обратного осмоса и электродиализа по основным параметрам (Таблица 2.2). Сравнивались такие параметры, как восстановление, требования к предварительной обработке воды, потребление энергии (на 1 м³ продукта), уровень концентрирования рассолов, потребление химических реагентов при промывке мембран, регенерация мембран.

Таблица 2.2 – Резюме сравнения по основным параметрам

	Электродиализ (ЭДР)	Обратный осмос (ОО)
Солесодержание исходной воды	Концентрирование перед выпаркой, эффективно для солесодержания до 60 г/л	До 40 г/л (обессоливание морской воды)
Восстановление, %	В основном (85-94)	В основном (60-85)
Операционные лимиты	До SDI <6 не требуется предочистка (соответствует мутности 0,5 NTU), SDI >6 конвенциональная предочистка (коагуляция, осаждение, песочная фильтрация, активированный уголь) (соответствует мутности до 5 NTU)	До SDI <3 не требуется предочистка, SDI >5 стандартная предочистка + ультрафильтрация, не допускается свободный хлор и наличие масел, всегда требуется дозирование антискаланта, мутность максимальная до 1 NTU
Предварительная обработка	Зачастую достаточно только песчаной фильтрации	Сложный процесс (ультрафильтрация), потребление большого количества химикатов
Удаление отложений	Благодаря изменению полярности (реверсивности) более высокая устойчивость к образованию отложений	Необходимость в постоянной дозировке антискалянта
Уровень концентрирования	До 200 г/л	Ниже, чем при электродиализе даже у высоконапорного ОО (200 бар)
Селективность, %	50-90	95-98
Уровень обессоливания	Частичное обессоливание (до 200 мг/л)	Глубокое обессоливание (до 99%)
Потребление энергии (на 1 м ³ продукта)	Зависит от солесодержания исходной воды, вода с низкой солесностью (0,3-2,0) кВтч/м ³ , при высоком солесодержании (5-25) кВтч/м ³	Зависит от типа мембран и солесодержания исходной воды, эффективно от (1,5-2,0) г/л и до (35-40) г/л (морская вода)
Потребление химикатов	Для очистки и регенерации мембран, обычно ниже, чем для обратного осмоса – HCl и NaOH – Антискалант (при необходимости)	Для очистки и регенерации мембран, дополнительное потребление для предварительной обработки и химической корректировки pH после процесса обратного осмоса - Кислота - Биоцид - Антискалант
Регенерация мембран	Изменение полярности, химически, механически	Достигается только химическим способом
Срок службы мембран	10 лет	3-4 лет для стандартных применений. Менее 0,5 лет, если используется триазол

САРЕХ – ЭДР примерно в 3 раза дороже, чем ОО. Но обратный осмос + ультрафильтрация примерно совместимы по стоимости с ЭДР со стандартной предочисткой.

ОРЕХ – потребление энергии ЭДР примерно (0,9-1,0) кВтч/м³ в зависимости от солесодержания, низкое потребление реагентов, низкая потребность в замене мембран. Потребление энергии ОО + ультрафильтрации 0,7 кВтч/м³ в зависимости от солесодержания, среднее потребление реагентов, высокая потребность в замене мембран.

Исходя из табличных данных можно сделать вывод, что у технологии обратного осмоса более жесткие требования к качеству исходной воды [96].

В ходе изучения становления систем водоподготовки и водоочистки можно отследить потребность все более и более чистой воды в связи с развитием технологий. Помимо этого, необходимо подбирать процессы подготовки воды и водоочистки экономически- и технологически-эффективные для оптимизации потребления воды [206].

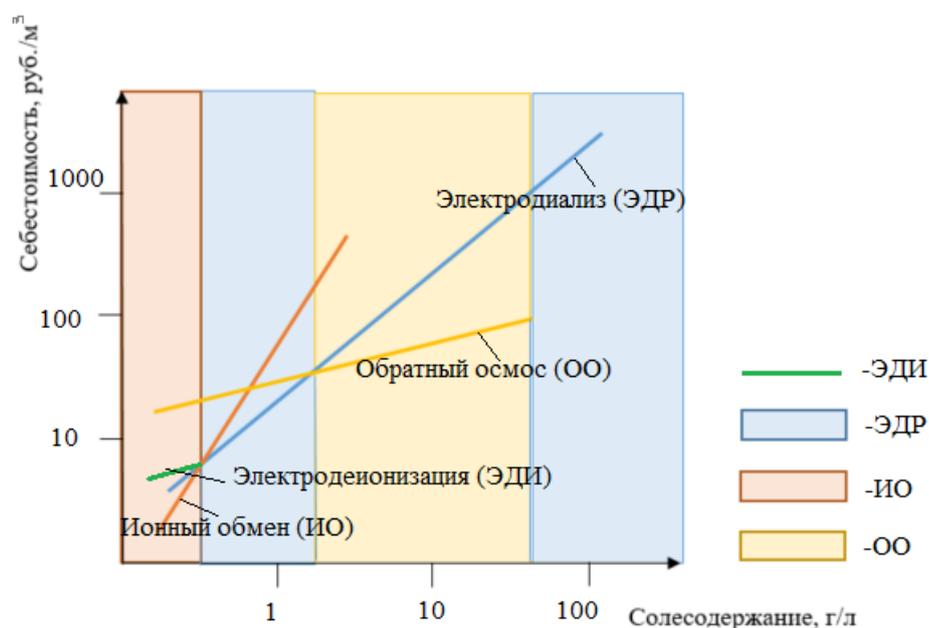


Рисунок 2.4 – Зона эффективной работы процессов мембранного обессоливания в зависимости от солесодержания исходной воды и себестоимости использования процесса

На примере процесса обессоливания, как наиболее сложного и дорогого представлена схема эффективных диапазонов использования тех или иных процессов в зависимости от солесодержания исходной воды и себестоимости (Рисунок 2.4).

Следовательно, электродиализ наиболее предпочтительный процесс для обеспечения технологических систем транспорта и хранения нефти и газа технической водой. Однако, обе технологии возможны в использовании, необходимо производить подбор основываясь на исходном качестве воды и целей водопотребления.

2.1.1 Подготовка воды для электродиализа и обратного осмоса

В практике конструирования мембранных систем водоподготовки широкое распространение получили два способа проверки исходной воды на склонность к осадкообразованию: Silt Density Index (SDI) – индекс плотности ила (взвешенных частиц), обычно приводится к единице объема воды. На поверхности образуются примеси, состоящие из взвешенных и коллоидных частиц, что свидетельствует о снижении работоспособности мембраны. Permanganate Demand (PD) – индекс перманганатной окисляемости. В отличие от SDI PD показывает степень влияния органических соединений на загрязнение мембран. Следовательно, учитывать такие органические загрязнения как цветность, при мембранной очистке необходимо. Вода, поступающая на электродиализное обессоливание, должна иметь показатели, указанные в Таблице 2.3 [139].

Доступные современные способы очистки воды (природной или загрязненной продуктами промышленной или хозяйственно-бытовой деятельности людей) позволяют путем последовательного использования выше перечисленных методов получить воду любого необходимого качества.

Ниже приведены параметры, которым должна соответствовать вода, поступающая на обратноосмотические мембраны (наличие определенного диапазона определяется требованиями разных производителей мембран) (Таблица 2.4).

Таблица 2.3 – Требования к качеству воды, поступающей на ЭДР [49]

Показатель	Величина показателя
Общее солесодержание, г/дм ³ , не более	2,5
Количество взвешенных веществ, мг/дм ³ , не более	2,5
Жесткость общая, мг-экв/дм ³ , не более	10
Жесткость карбонатная, мг-экв/дм ³ , не более	1
Соединения железа, мг/дм ³ , не более	0,1
Количество марганца, мг/дм ³ , не более	0,05
Количество алюминия (нормируется только при коагуляции серноокислым алюминием), мг/дм ³ , не более	0,1
Пермарганатная окисляемость, мг·О ₂ /дм ³ , не более	5
Концентрация водородных ионов (рН), не более	7,0
Содержание активного хлора	отсутствие
Температура, °С, не менее	15
Температура, °С, не более	35

Таблица 2.4 – Требования к качеству воды, поступающей на обратный осмос [50]

Показатель	Величина показателя
мутность	до (1-5) ЕМФ
окисляемость перманганатная	до 3 мг О ₂ /л
водородный показатель (рН)	(3-10), иногда (2-11)
нефтепродукты	(0,0-0,5) мг/л
сильные окислители (хлор свободный, озон, марганцевоокислый калий)	до 0,1 г/л
марганец общий (Mn)	до 0,05 мг/л
железо общее (Fe)	до (0,1-0,3) мг/л (некоторые фирмы требуют не более 0,05 мг/л)
кремниесоединения (Si)	до (0,5-1,0) мг/л
сероводород	0,0 мг/л
индекс SDI	до (3-5) ед.
минерализация общая	до (3-20) г/л (иногда до 50 г/л); при значениях минерализации менее (2-3) г/л экономические показатели аппаратов ухудшаются
температура воды	(5-35) (иногда до 45) °С
давление	(0,3-6,0) МПа (в зависимости от минерализации)
мутность	до (1-5) ЕМФ
температура воздуха в помещении	(5-35) °С
влажность воздуха в помещении	≤ 70%

Необходимо отметить, что чем глубже очистка, тем выше капитальные и эксплуатационные расходы. В процессе очистки воды образуются отходы, которые

требуют переработки и/или утилизации. Переработка или утилизация может быть более сложной задачей, чем очистка воды.

Основная цель – сокращение водопотребления и организация схем по созданию водооборотных систем с нулевым сбросом.

Оптимизация требований к качеству воды в соответствии с технологическими потребностями (излишние требования усложняют и удорожают схему).

По итогам сравнения двух мембранных опресняющих технологий, было принято решение использовать электродиализ, т.к. для рассолов концентрации до 50 г/л этот процесс будет наиболее эффективен, сравним по стоимости с обратным осмосом, но имеющим менее жесткие эксплуатационные лимиты. Преимуществами использования электродиализной установки являются: толерантность мембран к хлорид-ионам, большой процент восстановления (более 90 %), устойчивость мембран к солям и различным рН [192].

2.2 Совершенствование технологии строительства подземных газохранилищ в отложениях каменной соли

Проблема рационального использования воды предполагает её многократное использование в процессе растворения. Эта задача решается путем опреснения извлекаемого рассола, получаемого в процессе размыва полости для ПХГ, на электродиализной установке.

После установки электродиализа дилуат (опресненный раствор с солесодержанием (200-500) мг/л) возвращается в процесс растворения солей, а концентрат направляется на выпарную установку, где происходит выпаривание соли. На выходе мы получаем рапу (влажную соль) с влажностью приблизительно 70 %, которая идет в центрифугу для избавления от избыточной влаги. После центрифуги соленая вода возвращается обратно в цикл процесса и повторно подается на выпарную установку со следующей порцией концентрата, а влажную соль направляют на сушку. В конечном итоге на выходе мы получаем сухую товарную соль (NaCl) [97].

Принципиальная схема оборота воды при разработке газохранилища показана на Рисунке 2.5.

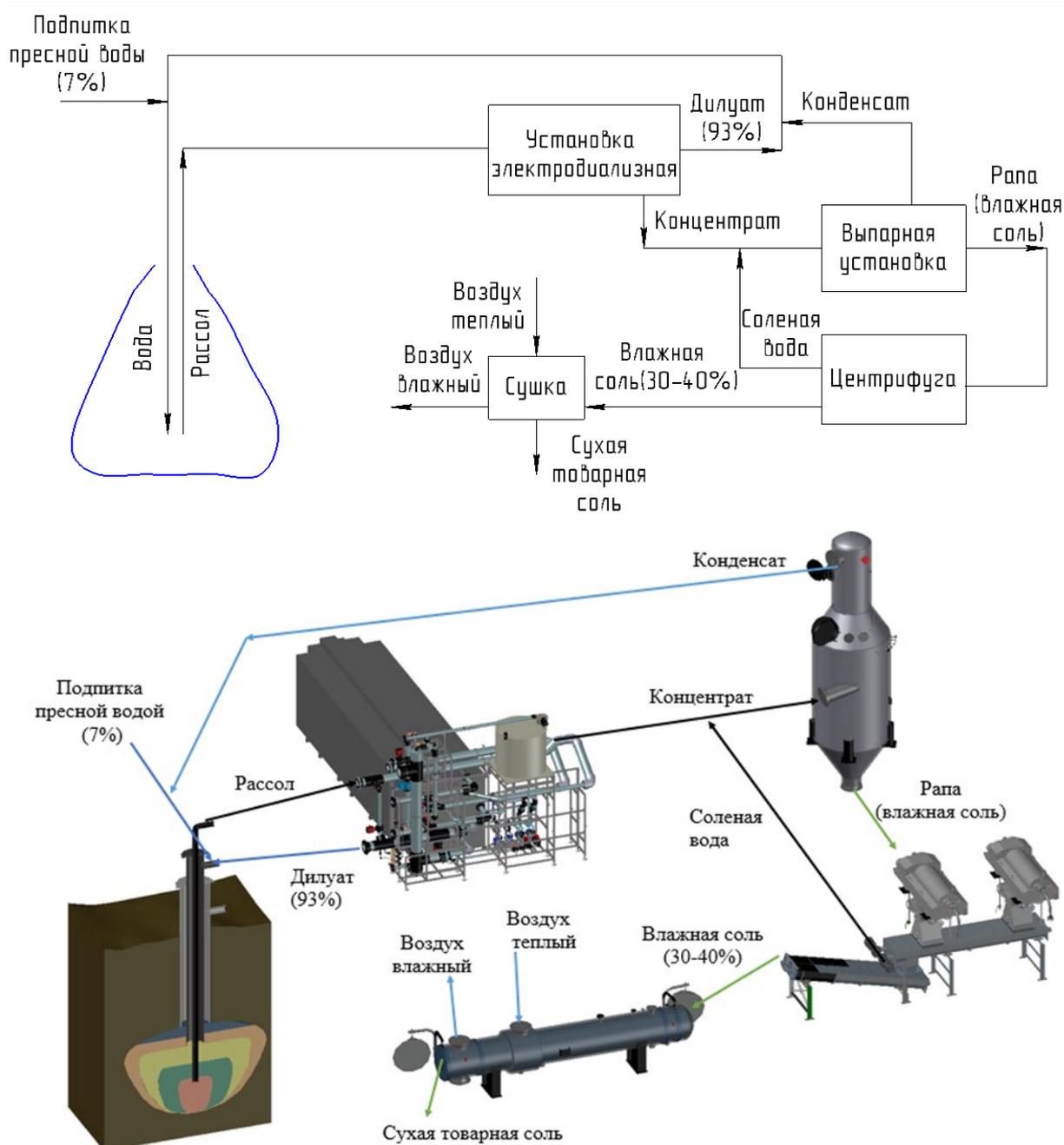


Рисунок 2.5 – Блок-схема оборота воды при размыве пласта

Оборудование и трубопроводы работают с концентрациями не более 50 г/л (за исключением откачки высококонцентрированного рассола на дальнейшую переработку). При концентрациях рассола до 30 г/л шире выбор сталей для изготовления оборудования и трубопроводов, чем при насыщенном растворе [192].

Проведенные опыты показали, что рассол возможно обессоливать и повторно использовать обессоленный дилуат. Количество обессоленной воды составляет 90 % и более от исходного рассола. Концентрат возможно направлять на выпарную установку и получать товарную соль – хлорид натрия.

В результате получаем 90 % обессоленной воды с солесодержанием на уровне 200 мг/л и 10 % концентрированного рассола с солесодержанием 250 г/л. Потребление свежей воды сокращается в 10 раз, получаем высококонцентрированный рассол и максимальную скорость растворения пласта.

Проделанные опыты и приведенная блок-схема показали возможность использования электродиализной обессоливающей установки при разработке газохранилищ в пластах каменной соли. С помощью применения процесса электродиализа возможно организовать замкнутый цикл с минимальной подпиткой свежей водой, т.к. основой для размытия пласта будет служить обессоленный рассол (дилуат), что в свою очередь увеличивает скорость разработки подземных газохранилищ в пластах каменной соли. Также будет минимизирована необходимость утилизации продуктов растворения и на выходе получим товарный продукт – сухую соль хлорида натрия.

Используя низко-минерализованную исходную воду, увеличивается разность концентраций насыщения и начальной концентрации, что увеличивает массу растворенного вещества (по расчетным формулам) за одну и ту же единицу времени, следовательно, возрастает скорость растворения. Для опреснения рассола возможно использование процесса электродиализа. Этот процесс основан на изменении концентрации электролита в растворе под действием электрического тока.

Экспериментально подтверждено, что процесс электродиализа обеспечивает возможность создания непрерывного цикла с обеспечением оптимального времени растворения при допустимых для работы электродиализной установки концентрациях рассола.

2.3 Экономический расчет эффективности технологической схемы строительства ПХГ с обессоливанием рассола на электродиализной установке и возвратом дилуата в процесс размыва пласта

Серьезной проблемой при разработке ПХГ в пластах каменной соли является вопрос утилизации рассола.

Сброс рассола в поверхностные водоемы запрещен законодательством. Рассолохранилища (пруды накопители) откладывают решение проблемы.

Пути утилизации рассола:

– закачка в глубокие водонасыщенные пласты, которые не имеют связи с поверхностными пресными водами;

– выпаривание рассола с получением товарных продуктов;

Выбор схемы утилизации зависит от конкретных условий и технико-экономических расчетов.

Закачка в глубокие водонасыщенные пласты, с экономической точки зрения, выгоднее схемы выпаривания, но зависит от конкретных геологических условий.

Выпаривание процесс дорогой, зависящий от многих факторов, средняя стоимость выпаривания 1 м³ рассола колеблется от 2500 рублей до 18500 рублей.

Очень важным и экономически целесообразным является сокращение объёма рассола, подлежащего выпарке. При высоких концентрациях водной фазы при разработке ПХГ скорость растворения падает (при концентрации рассола 50 г/л коэффициент скорости растворения 0,056, а при концентрации 250 г/л коэффициент скорости растворения 0,0001). Поэтому растворение с откачкой рассолов низкой концентрации и последующим их доконцентрированием с помощью мембранных процессов позволяет оптимизировать скорость растворения и утилизацию рассолов на выпарных аппаратах. Стоимость концентрирования с использованием ЭДР находится в пределах от 32 рублей за 1 м³ до 75 рублей за 1 м³. Концентрирование на ЭДР позволяет увеличить концентрацию с 50 г/л до 300 г/л и соответственно сократить объем рассола в 6 раз. Это позволяет проводить растворение пластов с

большими расходами пресной воды, с высокой скоростью растворения, с организацией оборотного цикла, незначительными объемами высококонцентрированных рассолов.

100 м³/час рассола с концентрацией 175 г/л (приемлемый коэффициент скорости растворения), выпарка 100 м³/час; удельные затраты на выпарку 250000 рублей/час; потребность в свежей воде 100 м³/час;

350 м³/час рассола с концентрацией 50 г/л (высокий коэффициент скорости растворения), концентрирование на ЭДР до 300 г/л, дилуат 291,5 м³/час на повторное использование, выпарка 58,5 м³/час; потребность в свежей воде 58,5 м³/час; удельные затраты на концентрирование 17500 рублей/час, затраты на выпарку 146250 рублей/час;

В сумме 163750 рублей/час в 1,53 раза дешевле, чем прямая выпарка.

На 1 м³ объема ПХГ в соляных пластах (2,17 т соли) по схеме 1 требуется 12,5 м³ воды, коэффициент скорости растворения при данной концентрации (К) равен 0,016, объем рассола для выпарки (с подготовкой рассола) 12,5 м³ с 1 м³ объема соли (концентрация 175 г/л).

На 1 м³ объема ПХГ в соляных пластах (2,17 т соли) по схеме 2 требуется 43 м³ воды, с учетом повторного использования (коэффициент возврата 0,93) 3 м³, коэффициент скорости растворения при данной концентрации равен 0,052; объем рассола для выпарки (без подготовки рассола) 3 м³ с 1 м³ объема соли. Сравнение двух технологий приведено в Таблице 2.5.

Проблема рационального использования воды предполагает её многократное использование в процессе растворения. Эта задача решается путем концентрирования извлекаемого рассола на ЭДР. В результате получаем 93 % обессоленной воды с солесодержанием на уровне 200 мг/л и 7 % концентрированного рассола с солесодержанием 250000 мг/л. Потребление свежей воды сокращается в 4 раза.

Таблица 2.5 – Сравнение использования классической схемы с выпаркой (вариант 1) и предложенной (вариант 2)

Показатели	Вариант 1	Вариант 2
Расход свежей воды на 1 м ³ объема ПХГ	12,5 м ³	3 м ³ , с учетом повторного использования
Объем рассола на утилизацию на 1 м ³ объема ПХГ	12,5 м ³	3 м ³
Стоимость подготовки воды на 1 м ³ объема ПХГ	0	49,5 руб. (16,5 руб./м ³)
Стоимость подготовки рассола на 1 м ³ объема ПХГ	621 рубль (49,7 руб./м ³)	3740 рублей (93,5 руб./м ³) с учетом расхода дилуата 40,3 м ³
Стоимость выпаривание рассола на 1 м ³ объема ПХГ	16895,6 рублей (1351,65 руб./м ³)	4055,0 рубль (1351,65 руб./м ³)
Стоимость итого	16957,7 рублей	7844,5 рублей

Таким образом, предлагаемая схема размыва пласта каменной соли для строительства ПХГ выгоднее классической схемы на 9133,2 рублей на 1 м³ соли, в 2,16 раз.

Выводы по главе 2

Произведено сравнение двух основных технологий по опреснению высокоминерализованных вод, которое показало, что по солесодержанию требования выше у обратного осмоса, следовательно, этот процесс требует более больших затрат на предварительную подготовку. Диапазон рН определяется ионным составом, при наличии гидрокарбонатов предпочтителен процесс обратного осмоса, а электродиализ при пониженных рН. Капитальные затраты электродиализа примерно в 3 раза дороже, чем обратного осмоса. Но обратный осмос совместно с ультрафильтрацией сравнимы по стоимости с применением электродиализа со стандартной предочисткой.

Доказана возможность создания замкнутого водообратного цикла размыва пласта каменной соли для создания ПХГ с нулевым сбросом. Разработана техноло-

гическая схема водооборота с замкнутым циклом размыва пласта для создания подземных хранилищ в пластах каменной соли с минимальным объемом подпитки свежей воды и с получением товарного продукта на выходе.

Растворение с откачкой рассолов низкой концентрации и последующим их доконцентрированием с помощью мембранных процессов позволяет оптимизировать скорость растворения и утилизацию рассолов на выпарных аппаратах. Стоимость концентрирования с использованием ЭДР находится в пределах от 32 рублей за 1 м³ до 75 рублей за 1 м³. Концентрирование на ЭДР позволяет увеличить концентрацию с 50 г/л до 300 г/л и соответственно сократить объем рассола в 6 раз. Это позволяет проводить растворение пластов с большими расходами пресной воды, с высокой скоростью растворения, с организацией оборотного цикла, незначительными объемами высококонцентрированных рассолов.

Операционные затраты: потребление энергии ЭДР примерно (0,9-1,0) кВтч/м³ в зависимости от солесодержания, низкое потребление реагентов, низкая потребность в замене мембран. Потребление энергии обратного осмоса с ультрафильтрацией 0,7 кВтч/м³ в зависимости от солесодержания, среднее потребление реагентов, высокая потребность в замене мембран. Таким образом, обосновано использование процесса электродиализа в технологической схеме разработки подземного хранилища углеводородов в пластах каменной соли.

ГЛАВА 3 ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ГАЗОХРАНИЛИЩ В СОЛЯНЫХ ПЛАСТАХ ЗА СЧЕТ УСТАНОВЛЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ РАСТВОРЕНИЯ ПЛАСТА КАМЕННОЙ СОЛИ ОТ СТЕПЕНИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАССОЛА

3.1 Установление аналитической зависимости времени растворения пласта каменной соли от степени концентрирования рассола

Растворение при разработке ПХГ в соляных кавернах производится путем подачи пресной воды в пласт и растворения хлорида натрия. Разработка полости проводится путем подачи воды в верхнюю или нижнюю часть пласта, но время, затрачиваемое на устройство полости в соляном пласте, напрямую зависит от скорости растворения соли.

Основной закон кинетики растворения формулируется следующим образом: удельный поток вещества, растворяющийся с единицы площади поверхности, прямо пропорционален концентрационному недосыщению раствора. Насыщенным является раствор, в котором при данной температуре вещество больше не растворяется, ненасыщенным – раствор, в котором растворенного вещества меньше, чем в его насыщенном растворе, а перенасыщенным – раствор, в котором растворенного вещества больше, чем в его насыщенном растворе при тех же условиях.

Скорость движения воды очень значительно влияет на осуществление процесса растворения большинства природных соединений в реальных гидрогеологических и геохимических условиях.

Связано это с тем, что увеличение скорости движения имеет следствием более активный отвод продуктов растворения.

Следовательно, величина недосыщения исходной воды является движущей силой процесса растворения. Однако содержание солей в воде при этом снижается, т.к. увеличение скорости воды приводит к уменьшению времени контакта вода-порода и уменьшению массы твердого вещества, переходящего в раствор.

Чем ниже концентрация солей в исходной воде, тем эффективнее проходит растворение в ней твердого вещества. Тем быстрее происходит образование полости при размыве пласта каменной соли.

Одна из задач, которая встает при разработке подземных газохранилищ, сводится к тому, чтобы вода, подаваемая на размыв пласта, имела минимальную концентрацию растворимых солей. Обеспечить низкую минерализацию воды на входе возможно двумя путями:

- использование «свежей» пресной воды;
- обессоливание раствора, извлечённого из пласта.

Второй путь является более предпочтительным для окружающей среды и позволяет минимизировать использование «свежей» пресной воды.

В связи с этим, стоит необходимость расчета оптимального значения концентрации рассола, выводимого из процесса растворения и подаваемого на обессоливающую установку, т.к. установки обессоливания (электродиализа или обратного осмоса) имеют свои ограничения по концентрации и при достижении концентрации насыщения процесс растворения протекает уже не так эффективно, как с пресной водой.

Основной закон кинетики растворения формулируется следующим образом: удельный поток вещества с единицы площади поверхности растворения пропорционален концентрационному недосыщению раствора.

Он имеет следующее выражение

$$Q = K \cdot (C_n - C_p), \quad (3.1)$$

где Q – удельный поток вещества с единицы площади поверхности растворения в единицу времени;

k – коэффициент скорости растворения, зависящий от кинетического механизма растворения;

C_n – концентрация насыщения раствора, для NaCl $C_n = 371$ г/дм³ при температуре 60 °С;

C_p – концентрация реального раствора.

Удельный поток вещества с единицы площади поверхности растворения в единицу времени может быть записан как $\frac{dm}{S \cdot dt}$. Тогда основной закон кинетики растворения можно переписать в следующем виде

$$\frac{dm}{dt} = K \cdot S \cdot (C_H - C_p). \quad (3.2)$$

Выразим концентрацию C_p как $C_p = \frac{m}{V}$, тогда выражение примет вид

$$\frac{dm}{dt} = K \cdot S \cdot \left(C_H - \frac{m}{V} \right); \quad (3.3)$$

$$\frac{dm}{dt} = K \cdot S \cdot C_H - K \cdot S \cdot \frac{m}{V}.$$

Обозначим $K \cdot S \cdot C_H = A$, а $\frac{K \cdot S}{V} = B$. Тогда

$$\frac{dm}{dt} = A - B \cdot m;$$

$$\frac{1}{B} \int \frac{dm}{\frac{A}{B} - m} = \int dt;$$

$$\frac{1}{B} \ln \left(\frac{A}{B} - m \right) \Big|_{m_0}^{m_1} = t;$$

$$\ln \left(\frac{A}{B} - m_1 \right) - \ln \left(\frac{A}{B} - m_0 \right) = B \cdot t;$$

$$\ln \frac{\frac{A}{B} - m_1}{\frac{A}{B} - m_0} = B \cdot t.$$

Заменяя коэффициенты A и B обратно первоначальными параметрами, получим следующее выражение

$$\ln \frac{\frac{K \cdot S \cdot C_H}{K \cdot S} - m_1}{\frac{K \cdot S \cdot C_H}{K \cdot S} - m_0} = \frac{K \cdot S}{V} \cdot t;$$

$$\ln \frac{C_H \cdot V - m_1}{C_H \cdot V - m_0} = \frac{K \cdot S}{V} \cdot t.$$

Итоговое выражение примет вид

$$\ln \left(\frac{C_H - C_1}{C_H - C_0} \right) = \frac{K \cdot S}{V} \cdot t. \quad (3.4)$$

Таким образом, полученная зависимость позволяет связать время растворения и конечную концентрацию рассола, выводимого из процесса размыва пласта каменной соли при строительстве подземных газохранилищ. Данное выражение также учитывает объем размыва, площадь контактной поверхности соли и воды, подаваемой в процесс растворения и коэффициент скорости растворения.

При проведении размыва полости в залежи каменной соли, одним из главных факторов, определяющих скорость строительства подземного хранилища газа (ПХГ), является коэффициент скорости растворения каменной соли (К). Этот показатель определяет основные параметры технологии создания подземных резервуаров. Коэффициент скорости растворения определяет количество соли, приведенное к единице поверхности за единицу времени (Рисунок 3.1) [105].

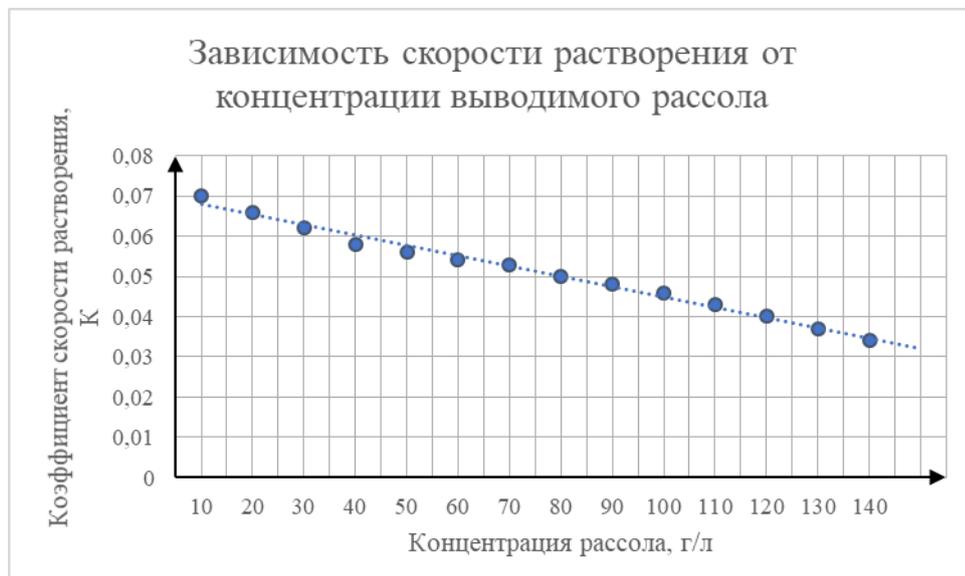


Рисунок 3.1 – Зависимость, показывающая изменение скорости растворения соли в зависимости от концентрации выводимого рассола

Из графика видно, что чем более концентрированный рассол мы выводим, тем медленнее происходит процесс растворения соли для сооружения ПХГ в пластах каменной соли. Чтобы сохранилась эффективность процесса растворения, необходимо не перенасыщать раствор.

Масса растворенного вещества за определенное время определяется по формуле 3.5

$$m = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_n - \Delta b_k) \cdot t}{\ln(\Delta b_n / \Delta b_k)}, \quad (3.5)$$

где m – масса растворенного вещества, г;

K_m – коэффициент скорости растворения, принимаем $K_m = 453,6$ г/(мин·м²);

F – площадь растворяемой соли, контактирующей с раствором, м²;

t – время растворения, мин;

Δb_n – разность концентрации насыщения C_n и начальной концентрации;

Δb_k – разность концентрации насыщения C_n и конечной концентрации.

Для расчета приняли условную площадь растворяемой соли, контактирующей с раствором 1 м² и время растворения 1 минуту. Были рассмотрены конечные концентрации 1 г/л, 2 г/л, 5 г/л, 10 г/л, 20 г/л, 30 г/л, 40 г/л, 50 г/л и 100 г/л.

Приняли, что при растворении пласта каменной соли подается пресная вода с концентрацией солей 200 мг/л, поэтому разность концентрации насыщения и начальной концентрации для всех шести случаев одинакова и равна

$$\Delta b_n = 371 - 0,200 = 370,8 \text{ г/л.}$$

Вычислим разность концентрации насыщения C_n и конечной концентрации для различных случаев

$$\Delta b_{k1} = 371 - 1 = 370 \text{ г/л;}$$

$$\Delta b_{k2} = 371 - 2 = 369 \text{ г/л;}$$

$$\Delta b_{k3} = 371 - 5 = 366 \text{ г/л};$$

$$\Delta b_{k4} = 371 - 10 = 361 \text{ г/л};$$

$$\Delta b_{k5} = 371 - 20 = 351 \text{ г/л};$$

$$\Delta b_{k6} = 371 - 30 = 341 \text{ г/л};$$

$$\Delta b_{k7} = 371 - 40 = 331 \text{ г/л};$$

$$\Delta b_{k8} = 371 - 50 = 321 \text{ г/л};$$

$$\Delta b_{k9} = 371 - 100 = 271 \text{ г/л}.$$

По формуле 10 произведем расчет массы растворенного вещества для девяти выбранных конечных концентраций [98]

$$m_1 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k1}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k1})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 370) \cdot 1}{3 \ln(370,8/370)} = 541,47 \text{ г};$$

$$m_2 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k2}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k2})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 369) \cdot 1}{3 \ln(370,8/369)} = 462,51 \text{ г};$$

$$m_3 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k3}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k3})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 366) \cdot 1}{3 \ln(370,8/366)} = 462,17 \text{ г};$$

$$m_4 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k4}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k4})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 361) \cdot 1}{3 \ln(370,8/361)} = 648,5 \text{ г};$$

$$m_5 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k5}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k5})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 351) \cdot 1}{3 \ln(370,8/351)} = 1002,71 \text{ г};$$

$$m_6 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k6}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k6})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 341) \cdot 1}{3 \ln(370,8/341)} = 1327,37 \text{ г};$$

$$m_7 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k7}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k7})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 331) \cdot 1}{3 \ln(370,8/331)} = 1633,54 \text{ г};$$

$$m_8 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k8}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k8})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 321) \cdot 1}{3 \ln(370,8/321)} = 1924,6 \text{ г};$$

$$m_9 = \frac{K_m \cdot F \cdot (\Delta b_H - \Delta b_{k9}) \cdot t}{3 \ln(\Delta b_H / \Delta b_{k9})} = \frac{453,6 \cdot 1 \cdot (370,8 - 271) \cdot 1}{3 \ln(370,8/271)} = 3274,5 \text{ г}.$$

По рассчитанным данным построен график зависимости массы растворенного вещества от конечной концентрации рассола (Рисунок 3.2).

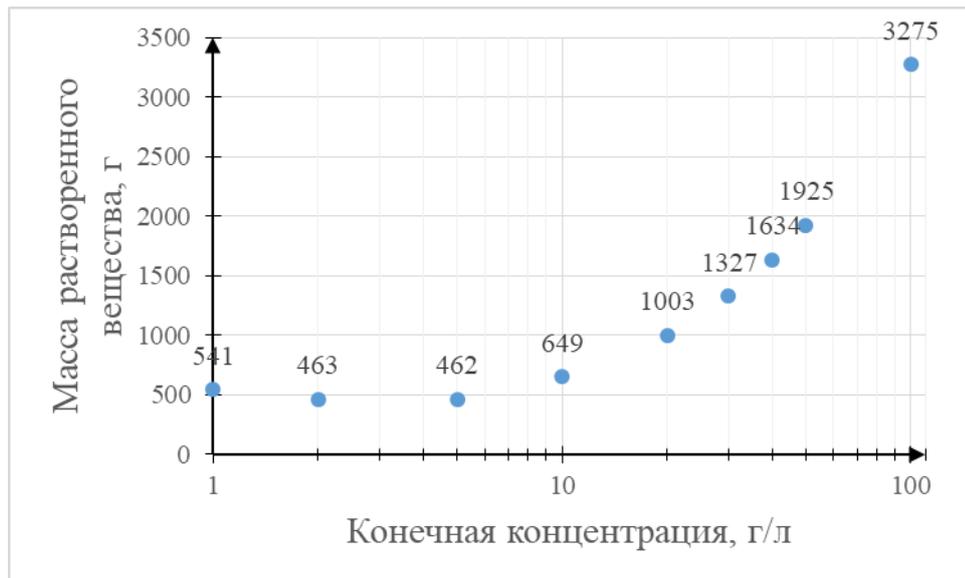
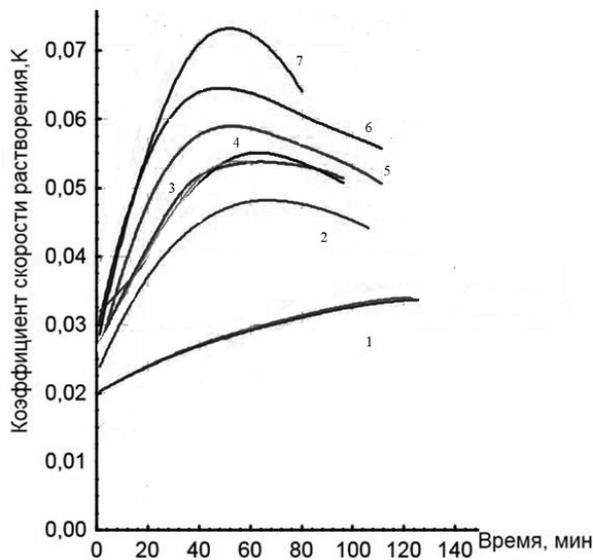


Рисунок 3.2 – Зависимость массы растворенного вещества от конечной концентрации рассола

По графику видно, что при выводе рассола с малыми концентрациями масса выводимой соли не велика. С увеличением конечной концентрации (начиная с 30 г/л) возрастает и масса растворенного вещества. Зона эффективной работы установки электродиализа находится в пределах от 2 г/л до 60 г/л. Следовательно, наиболее оптимальные концентрации рассола, который следует выводить на установку электродиализа располагаются в промежутке (30-60) г/л.

Коэффициент скорости растворения зависит от разности концентраций (рассола и растворяющего агента), а также от времени контакта с породой. Зависимость, показывающая изменение скорости растворения соли в зависимости от концентрации выводимого рассола с течением времени представлена на Рисунке 3.3.



- 1 – вывод рассола с концентрацией 150 г/л
- 2 – вывод рассола с концентрацией 100 г/л
- 3 – вывод рассола с концентрацией 80 г/л
- 4 – вывод рассола с концентрацией 70 г/л
- 5 – вывод рассола с концентрацией 50 г/л
- 6 – вывод рассола с концентрацией 20 г/л
- 7 – вывод рассола с концентрацией 10 г/л

Рисунок 3.3 – Зависимость коэффициента скорости растворения от концентрации рассола с течением времени

С увеличением концентрации рассола скорость растворения снижается. При растворении чистой водой без примесей с концентрацией до 1 г/л (плотность 1,00 г/см³) скорость растворения в 4 раза выше, чем при растворении в рассоле концентрацией 200 г/л (плотность 1,15 г/см³) за 20 минут. Если же увеличить время контакта до 60 минут скорости будут отличаться уже в 5 раз. По графику (Рисунок 3.3) можно сделать вывод, что пик растворения приходится на интервал времени от 40 до 90 минут [163].

Оптимальное время растворения составляет (40-90) минут, так как именно в этом диапазоне времени виден пик растворения NaCl.

Произведен расчет времени размыва для 5 различных объемов выработки $V_1 = 50000 \text{ м}^3$, $V_2 = 100000 \text{ м}^3$, $V_3 = 150000 \text{ м}^3$, $V_4 = 200000 \text{ м}^3$, $V_5 = 250000 \text{ м}^3$ в зависимости от концентрации выводимого рассола из процесса растворения (Рисунок 3.4) по формуле

$$t = \ln \frac{C_H - C_1}{C_H - C_0} \cdot \frac{V}{K \cdot S}, \quad (3.6)$$

где t – время растворения, мин;

V – объем размыва, м³;

C_H – концентрация насыщения раствора, для NaCl $C_H = 371$ г/л при температуре 60 °С;

K – коэффициент скорости растворения;

S – площадь поверхности контакта воды и соли, m^2 ;

C_0 – концентрация воды, подаваемой в процесс растворения, г/л;

C_1 – концентрация рассола, выводимого из процесса растворения, г/л.

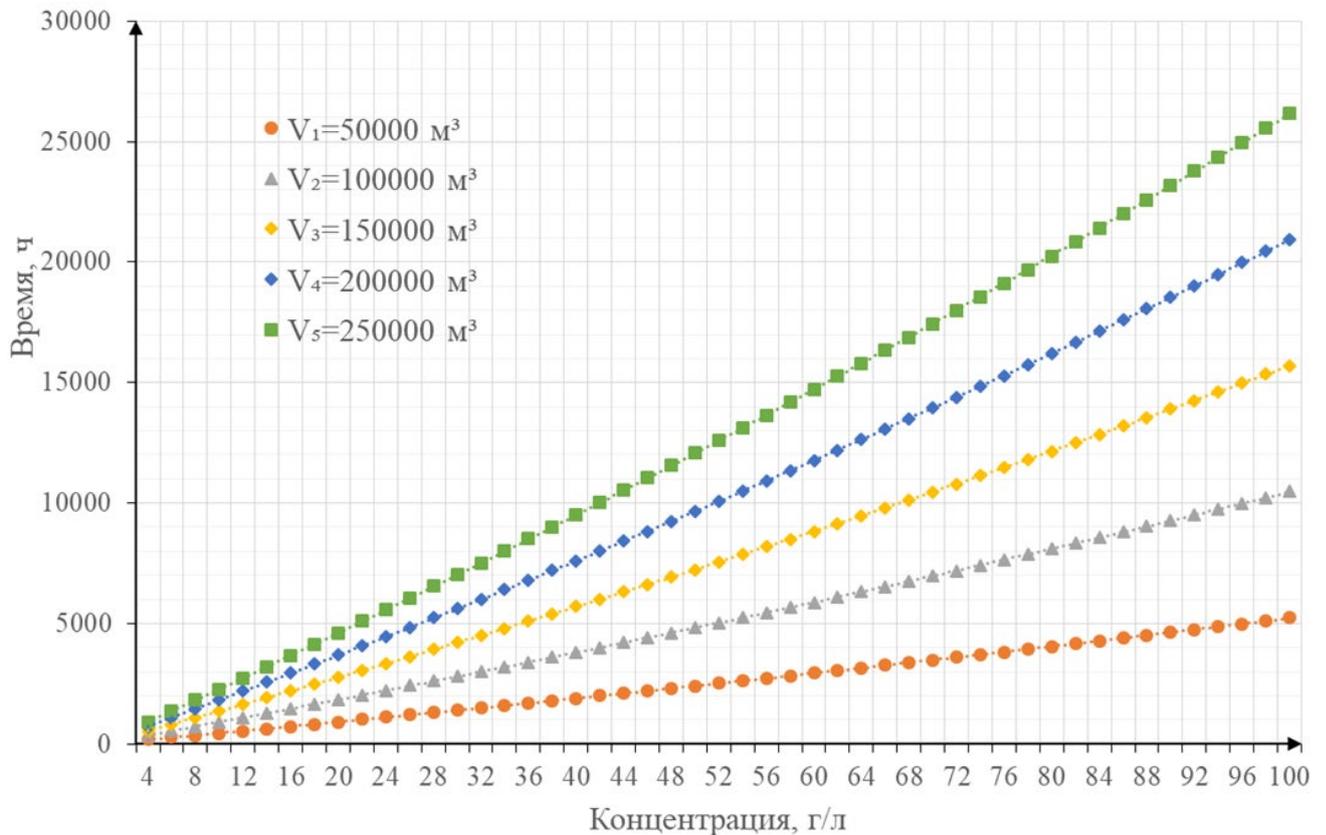


Рисунок 3.4 – Зависимость времени размыва пласта каменной соли от концентрации выводимого рассола для пяти различных объемов выработки

По результатам проведенных исследований выведена математическая зависимость, позволяющая определить время растворения пласта каменной соли с учетом концентрации рассола, выводимого из процесса растворения и объема, размываемого пласта:

Проведенные исследования дали понимание оптимального времени растворения. Разность концентраций позволяет рассчитать, какая будет концентрация

рассола и проверить возможность обессоливания полученных концентраций в диапазоне оптимального времени.

Для растворения необходима вода с низкой концентрацией (это обеспечивает высокую скорость растворения за счет разности концентраций); для увеличения массы растворения необходимо время контакта (время, когда в ходе контакта сохраняется разность концентраций, обеспечивающих высокую скорость растворения); для обессоливания есть границы по концентрации и границы по глубине обессоливания в зависимости от времени обессоливания и исходной концентрации.

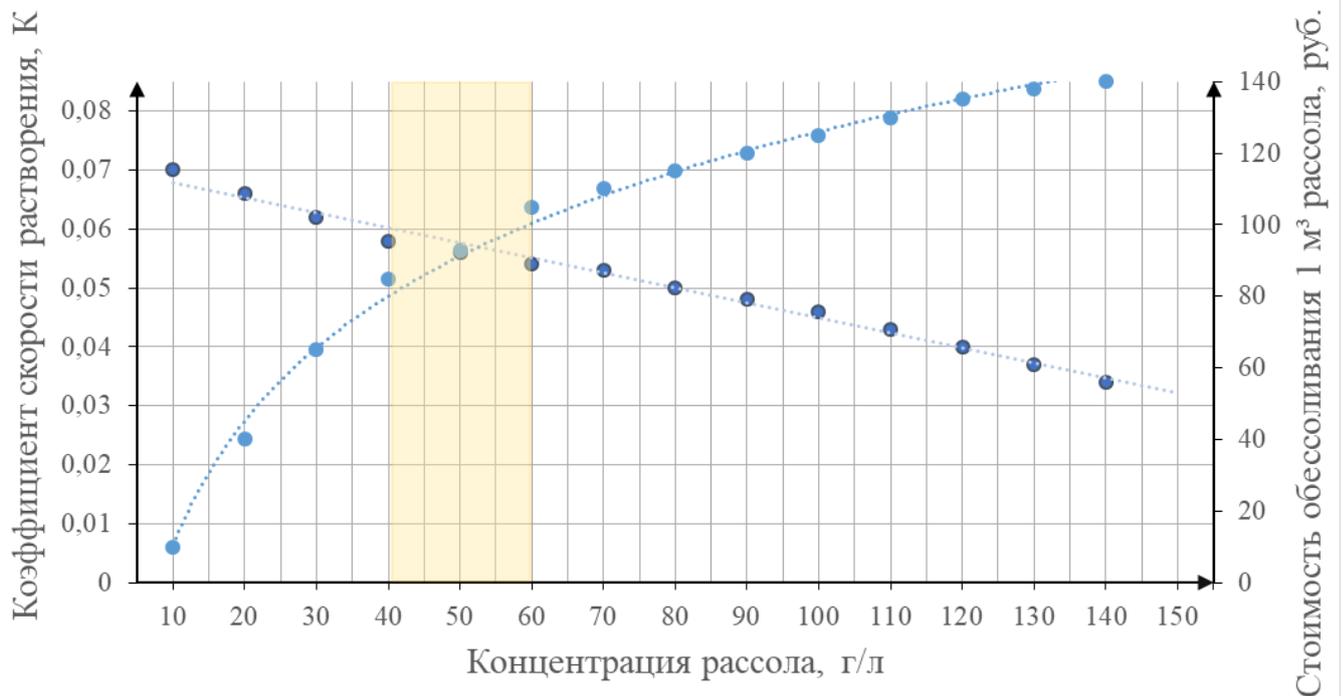


Рисунок 3.5 – Нахождение оптимальных концентраций

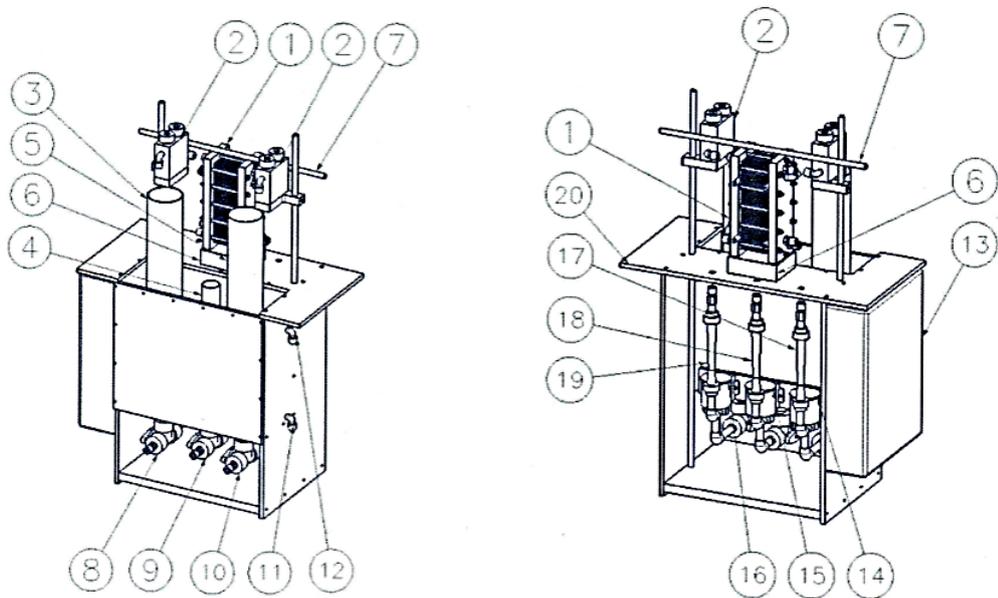
По результатам, отображенным на Рисунке 3.5, при пересечении зависимости коэффициента скорости растворения от концентраций рассола, выводимого из процесса растворения, от концентрации рассола и стоимости обессоливания 1 м³ рассола была найдена точка пересечения, которая соответствует концентрации 50 г/л.

Это соответствует наиболее эффективному диапазону концентрирования от 40 до 60 г/л, при котором сохраняется высокая скорость растворения и невысокая стоимость обессоливания.

3.2 Сопоставление процессов обессоливания и растворения в оптимальном диапазоне времени

3.2.1 Методика проведения эксперимента на обессоливающей установке

Для установления времени опреснения рассола в рассчитанном диапазоне концентраций были проведены испытания на пилотной электродиализной установке, изображенной на Рисунке 3.6.



1 – комплект мембран; 2 – камера для измерения рН и проводимости; 3 – емкость для дилуата; 4 – емкость для электродного раствора; 5 – емкость для концентрата; 6 – подставка; 7 – перекладина с направляющими стержнями; 8,9,10 – трехходовые вентили; 11,12 – проток; 13 – источник тока; 14,15,16 – насосы; 17,18,19 – ротаметры; 20 – кожух;

Рисунок 3.6 – Конструкция пилотной установки электродиализа



Рисунок 3.7 – Лабораторная установка электродиализа

Основные конструктивные элементы установки (Рисунок 3.7):

- резервные емкости дилуата, концентрата, электродного раствора;
- насосы;
- ротаметры;
- соединения трубопроводов (шланги);
- камеры для рН и зонда проводимости (WTW pH SenTix 41 и TetraCon325);
- источник постоянного тока (3 А, 30 В).

Для каждой жидкости предусмотрен индивидуальный цилиндр, насос и система трубопроводов. Гидравлическая часть состоит из трех циркуляционных насосов (для дилуата (обессоленной воды), концентрата и электродного раствора), трехходовые клапаны, ротаметры, ячейки для измерения рН и измерения проводимости. В состав системы также входят источник питания постоянного тока и токораспределитель с системой измерения (преобразователем). Ключевым элементом является электродиализатор EDR-Z.

Трехходовые вентили служат для слива растворов из емкости, а также настройкой этих вентилей можно подключить внешнюю емкость. Насосы обеспечивают циркуляцию растворов, при помощи потенциометров можно регулировать мощность насосов, а за протоком растворов следят ротаметры. Раствор после прохода через модуль электродиализа, камеру для рН и зонды проводимости возвращается назад в емкость. При подключении приводов от источника постоянного тока к электродам модуля обеспечивается его электрическое питание. После включения источника в положение «позитив» при помощи потенциометра устанавливается требуемое напряжение, которое изображается на дисплее напряжения. На дисплее тока изображается актуальный ток, проходящий через модуль.

Сеть напряжения, используемая для питания TN-S 230 В переменного тока, 50 Гц, IP+N+PE. Питание контуров управления установки 24 В постоянного тока.

$$S = 0,725 \text{ кВА,}$$

$$I_n = 3,15 \text{ А.}$$

Порядок действий

После подключения к электрической сети установку включают главным выключателем. Насосы включают отдельно главным выключателем для насосов. Возможно индивидуально включить/выключить насосы отдельных гидравлических контуров О, С и Е, а при помощи потенциометров отрегулировать расход. После регулировки требуемых расходов включают источник постоянного тока в положение «позитив» и с помощью автоматического регулятора настраивают требуемое напряжение. Если к установке присоединить электроды сравнения, автоматический регулятор регулирует общее напряжение, приложенное к модулю, в зависимости от величин в задании регулятора. С помощью потенциометра можно настроить максимальный ток, который может проходить через модуль. При перемещении переключателя в положение «позитив» последует опреснение раствора в емкости, обозначенной О. При переключении источника в положение «негатив» будет опреснена емкость, обозначенная С. Напряжение и ток, при этом будут отображены на соответствующих дисплеях. При наличии внешнего амперметра, имеющего

функцию сохранения данных, его можно подключить в систему установки и сохранить измеренные данные. Если же внешний амперметр не подключен, необходимо к токовым разъемам подсоединить отдельный провод, и таким образом замкнуть электрическую цепь.

Подготовка

1. Укомплектуйте установку, модуль и соединения трубопроводов, включая электрическое подключение модуля к источнику постоянного тока.
2. В дилуатную емкость залейте макс. 2 л обрабатываемого раствора.
3. В концентратную емкость залейте макс. 2 л обрабатываемого раствора.
4. В электродную емкость залейте макс. 0,25 л раствора (например, соляной раствор Na_2SO_4).
5. Зонды для измерения pH и проводимости поместите в камеры, предназначенные для этого или вложите в емкости отдельных растворов.

Запуск.

1. Подключите устройство к электрической сети.
2. Включите насосы, при помощи потенциометров установите требуемый расход.
3. Замкните электрическую цепь подключением к разъему рядом с дисплеем тока или с помощью амперметра с функцией автоматической записи данных, или самостоятельным проводом.
4. Нажмите кнопку включения источника постоянного тока, путем перевода тумблера на отметку «позитив», при помощи автоматического регулятора установите требуемое напряжение. Преимуществом данной установки является возможность включения еще и в положение «негатив»; в этом случае наступит реверсирование полярностей электродов – электрод, обозначенный как катод (-) становится анодом (+) и наоборот, ёмкость, обозначенная как концентрат (C), станет емкостью для дилуата (D).

3.2.2 Планирование эксперимента

Перед проведением эксперимента проводится его планирование.

Объектом исследования серии проведенных экспериментов являлись модельные растворы хлорида натрия (NaCl) различной концентрации [2].

При проведении экспериментальных исследований планируется выполнить следующие задачи – измерение времени опреснения растворов различной концентрации; измерение силы тока в процессе обессоливания.

Для определения числа необходимых опытов выделены влияющие факторы: концентрация рассола, выводимого из процесса растворения, сила тока, время опреснения.

Предполагаемая зависимость описывается полиномом второго порядка:

$$y = x/(b_0 + b_1x + b_2x^2),$$

где b_0, b_1, b_2 – коэффициенты;

x – значение фактора;

y – значение времени обессоливания.

Для получения квадратичной зависимости фактор должен изменяться более чем на трех уровнях. Выбираем девять уровней – девять значений концентраций выводимого на обессоливающую установку рассола. Для получения достоверного результата на каждом уровне будем проводить по три измерения.

Общее количество опытов будет определяться по следующей формуле:

$$N = n \cdot m = 9 \cdot 3 = 27,$$

где n – число уровней;

m – число дублирующих опытов.

Построим матрицу планирования для одного объема размыва (Таблица 3.1)

Общее количество опытов для двух разных по чистоте солей NaCl и 5 разных объемов рассола, выводимого из процесса растворения пласта на обессоливающую установку составит

$$N_{\text{общ}} = \sum N = 270$$

Таблица 3.1 – Матрица планирования

Значение фактора (уровни)	Число дублирующих опытов			Среднее значение по уровням
	1	2	3	
1	Y ₁₁	Y ₁₂	Y ₁₃	\bar{Y}_1
2	Y ₂₁	Y ₂₂	Y ₂₃	\bar{Y}_2
3	Y ₃₁	Y ₃₂	Y ₃₃	\bar{Y}_3
4	Y ₄₁	Y ₄₂	Y ₄₃	\bar{Y}_4
5	Y ₅₁	Y ₅₂	Y ₅₃	\bar{Y}_5
6	Y ₆₁	Y ₆₂	Y ₆₃	\bar{Y}_6
7	Y ₇₁	Y ₇₂	Y ₇₃	\bar{Y}_7
8	Y ₈₁	Y ₈₂	Y ₈₃	\bar{Y}_8
9	Y ₉₁	Y ₉₂	Y ₉₃	\bar{Y}_9

3.2.3 Эксперименты по опреснению модельных растворов хлорида натрия различной концентрации

Для проведения опытов были приготовлены 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 и 5 %-ные растворы хлорида натрия (NaCl). Эксперимент проводился трижды для каждого модельного раствора.

С помощью этих растворов был смоделирован процесс получения пресной воды для повторного направления на размытие пласта и концентрата для подачи на выпарную установку.

Растворы были пропущены через пилотную установку электродиализа.

Проводились начальные, промежуточные и конечные измерения pH, проводимости, солесодержания, также были записаны показания амперметра и вольтметра, встроенных в установку.

Показания по обессоливанию 1 %-го раствора сведены в Таблицу 3.2, а по обессоливанию 5 %-го раствора NaCl в Таблицу 3.3 [96].

Обработка результатов проведенных экспериментов представлена на Рисунке 3.8 для химически чистой соли хлорида натрия, на Рисунке 3.9 для технической соли хлорида натрия, сравнение времени их опреснения на Рисунке 3.10 и зависимость времени обессоливания от силы тока электродиализной установки на Рисунке 3.11.

Таблица 3.2 – Показатели при обессоливании 1 %-ного раствора NaCl

	Проводимость/ Солесодержание	pH	Сила тока I, А	Напряжение U, В
Исходный раствор (1000 мл)	17,9 мСм/см 10 г/л	7,3	2,1	19,7
Дилуат спустя 10 мин (310 мл)	2,77 мСм/см 1,78 г/л	6,1	1	18,2
Концентрат спустя 10 мин (390 мл)	37,6 мСм/см 24 г/л	7,6		
Дилуат спустя 15 мин (400 мл)	209 мкСм/см 146,3 мг/л	5,8	-	-
Концентрат спустя 15 мин (430 мл)	38,9 мСм/см 27,2 г/л	7,6		

Таблица 3.3 – Показатели при обессоливании 5 %-ного раствора NaCl

	Проводимость/ Солесодержание	pH	I, А	U, В
Исходный раствор (1000 мл)	73,5 мСм/см 50 г/л	7,6	2,3	19,7
Дилуат спустя 25 мин (300 мл)	24 мСм/см 16,8 г/л	7,2	1,8	18,4
Концентрат спустя 25 мин (450 мл)	102 мСм/см 71,4 г/л	7,6		
Дилуат спустя 42 мин (370 мл)	220 мкСм/см 154 мг/л	5,8	-	-
Концентрат спустя 42 мин (410 мл)	111,3 мСм/см 77,91 г/л	7,6		

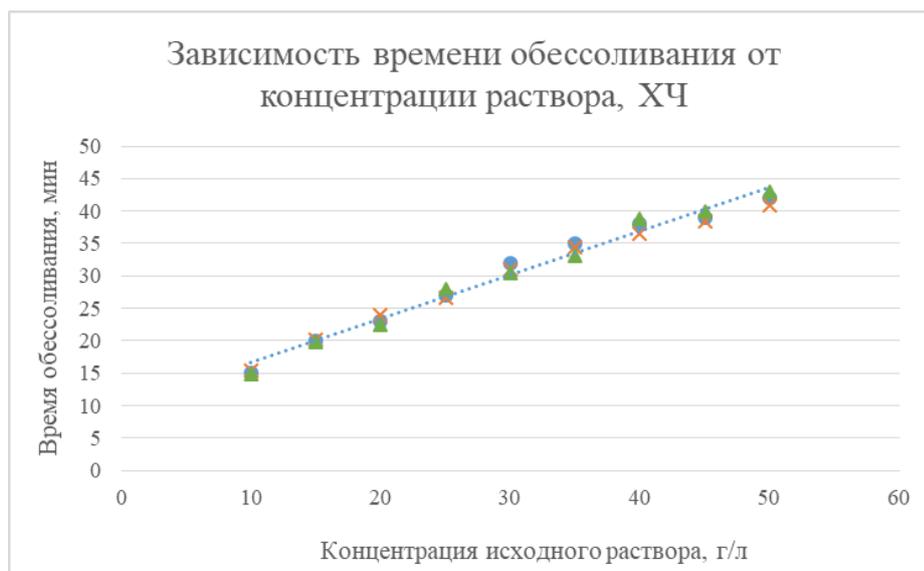


Рисунок 3.8 – Зависимость времени опреснения рассола от концентрации для химически чистой соли NaCl

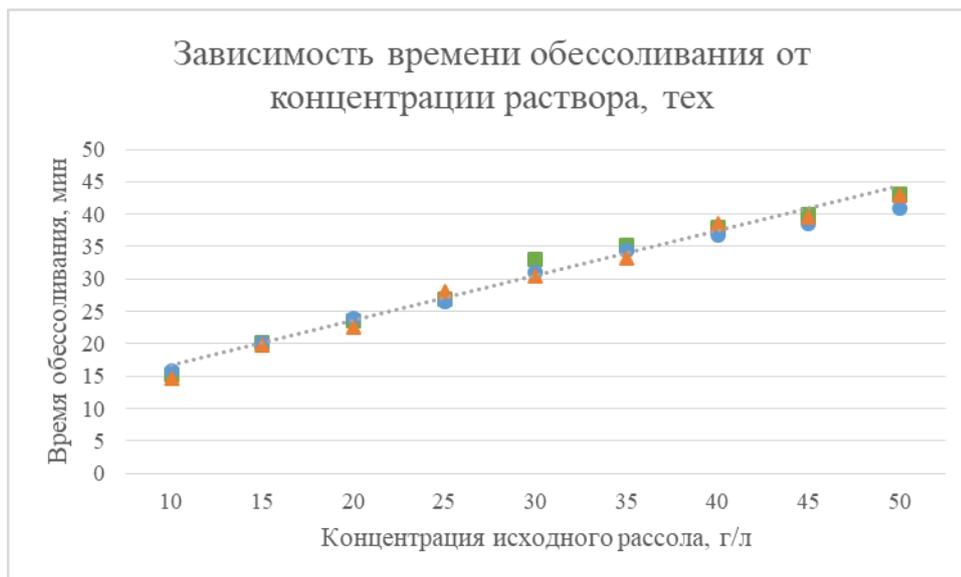


Рисунок 3.9 – Зависимость времени опреснения рассола от концентрации для технической соли NaCl



Рисунок 3.10 – Сравнение времени обессоливания химически чистой и технической солей NaCl

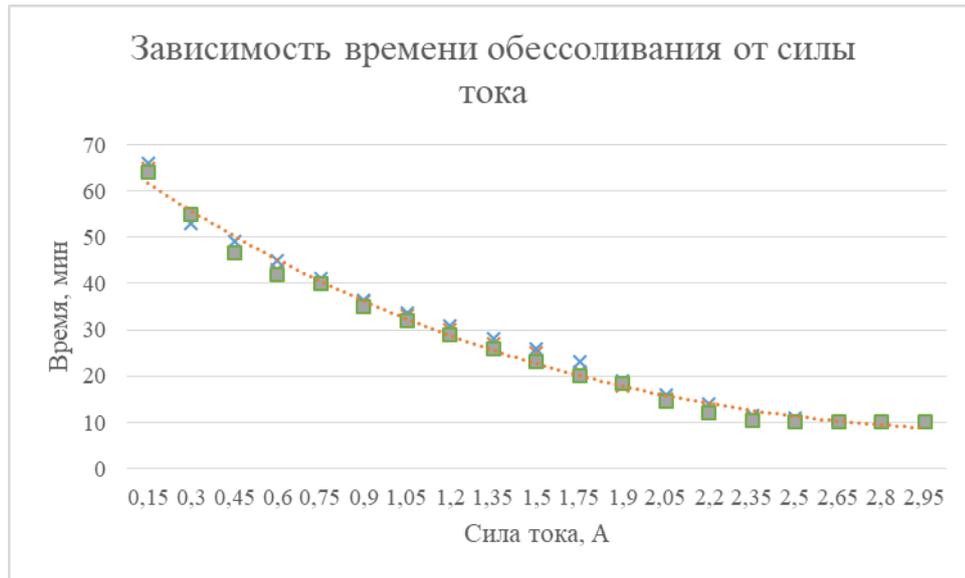


Рисунок 3.11 – Зависимость времени опреснения от силы тока электродиализной установки

С увеличением силы тока растет и скорость опреснения, но при достижении предельного значения для данной концентрации рассола скорость больше не повышается.

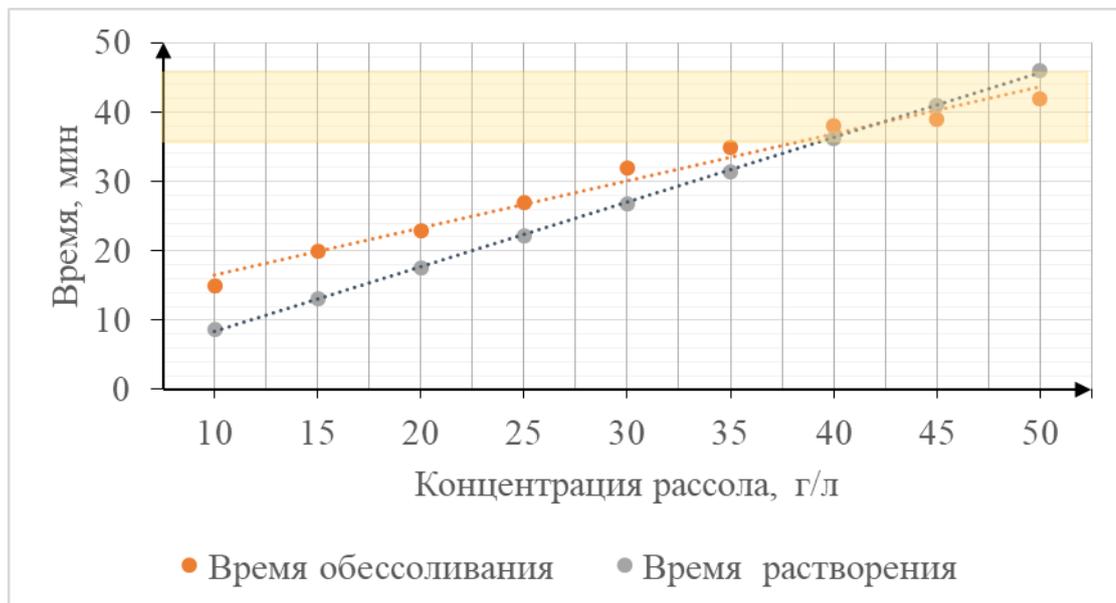


Рисунок 3.12 – Зависимость времени опреснения от силы тока электродиализной установки

По результатам проведенных исследований был найден диапазон времени для оптимальных концентраций рассола (40-50) г/л (35-48) минут (Рисунок 3.12). Пересечение зависимостей времени двух основных процессов: обессоливания и растворения от концентраций рассола в оптимальном диапазоне доказало, что возможно создание замкнутого непрерывного цикла водооборота при размыве пласта каменной соли для строительства подземного газохранилища. Пересечение двух зон оптимальности позволит осуществлять строительство ПХГ в соляных пластах при наиболее эффективных параметрах.

Выводы по главе 3

При высоких концентрациях водной фазы при разработке ПХГ скорость растворения падает (при концентрации рассола 50 г/л коэффициент скорости растворения 0,056, а при концентрации 250 г/л коэффициент скорости растворения 0,0001). Поэтому растворение с откачкой рассолов низкой концентрации и последующим их доконцентрированием с помощью мембранных процессов позволяет оптимизировать скорость растворения и утилизацию рассолов на выпарных аппаратах. Стоимость концентрирования с использованием ЭДР находится в пределах от 32 рублей за 1 м³ до 75 рублей за 1 м³. Концентрирование на ЭДР позволяет увеличить концентрацию с 50 г/л до 300 г/л и соответственно сократить объем рассола в 6 раз. Это позволяет проводить растворение пластов с большими расходами пресной воды, с высокой скоростью растворения, с организацией оборотного цикла, незначительными объемами высококонцентрированных рассолов.

Найден диапазон наиболее оптимальных концентраций рассола, который позволяет обеспечить наиболее эффективную скорость размыва пласта каменной соли для разработки ПХГ. Это позволяет проводить растворение пластов с большими циркуляционными расходами воды и незначительными объемами высококонцентрированных рассолов, подлежащих утилизации.

Выведена математическая зависимость, позволяющая определить наименьшее время растворения с учетом оптимальной степени концентрирования.

ГЛАВА 4 ПОДГОТОВКА ВЫСОКОЦВЕТНЫХ ВОД ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ОБЪЕКТАХ ТРАНСПОРТА И ХРАНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Согласно СП 123.13330.2012 при разработке ПХГ в отложениях солей необходимо предусмотреть на стадии строительства водорассольный комплекс. Образующийся в процессе размыва пласта строительный рассол необходимо использовать путем его передачи рассолопотребляющим предприятиям или получения соли естественной или искусственной выпаркой рассола. При разработке технологических решений по строительству подземного резервуара следует учитывать требования к передаваемому рассолу, предъявляемые рассолопотребляющим предприятием или ограничениями выпарных установок [156].

По РД 34.40.102 при проектировании схем с выпарными установками необходимо учитывать следующие показатели вод: минерализация, количество взвешенных веществ, жесткость общая, щелочность, ионный состав, рН, содержание органических веществ [140].

Реки Восточной Сибири и Дальнего Востока, которые являются потенциальными источниками воды для подпитки процесса размыва пласта каменной соли для создания подземных хранилищ углеводородов, а также рассматриваются как источники технической воды для других нефтегазовых объектов, низкоминерализованы, с низкой жесткостью и щелочностью, но имеют высокое содержание органических веществ (высокую цветность).

Низкая температура, которая наблюдается в течение большей части года в данных регионах усложняет очистку воды, в том числе реагентную.

Низкое качество подпиточной воды, используемой в процессе разработки ПХГ в пластах каменной могут привести к проблемам солеотложения, коррозии и биообрастания (Рисунок 4.1).



а) солеотложения



б) коррозия



в) биообрастание

Рисунок 4.1 – Основные проблемы использования некачественной технической воды

По классической схеме осветления воды (Рисунок 4.2), воду необходимо подогреть до (25-35) °С (по водоподготовке для ТЭЦ) [118].

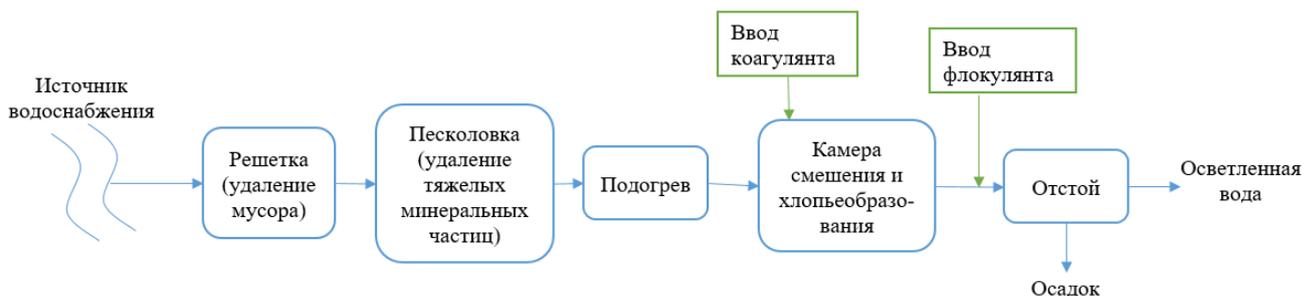


Рисунок 4.2 – Обобщенная схема осветления вод

Одной из проблем водоснабжения является очистка высокоцветных маломутных речных вод. Мутность воды определяется содержанием в ней частиц минерального происхождения (ил, песок, глина и т.д.). Цветность – это степень окраски природных вод, выражаемая в градусах платиново-кобальтовой шкалы, обусловленная содержанием гуминовых и фульвовых кислот. Гуминовые и фульвовые соединения не выпадают в осадок даже при длительном отстаивании.

Указанные соединения составляют основу органической части загрязнений поверхностных вод Сибири и Дальнего Востока. Количество этих веществ зависит от многих факторов. К основным относятся:

- геологические условия;
- характеристики механического состава почвенных пород;

- аквифер;
- наличие торфяников;
- стоячих вод в бассейне реки.

К стандартным способам снижения цветности относятся:

- окисление (хлором или химическими элементами, подходящими для этих целей);
- использование веществ, вызывающих флокуляцию с последующей механической фильтрацией;
- адсорбция активными углями;
- фильтрация.

Помимо этого, вечная мерзлота при таянии дает мелкодисперсную взвесь, которая при взаимодействии с водой переходит в гуминовые и фульвовые кислоты, которыми обуславливается цветность.

Для увеличения эффективности снижения цветности воду обрабатывают химическими реагентами – коагулянтами (чаще всего солями трехвалентных металлов) и флокулянтами.

Виды и состав коагулянтов на основе солей алюминия приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Алюминий содержащие коагулянты [33]

Коагулянт	Формула	Содержание, вес. %	
		Al ₂ O ₃	Нерастворимых примесей
Сульфат алюминия -неочищенный	Al ₂ (SO) ₄ ·18H ₂ O	>9	<23
-очищенный		>15	<0,5
Алюминат натрия	NaAlO ₂	45-55	6-8
Оксихлорид алюминия	Al ₂ (OH) _n Cl _(6-n)	40-44	-
Окисульфат алюминия	Al ₂ (OH) _n SO _{4(3-n)}	17-18	<1

Наряду с сернокислым алюминием, самым распространенным коагулянтом является алюминат натрия. Применение этого реагента не повлечет за собой повышение концентрации сульфатов или хлоридов в обрабатываемой воде, что особенно важно для обрабатываемых вод с низкой щелочностью [138].

Полиоксихлорид алюминия (продукт гидролиза хлорида алюминия) является одним из самых эффективных коагулянтов алюмосодержащей группы. $Al_2(OH)_nCl_{(6-n)}$ показывает хорошие результаты в широком диапазоне значений pH и минимально увеличивает количество анионов сильных кислот, что является большим преимуществом.

Другой тип реагента из алюмосодержащей группы – оксалат алюминия, который образуется в результате реакции гидроксида алюминия и серной кислоты. Он работает при меньших дозировках, чем другие реагенты, показывает хорошие результаты при низких температурах. Растворы оксалата алюминия менее агрессивны, чем растворы других коагулянтов.

$Al_2(OH)_nCl_{(6-n)}$ выпускают в твердом виде и в виде раствора. Раствор оксалата алюминия содержит (8-11) % Al_2O_3 .

В Таблице 4.2 показаны различные типы и составы коагулянтов на основе солей железа.

Таблица 4.2– Железосодержащие коагулянты [33]

Название	Химическая формула	Содержание, вес. %	
		Fe_2O_3	Нерастворимых примесей
Хлорид железа III шести водный (хлорное железо)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	> 95	-
Сульфат железа II семи водный (железный купорос)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	> 47	<1
Сульфат железа III двух водный (сернокислая окись железа)	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	68-76	< 40

Сульфат железа (семи водный) – коагулянт, используемый при очистке поверхностных вод в процессе декарбонизации (светло-зеленые кристаллы). Чтобы коагулянт возможно было использовать как самостоятельный реагент, его раствор необходимо хлорировать для увеличения скорости окисления двухвалентного железа, при котором произойдет его переход в трехвалентную форму [138].

Соли железа (сульфаты и хлориды) не пригодны для замораживания, так как легко гидролизуются при взаимодействии с водным раствором бикарбоната.

Температурный режим работы данных реагентов находится в интервале (20-35) °С. При данном диапазоне температур происходит полный гидролиз.

Железный купорос – это коагулянт, который часто встречается на этапе очистки поверхностных вод во время декарбонизации и имеет светло-зеленые кристаллы. Для самостоятельного использования коагулянта необходимо хлорировать раствор реагента для ускорения окисления железа(II) в железо(III).

Соли железа (сульфат железа и хлорид железа) без ограничений пригодны для коагуляции, поскольку они легко гидролизуются при взаимодействии с бикарбонатами воды.

Для полного и быстрого гидролиза используемого коагулянта температура коагулированной воды должна находиться в пределах (20-35) °С. Поскольку с ростом температуры условия отделения захваченных твердых слоев улучшаются, максимально допустимая температура удерживается в пределах, установленных по техническим и экономическим соображениям. Температура нагрева должна автоматически поддерживаться в пределах плюс-минус 1 °С.

Поскольку многие реагенты плохо работают в холодной воде, была поставлена цель экспериментальным путем осуществить подбор коагулянтов и флокулянтов для обработки вод Восточной Сибири и Дальнего Востока, которые могут работать в условиях низких температур обрабатываемой воды, т.к. среднегодовая температура не превышает (5-7) °С.

4.1. Методология экспериментов по подбору коагулянтов и флокулянтов для осветления вод

Различные реагенты работают при различных условиях (температура, концентрация раствора, pH). Для ускорения и увеличения эффективности процесса осветления используют коагулянты и флокулянты.

Коагулянтами называются реагенты, которые при попадании в жидкую среду активируют процесс слипания загрязняющих веществ с последующим образованием осадка. Наиболее распространенные – соли трехвалентного железа и алюминия.

Флокулянты представляют собой высокомолекулярные синтетические полимерные соединения, в которых используются электролитические реакции, способствующие осаждению мелких частиц загрязняющих веществ в хлопьевидные рыхлые осадки.

Эти материалы имеют прочную связь с твердыми поверхностями. Благодаря своей химической структуре они способствуют впитыванию нежелательных примесей, что приводит к помутнению жидкости.

Одной из основных характеристик флокулянтов является их электрический заряд. В соответствии с этим полимерные соединения делятся на катионные, анионные и неионные.

Катионные агенты включают агенты, используемые для удаления положительно заряженных органических суспензий. Рекомендуется для фильтрации жидкости промышленного назначения.

Анионные используются для удаления фосфора и других неорганических соединений для ускорения процесса седиментации.

К неионогенным реагентам относятся реагенты с нейтральным зарядом, действие которых основано на образовании водородных связей. Водород реагирует с кислородом, азотом и другими органическими соединениями, образуя прочные связи. Они менее активны и поэтому используются для очистки слегка загрязненных материалов.

Чем ниже температура очищаемой воды, тем выше концентрация коагулянтов и ПАВ. Это связано с тем, что взвешенные частицы могут самоагрегироваться при повышении температуры. Следует помнить, что летом при повышении температуры очищаемой воды теоретически можно уменьшить дозу реагентов. Это поможет снизить затраты на очистку воды.

В связи с этим подбор реагентов для северных рек со среднегодовой температурой ниже 5 °С является очень важной и сложной задачей.

Совместное применение коагулянтов и флокулянтов позволяет регулировать дозировку реагентов, ускоряя выпадение осадка в более широком температурном диапазоне с образованием более крупных частиц осадка [61].

Степень водоочистки, которая следует за коагуляцией и флокуляцией, определяет молекулярную массу флокулянта. Если в качестве последующей ступени применяется флотация или фильтрация используют флокулянты с меньшей молекулярной массой. При гравитационном разделении используются высокомолекулярные флокулирующие реагенты, так как с их помощью образуются более крупные и плотные хлопьевидные осадки.

Чем больше заряд флокулянта, тем больше число ионных групп в макромолекуле на единицу длины поперечного сечения макромолекулы. Логично предположить, что необходимо использовать вещества с зарядом выше, которые повышают очищающий эффект даже при низкой молекулярной массе и помогают снизить необходимую дозу. Однако это не всегда так, поскольку высокий заряд молекулы флокулянта не всегда позволяет ей более эффективно взаимодействовать с взвешенными в воде частицами.

Выбор коагулянтов и флокулянтов и их комбинаций начинается с лабораторного моделирования реальных условий их применения с последующей экспериментальной коагуляцией выбранных проб воды. Оно должно осуществляться в одинаковых производственных условиях. Метод коагуляционного исследования в лаборатории заключается в обработке проб воды в цилиндрах или стаканах химическими реагентами в одинаковых условиях, соответствующих стандартным условиям смешивания.

При выборе реагентов для действующих водоочистных сооружений режим смешивания должен имитировать существующий режим физико-химической очистки. Перемешивание обычно проводят попеременно на высокой скорости, что улучшает диспергирование реагента по объему пробы, и на низкой скорости, что

создает условия для образования плотной ваты с хорошей склонностью к оседанию. Смешивание можно производить магнитной мешалкой или стеклянной палочкой. Стандартная скорость смешивания составляет 180 об./мин в течение одной минуты и 50 об./мин в течение следующих десяти минут, при этом должны образовываться крупные хлопьевидные агрегаты. Однако при моделировании всегда необходимо учитывать реальные условия производства.

Основными критериями оценки эффекта реагентов являются визуальные. Мутность веществ преимущественно в виде взвеси и коллоидов, а также окраска преимущественно растворенных веществ, придающих цвет воде. Эти наблюдения также используются для определения оптимальной дозы выбранного реагента. Эффективность того или иного реагента определяется минимальным временем осаждения или плавления образующихся хлопьев осадка, а также качеством очистки воды. После периода седиментации оценивают оптический эффект воздействия тестируемого реагента на образовавшийся осадок, который обычно длится около получаса.

Необходимо учитывать:

- мутность;
- цветность;
- концентрацию нефтепродуктов или взвешенных веществ;
- концентрацию других загрязняющих веществ;
- размер и качество образовавшихся отложений (плотные отложения лучше).

Коагулянты используют в виде водных растворов в диапазоне концентраций (5-10) %. Оптимальная дозировка коагулянта обычно около 30 мг/л по оксиду алюминия, или оксиду железа. Для сульфата алюминия в порошкообразной форме и 40 % раствора хлорида трехвалентного железа эта доза может составлять от 40 до 300 мг/л, в зависимости от степени загрязнения сточной воды [114].

Флокулянты применяют в виде водного раствора (0,10-0,05) %.

Для низкомолекулярных флокулянтов доза реагента составляет примерно (1,5-2,0) мг/л, для высокомолекулярных – примерно 1 мг/л. Чем более загрязнена вода, тем выше доза флокулянта.

При расчете дозировки раствора учитывают: дозировку коммерческого коагулянта, добавляемого в воду. Дозировка зависит от концентрации активного вещества в камере смешения.

Оценка результатов исследований

Осадки очень малой массы указывают на недостаточное время перемешивания или рН среды, или, если эти показатели корректируются, на недостаточную дозировку реагентов или неправильный выбор шерстяного материала.

Если отложения очень липкие и плохо отводят воду, это говорит о неправильном выборе коврового материала.

Низкая скорость разделения осадка и воды указывает на неправильную дозу коллектора или коагулянта и ее следует увеличить, либо это может быть свойством самого осадка.

На втором (медленном) этапе перемешивания эффективность флокулянта необходимо оценивать по скорости образования осадочной массы. При выборе набора реагентов необходимо уделить внимание выбору состава, гарантирующего минимальную продолжительность стадий блокирования.

Скорость гравитационного отделения осадка (осадка в мерном цилиндре) оценивают путем сравнения времени удерживания воды с реагентами и без.

Работая с алюмо- или железосодержащими реагентами происходит снижение рН, поэтому при больших концентрациях реагентов иногда необходимо добавить щелочь для нейтрализации образовавшейся кислоты.

Для определения оптимального соотношения концентрации флокулянта и коагулянта необходимо провести серию экспериментов, в ходе которых следует обратить внимание на наилучший уровень очистки воды и время хлопьеобразования и осаждения. Кроме того, необходим постоянный контроль за водородным показателем: чем меньше влияет введение реагентов на его изменение, тем лучше подходит этот реагент и дозировка.

4.2 Эксперименты по подбору реагентов для реальных вод рек Сибири и Дальнего Востока в условиях низких температур

4.2.1 Планирование эксперимента

Перед проведением эксперимента было проведено его планирование [2].

Объектом исследования являются реальные речные воды реки Лена и реки Зея.

В ходе экспериментальных исследований планируется выполнить следующие задачи – определить эффективно работающий коагулянт и подобрать дозировку.

Для определения числа необходимых опытов выделены влияющие факторы: температура; концентрация; вид коагулянта.

Предполагаемая зависимость описывается полиномом второго порядка:

$$y = x / (b_0 + b_1x + b_2x^2),$$

где b_0 , b_1 , b_2 – коэффициенты;

x – значение фактора;

y – значение времени обессоливания.

Для получения квадратичной зависимости фактор должен изменяться более чем на трех уровнях. Выбираем 6 уровней – шесть различных концентраций коагулянта. Для получения достоверного результата на каждом уровне будем проводить по три измерения.

Общее количество опытов будет определяться по следующей формуле

$$N = n \cdot m = 6 \cdot 3 = 18,$$

где n – число уровней;

m – число дублирующих опытов.

Общее количество опытов 5 разных коагулянтов и 3 разных дней составит

$$N_{\text{общ}} = \sum N = 270$$

Построим матрицу планирования для одного объема размыва (Таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Матрица планирования

Значение фактора (уровни)	Число дублирующих опытов			Среднее значение по уровням
	1	2	3	
1	У ₁₁	У ₁₂	У ₁₃	\bar{Y}_1
2	У ₂₁	У ₂₂	У ₂₃	\bar{Y}_2
3	У ₃₁	У ₃₂	У ₃₃	\bar{Y}_3
4	У ₄₁	У ₄₂	У ₄₃	\bar{Y}_4
5	У ₅₁	У ₅₂	У ₅₃	\bar{Y}_5
6	У ₆₁	У ₆₂	У ₆₃	\bar{Y}_6

На примере р. Лена (Восточная Сибирь) и р. Зея (Дальний Восток) проведены эксперименты по снижению цветности (осветлению) вод. Были взяты пробы вод обеих рек на качественные показатели. Проба воды р. Лена взята в паводковый период, т.к. данный период предусматривает высокую цветность. Проба воды р. Зея имеет невысокую цветность, т.к. она была взята в период перед ледоставом, но вода имеет низкую температуру, что позволяет подобрать реагенты при температуре 2 °С.

Эксперименты проводились на пробах воды сразу после отбора.

Отбор проб осуществлялся с заходом в реку, из средних слоев толщи воды на глубине 2 м. Качество воды р. Лена и р. Зея приведено в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Качественные показатели реки Лена и реки Зея

Наименование показателя	Единицы измерения	Результаты испытаний, проба из р. Лена от 17.05.2019г.	Результаты испытаний, проба 1 из р. Лена от 15.05.2019г.	Результаты испытаний, проба 2 из р. Лена от 15.05.2019г.	Результаты испытаний, проба воды из р. Зея от 23.10.2019г.
Взвешенные вещества	мг/дм ³	менее 0,5	6,4	7,6	5,2
Гидрокарбонаты	мг/дм ³	79,3	29	31	39,7
Жесткость общая	°Ж	1,8	0,79 ммоль/л	0,84 ммоль/л	0,90
Минерализация	мг/дм ³	140,1	178	153	165
Цветность	градус	426	470	488	41,0
Щелочность	мг-экв./дм ³	1,3	2,6	2,8	0,65
pH		7,24	7,9	7,9	6,75

Продолжение Таблицы 4.4 – Качественные показатели реки Лена и реки Зeya

Нефтепродукты (суммарно)	мг/дм ³	менее 0,005	0,04	0,05	<0,05
Сульфат-ион	мг/дм ³	12,89	15	16	6,23
Хлорид-ион	мг/дм ³	7,22	1,2	1,3	2,21
Кремний	мг/дм ³	2,19	3,4	3,4	3,60
ХПК	мг/дм ³	56,15	4,6	4,7	27,0
Алюминий	мг/дм ³	0,267			0,20
Железо	мг/дм ³	0,514	0,38	0,39	0,46
Кальций	мг/дм ³	24,903	10	11	5,90
Магний	мг/дм ³	7,900	3,4	3,5	1,2

В ходе исследования по осветлению речной воды была проведена ее обработка различными реагентами. Результаты оценивались визуально. Пробы, показавшие лучший результат, направлялись на лабораторный анализ. Во время опытов поддерживался температурный режим воды, соответствующий температуре воды в реке. Для обеспечения требуемой температуры исходную воду после отбора помещали в холодильник.

В качестве коагулянтов рассматривались широко используемые, доступные, работающие на природных водах данного качества (рН, температура и т.д.). Удовлетворяющими данным требованиям являются полиоксихлорид алюминия, алюминат натрия, сульфат трехвалентного железа и полиДАДМАХ.

3.2.2 Эксперименты по осветлению воды р. Лена.

Для проверки возможности окисления органических соединений, в том числе и цветности, была проведена обработка речной воды гипохлоритом натрия. Были приготовлены две пробы с дозами по активному веществу 150 мг/л и 300 мг/л.

В первые 2-3 часа после ввода реагента визуального обесцвечивания не наблюдается. Визуальное обесцвечивание начинает проявляться через 6 часов отстоя и достигает максимального значения после 12 часов отстоя.

Ввиду высокой дозы реагента и требуемого значительного времени контакта применение гипохлорита натрия в промышленном масштабе без проведения дополнительных исследований не целесообразно [137].

Дальнейшие эксперименты проводились по подбору коагулянта. Были взяты следующие коагулянты: полиоксихлорид алюминия, сульфат трехвалентного железа и хлорид железа.

Для дальнейших экспериментов были выбраны коагулянты полиоксихлорид алюминия (Рисунок 4.3) и сульфат железа (Рисунок 4.4) в дозах 30 мг/л по активному веществу, т.к. данная дозировка и коагулянты показали наилучший результат [123].

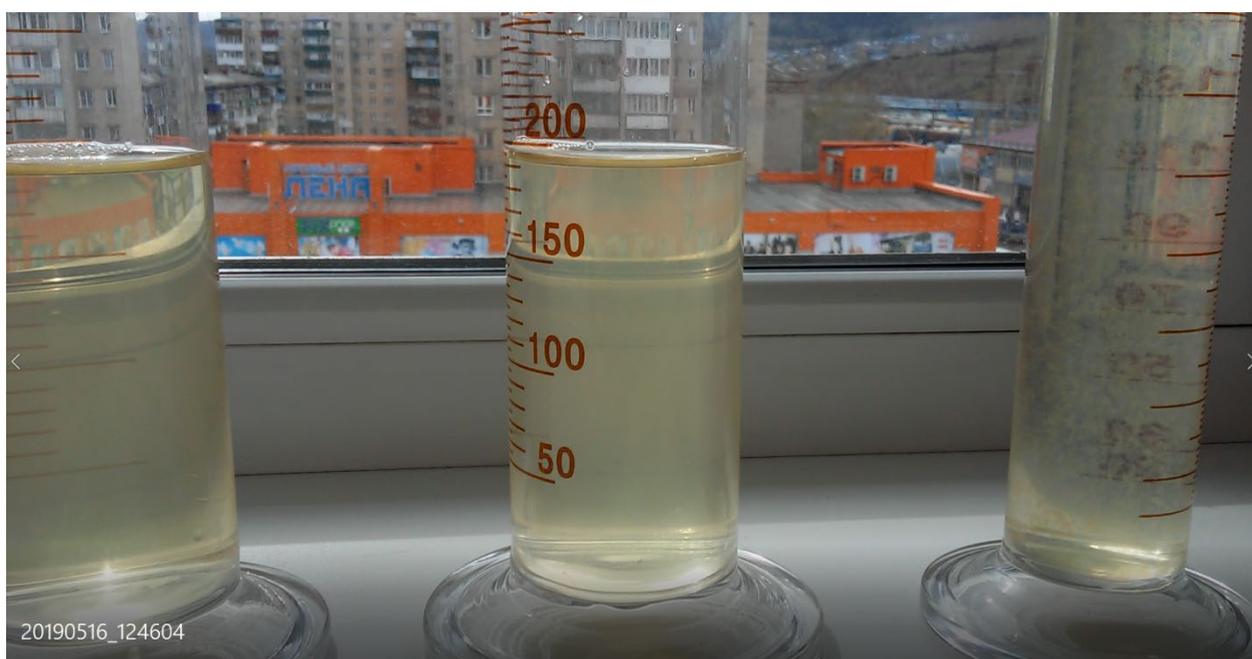


Рисунок 4.3 – Коагулирование полиоксихлоридом алюминия в дозах 10, 20, 30 мг/л по активному веществу (слева направо)



Рисунок 4.4 – Коагулирование сульфатом железа в дозах 10, 20, 30 мг/л по активному веществу (слева направо)

Эксперименты проводились трижды для каждой концентрации. Результаты обработки полученных результатов приведены на Рисунках 4.5-4.8.

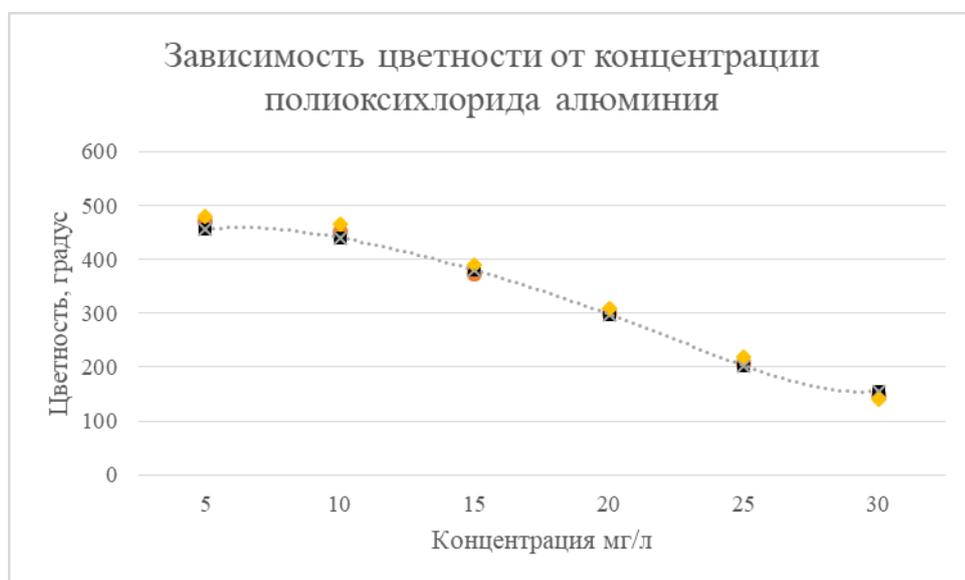


Рисунок 4.5 – Зависимость цветности от концентрации полиоксихлорида алюминия

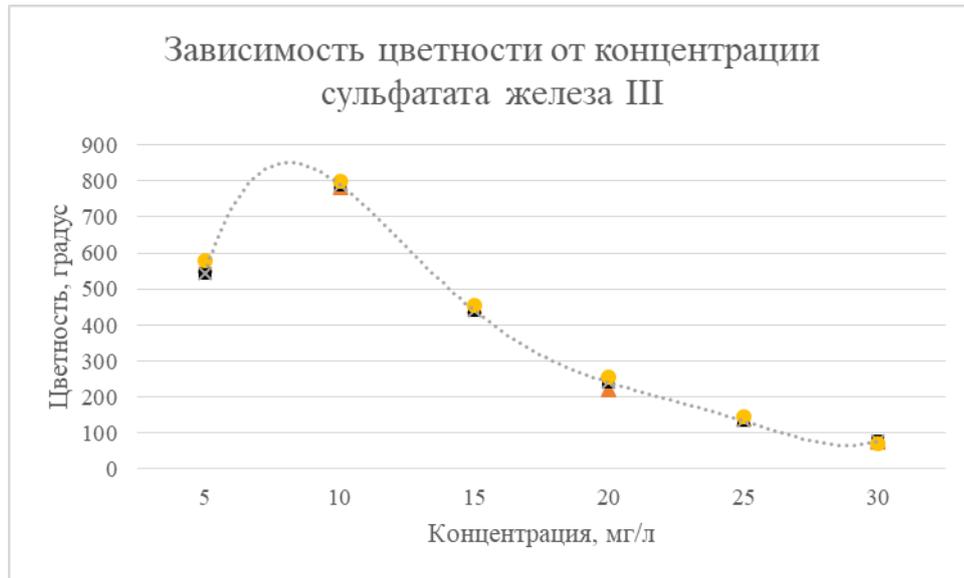


Рисунок 4.6 – Зависимость цветности от концентрации сульфата железа III



Рисунок 4.7 – Зависимость цветности от концентрации хлорида железа

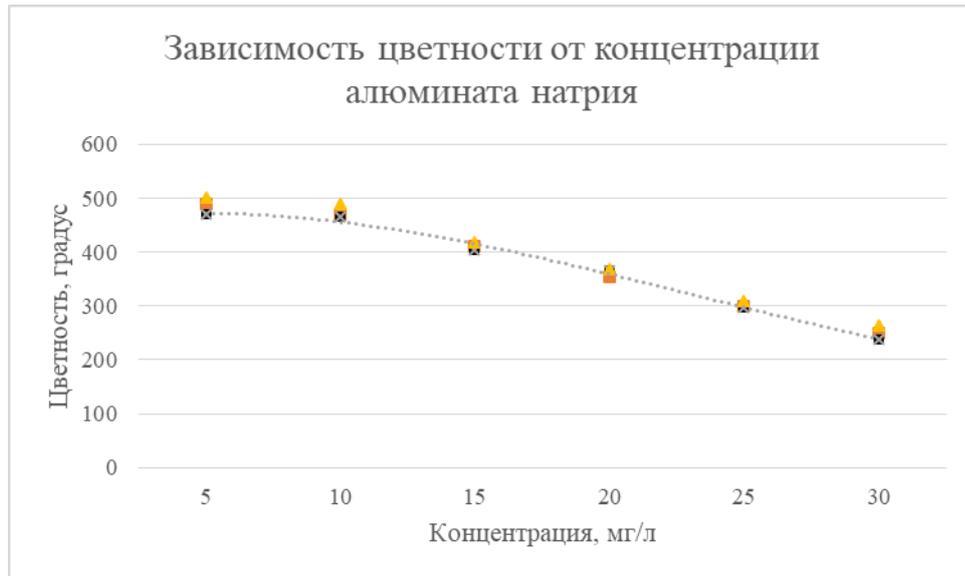


Рисунок 4.8 – Зависимость цветности от концентрации алюмината натрия

Дальнейшие эксперименты проводились по выбору флокулянта работающего в связке с выбранными коагулянтами. На Рисунке 4.9 представлены эксперименты с полиоксихлоридом алюминия, на Рисунке 4.10 – с сульфатом железа.

Для экспериментов были взяты по одному флокулянту каждого типа (неионогенный, катионный и анионный): Zetag4100 – неионогенный флокулянт, Zetag8125 – катионный флокулянт, Zetag4120 – анионный флокулянт.



Рисунок 4.9 – Речная вода, полиоксихлорид алюминия в дозе 30 мг/л с неионогенным, катионным и анионным флокулянтом в дозировке 5 мг/л (слева направо)

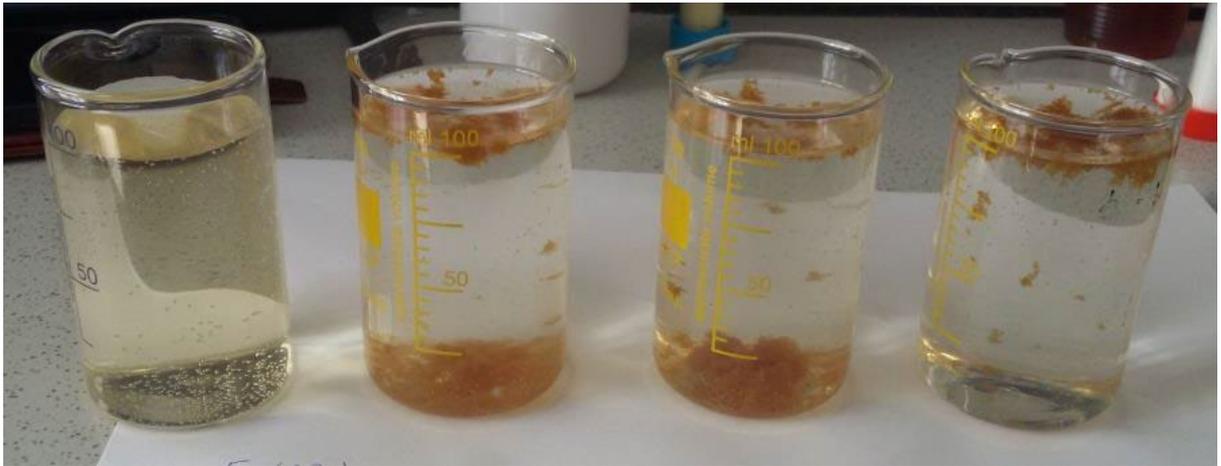


Рисунок 4.10 – Речная вода, сульфат железа в дозе 30 мг/л с неионогенным, катионным и анионным флокулянтам в дозировке 5 мг/л (слева направо)

По проведенным опытам по подбору флокулянта наилучшим себя показал – катионный Zetag 8125 в дозировке 5 мг/л как с сульфатом железа, так и с полиоксихлоридом алюминия.

Пробы были отфильтрованы и переданы на анализ в лабораторию.

Результаты анализа отфильтрованных проб приведены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты лабораторного анализа осветленных проб р. Лена

Наименование показателя	Единицы измерения	Результаты испытаний, сернокислое железо с флокулянтам	Результаты испытаний, полиоксихлорид алюминия с флокулянтам
Взвешенные вещества	мг/дм ³	7,0	7,2
Гидрокарбонаты	мг/дм ³	10	23
Жесткость общая	мг-эквл./дм ³	1,2	1,4
Минерализация	мг/дм ³	150	136
Цветность	градус	147	250
Щелочность	мг-эквл./дм ³	2,9	3,6
рН		5,8	7,2
Нефтепродукты (суммарно)	мг/дм ³	0,23	0,14
Сульфаты	мг/дм ³	14	
Сульфат-ион	мг/дм ³		145
Хлорид-ион	мг/дм ³	1	5
Кремний	мг/дм ³	0,5	0,5
ХПК	мг/дм ³	7,8	8,2
Железо	мг/дм ³	0,16	0,05
Кальций	мг/дм ³	21	23
Магний	мг/дм ³	1,8	2,7

В результате фильтрования пробы с коагулянтом (сернокислое железо) с дозой 30 мг/л и катионным флокулянтом Zetag 8125 с дозой 5 мг/л был получен осадок. Осадок представлен крупными хлопьями с плотностью близкой к плотности воды, в следствии чего осадок получается легким и при температурных или поточных конвекциях может мигрировать (плавать) в толще воды. Для осаждения подобных осадков рекомендуется использование отстойников с тонкослойными модулями и (или) несение в воду дополнительных утяжелителей (ранее сформировавшегося осадка, микропеска).

Фильтрация пробы (для отделения от осадка) показала, что осадок обладает кольматирующими свойствами (Рисунок 4.11).



Рисунок 4.11 – Кольматация марлевого фильтра при фильтрации пробы

4.2.3 Эксперименты по осветлению воды реки Зея

Приготовлены 10 %-ные растворы полиоксихлорида алюминия, алюмината натрия, сульфата трехвалентного железа, 5 %-ный раствор сульфата алюминия и 1%-ный раствор полиДАДМАХ.

Для проверки работы коагулянтов к речной воде добавлялась доза 30 мг/л по активному веществу (т.к. на примере р. Лены было определено, что более низкие дозировки не показывают необходимого результата). Первая проверка проводилась при температуре 5 °С для определения работы реагента с данной водой, если реагент работает, следующая проверка проводилась при температуре 2 °С для определения работы реагента при низких температурах [191].

В ходе экспериментов положительный результат показала только проба с добавлением алюмината натрия. Спустя 5 минут отстоя появился видимый слой

осадка. Спустя 30 минут отстоя высадилась вся хлопья. Худший результат показал коагулянт сульфат железа (Рисунок 4.12).

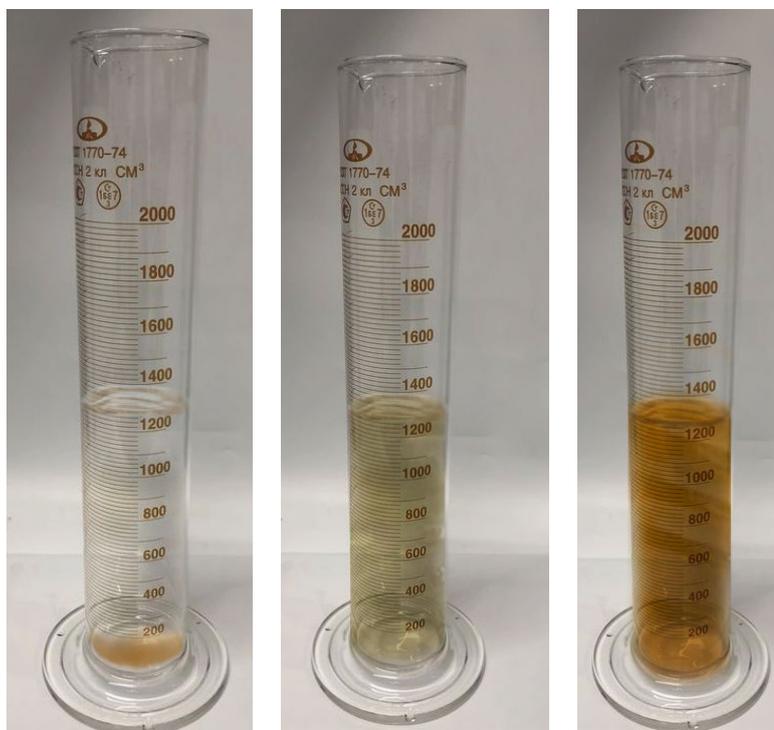


Рисунок 4.12 – Проба с добавлением алюмината натрия, исходная вода р. Зея, проба с добавлением сульфата железа (слева направо)

С целью проверки работы коагулянтов в смеси и уменьшения расхода дорогостоящего алюмината натрия, было решено провести эксперимент на речной воде с температурой $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ со смесью коагулянтов $1/3$ алюмината натрия и $2/3$ полиоксихлорида алюминия и $1/3$ алюмината натрия и $2/3$ сульфата алюминия. Все дальнейшие эксперименты проводились с водой, имеющей температуру не выше $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [191].

Речная вода с добавлением смеси алюмината натрия и сульфата алюминия показала результат намного хуже, чем с добавлением 10 мг/л алюмината натрия и 20 мг/л полиоксихлорида алюминия (Рисунок 4.13).

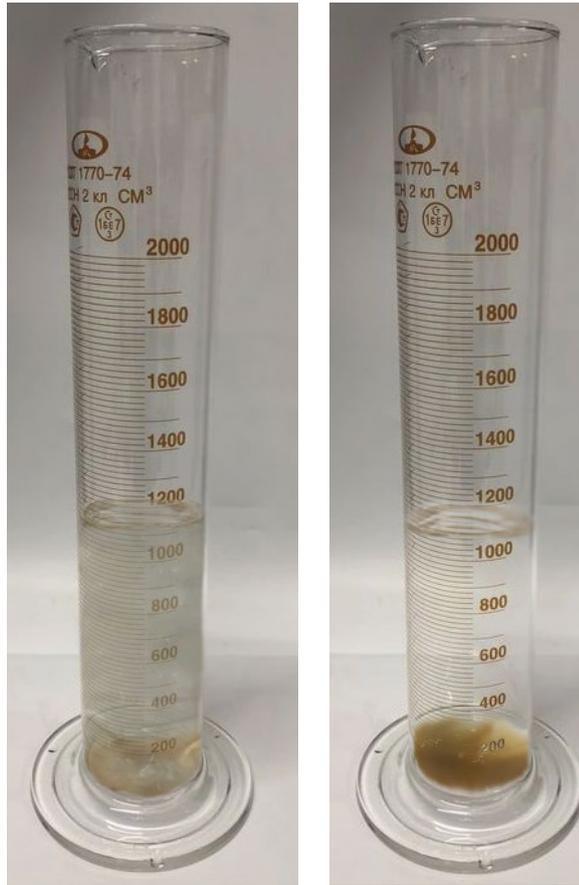


Рисунок 4.13 – Речная вода с 10 мг/л алюмината натрия и 20 мг/л сульфата алюминия (слева) и речная вода с 10 мг/л алюмината натрия и 20 мг/л полиоксихлорида алюминия (справа)

Для получения достоверного результата эксперименты повторялись трижды с каждой концентрацией коагулянта. Результаты экспериментов представлены на Рисунках 4.14-4.18.

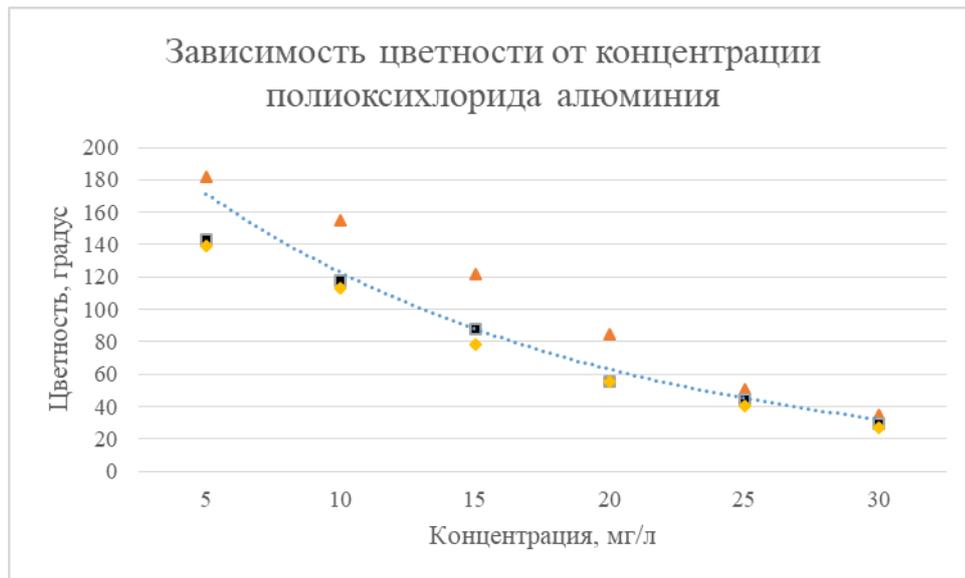


Рисунок 4.14 – Зависимость цветности от концентрации полиоксихлорида алюминия

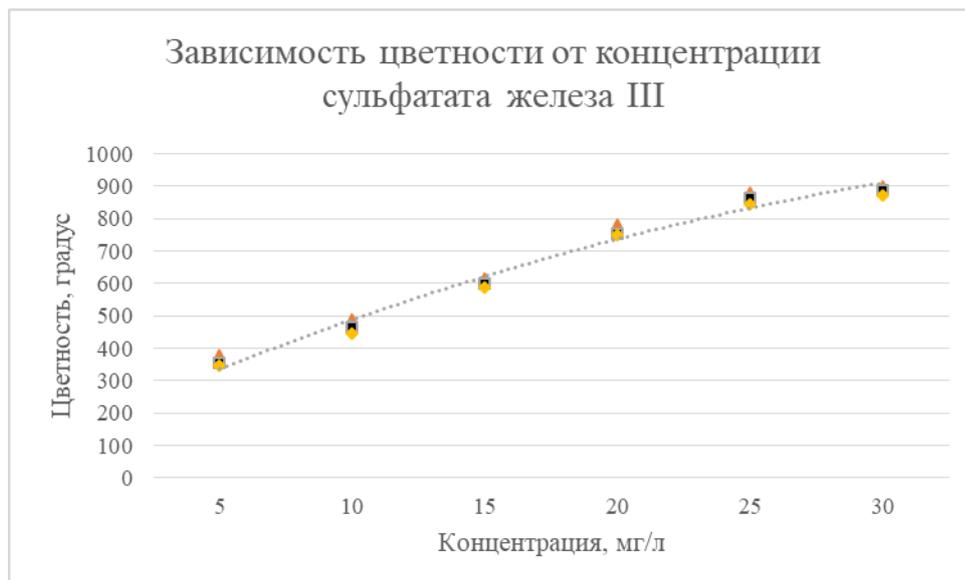


Рисунок 4.15 – Зависимость цветности от концентрации сульфата железа III

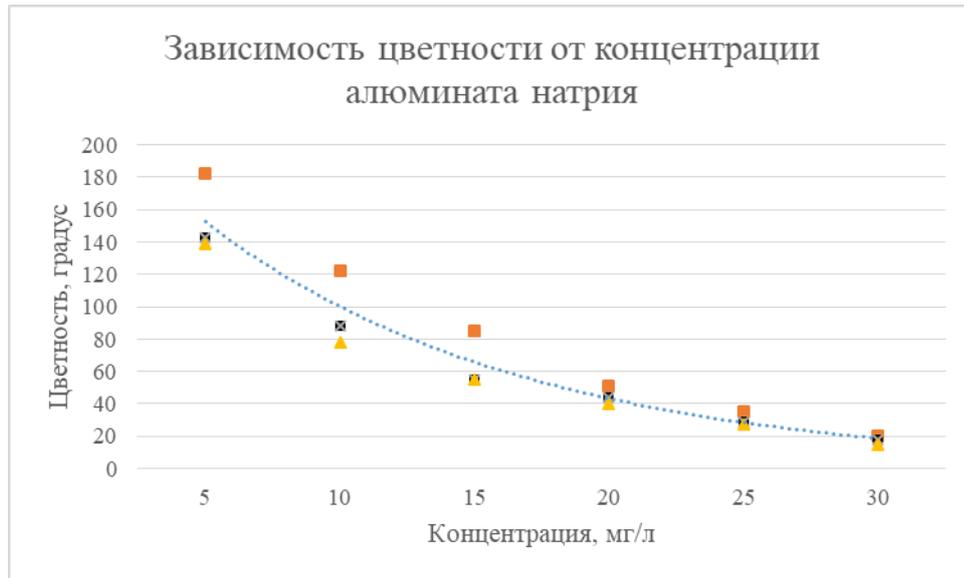


Рисунок 4.16 – Зависимость цветности от концентрации алюмината натрия

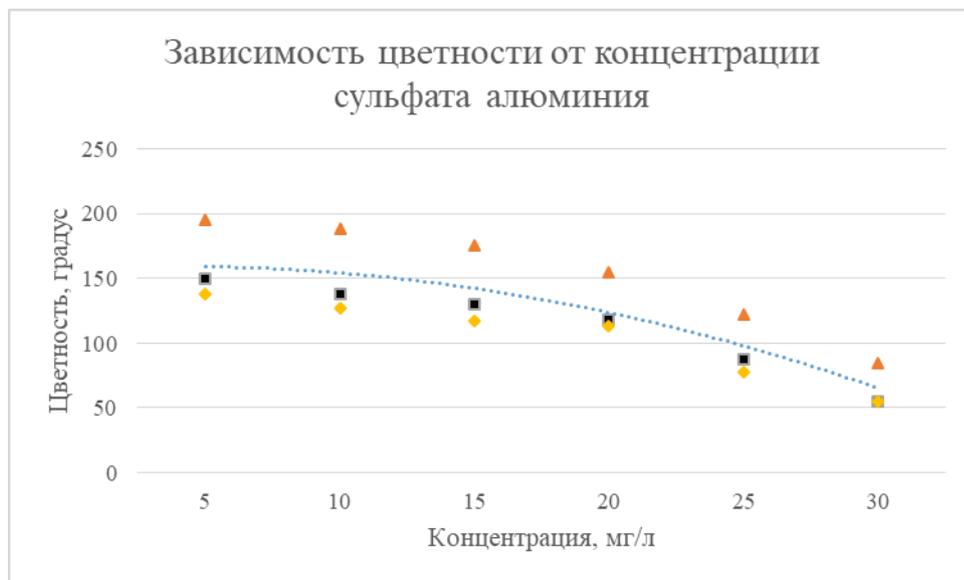


Рисунок 4.17 – Зависимость цветности от концентрации сульфата алюминия

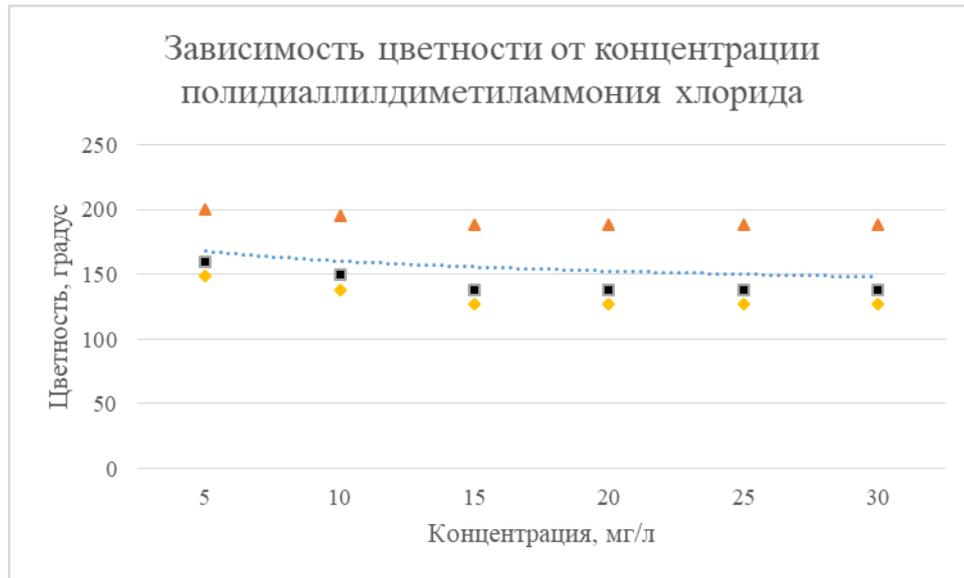


Рисунок 4.18 – Зависимость цветности от концентрации полидиаллилдиметиламмония хлорида

По результатам всех экспериментов лучший результат был получен при обработке воды смесью коагулянтов алюмината натрия и полиоксихлорида алюминия.

Дальнейшие эксперименты проводились по выбору флокулянта, работающего с выбранными коагулянтами. Флокулянт должен обеспечить эффективное осветление при пониженных дозах коагулянта и посодействовать более высокой степени осветления.

При экспериментах с флокулянтами доза коагулянтов была в 2 раза меньше (5 мг/л алюмината натрия и 10 мг/л полиоксихлорида алюминия).

Для экспериментов были взяты по одному флокулянту каждого типа (неионогенный, катионный и анионный) аналогичные экспериментам с водой р. Лена.

По итогам экспериментов наилучшими оказались смесь коагулянтов 10 мг/л алюмината натрия и 20 мг/л полиоксихлорида алюминия и смесь коагулянтов 5 мг/л алюмината натрия и 10 мг/л полиоксихлорида алюминия с катионным флокулянтом Zetag 8125 1 мг/л. Данные пробы были отфильтрованы и переданы на анализ в лабораторию. Результаты лабораторного анализа отфильтрованных проб приведены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты лабораторного анализа осветленных проб р. Зеи

Наименование показателя	Единицы измерения	Проба 1 (10 мг/л алюмината натрия и 20 мг/л полиоксихлорида алюминия)	Проба 2 (5 мг/л алюмината натрия и 10 мг/л полиоксихлорида алюминия с катионным флокулянт 1 мг/л)
Гидрокарбонаты	мг/дм ³	62,2	42,7
Жесткость общая	мг-экв/дм ³	1,21	0,67
Сухой остаток (общая минерализация)	мг/дм ³	102	88,0
Цветность	градус	7,70	<5
Щелочность	мг-экв/дм ³	1,02	0,70
рН		7,31	6,83
Сульфаты	мг/дм ³	10,4	4,60
Хлориды	мг/дм ³	11,3	18,1
Кремний	мг/дм ³	2,40	1,40
Алюминий	мг/дм ³	0,10	0,065
Железо	мг/дм ³	0,041	<0,01
Кальций	мг/дм ³	7,90	11,0
Магний	мг/дм ³	1,30	2,1

По результатам экспериментов определены реагенты, обеспечивающие снижение цветности речной воды.

При использовании смеси коагулянтов (10 мг/л алюмината натрия и 20 мг/л полиоксихлорида алюминия) эффективность по снижению цветности составила 81,22 %.

При использовании смеси коагулянтов и флокулянта (5 мг/л алюмината натрия и 10 мг/л полиоксихлорида алюминия с катионным флокулянт 1 мг/л) эффективность по снижению цветности 87,8 %.

Помимо снижения цветности наблюдается уменьшение количества ионов кремния, алюминия и железа.

В результате фильтрования пробы 1 и пробы 2 был получен осадок. Осадок представлен крупными хлопьями с плотностью близкой к плотности воды, в следствии чего осадок получается легким и при температурных или поточных конвекциях может мигрировать (плавать) в толще воды.

Фильтрация пробы (для отделения от осадка) показала, что осадок не обладает коагулирующими свойствами.

4.3 Технологические аспекты реагентной обработки высокоцветных маломутных вод без предварительного подогрева

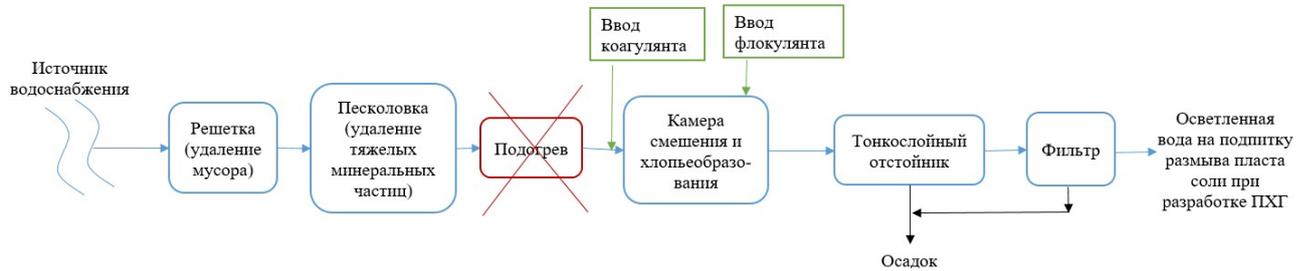


Рисунок 4.19 – Схема осветления воды минуя стадию подогрева

На Рисунке 4.19 представлена разработанная схема осветления высокоцветных маломутных вод минуя стадию подогрева за счет наиболее эффективного подбора реагентов.

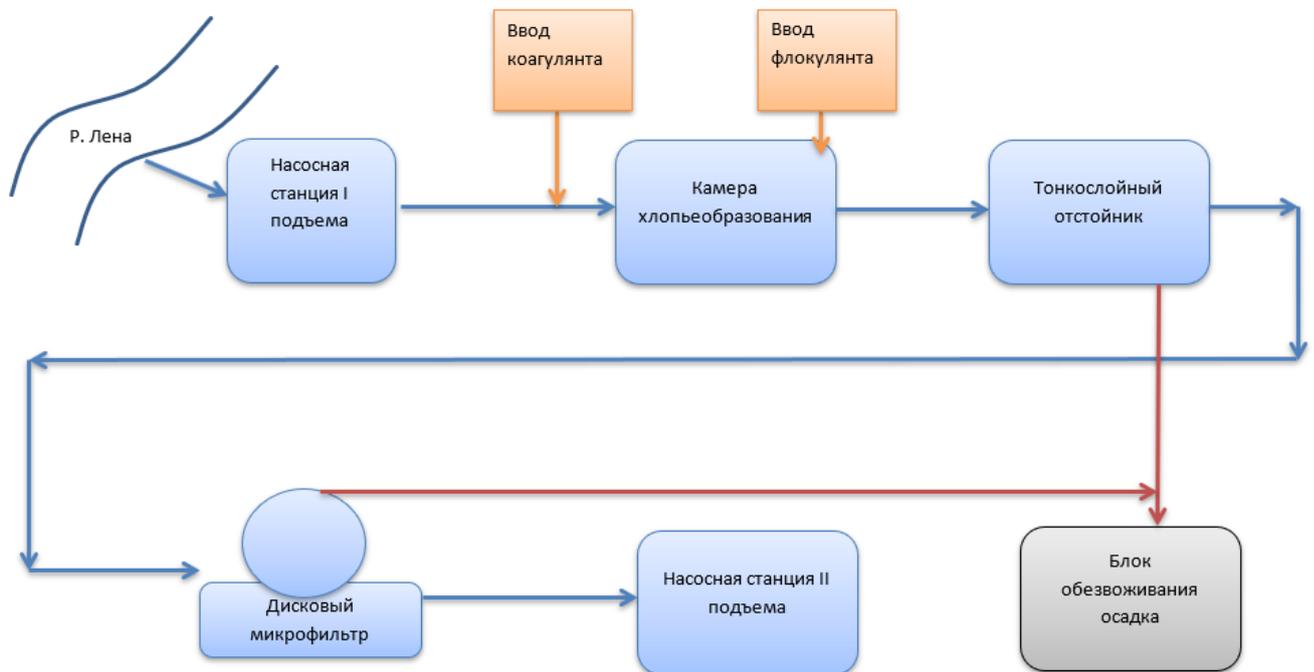


Рисунок 4.20 – Технологическая схема осветления высокоцветных речных вод в условиях низких температур минуя стадию подогрева

Описание технологической схемы осветления речной воды представлено на Рисунке 4.20.

Для очистки речной воды предлагается двухступенчатая схема очистки.

Первая ступень очистки – тонкослойное отстаивание с реагентной обработкой коагулянтом и флокулянтом.

Вторая ступень очистки – страховочное фильтрование на дисковых фильтрах.

Режим работы очистных сооружений меняется в зависимости от сезона.

Выделяется два основных режима работы:

– в холодное время года и летом без обильных дождей в режиме работы не предусмотрена обработка речной воды реагентами, поскольку ее качество полностью соответствует техническим требованиям воды на ИЗП. Ожидаемая продолжительность – 305 дней в году;

– второй режим предполагает обработку воды реагентами (коагулянтами и флокулянтами), т.к. оставшийся период приходится на сезон дождей и паводковый период. Ориентировочная продолжительность 60 дней в году.

На основе проведенной серии экспериментов, экстраполяции полученных результатов и разработанной схемы по подготовке высокоцветных вод Восточной Сибири и Дальнего Востока рекомендуется использовать разработанный алгоритм по подбору реагентов для осветления поверхностных пресных вод в условиях низких температур (Рисунок 4.21).

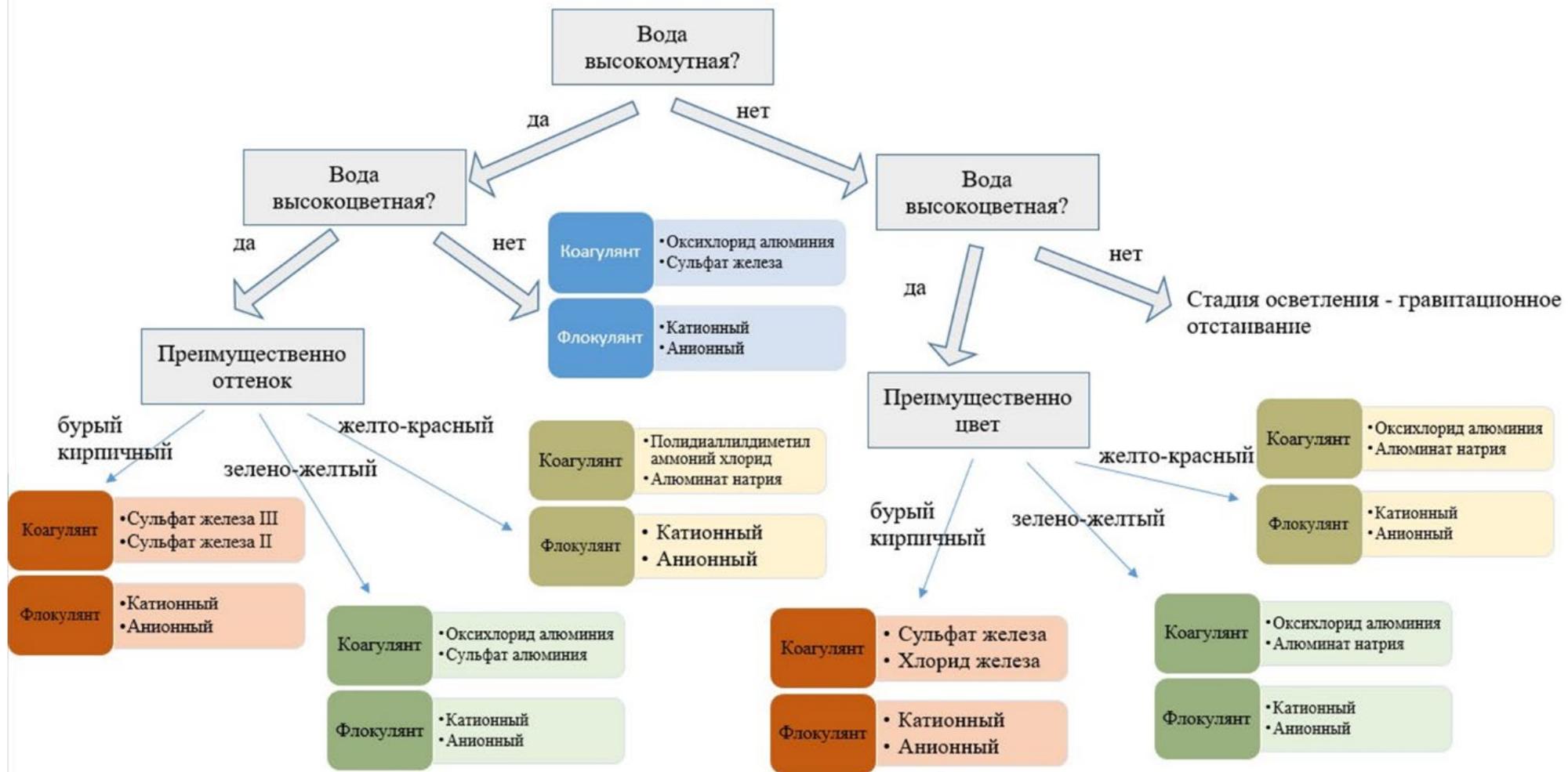


Рисунок 4.21– Алгоритм по подбору реагентов для осветления поверхностных пресных вод в условиях низких температур

4.4 Экономический расчет эффективности технологической схемы подготовки высокоцветных вод без ступени подогрева

Поскольку было определено, что с учетом разных времен года узел осветления будет работать по-разному, при расчетах экономической эффективности были учтены два режима работы. Первый режим в зимний и летний периоды при условии отсутствия дождей составляет 305 дней в году. Второй режим в паводковый период и сезона дождей составит 60 дней.

Два режима работы:

– режим работы в холодное время года и летний период без ливневых дождей не предусматривает обработку речной воды реагентами, так как качество речной воды в полной мере соответствует требованиям к технической воде на ИЗП. Расчетная продолжительность 305 дней в году.

– режим работы в период паводка и период ливневых дождей предусматривает обработку воды реагентами. Расчетная продолжительность 60 дней в году.

Тариф за холодное водоснабжение:

Среднее по РФ 36,29руб./м³ от 9,55руб./м³ до 94,22руб./м³;

Амурская область – 33,64 руб./м³;

Волгоградская область – 30,16 руб./м³;

Иркутская область – 22,51 руб./м³;

Калининградская область – 27,91 руб./м³;

Пермский край – 36,31 руб./м³.

Тариф за тепловую энергию:

Среднее по РФ 2429,74руб./Гкал от 1261,38руб./Гкал до 3719,23руб./Гкал;

Амурская область – 2480,91руб./Гкал;

Волгоградская область – 2361,96руб./Гкал;

Иркутская область – 1552,61руб./Гкал;

Калининградская область – 2815,75руб./Гкал;

Пермский край – 2089,27руб./Гкал.

Тариф за услуги по отведению стоков:

Среднее по РФ 31,39руб./м³ от 4,47руб./м³ до 138,09руб./м³;

Амурская область – 34,72руб./м³;

Волгоградская область – 24,61руб./м³;

Иркутская область – 23,03руб./м³;

Калининградская область – 27,89руб./м³;

Пермский край – 33,20руб./м³.

4.4.1 Расчет потребности реагентов для реки Лена

Расчетный расход воды – 2500 м³/час;

Расчетное время обработки воды реагентами – 60дней (1440 часов) в год;

Расчетная доза коагулянта (сернокислое железо) – 30мг/л по активному веществу;

Расчетная доза флокулянта (Zetag 8125) – 5 мг/л по активному веществу;

Расход реагентов:

Коагулянт – 75 кг/час, (375 кг/час по товарному продукту);

Флокулянт – 12,5 кг/час (12,5 кг/час по товарному продукту);

Годовая потребность в реагентах:

Коагулянт – 108 т/год;

Флокулянт – 18 т/год;

1. Стоимость тепловой энергии

Для различных регионов колеблется. Пример: Башкирия 2345,64руб за 1 Гкал; Иркутская обл. 1065руб; Хабаровск 1658,25рубля;

Для расчета принимаем среднее значение 1658,25рубля за 1Гкал.

Расход тепловой энергии на нагрев 1м³ воды на 20 °С составляет 0,02Гкал.

Стоимость тепловой энергии на нагрев 1м³ на 20 °С 33,17рубля.

2. Стоимость реагентов

Коагулянты:

Оксихлорид алюминия – 210 руб./кг активного вещества;

Алюминат натрия – 250 руб./кг;

Хлорид железа – 100 руб./кг;

Сульфат железа – 180 руб./кг;

Каустамин 15 – 300 руб./кг.

Флокулянты: на базе полиакриламида от 400 руб./кг до 600 руб./кг.

Расход реагентов:

При подогреве воды: эффективно работают коагулянты на основе железа, расчетная доза 30 мг/л с флокулянтами доза 5 мг/л; (средняя цена коагулянта 140 руб./кг; флокулянта 500 руб./кг).

Стоимость обработки 1 м³ воды 4,2 рубля коагулянта, 2,5 руб. флокулянта;

Без подогрева воды: эффективно работают смеси или алюминат натрия, расчетная доза по коагулянтам на основе железа 50 мг/л, на основе алюминия 30 мг/л; смеси 20 мг/л;

Стоимость обработки 1 м³ воды коагулянтами:

На основе железа 7,0 рубля (средняя цена 140 руб./кг);

Доза флокулянта 5 мг/л;

Стоимость обработки 1 м³ воды флокулянтами 2,5 рубля

Стоимость обработки коагулянт + флокулянт

На основе железа 9,5 рубля;

Экономическое сравнение стоимости реагентов схем подготовки для р. Лена: с подогревом, без подогрева с использованием коагулянтов, без подогрева с использованием и коагулянтов, и флокулянтов, сведено в Таблицу 4.7.

Таблица 4.7 – Экономическое сравнение стоимости реагентов схем подготовки для р. Лена

	Стоимость тепловой энергии, на 1 м ³ воды	Стоимость обработки 1 м ³ воды коагулянтами	Стоимость обработки 1 м ³ воды флокулянтами	Итого, на 1 м ³ воды
С подогревом	33,17 руб.	4,2 руб.	2,5 руб.	39,87 руб.
Без подогрева на основе алюмината натрия	0	7 руб.	9,5 руб.	16,5 руб.
Без подогрева на смеси реагентов	0	5,5 руб.	9,5 руб.	15,0 руб.

Итого:

С подогревом 33,17 руб. +4,2 руб. +2,5 руб.= 39,87 руб.

Без подогрева на смеси реагентов 5,5 руб.+9,5 руб.=15,0 руб.

Экономия 24,87 рубля на 1 м³ воды.

4.4.2 Расчет потребности реагентов для осветления реки Зeya

Оптимальные дозы реагентов, при которых показаны лучшие результаты:

- алюминат натрия 5 мг/л;
- полиоксихлорид алюминия 10 мг/л;
- флокулянт катионный 1 мг/л.

Расчетный расход воды – 2340 м³/час;

Расход реагентов:

Коагулянт – 75 кг/час, (375 кг/час по товарному продукту);

Флокулянт – 12,5 кг/час (12,5 кг/час по товарному продукту);

3. Стоимость тепловой энергии

Для различных регионов колеблется. Пример: Башкирия 2345,64 руб за 1 Гкал; Иркутская обл. 1065 руб; Хабаровск 1658,25 рубля;

Для расчета принимаем среднее значение 1658,25 рубля за 1 Гкал.

Расход тепловой энергии на нагрев 1 м³ воды на 20 °С составляет 0,02 Гкал.

Стоимость тепловой энергии на нагрев 1 м³ на 20 °С 33,17 рубля.

4. Стоимость реагентов

Коагулянты:

Оксихлорид алюминия – 210 руб./кг активного вещества;

Алюминат натрия – 250 руб./кг;

Хлорид железа – 100 руб./кг;

Сульфат железа – 180 руб./кг;

Каустамин 15 – 300 руб./кг

Флокулянты: на базе полиакриламида от 400 руб./кг до 600 руб./кг

Расход реагентов:

При подогреве воды: эффективно работают коагулянты на основе железа, расчетная доза 30 мг/л с флокулянтами доза 5 мг/л; (средняя цена коагулянта 140 руб./кг; флокулянта 500 руб./кг).

Стоимость обработки 1 м³ воды 4,2 рубля коагулянты, 2,5 руб. флокулянты;
 Без подогрева воды: эффективно работают смеси или алюминат натрия, расчетная доза по коагулянтам на основе железа 50 мг/л, на основе алюминия 30 мг/л; смеси 20 мг/л;

Стоимость обработки 1 м³ воды коагулянтами:

На основе железа 7,0 рубля (средняя цена 140 руб/кг);

На основе алюминия 6,3 рубля (210 руб/кг);

В смеси коагулянтов 5,5 рубля (275 руб/кг);

Доза флокулянта 5 мг/л;

Стоимость обработки 1 м³ воды флокулянтами 2,5 рубля

Стоимость обработки коагулянт + флокулянт

На основе железа 9,5 рубля;

На основе алюминия 8,6 рубля;

В смеси коагулянтов 8,0 рубля;

Экономическое сравнение стоимости реагентов схем подготовки для р. Зeya: с подогревом, без подогрева с использованием коагулянтов, без подогрева с использованием и коагулянтов, и флокулянтов, сведено в Таблицу 4.8.

Таблица 4.8 – Экономическое сравнение стоимости реагентов трех схем подготовки для р. Зeya

	Стоимость тепловой энергии, на 1 м ³ воды	Стоимость обработки 1м ³ воды коагулянтами	Стоимость обработки 1м ³ воды флокулянтами	Итого, на 1м ³ воды
С подогревом	33,17 рубля	4,2 рубля	2,5 рубля	39,87 руб.
Без подогрева на основе алюмината натрия	-	7 рублей	9,5 руб.	16,5 руб.
Без подогрева на смеси реагентов		5,5 рубля	9,5 руб.	15,0 руб.

Итого:

С подогревом 33,17 руб. +4,2 руб. +2,5 руб.= 39,87 руб.

Без подогрева на смеси реагентов 5,5 руб.+2,5 руб.= 8,0 руб.

Экономия 31,87 рубля на 1 м³ воды.

4.5 Рекомендации по водоподготовке на нефтеперекачивающих станциях (НПС) и компрессорных станциях (КС)

Транспорт энергоносителей переориентируется с Запада на Восток. Для обслуживания инфраструктуры транспорта углеводородов необходимо обеспечение подготовленной технической водой.

В работе рассматриваются энергоносители, поставляемые с месторождений Иркутской области и Якутии потребителям на Дальнем Востоке, а также в страны Азиатско-Тихоокеанского региона (в первую очередь – Китай), что обусловлено развитием нефтегазовой промышленности в сторону Восточной Сибири и Дальнего Востока (Рисунок 4.22).

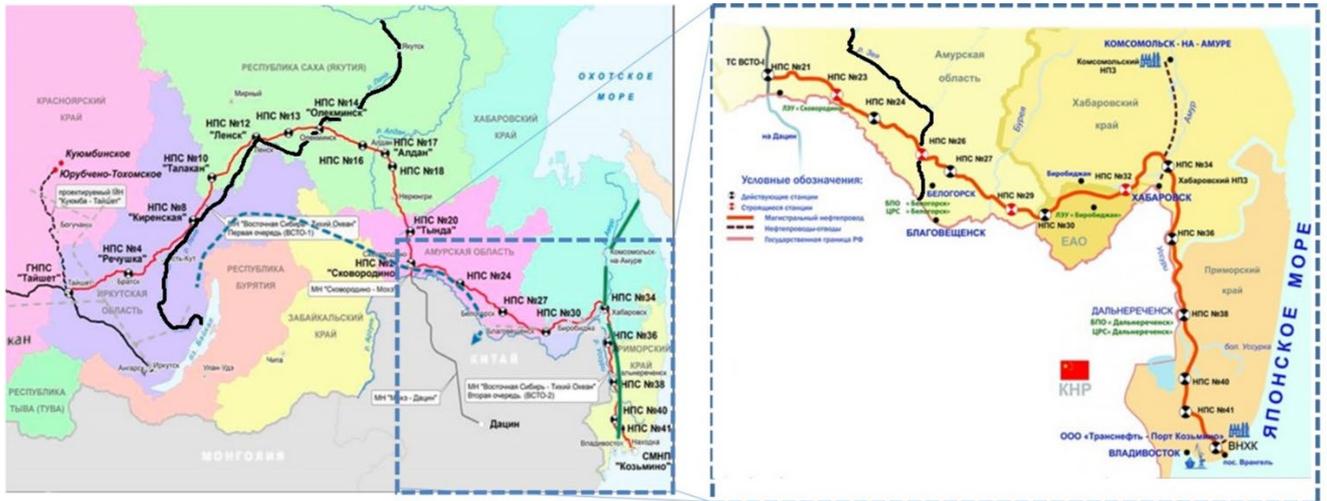


Рисунок 4.22 – Производственный запрос: Восточная Сибирь-Тихий океан (ВСТО)

Рассмотрим НПС как основной нефтетранспортный объект.

Вода, потребляемая любым предприятием или производством, нормируется по качеству, в зависимости от вида оборудования и технологического производства, чтобы обеспечить работоспособность и надежность рассматриваемых систем.

образуется накипь происходит потеря энергии, контакты и теплообменники начинают сильно перегреваться и терять энергию, накипь продолжает увеличиваться, усиливая потребление энергии, снижая эффективность и постепенно выводя из строя оборудования (Рисунок 4.24 и 4.25).

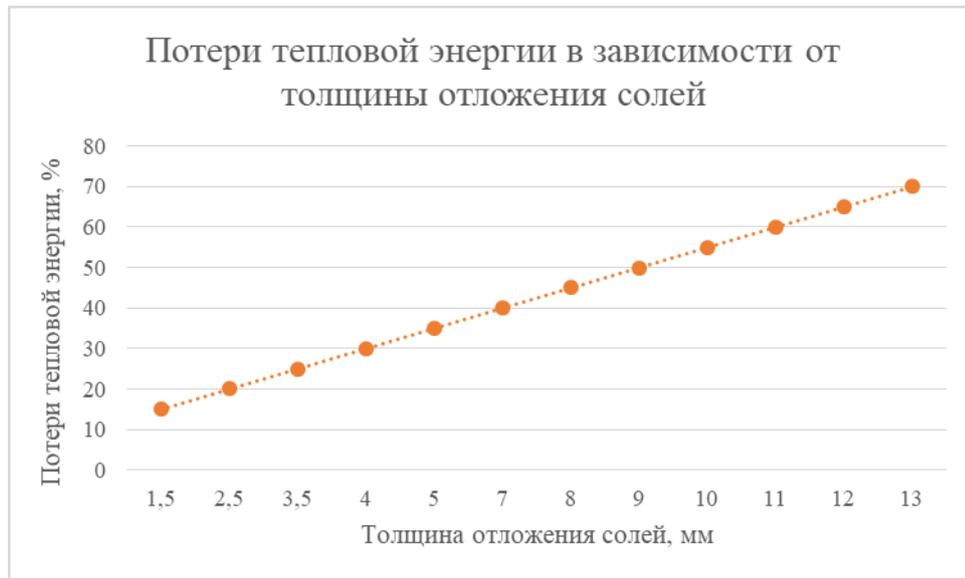


Рисунок 4.24 – Зависимость потерь тепловой энергии от толщины отложения солей

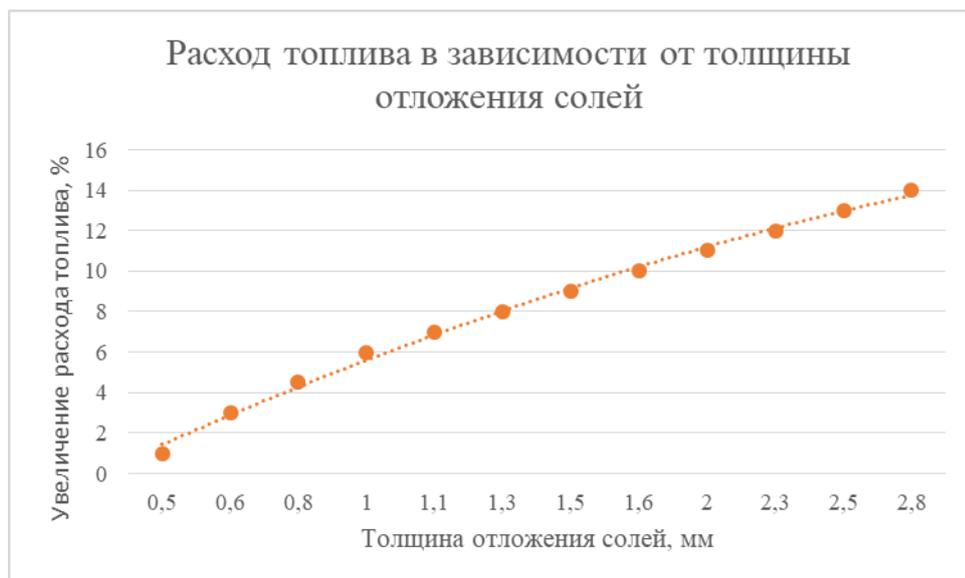


Рисунок 4.25 – Зависимость расхода топлива от толщины отложения солей

Вода для энергоустановок (паровые котлы среднего и высокого давления) кроме соблюдения всех требований к технической воде должна иметь очень низкое солесодержание (особенно содержание солей жесткости), чтобы продлить срок службы оборудования.

Вспомогательные системы транспортировки и хранения нефти и газа, необходимые для работы основного оборудования насосных станций и компрессоров помогают обеспечить необходимые условия работы обслуживающего персонала. Можно разделить на вспомогательные системы первого и второго типа [79].

Для обеспечения работы основных насосов и электродвигателей при работе с заданными параметрами предусмотрены следующие вспомогательные системы нефтеперекачивающих агрегатов:

- 1) система механического уплотнения;
- 2) система сбора утечек торцового уплотнения;
- 3) система смазки и охлаждения подшипников;
- 4) система водоснабжения для охлаждения воздуха электродвигателей и масла теплообменников;
- 5) система подачи и подготовки сжатого воздуха;
- 6) водоснабжение с системой воздушно-водяной циркуляции и охлаждения.

К вспомогательным системам газоперекачивающих систем относятся:

- 1) система маслоснабжения (для смазки трущихся деталей и уплотнений компрессора);
- 2) топливная, пусковая и импульсная газовая системы.

Вспомогательные системы насосной станции включают в себя:

- системы водоснабжения для систем НС и КС;
- отвод воды;
- теплоснабжение;
- вентиляцию;
- энергоснабжение.

Если унифицировать процессы подготовки воды, то можно представить укрупненно систему водоподготовки (Рисунок 4.26).

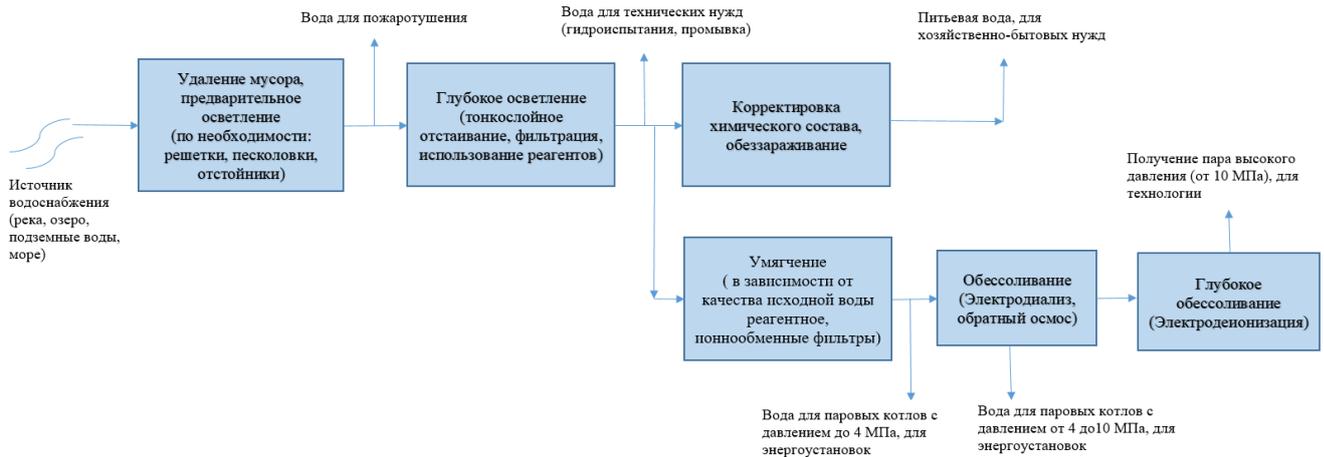


Рисунок 4.26 – Унифицированная блок-схема подготовки воды для нужд НПС и КС

Вода, поступающая на НПС может быть различного качества в зависимости от источника водоснабжения (река, море, артезианская скважина, озеро и т.д.), но в унифицированном виде схема водоподготовки происходит по схеме на Рисунке 4.26.

Первым этапом является удаление мусора, песка, взвешенных веществ путем прохождения потока воды через решетки, песколовки или отстойники (в отстойниках происходит предварительное осветление). После этого этапа вода может быть использована на пожаротушение.

Второй этап – глубокое осветление (по необходимости) путем использования реагентов (коагулянтов и флокулянтов), тонкослойного отстоя, фильтрации. Вода, прошедшая эти этапы подготовки, пригодна для технических нужд НПС: гидроиспытаний и промывок. После происходит корректировка химического состава в зависимости от качества исходной воды и обеззараживание для подготовки воды питьевого качества и хозяйственно-бытовых нужд [149].

Последующая ступень – умягчение, которое в зависимости от качества источника может происходить с использованием реагентов или ионнообменных

фильтров. Умягченная вода подходит для ее использования для котлов низкого давления. Последующее более глубокое обессоливание на установках обратного осмоса или электродиализа готовит воду для паровых котлов среднего давления. На котлы высокого давления нужна глубокоочищенная вода, прошедшая ступень электродеионизации.

Экономический расчет показал, что выгода от использования подобранной смеси реагентов для осветления высокоцветных вод Восточной Сибири и Дальнего Востока вместо привычной схемы подготовки с подогревом перед дозированием реагентов составит 31,87 рубля на 1 м³ воды.

Предложены основные мероприятия по внедрению полученных технологических решений во вспомогательные системы существующих и проектируемых объектов транспорта и хранения углеводородов с учетом их климатогеографического расположения.

Выводы по главе 4

Таким образом, исходя из проделанных экспериментов на водах с низкой температурой, в которых варьируемыми параметрами являлись концентрации коагулянтов, в пределе от 5 до 30 мг/л по активному веществу; ввиду того, что эти значения не превышают дозировки, используемые в технологической схеме с предварительным подогревом воды, были подобраны наиболее эффективные коагулянты и их концентрации для воды р. Зея и р. Лена в условиях низких температур (0-5 °С).

Эксперименты показали, что возможна работа с реагентами при низких температурах с хорошим конечным результатом: получением технической воды из речной высокоцветной. Для р. Зея наиболее оптимальный вариант – смесь коагулянтов и флокулянта (5 мг/л алюмината натрия и 10 мг/л полиоксихлорида алюминия с катионным флокулянтом Zetag 8125 1 мг/л). Для р. Лена – полиоксихлорид алюминия 30 мг/л и катионный флокулянт Zetag 8125 5 мг/л. Разные реки обладают различным химическим составом и подбирать коагулянты необходимо индивидуально для каждой воды опытным путем.

На основе проведенной серии экспериментов по подбору реагентов, работающих при низких температурах, а также наиболее оптимальных дозировок разработана технологическая схема осветления воды, отличительной особенностью которой является упрощение технологического процесса за счет обеспечения эффективного процесса подготовки высокоцветных вод без предварительной стадии подогрева.

На основе экстраполяции результатов, полученных при проведении серии экспериментов и разработанной схеме по подготовке высокоцветных вод Восточной Сибири и Дальнего Востока составлен алгоритм по подбору реагентов для осветления поверхностных низкоминерализованных вод в условиях низких температур. Предлагаемый алгоритм может быть реализован при проектировании технологических систем водоподготовки в рамках процесса сооружения инфраструктуры объектов ПХГ в соляных пластах для различных поверхностных водоемов независимо от мутности и цветности исходной воды.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

По итогам работы получены следующие результаты и выводы:

1. Проведен анализ исследований, посвященных разработке подземных хранилищ углеводородов в пластах каменной соли, физико-химическим основам подготовки технической воды и обессоливающим мембранным процессам. В результате были выявлены несовершенства существующих технологий строительства ПХГ в соляных пластах.

2. Для совершенствования технологии строительства ПХГ в отложениях каменной соли разработан замкнутый водооборотный цикл с нулевым сбросом и минимальным потреблением пресной воды, за счет опреснения рассола на установке электродиализа и возврата дилуата в цикл размыва, который составит (90-93) % от объема низкоминерализованной воды, расходуемой на каждый новый цикл растворения. Разработанная схема размыва пласта каменной соли для строительства ПХГ выгоднее классической схемы на 9133,2 рублей на 1 м³ соли, в 2,16 раз.

3. Найден диапазон концентраций рассола (40-50 г/л), который позволяет обеспечить наиболее эффективную скорость размыва пласта каменной соли для разработки ПХГ. Определено время обессоливания рассола (40 минут), выводимого на установку электродиализа в предложенном диапазоне концентраций, доказано, что оно сопоставимо с эффективным временем контакта воды и породы. Что подтверждает оптимальность создания замкнутого непрерывного водооборотного цикла размыва пласта соли для создания ПХГ.

Установлена аналитическая зависимость конечной концентрации рассола от времени, позволяющая увеличить скорость растворения с учетом оптимальной степени концентрирования рассола.

4. Определены и экспериментально подобраны реагенты для эффективного осветления высокоцветных вод, используемых при строительстве газохранилищ в пластах каменной соли, без подогрева в условиях низких температур (0-5 °С). Представлен алгоритм по подбору реагентов с учетом исходного качества воды, позво-

ляющий сократить количество реагентов, участвующих в эксперименте. Представленная схема подготовки воды позволяет экономить 0,02 Гкал тепловой энергии и не менее 20 рублей на каждый 1 м^3 воды. Предложены основные мероприятия по внедрению полученных технологических решений во вспомогательные системы существующих и проектируемых объектов транспорта и хранения углеводородов, позволяющие сократить перечень коагулянтов при испытаниях по подбору реагентов для осветления воды в условиях низких температур (0-5 °С).

Результаты исследований подтверждены положительным результатом при проектировании «Станции водоподготовки речной воды» для Амурского газохимического комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, Н.Н. Водоснабжение: Учебник для вузов / Н.Н. Абрамов // М.: Стройиздат, 1974. С. 480
2. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М. – «Наука», 1976. – 278 с.
3. Акимов, А.В. Население стран Ближнего Востока до 2050 г. и проблемы водоснабжения региона / А.В. Акимов // Ближний Восток и современность, вып. 43. М., 2011. – с. 12-13.
4. Ашанин, В. А. Водоснабжение и санитарная техника / В.А. Ашанин, Б.Н. Голубков // № 3, 4. 1968.
5. Ашанин, В. А. Водоснабжение и санитарная техника / В.А. Ашанин, Б.Н. Голубков // № 3, 4 (1968).
6. Бабенков, Е.Д. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков // М.: Наука, 1977. – 356 с.
7. Баклашов, И.В. Механика горных пород / И.В. Баклашов, Б.А. Картозия // М.: Недра, 1975 -271с.
8. Баклашов, И.В. Механика подземных сооружений и конструкции крепей/ И.В. Баклашов, Б.А. Картозия // 3-е изд. стер.- М.: Студент, 2012. - 543 е.: ил.
9. Балашов, Д.Б. Исследование скоростей упругих волн в образцах горных пород при давлении до 5000 кг/см² / Д.Б. Балашов, М.П. Воларович // Изв. АН СССР, серия геофиз., № 5, 1957.
10. Балашов, Д.Б. Исследование упругих свойств горных пород при высоких давлениях / Д.Б. Балашов, З.И. Стаховская, М.П. Воларович // Тр. пятого совещания по экспериментальной технической минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1958.
11. Басарыгин, Ю. М. Теория и практика создания подземных хранилищ газа / Ю. М. Басарыгин, В. Д. Мавромати, А. Н. Черномашенко. – Краснодар : Просвещение-Юг, 2012. – 518 с.

12. Баюк, Е.И. Влияние всестороннего давления до 4000 кГ/см² на упругие свойства образцов горных пород / Е.И. Баюк, М.П. Воларович // Докл. АН СССР, т. 135, № 1, 1960.

13. Баюк, Е.И. Исследование упругих свойств образцов горных пород при всестороннем давлении до 1000 кГ/см / Е.И. Баюк, М.П. Воларович // В сб.: «Применение ультразвуки к исследованию вещества». Вып. XI. Изд. Московского общества педагогических институтов, 1960.

14. Бич, З.А. Результаты исследования механических свойств солей Верхнекамского месторождения в натуральных условиях / З.А. Бич, А.И. Баженов // Исследования по вопросам горного дела. Пермь, 1971. С.43-50.

15. Борзов, А.А. Очистка маломутных высокоцветных вод сибирских рек для технологического водоснабжения / А.А. Борзов, Е.А. Локшина, А.А. Локшин // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2021. - № 1. – С.46-50.

16. Бочкарева, Р.В. Лабораторные исследования керна разведочных скважин для проектирования хранилищ жидкостей и газов в каменной соли / Р.В. Бочкарева, В.Б. Сохранский, В.П. Шустров // Наука и техника в газовой промышленности. – 2002. – № 4.

17. Бузинов, С. Н. Подземное хранение газа. Полвека в России: опыт и перспективы. CD-ROM Издательство: М.: ВНИИГАЗ, 2008. 463 с.

18. Букли, Ф. Развитие и оптимизация ПХГ во Франции / Ф. Букли, Ф. Маркюс // Газовая промышленность. 1995. – № 12. – С.26-30.204

19. Бутлер, В. С. Энергетика за рубежом. Сборник переводов под ред. М.С. Шкроба, вып. 4. М. – Л., Госэнергоиздат, 1957, стр. 14.

20. Валяшко, М.Г. Закономерности формирования месторождений солей. М.: Издательство Московского университета, 1962. - 398 с.

21. Васюта, Ю.С. О создании резервуаров тоннельного типа в пластах каменной соли малой мощности//Международная конференция «Подземное хранение газа». Аннотации докладов.- М., 1995. С. 152153.

22. Ведекин, Лотар. Великие озёра под ногами: исследование древнейших водных сокровищ Северной Африки // Бюллетень МАГАТЭ / Изд. Отделом общественной информации Международного агентства по атомной энергии. – Вена: Международное агентство по атомной энергии, 2003. – Т. 45, № 1. – С. 36.

23. Викторов, С.Д. Закономерности генерации микро- и наноразмерных частиц при разрушении и деформировании горных пород / С.Д. Викторов, А.Н. Кочанов, А.А. Осокин // Горный информационно-аналитический бюллетень, Труды научного симпозиума «Неделя горняка-2011». – М.: изд. «Горная книга», 2011.-е. 185191.

24. Вильсон, Дж. Деминерализация методом электродиализа / Дж. Вильсон. – М.: Госатомиздат, 1963. – 351с.

25. Воларович, М. П. Исследование физико-механических свойств горных пород при различных всесторонних давлениях. В сб.: «Проблемы тектонофизики.» Тр. Всесоюзного тектонофизического совещания 1957 г. Госгеолиздат, 1960.

26. Волосянова, А.А. Исследование эффективности применения оксихлоридов алюминия различных марок / А.А. Волосянова, Е.В. Николаенко, С.В. Китаева // Сборник статей VI международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды». – Уфа: УГНТУ, 2017.

27. Врачев, В.В. К вопросу определения потерь нефтепродуктов в процессе эксплуатации резервуаров/ В.В. Врачев, В.Б. Сохранский, Е.М. Шафаренко, М.К. Теплов, В.П. Шустров, А.В. Котов, Р.В. Бочкарева // НТС «Транспорт и подземное хранение газа». М.: ИРЦ Газпром, 1999, № 3, с.15-27.

28. Гальперин, А.М. Реологические расчеты горнотехнических сооружений / А.М. Гальперин, Е.М. Шафаренко // М.: Недра, 1977 – 246с.

29. Гасумов, Р. А. Повышение герметичности скважин ПХГ в каменной соли при проведении ремонтных работ / Р. А. Гасумов, Ю. С. Минченко // Инновационные технологии в нефтегазовой отрасли: матер. междунар. науч.-практ. конф. – Ставрополь : ООО «ТЭСЭРА», 2015. –С. 195–197.

30. Гашев, Б.Н. Водообеспечение в арабских странах Северной Африки / Б.Н. Гашев, Л.П. Зудина // Ближний Восток и современность, вып. 38. М., 2009. – с. 5-27.
31. Гольдштейн, М.Н. О длительной прочности связанных грунтов / М.Н. Гольдштейн, С.С. Бабицкая // В кн.: Вопросы геотехники, №7. Днепропетровск, Транспорт, 1964, с. 44-56.
32. Гончарук, В. В. Современное состояние проблемы обеззараживания воды / В.В. Гончарук, Н.Г. Потапенко - Химия и технология воды. Т.20. №2. 1998.
33. ГОСТ Р 51642-2000 Коагулянты для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Общие требования и метод определения эффективности
34. ГОСТ СССР. Породы горные. Метод определения деформационных характеристик при одноосном сжатии // ГОСТ 28985-91. Комитет стандартизации и метрологии СССР. М., Изд-во стандартов, 1991 - 15 с.
35. ГОСТ СССР. Породы горные. Метод определения предела прочности при объемном сжатии // ГОСТ 21153.8-88. Гос. комитет СССР по стандартам. -М., 1988, 15 с.
36. ГОСТ17.1.1.04-80 Классификация подземных вод по целям водопользования
37. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2018 году». – М.: НИА-Природа, 2019. – 290 с.
38. Гофман-Захаров П.М. Проектирование сооружений подземных резервуаров нефтехранилищ. – Киев: Будивельник, 1973.-244с.
39. Гребенюк, В.Д. Электродиализ / В.Д. Гребенюк – Киев.: Техника, 1976. – 160 с.
40. Григоров, О. Н. Электрокинетические явления / О.Н. Григоров - Л., Изд-во ЛГУ, 1973, стр. 20.
41. Григорьева, Л. В. Химия и технология воды / Л.В. Григорьева, О.В. Салата, В.Г. Колесникова - Т. 10. №5. 1998.

42. Гриценко, И.А. Исследование механических свойств каменной соли и бишофита / И.А. Гриценко, И.К. Майоров, Н.П. Гребенников // Труды ВолгоградНИПИнефть, 1973, вып.20.

43. Громогласов, А.А. Водоподготовка. Процессы и аппараты: учеб. пособие для вузов / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, А. П. Пильщиков. М.: Энергоатомиздат. 1990. 346 с.

44. Демченко, Я.Г. О наводнении Арало-Каспийской низменности для улучшения климата прилежащих стран: (с картой берегов Каспийского и Аральского морей) / Я. Г. Демченка. // Издание 2-е. Киев : печатня С. П. Яковлева, 1900., 139 с.

45. Долгих, М. Д. Оценка прочности камер выщелачивания в отложениях каменной соли / М.Д. Долгих, В.В. Матвиенко, И.С. Хачатурян // Вып. 2. – М.: ВНИИСТ, 1962.

46. Долгоносов, Б. М. Барьерная роль водопроводных станций в условиях повышенного загрязнения водоисточников // Сантехника. 2004. №5.

47. Драгинский, В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод /В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В. Гетманцев. – М., 2005.

48. думка», 1972.

49. Дытнерский, Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 232с.

50. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия. 1986. 256 с.

51. Евдокимов, А.Г. Оперативное управление потокораспределением в инженерных сетях / А.Г. Евдокимов, А.Д. Тевяшев // Харьков: Вища шк., 1980. – 144 с.

52. Евдокимов, А.Г. Проектирование автоматизированной системы управления водоснабжением современного города / А.Г. Евдокимов, В.А. Петросов, С.И. Губарев // Наука и техника в городском хозяйстве. – 1976. – Вып. XXXII. – С. 44–49.

53. Евразийский банк поможет расширить водовод «Астрахань – Мангышлак». URL: <http://evrazia-ural.ru/novosti/evraziyskiy-bank-pomozhet-rasshirit-vodovod-astrahan-mangyshlak> (дата обращения: 14.11.2021).

54. Ержанов, Ж.С. Ползучесть соляных пород/ Ж.С .Ержанов, Э.И. Бергман // Алма-Ата: Наука, 1977.
55. Жарков, М.А. Палеозойские соленосные формации мира. – М.: Недра, 1974.
56. Жолдакова, З.И. Гигиеническая оценка способов очистки и обеззараживания воды с применением коагулянтов и активного хлора / З.И. Жолдакова, Е. Е. Полякова, Т. З Артемова // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. №9.
57. Журавлева, Л.Л. Гидроэкология: исследование процессов очистки сточных вод. Инженерная экология. 2001.№4. 25-33 с.
58. Журавлёва, Т.Ю. Инженерно-геологическая характеристика соляных формаций в связи с созданием подземных хранилищ углеводородов: Автореф.дис.канд.геолого-минералогических наук. – М.:1997.
59. Журавлева, Т.Ю. Особенности определения предела длительной прочности каменной соли для расчётов устойчивости подземных газохранилищ / Т.Ю. Журавлева, Е.С. Оксенкруг, М.Н. Тавостин // XI Российская конференция по механике горных пород., СПб 1997
60. Журков, С.Н. Кинетическая концепция прочности твёрдых тел. – Вестник АН СССР, 1968, № 3, с.46-52.
61. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А.Баран – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
62. Зиновьев, В. В. Повышение надежности и безопасности эксплуатации подземных хранилищ газа / В. В. Зиновьев, К. С. Басниев, Б. В. Будзуляк и др. –М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2005. –391 с.
63. Иванов, А.А. Галогенные формации (минеральный состав, типы и условия образования; методы поисков и разведки месторождений минеральных солей) / А.А. Иванов, М.Л. Воронова // М.: Недра, 1972.

64. Иванов, А.И. Получение низкоминерализованной технической воды для эксплуатации объектов подготовки и транспорта нефти / А.И. Иванов, Е.А. Локшина, А.А. Локшин // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2018. № 1. С. 15-18.
65. Иванцов, О.М. Хранение сжиженных углеводородных газов / М.:Недра, 1973.-224с.
66. Ильницкая, Е.Н. Свойства горных пород и методы их определения / Е.Н. Ильницкая, Р.И. Тедер, Е.С. Ватолин, М.Ф. Кунтыш // М., Недра, 1969, 392 с.п
67. Казарян, В.А. Подземное хранение газов и жидкостей: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М.: Недра. 2006. 428с.
68. Казарян, В.А. Сооружение подземных хранилищ в каменной соли// Газовая промышленность. 1999. - № 9. - С.7-8.
69. Казарян, В.А. Строительство подземных резервуаров двухъярусного типа / Казарян, В.А., Поздняков А.Г., Саркисян Б.А., Варданян А.Е. // Газовая промышленность. 1999. № 9. С.39-40.
70. Как Волга чуть не потекла через Казахстан. URL: <https://informburo.kz/stati/kak-volga-chut-ne-potekla-cherez-kazahstan.html> (дата обращения: 14.11.2021).
71. Каримов, М. Ф. Эксплуатация подземных хранилищ газа /Под.ред. А. Х. Мирзаджанзаде. – М.: Недра, 1981. –248 с.
72. Каримов, О.Х. Полимерные мембранные материалы: история появления, их свойства. этапы развития мембранных технологий / О.Х. Каримов, Л. Новак, Б.Н. Мастобаев, Е.А. Локшина, Э.Х. Каримов, А.В. Колчин, И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2020. - № 2. – С. 17-24.
73. Карташов, Ю. М. Прочность и деформируемость горных пород / Ю.М. Карташов, Б.В. Матвеев, Г.В. Михеев, А.Б. Фадеев // М.: Недра, 1979 – 269 с.
74. Карташов, Ю. М. Ускоренные методы определения реологических свойств горных пород. – М.: Недра, 1973 - 112 с.

75. Карюхина, Т.А. Химия и микробиология воды / Т.А. Карюхина, И.Н. Чурбанова // М.: Стройиздат, 1983. – 170 с.
76. Квятковский, В.М. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 5, 637, 1960.
77. Киреева, Т.А. Нефтегазопромысловая гидрогеохимия и гидрогеодинамика: Учеб. пособ. М.: Изд-во МГУ. 2016. С. 57-74.
78. Клячко, В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э. Апвалицин // М., Стройиздат, 1971.
79. Клячко, В.А., Апвалицин И.Э. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э. Апвалицин // М.: Стройиздат. 1971.
80. Колесников, В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. Пособие / В.А. Колесников, В.И. Ильин // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 220 с.
81. Коротаев, Ю.П. Добыча, транспорт и подземное хранение газа / Ю.П. Коротаев, А.И. Ширковский // М.:Недра. 1984. 487 с.
82. Коршак, А.А. Основы нефтегазового дела / А.А. Коршак, А.М. Шаммазов // Уфа: Дизайн Полиграф Сервис, 2005 г. – 236 с.
83. Косаревский, А. Н. Школьников Д. Д. О моделировании процесса подземного растворения / А.Н. Косаревский, В.А. Резников, А.Ф. Студенцов // Труды ВНИИГ. Вопросы технологии рассолодобычи через скважины с поверхности. – Л. 1990.
84. Кошелев, А.Е. Оценка влияния вида объемного напряженного состояния на механические свойства соли// Рабочие материалы международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» Санкт-Петербург, Россия 22-24 апреля 2009г. / Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет). – Санкт-Петербург 2009. – С. 62.
85. Кошелев, А.Е. Экспериментальное определение модуля деформации каменной соли в сложном напряженном состоянии / А.Е. Кошелев // Горный журнал. – 2012. –№ 9. – С. 56-58.

86. Краснова, Т.А. Электромембранные процессы в водоподготовке / Т.А. Краснова – Кемерово.: Кузбассвуиздат, 1992. – 128 с.
87. Краткий курс лекций по подземному хранению газа академика естественных наук, доктора технических наук Бузинова Станислава Николаевича / «Газпром ПХГ», ред. и сост. Арутюнов А. Е. –Вологда : Альфа-Принт, 2014. –86 с.
88. Кузнецов, Г.Н. Механические свойства горных пород / Г.Н. Кузнецов // М.: Углетехиздат, 1947.
89. Кулле, П.А. Разработка месторождений соли подземным выщелачиванием / П.А. Кулле // Труды ВНИИГ, вып. 20. –Л., 1949.
90. Кургаев, Е. Ф. Основы теории и расчета осветлителей / Е.Ф. Кургаев- М., Стройиздат, 1962.
91. Кургаев, Е.Ф. Коллоидные жидкости / Е.Ф. Кургаев – 19, 72 (1957).
92. Лебедева, Н.С. Автореферат кандидатская диссертация / Н.С. Лебедева - М., ВНИИ ВОДГЕО, 1954.
93. Левыкин, Е. В. Технологическое проектирование хранения газа в подземных хранилищах / Е. В. Левыкин, Г. И. Задора. –М.: Недра, 1973. –208с.
94. Лихачев Н.И., Ларин И.И, Хаскин С.А. и др. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. М.: Стройиздат, 1981. 639 с.
95. Локшина, Е.А. Подготовка воды для систем транспорта и хранения нефти и газа в условиях высокоцветных вод Восточной Сибири и Дальнего Востока / Е.А. Локшина, А.В. Колчин, Б.Н. Мастобаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2020. - № 1. – С.29-33.
96. Локшина, Е.А. Получение низкоминерализованной технической воды для эксплуатации объектов подготовки и транспорта нефти / Е.А. Локшина, А.А. Локшин, А.И. Иванов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, №1, 2018. – С. 15-18
97. Локшина, Е.А., Мастобаев Б.Н. Повторное использование рассолов при устройстве подземных газохранилищ в соляных пластах // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2019. - № 1. – С.36-39.

98. Локшина, Е.А., Мастобаев Б.Н. Повышение эффективности растворения солей и сокращение потребления воды при разработке газохранилищ в соляных пластах // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2023. - № 5-6. – С.46-50.

99. Ляшевский В.И., Джапарова А.М. К проблеме опреснения морской воды в Крыму // Таврический вестник аграрной науки, №1 (3), 2015. – с. 63-68.

100. Мазуров, В.А. Подземные газонефтехранилища в отложениях каменной соли / В.А. Мазуров // М.: Недра, 1982. 212с.

101. Мансуров, В.А. Хрупкое разрушение горных пород / В.А. Мансуров // Фрунзе: Илим, 1984, 124с.

102. Мастобаев, Б.Н. Об использовании системы магистральных трубопроводов для транспорта и снабжения пресной водой / Б.Н. Мастобаев, В.Н. Павлов, А.Р. Валеев, Р.Р. Ташбулатов, Р.М. Каримов, А.В. Колчин, Е.А. Локшина // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2021. - № 5-6. – С.31-36.

103. Мастобаев, Б.Н. Полистирольные мембраны: от этапов становления химии полистирола до сополимеров с растительными углеводами / Б.Н. Мастобаев, Л. Новак, О.Х. Каримов, Е.А. Локшина, Г.А. Тептерева, А.В. Колчин, И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Э.Х. Каримов // История и педагогика естествознания, № 3-4, 2020 – С. 49-54.

104. Менцель, В. Закономерности механического поведения каменных солей в лабораторных и натуральных условиях / В. Менцель, В. Шрайнер // В кн.: Механика горных пород. Алма-Ата, 1975.- с.64-78.

105. Методика экспериментального определения коэффициента скорости растворения каменной соли на образцах керна. – М.: ООО «Подземгазпром», 1995

106. Мовсумзаде, Э.М. Ионнообменные мембраны. перспективы применения полимерных материалов / Мовсумзаде, Э.М., Каримов Э.Х., Новак Л., Локшина Е.А., Лаврова О.М., Тептерева Г.А., Тивас Н.С., Колчин А.В., Рольник Л.З. // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2020. - № 3-4. – С. 33-38.

107. Мор, О. Чем обусловлен предел прочности и временное сопротивление материала / О. Мор // «Новые идеи в технике». Сб. №1. Теория прочности. Изд-во «Образование», Петроград, 1915.

108. Мотрич Е.Л и др. Дальний Восток России: современная демографическая ситуация // Регионалистика. 2019. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/dalniy-vostok-rossii-sovremennaya-demograficheskaya-situatsiya> (дата обращения: 14.11.2021).

109. Мошнин, Л.Ф. Выбор диаметров водопроводных линий / Л.Ф. Мошнин // Водоснабжение и санитарная техника. – 1940. – №2–3. – С. 48–55. 140.

110. Мошнин, Л.Ф. Методы технико-экономического расчета водопроводных сетей / Л.Ф. Мошнин // М.: Стройиздат, 1950. – 144 с.

111. Мошнин, Л.Ф. Повышение эффективности систем подачи и распределения воды / Л.Ф. Мошнин // Водоснабжение и санитарная техника. – 1995. – №11. – С. 23–26.

112. Мошнин, Л.Ф. Расчет систем водоснабжения с использованием вычислительной техники / Л.Ф. Мошнин, Е.М. Гальперин, Е.М. Глазунов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1966. – №4. – С. 22–27.

113. Мулдер, М. Введение в мембранные технологии: учебное пособие/ под ред. Ю.П. Ямпольского и В.П. Дубяги – М.: Мир, 1999. 513 с.

114. Мясников, И.Н. Исследование процессов коагуляции и обеззараживание при очистке воды поверхностных источников / И.Н. Мясников, Потанина В. А., Жолдакова З. И. // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. №9.

115. Накагаки, М. Физическая химия мембран. М.: Мир. 1991. 253 с.

116. Некоторые материалы о переброске части стока сибирских рек в Среднюю Азию. URL: http://arbuz.uz/w_aral_perebr.html (дата обращения: 14.11.2021).

117. Никифоров, А.Ф. Теоретические основы физико-химических процессов очистки воды: учеб. пособие / А.Ф. Никифоров, И.Г. Первова, И.Н. Липунов, Л.В. Василенко. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ; УГЛТУ, 2008. – 152 с.

118. Николадзе, Г.И. Технология очистки природных вод: учебник для вузов / Г.И. Николадзе. – Москва: Высш. шк., 1987. – 479 с.

119. Николаенко, Е.В. Исследование эффективности применения различных коагулянтов / Е.В. Николаенко, А.А. Волосянова // Проблемы управления речными бассейнами при освоении Сибири и Арктики в контексте глобального изменения климата планеты в XXI веке: Сб. докладов XIX Международной научно-практической конференции. Том 1. – Тюмень: ТИУ, 2017.

120. Норель, Б.К. Изменение механической прочности угольного пласта в массиве. М., Наука, 1983.

121. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2018 году: Государственный доклад. – М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2019. – 254 с.

122. Обработка воды на тепловых электростанциях. Под ред. В. А.Голубова – М., «Энергия», 1966.

123. Оксенкруг, Е.С. Исследование реологических свойств каменной соли для расчета подземных емкостей. – Дис. канд.техн.наук. М.,1976 – 163с.

124. Оксенкруг, Е.С. Ползучесть и длительная прочность каменной соли / Е.С. Оксенкруг, Е.М. Шафаренко // Основания, фундаменты и механика грунтов. 1974. №6. с. 1719.

125. Определение параметров пород, слагающих надсолевою и солевою толщу, вскрытых скважинами 1р, 2Р Россошинской площади Волгоградского ПХГ (договор № 12/96). Этап 4,5,6,7,8. РАО «ГАЗПРОМ», ДАО «БУРГАЗГЕОТЕРМ», НТЦ «Подземгазпром»; рук. НИР Т.Ю. Журавлёва. М., 1997.

126. Павлов, Д.В. Обратное водоснабжение промышленных предприятий / Д.В. Павлов, С.О. Варакин, В.А. Колесников // М. Сантехника. 2010. № 2.

127. Павлоградский, В.И. Исследование сжимаемости изверженных горных пород при давлениях 5000 кг/см² / В.И. Павлоградский, М.П. Воларович, Д.Б. Балашов // Изв. АН СССР, серия геофиз., № 5, 1959.

128. Панюков, П.Н. Инженерная геология. – М.: Недра, 1978.- 296с.

129. Пермьяков, Р.С. Технология добычи соли / Р.С. Пермьяков, В.С. Романов, М.П. Бельды. – М.: Недра, 1981.

130. Пилат, Б.В. Основы электродиализа / Б.В. Пилат. – М.: Аваллон, 2004. – 456 с.

131. Приказ №32 ПАО «Газпром» от 29.01.2019 «О развитии системы ПХГ на территории Российской Федерации».

132. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 №552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.

133. Проект Атлантропа: как осушить Средиземное море и зачем это надо. URL: [https:// naked-science.ru/article/sci/proekt-atlantropa-kak-osushit](https://naked-science.ru/article/sci/proekt-atlantropa-kak-osushit) (дата обращения: 14.11.2021).

134. Проскуряков, Н.М. Реологические свойства соляных пород / Н.М. Проскуряков, В.С. Ливенский, Ю.М. Карташов // Развитие калийной промышленности: Обзорная информация. М., 1974.

135. Проскуряков, Н.М. Физико-механические свойства соляных пород / Н.М. Проскуряков, Р.С. Пермяков, А.К. Черников Л.: Недра, 1973.

136. Протоdjяконов, М.М. Трещиноватость и прочность горных пород в массиве / М.М. Протоdjяконов, С.Е. Чирков М.: Наука, 1964.

137. Рахманин, Ю. А. Совместное применение активного хлора и коагулянтов для очистки и обеззараживания питьевой воды / Ю.А. Рахманин, З.И. Жолдакова, Е. Е. Полякова // Гигиена и санитария. 2004. №1.

138. РД 153-34.1-37.502-2000 Методические указания по очистке исходной воды коагулянтами на ТЭС

139. РД 34.37.105-89 Методические указания по проектированию электродиализных установок для обессоливания воды на тепловых электростанциях

140. РД 34.40.102 Методические указания по проектированию установок термической обработки воды на тепловых электростанциях

141. Резуненко, В.И. Практика и перспектива развития подземных хранилищ газа в отложениях каменной соли на территории России / В.И. Резуненко, В.А. Казарян, В.И. Смирнов // Международная конференция «Подземное хранение газа». Аннотации докладов. – М., 1995. С.72-73.

142. Ремизов, В.В. Перспективы развития пиковых ПХГ в каменной соли / В.В. Ремизов, В.И. Парфенов, В.И. Смирнов, В.А. Казарян, П.В. Похоруков, А.И. Игошин, В.Б. Сохранский, И.А. Жученко, Т.Н. Штилькин // Газовая промышленность. 1999. – № 9. – С.4.

143. Ржевский, В.В. Основы физики горных пород / В.В. Ржевский, Г.Я. Новик – М.: Недра, 1978. – 390 с.

144. Родин И.В. Снимаемая нагрузка и горное давление. Исследования горного давления. – М.: Госгортехиздат, 1960.

145. Русанова, Н. А. Подготовка воды с учетом микробиологических и паразитологических показателей – Водоснабжение и санитарная техника. 1998. №3.70

146. Русанова, Н. А. Удаление вирусной микрофлоры при подготовке / Н.А. Русанова, Г. Г. Непаридзе, Г. Е. Недачин // Водоснабжение и санитарная техника. 1993. №2.

147. Самсонов, Р.О. История организации подземного хранения газа в СССР-России / Р.О. Самсонов, С.Н. Бузинов, Г.Н. Рубан, К.И. Джафаров // ж. Георесурсы 4 (36) 2010, стр.2-8.

148. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения.

149. Семенюк, В.Д. Водоподготовка промышленных предприятий. Краснодар. Техника. 1980. 381 с

150. Сигора Г.А. и др. Обзор методов переработки рассолов, образующихся в результате работы дистилляционных установок // Успехи современной науки, том 1, №12, 2017. – с. 140-146.

151. Смагин, В.И. Обработка воды электродиализом / В.И. Смагин – М.: Стройиздат, 1986. – 172 с.

152. Смирнов, В.И. Основание и разработка способов технологий строительства подземных сооружений для хранения газонефтепродуктов и захоронения промышленных отходов / В.И. Смирнов // Доктор, дисс. – М., 1995. – 346 с.
153. Смирнов, В.И. Строительство подземных газонефтехранилищ / В.И. Смирнов – М.: Газойл пресс, 2000. – 250 с.
154. СНиП 34-02-99 Подземные хранилища газа, нефти и продуктов их переработки. – М., 1999. – 32 с.
155. СНиП II-32-74. Строительные нормы и правила. Часть II. Нормы проектирования. Глава 32. Канализация. Наружные сети и сооружения.
156. СП 123.13330.2012 «Подземные хранилища газа, нефти и продуктов их переработки»
157. СП 31.13330.2012 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.02-84* (с Изменениями N 1, 2, 3, 4)
158. СП 34106-98. Подземные хранилища газа, нефти и продуктов их переработки. М.: ИРЦ ОАО «Газпром», 1999. – 1 Юс.
159. Способ и приспособление для добычи соли мокрым способом на наклонных соляных месторождениях. Verfahren und Vorrichtung zur Aussolung geneigter Lagerstätten: Заявка 19831234 Германия, МПК (E 21 C 41/20. Kavernen Bau- und Betriebs-Ges. rribH; deusa Projektmanagement GmbH, Gruschow N., WalkhoffF. F.K.H Заявл. 11.07.1998; Опубл. 13.01.2000.
160. Ставрогин, А.Н. Пластичность горных пород / А.Н. Ставрогин, А.Г. Протосеня // М.: Недра, 1979.
161. Ставрогин, А.Н. Ползучесть и временная зависимость прочности горных пород / А.Н. Ставрогин, Е.В. Лодус // Физ.-тех. пробл. разраб. полезных ископаемых. 1974. №6. с.3-10.
162. Ставрогин, А.Н. Экспериментальная физика и механика горных пород / А.Н. Ставрогин, Б.Г. Тарасов // СПб.: «Наука», 2001. - 343 е., 228 ил.
163. Старостин, Р.А. Современные методы определения скорости растворения горных пород. автоматизация методики определения коэффициента скорости растворения каменной соли для лабораторных испытаний / Р.А. Старостин, А.Е.

Кошелев // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. № 4. С. 54–62.

164. Стаховская, З.И. Исследование модуля Юнга образцов горных пород при всестороннем давлении до 5000 кГ/см методом изгиба / З.И. Стаховская, М.П. Воларович // Изв. АН СССР, серия геофиз., № 5, 1958.

165. Тавостин, М.Н. Определение реологических параметров каменной соли при сложном напряженном состоянии для оценки устойчивости подземных хранилищ газа. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. М., 2001.

166. Тавостин, М.Н. Оценка влияния вида объемного напряженного состояния на механические свойства каменной соли / М.Н. Тавостин, А.Е. Кошелев // Горный информационно-аналитический бюллетень. –2009. –№11. –С. 130-135.

167. Тевяшев, А.Д. Информационно-аналитическая система управления водопроводно-канализационным хозяйством региона / А.Д. Тевяшев, В.Г. Ченчевой // (ЕТЕВК-2001). – Ялта, 2001. – С. 231-234.

168. Тевяшев, А.Д. Системный подход к анализу и решению проблем развития и реконструкции региональных систем водоснабжения и водоотведения / А.Д. Тевяшев, В.Г. Ченчевой, В.В. Александров // (ЕТЕВК-2001). – Ялта, 2001. – С. 228-231

169. Технологический регламент СП ОСВ г. Челябинск

170. Тимашев, С.Ф. Физикохимия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев – М. Химия, 1988. 240с.

171. Томашевская, И.С. Изучение влияния одноосного сжатия на скорости упругих волн в образцах горных пород в условиях гидростатического давления / И.С. Томашевская, Д.Б. Балашов, В.А. Павлоградский, М.П. Воларович // Изв. АН СССР, серия геофиз., № 3, 1963.

172. ТОО «МАЭК-Казатомпром» отмечает 45-летний юбилей. URL: <https://www.atomic-energy.ru/news/2013/07/10/42721> (дата обращения: 14.11.2021).

173. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / Совет Эконом. Взаимопомощи, ВНИИ ВОДГЕО Госстроя. – М.: Стройиздат, 1978. – 590 с.

174. Фаталиев М.Д., Эпштейн А.А., Алиев М.А. и др. Экспериментальное исследование упругих свойств пород в условиях всестороннего давления и определение коэффициента бокового распора. - В кн.: Разрушение горных пород при бурении скважин. Уфа, 1973. с. 73-78.

175. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика/Под ред. Н. Б. Дортман, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1984, 455 с.

176. Физические свойства минералов и горных пород при высоких термодинамических параметрах: Справочник/ Е.И. Баяк, И.С. Томашевская, В.М. Добрынин и др.//Под ред. М.П. Воларовича. М.: Недра, 1988. – 255 с.

177. Фисенко, Г.Л. Предельные состояния горных пород вокруг выработок / Г.Л. Фисенко // М.: Недра, 1976.-272 с.

178. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – СПб: Лань, 2010. – 410 с.

179. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – СПб: Лань, 2010. – 410 с.

180. Харабрин А.В. Экологический мониторинг качества воды и оценка барьерной роли сооружений водоподготовки: Дис. канд. техн. наук. – Уфа, 2004.

181. Хлопцов, В.Г. Экспериментальное обоснование применения расчетной схемы в снимаемых напряжениях для решения геомеханических задач / В.Г. Хлопцов, Ю.А. Цыплухина, А.Е. Кошелев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. –№.-С. 311 – 318.

182. Шафаренко Е.М. Длительная устойчивость подземных горных выработок в отложениях каменной соли. Доктор, дисс. – М., 1983. - 326 с.

183. Шкуратник В.Л. Измерения в физическом эксперименте. Учебник для вузов. – 2-е изд., доп. и испр. - М.: Издательство «Горная книга», 2006. – 335с.

184. Эртуганова Э. А. Разработка акустоэмиссионного способа контроля разрушения соляных горных пород при их растворении. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М., 2007.
185. Bieniawski, Z.T. Deformational behavior of fractured rock under multiaxial compression / Z.T. Bieniawski // Structure, Solid Mech. And Eng. Design, 1971. Spart 1, p.589-598.
186. Black, A. P. Water Works Assoc. / A. P. Black, R. F. Christman, J. Amer. // 53. 1961. 737 p.
187. Böker, R. Die Mechanik der bleibenden Formänderung in kristallinisch aufgebauten Körpern / R Böker // Forschungsarbeiten Ing. Wes., Berlin, 1915, H. 175-176, 50s.
188. GMR (Great Man-Made River) Water Supply Project. URL: <https://www.water-technology.net/projects/gmr> (дата обращения: 14.11.2021).
189. Holst, K. Ergebnisse geomechanischer Untersuchungen bei der Gasspeicherung in Salzkavernen / K. Holst, W. Menzel, W. Schreiner, D. Weber // Neue Bergbautechnik. 1982. H. 7.
190. Karman, T. Forschungscheft 119 und Z. Ver. deut. Ing., 1911.
191. Lokshina, E.A. Process Water Production for Oil and Gas Utility Systems at High Water Color Index Conditions / E.A. Lokshina, A.V. Kolchin, B.N. Mastobaev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1079 062084, 2021
192. Lokshina, E.A. Zero-Emission Water Cycle When Developing Underground Gas Storage in Rock Salt Formation / E.A. Lokshina, A.V. Kolchin, B.N. Mastobaev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1079 072039, 2021
193. Mastobaev, B.N. On the use of a network of trunk pipelines to compensate for the shortage of water resources at the expense of the country's deep Siberian rivers / B.N. Mastobaev, R.M. Karimov, E.A. Lokshina, R.R. Tashbulatov, A.R. Valeev, A.V. Kolchin // Liquid and Gaseous Energy Resources, 2022 p. 20-30.
194. Mogi, K. Fracture and flow of rocks. - Tectonophysics, 1972, v.13(1-4), p.541-568.

195. On Toshka New Valley's mega-failure. URL: <https://www.egyptindependent.com/toshka-new-valleys-mega-failure-slideshow/> (дата обращения: 14.11.2021).

196. Petts, E. L.S. Investigation into Underground Gas Storage in Brine Well Cavities / Petts E. L.S., Thomson T. W., Possaris E. K.S., Horseman S. T. // 5 Symp. Salt Vol. 2. Cleveland, Ohio, 1980.

197. Rohr, H. V. Gebirgmechanisches Verhalten einer Kaverne in Salzgestein. Kali und Steinsalz, 1973, Bd. 6.

198. Rokahr, R.B. Staudtmeister, K. and Zander-Schiebenhöfer, D., Development of a new criterion for the determination of the maximum permissible internal pressure for gas storage caverns in rock salt, SMRI Spring Meeting, April 1994, Houston, Texas.

199. Sangha, C.M. Strength and Deformation of Rock Subject to Multiaxial Compressive Stresses / C.M. Sangha, R.K. Dhir // Int. J. Rock. Mech. Min. Sei., 1975, N12, p.277-282.

200. Schefer, A.I. Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter / A.I. Schefer, A.G. Fane, T.D. Waite // Water Resources. 2001. V. 35, No. 6, p. 1509-1517.

201. Schuppe, F. Ein reologisches Modell für das Saizgesteine. Bergakademie, 1963. V. 15, N8. S. 583-586.

202. Serata, S. Theory of aggregate rock behavior based on absolute three-dimensional testing (ATT) of rock salt / S. Serata, S. Sakurai, T. Adachi // Basic and Appl. Rock Mech: Proc. 10-th Symp. Rock. Mech. N.Y, 1972. p. 431-473.

203. SNF Floerger. [http://www.snf-group.com/images/pdf/Brochures in English /Water%20Soluble%20Polymers%20E.pdf](http://www.snf-group.com/images/pdf/Brochures%20in%20English/Water%20Soluble%20Polymers%20E.pdf) – Доступ свободный

204. South-to-North Water Diversion Project. URL: https://www.water-technology.net/projects/south_north/ (дата обращения: 14.11.2021).

205. The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing water. France, Paris: the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2021. – 206 p.

206. Wilhelm, F. G. Bipolar Membrane Electrodialysis. University of Twente, Twente University Press. 2001.

Приложение А. Справка о внедрении результатов диссертационной работы в ООО «АСП-Аква»



Общество с ограниченной ответственностью «АСП-АКВА»
ИНН 7701987853 | КПП 502401001 | ОГРН 1137746094144
Юридический адрес: 141401, Россия, Московская область, г.о. Химки,
г. Химки, улица Рабочая, дом 2А, к. 22А, офис 301
Почтовый адрес: 105094, Россия, г. Москва, ул. Золотая, д. 11, офис 5А
Тел./факс: +7 (499) 673-00-80 | E-mail: info@asp-aqua.ru
www.asp-aqua.ru

Исх.№ ИИ/3142/22 от 14.12.2022

В диссертационный совет 24.2.428.03

СПРАВКА

о внедрении на производстве

Настоящим удостоверяется, что решения, разработанные в диссертационном исследовании Локшиной Евгении Александровны, были использованы ООО «АСП-АКВА» при проектировании «Станции водоподготовки речной воды» Амурского газохимического комплекса (Проектная документация, Раздел 5. Сведения об инженерном оборудовании, о сетях инженерно-технического обеспечения, перечень инженерно-технических мероприятий, содержание технических решений, Подраздел 7. Технологические решения, Часть 9. Объекты общезаводского хозяйства. Установка подготовки речной воды, Книга 1. AGCC.0008-15-ИОС7.9, Том 5.7.9).

Первый заместитель генерального
директора,
главный инженер проектов, к.т.н.
(03.02.08)



Р.Ш. Валеев

Исх. rs_valeev@asp-aqua.ru
89172662633

ASP
GROUP

Приложение Б. Справка о внедрении результатов диссертационной работы в ФГБОУ ВО «УГНТУ»

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
 «УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
 ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО "УГНТУ")
 ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450064. Тел.: (347) 242-03-70, <http://www.rusoil.net>, E-mail info@rusoil.net
 ИНН 0277006179, ОГРН 1020203079016, ОКПО 02069450, КПП 027701001

05.06.2023 № 074-39/16

На № _____ от _____

СПРАВКА

Разработанное при участии соискателя Локшиной Е.А. на кафедре «Транспорт и хранение нефти и газа» учебно-методическое пособие «Химия воды и стабильность потоков в системах водоснабжения Лабораторные работы» и «Математическое моделирование в задачах нефтегазовой отрасли с использованием ANSYS. Практикум», а также отдельные результаты исследований Локшиной Е.А. в части расчета оптимальных концентраций рассола при размыве пласта при разработке подземных газохранилищ в соляных пластах, используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «УГНТУ» при изучении дисциплин «Проектирование и эксплуатация нефтегазохранилищ и автозаправочных станций» по направлению программы подготовки бакалавров 21.03.01 Нефтегазовое дело и «Математическое моделирование в задачах нефтегазовой отрасли» и «Химия воды и стабильность потоков в системах водоснабжения» по направлению программы магистерской подготовки 21.04.01 «Трубопроводный транспорт углеводородов» Нефтегазовое дело.

Проректор
по учебно-методической работе



А.И. Могучев