



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 189 362** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК⁷ **C 02 F 1/58, 1/42, 1/26//C 02 F 1/58, 101:10, 101:12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000116192/12, 19.06.2000

(24) Дата начала действия патента: 19.06.2000

(46) Дата публикации: 20.09.2002

(56) Ссылки: **КЛИМЕНКО И.А. Комплексное освоение ресурсов нефтяных месторождений.** - М.: Недра, 1991, с.44. RU 2089511 C1, 10.09.1997 RU 2010006 C1, 30.03.1994. RU 2078023 C1, 10.07.1996. RU 2094378 C1, 27.10.1997. JP 3-68755 B, 29.10.1991. US 4557913 A, 10.12.1985.

(98) Адрес для переписки:
169300, Республика Коми, г. Ухта, ул.
Октябрьская, 11, институт "Печорнипнефть"

(71) Заявитель:
Открытое акционерное общество "Коминнефть"

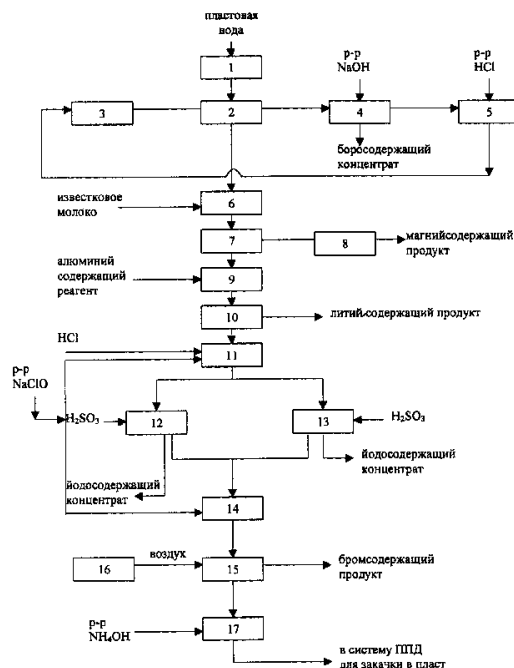
(72) Изобретатель: Литвиненко В.И.,
Варфоломеев Б.Г.

(73) Патентообладатель:
Общество с ограниченной ответственностью
"ЛУКОЙЛ-Коми"

(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНЫХ ВОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

(57)

Изобретение относится к неорганической химии, в частности к способам комплексной переработки попутно добываемых вод нефтяных месторождений для извлечения бора, магния, лития, йода и брома в низких промышленных концентрациях. Способ включает предварительную очистку вод от механических примесей и нефти с последующим последовательным извлечением магния, лития, бора, йода и брома, причем первоначально из воды экстрагируют бор, затем извлекают осаждением магний и литий, затем ионообменной сорбцией извлекают йод, а воздушной десорбцией бром. После извлечения неорганических компонентов воду направляют в систему поддержания пластового давления для закачки в пласт. Способ позволяет наиболее полно извлечь все содержащиеся в воде компоненты и сохранить качество пластовой воды для повторной закачки в пласты. 1 ил.



RU 2 189 362 C2

RU 2 189 362 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 189 362** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.7 **C 02 F 1/58, 1/42, 1/26//C**
02 F 1/58, 101:10, 101:12

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000116192/12, 19.06.2000

(24) Effective date for property rights: 19.06.2000

(46) Date of publication: 20.09.2002

(98) Mail address:
169300, Respublika Komi, g. Ukhta, ul.
Oktjabr'skaja, 11, institut "Pechornipneft"

(71) Applicant:
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Komineft"

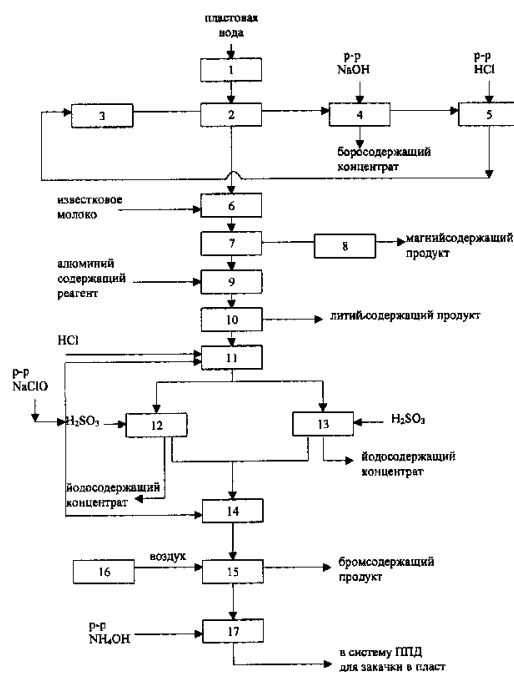
(72) Inventor: Litvinenko V.I.,
Varfolomeev B.G.

(73) Proprietor:
Obshchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "LUKOIL-Komi"

(54) **METHOD FOR INTEGRATED UTILIZATION OF OIL-FIELD ASSOCIATION WATER**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas production. SUBSTANCE: invention aims at recovering boron, magnesium, lithium, iodine, and bromine contained in low concentrations in oil-field association water. Water is preliminarily freed of suspended impurities and oil. Boron is first extracted from pretreated water, after which magnesium and lithium are precipitated. Iodine is then isolated via ion-exchange sorption and bromine is finally isolated by air desorption technique. Thus treated water is conveyed to formation pressure-maintenance system to be injected into formation. EFFECT: increased degree of recovery of all elements contained in water and preserved its quality as formation water. 1 dwg



RU 2 189 362 C2

RU 2 189 362 C2

Изобретение относится к неорганической химии, в частности к способам комплексной переработки попутно добываемых вод нефтяных месторождений для извлечения бора, магния, лития, йода и брома в низких промышленных концентрациях.

К низким промышленным концентрациям относятся содержание йода, лития, бора больше 10 мг/л, магния - 500 мг/л и больше, брома - 200 мг/л и больше.

Такие концентрации содержат воды ряда месторождений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции:

Западно-Тэбукское, Пашнинское, Джьерское, Мичаюское, Северо-Савиноборское, Нижне-Омринское, Усинское, Баганское, Возейское, Харьгаинское.

Подобные воды распространены практически во всех районах нефтедобычи. Так, в Западной Сибири это месторождения Нонг-Егонское, Покачевское, Южно-Балыкское, Тагринское, Локозовское, Мамонтовское и другие.

Известен способ извлечения бора из водных растворов экстракцией азотсодержащим органическим реагентом в разбавителе с последующей рекстракцией бора (см. а.с. СССР 1566662, С 01 В 35/00, 1988).

Известен способ извлечения лития из рассолов, включающий обработку их хлоридом алюминия, осаждение литиевого концентрата из рассола и отделение осадка фильтрацией (см. а.с. СССР 1586055, С 01 D 15/00, 1988г.).

Известен способ извлечения йода из минерализованных хлорсодержащих вод, включающий их подкисление, окисление иодид-ионов хлором, обработку вод водорастворимыми полимерами (см. а.с. СССР 1579000, С 01 В 7/14, 1988).

Также известен способ извлечения брома из растворов, включающий окисление бромидов в исходном растворе хлором, десорбцию брома воздухом, очистку бромвоздушной смеси от хлора с последующей абсорбцией брома раствором бромистого железа (см. а.с. СССР 1432000, С 01 В 7/09, 1987г.).

Однако все известные способы предназначены для извлечения из вод только одного компонента, а простое совмещение их не может составить единую технологию по извлечению всего комплекса компонентов.

Известен способ выделения магния в виде гидроокиси магния путем добавления в исходный раствор щелочного или щелочноземельного металла с последующим выделением лития путем добавления в раствор гидроокиси алюминия или хлорида алюминия с гидроокисью натрия в количестве, обеспечивающем атомное соотношение $Al:Li=3$ (см. пат. США 3306700, НКИ 23-25, оп.28.02.67).

Недостатком данного способа является низкая степень извлечения лития (20-30%), для растворов с минерализацией меньше 350 г/л и с содержанием лития меньше 50 мг/л.

Наиболее близким по технической сущности, принятым авторами за прототип, является способ комплексной переработки попутных нефтяных месторождений, включающий предварительную очистку воды от механических примесей и нефти с последующим последовательным извлечением

магния, лития, бора, йода и брома. Магний и литий извлекают с использованием методов осаждения. Для извлечения брома применяют метод воздушной десорбции, йода - угольной адсорбции, бора - сорбции на органических анионитах с последующей десорбцией соляной кислотой. На последней стадии воду упаривают для извлечения поваренной соли (см. книгу И. А. Клименко. Комплексное освоение ресурсов нефтяных месторождений, М.: Недра, 1991 г., стр.44).

Однако указанный способ работоспособен при наличии бора в пластовых водах больше 50 мг/л. При меньшем его содержании бор будет частично потерян при извлечении других компонентов.

При этом следует также отметить снижение эффективности способа из-за низкой степени насыщения сорбента при извлечении йода угольной адсорбцией.

Кроме того, известный способ приводит к снижению эффективности процесса нефтедобычи, так как упаривание воды в конце технологического процесса потребует изыскания нового источника водоснабжения на весь период заводнения месторождения.

Задачей настоящего изобретения является наиболее полное извлечение полезных неорганических компонентов из попутно добываемых пластовых вод нефтяных месторождений с низкими промышленными концентрациям при обеспечении эффективности процесса и сохранении качества пластовой воды, повторно закачиваемой в пласты нефтяных месторождений.

Сущность способа заключается в следующем.

Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений включает предварительную очистку их от мехпримесей и нефти с последующим последовательным извлечением магния, лития, бора, йода и брома, при этом магний и литий извлекают осаждением, а бром - воздушной десорбцией.

Отличительными признаками заявляемого способа являются: первоначально из воды извлекают бор экстракцией, например с помощью ящичного экстрактора с последующим последовательным извлечением магния, лития, йода и брома, при этом йод извлекают ионообменной сорбцией с последующей утилизацией пластовой воды в системе поддержания пластового давления.

Заявляемая нами последовательность извлечения полезных неорганических компонентов в низких промышленных концентрациях из попутно добываемых вод нефтяных месторождений позволяет наиболее полно извлечь все содержащиеся в воде компоненты. Проведенные исследования на водах Западно-Тэбукского месторождения показали, что бор предпочтительнее всего извлекать способом экстракции, при этом извлечение бора из воды достигает 80% и более. При извлечении бора другими способами, например сорбцией (для вод с низкими промышленными концентрациями неорганических компонентов), извлечение бора составит 40-50%.

Вместе с тем так как магний является эффективным высаливателем бора при

экстракции, это обуславливает извлечение бора именно первым во всей технологической цепочке.

Ограниченность рудных запасов борных соединений и практически неисчерпаемые запасы попутно добываемых вод нефтяных месторождений обуславливают возможность получения боросодержащих товарных продуктов на весь период разработки нефтяных месторождений (20-50 лет) без вложения затрат на добычу воды (минерального сырья).

Выбор именно ионообменной сорбции при извлечении йода обусловлен обеспечением эффективности процесса за счет существенно большей степени насыщения сорбента - ионообменной смолы при сохранении максимально возможного процента извлечения йода (больше 80%).

Вместе с тем, совокупность заявленных признаков позволяет сохранить качество пластовой воды для повторной закачки в пласты нефтяных месторождений, обеспечивая введение в воду минимально необходимого количества ионов кальция (на стадии выделения магния), хлора (при подкислении воды соляной кислотой на стадии извлечения йода и брома) и аммония (на стадии нейтрализации воды перед закачкой в пласт), не влияющих на выпадение осадков при смешении закачиваемых и пластовых вод.

Также следует отметить, что анализ многолетней разработки целого ряда месторождений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции с применением пресной воды для поддержания пластового давления показал, что существенного уменьшения содержания ценных неорганических компонентов не происходит из-за активного водообмена в пласте. Поэтому при закачке переработанной пластовой воды в систему поддержания пластового давления во вновь добываемой попутно с нефтью пластовой воде не ожидается снижение содержания ценных компонентов.

На чертеже представлена схема, поясняющая заявленный способ.

После очистки пластовой воды от эмульгированной нефти и механических примесей в резервуаре 1 до содержания каждого 30-50 мг/л вода поступает в экстрактор 2 непрерывного действия, например ящичный противоточный экстрактор. Ящичные экстракторы обеспечивают за счет циркуляции фазовых потоков в ступенях возможность работы с любым соотношением исходной смеси и экстрагента. Удовлетворительная степень извлечения бора обеспечивается и при соотношении 5-10.

Из емкости 3 в экстрактор 2 на стадию экстракции подается экстрагент, например органический раствор Яррезина - Б. Реэкстракция бора из органической фазы, выходящей из экстрактора 2, проводится в экстракторе 4, куда непрерывно поступает водный раствор едкого натра (NaOH). Органическая фаза после экстрактора 4 непрерывно поступает в экстрактор 5, где водным раствором соляной кислоты проводится нейтрализация остаточной щелочности экстрагента (регенерация экстрагента). Регенерированный экстрагент

непрерывно поступает в емкость 3, обеспечивая замкнутость цикла выделения бора из пластовой воды. Водный раствор из экстрактора 4 (боросодержащий концентрат) служит исходным сырьем для получения боросодержащих товарных продуктов, например пербората натрия или борной кислоты.

После извлечения боросодержащего концентрата отделяемая непрерывно из экстрактора 2 пластовая вода поступает в реактор 6 для извлечения магния. Осаждение гидроокиси магния в реакторе 6 производится известковым молоком. После реакции пластовая вода с осадком гидроокиси магния направляется в фильтр 7, где происходит отделение ее от осадка гидроокиси магния; осадок гидроокиси магния подвергают сушке и прокатке в печи 8 до образования товарного магнийсодержащего продукта - жженной магнезии (MgO). Пластовая вода, отделенная в фильтре 7 от осадка гидроокиси магния, поступает на извлечение лития в реактор 9.

Осаждение лития в виде гидроалюмината лития проводится любым алюминийсодержащим реагентом, например раствором хлорида алюминия. Образовавшийся гидроалюминат отделяется от пластовой воды на фильтре 10, литийсодержащий осадок направляется на переработку на товарный продукт, например карбонат лития; пластовая вода направляется на извлечение йода.

Перед извлечением йода вода в емкости 11 подкисляется, например, соляной кислотой (HCl) и одновременно окисляется, например, гипохлоритом натрия (NaClO). Далее окисленная вода поступает на сорбцию йода в насадочную колонну 12, заполненную ионообменной смолой. После насыщения ионообменной смолы йодом пластовую воду направляют в аналогичную насадочную колонну 13. Время насыщения определяют опытным путем для каждого типа воды. Десорбцию йода из ионообменной смолы в колонне 12 проводят раствором сернистой кислоты (H₂SO₃) и йодосодержащий концентрат отводят на переработку на товарный йод. После этого колонна 12 вновь готова для сорбции йода ионообменной смолой из новой порции пластовой воды. Циклы поглощения йода из пластовой воды ионообменной смолой и десорбцию йода из смолы в колоннах 12 и 13 чередуют.

Вода из насадочной колонны далее поступает для извлечения брома в емкость 14. Предварительно воду для окисления бромид-ионов до брома смешивают с окислителем, например гипохлоритом натрия (NaClO). Далее вода поступает в колонну 15 с насадкой, где бром выдувают из раствора воздухом, подаваемым вентилятором 16. Бромовоздушную смесь из колонны 15 направляют на конденсацию и выделение товарного брома. Пластовая вода после нейтрализации кислотности в емкости 17 аммиачной водой (p-p NH₄OH) утилизируется в системе поддержания пластового давления (ППД) для повторной закачки в пласт.

Пример конкретного осуществления.

Переработка попутно добываемой пластовой воды Западно-Тэбукского нефтяного месторождения. Исходное содержание извлекаемых компонентов (в мг/л): бор - 20; магний - 1884; литий - 9,5;

йод - 5,6; бром - 337. Расход пластовой воды 285,4 м³/ч.

Экстракция бора. Концентрации бора (в мг/л): конечная в пластовой воде - 4; начальная концентрация в оборотном экстрагенте - 35; конечная концентрация в экстрагенте после экстракции - 76. Соотношение расходов экстрагента и пластовой воды составляет 1:5. Степень извлечения бора 80%.

Реэкстракция проводится 0,5 н. раствором NaOH (47,5 м³/ч). Конечное содержание бора в реэкстракте 96 мг/л. Далее раствор выпаривается, после охлаждения по стехиометрии добавляется Н₂O₂ для образования NaBO₃. После сушки перборат натрия - товарный продукт.

Осаждение магния. Дозируется известковое молоко с концентрацией по СаО 10-10,3 мас. %. Расход известкового молока 11,3 м³/ч. Степень извлечения магния 99,9%. После отделения гидроксида магния фильтрацией продукт прокаливается во вращающейся печи (сжигается попутный нефтяной газ) при t=1300-1700 °С. Содержание оксида магния в товарном продукте 96,1%.

Осаждение лития. Конечное содержание лития 0,8 мг/л, степень извлечения - 91,5%. Дозируется реагент, содержащий алюминий в пересчете на Al(OH)₃ 110 г/л (1,3-1,4 м³/ч) из расчета 5 молей Al₂O₃ на 1 моль Li₂O.

После фильтрации осадок гидроалюмината лития поступает на выщелачивание лития. Литийсодержащий раствор выпаривается с концентрации LiCl 0,234 г/л до 85 г/л.

Насыщенным раствором Na₂CO₃ осаждается карбонат лития Li₂CO₃ - товарный продукт.

Извлечение йода. Расход 27,5% HCl для подкисления воды с pH 7,5 до 2,2 составляет 0,1258 м³/ч. Дозировка раствора гипохлорита

натрия с массовой концентрацией активного хлора 19,0 г/л составляет 6,8 л/ч. Выход йода - 80%. Массовая концентрация йода в анионите после сорбции 420 г/л. Десорбция на 99% производится раствором сернистой кислоты H₂SO₃. После окисления йодид-ионов в концентрате гипохлоритом натрия йод кристаллизуется в товарный продукт.

Извлечение брома. Окисление бромид-ионов до брома проводится гипохлоритом натрия до значения окислительно-восстановительного потенциала eH=993 - 1002 мВ. Расход воздуха на десорбции 45000 м³/ч. На абсорбцию брома поступает бромовоздушная смесь с концентрацией брома 0,288 - 0,318 г/м³. Абсорбция проводится раствором NaOH. После окисления бромида и паровой десорбции бром конденсируется в товарный продукт. Степень извлечения брома - 92%.

Исследования, проведенные на водах Западно-Тэбукского месторождения позволили разработать все параметры технологического процесса и аппаратное оформление способа.

Годовая прибыль от извлечения ценных неорганических компонентов из попутных вод только Западно-Тэбукского месторождения составит 107 млн.руб.

Формула изобретения:

Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений, включающий предварительную очистку вод от мехпримесей и нефти с последующим последовательным извлечением магния, лития, бора, йода и брома, при этом магний и литий извлекают осаждением, бром - воздушной десорбцией, отличающийся тем, что перед извлечением магния, лития, йода и брома экстрагируют бор, а йод извлекают ионообменной сорбцией с последующей утилизацией воды в системе поддержания пластового давления.