



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C02F 9/00 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2020100726, 14.01.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.01.2020

Дата регистрации:
25.06.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.01.2020

(45) Опубликовано: 25.06.2020 Бюл. № 18

Адрес для переписки:
423462, Рес. Татарстан, г. Альметьевск, ул.
Тельмана, 88, Асылгараева Алия
Шарифзяновна

(72) Автор(ы):

Сахабутдинов Рифхат Зиннурович (RU),
Губайдулин Фаат Равильевич (RU),
Кудряшова Любовь Викторовна (RU),
Гарифуллин Рафаэль Махасимович (RU),
Звездин Евгений Юрьевич (RU),
Буслаев Евгений Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество
«Татнефть» имени В.Д. Шашина (RU),
Общество с ограниченной ответственностью
«НТЦ Татнефть» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ЕА 31635 В1, 31.01.2019. RU 2183202
С2, 10.06.2002. RU 2040565 С1, 25.07.1995. RU
2189362 С2, 20.09.2002. RU 2190700 С1,
10.10.2002. US 9719179 В2, 01.08.2017.

(54) Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений

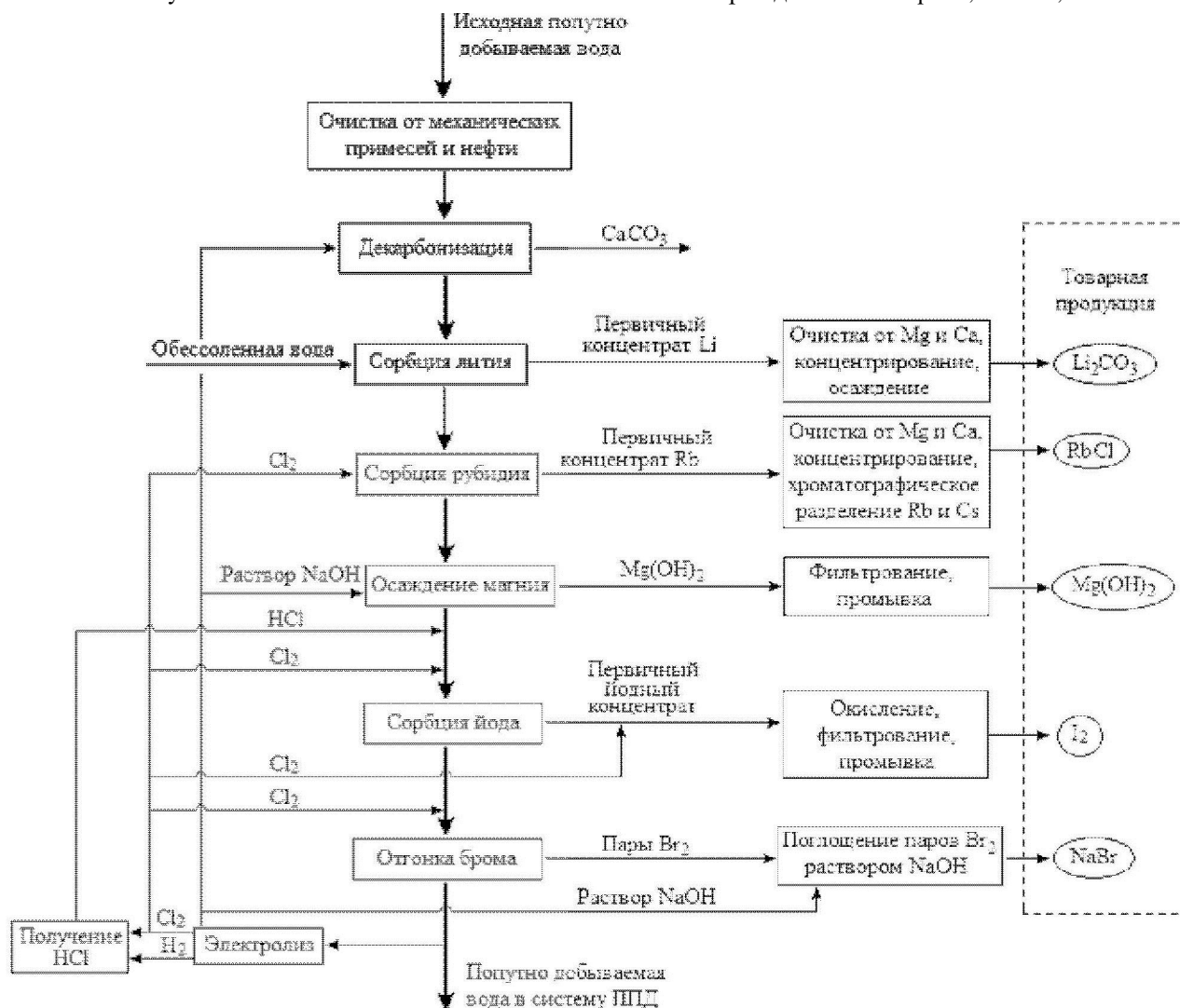
(57) Реферат:

Изобретение относится к способам комплексной переработки гидроминерального сырья, например природных рассолов или попутно добываемых вод нефтяных месторождений, с получением соединений лития, рубидия, магния, йода, брома. Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений включает предварительную очистку воды от механических примесей и нефти с последующим последовательным извлечением магния, лития, йода и брома, при этом литий и йод извлекают методом селективной сорбции, магний - осаждением, бром - воздушной десорбцией, с последующим использованием попутно добываемой воды в системе поддержания пластового давления нефтяных месторождений. После предварительной очистки воды от механических примесей и нефти проводят декарбонизацию попутно добываемой воды путем

введения в нее католитного раствора гидроксида натрия до pH=9 и фильтрованием образовавшегося карбоната кальция. Затем извлекают литий и рубидий на селективных сорбентах и направляют воду на осаждение магния в виде гидроксида магния, где в качестве осадителя используют католитный раствор гидроксида натрия. После извлечения магния воду направляют на извлечение йода и брома. Часть воды после комплексной переработки подвергают электролизу для получения католитного раствора гидроксида натрия, который направляют на осаждение магния в виде гидроксида, и газообразного хлора, часть которого направляют на регенерацию сорбента рубидия и окисление иодидов и бромидов до молекулярного состояния перед извлечением йода и брома, а оставшуюся часть газообразного хлора и водород после электролиза воды используют для получения соляной кислоты, которую

направляют на подкисление воды перед извлечением йода и брома. Изобретение позволяет увеличить степень извлечения полезных

неорганических компонентов из природных рассолов или попутно добываемых вод нефтяных месторождений. 1 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C02F 9/00 (2020.02)

(21)(22) Application: **2020100726, 14.01.2020**

(24) Effective date for property rights:
14.01.2020

Registration date:
25.06.2020

Priority:

(22) Date of filing: **14.01.2020**

(45) Date of publication: **25.06.2020** Bull. № 18

Mail address:
**423462, Res.Tatarstan, g. Almetevsk, ul. Telmana,
88, Asylgaraeva Aliya Sharifzyanovna**

(72) Inventor(s):

**Sakhabutdinov Rifkhat Zinnurovich (RU),
Gubaidulin Faat Ravilevich (RU),
Kudriashova Liubov Viktorovna (RU),
Garifullin Rafael Makhasimovich (RU),
Zvezdin Evgenii Iurevich (RU),
Buslaev Evgenii Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Publichnoe aktsionernoe obshchestvo «Tatneft»
imeni V.D. Shashina (RU),
Obshchestvo s ogranichennoi otvetstvennostiu
«NTTs Tatneft» (RU)**

(54) **METHOD FOR INTEGRATED PROCESSING OF PRODUCED WATER OF OIL FIELDS**

(57) Abstract:

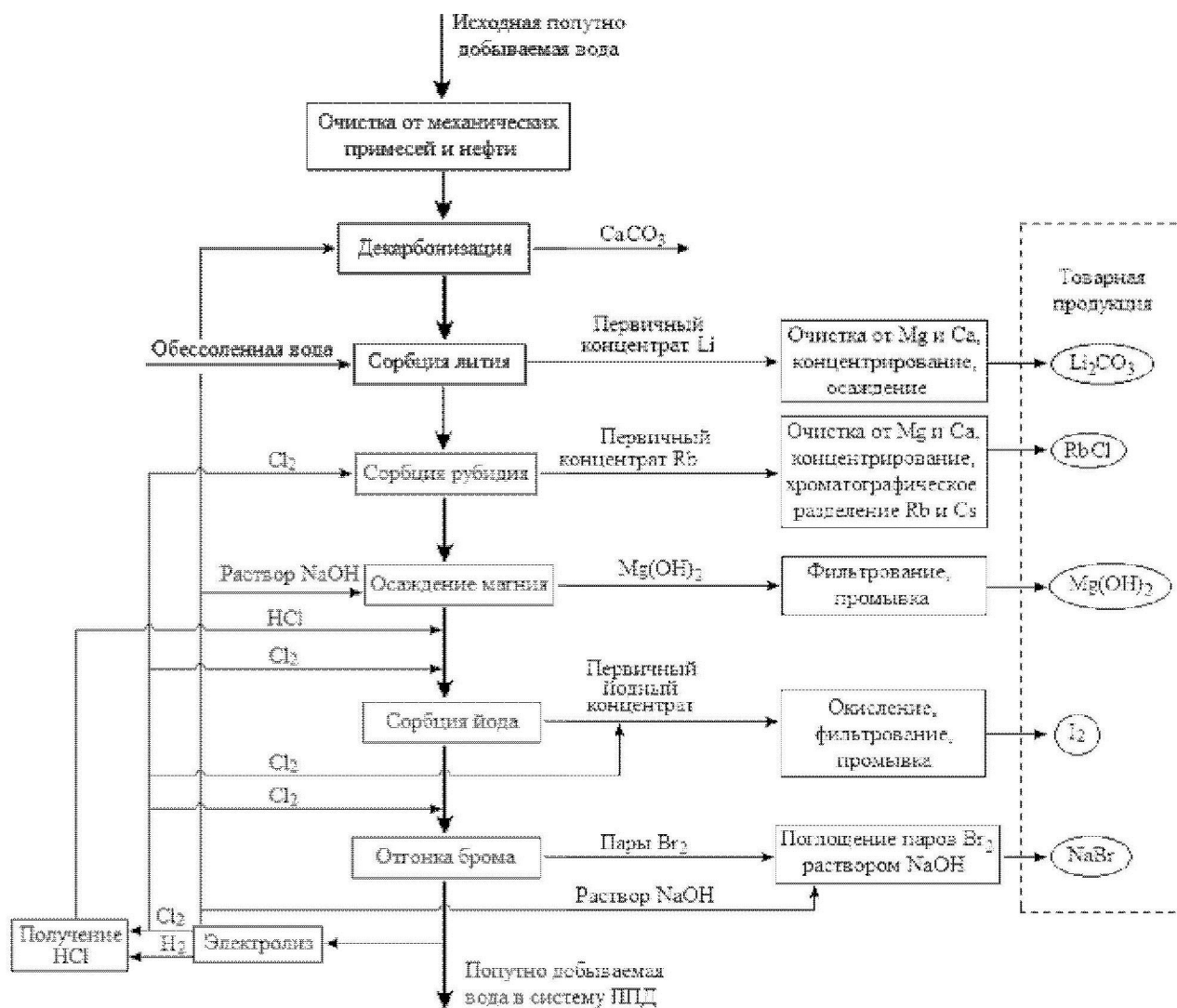
FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to methods for complex processing of hydromineral material, for example, natural brines or produced water of oil fields, to obtain compounds of lithium, rubidium, magnesium, iodine, bromine. Method for complex processing of produced water of oil deposits includes preliminary purification of water from mechanical impurities and oil with subsequent successive extraction of magnesium, lithium, iodine and bromine, wherein lithium and iodine are extracted by selective sorption, magnesium – by deposition, bromine – by air desorption, with subsequent use of produced water in system for maintaining formation pressure of oil deposits. After preliminary purification of water from mechanical impurities and oil decarbonisation of the produced water is carried out by adding catholyte solution of sodium hydroxide to pH=9 and filtration of the formed calcium carbonate. Then, lithium and rubidium is extracted on selective sorbents and water is supplied to magnesium

precipitation in form of magnesium hydroxide, where catholyte solution of sodium hydroxide is used as precipitator. After extraction of magnesium water is directed for extraction of iodine and bromine. Part of water after complex processing is subjected to electrolysis for production of catholyte solution of sodium hydroxide, which is directed to precipitation of magnesium in form of hydroxide, and gaseous chlorine, part of which is directed to regeneration of rubidium sorbent and oxidation of iodides and bromides to molecular state before extraction of iodine and bromine, and the remaining part of gaseous chlorine and hydrogen after electrolysis of water is used to produce hydrochloric acid, which is directed to acidify water before extraction of iodine and bromine.

EFFECT: invention increases degree of extraction of useful inorganic components from natural brines or oil fields produced water.

1 cl, 2 tbl, 1 dwg



Изобретение относится к неорганической химии, в частности к способам комплексной переработки гидроминерального сырья, например природных рассолов или попутно добываемых вод нефтяных месторождений, с получением соединений лития, рубидия, магния, йода, брома.

5 Известен способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений (патент RU №2183202, МПК C02F 9/00, опубл. 10.06.2002), включающий стадию механической фильтрации, стадию адсорбционного выделения кальция, стадию выделения магния путем пропускания фильтрата через карбоксильный катионит в Na+-форме, регенерацию адсорбента концентрированным раствором хлорида натрия с
10 последующей обработкой регенерата до карбонатов, концентрирование отработанной воды путем электродиализа с получением вторичных рассолов и обессоленной воды, стадию селективного выделения кальция, магния и стронция осуществляют в противоточной ионнообменной колонне с разделением потоков умягченной воды и рассола, содержащего соединения стронция и магния, с последующим осаждением
15 магния в виде гидроокиси путем обработки раствором гидроокиси натрия, фильтрации через механический фильтр и обработки фильтрата раствором карбоната натрия, стадию выделения йода путем обработки воды раствором соляной кислоты до pH 2,0-2,5 добавлением в качестве окислителя хлорной воды из расчета 1,1 экв. хлора на 1 экв. йода и пропускания раствора через анионит АВ-17 в Cl-форме.

20 Недостатками способа являются чувствительность стадии адсорбционного выделения кальция и стадии выделения магния пропусканием фильтрата через карбоксильный катионит к наличию в исходной воде ионов железа, прочих тяжелых металлов и растворенных нефтепродуктов, содержащихся в попутной воде нефтяных месторождений, которые наравне с кальцием будут сорбироваться на поверхности
25 адсорбента и карбоксильного катионита и снижать их эффективность, регенерация адсорбента и карбоксильного катионита концентрированным раствором хлорида натрия не приведет к отмыву сорбированных ионов железа, прочих тяжелых металлов и растворенных нефтепродуктов. Снижение эффективности адсорбента увеличит периодичность проведения регенераций, эксплуатационные затраты в целом, и в
30 конечном итоге себестоимость производимой продукции.

Другим недостатком способа является концентрирование высокоминерализованной отработанной воды с использованием электродиализа, при котором неминуемо будет происходить концентрационная поляризация, создающая внешнее диффузионное
35 сопротивление, уменьшающее селективность мембран по сравнению с истинной ее селективностью, и приводящая к осаждению солей на поверхности мембран, снижению производительности установки, степени разделения компонентов и срока службы мембран.

Известен способ комплексной переработки природных рассолов хлоридного кальциевого и хлоридного магниевых типов (патент RU №2436732, МПК C01F 5/10,
40 опубл. 20.11.2011), включающий получение оксида и хлорида магния, а также брома и карбоната лития, из рассола сначала проводят совместное осаждение карбоната кальция и гидроксида магния с одновременным получением маточного раствора, содержащего хлорид натрия, который подвергают упариванию до выделения кристаллов хлорида натрия, кристаллы отделяют, растворяют в воде с получением концентрированного
45 раствора хлорида натрия, который подвергают электролизу для получения газообразного хлора и католита-раствора гидроксида натрия; газообразный хлор используют для окисления бромид-ионов, содержащихся в упаренном растворе, с последующей десорбцией элементарного брома; католит после карбонизации углекислым

газом и получения раствора карбоната и гидроксида натрия используют для осаждения карбоната кальция и гидроксида магния; осадок репульпируют в растворе хлорида кальция и подвергают карбонизации для получения карбоната кальция и раствора хлорида магния, осадок отделяют, из части раствора хлорида магния раствором карбоната и гидроксида натрия осаждают магнезию углекислую, которую затем прокаливают для получения оксида магния и углекислого газа; другую часть раствора хлорида магния упаривают для кристаллизации бишофита; из раствора после отделения кристаллов хлорида натрия осаждают карбонат лития раствором после карбонизации католита.

Недостатком способа является ограниченность его применения для комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений, используемых после переработки для поддержания пластового давления, поскольку исходный рассол перерабатывается нацело. Другим недостатком способа являются высокие энергетические затраты, связанные с необходимостью упаривать значительные объемы жидкости (так для 1 м³ перерабатываемой воды требуется упарить более 4 м³ маточного раствора) и повышенной потребностью в природном газе. Другим недостатком способа является низкая степень извлечения лития, которая составляет на уровне 80% и, соответственно, потери лития 20%. Вышеуказанные недостатки данного способа, в конечном счете, повышают себестоимость производимых химических соединений.

Известен способ извлечения рубидия из растворов сложного химического состава (патент RU №2040565, МПК C22B 26/10, опубл. 25.07.1995), включающий сорбцию рубидия на ферроцианидном сорбенте и последующую обработку сорбента с извлечением рубидия в раствор с получением хлорида рубидия, обработку ферроцианидного сорбента ведут в две стадии, на первой стадии раствором хлора во фторсодержащем органическом растворителе, на второй концентрированным водным раствором одноатомных спиртов с их последующей отгонкой упариванием и повторным использованием.

Недостатком способа является использование привозного баллонного хлора для регенерации сорбента.

Наиболее близким к заявленному изобретению является способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений (патент RU №2189362, МПК C02F 1/58, опубл. 20.09.2002), включающий предварительную очистку воды от механических примесей и нефти с последующим последовательным извлечением магния, лития, йода и брома, при этом литий и йод извлекают методом селективной сорбции, магний - осаждением, бром - воздушной десорбцией, с последующим использованием попутно добываемой воды в системе поддержания пластового давления нефтяных месторождений. Перед извлечением магния, лития, йода и брома экстрагируют бор.

Недостатками способа являются неполное извлечение полезных неорганических компонентов из природных рассолов или попутно добываемых вод нефтяных месторождений, высокое количество примеси в производимом гидроксида магния за счет осаждения карбоната кальция при осаждении гидроксида магния, наиболее низкая эффективность осаждения лития в виде гидроалюмината лития при температуре попутно добываемой воды ниже 50°C, что в свою очередь требует высоких энергетических затрат на нагрев воды, а также высокий расход алюминийсодержащего реагента (мольное соотношение LiO₂/Al₂O₃ должно составлять 1:4 для достижения 46,1% степени извлечения лития из пластовых вод, и 1:6 - для достижения степени извлечения лития 91,1% [Ланина, Т.Д. Процессы переработки пластовых вод месторождений

углеводородов [Текст]: монография / Т.Д. Ланина, В.И. Литвиненко, Б.Г. Варфоломеев. - Ухта: УГТУ, 2006. - 172 с.: ил.]. Другим недостатком способа является сложность и многостадийность переработки гидроалюмината лития в товарную литиевую соль (хлорид, карбонат), включающую промывку отфильтрованного осадка с образованием сточных вод, репульпацию осадка, применение известкового разложения, термостатирования реакционной смеси при 70°C, фильтрацию осадка трехкальциевого гидроалюмината, очистку раствора хлорида лития от кальция и алюминия осадительными методами, утилизацию отфильтрованного осадка, содержащего соединения кальция и алюминия, концентрирование очищенного раствора, осаждение карбоната лития, его фильтрацию и промывку.

Технической задачей изобретения является наиболее полное извлечение полезных неорганических компонентов из природных рассолов или попутно добываемых вод нефтяных месторождений при обеспечении эффективности процесса переработки и получение качественного товарного продукта с сохранением качества воды, закачиваемой далее в пласты нефтяных месторождений для поддержания пластового давления.

Техническая задача решается способом комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений, включающим предварительную очистку воды от механических примесей и нефти с последующим последовательным извлечением магния, лития, йода и брома, при этом литий и йод извлекают методом селективной сорбции, магний - осаждением, бром - воздушной десорбцией, с последующим использованием попутно добываемой воды в системе поддержания пластового давления нефтяных месторождений.

Новым является то, что после предварительной очистки воды от механических примесей и нефти проводят декарбонизацию попутно добываемой воды путем введения в нее католитного раствора гидроксида натрия до pH=9 и фильтрованием образовавшегося карбоната кальция, затем извлекают литий и рубидий на селективных сорбентах и направляют воду на осаждение магния в виде гидроксида магния, где в качестве осадителя используют католитный раствор гидроксида натрия, причем гидроксид натрия на осаждение подают в количестве не более 95% от стехиометрии, после извлечения магния воду направляют на извлечение йода и брома, часть воды после комплексной переработки подвергают электролизу для получения католитного раствора гидроксида натрия, который направляют на осаждение магния в виде гидроксида, газообразного хлора, часть которого направляют на регенерацию сорбента рубидия и окисление иодидов и бромидов до молекулярного состояния перед извлечением йода и брома, а оставшуюся часть газообразного хлора и водород после электролиза воды используют для получения соляной кислоты, которую направляют на подкисление воды перед извлечением йода и брома.

Новым также является то, что для декарбонизации используют католитный раствор гидроксида натрия, полученный в результате электролиза пластовой воды после комплексной переработки.

Условно неисчерпаемые запасы попутно добываемых вод нефтяных месторождений дают возможность получения товарной химической продукции на основе извлекаемых ценных неорганических компонентов на весь период разработки нефтяных месторождений (20-50 лет) без вложения затрат на добычу воды (гидроминерального сырья). Заявляемая нами последовательность извлечения ценных неорганических компонентов из попутно добываемых вод нефтяных месторождений позволяет наиболее полно извлечь содержащиеся в воде ценные компоненты.

На чертеже представлена схема, поясняющая заявленный способ.

Сущность способа заключается в следующем. Исходную попутно добываемую воду нефтяных месторождений предварительно очищают от механических примесей и нефти, например, фильтрованием через слой гранулированной загрузки, регенерацию которой производят с помощью обратной промывки (например, по способу RU №2664936, МПК B01D 17/022, опубл. 23.08.2018, бюл. № 24). Далее воду направляют на декарбонизацию для удаления гидрокарбонат-иона. Декарбонизация позволяет избежать осаждения карбоната кальция при осаждении гидроксида магния и, как следствие, сократить количество примеси в производимом гидроксиде магния.

Декарбонизацию проводят введением в очищенную попутно добываемую воду при перемешивании гидроксида натрия до $\text{pH}=9$, выдерживанием образовавшейся суспензии при перемешивании в течение 1 часа для снятия пересыщения по карбонату кальция и фильтрованием образовавшегося карбоната кальция. Причем для декарбонизации используют гидроксид натрия, полученный в результате электролиза части пластовой воды после комплексной переработки.

Далее после декарбонизации воду подают в направлении движения потока снизу вверх на вертикальную колонку, загруженную селективным по отношению к литию гранулированным сорбентом, например, сорбентом на основе хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия и лития, работающим по интеркаляционному механизму. По мере исчерпания сорбционной емкости сорбента и появлению проскока лития, поток воды перенаправляют на аналогичную колонку с сорбентом, а насыщенную колонку переводят на регенерацию. Регенерация сорбента заключается в его отмывке от попутно добываемой воды и десорбции лития путем подачи обессоленной воды через колонку на проток или порциями в направлении движения потока сверху вниз. Полученный в результате десорбции раствор представляет собой первичный литиевый концентрат, который далее направляют на очистку от примесей магния и кальция, концентрирование любым известным способом (например, описанным в патенте RU №2688593). После чего литий осаждается в виде карбоната лития (товарного продукта) путем добавления раствора карбоната натрия и фильтрования выпавшего осадка карбоната лития.

После извлечения лития попутно добываемую воду подают в направлении движения потока снизу вверх на вертикальную колонку, загруженную селективным по отношению к рубидию гранулированным сорбентом, например, ферроцианидным сорбентом. По мере исчерпания сорбционной емкости сорбента и появлению проскока рубидия, поток воды перенаправляют на аналогичную колонку с сорбентом, а насыщенную колонку переводят на регенерацию сорбента путем его обработки раствором хлора во фторсодержащем органическом растворителе и водным раствором одноатомных спиртов с их последующей отгонкой и получением высококонцентрированного раствора соли рубидия. При этом для регенерации сорбента используют хлор, полученный в результате электролиза части пластовой воды после комплексной переработки, а отогнанный спирт вторично используется для десорбции рубидия в следующих циклах работы сорбента.

После извлечения лития и рубидия на селективных сорбентах пластовую воду направляют на осаждение магния в виде гидроксида, где в качестве осадителя используют католитный раствор гидроксида натрия, который получен в результате электролиза части пластовой воды после комплексной переработки. Гидроксид натрия, требуемый на осаждение магния, вырабатывается электролизом части пластовой воды после комплексной переработки в количестве не более 95% от стехиометрии в реакции

образования гидроксида магния во избежание осаждения соединений кальция и, как следствие, увеличения примесей в осажденном гидроксиде магния. После реакции взаимодействия ионов магния, содержащихся в исходной пластовой воде, и гидроксида натрия пластовая вода с осадком гидроксида магния направляется на отделение осадка гидроксида магния, осадок гидроксида магния подвергают сушке, который далее может использоваться либо как товарный магнийсодержащий продукт, либо как сырье для последующего синтеза прочих магнийсодержащих соединений (хлорид, перхлорат, оксид магния и пр.).

Пластовая вода, отделенная от осадка гидроксида магния, поступает на стадию извлечения йода. Предварительно пластовая вода подкисляется соляной кислотой (HCl). Далее в воду подают хлор для окисления иодид-иона до молекулярного йода. Причем хлор поступает после электролиза части пластовой воды, направляемой после комплексной переработки, а для подкисления воды используют синтетическую соляную кислоту, полученную из растворения в воде хлороводорода, полученного путем сжигания водорода в хлоре, поступающих после электролиза части пластовой воды после комплексной переработки.

Далее воду подают в направлении движения потока снизу вверх на вертикальную колонку, загруженную селективным по отношению к йоду гранулированным сорбентом, например, анионит АВ-17 в Cl⁻-форме. По мере исчерпания сорбционной емкости сорбента и появлению проскока йода, поток воды перенаправляют на аналогичную колонку с сорбентом, а насыщенную колонку переводят на регенерацию сорбента, например, путем его обработки раствором сульфита и хлорида натрия, а йодосодержащий концентрат направляют на переработку в товарный йод. После чего вертикальная колонна с сорбентом вновь готова для сорбции йода из новой порции пластовой воды. Циклы поглощения йода из пластовой воды сорбентом и десорбцию йода из него в вертикальных колоннах чередуют. Время насыщения определяют опытным путем для каждого типа воды.

Выбор именно сорбционного метода извлечения лития, рубидия и йода перед остальными методами (например, осаждением) обусловлен обеспечением высокой эффективности процесса для переработки вод со сравнительно невысокими концентрациями извлекаемых компонентов за счет существенно большей степени насыщения сорбентов при сохранении максимально возможной степени их извлечения.

После извлечения йода вода поступает на стадию извлечения брома. Предварительно в пластовую воду для окисления бромид-ионов до брома подают хлор, который поступает после электролиза части пластовой воды, направляемой после комплексной переработки. Далее вода поступает в вертикальную колонну с насадкой, где бром выдувают из раствора воздухом, подаваемым вентилятором. Бромовоздушную смесь из колонны направляют либо на конденсацию и выделение товарного брома, либо на абсорбцию раствором гидроксида натрия и получения бромид натрия.

Далее пластовую воду после корректировки pH направляют в систему поддержания пластового давления (ППД) для повторной закачки в пласт.

Заявляемая нами последовательность извлечения ценных компонентов из попутно добываемых вод нефтяных месторождений позволяет не только наиболее полно извлечь содержащиеся в воде ценные компоненты, но и позволяет сохранить качество пластовой воды для повторной закачки в пласты нефтяных месторождений, обеспечивая минимальное изменение солевого состава воды, не влияющее на выпадение осадков при смешении закачиваемых и пластовых вод. В противном случае смешение вод, имеющих различный физико-химический состав, может сопровождаться нарушением

стабильности смеси и, как следствие, осадкообразованием, формирующим отложения в нефтепромысловом оборудовании и в пластах, выбранных под закачку.

Осадкообразование приводит к колюматации призабойной зоны и порового пространства поглощающего или нефтеносного пласта, к износу нефтепромыслового оборудования и к трудоемким ремонтным работам. Для борьбы с выпадением солей проводятся мероприятия по предупреждению их отложений и удаления с внутренней поверхности оборудования и из порового пространства пласта.

Примеры конкретного осуществления способа.

Пример 1. Проверку реализации способа по схеме, представленной на фиг. 1, осуществляли на попутно добываемой воде Ромашкинского месторождения. Состав исходной попутно добываемой пластовой воды и воды после комплексной переработки приведен в таблице 1 в столбце 2.

Таблица 1 Состав исходной попутно добываемой пластовой воды и воды после комплексной переработки

Параметр	Концентрация, г/дм ³		Степень извлечения компонента, %
	в исходной воде	в воде после комплексной переработки	
Общая минерализация	211,057	210,649	-
HCO ₃ ⁻	0,04	0	-
Cl ⁻	130,41	129,75	-
SO ₄ ²⁻	0,005	0,01	-
Ca ²⁺	16,01	15,98	-
Mg ²⁺	3,52	0,23	94
Na ²⁺ + K ⁺	59,42	64,87	-
Бромид Br ⁻	0,68	0,066	90
Иодид I ⁻	0,012	0,001	92
Литий	0,012	0,001	92
Рубидий	0,950	0,015	98

Очистку исходной попутно добываемой пластовой воды от механических примесей и нефти выполнили фильтрованием через слой гранулированной загрузки марки «Orelilter», имеющий фракционный состав 0,7-1,7 мм. В результате очистки концентрация механических примесей в воде снизилась с 10,1 до 0,05 мг/дм³, нефти - с 24,3 до 0,1 мг/дм³.

Поскольку попутно добываемая вода содержит гидрокарбонат-ион в концентрации 0,04 г/дм³, то предварительно проводят ее декарбонизацию путем введения в воду при перемешивании гидроксида натрия до pH=9, выдерживанием образовавшейся суспензии при перемешивании в течение 1 часа и фильтрованием образовавшегося карбоната кальция. Для декарбонизации использовали гидроксид натрия, полученный в результате электролиза части пластовой воды после комплексной переработки. После декарбонизации гидрокарбонат-ион в воде полностью отсутствовал.

Извлечение лития. Предварительно очищенную и декарбонизированную попутно добываемую пластовую воду (V=1 м³) подают на одну из двух вертикальных колонок, загруженных гранулированным сорбентом на основе хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия и лития для селективного извлечения лития.

Направление подачи воды снизу вверх, объемная скорость - 10 колоночных объемов

в час. Концентрация лития в исходной пластовой воде $0,012 \text{ г/дм}^3$, в воде после вертикальной колонки - $0,001 \text{ г/дм}^3$, степень извлечения - 92 % (фиг. 1). По мере истощения сорбционной емкости сорбента по литию и появлению его проскока после вертикальной колонки, поток воды перенаправляли на вторую колонку, а насыщенную колонку переводили на регенерацию обессоленной (дистиллированной) водой. Полученный в результате регенерации раствор представляет собой первичный литиевый концентрат с концентрацией лития - $0,64 \text{ г/дм}^3$, магния - $0,015 \text{ г/дм}^3$; кальция - $0,034 \text{ г/дм}^3$, который далее направляют на дальнейшее концентрирование, очистку от примесей и получение карбоната лития.

Извлечение рубидия. После извлечения лития попутно добываемую воду подают на одну из двух вертикальных колонок, загруженных гранулированным ферроцианидным сорбентом. Направление подачи воды снизу вверх, объемная скорость - 10 колоночных объемов в час. Концентрация рубидия в исходной пластовой воде $0,95 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$, в воде после вертикальной колонки - $0,015 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$, степень извлечения - 98 %. По мере истощения сорбционной емкости сорбента по рубидию и появлению его проскока после вертикальной колонки, поток воды перенаправляли на вторую колонку, а насыщенную колонку переводили на регенерацию путем его обработки раствором хлора во фторсодержащем органическом растворителе и водным раствором одноатомных спиртов с их последующей отгонкой и получением высококонцентрированного раствора соли рубидия. Для регенерации ферроцианидного сорбента в условиях данного эксперимента используют баллонный хлор. В промышленных условиях для регенерации ферроцианидного сорбента предлагается использовать хлор, полученный в результате электролиза части пластовой воды после комплексной переработки. Полученный в результате регенерации раствор представляет собой первичный рубидиевый концентрат с концентрацией (10^{-3} г/дм^3) рубидия 14,9, магния - 0,5; кальция - 3,6, натрия - 15,4; цезия - 0,1. Далее первичный рубидиевый концентрат направляют на дальнейшее концентрирование и очистку от примесей.

Осаждение магния. После извлечения лития и рубидия попутно добываемую воду направляют на осаждение магния в виде гидроксида, где в качестве осадителя использовался католитный раствор гидроксида натрия, полученный электролизом попутно добываемой воды и имеющий следующий состав: NaOH - 52 кг/м^3 , NaCl - 76 кг/м^3 . Гидроксид натрия подавался в попутно добываемую воду в количестве 95 % от стехиометрии в реакции образования гидроксида магния. После 20 минут перемешивания реакционной смеси осадок гидроксида магния отделялся от раствора, промывался обессоленной (дистиллированной) водой, отжимался на фильтре и сушился до постоянного веса. Чистота полученного гидроксида магния продукта - 98,6 %.

Концентрация магния в исходной пластовой воде $3,52 \text{ г/дм}^3$, в воде после осаждения магния - $0,23 \text{ мг/дм}^3$. Таким образом, степень извлечения составила 94 % (фиг. 1).

Извлечение йода. Пластовая вода после отделения осадка гидрооксида магния предварительно подкисляется соляной кислотой до pH=2,5. Для подкисления воды используют соляную кислоту, полученную путем растворения в воде хлороводорода, синтезированного при сжигании водорода в хлоре, поступающих после электролиза части пластовой воды после комплексной переработки. В подкисленную воду дозируют хлор до достижения значения окислительно-восстановительного потенциала 620-650 мВ для окисления иодид-иона до молекулярного йода. Далее воду подают в направлении

движения потока снизу вверх на одну из двух вертикальных колонок, загруженных анионитом АВ-17 в СГ-форме. Концентрация йода в исходной пластовой воде составляла 0,012 г/дм³, в воде после вертикальной колонки с анионитом АВ-17 - 0,001 г/дм³, степень извлечения - 92 % (фиг. 1). По мере истощения сорбционной емкости сорбента и появлению проскока йода, поток воды перенаправляют на вторую колонку с сорбентом, а насыщенную колонку переводили на регенерацию сорбента раствором сульфита и хлорида натрия. Массовая концентрация йода в десорбированном растворе составила 356 г/дм³. Йодосодержащий концентрат направляют на переработку в товарный йод.

Извлечение брома. Предварительно в пластовую воду для окисления бромид-ионов до брома подают хлор, который поступает после электролиза части пластовой воды, направляемой после комплексной переработки. Окисление бромид-ионов до брома проводится при значении окислительно-восстановительного потенциала 950-1000 мВ. Далее вода поступает в вертикальную колонну с насадкой, где бром выдувают из раствора воздухом с температурой 35-40°C, подаваемым вентилятором.

Бромовоздушную смесь с концентрацией брома 0,31-0,35 г/м³ из колонны направляют на абсорбцию раствором гидроксида натрия. Степень извлечения брома - 90%.

Таким образом, в результате комплексной переработки 1 м³ попутно добываемой воды получено карбоната лития - 57 г, хлорида рубидия - 1,3 г, гидроксида магния - 8 кг, йода - 11 г, бромид натрия - 78 г.

Далее пластовую воду после корректировки pH направляют в систему поддержания пластового давления для повторной закачки в пласт.

Для оценки стабильности исходной попутно добываемой воды и воды после комплексной переработки сравнивали их солевой состав и показатели индекса стабильности Ланжелье и индекса насыщения. Расчет выполняли согласно методическим рекомендациям, приведенным в [Кацавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование при добыче нефти - М.: Орбита-М, 2004. - 432 с.].

В результате комплексной переработки происходит снижение концентрации осадкообразующих ионов Ca²⁺, Mg²⁺ и HCO₃⁻ в попутно добываемой воде: иона кальция - с 16,01 до 15,98 г/дм³, ион магния - с 3,52 до 0,23 г/дм³ и гидрокарбонат-ион полностью удаляется в результате декарбонизации. В результате чего на выходе после комплексной переработки попутно добываемой воды индекс стабильности Ланжелье увеличился с 6,2 до 7,6, а индекс насыщения снизился с минус 0,1 до минус 0,8, что свидетельствует о том, что вода стала более стабильная в отношении выпадения карбоната кальция, в отношении выпадения сульфата кальция (гипса) вода осталась без изменений.

Пример 2. Для определения количества гидроксида натрия в виде католитного раствора, необходимого на осаждение магния, была проведена серия экспериментов, в ходе которых определялись следующие показатели: остаточное содержание магния в воде после его осаждения, содержание примеси кальция в промытом дистиллированной водой осадке гидроксида магния в виде весового отношения Mg/Ca и степень осаждения магния. Результаты экспериментов занесены в таблицу 2.

Таблица 2 Количества гидроксида натрия в виде католитного раствора, необходимого на осаждение магния

Количество введенного гидроксида натрия в виде католитного раствора, % от стехиомет-	pH исходный, ед.	Содержание магния, г/дм ³	Весовое отношение Mg/Ca	Степень осаждения магния, %

при	в исходной воде	в воде после осаждения магния	в исходной воде	в воде после осаждения магния		
90	9,0	9,1	3,52	0,62	32	82,4
95		9,3		0,23	30	93,5
100		9,8		0,15	24	95,7
110		10,1		0,02	17	99,4

Из таблицы видно, что при введении гидроксида натрия в количестве более 95 % от стехиометрии степень осаждения магния увеличивается незначительно (с 93,5 до 95,7 %), однако в выпавшем осадке гидроксида магния существенно возрастает содержание примеси кальция (весовое отношение Mg/Ca снижается с 30 до 24). Поэтому для

сохранения высокой чистоты гидроксида магния, производимого по предлагаемому способу, количество введенного гидроксида натрия должно составлять не более 95 % от стехиометрии.

Таким образом, использование предполагаемого изобретения позволяет осуществить

комплексную переработку попутно добываемых вод нефтяных месторождений с

получением товарных химических соединений лития, рубидия, магния, йода, брома.

Несомненными преимуществами заявленного способа являются:

- сохранение качества пластовой воды после комплексной переработки, что дает возможность использовать ее для повторной закачки в пласты нефтяных месторождений, обеспечивая минимальное изменение солевого состава воды, не влияющее на выпадение осадков при смешении закачиваемых и пластовых вод;

- высокая степень извлечения индивидуальных компонентов (более 90 %);

- высокая чистота получаемых химических соединений лития, рубидия, магния, йода, брома;

- минимизация количества и ассортимента привозных химических реагентов, поскольку необходимые для реализации способа химические реагенты, в частности хлор, растворы гидроксида натрия и соляной кислоты, получают путем электролиза части попутно добываемой воды после комплексной переработки;

- минимизация сточных вод и твердого осадка и газовых выбросов, и, соответственно, необходимости их утилизации.

(57) Формула изобретения

1. Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений, включающий предварительную очистку воды от механических примесей и нефти с последующим последовательным извлечением магния, лития, йода и брома, при этом литий и йод извлекают методом селективной сорбции, магний - осаждением, бром - воздушной десорбцией, с последующим использованием попутно добываемой воды в системе поддержания пластового давления нефтяных месторождений, отличающийся тем, что после предварительной очистки воды от механических примесей и нефти проводят декарбонизацию попутно добываемой воды путем введения в нее католитного раствора гидроксида натрия до pH = 9 и фильтрованием образовавшегося карбоната кальция, затем извлекают литий и рубидий на селективных сорбентах и направляют воду на осаждение магния в виде гидроксида магния, где в качестве осадителя используют католитный раствор гидроксида натрия, причем гидроксид натрия на осаждение подают в количестве не более 95% от стехиометрии, после извлечения магния воду направляют на извлечение йода и брома, часть воды после комплексной переработки подвергают электролизу для получения католитного раствора гидроксида натрия, который направляют на осаждение магния в виде гидроксида, газообразного хлора, часть которого направляют на регенерацию сорбента рубидия и окисление

иодидов и бромидов до молекулярного состояния перед извлечением йода и брома, а оставшуюся часть газообразного хлора и водород после электролиза воды используют для получения соляной кислоты, которую направляют на подкисление воды перед извлечением йода и брома.

- 5 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для декарбонизации используют католитный раствор гидроксида натрия, полученный в результате электролиза пластовой воды после комплексной переработки.

10

15

20

25

30

35

40

45

