

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет будівництва та архітектури

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**СЕРОГЛАЗОВ Володимир Михайлович**

УДК 620.193/628.312/622.276.8

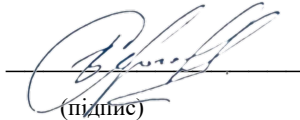
**ДИСЕРТАЦІЯ**

**СІРКОВОДЕНЬ В ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ВОДНОГО  
ГОСПОДАРСТВА ПІДПРИЄМСТВ З ВИДОБУТКУ НАФТИ**

192 - Будівництво та цивільна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



(підпис)

В.М. Сероглазов

Науковий керівник:

**ЮРЧЕНКО Валентина Олександрівна**

доктор технічних наук, професор

Харків – 2022

## АНОТАЦІЯ

*Сероглазов В.М.*. Сірководень в експлуатаційних середовищах водного господарства підприємств з видобутку нафти. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія». – Харківський національний університет будівництва та архітектури, Харків, 2022.

У дисертаційній роботі на підставі результатів досліджень, виконаних в лабораторних умовах та на промисловому майданчику, було вирішено важливу науково-практичну задачу, яка полягала в науково обґрунтованому визначенні виду й кінетичних показників корозійного ураження бетонних споруд в водному господарстві підприємства з нафтовидобутку, методів зменшення концентрації сірководню в експлуатаційних середовищах та в розсіюваннях до екологічно безпечних концентрацій.

На основі проведеного аналізу сучасного стану проблеми небезпечного впливу наявності сірководню в спорудах водного господарства підприємств з видобутку нафти на експлуатаційну надійність та екологічну безпеку цих об'єктів, встановлено, що на разі гострота проблеми зростає через стійке щорічне збільшення видобутку важкодоступних нафт, в яких концентрація сполук сірки значно вища.

Вихідним джерелом сірководню в водному господарстві підприємств нафтовидобутку є його наявність у нафтах та в пластових водах, що видобуваються. Присутність сірководню в водних середовищах спричиняє активний розвиток мікробіологічної сульфатредукції, яка відновлює сульфати до сірководню, що спричиняє збільшення його концентрації в водних середовищах на порядки.

Наявність сірководню суттєво зменшую експлуатаційну довговічність споруд водокористування внаслідок інтенсивної корозії устаткування, конструкцій та

будівель. Для бетонних споруд найбільш небезпечним видом корозії, що ініціює сірководень, є біогенна сірчаноокислотна агресія. Викиди сірководню в газоповітряне середовище створюють небезпеку для природного середовища та життєдіяльності працівників, особливо в нафтовидобувній галузі, де через наявність викидів вуглеводнів, його гранично допустима концентрація в робочій зоні значно жорсткіша, ніж в інших галузях.

Відомо, що використання для підвищення ефективності видобутку нафти технології закачування до пласту води, надзвичайно підвищує активність утворення сірководню в пластах (через активацію життєдіяльності сульфатредуючих бактерій), а, отже, і в нафтових флюїдах, що видобуваються у подальшому. В результаті цього різко посилюється агресивність води по відношенню до обладнання (близько 80% втрат від корозії нафтопромислового обладнання пов'язано з діяльністю сульфатредуючих бактерій).

Експериментально досліджено водне господарство діючого промислового майданчика цеху збору та підготовки сирої нафти, цикл якого охоплює, у тому числі, нафтопастку, пісковловлювач, амбар аварійного скидання води, сировинний (нафтовий) резервуар, з якого після гравітаційного поділу відводяться стічні води. Виявлено, що серед усіх споруд водного господарства досліджуваного підприємства найсприятливіші умови для розвитку мікробіологічної сульфатредукції, що генерує сірководень, складаються в водній частині нафтопастки (глибоко анаеробне середовище через наявність на поверхні шару нафти, турбулентний рух води та наявність в її складі органічних речовини і сульфатів).

В досліджених пластових водах виявлено зворотну кореляцію між концентраціями сульфатів та сірководню, що відбиває особливості розвитку саме асоціацій сульфатредуючих бактерій та генерації ними сірководню. Наявність сульфатредукції підтверджує залежність між концентрацією кисню в досліджених водах та концентрацією сірководню – продукту сульфатредукції.

Експериментально виявлено, що після проходження споруд водного господарства від нафтовидобувної до нагнітальної свердловини концентрація сульфідів в воді збільшується, що свідчить про наявність процесу сульфатредукції в спорудах водного господарства. При мікробіологічних дослідженнях в воді водного господарства були виявлені сульфатредуючі бактерії – продуценти сірководню, що надзвичайно загострює корозійно-небезпечну ситуацію на цих об'єктах як для металевого обладнання, так і для надводної частини бетонних споруд (через ініціацію біогенної сірчаної кислоти).

В експериментальних дослідженнях вивчили зразки бетону, які відібрали з верхньої надводної частини нафтопасток на досліджуваному об'єкті нафтовидобутку. Хімічними та фізико-хімічними методами (з допомогою корозиметру бетону) в зразках визначили загальну концентрацію сульфуру, сульфатів, концентрацію кальцію загальну та рухливих форм, рН і Eh.

Лабораторні дослідження встановили, що всі бетонні зразки зазнали кислотної агресії (рН зразків бетону на 4,0-5,5 одиниць нижчий, ніж рН контрольного зразка), а вміст сульфуру, представленого практично тільки сульфатами, в бетоні надводної частини нафтопасток в 10 разів перевищувала його концентрацію в контрольному зразку, що одностайно свідчило про агресивний вплив на бетон сірчаної кислоти і утворення в ньому гіпсу. Наявність сірководню в експлуатаційних середовищах вказувало на дуже високу вірогідність розвитку в надводній зволоженій частині споруди асоціації тіобацил продуцентів біогенної сірчаної кислоти. Експериментально встановлена динаміка сполук кальцію в досліджених зразках бетону свідчила про його вилуговування агресивною сірчаною кислотою: чим нижче рН бетону тим нижче концентрація загального кальцію і вище концентрація рухливого кальцію.

На підставі даних, визначених за допомогою корозиметру бетону, розраховані характеристики експлуатаційної довговічності бетонних конструкцій, що перебувають в умовах біогенної сірчаної кислоти агресії: ступінь агресивності

рідкого середовища (плівкової конденсатної вологи на бетоні) – слабоагресивне, швидкість мікробіологічної корозії бетону – до 0,08 мм/рік, глибину дифузії в бетон біогенних кислот – до 1,9 мм. Найбільша глибина корозійного ураження встановлена в зразку бетону, відібраному з відкритої частини діючої нафтопастки, тобто ділянки, яка зазнає найбільшого впливу викидами сірководню з нафтопастки.

На підставі результатів визначення швидкості корозії бетону надводної частини нафтопастки розраховали середньорічну концентрацію сірководню в атмосфері, що впливає на бетон (газо-повітряний шар висотою 1 м над водним середовищем цієї споруди). В діючій нафтопастці середньорічна концентрація сірководню в експлуатаційному середовищі становила 3,4 – 5,4 мг/м<sup>3</sup>, що перевищує ГДК робочої зони в нафто-газовій галузі за цим забрудненням.

Відомо, що головним джерелом сірководню (до 90%) в водних об'єктах техносфери є процеси мікробіологічної сульфатредукції, які здійснюють сульфатредукуючі бактерії в глибоко анаеробних умовах. В системах водного господарства промислових підприємств найбільша інтенсивність утворення сірководню спостерігається на напірних ділянках трубопроводів та ділянках з ламінарною течією, в відстійниках, усереднювачах, нафтопастках та ін., де відбувається відстоювання водних мас без аерації.

Розрахована очікувана концентрація сірководню, що створюється в водній частині нафтопастки після перебування в споруді протягом 2 год, за емпіричною моделлю, за математичною моделлю мікробіологічного процесу, здійснюваного сульфатредукуючими бактеріями біоплівки на підводних поверхнях споруди, за моделлю GPS-X 8.0.1 (2019-11-20), яка розроблена компанією Hydromantis Environmental Software Solution, Inc. для моделювання роботи очисних споруд каналізації. Очікувана концентрація сірководню, розрахована трьома незалежними методами, практично збігається та становить у середньому  $2,0 \pm 0,57$  мг/л.

Експериментально досліджені та розраховані значення потоку сірководню з водної частини в нафтову плівку (екстракцію з водного середовища у нафтопастці).

Загальний розрахований викид сірководню з нафтопастки (1,3 – 14,1 мг/с, а при максимальному збігу негативних параметрів до 24,3 мг/с) складається з: потоку сірководню з водної частини споруди, що пройшов нафтову плівку, та потоку сірководню, що міститься у нафті, що видобувається й викидається з неї пропорційно викиду вуглеводнів нафти. Викид сірководню з аварійного амбару розраховано за методикою визначення викидів зі споруд нафтовидобувної галузі. Сумарні викиди сірководню від цих двох джерел складають 0,86724 т/рік (0,0275 г/с).

Розрахована за значенням викиду концентрація сірководню в надводному повітряному шарі нафтопастки (0,5-9,0 мг/м<sup>3</sup>), добре узгоджується з його концентрацією, яку визначили за результатами дослідження бетону. Вона перевищує ГДК робочої зони за цим забрудненням для підприємств нафтовидобувної промисловості.

Розрахунок розсіювання викидів сірководню з двох точкових джерел в атмосферному повітрі свідчить, що концентрація сірководню на кордоні санітарно-захисної зони становить 1,11 ГДК, тобто перевищує допустиму концентрацію.

Розроблені на підставі проведених досліджень рекомендації з запобігання агресивного впливу сірководню на об'єкти водного господарства нафтовидобувного комплексу та зменшення створюваної ним екологічної небезпеки цих об'єктів упроваджені на промисловому майданчику ТОВ «Карпатська бурова компанія».

**Ключові слова:** корозія бетону, об'єкти нафтовидобутку, водне господарство, стічні води, сірководень, біогенна сірчаноокислотна агресія, сульфатредукція, пластова вода.

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

**Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації**

*Публікації у спеціалізованих виданнях України, у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз та закордонних спеціалізованих виданнях:*

1. Valentyna Yurchenko, Volodymyr Sierohlazov, Oksana Melnikova, Olena Bryhada, Larysa Mykhailova. Hydrogen sulphide in industrial enterprises water management infrastructure - the factor of chemical and microbiological corrosion concrete degradation of water facilities. Materials Science Forum, vol. 1038, Trans Tech Publications, Ltd, Switzerland. 2021. pp. 401–406. (SCOPUS). URL: <https://www.scientific.net/MSF.1038.401> (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: аналіз даних щодо корозійного ураження бетону споруд водного господарства на промислових об'єктах, де водні експлуатаційні середовища містять сірководень).

2. Сероглазов В.М., Юрченко В.А. Экологическая опасность серосодержащих выбросов из резервуаров хранения нефтепродуктов для атмосферного воздуха. *Науковий вісник будівництва*: зб. наук. праць. 2020. № 1, Т. 99. С. 173–179. (ResearchBib, Google Scholar, Crossref, DRJI). URL: [https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/1\\_99\\_2020/29.pdf](https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/1_99_2020/29.pdf) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: аналіз впливу викидів сірководню на експлуатаційну довговічність та екологічну безпеку споруд на об'єктах видобутку нафти).

3. Сероглазов В.М., Юрченко В.О. Утворення сірководню при мікробіологічній сульфатредукції в водному господарстві об'єктів нафтовидобутку. *Науковий вісник будівництва*: зб. наук. праць. 2021. № 3, Т. 105. С. 220–226. (ResearchBib, Google Scholar, Crossref, DRJI). URL: [https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/3\\_105\\_2021/28.pdf](https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/3_105_2021/28.pdf) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: відбір проб води на окремих ділянках водного господарства підприємства з видобутку нафти, участь в їх хімічному та фізико-хімічному аналізі й обробці даних).

4. Сероглазов В.М. Корозія бетону надводної частини нафтопастки в водному господарстві нафтовидобувного підприємства. *Центральноукраїнський науковий*

*вісник. Технічні науки: зб. наук. праць. 2022. № 6, Т. 37. С. 109–118. (ResearchBib, Index Copernicus, CrossRef, Open Ukrainian Citation Index (OUCI), Google Scholar, Directory of Open Access Scholarly Resources (ROAD)). URL: [http://mariea.kntu.kr.ua/archive/37\\_I/37\\_I\\_Sierohlazov.html](http://mariea.kntu.kr.ua/archive/37_I/37_I_Sierohlazov.html) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: відбір проб бетону надводної частини нафтопасток водного господарства підприємства з видобутку нафти, участь в їх хімічному та фізико-хімічному аналізі та обробці даних).*

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

5. Юрченко В.О., Мельнікова О.Г., Карлаш П.І., Сероглазов В.М. Екологічна оцінка ресурсного потенціалу ґрунтів придорожніх територій, що забруднені нафтопродуктами. Тези за матеріалами ІХ Міжнародної наукової конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд». (Харків, 15-16 жовтня 2019) Харків, 2019. С. 109-110. (Особистий внесок здобувача: збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства).

6. Сероглазов В.М., Юрченко В.А. Экологическая опасность эмиссии сероводорода из нефти при хранении в резервуарах. Екологія. Довкілля. Енергозбереження»: Матеріали І Всеукраїнській науковопрактичній конференції з міжнародною участю «Екологія. Довкілля. Енергозбереження», присвяченій 90-річчю Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» (Полтава, НУПП, 3-4 грудня 2020) Полтава, 2020. С. 111-114. URL: <https://nupp.edu.ua/uploads/files/0/events/conf/2020/030412/zbirnik-materialiv.pdf> (дата звернення: 01.12.2022). Особистий внесок здобувача: збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства).

7. Юрченко В.О., Сероглазов В.М., Мельнікова О.Г., Бригада О.В., Михайлова Л.С. Сірководень в водному господарстві промислових підприємств - фактор хімічного та мікробіологічного корозійного руйнування бетону



водогосподарських споруд. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Харків, НУЦЗ, 20 травня 2021) Харків, 2021. С. 362-366. URL: [http://pesconf.nuczu.edu.ua/images/2021/PES\\_2021.pdf](http://pesconf.nuczu.edu.ua/images/2021/PES_2021.pdf) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: аналіз даних щодо корозійного ураження бетону споруд водного господарства на промислових об'єктах, де водні експлуатаційні середовища містять сірководень).

8. Юрченко В.О., Мельнікова О.Г., Чернишенко Г.О., Сероглазов В.М. Ткаченко С.А. Вплив сірководню в стічних водах на експлуатаційну надійність споруд водовідведення та очистки стічних вод. Тези за матеріалами X міжнародної наукової конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд». (Харків, 26-27 жовтня 2021) Харків, 2021. С. 31-32. URL: [https://kstuca.kharkov.ua/wp-content/uploads/2021/11/Tezu\\_resyrs\\_2021.pdf](https://kstuca.kharkov.ua/wp-content/uploads/2021/11/Tezu_resyrs_2021.pdf) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: аналіз даних щодо корозійного ураження бетону споруд водного господарства на промислових об'єктах, де водні експлуатаційні середовища містять сірководень).

9. Sierohlazov V.M., Yurchenko V.O. Microbiological sulphate reduction identification in the water sector of oil production facilities. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти (р., м. Київ): матер. VII Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, НТУУ «КПІ», 25-26 листопада 2021) Київ, 2021. С. 67-71. URL: <http://purewater.net.ua/wp-content/uploads/2022/01/Materiali-CHista-voda-2021.pdf> (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: відбір проб води на окремих ділянках водного господарства підприємства з видобутку нафти, участь в їх хімічному та фізико-хімічному аналізі й обробці даних).

10. Юрченко В. О., Авдієнко І. А., Сероглазов В. М., Дем'яненко К. В. Визначення екологічної небезпеки викидів сірководню з нафтопасток водного господарства підприємства з видобутку нафти. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. наук. статей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції (Харків, УКРНДІЕП, 15-16 вересня 2022) Харків, 2022. С. 333-338.

URL: <http://www.niiep.kharkov.ua/sites/default/files/konfer2022.pdf> (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства).

11. Авдієнко І.А., Сероглазов В.М., Нежид Т.А. Викиди сірководню з об'єктів водного господарства підприємства з видобутку нафти. Екологічно сталий розвиток урбосистем: матер. Всеукраїнської науково-практичної конференції (Харків, ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2–3 листопада 2022) Харків, 2022. С. 134-137. (Особистий внесок здобувача: збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства).

## ABSTRACT

Seroglazov V.M. Hydrogen sulfide in the operating water management environments of oil production enterprises. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of technical sciences (doctor of philosophy) in specialty 192 "Construction and civil engineering". – Kharkiv National University of Construction and Architecture, Kharkiv, 2022.

In the dissertation work, based on the results of research carried out in laboratory conditions and on an industrial site, an important scientific and practical problem was solved, which consisted in the scientifically based determination of the type and corrosion damage kinetic indicators to concrete structures in the water management of an oil production enterprise and methods of reducing the concentration of hydrogen sulfide in operating environments and in dispersions to environmentally safe concentrations.

Based on the analysis of the current state of the problem of hydrogen sulfide presence in the water management facilities of oil production enterprises dangerous impact on the operational reliability and environmental safety of these facilities, it was established that the acuteness of the problem is increasing due to the steady annual increase in the production of hard-to-reach oils, in which the concentration of compounds sulfur is much higher.

The original source of hydrogen sulfide in the water management of oil production enterprises is its presence in extracted crude oils and in reservoir waters. The presence of hydrogen sulfide in water environments causes the active development of microbiological sulfate reduction, which reduces sulfates to hydrogen sulfide, which causes an increase in its concentration in water environments by orders of magnitude.

The presence of hydrogen sulfide significantly reduces the operational durability of water-use structures due to intensive corrosion of equipment, structures and buildings. For concrete structures, the most dangerous type of corrosion that initiates hydrogen sulfide

is biogenic sulfuric acid aggression. Emissions of hydrogen sulfide into the gaseous environment pose a danger to the natural environment and the lives of workers, especially in the oil production industry, where due to the presence of hydrocarbon emissions, its maximum permissible concentration in the working area is much stricter than in other industries.

It is known that the use of water injection technology to increase the efficiency of oil production greatly increases the activity of hydrogen sulfide generation in the formations (due to the sulfate-reducing bacteria activity), and, therefore, in the oil fluids produced later. As a result, the aggressiveness of water in relation to the equipment is sharply increased (about 80% of losses from corrosion of oil industry equipment is associated with the activity of sulfate-reducing bacteria).

The water management of the operating industrial site of the crude oil collection and preparation workshop was experimentally investigated, the cycle of which includes, among other things, an oil trap, a sand trap, a barn for emergency discharge of water, a crude oil tank, from which wastewater is discharged after gravity separation. It was found that among all the water management facilities of the investigated company, the most favorable conditions for the development of microbiological sulfate reduction, which generates hydrogen sulfide, are in the water part of the oil trap (a deep anaerobic environment due to the presence of a layer of oil on the surface, the turbulent movement of water and the presence of organic substances and sulfates in its composition).

In the studied reservoir waters, an inverse correlation between the concentrations of sulfates and hydrogen sulfide was found, which reflects the peculiarities of the sulfate-reducing bacteria's associations development and their hydrogen sulfide generation. The presence of sulfate reduction confirms the dependence between the concentration of oxygen in the investigated waters and the concentration of hydrogen sulfide, a product of sulfate reduction. Experimentally, it was found that after the passage of water management facilities from the oil production well to the injection well, the concentration of sulfides in the water increases, which indicates the presence of a sulfate reduction

process in water management facilities. During microbiological investigation, sulfate-reducing bacteria - hydrogen sulfide producers - were found in water management water, which extremely aggravates the corrosive and dangerous situation at these facilities, both for metal equipment and for the above-water part of concrete structures (due to the initiation of biogenic sulfuric acid aggression).

In the experimental researches, concrete samples were investigated, which were taken from the upper surface of the oil traps at the oil production facility. Using chemical and physicochemical methods (with the help of a concrete corrosimeter), the total concentration of sulfur, sulfates, the concentration of calcium in total and mobile forms, pH and Eh were determined in the samples.

Laboratory researches established that all concrete samples were subjected to acid aggression (the pH of the concrete samples is 4.0-5.5 units lower than the pH of the control sample), and the content of sulfur, represented almost only by sulfates, in the concrete of the surface part of the oil trap was 10 times higher its concentration in the control sample, which directly indicate the aggressive effect of sulfuric acid on concrete and the formation of gypsum in it. The presence of hydrogen sulfide in the operational environments indicated a very high probability of development of an association of thiobacilli producers of biogenic sulfuric acid in the above-water moistened part of the structure. The experimentally determined dynamics of calcium compounds in the researched concrete samples indicated its leaching by aggressive sulfuric acid: the lower the concrete pH, the lower the concentration of total calcium and the higher the concentration of mobile calcium.

On the basis of the data determined by using a concrete corrosimeter, the operational durability characteristics of concrete structures exposed to biogenic sulfuric acid aggression were calculated: the degree of aggressiveness of the liquid medium (film condensate moisture on concrete) is mildly aggressive, the rate of microbiological corrosion of concrete is up to 0.08 mm/ year, the depth of diffusion of biogenic acids into concrete is up to 1.9 mm. The highest of corrosion damage was found in a concrete sample

taken from the open part of an active oil trap, that is, the area most affected by hydrogen sulfide emissions from the oil trap.

Based on the results of determining the corrosion rate of the concrete of the above-water part of the oil trap, the average annual concentration of hydrogen sulfide in the atmosphere affecting the concrete (a gas-air layer 1 m above the water environment of this structure) was calculated. In the operating oil trap, the average annual concentration of hydrogen sulfide in the operational environment was 3.4 - 5.4 mg/m<sup>3</sup>, which exceeds the maximum permissible limit of the working zone in the oil and gas industry for this pollution.

It is known that the main source of hydrogen sulfide (up to 90%) in water facilities of the technosphere is the processes of microbiological sulfate reduction, which are carried out by sulfate-reducing bacteria in deeply anaerobic conditions. In the water management systems of industrial enterprises, the greatest intensity of hydrogen sulfide formation is observed in pressure sections of pipelines and sections with laminar flow, in settling tanks, concentrators, oil traps, etc., where water masses settle without aeration.

Calculated expected concentration of hydrogen sulfide created in the water part of the oil trap after staying in the structure for 2 hours, according to the empirical model, according to the mathematical model of the microbiological process carried out by sulfur-reducing bacteria of the biofilm on the underwater surfaces of the structure, according to the GPS-X 8.0.1 model (2019-11 -20), which was developed by Hydromantis Environmental Software Solution, Inc. for modeling the operation of sewage treatment facilities. The expected concentration of hydrogen sulfide, calculated by three independent methods, practically coincides and is on average  $2.0 \pm 0.57$  mg/l.

The values of the flow of hydrogen sulfide from the aqueous part into the oil film (extraction from the aqueous medium in the oil trap) were experimentally investigated and calculated. The total calculated emission of hydrogen sulfide from the oil trap (1.3 – 14.1 mg/s, and with the maximum coincidence of negative parameters up to 24.3 mg/s) consists of: the flow of hydrogen sulfide from the water part of the structure that has passed the oil

film, and the flow of hydrogen sulfide, which is contained in the produced oil and is released from it in proportion to the release of oil hydrocarbons. The emission of hydrogen sulfide from the emergency warehouse was calculated according to the methodology for determining emissions from facilities in the oil production industry. The total emissions of hydrogen sulfide from these two sources are 0.86724 t/year (0.0275 g/s).

The concentration of hydrogen sulfide in the above-water air layer of the oil trap calculated from the emission value (0.5-9.0 mg/m<sup>3</sup>) is in well correlation with its concentration, which was determined based on the results of concrete research. It exceeds the MPC of the working zone for this pollution for enterprises of the oil production industry.

The calculation of the dispersion of hydrogen sulfide emissions from two point-sources in atmospheric air shows that the concentration of hydrogen sulfide at the border of the sanitary protection zone is 1.11 MPC, that is, it exceeds the permissible concentration.

The recommendations developed on the basis of the conducted research to prevent the aggressive influence of hydrogen sulfide on the water management facilities of the oil production complex and to reduce the environmental hazards of these facilities created by it were implemented at the field of Carpathian drilling company, LLC.

**Keywords:** concrete corrosion, oil production facilities, water management, wastewater, hydrogen sulfide, biogenic sulfuric acid aggression, sulfate reduction, reservoir water.

## ЗМІСТ

Вступ .....	6
РОЗДІЛ 1 Експлуатаційні та екологічні наслідки присутності сірководню в експлуатаційних водних середовищах об'єктів нафтовидобування .....	12
1.1. Корозійна небезпека присутності сірководню в експлуатаційних середовищах водного господарства промислових підприємств .....	12
1.1.1. Мікробіологічна корозія бетону	12
1.1.2. Вплив газоподібного сірководню на бетон: руйнування цементного каменю та ініціація біогенної сірчаноокисlotної корозії	14
1.1.3. Наявність сірководню в водному господарстві промислових підприємств	16
1.1.4. Ідентифікація біогенної сірчаноокисlotної корозії	18
1.2. Створення сірководнем корозійно-агресивної ситуації для бетонних споруд в водному господарстві підприємств з видобутку нафти .....	19
1.2.1. Сполуки сірки в нафтових флюїдах	20
1.2.2. Експлуатаційні наслідки наявності сірководню в нафтових флюїдах	26
1.2.3. Викиди сірководню на об'єктах нафтовидобування, їх експлуатаційна та екологічна небезпека	28
1.2.4. Боротьба з викидами сірководню на об'єктах нафтовидобування	30
1.3. Вибір напрямків досліджень .....	34
Перелік посилань до першого розділу .....	37
РОЗДІЛ 2 Водне господарство підприємства з видобутку нафти. Динаміка складу пластових вод при проходженні через водне господарство й виявлення мікробіологічних процесів, що генерують сірководень .....	47
2.1. Промислове водокористування на об'єктах нафтовидобутку .....	47
2.1.1. Заводнення – технологія підтримки пластового тиску родовища	48
2.1.2. Водні технології в промисловій підготовці нафтопродуктів	50



2.1.3. Стічні води, що утворюються при транспортуванні, зборі та підготовці нафтової сировини	50
2.2. Аналіз об'єкту дослідження – обраного нафтовидобувного комплексу	52
2.3. Водне господарство досліджуваного нафтовидобувного комплексу та технологічний цикл підготовки стічних вод	55
2.3.2. Сировинний резервуар	58
2.3.3. Пісковловлювач	59
2.3.4. Нафтопастка	61
2.3.5. Амбар аварійного скидання води	63
2.4. Аналіз перетворень сполук сірки в пластових водах при русі мережею та спорудами водного господарства досліджуваного нафтовидобувного підприємства	65
2.4.1. Утворення сірководню в водному господарстві об'єктів нафтовидобутку при мікробіологічній сульфатредукції	65
2.4.2. Методи експериментальних досліджень	68
2.4.3. Результати досліджень води в водному господарстві підприємства з нафтовидобутку	68
Висновки до другого розділу	74
Перелік посилань до другого розділу	76
РОЗДІЛ 3 Визначення корозійного ураження бетону надводної частини нафтопастки в водному господарстві підприємства з видобутку нафти	79
3.1. Особливості біогенної сірчаноокисlotної агресії та її кінетики при ураженні бетону	79
3.2. Об'єкти та методи експериментальних досліджень бетону надводної частини нафтопасток	83
3.2.1. Методи дослідження хімічного складу бетону	83
3.3. Експериментальне дослідження бетону надводної частини нафтопасток водного господарства підприємства з видобутку нафти	93

3.4. Визначення концентрації сірководню в газоповітряному експлуатаційному середовищі, що впливає на бетон надводної частини досліджуваної нафтопастки .....	101
Висновки до третього розділу.....	105
Перелік посилань до третього розділу .....	107
РОЗДІЛ 4Прогнозування концентрації сірководню в водному середовищі нафтопастки, утвореного сульфатредуючими бактеріями біоплівки, що іммобілізована на підводних поверхнях споруди.....	112
4.1. Утворення сірководню сульфатредуючими бактеріями в спорудах водного господарства.....	112
4.2. Розрахунок концентрації сірководню, створюваній в водній частині нафтопастки, на підставі емпіричної залежності.....	114
4.3. Використання математичної моделі мікробіологічного процесу дисиміляційної сульфатредукції для розрахунку концентрації сірководню, створюваній в водній частині нафтопастки.....	116
4.4. Розрахунок концентрації сірководню, створюваній в водній частині нафтопастки, за моделлю GPS-X 8.0.1 (2019-11-20.....	123
Висновки до четвертого розділу .....	133
Перелік посилань до четвертого розділу.....	134
РОЗДІЛ 5Кількісне визначення потоку сірководню з водного середовища нафтопастки на бетон надводної частини споруди та в газоповітряне середовище .....	137
5.1. Визначення потоку сірководню з водного середовища нафтопастки в нафтову плівку.....	138
5.1.1. Розрахунок потоку сірководню з водної частини нафтопастки за рівнянням масообміну в метантенці.	138
5.1.2. Розрахунок потоку сірководню з водної частини нафтопастки за методикою розрахунку викидів від об'єктів каналізаційних споруд	140

5.2. Визначення ступеню поглинання нафтовою плівкою потоку сірководню з водного середовища нафтопастки .....	141
5.3. Викид сірководню з нафтової плівки .....	148
5.4. Визначення концентрації сірководню в газо-повітряному середовищі, що діє на бетон надводної частини нафтопастки.....	151
5.5. Визначення розсіювання в атмосферному повітрі викидів сірководню з об'єктів водного господарства на досліджуваному об'єкті.....	152
5.5.1. Визначення викиду сірководню з аварійного амбару	153
5.5.2. Визначення розсіювання загального викиду сірководню з об'єктів водного господарства – нафтопастки та аварійного амбару, на досліджуваному об'єкті	156
5.6. Заходи з підвищення експлуатаційної надійності об'єкту.....	159
Висновки до п'ятого розділу.....	164
Перелік посилань до п'ятого розділу .....	166
Загальні висновки .....	169
ДОДАТКИ .....	172
ДОДАТОК А Список опублікованих праць за темою дисертації .....	173
ДОДАТОК Б Розрахунок концентрації сірководню, створюваній в водній частині нафтопастки, за моделлю GPS-X 8.0.1 (2019-11-20) Hydromantis Environmental Software Solution, Inc .....	177
ДОДАТОК В Розрахунки розсіювання .....	188
ДОДАТОК Г Акт впровадження .....	196

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Генезис сірководню в експлуатаційних водних середовищах різних промислових підприємств відрізняється, але результат його наявності однаковий – інтенсивна корозія обладнання водного господарства: металевого – за рахунок сірководневої газової корозії і бетону (в тому числі надводної частини споруд водного господарства) внаслідок газової корозії та біогенної сірчанокіслотної агресії. Високий вміст сірководню в водних експлуатаційних середовищах та його екологічно небезпечні викиди в атмосферне повітря притаманні водному господарству об'єктів видобутку нафти. Сучасні тенденції в нафтовидобутку (стійке збільшення видобутку важко доступних нафт, застосування технологій закачування видобутої води в свердловину для підвищення кількості видобутої нафти) збільшують концентрацію сірководню у пластовій воді. Вона продовжує зростати при русі води мережею водного господарства від видобувної свердловини до нагнітальної внаслідок мікробіологічної сульфатредукції, що генерує сірководень. Наразі відомо, що близько 80% втрат від корозії нафтопромислового обладнання (на родовищах нафти з високим вмістом сірки) пов'язано з діяльністю сульфатредуючих бактерій. В сучасних умовах загроза експлуатаційній надійності споруд водного господарства на об'єктах нафтовидобутку та їх екологічній безпеці суттєво зростає, навіть на родовищах малосірчистої нафти. Особливості корозійного ураження бетонних споруд в водному господарстві підприємств з нафтовидобутку, методи їх захисту та зменшення концентрації сірководню в експлуатаційних середовищах до екологічно безпечних концентрацій є важливою науково-практичною задачею. Актуальність роботи визначається гостротою потреби в визначенні рівня небезпеки, спричиненої присутністю сірководню в водних середовищах, для експлуатаційної надійності споруд водного господарства та їх екологічної безпеки на об'єктах видобутку малосірчистої нафти Дніпровсько-Донецької западини.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відповідності до Закону України «Про оцінку впливу на довкілля» та ДБН В.1.2-14-2009 "Загальні принципи забезпечення надійності та конструктивної безпеки будівель, споруд, будівельних конструкцій та основ", Закону України «Про основи містобудування», в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи МОН України «Забруднення нафтопродуктами ґрунтів на територіях, що прилягають до технічних об'єктів різного призначення» (ДР № 0121U109687) на кафедрі безпеки життєдіяльності та інженерної екології Харківського національного університету будівництва та архітектури.

**Мета і завдання дослідження.** Мета – оцінка впливу сірководню в експлуатаційних середовищах водного господарства підприємства з видобутку мало сірчаної нафти на експлуатаційну надійність споруд господарства (швидкість біогенної сірчаноокислотної корозії бетону) та його екологічну безпеку (викиди сірководню в атмосферне повітря).

Задачі:

1. Аналіз експлуатаційних та екологічних проблем, які спричиняє утворення сірководню в водному господарстві промислових підприємств, параметрів сірководневої і біогенної сірчаноокислотної корозії бетону та особливостей цих процесів в експлуатаційних середовищах об'єктів видобутку нафти.
2. Встановлення проблемних ділянок в водному господарстві підприємств з видобутку нафти щодо викидів сірководню й ініціації біогенної сірчаноокислотної агресії на бетонні споруди, розробка методології їх дослідження.
3. Експериментальне дослідження складу пластових вод на підприємствах з видобутку нафти та його динаміки при проходженні води через водне господарство цих підприємств, Експериментальне виявлення процесів мікробіологічної сульфатредукції, що генерує сірководень, на об'єктах водного господарства підприємств з видобутку нафти.

4. Експериментальне визначення наявності біогенної сірчаноокисlotної корозії бетонних споруд водного господарства підприємства з видобутку малосірчистої нафти, кінетичних та хімічних показників процесу й агресивності газо-повітряного експлуатаційного середовища, що впливає на бетон.

5. Визначення на підставі гідрохімічних та мікробіологічних характеристик значення кінетичних параметрів накопичення сірководню в водній частині нафтопастки.

6. Визначення параметрів потоку сірководню з водної частини нафтопастки крізь нафтову плівку в газо-повітряне середовище надводної частини нафтопастки.

7. Кількісна оцінка екологічної небезпеки споруд водного господарства підприємства з видобутку нафти шляхом прогнозного розрахунку викидів з них сірководню, та його розсіювання в атмосферному повітрі.

**Об'єкт дослідження** – експлуатаційні середовища та бетон в водному господарстві підприємств з видобутку малосірчистої нафти.

**Предмет дослідження** – викиди сірководню з водних експлуатаційних середовищ та ініціація біогенної сірчаноокисlotної корозії бетонних споруд.

**Методи дослідження.** У дисертації використано загальнонаукові теоретичні та емпіричні методи дослідження, зокрема: метод аналізу та узагальнення, методи гідрохімічного та мікробіологічного аналізу водних середовищ, методи хімічного та фізико-хімічного аналізу бетону, розрахунки за математичними моделями процесів утворення сірководню та його потоків. Обробку експериментальних даних і даних вимірювань, статистичну обробку даних виконано із застосуванням комп'ютерної програми Microsoft Excel.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

– Вперше науково обґрунтовано і експериментально виявлено біогенну сірчаноокисlotну корозію бетону нафтопасток водного господарства підприємств з видобутку малосірчистої нафти, визначено її кінетичні показники та запропоновано заходи щодо рішення проблеми.

– Вперше експериментально встановлено й теоретично обґрунтовано роль шару нафти в нафтопастці водного господарства підприємств з видобутку нафти в захисті бетону надводної частини споруди від корозії та атмосферного повітря – від викидів сірководню з водних експлуатаційних середовищ.

– Удосконалено методологію виявлення процесів сульфатредукції (генерування сірководню) в водному господарстві промислових підприємств.

– Набули подальшого розвитку методи розрахунку вмісту сірководню в газоповітряному середовищі, що впливає на бетонні споруди.

### **Практична цінність отриманих результатів.**

На підставі результатів дослідження:

– науково-обґрунтовано методологію розрахунку потоку сірководню з водної частини нафтопастки в надводний газо-повітряний простір споруди та вплив на розвиток біогенної сірчаноокислотної корозію бетону надводної частини;

– експериментально підтверджено розвиток процесів сульфатредукції з генеруванням сірководню в спорудах водного господарства підприємства з видобутку нафти;

– запропоновані технічні рішення, що суттєво зменшують генерацію сірководню в спорудах водного господарства підприємства з видобутку нафти.

Рекомендації з впровадження комплексу заходів щодо придушення утворення сірководню на різних ділянках водного господарства підприємства з видобутку нафти передані та впроваджені у ТОВ «Карпатська бурова компанія» (Акт №134/11 від 8.11.2022р.).

### **Особистий внесок здобувача.**

Основні наукові результати, викладені в дисертаційній роботі, досягнуті здобувачем особисто. В опублікованих наукових працях [1-11], наведених у додатку А, здобувачеві належать:

аналіз впливу викидів сірководню на експлуатаційну довговічність та екологічну безпеку споруд на об'єктах видобутку нафти [2],

аналіз даних щодо корозійного ураження бетону споруд водного господарства на промислових об'єктах, де водні експлуатаційні середовища містять сірководень [1,7, 8];

обстеження споруд надводної частини нафтопасток водного господарства підприємства з видобутку нафти, участь в їх хімічному та фізико-хімічному аналізі та обробці даних [4] ;

обстеження окремих ділянок водного господарства підприємства з видобутку нафти, участь в їх хімічному та фізико-хімічному аналізі й обробці даних [3, 9];

збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства [5, 6, 10, 11].

Автор самостійно виконав розрахунки викидів сірководню з водного та нафтового середовищ різних споруд водного господарства підприємства з видобутку нафти й особисто розробив заходи щодо придушення утворення сірководню на різних ділянках водного господарства підприємства з видобутку нафти.

**Апробація роботи.** Основні результати і окремі розділи дисертації доповідалися на міжнародних науково-технічних конференціях: IX Міжнародна наукова конференція «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд» (15 – 16 жовтня 2019 р., м. Харків, ХНУБА), I Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Екологія. Довкілля. Енергозбереження» (3 – 4 грудня 2020 р., м. Полтава, НУПП), Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations» (20 травня 2021 р., м. Харків, НУЦЗУ), X Міжнародна наукова конференція «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд» (26 – 27 жовтня 2021 р., м. Харків, ХНУБА), VII Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (25 -26 листопада 2021 р., м. Київ, НТУ «КП»), Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» (15 – 16 вересня 2022 р., м. Харків, НДУ «УКР НДІЕП»), Всеукраїнська науково-



практична конференція (2–3 листопада 2022 р., м. Харків, ХНУМГ ім. О. М. Бекетова).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи викладено у 11 друкованих працях, з них 3 статті у спеціалізованих виданнях України (у тому числі одна без співавторів), 1 стаття у виданні, що індексується в наукометричній базі Scopus. та 7 тез доповідей у міжнародних наукових конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 198 сторінок: 167 сторінок основного тексту, 30 рисунків, 33 таблиці (6 рисунків та 7 таблиць займають повністю площу 13 сторінок), список використаних джерел: розділ 1 - з 93 найменувань на 9,5 сторінках, розділ 2 - з 21 найменувань на 3 сторінках, розділ 3 - з 32 найменувань на 4 сторінках, розділ 4 - з 18 найменувань на 2 сторінках, розділ 5 - з 19 найменувань на 2 сторінках і 4 додатки на 26 сторінках.

# РОЗДІЛ 1

## ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ТА ЕКОЛОГІЧНІ НАСЛІДКИ ПРИСУТНОСТІ СІРКОВОДНЮ В ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ОБ'ЄКТІВ НАФТОВИДОБУВАННЯ

1.1. Корозійна небезпека присутності сірководню в експлуатаційних середовищах водного господарства промислових підприємств

### 1.1.1. Мікробіологічна корозія бетону

Корозійні процеси є однією з найгостріших проблем експлуатаційної надійності та екологічної безпеки споруд водокористування, які періодично чи постійно омиваються водою. Для їх будівництва використовується гідротехнічний бетон, який є різновидом щільних важких цементних бетонів [1-6]. У спорудах водовідведення активність корозійних процесів, які вражають бетон і залізобетон склепіння трубопроводів (зумовлюючи до 70% аварій на цих об'єктах), багаторазово перевищує аналогічну характеристику наземних споруд з аналогічних конструкційних матеріалів. [5-9].

Бетон і залізобетон при їх правильному виготовленні та застосуванні є довговічними матеріалами і можуть служити протягом багатьох десятиліть. Але часто в процесі експлуатації будівель та споруд конструкції та матеріали, з яких вони виготовлені, піддаються численним природним, технологічним та експлуатаційним впливам. Бетон, представник пористих будматеріалів, штучний кам'яний матеріал, отриманий в результаті твердіння раціонально підібраної суміші в'язучого, заповнювача та води [1-4]. Загальна властивість цього будівельного матеріалу - вміст гідроксидів або карбонатів кальцію і магнію (цементних гідратів). Для них характерна висока лужність і низька кислотостійкість. Корозія бетону – процес руйнування будівельних матеріалів та конструкцій під впливом зовнішніх та

внутрішніх факторів, майже завжди починається з цементного каменю, стійкість якого зазвичай менша, ніж кам'яних заповнювачів [5-7].

Усі види корозійних процесів мінеральних матеріалів можна умовно поєднати у чотири групи: фізичні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні. Біологічна корозія – це процеси ушкодження, спричинена продуктами життєдіяльності живих організмів, що оселяються на поверхні будівельних конструкцій. Мікробіологічна корозія – частина актуальної проблеми біоушкоджень, що обумовлює близько 50% пошкоджень. А пористі будівельні матеріали є одним із найпоширеніших об'єктів мікробіологічної корозії, що відбувається переважно внаслідок безпосереднього впливу агресивних продуктів мікробного метаболізму. Бетони на основі цементних в'язучих мають значну поверхневу активність і тому активно адсорбують мікроскопічні організми. Схильність бетону до мікробіологічної корозії пояснюється його хімічним складом, структурою та механічними властивостями. Цементний бетон, як і інші об'єкти техносфери неорганічної природи, найбільш активно руйнують кислотні метаболіти автотрофних бактерій, що утворюють сильні неорганічні кислоти - сірчану та азотну (тіонові та нітрифікуючі). Таким чином, бетонні конструкції руйнуються внаслідок хімічних реакцій між цементним каменем та продуктами життєдіяльності мікроорганізмів [3, 4, 10-14].

Ряд техногенних середовищ створюють умови, що надзвичайно інтенсифікують мікробіологічні корозійні процеси, які в інших екологічних ситуаціях малоактивні і не такі руйнівні. Одним з найбільш значних факторів ризику при експлуатації споруд водовідведення є накопичення в експлуатаційних середовищах бетонних трубопроводів (стічній воді, підзводовому просторі, конденсатній волозі на склепінні) сірководню, його похідних та продуктів окислення, що ініціюють біогенну сірчаноокислотну корозію бетонного зводу [3, 4, 8, 9, 15].

### 1.1.2. Вплив газоподібного сірководню на бетон: руйнування цементного каменю та ініціація біогенної сірчаної кислотної корозії

Термодинамічні розрахунки процесу взаємодії сірководню з продуктами твердіння портландцементу [16] показали, що більшість гідратних фаз є нестійкими до сірководню. Присутність вуглеводневого газу посилює агресивну дію сірководню по відношенню до гідратних фаз цементного каменю. Найбільш реакційноздатним компонентом цементного каменю є гідроксид кальцію та високоосновні гідросилікати кальцію. Відмінною особливістю впливу газоподібного сірководню на цементний камінь є об'ємний характер руйнування, незважаючи на те, що обсяг пор завжди більше, ніж обсяг продуктів корозії, а в хімічну реакцію, що призводить до руйнування каменю, вступає лише незначна (3-10%) частина продуктів твердіння. Даний механізм руйнування цементного каменю в газоподібному сірководні справедливий, коли сірководень взаємодіє з каменем, що має  $\text{pH} \geq 12,0$  [17].

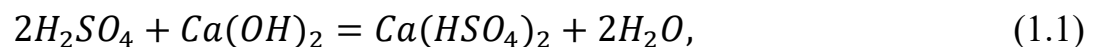
Розчиняючись у конденсаті на надводних поверхнях, кислі газоподібні сполуки, що виділяються із стічних вод, взаємодіють із компонентами бетону. При цьому відбувається підкислення плівкової конденсатної вологи. Провідну роль у підкисленні грають  $\text{CO}_2$  і  $\text{SO}_2$  [3].

Однак набагато впливовішим для експлуатаційної довговічності бетонних конструкцій трубопроводів є ініціація розчиненим у конденсатній волозі сірководнем розвитку мікробіоценозу, в якому переважно домінує автотрофний аеробний мікробіологічний процес - аеробний хемосинтез, що утворює одну з найсильніших неорганічних кислот - сірчану [3]. Біохімічне окислення неорганічних сполук сірки до сірчаної кислоти - аеробний хемосинтез автотрофних тіонових бактерій (тіобаціл). Швидкість бактеріального окиснення сульфідів у мільйони разів більша, ніж швидкість звичайного хімічного окиснення. Життєдіяльність тіонових бактерій спричиняє швидке утворення великих кількостей сірчаної кислоти. Внаслідок цих процесів на поверхні бетону утворюється багатоконпонентна надзвичайно корозійно-

агресивна реакційна суміш з низьким значенням рН, яка активно взаємодіє з компонентами бетону (головним чином, з цементними гідратами) [3]. Ці процеси (біогенна сірчаноокислотна агресія) зумовлюють корозію бетону другого та третього видів (за класифікацією В.М. Москвіна), знижують його характеристики міцності, руйнують звод колектора, викликаючи аварійну ситуацію, на деяких ділянках за 10-15, а іноді і 4-5 років експлуатації [4].

Біогенна сірчаноокислотна корозія є причиною 70-75% аварій на міських залізобетонних трубопроводах водовідведення, знижуючи їхню довговічність із планованих 50 до 10-15 років. А частота аварій на залізобетонних трубопроводах водовідведення міської каналізаційної мережі (довжина яких становить 25 % протяжності всієї мережі) 1,8-4,6 км/рік у 2-4 рази вища, ніж на керамічних та у 20-40 разів вища, ніж на цегляних [1, 2, 4, 18, 19].

Еволюція наукових гіпотез про природу та механізм корозійного руйнування бетону в каналізаційних колекторах пройшла кілька етапів. В даний час більшістю вітчизняних та зарубіжних фахівців механізм корозійного руйнування залізобетону в трубопроводах водовідведення є результатом біогенної сірчаноокисlotної агресії – впливу сірчаної кислоти, що утворюється на зводі тіоновими бактеріями (тіобацилами) [3, 4, 7, 9, 12]. Біогенна сірчаноокислотна агресія є найагресивнішим видом мікробіологічної корозії. Вплив біогенної сірчаної кислоти на цементні гідрати описується наступним рівнянням:



Як зазначалося вище, практичним результатом такої життєдіяльності мікроорганізмом на зводі для трубопроводів водовідведення є втрата конструкційним матеріалом властивостей міцності. Потужність корозійного процесу така, що трансформуються не тільки цементні гідрати, а й окремі мінерали крупного заповнювача. На перших етапах процесу це призводить до часткового руйнування

трубопроводу, а при подальшому розвитку корозійного процесу звод обрушується з усіма негативними наслідками для міського господарства і міських регіонів [1, 14-18].

### 1.1.3. Наявність сірководню в водному господарстві промислових підприємств

Результати обстежень об'єктів водного господарства різних промислових підприємств за вмістом  $H_2S$  в експлуатаційних середовищах водогосподарських споруд (дані науково-технічної літератури) наведено в табл.1.1 [20-25]. Як видно, концентрація  $H_2S$  у водних середовищах більшості об'єктів досить висока для того, щоб створювати підвищені концентрації  $H_2S$  у газоподібних експлуатаційних середовищах (ГДК цієї сполуки в робочій зоні  $10 \text{ мг/м}^3$ , а на об'єктах нафтовидобутку –  $3 \text{ мг/м}^3$ ), достатні для ініціації розвитку тіонових бактерій – продуцентів сірчаної кислоти, на зволжених поверхнях в аеробних умовах. Генезис  $H_2S$  у водних середовищах розглянутих промислових підприємств, ймовірно відрізняється, але результат цього явища той самий: досить активне елюювання  $H_2S$  з водного середовища в газоповітряне і накопичення в ній, що підпорядковується фізичним законам [17].

Найбільш концентровані по сірководню стічні води утворюються на заводах з переробки сірчистої та високосірчистої нафти (до  $60 \text{ г/л}$ ). Стічні води виробництва синтетичних жирних кислот містять до  $40 \text{ мг/л}$  сірководню. До  $20 \text{ мг/л}$  сірководню входить до складу стічних вод виробництва штучного волокна. Порівняно великі обсяги сірководневмісних дренажних і пластових вод утворюються при відкритій кар'єрній розробці сірчаних руд, а також при підземній виплавці сірки. Ці води сильно мінералізовані та містять значні концентрації сірководню (близько  $50\text{-}200 \text{ мг/л}$ ) [24, 25].

**Таблиця 1.1** - Вміст  $H_2S$  у водному та газоподібному середовищі споруд водного господарства різних підприємств

Промислові об'єкти	Об'єкт водного господарства	Концентрація $H_2S$	
		У водному середовищі, мг/дм <sup>3</sup>	У газоподібному середовищі, мг/м <sup>3</sup>
Видобуток нафти	нафтові резервуари [20]	до 250	$\geq 180$
	пластові води вихід зі свердловини [21]	0-206 5-25	0-200
Міське каналізаційне господарство	трубопроводи водовідведення [4, 15, 22, 23]	2-34	0-450
Підприємства целюлозно-паперової промисловості	Трубопроводи водовідведення [3]	25-40	36-177
Підприємства кольорової металургії	Трубопроводи водовідведення [24].	10 - 1500	
Підприємства чорної металургії	Стічні води [24].	до 30	

Бетонні споруди в водному господарстві зазначених об'єктів знаходяться в зоні надзвичайного ризику розвитку біогенної сірчаноокисlotної корозії.

Між концентрацією  $H_2S$  у водній фазі та його концентрацією у надводному повітряному середовищі каналізаційних колекторів одного і того ж діаметру спостерігається певна залежність. Встановлено кореляцію між концентрацією  $H_2S$  у повітряному середовищі та швидкістю корозії бетону зводу надводної частини колекторів водовідведення, яка описується виразом (1.2 [4]):

$$V_{\text{к.б.}} = 0,073 \cdot H_2S_{\text{пов.}} + 0,136, \quad (1.2)$$

де  $V_{\text{к.б.}}$  - швидкість корозії бетону, мм/рік;

$H_2S_{\text{пов.}}$  - концентрація сірководню в атмосфері трубопроводу, мг/м<sup>3</sup>.

Для бетону нормальної щільності (більш пористого, ніж особливо щільний бетон) швидкість корозії, визначена за наведеною вище формулою, збільшується приблизно на 30 %.

#### 1.1.4. Ідентифікація біогенної сірчано-кислотної корозії

Тип корозії та її природу дозволяє встановити хімічний, мінералогічний, фізико-хімічний та мікробіологічний аналіз бетону, що прокородував [3-5, 11]. рН нативного бетону 12,3-12,5 у процесі кислотної корозії знижується, досягаючи при глибокому ураженні значень нижче 1, що свідчить про кислотну агресію, причому дуже сильну кислоту. Сірководнева кислота (продукт розчинення газоподібного H<sub>2</sub>S у водному середовищі) відноситься до слабких неорганічних кислот.

Динаміку кислотної корозії бетону об'єктивно відбиває накопичення кислот, яке можна контролювати значення рН зразків, з яким і порівнювали інші показники бетону. Встановлено, що в динаміці корозії сірка в бетоні, що кородує, накопичується переважно в неорганічних сполуках, а саме в сульфатах [3, 4].

Концентрація сірковмісних органічних сполук (цистеїну, етантіолу) не перевищувала 0,1 мг/г. Про накопичення сульфату кальцію, гіпсу двоводного, головного мінералу корозії, свідчать і дані рентгеноструктурного аналізу. У процесі корозії в бетоні стабільно накопичується безводний сульфосилікат. Концентрація еtringіту в початковий період корозії підвищувалася, а при подальшому розвитку корозійного процесу і зниження рН бетону до значень <7, 8 зменшувалася. При рН <6,8 еtringіту у зразках бетону не виявляли [3].



Для забезпечення надійності експлуатації бетонних споруд водовідведення та підвищення їхньої експлуатаційної довговічності необхідні оперативний контроль корозійного ураження цих об'єктів та активності накопичення в них сірководню, контроль та придушення утворення мікробної сірчаної кислоти.

1.2. Створення сірководнем корозійно-агресивної ситуації для бетонних споруд в водному господарстві підприємств з видобутку нафти

Високий вміст сірководню в воді та викиди сірководню в атмосферне повітря притаманні водному господарству об'єктів видобутку нафти [26]. Генезис сірководню в експлуатаційних водних середовищах промислових підприємств може бути різним, але результат його наявності однаковий – інтенсивна корозія обладнання водного господарства: металевого обладнання – за рахунок сірководневої газової корозії і корозія бетону надводної частини споруд водного господарства за рахунок елюювання  $H_2S$  з водного середовища в газоповітряне й розвиток біогенної сірчаної кислотної корозії [27-29]. До 90 % сірководню, що виявляється в водному та газоповітряному середовищі об'єктів біосфери, утворено мікробіологічним шляхом – в результаті бактеріальної сульфатредукції (відновлення сірковмісних сполук, головним чином сульфатів) [28].

При розробці нафтових покладів з заводненням утворюється складна багатокомпонентна система: закачується вода - пластова вода - похована вода - нафта з розчиненим газом - породи пласта. Зі збільшенням заводненості видобуваються води - суміші, в складі яких все більшу роль відіграє закачується вода. При збільшенні заводненості концентрація сірководню у воді збільшується. Вона зростає і при русі води мережею водного господарства від видобувної свердловини до нагнітальної внаслідок мікробіологічної сульфатредукції [30].

Відомо, що близько 80% втрат від корозії нафтопромислового обладнання пов'язано з діяльністю сульфатредукуючих бактерій. На активність сульфатредукції

великий вплив здійснює склад водного середовища: в першу чергу концентрація сульфатів та органічних субстратів. Як свідчить [30 - 32], пластові води на об'єктах нафтовидобутку являються поліінгريدієнтними поліюгантами. В їх складі присутні нафтові вуглеводні, різноманітні солі, механічні домішки, органічні кислоти, спирти, феноли (в тому числі поліциклічні ароматичні) та ін.

Таким чином, в цілому пластові води є привабливим середовищем для розвитку сульфатредуючих бактерій. До того ж, сульфатвідновлювальні бактерії, виділені з нафтових пластів, здатні до зростання не тільки в класичних умовах та класичних середовищах, но й за рахунок бродіння, анаеробного дихання за рахунок відновлення неорганічних акцепторів електронів, а також здатні до синтрофному росту з метанотрофними асоціаціями [30]. Встановлено, що сульфатредукція є основним біогеохімічним процесом в карбонатних і піщаних колекторах з сульфатвмістними водами [30].

### 1.2.1. Сполуки сірки в нафтових флюїдах

Перші крупні родовища нафти були з відносно невеликим вмістом сірки та її сполук. Проблематика видобування вуглеводнів з домішками сірки в СРСР вперше гостро встала з кінця 40-х років, коли почали розроблюватись родовища сірчаної нафти в Башкирії (СРСР) [33]. До 70-х років у СРСР був досліджений груповий склад органічних сполук сірки, що дозволило систематизувати нафти на три основні типи [34]. Згідно [35, 36] у 1982 році була запропонована нова класифікація на основі структурно-групового складу органічних сполук сірки. Тип I – Тиофенові, в яких, здебільшого міститься тиофенова сірка, сульфідна сірка сягає не більше 10%, решта органічних сполук сірки не представлена. Тип II – Сульфідні, зі складом тиофенів, меркаптанів та сульфідів не більше 5%. Тип III – Меркаптанові, до складу яких входять сульфідни, тиофени, меркаптани, та можливий вміст дисульфідів, сірководню, елементарної сірки. Переважний тип нафти, що видобувається у світі є типом II за

вказаною класифікацією, однак, останнім часом спостерігаються тенденції щодо збільшення долі видобутку нафти типу III.

Промисловість потребує низьких показників за вмістом сполук сірки. Цих показників, досягають на підприємствах видобутку шляхом змішування вуглеводнів з високим вмістом сірки з мало сірчаними нафтами. Однак, в довготривалій перспективі розвитку індустрії це не є рішенням проблеми. Так, найближчим часом, експерти очікують зростання середніх показників вмісту сірки в видобутій нафті до 3-6%. Перехід до видобутку нафт з високим вмістом сполук сірки буде змінюватись зі стабільним градієнтом зростання. Світові потенціальні резерви «важких нафт» та так званих «tar sands» - бітумінозних пісків, що характеризуються високим вмістом сірки, дозволяють вже визначати наявні резерви вуглеводнів як резерви з низького до середнього вмісту сірки [37 - 39].

В природних газах сірка представлена переважно у вигляді сірководню з місткістю від незначних домішок до більш ніж 90 моль % [40].

#### 1.2.1.1. Сірка в нафті

Вміст сірки та її сполук в сирій нафті варіюється у діапазоні від 0,05% до більше ніж 10% маси, але, як правило знаходиться в межах 1-4% маси. [33]. Як правило, нафти з високим вмістом сірки походять з карбонатних порід, в той час як з низьким вмістом – з пластів переважно з глиняними породами [41 - 45].

За запропонованою класифікацією [35, 36], нафти тиофенового типу містять переважно тиофенову сірку (до 80-90%). Нафти сульфідного типу містять приблизно у рівних співвідношеннях сульфідни та тиофени. Однак, найвищу увагу, з оглядом на тему дослідження, потребують нафти меркаптанового типу, які у порівнянні з іншими нафтами характеризуються високим вмістом світлих фракцій, низьким вмістом смол, асфальтенів, низькою густиною.

До 1948 року було відомо біля 25 сполук сірки в нафті, та ще 176 додаткових сполук було відокремлено протягом роботи проекту [46]. Хо [47] застосував вже

відомі аналітичні методи до 79 типів нафт ті дослідив сполуки сірки у них, що дозволило йому класифікувати нафти на три групи, на основі розподілу типів сполук сірки.

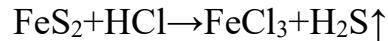
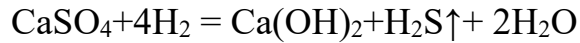
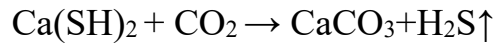
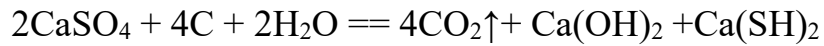
#### 1.2.1.2. Сірководень в нафтах

Сірководень міститься у складі багатьох сирих нафт у малих та значних кількостях, та достатньо легко окислюється до елементарної сірки за умови контакту з повітрям. Одним із шляхів отримання високих показників сірководню в нафті, є, наприклад, технологія видобутку важких нафт за допомогою закачки в пласт пару. Як результат, супутні кислі гази містять до 5%  $H_2S$  [48]. Наприклад, на родовищі Ляохе (Китай): у деяких нафтових свердловинах максимальна концентрація сірководню перевищила 20 000 мг/м<sup>3</sup>. За дослідженнями [49] з більш ніж 40 тис. проб з більше ніж 6500 свердловин понад 5000 були з вмістом сірководню.

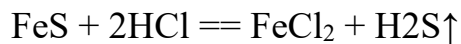
**Таблиця 1.2** - Дослідження вмісту сірководню у нафті родовища Ляохе (Китай) [49]

Видобувник	Кількість досліджених свердловин	Свердловини з сірководнем	Максимальний вміст $H_2S$ , мг/м <sup>3</sup>
Huanxiling Prod.	1151	587	1500
Jinzhou Prod.	1481	391	302
Shuguang Prod.	1653	917	264
Gaosheng Prod	499	147	1500
Jinma	427	78	10000
Teyou	741	444	250,5
Lengjia	683	605	>200

Шлях генерації сірководню в нафті є як органічним так і неорганічним. Неорганічний, переважно, виражений термохімічною сульфатредукцією та хімічним розпадом піриту [50]:

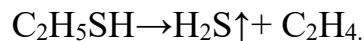
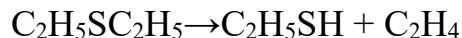
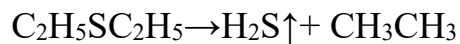
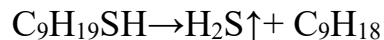


Органічний ланцюг генерації сірководню представлений отриманням з меркаптанів та тіофірів. Наприклад, завдяки реакції з іншими сполуками з утворенням сірководню, оскільки він містить радикал сірки (-SH):



Коли присутні водень і каталізатор (наприклад, Co—Mo—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), меркаптан може реагувати та утворювати алкан і сірководень [51].

Іншим шляхом, є продукт розпаду тіофірів. Як доведено дослідженнями, основними продуктами такого термічного розкладання тіофіру є меркаптан, сірководень і олефін [22]:



Щодо вітчизняної нафтовидобувної промисловості, то історично, відомі поклади нафти та найбільші родовища характеризуються малими вмістами сірки та сірководню як їх складової частини. Райони, з основними запасами нафти і газу, є: Дніпровсько-Донецька западина (Східний регіон), Передкарпатський, Закарпатський та Львівський прогини, Складчасті Карпати (Західний регіон), і Причорноморсько-Кримська нафтогазоносна провінція (Південний район) [52].

Дослідження складу нафт родовищ підтверджують наявність сірководню у складі нафт, але їх вміст досить суттєво відрізняється від родовищ, покладу та складу нафти. Наприклад, долі сірки: Стинявське родовище (0,346% маси), Рожнятівське родовище (0,404%), 0,87% для східно-українських та близько 0,43% для західно-українських регіонів. При чому вміст сполук сірки (меркаптани, сульфіді (тіоефіри), дисульфіді та ін. перевищує вміст самої сірки в 10-12 разів [53, 54]. За даними [55] Яблунівське родовище важких сірчистих нафт, що знаходиться в північно-західній частині Дніпровсько-Донецької западини, характеризується відносно високими показниками вмісту сірки 1,68-1,96%. Дослідження [56] охопило більш ніж 500 нафтових і нафтогазових покладів 105 родовищ Дніпровсько-Донецької западини. За результатами якого, приведений широкий діапазон вмісту сірки по родовищам: від 0.01% (Тростянецьке), до 5% (Бережівське).

#### 1.2.1.3. Сірководень в пластових водах

Переважною формою сірки у воді чи ґрунті, де присутня деяка кількість кисню, є сульфати. Вони є основним джерелом сірки в викопному паливі. Відносно низький загальний вміст сірки в біомасі контрастує з високими концентраціями органічно зв'язаної сірки в багатьох покладах і викопному паливі. Виділена сірка в основному міститься в сірководні, метилмеркаптані та диметилсульфіді в молодих відкладеннях, але деяка кількість перетворюється на більш окиснені неорганічні форми, такі як елементарна сірка, тіосульфат, сульфід і сульфат [57, 58].

Дослідження [30, 59, 60] виявляють залежність присутності сірководню в пластових водах, що містять сульфати. В покладах нафти, як правило, не міститься кисню, що зумовлює першочергове значення анаеробних процесів деструкції органічних речовин нафти. Акцепторами електронів у пластах можуть виступати як сульфати, так і карбонати, або інші окиснені сполуки сірки, гідроксиди заліза [60, 61]. Мікробіологічні процеси значно сповільнені. Проте, при розробці покладів з використанням технологій закачування в пласт води, ці процеси каталізуються [62].

Результати [30] виявляють значне збільшення швидкості процесів мікробіологічної сульфатредукції та метаностворення поблизу нагнітальних свердловин, що підтверджує їх причетність до зони окиснення нафти. Так, в карбонатних колекторах, де пластові води містять багато сульфатів та сірководню, мікробіологічна сульфатредукція була домінуючим процесом та сягала 171-237 мкг S<sup>2-</sup> / л доба [63]. У пісчаних нафтових колекторах нагнітальні свердловини сульфамістких вод активізували сульфідогенез, які не мали SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> та H<sub>2</sub>S первинно [64 - 66]. Аналіз складу пластових рідин наведені за результатами [30] у табл. 1.3.

**Таблиця 1.3** - Фізико-хімічна характеристика пластових рідин по деяким нафтовим пластам

Родовище	Мінералізація, г/л	t, °C	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , г/л	H <sub>2</sub> S, мг/л
Бінагади	17-54	29-34	7,4-8,8	0-2,1	0-605
Сурахани	30-135	30-60	6,5-8,8	0-0,5	0-40
Сабунчі	20-65	29-34	7,2-7,8	0-1,78	0
Лок-Батан	24-45	30	7,2-7,8	0,03-0,2	0
Узень	68-123	55-74	7,0-7,8	0-0,01	0
Жетибай	40-73	70-78	6,9-7,2	0,8-2,3	0-113
Ромашківське	9-40	17-23	6,8-8	0,5-6,9	118-449
Михпайське	15-28	50-65	7,1-8	0-0,002	0
Талинське	8-20	80	6,0-7,9	0-0,015	0
Самотлор	5,6-33	60-85	6-7,7	0-0,03	0
Ляохе	3-7	50-60	7,1-7,5	0-0,05	0
Дацін	3-6	40-46	7,2-8	0,01-0,04	0

### 1.2.2. Експлуатаційні наслідки наявності сірководню в нафтових флюїдах

Наявність сірководню у складі нафтових покладів без залежності від його походження: первинного - реліктовий сірководень або вторинного - біогенний сірководень) зумовлює низку серйозних ускладнень при видобутку нафти, пов'язаних з його високою корозійною агресивністю та токсичністю. За ступенем агресивного впливу на корозійний процес та різноманітністю форм прояву сірководень - найсильніший з усіх відомих стимуляторів корозії.

Корозія найбільш важливих конструкційних матеріалів - заліза та вуглецевої сталі у присутності сірководню протікає з водневою деполяризацією. Первинні продукти корозійного процесу - це атоми та молекули водню і двовалентного заліза, які, вступаючи в хімічну реакцію з іонами сульфїду та гідросульфїду, утворюють вторинні продукти корозії - сульфїди заліза.

Наявні декілька механізмів стимулюючого впливу сірководню та продуктів його дисоціації в електролітах та вторинних продуктів корозії на кінетику електродних процесів групи заліза. Вплив рН середовища на кінетику корозійного процесу при сірководневій корозії позначається через зміну областей існування форм сірководню, захисної здатності сульфїдних плівок у розчинах з різними рН та умов підходу іонів  $H_3O^+$  до електроду [68].

За даними американських дослідників Шенона і Богса [69], початкова швидкість корозії сталі залежить від концентрації сірководню в електроліті, але вже через 24 годин швидкість корозії визначається швидкістю дифузії через плівку сульфїду заліза реагуючих частинок сірководню і металу відповідно з об'єму до поверхні металу і в протилежному напрямку.

Згідно з хімічною кінетикою, при підвищенні температури швидкість корозії сталі в сірководневмісних електролітах, як і будь-якого хімічного процесу, зростає. Однак із зростанням температури зменшується розчинність сірководню в середовищі, що призводить до зниження швидкості корозії. Дослідження [67] приводять



показники швидкості корозії сталі від значень концентрації кисню та сірководню (табл. 1.4).

**Таблиця 1.4** - Залежність швидкості корозії сталі Ст.3 при різних концентраціях сірководню та кисню в 3% NaCl, pH=6,8, t=22°C.

[H <sub>2</sub> S], мг/л	Швидкість корозії сталі, г/м <sup>2</sup> ч			
	[O <sub>2</sub> ]=7,4 мг/л	[O <sub>2</sub> ]=3,1 мг/л	[O <sub>2</sub> ]=1,8 мг/л	[O <sub>2</sub> ]=0,8 мг/л
0	0,83	0,32	0,17	0,09
5	0,75	0,36	0,20	0,14
10	0,70	0,44	0,24	0,17
15	0,82	0,48	0,26	0,21
20	1,02	0,48	0,34	0,22
30	1,11	0,48	0,34	0,21
50	1,21	0,49	0,30	0,24
75	1,14	0,41	0,31	0,23
100	1,00	0,46	0,32	0,24
150	1,09	0,45	0,30	0,20

Наведені показники виявляють, що збільшення концентрації кисню в середовищі веде до зростання абсолютних значень швидкості корозії. Зі збільшенням концентрації сірководню швидкість корозії загалом зростає і має граничні значення при [H<sub>2</sub>S] = 30 мг/л. Вплив сірководню проявляється тим сильніше, чим вищі міцнісні характеристики металу – твердість, межа плинності та межа міцності [70].

За стандартом NACE MR 01-75 природний газ, що містить сірководень при парціальному тиску більше 0,35 КПа, вважається сірчистим, тобто викликає сірководневе розтріскування [75]. З проблемою сірководню також зіткнулися при експлуатації родовищ південного шельфу В'єтнаму. В 2015 р. концентрації H<sub>2</sub>S збільшились у 5-12 разів за рахунок розвитку сульфатредуючих бактерій, підключення газу низького тиску та газу з родовища Золотий Тунець з високими показниками сірководню. Це призвело до збільшення швидкості корозії газопроводів від 0,003 мм/рік до 0,01-0,045 мм/рік в 2014 році [76].

### 1.2.3. Викиди сірководню на об'єктах нафтовидобування, їх експлуатаційна та екологічна безпека

Видобуток високо сірчистих нафт різко поставила проблему захисту атмосфери від сірчистих сполук. Найбільшу небезпеку становлять викиди сірководню, що є високотоксичною нервово-паралітичною отрутою. В даний час можна вважати встановленим, що в основі токсидинаміки сірководню лежать три процеси - дія на центральну нервову систему, кров та окислення [77]. Крім того, сірководень при видобутку та переробці нафти діє не ізольовано, а у поєднанні з вуглеводнями. Встановлено, що токсичність сірководню зростає при спільній дії з вуглеводнями. Враховуючи високу токсичність і корозійну активність, здатність накопичуватися в знижених місцях внаслідок більш високої щільності в порівнянні з повітрям та низькою температурою викиду, сірководень, безумовно, є найбільш небезпечною речовиною, що виділяється в атмосферу при видобутку нафти.

Ще токсичнішими є меркаптани. На щастя у складі нафт низькомолекулярні меркаптани у значних кількостях зустрічаються рідко [78]. Проте меркаптани можуть утворюватися при термічному впливі на сірковмісну нафту, наприклад, при застосуванні теплових методів видобутку.

Загалом, за хімічним складом можна виділити наступні сполуки, що надходять в атмосферу при процесах видобутку та переробки нафти: вуглеводні (які становлять більше половини всіх викидів), оксид вуглецю, оксиди азоту, сажа, пил, а також, для нафт, що містять сірку, двоокис сірки, сірководень, та меркаптани [26]. За рівнем екологічної безпеки серед перерахованих газоподібні сполуки (вуглецевмісні, азотовмісні) та частинки мають 3-4 класи безпеки. У той час як сірковмісні (сірководень та меркаптани) мають 2 клас безпеки. Крім того, сірководень у суміші з вуглеводнями посилює свій токсичний вплив: його ГДК<sub>р.з.</sub> становить 10 мг/м<sup>3</sup>, а суміші з вуглеводнями ГДК<sub>р.з.</sub> посилюється до 3 мг/м<sup>3</sup> [79]. Сірководень здатний осідати і накопичуватися в низинах, що створює підвищену небезпеку на

промислових майданчиках у місцях можливих викидів. Меркаптани подібні за токсичним впливом із сірководнем, але значно жорсткіше нормуються (ГДК<sub>р.з.</sub> 0,001 мг/м<sup>3</sup>) [79].

Проведення протягом 20 років постійного моніторингу якості атмосферного повітря та здоров'я людей у найближчих населених пунктах (5–15 км) до нафтового родовища в Казахстані із загальною чисельністю населення 9 000 осіб, а також села за 50 км від родовища, але подібного до вказаних сел за багатьма об'єктивними параметрами [80], дозволило встановити певні залежності. Опитувані люди (73%) вказували на присутність в атмосфері сірководню. Множинний регресійний аналіз підтвердив хронічний впливу сірководню на виникнення додаткових випадків серцево-судинної захворюваності. Після розповсюдження скарг населення, сірководень почали моніторити станціями з границею виявлення 0,00056 мг/м<sup>3</sup>. За результатами і попередніми даними додаткова кількість випадків серцево-судинної захворюваності, спричиненої підвищенням максимальних середньомісячних концентрацій H<sub>2</sub>S, склала 67,1 випадків із загальних 166, у тому числі 57,2 додаткових випадків захворювань. серед працездатного населення (із 141), 8,8 випадків серед людей похилого віку (із 23) та 1,1 випадку серед підлітків і дітей (із 2). Тобто незначне збільшення фону сірководню зумовило 40% зростання серцево-судинної захворюваності в постраждалих селах [81].

За даними [20] більше 90% втрат нафтопродуктів припадала на сировинні та технологічні резервуари, що вказує на переважний характер викидів нафтопродуктів з резервуарів. Однак, якщо нафтова сировина містить в собі домішки сірководнів або меркаптанів, до викидів вуглеводнів додаються викиді значно токсичніших речовин: сполуки сірки, що мають 2 клас небезпеки та надзвичайно низькі ГДК. Ці сполуки відомі вкрай негативним впливом на екологічні та експлуатаційні характеристики промислових об'єктів різних галузей [29, 82]. Як показали дослідження, газова фаза резервуару для в'язкої високосірчистої нафти містить: повітря – 72,72%, вуглеводні (метан – гептан) – 26,42%, сірководень – 0,68%, вуглекислий газ – 0,28%. При такому

складі газоповітряна суміш, що витісняється, містить до 887 г/м<sup>3</sup> вуглеводнів і 37 г/м<sup>3</sup> сірководню. У порівнянні з графіком прийому-відпуску нафтопродуктів у резервуарному парку, максимальна емісія газоподібних забруднень від цього джерела становить 257,2 г/с для вуглеводнів та 10,8 г/с сірководню. Подальші розрахунки розсіювання цих забруднень в атмосферному повітрі показали перевищення ГДК у районі житлових кварталів на видаленні 1 км у 20 разів для вуглеводнів та у 70 разів для сірководню [20].

#### 1.2.4. Боротьба з викидами сірководню на об'єктах нафтовидобування

При виборі методів боротьби із сірководнем у кожному конкретному випадку необхідно, перш за все, визначити його походження та причину появи у продукції нафтових свердловин. Якщо у складі пластової нафти якогось родовища спочатку є реліктовий сірководень, безглуздо вирішувати проблему боротьби з ним шляхом його видалення (нейтралізації) у продуктивному пласті або свердловині. У цьому випадку, перш за все, необхідно максимально обмежити виділення та накопичення вільного (газоподібного) сірководню в свердловині. При цьому самі методи видалення (нейтралізації) сірководню доцільно використовувати в системі збирання та підготовки свердловинної продукції, а в системі «поклад-свердловина» лише епізодично, для забезпечення безпечних умов роботи під час проведення підземних ремонтів свердловин.

Відомі в даний час способи боротьби з сірководнем та пов'язаними з ним ускладненнями в процесах видобутку, збору та підготовки нафти за їх функціональною спрямованістю рекомендовано ділити на чотири групи [83]:

- видалення сірководню з продукції свердловин;
- профілактика утворення біогенного сірководню;
- профілактика сірководневої корозії нафтопромислового обладнання;

- профілактика утворення відкладень сульфїду залїза у продуктивному пластї та свердловинному обладнаннї.

Вилучення сїрководню з продукції нафтових свердловин можливе двома шляхами [84]: фізичними способами (дегазацією нафти) та хїмічними методами нейтралїзації сїрководню.

Серед фізичних способів, що ґрунтуються на десорбції молекул сїрководню в газову фазу, видїляють три основні: сепарацію; ректифікацію; вїддування. Фїзичні способи вилучення сїрководню з продукції нафтових свердловин використовують пїд час промислової пїдготовки нафти. При пїдготовцї нафт з невеликим вмістом сїрководню і при невеликих газових факторах процес сепарації ефективний, тому що видаляється основна кїлькїсть сїрководню з продукції свердловин. Для пїдвищення ступеня вилучення сїрководню з нафти при її сепарації, а також самостїйний спосїб очищення нафти вїд сїрководню застосовують спосїб вїддування нафти вуглеводневим газом, що реалїзується в спеціальних апаратах колонного типу.

Існують рїзні типи процесів сепарації нафти в залежностї вїд його технологїї: холодна та гаряча сепарація; одно- та багатоступїнчаста сепарація; гаряча-вакуумна сепарація. При збїльшеннї числа ступенїв сепарації досягається краща дегазація нафти. Найбїльшою ефективностю характеризується двоступїнчаста сепарація, яка знайшла широке застосування на родовищах Татарстану, Башкортостану та їн.

У ходї холодної сепарації видаляється бїльша частина сїрководню, який виноситься з попутними газами. Половина сїрководню, що залишився, видаляється гарячою сепарацією при температурї близько 55<sup>0</sup>С. При цьому в нафтї залишається близько третини вихїдного сїрководню, що вимагає комплексування даного методу з хїмічними методами вилучення сїрководню, оскїльки при високому його вихїдному вмістї нафта пїсля обробки все ще залишається корозїйно активною. Найбїльш універсальним методом для пїдготовки нафти з високим вмістом сїрководню можна вважати ректифікацію. Тиск і температура в колонї ректифікації визначаються

параметрами сировини. Ректифікація активно застосовується у США з метою видалення сірководню і глибокої стабілізації нафти. Незважаючи на переваги даного методу в порівнянні з установками звичайної сепарації нафти, ректифікація характеризується високими капітальними, енергетичними та експлуатаційними витратами, що обмежує її застосування.

Серед усіх технологій найбільш маловимогливою до кількості обладнання є, віддуд сірководню та меркаптанів з нафти безсірчистим газом. Цей процес можна здійснювати як у кінцевій сепараційній установці, так і в спеціальній десорбційній колоні. Ефективність технології віддудування залежить від питомої витрати газу, температури нафти та тиску в колоні. Щоб очистити нафту зі вмістом сірководню від 510 до 550 ppm за технологією віддудування, необхідно забезпечити витрату газу не менше  $10 \text{ нм}^3/\text{м}^3$  при температурі  $50^\circ\text{C}$ . Варто згадати, що низькомолекулярні меркаптани практично не видаляються з нафти при віддуді.

Хімічні методи видалення сірководню в продукції нафтових свердловин засновані на його екстракції розчинами хімічних реагентів (поглиначів сірководню) та їх умовно ділять на три основні типи [85]:

- нейтралізація з одержанням органічних сполук сірки (сульфідів, меркаптанів, дисульфідів);
- нейтралізація з одержанням неорганічної солі (сульфіду, сульфіту, сульфату);
- окисно-відновний метод з отриманням сірки [86].

Вибір методу визначається з точки зору технологічної та економічної ефективності, доступністю хімічного реагенту та відсутністю побічних явищ у процесах видобутку, транспорту та підготовки нафти. Для видалення сірководню в продукції свердловин, що добувають застосування хімічних реагентів з отриманням органічних сполук сірки вважається найбільш ефективним. Видалення сірководню з

нафтових продуктів шляхом його нейтралізації хімічними реагентами доцільно здійснювати за вихідної масової частки  $\text{H}_2\text{S}$  у нафті до 0,02–0,025 % [20].

Фахівці Fluor Corp. [87] склали номограму доцільності застосування виду очищення вуглеводневих газів залежно від парціального тиску сірководню. При парціальному тиску сірководню, більшому 0,3 МПа, доцільно застосовувати фізичні розчинники [88-91]. Фізичні розчинники мають переваги в порівнянні з хімічними, однак вони розчиняють і важкі вуглеводні, що ускладнює переробку кислих газів елементарну сірку.

Якщо парціальний тиск сірководню менше 0,3 МПа, але більше 0,02 МПа, доцільно застосовувати хімічні розчинники. Найбільш поширені з хімічних розчинників у нафтовій та газовій промисловості алканоламіни (моноетаноламін та діетаноламін) [55, 56]. Для регенерації абсорбенту використовують нагрівання до температури 100-115°C.

Широке розповсюдження для очищення газів знаходить конверсія сірководню в рідкій фазі. Сутність її полягає в абсорбції сірководню лужними розчинами та окисленні його до елементарної сірки в рідкій фазі реагентами, які знаходяться у вигляді суспензії або в розчиненому стані. Лужність поглинального розчину створюється за допомогою аміаку, карбонатів, боратів, фосфатів натрію та калію. Як окиснювачі (каталізатори) абсорбованого сірководню використовують речовини, здатні в лужному середовищі легко окислити  $\text{H}_2\text{S}$  до сірки, а під час продування розчину повітрям переходити з відновленої форми в окислену.

Ряд технологічних схем процесу "Лоу-Кет" для газів з різним складом та параметрами розроблено фірмою "Technologies Inc" [92, 93]. Як абсорбуючий розчин застосовується реагент ARI-300, в якому міститься 18 г/кг хелатних сполук заліза. Основою реагенту є трилон Б, що сприяє підтримці заліза у розчиненому стані. Процес відрізняється великою технологічною гнучкістю. Для досягнення глибокого ступеня очищення застосовується абсорбент із концентрацією заліза до 4%. Це

дозволяє знизити швидкість циркуляції абсорбенту, тобто скоротити капітальні та експлуатаційні витрати.

Іншим важливим шляхом боротьби є нейтралізація викидів сірководню з водяних резервуарів, що має велике значення для покращення стану атмосферного повітря у зоні впливу об'єктів збирання нафти та води. Наявність у газових викидах кисню обумовлює можливість їх очищення шляхом окислення сірководню до елементарної сірки. З урахуванням того, що процес періодичний, а концентрація сірководню відносно невелика, найбільш ефективно окислення можна провести в рідкій фазі, використовуючи як каталізатор комплекс заліза з етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА). Комплекс тривалентного заліза швидко окислює сірководень до елементарної сірки, переходячи у двовалентний стан. При взаємодії із киснем двовалентне залізо окислюється до тривалентного.

Очищення від сірководню викидів із нафтових резервуарів зі стабільною нафтою з частковою конденсацією вуглеводнів може бути здійснено за допомогою подачі під тиском абсорбенту сірководню на основі комплексу заліза і трилону Б до ежектору, який відкачує пари. Суміш парів, що містять вуглеводні, сірководень і повітря, в ежекторі стискається і подається в сепаратор. У процесі інтенсивного контакту в ежекторі відбувається взаємодія тривалентного заліза із сірководнем та двовалентного заліза з киснем повітря [92, 93].

### 1.3. Вибір напрямків досліджень

На основі проведеного аналізу сучасного стану проблеми небезпечного впливу наявності сірководню в спорудах водного господарства підприємств з видобутку нафти на експлуатаційну надійність та екологічну безпеку цих об'єктів, встановлено, що на разі гострота проблеми зростає через стійке щорічне збільшення видобутку важкодоступних нафт, в яких концентрація сполук сірки значно вища.



Наявність сірководню суттєво зменшую експлуатаційну довговічність споруд водокористування внаслідок інтенсивної корозії устаткування, конструкцій та будівель. Для бетонних споруд найбільш небезпечним видом корозії, що ініціює сірководень, є біогенна сірчаноокислотна агресія, зумовлена життєдіяльністю тіонових бактерій, які окислюють сірководень в сірчану кислоту. Викиди сірководню в газоповітряне середовище створюють небезпеку для життєдіяльності працівників, особливо в нафтовидобуваючій галузі через наявність викидів вуглеводнів, що відбивають значно жорсткіші нормативні вимоги до його допустимої концентрації в робочій зоні:  $3 \text{ мг/м}^3$  порівняно з  $10 \text{ мг/м}^3$  на об'єктах інших галузей. Крім того наявність сірководню в викидах обмежене суворим нормуванням його допустимої концентрації в атмосферному повітрі (не більше  $0,008 \text{ мг/м}^3$ ) і саме вона зумовлює розміри санітарно-захисної зони підприємства.

Вихідним джерелом сірководню в водному господарстві підприємств нафтовидобутку є його наявність в видобуваємих нафтах та в пластових водах. Присутність сірководню в водних середовищах спричиняє активний розвиток в спорудах відстоювання або в спорудах з ламінарною течією мікробіологічної сульфатредукції, яка відновлює сульфати до сірководню, що спричиняє збільшення його концентрація в водних середовищах на порядки. Накопичення сірководню в водному середовищі призводить до його викиду в газо-повітряне середовище з означеними негативними експлуатаційними та екологічними наслідками.

Факторам, які впливають на експлуатаційну довговічність бетонних споруд водовідведення в умовах розвитку біогенної сірчаноокислотної агресії, приділена значна увага в наукових дослідженнях вітчизняних і зарубіжних вчених Алейнікової А.І., Ахмадуліна Р.Р., Гончаренка Д.Ф., Гусева Б.В., Дрозда Г.Я., Файвусовича А.С., Розенталь Н.К., Юрченко В.О., Stein D., M. Monteny, J. Basista M. та інших. Корозійним та екологічним проблемам, що створюються викидами сірководню на об'єктах нафтовидобування, зберігання та транспорту нафти, приділяють увагу науковці та фахівці в країнах, де мають справу з нафтами з високим вмістом сполук

сірки: М. Абд Ал-Амері, С. Мещеряков, Назіна Т.Н., Рабартдинов З.Р., Сахабутдинов Р.З., Сорокін Я.Г., Курінько І. В., Cheremisinoff N., Ciolek M., Cord-Ruwisch R., Cassidy Joana, Lubberding Henk J., Shi Q., Wang C. та інші. Проте на об'єктах нафтовидобутку основну увагу приділяють корозії металевих конструкцій, спричиненої наявністю сірководню в експлуатаційних середовищах, а про наявність біогенної сірчаноокисlotної агресії, її кінетичним характеристикам та залежностям інформації замало. В Україні, де видобувають головним чином мало сірчисту нафту, порівняно з дослідженням викидів вуглеводнів, залишаються поза увагою викиди сірководню в газоповітряне експлуатаційне середовище та в атмосферне повітря особливо з об'єктів водного господарства. Хоча екологічна небезпека вуглеводнів (головним чином 4 клас небезпеки) значно нижча за рівень екологічної небезпеки сірководню (2 клас небезпеки). До того ж вміст сполук сірки в видобуваємих в Україні нафтах щороку стабільно зростає, надзвичайно загострюючи цю експлуатаційну та екологічну проблему.

На підставі аналізу даних науково-технічної літератури сформульовані наступні напрямки дисертаційного дослідження:

1. Аналіз експлуатаційних та екологічних проблем, які спричиняє утворення сірководню в водному господарстві промислових підприємств, параметрів сірководневої і біогенної сірчаноокисlotної корозії бетону та особливостей цих процесів в експлуатаційних середовищах об'єктів видобутку нафти.

2. Встановлення проблемних ділянок в водному господарстві підприємств з видобутку нафти щодо викидів сірководню й ініціації біогенної сірчаноокисlotної агресії на бетонні споруди, розробка методології їх дослідження.

3. Експериментальне дослідження складу пластових вод на підприємствах з видобутку нафти та його динаміки при проходженні води через водне господарство цих підприємств, Експериментальне виявлення процесів мікробіологічної сульфатредукції, що генерує сірководень, на об'єктах водного господарства підприємств з видобутку нафти.

4. Експериментальне визначення наявності біогенної сірчаноокисlotної корозії бетонних споруд водного господарства підприємства з видобутку малосірчистої нафти, кінетичних та хімічних показників процесу й агресивності газо-повітряного експлуатаційного середовища, що впливає на бетон.

5. Визначення на підставі гідрохімічних та мікробіологічних характеристик значення кінетичних параметрів накопичення сірководню в водній частині нафтопастки.

6. Визначення параметрів потоку сірководню з водної частини нафтопастки крізь нафтову плівку в газо-повітряне середовище надводної частини нафтопастки.

7. Кількісна оцінка екологічної небезпеки споруд водного господарства підприємства з видобутку нафти шляхом прогнозного розрахунку викидів з них сірководню, та його розсіювання в атмосферному повітрі.

#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ДО ПЕРШОГО РОЗДІЛУ

1. Гончаренко Д.Ф. Эксплуатация, ремонт и восстановление сетей водоотведения: Монография. Харьков: Консум, 2008. 400 с.

2. Васильев В.М., Панкова Г.А., Столбихин Ю.В. Разрушение канализационных тоннелей и сооружений на них вследствие микробиологической коррозии. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2013. № 9. С. 67-76.

3. Юрченко В.А. Развитие научно-технологических основ эксплуатации сооружений канализации в условиях биохим. окисления неорганических соединений: дис. ... доктора техн. наук: 05.23.04. УГНИИ „УкрВОДГЕО”. Харьков, 2007. 426 с.

4. Дрозд Г.Я., Зотов Н.И., Маслак В.Н. Канализационные трубопроводы: надежность, диагностика, санация. Донецк: ИЭП НАН Украины, 2003. 260 с.

5. Розенталь Н.К. Коррозия и защита бетонных и железобетонных конструкций сооружений очистки сточных вод. *Бетон и железобетон. Оборудование, материалы, технология*. 2011. № 1. С. 96-103.

6. Basista M. Weglewski W. Micromechanical modelling of sulphate corrosion in concrete: influence of ettringite forming reaction. M.,: Belgrade, *Theoret. Appl. Mech.*, 2008. Vol. 35. №. 1-3. P. 29-52.

7. Stein D. Rehabilitation and Maintenance of Drains and Sewers. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Ruhr-University Bochum (RUB), Faculty of Civil Engineering. Germany. 2001. 804 p.

8. Гончаренко Д. Ф., Алейникова А. И., Гудилин Р. И. Канализационные тоннели и коллекторы – на пороге экологической катастрофы. *Науковий вісник будівництва*. 2018. № 4 (93). С. 110–115.

9. Бригада О.В. Моніторинг показників експлуатації водовідвідних споруд з залізобетону: автореф. дис. ... кандидата наук: 05.23.04. Харківський нац.ун-т будівництва та архітектури. Харків, 2013. 24 с.

10. Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова И.А. Микробная коррозия и ее возбудители. Киев: Наукова думка, 1980. 287 с.

11. Monteny, J., Vinckeb E., Beeldensc A., De Belied N., Taerwea L., Van Gemertc D. and Verstraeteb W. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Cement and Concrete Research*, 2000. Vol. 30. № 4. P. 623-634.

12. Юрченко В.А., Бригада Е.В. Кинетические характеристики микробиологической коррозии бетона в сетях водоотведения. *Вода и экология. Проблемы и решения*. 2014. № 1. С.51-61.

13. Журавская Н.Е., Шевченко К.В., Журавский Д.А. Биоповреждения бетонных конструкций, мероприятия по восстановлению. Проблемы современного строительства: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 28 мая 2020 г. / редкол.: В. Ф. Зверев, С. М. Коледа. Минск: БНТУ, 2020. – С. 229-237.

14. Светлов Д.А., Качалов А.Н. Микробиологическая коррозия строительных материалов. Интернет-журнал «Транспортные сооружения», 2019. №4. веб-сайт.

URL: <https://t-s.today/PDF/19SATS419.pdf> DOI: 10.15862/19SATS419 (дата обращения: 21.08.2020)

15. Лебедєва О.С. Захист атмосферного повітря від забруднення викидами сірководню з каналізаційних мереж: автореф. дис. ... кандидата наук: 21.06.01. Сумський державний університет. Харків, 2017. 24 с.

16. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.

17. Агзамов Ф. А., Ломакина Л. Н., Хабабутдинова Н. Б., Давлетшин Р. Ф., Крига А. К., Токунов Т. В. Процессы коррозии цементного камня под действием кислых компонентов пластовых флюидов. *Нефтегазовое дело. Геология. Геофизика. Бурение*. 2015, т. 13, № 4. С. 10 - 28.

18. Ахмадуллин Р.Р. Повышение долговечности железобетона в условиях сероводородной коррозии: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Уфим. гос. нефтяной ун-т. Уфа, 2006. 154 с.

19. Кантор П.Л. Повышение долговечности железобетона водоотводящих коллекторов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Уфим. гос. нефтяной ун-т. Уфа, 2012. 143 с.

20. Сахабутдинов Р. З. Разработка технологических процессов сбора, подготовки и транспортировки углеводородного сырья с минимальными потерями углеводородов и выбросами вредных веществ в атмосферу. дис. ... доктора техн. наук: 25.00.17. Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефти. Бугульма, 2001. 244 с.

21. Рабартдинов З.Р. Научнометодическое обоснование использования сероводорода как реперной компоненты в процессах нефтедобычи: автореф. ... дис. ... кандидата наук: 25.00.17. ОАО НПФ «Геофизика». Уфа, 2013. 24 с.

22. Кофман В. Я. Сероводород и метан в канализационных сетях (обзор). *Водоснабжение и санитарная техника*. 2012. №11.

23. Федоров С.В., Васильев В. М., Клементьев М. Н. Исследование газовой выделения на участке канализационной сети. Водоснабжение и санитарная техника. 2019. №5.

24. Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И. Методы удаления сероводорода из производственных сточных вод и пути их развития. Вода Magazine, №2 (102), 2016 г. веб-сайт. URL: <https://watermagazine.ru/nauchnye-stati2/novye-stati/24763-metody-udaleniya-serovodoroda-iz-proizvodstvennykh-stochnykh-vod-i-puti-ikh-razvitiya.html>. (дата обращения: 11.08.2020).

25. Виноградова А.С., Трофименко Ю.В. Методы очистки сточных вод от сероводорода на производственных участках автосервиса. Научное обозрение. Педагогические науки. 2019. № 2-3. С. 19-21.

26. Сероглазов, В.М. Экологическая опасность серосодержащих выбросов из резервуаров хранения нефтепродуктов для атмосферного воздуха. Науковий вісник будівництва. 2020. Т.99 (№1). С.173-178.

27. Beale D. J., Karpe A. V., Jadhav S., Muster T. H., Palombo E. A. Omics-based approaches and their use in the assessment of microbial-influenced corrosion of metals. Corrosion Reviews. 2016. № 34. P. 1–15.

28. Андреюк, Е.И. Микробиологическая коррозия строительных сталей и бетонов сборник научных трудов / Е.И. Андреюк, И.А. Козлова, А.М. Рожанская; под общ. ред. Ф.М. Иванова. М.: Стройиздат, 1984. С. 209-221.

29. Юрченко, В.А. Образование сероводорода-проблема эксплуатационной надежности и экологической безопасности водоотведения / В.А. Юрченко, А.В. Коваленко, Е.В. Бригада, Е.С. Лебедева // Науковий вісник будівництва.-2014. №3.- С. 218–223.

30. Т.Н. Назина. Микроорганизмы нефтяных пластов и использование их в биотехнологии повышения нефтеотдачи. Дисс. д.биол.наук. Москва. 2000.

31. Самтанова, Д.Э. Характеристика пластовых вод нефтяных месторождений республики Калмыкия как приоритетных загрязнителей при нефтедобыче: дис. ... канд. хим. наук / Д.Э. Самтанова. – Элиста, 2016. – 175 с.

32. Колодий, В.В. Подземные воды нефтегазоносных провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти (на примере Юга Советского Союза) / В.В. Колодий. – К.: Наук. думка, 1983. - 248 с.

33. Mohamed A. Fahim, Taher A. Alsahhaf and Amal Elkilani. Fundamentals of Petroleum Refining. Elsevier. 2010. P. 11-31. DOI:10.1016/C2009-0-16348-1.

34. Р.Д. Оболенцев, А.Я. Байкова. Сероорганические соединения нефтей Урало-Поволжья и Сибири. -М.: Наука. 1973. 246 с.

35. Н.К. Ляпина. Успехи химии. Т.51, №2. 1982. С.332.

36. Н.К. Ляпина. Химия и физикохимия сероорганических соединений нефтяных дистиллятов. Л. Наука. 1984. 120 с.

37. W. L. Orr and J. S. D. Sinninghe, "Geochemistry of Sulfur in Petroleum Systems," American Chemical Society, Washington DC, 1990, pp. 2-29. doi:10.1021/bk-1990-0429.ch001

38. Roadifer, R. E. In Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumens; Meyer, R. F., Ed.; AAPG Studies in Geology #25; American Association of Petroleum Geologists: Tulsa 1987; 3-23.

39. Demaison, G. J. Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull. 1977, 61, 1950-61.

40. Orr, W. L. In Advances in Organic Geochemistry 1975.; Campos R.; Goni, J., Eds.; Enadisma: Madrid, 1977; 571-597.

41. Tissot, B. P.; Welte, D. H., Petroleum Formation and Occurrence (Second Edition); Springer-Verlag: Berlin, 1984; 699 pp.

42. Hunt, J. M. Petroleum Geochemistry and Geology; W. H. Freeman: San Francisco, 1979; 617 pp.

43. Didyk, B. M., Simonett, B. R. T., Brassell, S. C. and Eglinton, G. Nature 1978, 272, 216-222.

44. Orr, W. L. ACS Div. Petr. Chem. Preprints 1975, 21, 417-42

45. Orr, W. L. In Oil Sand and Oil Shale Chemistry; Strausz, O. P.; Lown, E. M., Eds.; Verlag Chemie: New York, 1978; 223-243.

46. Rall, H. T.; Thompson, C. J.; Colemam, H. J.; Hopkins, R. L. Sulfur Compounds in Crude Oil; U. S. Bureau of Mines. Bulletin 659; US Government Printin Office: Washington, DC, 1972; 187 pp.

47. Ho, T. Y.; Rogers, M. A.; Drushel, H. V.; Koons, C. B Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull. 1974, 58, 2338-2348.

48. Robert A. Marriott, Payman Pirzadeh, Juan J. Marrugo-Hernandez, and Shaunak Raval. Hydrogen sulfide formation in oil and gas. Canadian Journal of Chemistry. 94: 2016 pp. 406–413 . DOI: 10.1139/cjc-2015-0425

49. WANG Qian. Generation mechanism and control measures for H<sub>2</sub>S in oil wells, Liaohe Oilfield. PETROL. EXPLOR. DEVELOP., 2008, 35(3): pp. 349–354.

50. DAI Jin-xing. A discussion on distribution feature, classification and origin of H<sub>2</sub>S bearing natural gas in China. Acta Sedimentologica Sinica, 1985, 3(4): 109-120.

51. ZHONG Tai-xian, YUAN Shi-yi, ZHOU Long-ping, et al. Phase behavior and flow of sour gas under reservoir conditions. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(5): 109-111.

52. Prokopiv V. Y., Kekukh D. A., Muzychko T. I., Tyvonchuk S. P. (2018) Suchasni geologichni zdobutki PAT "Ukrnafta". Naftogazova galuz Ukrainy- Oil and Gas Industry of Ukraine, 2, 12-16.

53. П. І. Топільницький, В. В. Романчук, Т. В. Ярмола. Дослідження властивостей нафт передкарпатської нафтогазоносної області України. Chemistry, Technology and Application of Substances. №2. 2019 doi.org/10.23939/ctas2019.02.102.

54. O. Babatunde, S. Boichenko, P. Topilnytskyu, V. Romanchuk. Comparing physico-chemical properties of oil fields of Nigeria and Ukraine. Chem. Chem. Technol., 2017. Vol. 11, No. 2, pp. 220–225



55.П. І. Топільницький, В. В. Романчук, Т. В. Ярмола, Д. В. Зінченко. Фізико-хімічні властивості важких нафт Яблунівського родовища з високим вмістом сірки. Chemistry, Technology and Application of Substances. Vol. 3, No. 1, 2020. pp.75-82.

56.Г.Я. Стебельська. Новий погляд на проблему класифікації нафт. Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. № 46. 2017. с. 50-56.

57.Saltzman, E. S.; Cooper, W. J., Eds. Biogenic Sulfur in the Environment ACS Symposium Series 393; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; 672 pp.

58.Vetter, R. D.; Matrai, P. A.; Javor, B.; O'Brien, J. In Biogenic Sulfur in the Environment; Saltzman, E. S.; Cooper, W. J., Eds.; ACS Symposium Series 393; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; 243261.

59.J. B. Davis. Petroleum Microbiology. Amsterdam 1967: Elsevier Publishing. P. 604

60.Розанова Е.П. , Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. Наука. Москва. 1974. С. 198

61.Onstott et al, 1998 Onstott T. C., Phelps T. J., Colwell F. S., Ringelberg D., White D. C., Boone D. R., et al. (1998). Observations pertaining to the origin and ecology of microorganisms recovered from the deep subsurface of Taylorsville Basin, Virginia.

62.Кузнецова В.А., Ли А.Д. Закономерности развития сульфатовосстанавливающих бактерий в нефтяных пластах Д. Ромашкинского месторождения. // Микробиология. 1964. Т. 33. С. 314-320.

63.Назина Т.Н., Иванова А.Е., Кандаурова Г.Ф., Ибатуллин Р.Р., Беляев С.С., Иванов М.В. Микробиологические исследования карбонатного коллектора Ромашкинского нефтяного месторождения в связи с испытанием биотехнологии повышения нефтеотдачи. Предварительные исследования. Микробиология. 1998. Т.67. N. 4. С. 701-709.

64.Назина Т.Н. Анаэробная микрофлора терригенных нефтяных пластов. Автореф. дис. канд. биол. наук. М. ИНМИ РАН. 1983; 24 с.

65.Nazina T.N., Ivanova A.E., Borzenkov I.A., Belyaev S.S., Ivanov M.V. Occurrence and geochemical activity of microorganisms in high-temperature, water-flooded oil fields

of Kazakhstan and Western Siberia. Geomicrobiology. Journal. 1995. V. 13. N. 3. P. 181-192.

66. Nazina T.N., Xue Y.-F., Wang X.-Y., Novikova E.V., Grigoriyan A.A., Belyaev S.S. Diversity and activity of microorganisms in stratal water of Daqing oil field and their biotechnological potential. In abstract of 4th International Symposium on Subsurface Microbiology. 22-27 Aug., 1999. Colorado. P. 57-58.

67. Иофа З.А. О механизме действия поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции и коррозионные процессы. // Сб. № 2 ВСНТО. Ингибиторы коррозии. / Профиздат, 1957. - 26 с.

68. К.Р. Низамов. Повышение эксплуатационной надежности нефтепромысловых трубопроводов. Дисс. д.т.н. Уфа. 2001.

69. Shannon D.W., Boggs J.E. Factors Affecting the Corrosion of Steel By Oil Brine - Hydrogen Sulfide Mixtures. // Corrosion. - 1959. № 15. - p. 30-34.

70. Гафаров, Н. А., Гончаров, А. А., Кушнарченко, В. Н. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. Под. Ред. В. М. Кушнарченко. М.: ОАО «Издательство «Недра», 1968. —437 с.

71. О.Н. Быстрова. Влияние сероводорода на коррозию углеродистой стали: натурные испытания в резервуарах по очистке сточных нефтепромысловых вод. Вестник технологического университета. Т.20. 2017. С. 31-35.

72. А.В. Ляшенко, Р.А. Жирнов, Д.В. Изюмченко. Опыт защиты от коррозии скважин при добыче углеводородной продукции с высоким содержанием сероводорода и диоксида углерода. Научно-технический сборник. Вести газовой науки. Т.15. 2013. С. 28-35.

73. Гафаров, Н. А., Гончаров, А. А., Кушнарченко, В. Н. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. Под. Ред. В. М. Кушнарченко. М.: ОАО «Издательство «Недра», 1968. —437 с.

74. А.П. Перекрестов. Повышение технического ресурса подвижных сопряжений технологическими методами (на примере работы компрессора в агрессивной среде с сероводородом). Дисс. д.т.н., Астрахань. 2017.

75. Nakasugi H., Matsuda H., Development of new dine-pipe steels for sour gas servis / H. Nakasugi, H. Matsuda//Nippon stelltechn. rep. – 1979. - № 14. – P.66-78.

76. А.Л. Бушковский, А.Н. Иванов, Ле Конг Туи. Влияние сероводорода на внутреннюю коррозию оборудования сбора и подготовки нефтяного газа СП «Вьетсовпетро. Нефтяное хозяйство. 2015.

77. Вредные вещества в промышленности. т.3. Неорганические элементы и соединения. - Л.: Химия, 1977. - 607с.

78. Батуева И.Ю., Гайле А. А., Поконов Ю.В. и др. Химия нефти /. - Л.: Химия, 1984.-360 с.

79. НПА ОП 60.3-1.03-04 Правила безопасной эксплуатации магистральных газопроводов. – Киев, 2004. С. 101-105.

80. Erzhanova AE. Mathematical modeling of the air quality effect on public health (on the example of the Karachaganak oil and gas field). Veda a vznik – 2009/2010: Proceedings of the 5th International scientific conference; 2009–2010; 27 December – 5 Jan; Prague; Czech Republic. p. 7–9.

81. Kenessary, D., Kenessary, A., Kenessariyev, U. I., Juszkievicz, K., Amrin, M. K., Erzhanova, A. E. (2017). Human health cost of hydrogen sulfide air pollution from an oil and gas Field. Ann Agric Environ Med., 24(2), 213-216. <https://doi.org/10.26444/aaem/74562>.

82. Біляев М. М., Русакова Т. И. Оцінка стану атмосферного повітря в промисловій зоні//Науковий вісник будівництва. -2017. -Т. 89, -№3. С.136-141.

83. Г.Н. Позднышев, Т.П. Миронов, А.Г. Соколов, В.М. Глазова, С.П. Лесухин, В.Г. Янин. Эксплуатация залежей и подготовка нефти с повышенным содержанием сероводорода. //Обзор, информ. Сер. Нефтепромысловое дело. — М: ВНИИОЭНГ. — 1984. — Вып. 16 (88). — 84 с.

84. Резяпова, И.Б. Сульфатвосстанавливающие бактерии при разработке нефтяных месторождений / И.Б. Резяпова. — Уфа: Гилем, 1997. — 51 с.

85. Масланов, А.А. Предотвращение осложнений при добыче высокосернистой нефти / А. А. Масланов // Современные наукоемкие технологии. — 2005. — № 11. — С. 59.

86. Чурикова, Л. А. Обзор методов борьбы с сероводородом при добыче нефти / Л. А. Чурикова, Д. Д. Уарисов. — Текст: непосредственный // Технические науки: проблемы и перспективы: материалы IV Междунар. науч. конф. (г. Санкт-Петербург, июль 2016 г.). — Санкт-Петербург: Свое издательство, 2016. — С. 109-113.

87. Американская техника и промышленность - М.: В/О Внешторгреклама, 1978, вып. VI - 62 с.

88. Bucklin R.W. and Schendel R.L. Comparison of Fluor Solvent and Selexol

89. Processes // Energy Process..- 1984. - v. 4. - №3. - P.137-142.

90. Johnson K . N . and Honure L.P. SFLEXOL, Solvent Process Reduces Lean, High CO<sub>2</sub> Natural Gas Treatment Costs. American Institute of Chemical Engineers meeting . - Denver, Colo., Aug. 29.- 1983. - P.27-32.

91. Hochgesand G. Rectisol and purisol // Ind. a.Eng. Chem..- 1970. - v.62. -No7.

92. Джавад-заде Р.С, Таиров А.З., Агаев А.Г. Состояние и перспективы развития хемосорбционных процессов очистки природного газа// Обзорная ин-форм. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. - М.: ВНИИЭГазпром. - 1983.- Вып.6 - 32 с.

93. О целесообразности применения диэтанолamina для очистки природного газа от сероводорода и двуокиси углерода на Мубарекском ГПЗ /В.М.Стрючков, Н.И.Подлегаев, В.Ю.Николаев и др. // РНТС. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. - М.: ВНИИЭГазпром. - 1977. - Вып. 1.-С.8-13.

## РОЗДІЛ 2

# ВОДНЕ ГОСПОДАРСТВО ПІДПРИЄМСТВА З ВИДОБУТКУ НАФТИ. ДИНАМІКА СКЛАДУ ПЛАСТОВИХ ВОД ПРИ ПРОХОДЖЕННІ ЧЕРЕЗ ВОДНЕ ГОСПОДАРСТВО Й ВИЯВЛЕННЯ МІКРОБІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ, ЩО ГЕНЕРУЮТЬ СІРКОВОДЕНЬ

### 2.1. Промислове водокористування на об'єктах нафтовидобутку

Обраний метод видобутку нафти, разом з фізико-хімічними та географічними характеристиками району обумовлює технологічний ланцюг роботи з видобутими вуглеводнями та супутніми складовими. Загально відомо, що середнє значення коефіцієнту нафтовіддачі у світі коливається у значеннях 30-35%. Тому велику увагу приділяють розвитку технологічних методів підвищення ефективності видобутку нафти родовищ, серед яких важливе місце займають технології з використанням води.

Первинні методи видобутку (фонтанний та механізований) дозволяють у кращому випадку досягнути 15-30% коефіцієнту нафтовіддачі родовища. До вторинних методів видобутку відносять в першу чергу технологію підтримання пластового тиску шляхом закачування води. У цьому випадку реалізується водонапірний режим експлуатації покладу. Іншим шляхом є, наприклад, газліфтний видобуток. Ці методи підвищують показники нафтовіддачі до близько 50%.

Третинні методи, найбільш сучасні технології, засновані на вилученні нафти з використанням потенціалу внутрішньої пластової енергії за рахунок закачування агентів, що мають підвищений потенціал витіснення нафти - теплові, газові, хімічні, мікробіологічні. Методи дозволяють наблизитись до показників 80% нафтовіддачі [1-3].

Наразі найпоширенішими методами підвищення ефективності видобутку нафти є технології підтримки пластових тисків (ППТ) за допомогою закачування до пласту води з різних джерел (пластова вода, вода з водозабірних свердловин, вода з

відкритих водойм), що зумовлює організацію на промисловому майданчику підприємства з видобутку нафти водного господарства, яке включає споруди з обробки водних середовищ та трубопроводи, технології їх експлуатації та небажані спонтанні процеси в них, в тому числі – утворення сірководню. Необхідно зазначити, що саме технологія ППТ через закачування в пласти води, що пройшла обробку на промисловому майданчику, а тим більш води з відкритих водойм надзвичайно підвищує активність утворення сірководню у покладах, а, отже, і в видобуваємих в подальшому нафтових флюїдах.

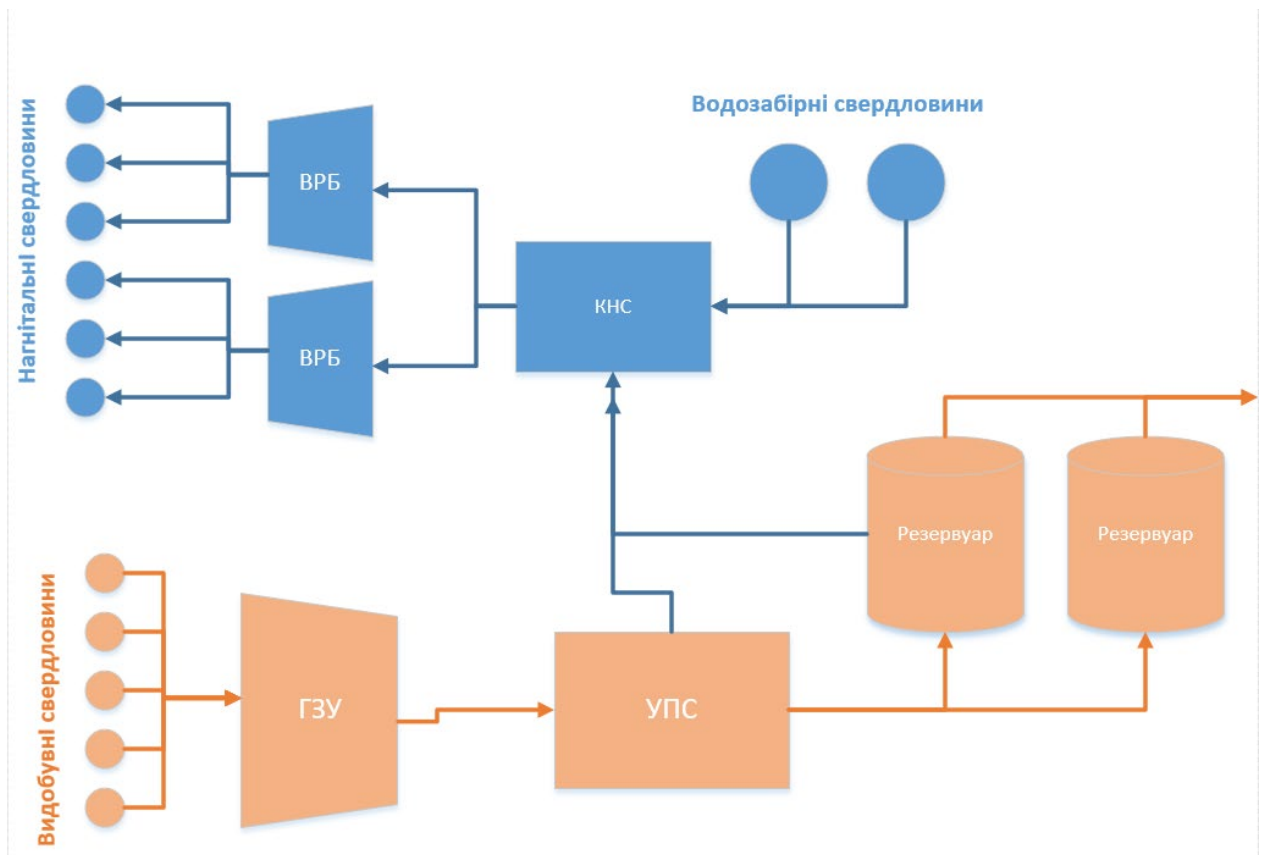
### 2.1.1. Заводнення – технологія підтримки пластового тиску родовища

Система ППТ є комплексом технологічного устаткування необхідного для підготовки, транспортування, закачування робочого агента у пласт нафтового родовища з підтримки пластового тиску і досягнення максимальних показників відбору нафти з пласта. Принципово, вона має забезпечувати необхідні об'єми та тиск закачування води до пласту, підготовку води до необхідних параметрів, дозволяти регулювання необхідних режимів, та задовольняти вимогам безпеки й надійності експлуатації комплексу.

Принципово система ППТ складається з комплексу нагнітальних свердловин, системи трубопроводів та розподільчих блоків, устаткування з підготовки води та закачування її до пласту - кущові насосні станції (КНС) (рис. 2.1).

Подача води на кущові насосні станції (КНС) може здійснюватися з різних джерел:

- по водоводах низького тиску подається пластова вода (установка попереднього скидання води (УПСВ), цеху підготовки та перекачування нафти (ЦППН), центрального пункту збору нафти (ЦПЗН));
- водоводами низького тиску подається вода з водозабірних свердловин;
- з відкритих водойм водоводами низького тиску подається прісна вода.



**Рисунок 2.1** - Принципова схема системи ППТ

З КНС робочий агент (вода) через водорозподільні блоки (ВБ) водоводами високого тиску і нагнітальним лініям свердловин подається для закачування в пласт з метою підтримки пластового тиску. Таким чином, система дозволяє зберігати необхідний тиск у пласті, який сприяє більш ефективному витискуванню та міграції вуглеводнів до вибою видобувних свердловин та у подальшому – на поверхню [5 -7].

Заводнення як метод ППТ є превалюючим для родовищ колишнього СРСР та сягає 80% серед методів підвищення ефективності видобутку нафти. В Україні, де переважна більшість родовищ знаходиться на кінцевих стадіях розробки, використання заводнення, як ППТ, вже призвело до того, що на деяких родовищах, частка нафтопродуктів становить не більше 10% від видобутої сировини [6, 8].

### 2.1.2. Водні технології в промисловій підготовці нафтопродуктів

В залежності від показників видобутої сировини на родовищі – обводнення нафти, розташування найближчого пункту підготовки та збору нафти, розповсюджена практика розподілення промислової підготовки на 2 ступені.

Безпосередньо на родовищі, використовують УПСВ – установки попереднього скидання води. Так від видобутої сировини відділяють пластову воду, яку можливо одразу направити на КНС. Це значно зменшує обсяги перекачування рідини, дозволяє розвантажити систему нафтозбору, у т. ч. ДНС, для подальшого збільшення видобутку нафти, дозволяє знизити операційні витрати на електроенергію та реагенти, скорочує капітальні витрати на розвиток системи трубопроводів та об'єктів технологічних майданчиків [9, 10] .

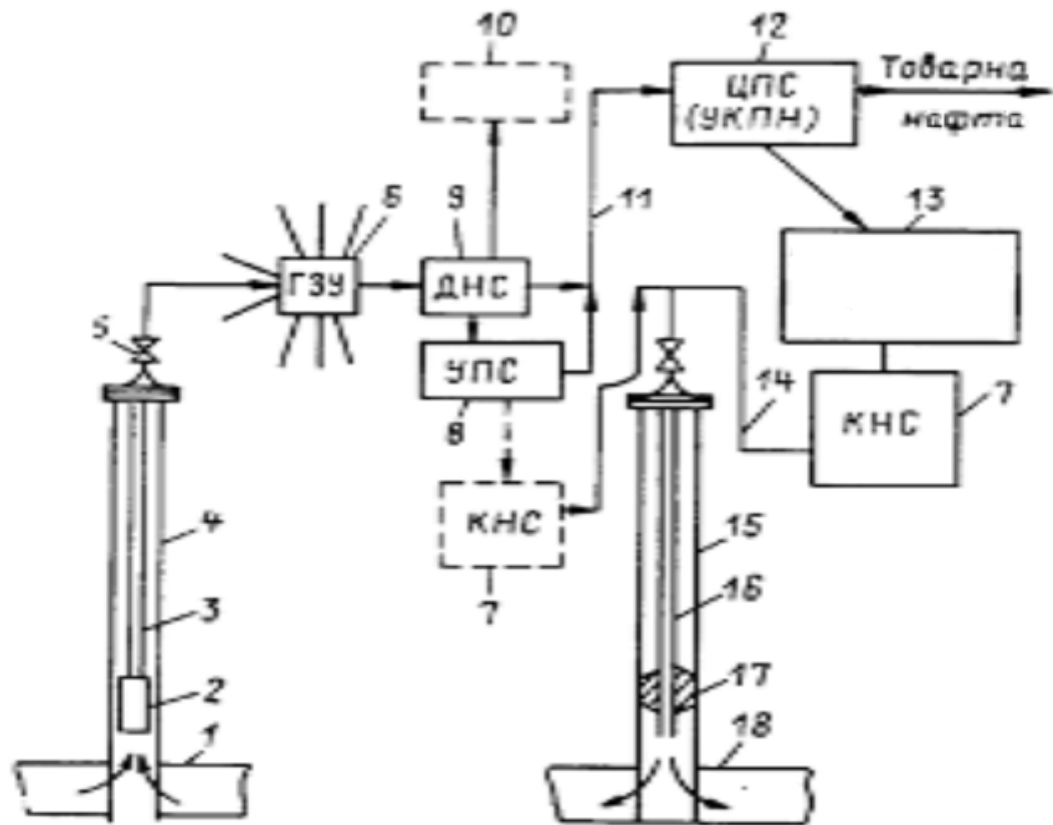
Принцип роботи УПСВ – це один або кілька ступенів сепарації, в залежності від 2х чи 3х-фазної сировини на родовищі. Попередній скид води на етапі родовища, дозволяє повернути до пласта 50-80% води через систему ППТ. Припускається (як додатковий позитивний ефект), що пластова вода, яка подається до пласту, не змінює своїх фізико-хімічних властивостей, та не несе екологічної загрози забруднення пластових вод. Проте подальші дослідження [11] довели, що нажаль такий метод надзвичайно активізує утворення сірководню в пластах і накопичення його пластовими водами та нафтою, що створює при подальшому їх видобутку великі експлуатаційні проблеми.

### 2.1.3. Стічні води, що утворюються при транспортуванні, зборі та підготовці нафтової сировини

Наступним етапом промислового ланцюга нафтовидобутку є транспортування сировини до пункту її збору та підготовки до товарних показників нафти. Свердловинна продукція з родовищ, за допомогою трубопроводів - колекторів, дотискнуою насосною станцією (ДНС) подається до пунктів збору нафти. В більшості



випадків, такі зборні пункти об'єднують декілька родовищ в регіоні, та являють собою промисловий майданчик з резервуарним парком, де технологічний ланцюг дозволяє провести усі необхідні операції з нафтою: в т.ч. її остаточне зневоднення, дегазацію, знесолювання та стабілізацію. Кінцевим продуктом даного технологічної лінії є товарна нафта, а стічні води повертаються до КНС (БКНС) системи ППТ родовища [9]. Принципова схема підготовки циклу підготовки нафти наведена на рис. 2.2.



**Рисунок 2.2** - Принципова схема циклу підготовки нафти: 1- продуктивний поклад, 2- насос, 3 – насосно-компресорні труби (НКТ), 4 – обсадна колона, 5 – гирло видобувної свердловини, 6- групова замірна установка, 7 – кушова насосна станція, 8 – установка попереднього скидання води, 9 – дотискна насосна станція, 10 – газозбірна мережа, 11 – нафтозбірний колектор, 12 – установка підготовки нафти, 13 – вузол підготовки води, 14 – нагнітальний трубопровід, 15 – обсадна колона нагнітальної свердловини, 16 – НКТ, 17 – пакер, 18 – поклад.

## 2.2. Аналіз об'єкту дослідження – обраного нафтовидобувного комплексу

Нафтовидобувний комплекс, що досліджується, знаходиться в східному нафтогазоносному регіоні України – на Дніпровсько-Донецькій западині. Регіон характеризується високим ступенем заводнення нафтової сировини, вмістами сірки, присутністю сірководню у розчинених газах для деяких родовищ, продукція яких потрапляє до даного комплексу [10].

Принципова схема циклу підготовки свердловинної продукції в рамках комплексу наведена на рис. 2.3. Комплекс об'єднує біля 10 родовищ, продукція з яких поступає до промислового майданчика, де вона проходить декілька ступенів підготовки та зберігається у вигляді товарної нафти у відповідних резервуарах. Свердловинна продукція видобувається на родовищі 1 (відкрито наприкінці 1950 х) з близько 50 експлуатаційних свердловин методом підтримки пластового тиску заводненням. Заводненість видобутої сировини становить близько 80-90%.

Після групи ГЗУ вся продукція родовища 1 по системі трубопроводів поступає на установку попереднього скиду води (УПС), де здійснюється попередня сепарація нафти і газу, скид пластової води та оперативний облік видобутих вуглеводнів і пластової води. УПС призначена для відбору пластової води із продукції видобувних свердловин родовища. УПС введена до експлуатації в 2008 році. Вихідною продукцією УПС є відсепарований газ з 2х сепараторів та сира нафта із сепаратора 3, відділена пластова вода із сепаратора 3, що поступає в резервуари РВС-1250 на КНС. Скидання пластових вод в поглинальні горизонти виконується куцковою насосною станцією (КНС). Постачальником пластових вод для КНС є УПС родовища та цех підготовки та стабілізації нафти (ЦПСН), на якому проводиться підготовка нафти до товарної якості. Об'єм зазначених вод не перевищує 1000 – 1500 т/добу (в середньому 45 тис. т/рік). Закачування пластових вод відбувається через 12 поглинальних свердловин, розташованих на родовищі. Щорічний обсяг надходження СПВ (орієнтовно) 1790 тис. т.

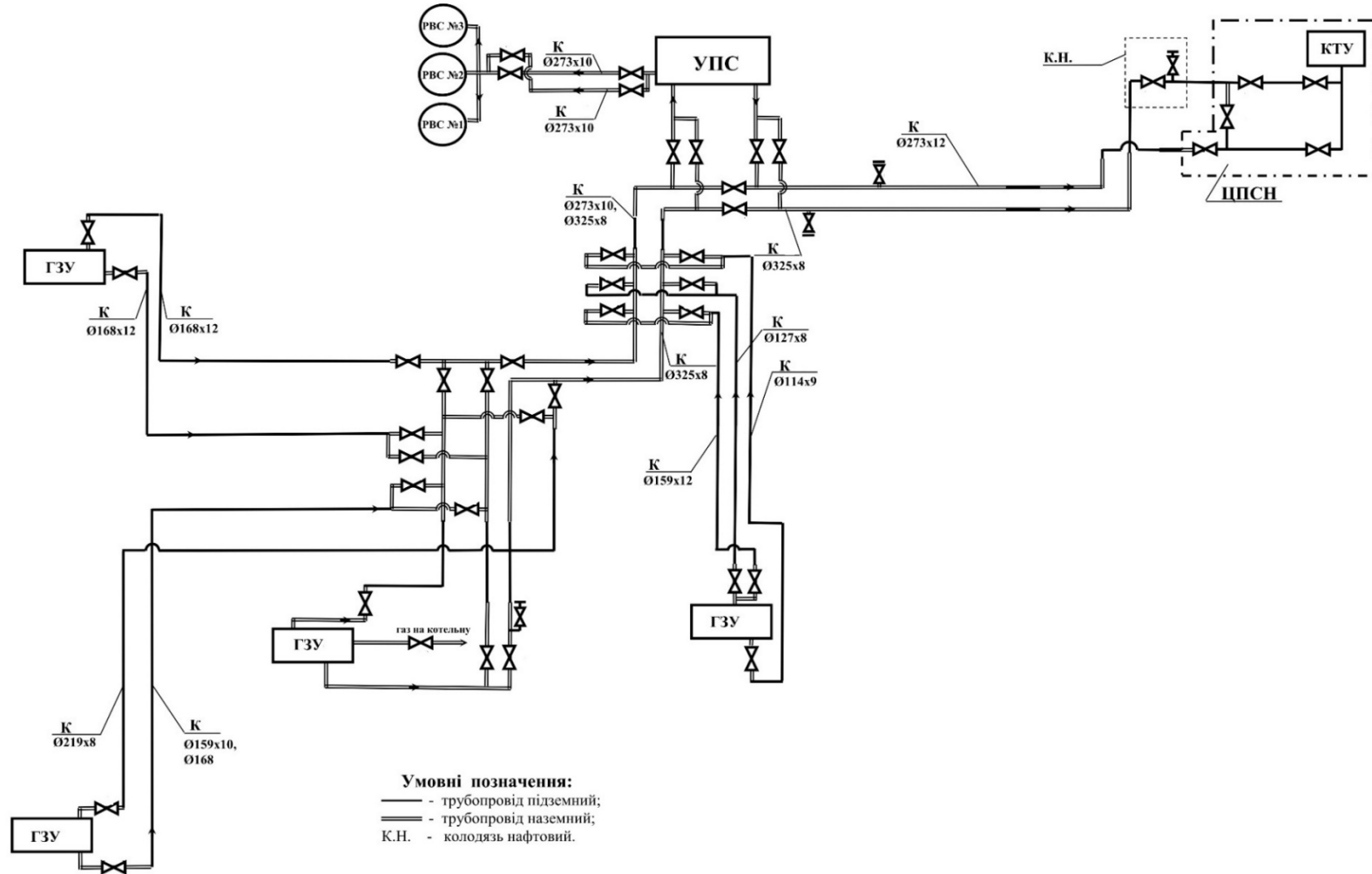


Рисунок 2.3 - Технологічна схема збору та транспорту видобутої продукції

Після УПС, продукція по трубопроводам-колекторам подається до цеху підготовки та стабілізації нафти, де вона об'єднується з продукцією з інших родовищ, що подаються на даний пункт збору нафти. На даному етапі, параметри суміші змінюються, в т.ч. підвищується зневоднення, так як сировина змішується з продукцією, яка не пройшла попередню підготовку та скид води на інших родовищах.

Таким чином, продукція поступає до першої лінії сепарації, де послідовно проходить 2 ступені сепарації газу, який після підготовки та обліку подається в магістральний газопровід та місцевим споживачам через газорозподільчі станції (ГРС). Після чого, сира нафта подається до резервуарного парку – сировинного резервуару РВС-5000, який діє у режимі буферної ємності та виконує функції сепарації: вуглеводні з поверхових шарів подається на установку підготовки нафти (УПН), а з нижніх шарів виконуються скид води, який формує цикл промислової підготовки води.

Подальший цикл підготовки нафти включає УПН, у рамках якої нафта проходить декілька ступенів відстійників, знесолення, 2 електродегідратори. Після чого, нафта потрапляє до установки стабілізації нафти, де проходить відбір легких фракцій вуглеводнів. Після установки стабілізації нафти, вже товарна нафта- готова продукція подається до товарних резервуарів нафти та товарних нафтопроводів.

2.3. Водне господарство досліджуваного нафтовидобувного комплексу та технологічний цикл підготовки стічних вод

Пластові води у складі свердловинної продукції з ГЗУ подаються до УПС, де у рамках сепарації, значна частина пластових вод скидається до резервуарів КНС, де в подальшому вона закачується у пласт за допомогою поглинальних свердловин. В цілому, система повертання пластової води до покладу є системою інженерних комунікацій у вигляді герметизованої системи, що включає насосне устаткування,

мережу трубопроводів, поглинальні свердловини. Ця система повністю дозволяє повертати супутньо-пластові води у тріасовий горизонт. Щорічний обсяг надходження супутньо-пластових вод СПВ (орієнтовно) 1790 тис. т.

Цей ланцюг формує малий цикл водного господарства, який діє у рамках промислу – родовища. Великий цикл водного господарства підприємства з нафтовидобутку охоплює споруди і цикл підготовки нафти у рамках центрального пункту підготовки нафти.

В рамках цього циклу, перспективний об'єм стічних вод значно зростає при змішуванні з продукцією окремих родовищ та груп родовищ, де не діють системи попереднього скидання СПВ. Таким чином, на вході до промислового майданчика цеху підготовки нафти, наводненість нафтопродуктів становить близько 80%.

В даному випадку, маємо суміш різного складу пластових вод, з різними фізико-хімічними складами, в тому числі з розчиненим сірководнем та іншими сполуками сірки, що створюють значний ризик для експлуатаційної довговічності споруд та устаткування. Дана суміш подається до кінцевої трапної установки, з тиском близько 3 атм.

Принципова схема циклу водного господарства досліджуваного нафтовидобувного комплексу наведена на рис. 2.4. Як видно з наведеної схеми, до великого циклу водного господарства підприємства з нафтовидобутку додатково входять водоочисні споруди, де очистка відбувається гравітаційним поділом – пісковловлювач і нафтопастка, а також амбар аварійного скидання води. Також в цьому циклі є ще одна споруда, де після гравітаційного поділу відбувається відведення стічних вод – сировинний (нафтовий) резервуар. В нього поступає нафтова емульсія після декількох ступенів дегазації у кінцевій трапній установці

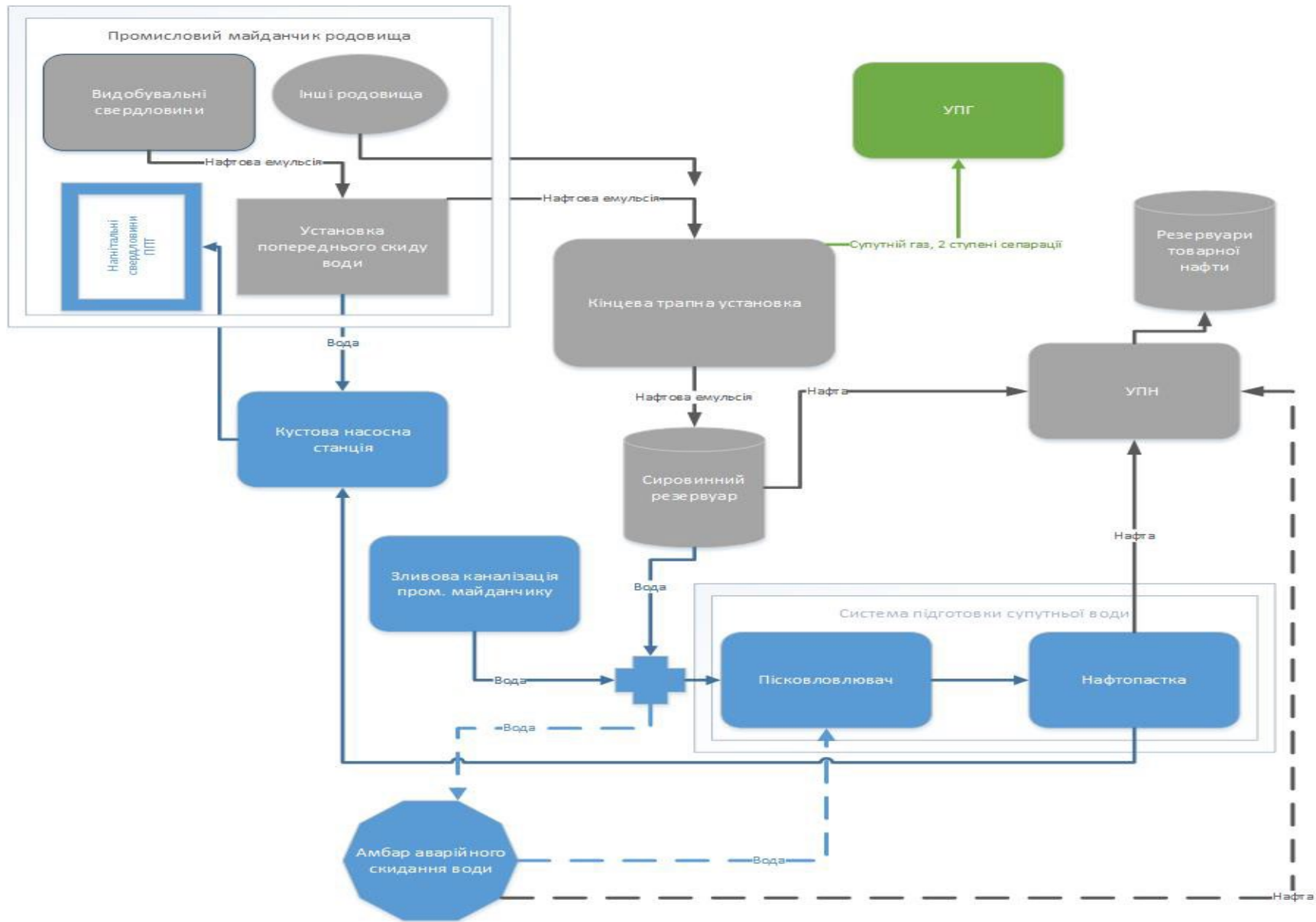


Рисунок 2.4 - Принципова схема водного господарства досліджуваного нафтовидобувного комплексу



В циклі нафтопідготовки на досліджуваному підприємстві він експлуатується у режимі буферної ємності: сира нафта та СПВ подаються насосами у постійному робочому режимі близько 200 м<sup>3</sup>/год, підтримуючи рівень заповненості резервуару близько 70-80%. З верхньої частини, на рівні близько 7 метрів, відбувається відбір нафтопродуктів та їх подача до УПН, з нижньої частини, відбувається скид рідини – води з домішками нафтопродуктів. Робочий час перебування продукції в резервуарі складає 6-24 години.

Вода з резервуару подається до системи промислової каналізації майданчика. Вона об'єднує зливову каналізацію комплексу, злив промислових майданчиків, злив з технологічного циклу (резервуар) та каналізацію адміністративних корпусів (після проходження попередньої очистки). Інженерні системи виконані підземно, поєднуючи сталеві трубопроводи та бетонні колектори. Система безнапірна.

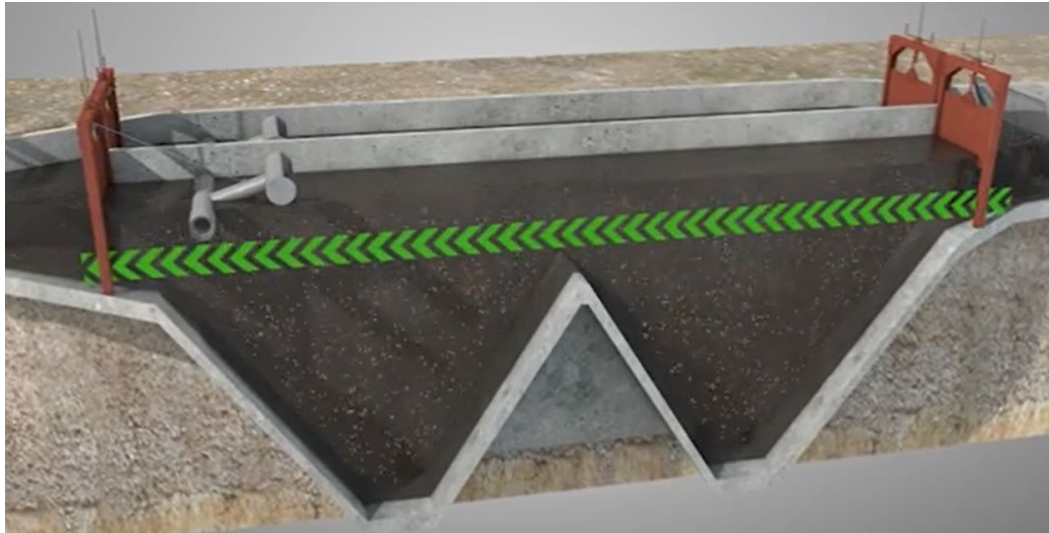
Протяжність каналізаційної лінії промислового стоку до наступної споруди становить близько 0,6-0,8 км.

Подальший цикл складає систему водопідготовки для подальшого повторного використання стічних вод.

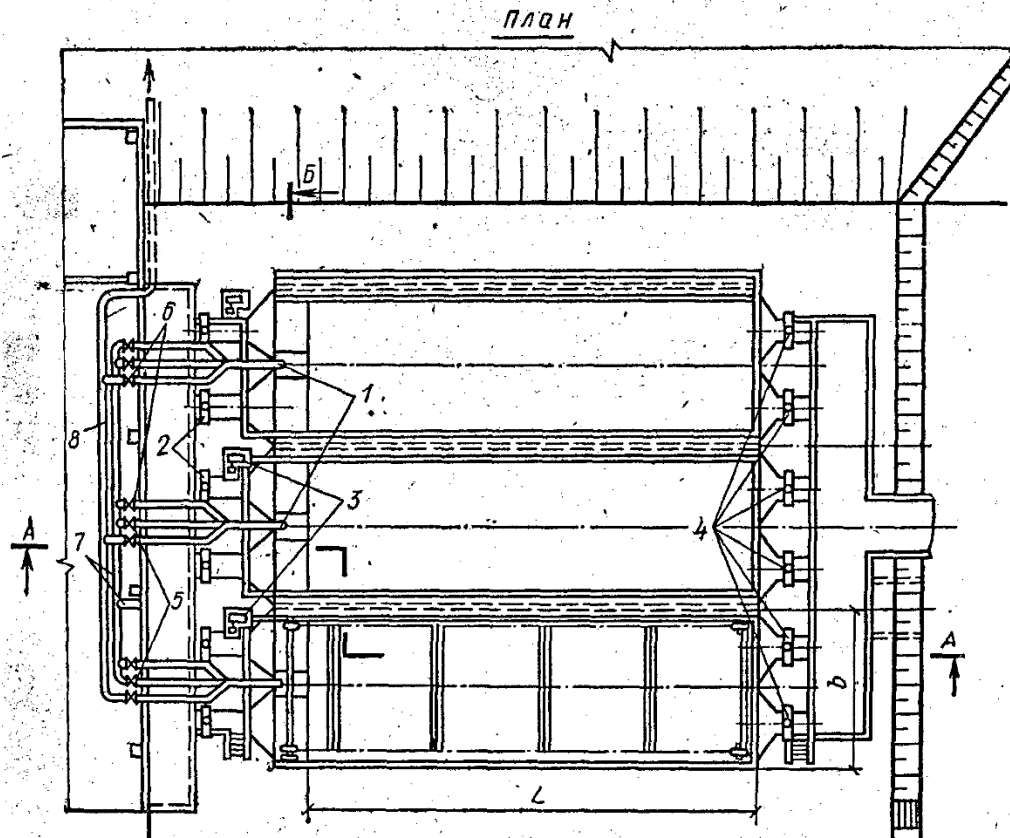
### 2.3.3. Пісковловлювач

Наступної спорудою у технологічному ланцюгу водного господарства комплексу є пісковловлювач, в якому з водного середовища видаляються мінеральні суспендовані речовини. Він захищає інженерні споруди і насоси від значної кількості механічних домішок, що характерні для поверхневих стічних вод зливової каналізації. Використання пісковловлювачів дозволяє запобігти замулюванню трубопроводів та розподільчих пристроїв і порушенню режимів роботи очисних споруд. Вони забезпечують нормальну роботу основних відстійних споруд, так як, важкі механічні домішки знижують рухливість осаду,





а



б

Рисунок 2.6 - Горизонтальний пісковловлювач: а - конструкція та схема роботи;  
б – креслення.

збільшують навантаження на скребкові механізми, відкладаються в трубопроводах, лотках, водорозподільних пристроях, вхідних камерах, викликають передчасне зношування обладнання.

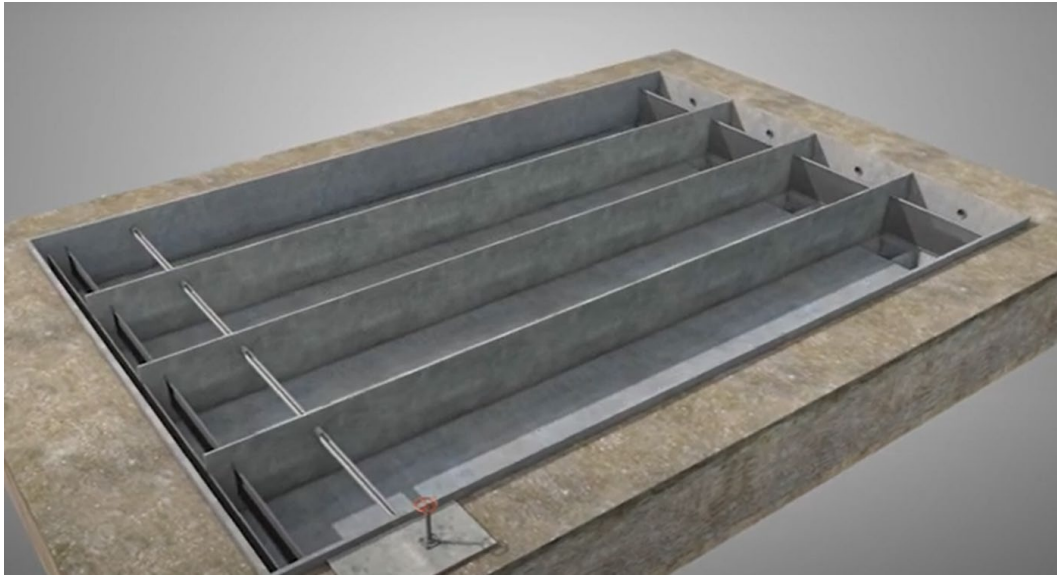
На даному комплексі використовують горизонтальний пісковловлювач – який являє собою бетонний колодязь на колекторі, що відводить стічні води. У межах колодязя труба перетворюється на лоток, нижня частина якого має одну чи кілька щілин. Пісок, що надходить разом зі стоками, провалюється в щілини і накопичується в напрямці, звідки періодично видаляється. Швидкість потоку стічних вод у пісковловлювачах не перевищує 0,15 - 0,3 м/с.

Протягом експлуатації, за наявним накопиченням піску та мулу в пісковловлювачі, виконується очистка даних споруд за допомогою гідроелеваторів, насосів чи ковшів. Схема пісковловлювача наведена на рис. 2.6.

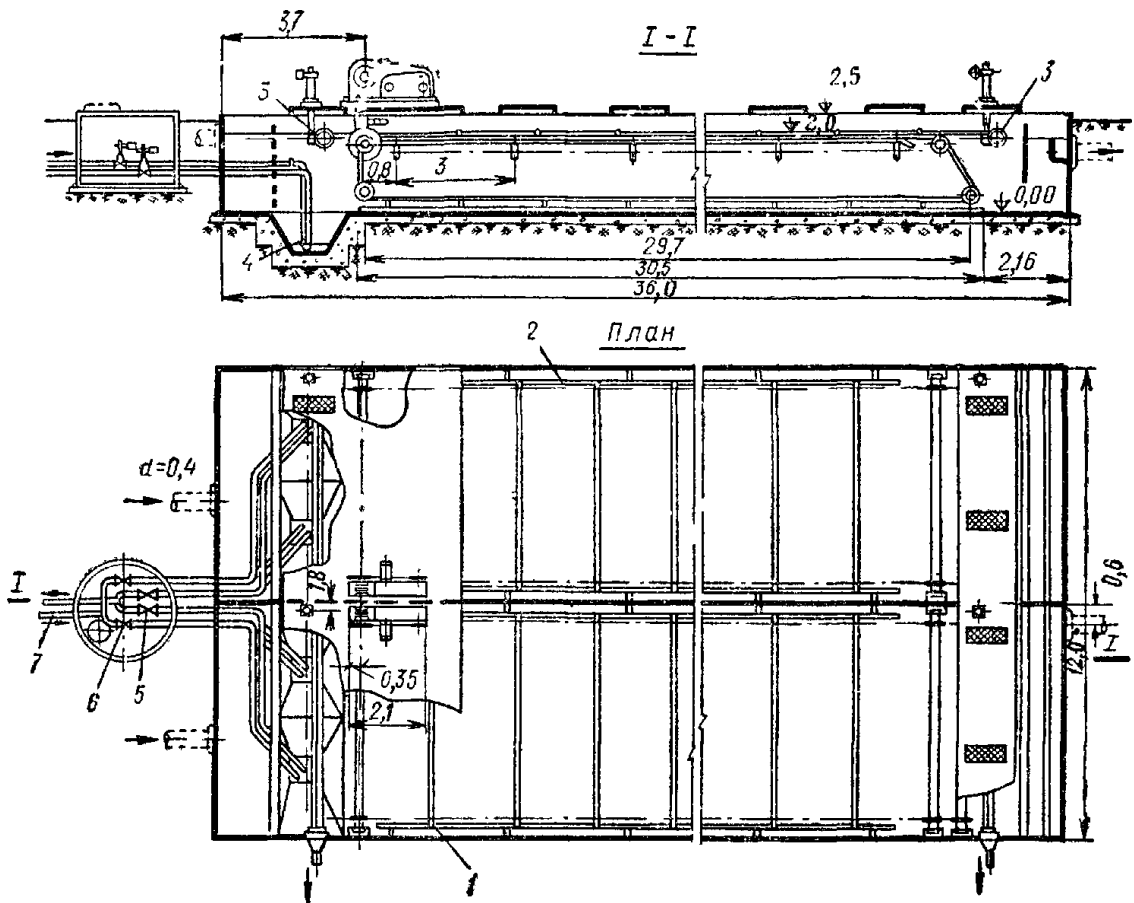
#### 2.3.4. Нафтопастка

Основна маса нафтопродуктів у грубодиспергованому (крапельному) і деяка частина в емульгованому стані зі стічних вод видаляються у відстійних спорудах – нафтопастках. Вони застосовуються при вмісті нафтопродуктів у стічних водах більше 100 мг/л.

На досліджуваному підприємстві використовують горизонтальну нафтопастку, яка складається з 4х секцій. Розмірами 3х24 м секція, тобто 12х24м, глибина 2,4 м (схема роботи горизонтальної 4-х секційної нафтопастки наведено на рис. 2.7). Нафтопастка – прямокутний бетонний резервуар, в якому з потоку вод, що повільно рухається, виділяються спливаючі нафтопродукти і осідають механічні домішки. Час перебування водної суміші в нафтопастці на досліджуваному підприємстві – до 2 год. Для видалення спливаючого шару передбачені нафтозбірні щілинні поворотні труби, а для збирання осаду — прямок на початку споруди та ухил днища по всій довжині, а також



а



б

Рисунок 2.7 - Горизонтальна нафтопастка: а 1 – а 3 - конструкція та схема роботи; б – креслення.

електромеханічні скребки. Для запобігання потрапляння осадів та розливів, площа нафтопастки перекрита бетонними плитами, що становить близько 90% всієї поверхні.

Нафтопастка введена до експлуатації на початку 2000 х, тобто вона зазнає агресивного корозійного впливу близько 20 років. До того ж на майданчику зберіглась попередня очисна споруда – нафтопастка (2 секції), яка використовувалась до 2000 х протягом 25 років.

Середня швидкість горизонтального руху води в нафтопастці знаходиться в межах 0,004-0,006 м/с. Видалення нафтопродуктів, що спливли, виконують за допомогою щілинних поворотних нафтозбірних труб, які розташовані у верхньому шарі рідини в кінці секції. Після чого, отримані нафтопродукти подаються до УПН, на наступний етап нафтопідготовки, а стоки води з нафтопастки – до трубопроводів-колекторів, та через систему насосів (ДНС), до КНС на родовищі, для закачування у пласт. Таким чином, реалізується повний цикл обробки пластових вод.

Як видно, умови, що складаються в водній частині нафтопастки (глибоко анаеробне середовище через наявність на поверхні шару нафти, турбулентний рух води та наявність в її складі органічних речовин і сульфатів), дуже сприятливі для розвитку мікробіологічної сульфатредукції, що генерує сірководень.

#### 2.3.5. Амбар аварійного скидання води

Окремою ланкою водного господарства комплексу є амбар аварійного скидання води. Він використовується, коли КНС родовища за технічними причинами зупиняється або насосне обладнання виходить з ладу, проводяться регламентні роботи по нафтопастці або пісковловлювачу, які в цілому, не дозволяють направляти стоки в нормальному робочому режимі. На

промислового майданчику обов'язково повинно знаходитись рішення для перенаправлення потоку стічної води, так як, зупинити роботу родовищ неможливо, оскільки надходження свердловинної продукції до комплексу є постійним. Відповідно, стік пластової води, теж є постійним.

Таким чином, стік перенаправляється до аварійного амбару, який може прийняти стік технологічних процесів та промислової каналізації протягом доби. Після відновлення лінії, стік переводять до робочої технологічної лінії, а з амбару, поверхневим насосом відкачується шар нафтопродуктів та подається по тимчасовій лінії до УПН.

Амбар на досліджуваному підприємстві представляє собою відкритий бетонний резервуар розмірами 65 на 45 м. Протягом робочих умов експлуатації комплексу, він частково заповнений пластовою водою з досить суттєвим шаром нафтопродуктів, що формує привабливе середовище для біохімічних процесів у стічній воді, розташованій під шаром нафтопродуктів, в тому числі таких, що генерують сірководень.

На рис. 2.8 наведений приклад аварійного амбару протягом регламентних робіт по його очистці. Дана конструкція амбару дозволяє потрапити до резервуару транспорту, що полегшує його обслуговування. Однак, здебільшого, амбари не передбачають доступ транспорту, тому, очистка має бути проведена з бортів, за допомогою екскаваторів, але в такому випадку, розміри амбару суттєво зменшуються. Відкриті амбари несуть загрозу переповнення та розливу нафтопродуктів, тому ведеться постійний контроль за ступенем його заповненості, особливо у часи значних опадів.



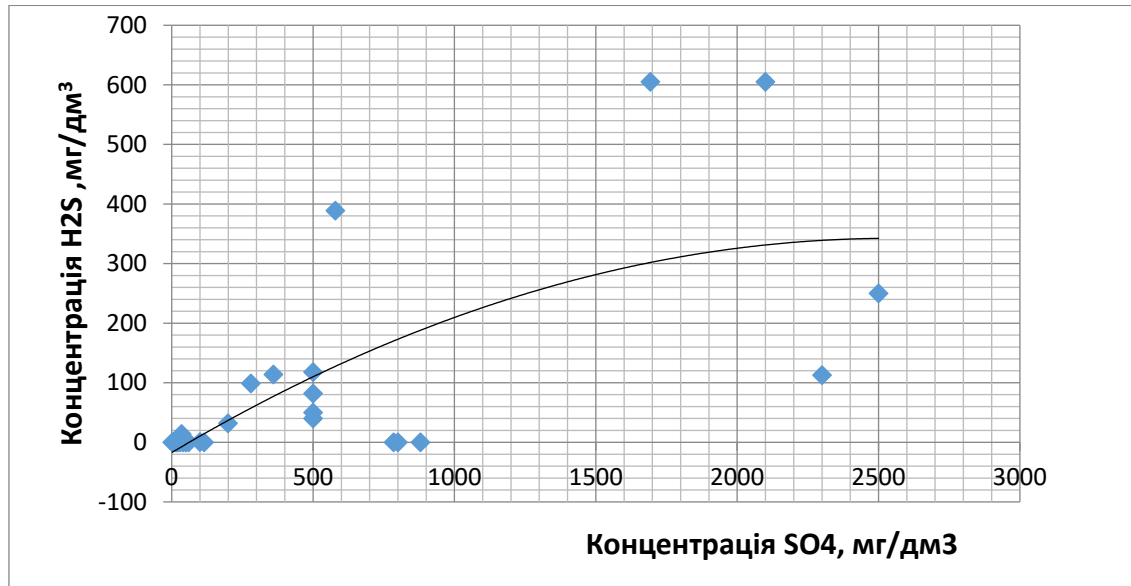
**Рисунок 2.8** - Аварійний амбар скидання стічних вод нафтовидобувного комплексу

2.4. Аналіз перетворень сполук сірки в пластових водах при русі мережею та спорудами водного господарства досліджуваного нафтовидобувного підприємства

2.4.1. Утворення сірководню в водному господарстві об'єктів нафтовидобутку при мікробіологічній сульфатредукції

При розробці нафтових покладів з заводненням утворюється складна багатокomпонентна система: закачується вода - пластова вода - похована вода - нафта з розчиненим газом - породи пласта. Зі збільшенням заводненості видобуваються води - суміші, в складі яких все більшу роль відіграє закачана вода. При збільшенні заводненості концентрація сірководню у воді збільшується. Вона зростає і при русі води мережею водного господарства від видобувної свердловини до нагнітальної внаслідок мікробіологічної сульфатредукції [11]. Біохімічне відновлення сульфатів дуже впливає на хімічний склад попутних вод за рахунок окислення нафти, що призводить не тільки до збагачення вод

сірководнем, але і вуглекислотою, і до зниження рН (рис.2.9). Існує певна кореляція між концентрацією сірководню в пластових водах і концентрацією в них сульфатів, що свідчить про наявність процесу сульфатредукції.



**Рисунок 2.9** - Вплив концентрації сульфатів в пластових водах на концентрацію сірководню (залежність побудовано за даними [11])

В результаті цього різко посилюється агресивність води по відношенню до обладнання [12]. Практика експлуатації нафтопромислового обладнання нафтових свердловин, ємностей, нафтопроводів показує, що одним з основних чинників аварій (30%) і передчасного виходу їх з ладу є корозія зовнішніх і внутрішніх поверхонь стінок труб, яка особливо інтенсифікується при насиченні їх сірководнем і вуглекислим газом. Відомо, що близько 80% втрат від корозії нафтопромислового обладнання пов'язано з діяльністю сульфатвідновлювальних бактерій [11, 12, 14, 15].

На активність сульфатредукції великий вплив здійснює склад водного середовища: в першу чергу концентрація сульфатів та органічних субстратів. Як свідчить [11, 13, 14, 16], пластові води на об'єктах нафтовидобутку являються поліінгредієнтними поліюгантами. В їх складі присутні нафтові вуглеводні,

різноманітні солі, механічні домішки, органічні кислоти, спирти, феноли (в тому числі поліциклічні ароматичні) та ін.

Склад пластових вод, що відносяться до різних родовищ, неоднаковий, але більшість пластових вод мають надзвичайно високий ступінь мінералізації. Вона коливається в широких межах, від  $300 \text{ г/м}^3$  до  $80 \text{ кг/м}^3$ . Мінеральні речовини, що містяться в пластових водах, представлені солями натрію, кальцію, магнію, калію і інших металів. В основному в пластових водах містяться хлориди, а також карбонати лужних металів. Багато пластових вод містять в підвищеній кількості йод, бром. З газоподібних речовин в складі пластової води представлені вуглеводневі гази і значна (до 25%) кількість сірководню [13]. В роботі [11] показано, що концентрація оцтової, пропіонової, н-масляної кислот в деяких пластових водах нафтових родовищ досягала  $1,60\text{-}5,04 \text{ г/л}$ , ізо-валеріанової, н-валеріанової, ізо-капронової і н-капронової кислот  $20\text{-}270 \text{ мг/л}$ , концентрація етанолу  $100\text{-}500 \text{ мг/л}$ . У підземних водах нафтогазоносних провінцій Прикарпаття концентрація органічних кислот досягала  $60 \text{ мг/л}$ , фенолів до  $5 \text{ мг/л}$ , а перманганатна окислюваність -  $64 \text{ мг/л}$  [16].

Таким чином, в цілому пластові води є дуже привабливим середовищем для розвитку сульфатредуючих бактерій. До того ж, сульфатредуючі бактерії, виділені з нафтових пластів, здатні до зростання не тільки в класичних умовах і на класичних середовищах, але й за рахунок бродіння, анаеробного дихання та відновлення неорганічних акцепторів електронів, а також здатні до синтрофного росту з метанотрофними асоціаціями [11, 17, 18]. Встановлено, що сульфатредукція є основним біогеохімічним процесом в карбонатних і піщаних колекторах з сульфатвмістними водами [11].



#### 2.4.2. Методи експериментальних досліджень

Визначення гідрохімічного складу води виконували за методиками, рекомендованими нормативними документами України для аналізу стічних вод:

- концентрацію  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  визначали титрометрично,
- концентрацію  $\text{SO}_4^{2-}$  – турбідиметрично,
- концентрацію  $\text{Cl}^-$  – аргентометрично,
- концентрацію  $\text{HCO}_3^-$  – титрометрично,
- концентрацію  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – на полум'яному фотометрі,
- концентрацію  $\text{S}^{2-}$  – йодометрично,
- ХСК – арбітражним методом [19, 20].

Концентрацію сульфатредуючих бактерій визначали за мікробіологічним методом граничного розведення на рідкому середовищі Постгейта [21]. Усі визначення виконували в 2-3 повторюваністях, в роботі наведені середні результати.

#### 2.4.3. Результати досліджень води в водному господарстві підприємства з нафтовидобутку

Результати гідрохімічного аналізу складу неорганічних забруднень пластових вод на досліджуваних об'єктах нафтовидобутку представлено в табл.2.1, 2.2. Як видно, досліджені пластові води відносяться до натрій хлоридних й високомінералізованих. В науково-технічній літературі наведені приклади й значно вищої мінералізації пластових вод [11, 13, 16]. Проте високі концентрації неорганічних іонів не стають на заваді активному розвитку сульфатредуючих бактерій й генерації сірководню.

Таблиця 2.1 - Склад неорганічних іонів в пластових водах родовища №1

Іони	Концентрація	
	мг/л	мг-екв/л
Катіони		
К+Na	28872,59	1255,33
Ca <sup>2+</sup>	10020	500
Mg <sup>2+</sup>	8755,2	720
Fe <sup>2+</sup>	876	3
Fe <sup>3+</sup>	0	0
Mn <sup>2+</sup>	0	0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0	0
Усього	47731,55	2478,33
Аніони		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	109,8	1,8
Cl <sup>-</sup>	87408,9	2465
I <sup>-</sup>	4,23	0,2
Br <sup>-</sup>	135,86	10,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	553,88	11,53
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	0
Усього	88212,67	2488,73

**Таблиця 2.2 -** Склад неорганічних іонів в пластових водах родовища №2

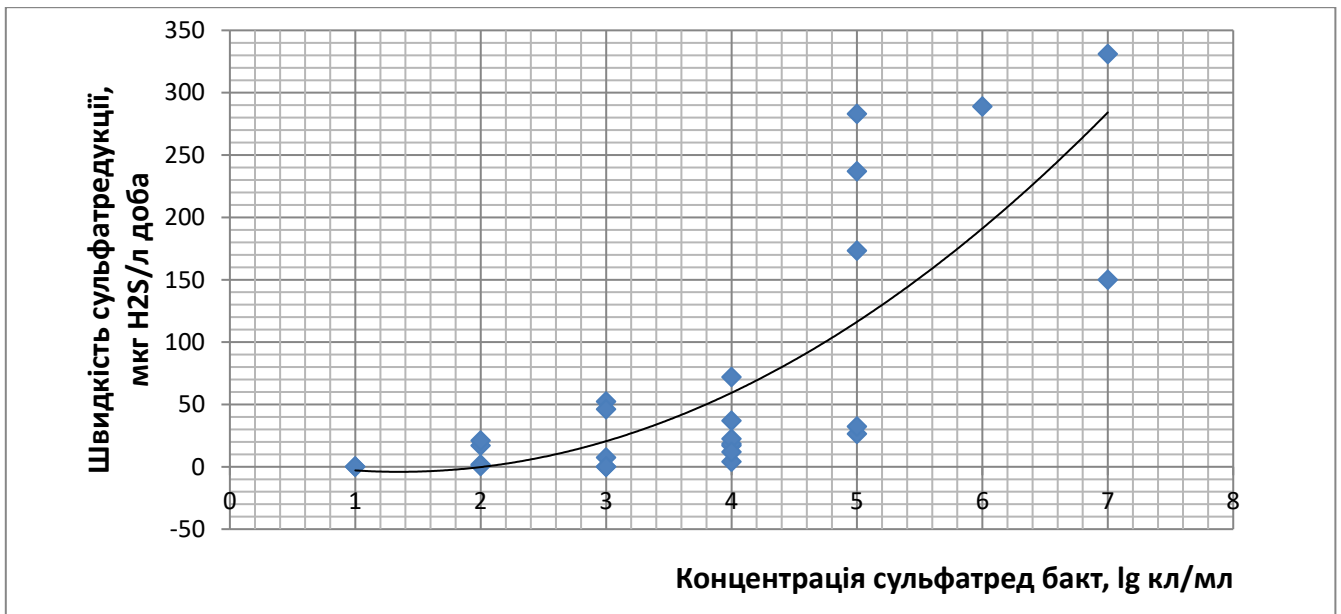
Іони	Концентрація	
	мг/л	мг-екв/л
Катіони		
K+Na	52230,24	2270.88
Ca <sup>2+</sup>	10220,4	510
Mg <sup>2+</sup>	2188,8	180
Fe <sup>2+</sup>	67,01	2.4
Fe <sup>3+</sup>	1,86	0.1
Mn <sup>2+</sup>	0	0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0	0
Усього	64708,31	2963.38
Аніони		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	231,8	3,8
Cl <sup>-</sup>	104890,7	2958
I <sup>-</sup>	8,46	0,4
Br <sup>-</sup>	213,12	16
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	75,72	1,58
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	0
Усього	105419,8	2979,78

Важливим чинником розвитку та активної сульфатредукції (в гетеротрофному метаболізмі) є наявність органічних субстратів в середовищі. Дослідження вмісту органічних компонентів в пластових водах родовищі №2 наведено в табл. 2.3.

**Таблиця 2.3** - Концентрація деяких органічних домішок пластових вод родовища №2

Органічні забруднювачі	Одиниці вимірювань концентрації	Концентрація
Органічні сполуки (ХСК)	мг О/л	80
Сульфатредукуючі бактерії	клітин/мл	10 <sup>2</sup>

Як видно, в дослідженій пластовій воді присутні органічні речовини та найголовніший чинник генерації сірководню – сульфатредукуючі бактерії. Їх концентрація не дуже велика, але в мікробіологічних дослідженнях пластових вод різноманітних родовищ показано, що при концентрації сульфатредукуючих бактерій 10<sup>2</sup> кл/мл активність редукції сульфатів та генерації сірководню коливається в широких межах від 0 до 46 мкг S/(л доба). Це зумовлено тим, що утворений сірководень може зв'язуватись катіонами важких металів й осаджуватись та не виявляється при дослідженні води [11]. Залежність активності генерації сірководню сульфатредукуючими бактеріями в пластових водах нафтових родовищ (рис. 2.10) побудована з використанням даних [11]. Як видно активність сульфатредукції коливається в широкому діапазоні навіть в пластових водах родовищ однієї й тієї ж провінції.



**Рисунок 2.10** - Вплив концентрації сульфатредуючих бактерій в пластових водах нафтородовищ на швидкість генерації сірководню (залежність побудовано за даними [11])

В досліджених водах виявили певну кореляцію між концентраціями сульфатів та сірководню: чим вище концентрація сульфатів в воді, тим вище концентрація сульфідів (табл. 2.4), що відбиває особливості розвитку саме асоціацій сульфатредуючих бактерій.

**Таблиця 2.4** - Концентрація сульфатів та сульфідів в пластовій воді різних родовищ

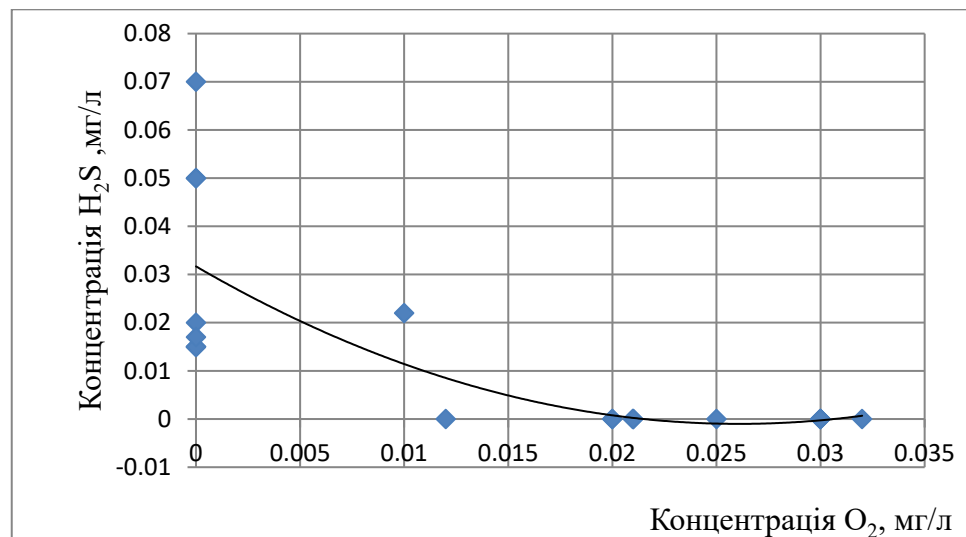
Родовище	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	
	Сульфатів	Сірководню
№ 2	35,39; 75,72; 33,74	0-0,017
№ 3	524,25; 553,88	0-0,07

В дослідженому родовищі №1 концентрація сульфатів в пластових водах була достатньою для розвитку активної сульфатредукції. [11]. Виявлена концентрація сірководню воді була досить невисокою. Проте це могло бути

викликано активною взаємодією сірководню з різними субстратами, в тому числі – конструктивними матеріалами споруд водного господарства.

Спостерігається також певна залежність між концентрацією кисню в досліджених водах та концентрацією сірководню (рис. 2.11), що також свідчить про наявність процесу мікробіологічної сульфатредукції. Кисень придушує життєдіяльність сульфатредуючих бактерій і продукування ними сірководню.

З даних табл. 2.5 видно, що після проходження споруд водокористування об'єкту (від нафтовидобувної до нагнітальної свердловини) концентрація сульфідів в воді збільшується (як і в дослідженнях інших авторів [11]), що свідчить про наявність процесу сульфатредукції в воді, при проходженні споруд водного господарства, а отже утворення сірководню, який створює корозійно агресивну ситуацію і на напірних ділянках, і на самопливних ділянках трубопроводів.



**Рисунок 2.11** - Залежність концентрації сірководню в пластових водах від концентрації кисню в воді на досліджуваних об'єктах нафтовидобутку

**Таблиця 2.5** - Концентрація сірководню в воді на початку і на наприкінці мережі водного господарства

Родовище	Концентрація H <sub>2</sub> S, мг/дм <sup>3</sup>	
	В воді з свердловин	В воді в нагнітальній свердловині
№ 2	0-0,017	0,027
№ 3	0-0,02	0,05

### ВИСНОВКИ ДО ДРУГОГО РОЗДІЛУ

1. Використання для підвищення ефективності видобутку нафти технології підтримки пластових тисків (ППТ) за допомогою закачування до пласту води з різних джерел (пластова вода, вода з водозабірних свердловин, вода з відкритих водойм) зумовлює організацію на промисловому майданчику підприємства з видобутку нафти водного господарства, яке включає споруди з обробки водних середовищ та трубопроводи.

2. Технологія ППТ надзвичайно підвищує активність утворення сірководню в пластах (через активацію життєдіяльності сульфатредуючих бактерій), а, отже, і в видобуваємих в подальшому нафтових флюїдах. В результаті цього різко посилюється агресивність води по відношенню до обладнання, причому близько 80% втрат від корозії нафтопромислового обладнання пов'язано з діяльністю сульфатредуючих бактерій.

3. Свердловинна продукція на досліджуваному підприємстві видобувається на родовищі методом ППТ заводненням. Заводненість видобутої сировини становить близько 80-90%.

4. Пластові води є дуже привабливим середовищем для розвитку сульфатредуючих бактерій, що генерують сірководень. Причому сульфатредуючі бактерії, виділені з нафтових пластів, здатні до зростання не

тільки в класичних умовах, але й за рахунок інших метаболічних процесів до того ж в асоціації з іншими бактеріями.

5. Великий цикл водного господарства досліджуваного підприємства з нафтовидобутку охоплює споруди і цикл підготовки нафти у рамках центрального пункту підготовки нафти. До цього циклу входять пісковловлювач і нафтопастка, амбар аварійного скидання води. До цього циклу можна віднести сировинний (нафтовий) резервуар, з якого після гравітаційного поділу відводяться стічні води.

6. Серед усіх споруд водного господарства досліджуваного підприємства найсприятливіші умови для розвитку мікробіологічної сульфатредукції, що генерує сірководень, складаються в водній частині нафтопастки (глибоко анаеробне середовище через наявність на поверхні шару нафти, турбулентний рух води та наявність в її складі органічних речовини і сульфатів).

7. В досліджених пластових водах виявлено зворотну кореляцію між концентраціями сульфатів та сірководню, що відбиває особливості розвитку саме асоціацій сульфатредуючих бактерій та генерації ними сірководню, наявність сульфатредукції підтверджує залежність між концентрацією кисню в досліджених водах та концентрацією сірководню – продукту сульфатредукції,

8. Після проходження споруд водного господарства від нафтовидобувної до нагнітальної свердловини концентрація сульфідів в воді збільшується, що свідчить про наявність процесу сульфатредукції в спорудах водного господарства, а отже утворення сірководню, який створює корозійно агресивну ситуацію і на напірних ділянках, і на самопливних ділянках трубопроводів

9. При мікробіологічних дослідженнях води водного господарства досліджуваного підприємства були виявлені сульфатредуючі бактерії – продуценти сірководню, що надзвичайно загострює корозійно небезпечну ситуацію на цих об'єктах як для металевого обладнання, так і для надводної частини бетонних споруд (через ініціацію біогенної сірчаноокисlotної агресії).



## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ДО ДРУГОГО РОЗДІЛУ

1. Stosur, G.J.: “EOR: Past, Present and What the Next 25 Years May Bring,” SPE paper 84864, presented at the SPE IOR Conference in Asia Pacific, Kuala Lumpur, Malaysia, October 20-21, 2003.
2. Stosur, G.J., Hite, J.R. and Carnahan, N.F.: “The Alphabet Soup of IOR, EOR and AOR: Effective Communication Requires a Definition of Terms,” SPE paper 84908, presented at the SPE International IOR Conference in Asia Pacific, Kuala Lumpur, Malaysia, October 20-21, 2003.
3. Kokal S., Al-Kaabi A. Enhanced Oil Recovery: Challenges & Opportunities. World Petroleum Council: Official Publication. 2010. 64-69.
4. Акрамов, Б., Хайитов, О., Давлатбоев, Ж., Умирзоков, А., & Усмонов, К. (2021). Современные методы повышения нефтеотдачи пластов. Збірник наукових праць SCIENTIA
5. Фик М. І., Хріпко О. І., Раєвський Я. О., Варавіна О. П. Розробка та експлуатація нафтових та нафтогазових родовищ: посібник для студ. ВНЗ / під ред. д-ра. техн. наук, проф. І. М. Фика. – Харків, 2019. – 149 с.
6. Дашевский А.В., Кагарманов И.И., Зейгман Ю.В., Шамаев Г.А. Справочник инженера по добыче нефти. Нефтяная компания ЮКОС; Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2002. — 163 с.
7. Довідник з нафтогазової справи. За заг. ред. докторів технічних наук В.С. Бойка, Р.М. Кондрата, Р.С. Яремійчука. К.: Львів. 1996. 620 с.
8. Рева М. Супутньо-пластові води в Східному нафтогазовому регіоні України як джерело небезпеки або цінний ресурс. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія. - 2016. - Вип. 1. - С. 81-85.
9. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра, 1983. 263 с.

10. Горючі корисні копалини України та їхня геолого-економічна оцінка : підручник / В. А. Михайлов, О. М. Карпенко, М. М. Курило та ін. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2018. – 655 с.
11. Назина Т.Н. Микроорганизмы нефтяных пластов и использование их в биотехнологии повышения нефтеотдачи. дис. ... докт. биол. наук / Т.Н. Назина. – М., 2000. – 67 с.
12. Балгынова А.М. Анализ факторов, обуславливающих возможные осложнения коррозии при эксплуатации нефтепромыслового оборудования на месторождении Алибекмола / А.М. Балгынова, Е.П. Котик, П.Т. Котик //Сборник материалов Актюбинского государственного университета им. К.Жубанова.-2013. №1. – С.1-7.
13. Самтанова Д.Э. Характеристика пластовых вод нефтяных месторождений республики Калмыкия как приоритетных загрязнителей при нефтедобыче: дис. ... канд. хим. наук / Д.Э. Самтанова. – Элиста, 2016. – 175 с.
14. Сангаджиева Л.Х. Химический состав пластовых вод и их влияние на загрязнение почвы / Л.Х. Сангаджиева // Геология, география и глобальная энергия.-2013. Т.50, № 3. – С. 168-178.
15. Полозов М.Б. Экология нефтегазодобывающего комплекса / М.Б. Полозов. -Ижевск: Удмуртский университет, 2012. – 174 с.
16. Колодий В.В. Подземные воды нефтегазоносных провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти (на примере Юга Советского Союза) / В.В. Колодий. – К.: Наук. думка, 1983. - 248 с.
17. Белякова Е.В. Таксономия и метаболизм новых термофильных и галофильных сульфатовосстанавливающих бактерий, выделенных из месторождений углеводородов: автореферат дис. ... канд. биол. наук / Е.В. Белякова. – М., 2006. -18 с.
18. Nazina T.N. *Geobacillus jurassicus* sp. nov., a new thermophilic bacterium isolated from a high-temperature petroleum reservoir, and the validation of the

*Geobacillus species* / T.N. Nazina, D.Sh. Sokolova, A.A. Grigoryan, N.M. Shestakova, E.M. Mikhailova, A.B. Poltaraus, T.P. Tourova, A.M. Lysenko, G.A. Osipov, S.S. Belyaev // *Syst. Appl. Microbiol.* – 2005. - №28. - P. 43-53.

19. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. - М.: Химия, 1984. - 448с.

20. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. – М.: СЭВ, 1987. - 662 с.

21. Егоров Н.С. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Н.С. Егоров. - М.: МГУ, 1995. — 224 с.

### РОЗДІЛ 3

## ВИЗНАЧЕННЯ КОРОЗІЙНОГО УРАЖЕННЯ БЕТОНУ НАДВОДНОЇ ЧАСТИНИ НАФТОПАСТКИ В ВОДНОМУ ГОСПОДАРСТВІ ПІДПРИЄМСТВА З ВИДОБУТКУ НАФТИ

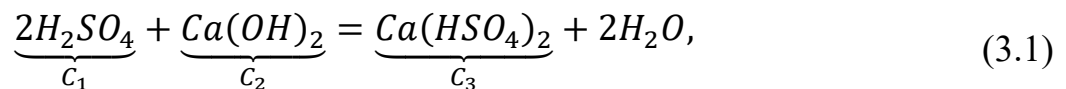
3.1. Особливості біогенної сірчаноокислотної агресії та її кінетики при ураженні бетону

Біогенна сірчаноокислотна корозія бетону є постійним ризиком для споруд водного господарства, де в експлуатаційних середовищах присутній сірководень і його похідні, які утворюються в спорудах, де формуються глибоко анаеробні умови (гравітаційний поділ, трубопроводи з ламінарною течією води), а вода містить органічні сполуки та сульфати [1-7]. Зазначені умови сприятливі для розвитку процесу мікробіологічної сульфатредукції – відновлення сульфатів до сірководню, який елюює в надводний газо-повітряний простір [8-11]. З газо-повітряного середовища сірководень переходить в плівкову вологу на поверхні надводної частини бетонних споруд водного господарства. Збудники біогенної сірчаноокислотної агресії аеробні автотрофні тіонові бактерії розвиваються саме в цій плівці, окислюючи сірководень до сірчаної кислоти. Інтенсивність агресивного впливу підсилюється безпосереднім контактом бактерій з поверхнею бетону [3, 12-14].

Найбільш агресивним біогенним середовищем, яке впливає на надводні частини споруд водовідведення, є плівкова конденсатна волога. Її корозійну агресивність формує аеробний хемосинтез шляхом накопичення протонів та солевмісту [3, 9]. Потужність корозійного процесу така, що трансформуються не тільки цементні гідрати, а й окремі мінерали дрібного і великого заповнювача [3, 8, 15, 16].

Динаміку кислотної корозії бетону об'єктивно відбиває накопичення біогенних кислот, що можна контролювати за накопиченням протонів – значенню рН зразків [3]. У вихідному бетоні рН дорівнює 12,1-12,5, а процесі корозії знижується, досягаючи при глибокому ураженні значень нижче 1. Таким чином, кислотна корозія бетону розвивається від більш високих значень рН бетону до нижчих. В експериментальних дослідженнях [3] були встановлені кореляційні залежності між рН бетону (вірніше порової вологи бетону), що знаходиться в умовах мікробної сірчаноокислотної агресії, та його основними показниками: експлуатаційними, структурними, хімічними, фізико-хімічними, мікробіологічними матеріалознавчими.

Асоціація тіобацил розвивається в конденсатній плівці (що безперервно оновлюється, на надводній частині споруд), яка утворюється в результаті конденсації вологи, що випаровується з поверхні стічної води [7, 12, 13]. У конденсатну вологу через газоповітряне середовище направлений потік сірководню, що утворюється у стічних водах шляхом мікробіологічної сульфатредукції. Ця система нерівноважна за сірководнем. Потік сірководню направлений з лоткової частини на надводну (склепіння), оскільки в лотковій частині він утворюється, а на склепінні після перетворення аеробним хемосинтезом на сірчану кислоту – споживається незворотним корозійним процесом. Сірчана кислота, утворена тіобацилами при аеробному хемосинтезі в плівковій конденсатній волозі на поверхні бетону, взаємодіє з цементними гідратами (розчиненим СаО) за хімічною реакцією:



Біогенна сірчаноокислотна агресія перетворює СаО на  $Ca(HSO_4)_2$ , що призводить до втрати міцності бетону. Цей процес супроводжується дифузійною

міграцією  $H_2SO_4$  від поверхні бетону всередину, хімічною реакцією та відкладенням її продуктів у порах кородованого бетону.

Для опису корозійного руйнування бетону в мережах водовідведення та оцінки глибини корозійного ураження ( $h_K$ ) було запропоновано формулу [13, 17, 18], яка враховує вплив на бетон комплексу біогенних кислот.

$$h_K = 1,1 \sqrt{2D \frac{C_1^0}{C_1^*} t_a + \delta^2} - \delta, \quad (3.2)$$

де  $D$  - ефективний коефіцієнт дифузії,  $см^2/год$ ;

$C_1^0$  - концентрація діючої  $H_2SO_4$ ,  $кг/м^3$ ;

$C_1^*$  - концентрація  $H_2SO_4$  на фронті корозії,  $кг/м^3$ ;

$\delta$  - відстані дифузії агресивної сірчаної кислоти углиб неушкодженого бетону за фронт корозії,  $см$ ;

$t_a$  - тривалість кислотної агресії,  $год$ .

Розкриття фізичного змісту її складових [12] та представлення концентрації сульфатної кислоти через концентрацію протонів (рН), дозволила [3] перетворити залежність 3.2 у наступний вигляд:

$$h_K = \sqrt{29,27 \cdot 10^{-4} \cdot 0,57 \cdot 48 \cdot 10^{-pH} D_K t_a + \delta^2} - \delta = \sqrt{817,51 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-pH} D_K t_a + \delta^2} - \delta, \quad (3.3)$$

Встановлено [9], що величина  $D$  залежить від глибини корозійного процесу, тобто від рН бетону. На підставі отриманих результатів була побудована залежність між значенням коефіцієнта дифузії  $H^+$  у бетон при біогенній кислотній агресії та тривалістю агресивної дії [9, 13]. Залежність коефіцієнта дифузії  $D$  від глибини корозійного ураження бетону має 4 основні області: 1 – у відносно здоровому бетоні (рН бетону 12-9), 2 - при неглибокому корозійному ураженні (рН бетону 9-6), 3 - при інтенсивному корозійному ураженні (рН бетону

6-4) та 4 – при глибокому та екстремально глибокому корозійному ураженні бетону (рН 4-0,5).

Встановлено залежність величини  $\delta$  [19, 20] від маси сірчаної кислоти, що впливає на бетон [9, 12]. Аналіз експериментальних даних показав, що діапазон зміни часу агресивного впливу сірчаної кислоти становить 2 порядки, а діапазон зміни концентрації сірчаної кислоти в конденсатній волозі 10 порядків. Тому саме останній фактор має більший вплив на величину  $\delta$ . Залежність  $\delta$  від рН на поверхні бетону (агресивності середовища) свідчить, що при рН від 9 до 4  $\delta$  не перевищує 10 мм, а при рН від 4 до 3 зростає до 15-20 мм. При подальшому зниженні рН на поверхні  $\delta$  зростає за експоненційною залежністю, що необхідно враховувати при прогнозних розрахунках глибини корозії бетонних конструкцій у каналізаційних мережах (більше 40 років).

Таким чином, у випадку біогенної сірчаноокисlotної агресії встановлення рН бетону дозволяє визначити важливі показники експлуатаційної надійності бетонної споруди (глибину корозійного ураження, швидкість біогенної сірчаноокисlotної корозії, а при відомій величині граничної корозії – залишковий ресурс конструкції).

На підставі аналізу науково-технічної літератури можливо зробити висновок, що ранню ідентифікацію біогенної сірчаноокисlotної агресії бетону можливо зробити за наявністю наступних ознак:

- підкислення (зниження рН) бетону;
- накопичення сульфуру;
- накопичення сульфатів;
- підвищення рухливості кальцію;
- поява в бетоні гіпсу двоводного.

Зазначені показники виявляє хімічний та фізико-хімічний аналіз бетону, який спирається на хімізм корозійного процесу. Таке дослідження також

дозволяє використовувати хімічні показники для визначення показників хімічної кінетики та хімічної термодинаміки.

Загалом хімічний та фізико-хімічний аналіз бетону на підставі розроблених математичних моделей та залежностей [3, 4, 9, 18] дозволяє:

- по-перше, ідентифікувати наявність біогенної сірчаної кислоти та її агресії за накопиченням в бетоні кислот (зменшенням рН) і солей сірчаної кислоти (сульфатів);
- по-друге, встановити показники, які характеризують його експлуатаційну довговічність (швидкість біогенної сірчаної кислотної корозії, глибину ураження, залишковий ресурс конструкції при відомій величині граничної корозії);
- по-третє, дозволяє кількісно охарактеризувати склад експлуатаційного середовища, яке впливає на бетон (опосередковану концентрацію сірководню в газо-повітряному середовищі, концентрацію тіобацил, що впливають на бетон).

3.2. Об'єкти та методи експериментальних досліджень бетону надводної частини нафтопасток.

В експериментальних дослідженнях вивчали зразки бетону, які відібрали з верхньої надводної частини нафтопасток на досліджуваному об'єкті (рис.3.1, 3.2).

### 3.2.1. Методи дослідження хімічного складу бетону

#### 3.2.1.1. Хімічні методи дослідження

Зразки бетону досліджували пошарово: глибиною 0,4 – 0,6, мм (в середньому 0,5 мм та 4-6 мм (в середньому 5 мм)). В зразках бетону хімічними



методами визначали загальну концентрацію сульфуру, концентрацію сульфатів, загальну концентрацію кальцію та концентрацію рухливого кальцію за методиками, рекомендованими нормативними документами України та науково-технічною літературою [21-25].

Перед аналізом виконували пробопідготовку зразків бетону [22, 23, 25]. Зразки бетону доводили до повітряно-сухого стану, подрібнювали, пропускали крізь сито с круглими отворами діаметром 1—2 мм і зберігали в пакетах.



**Рисунок 3.1** - Непрацююча нафтопастка, яка була в експлуатації понад 20 років  
(проба 1)



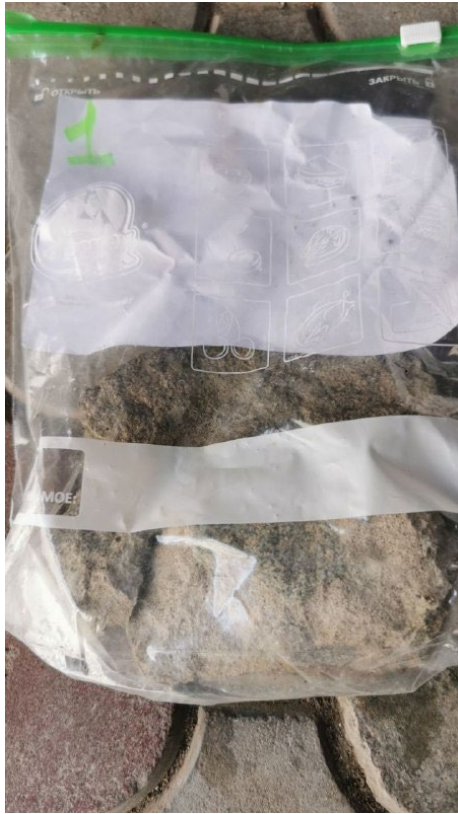
а



б

**Рисунок 3.2 - Діюча нафтопастка: а – відкрита частина (проба 2), б – закрита частина (проба 3)**

Відібрані і запаковані проби бетону представлені на рис.3.3.



а



б



в

**Рисунок 3.3 -** Відібрані зразки бетону: а – проба 1, б – проба 2, в – проба 3

Пробу на аналіз із коробки відбирали шпателем, попередньо перемішавши вміст пакету на всю глибину. З пакетів подрібнений бетон висипали на рівну поверхню, ретельно перемішували та розподіляли шаром завтовшки не більше 1 см.

### 3.2.1.2. Визначення вмісту в бетоні загального сульфур

Загальну концентрацію сульфур визначали за ДСТУ ISO 22016:2018 «Определение серы в огнеупорных изделиях и сырье гравиметрическим, фотометрическим и титриметрическим методами (ISO 22016:2015, IDT)» фотометричним методом [21]. Метод заснований на взаємодії сульфат-іонів з іонами барію з утворенням суспензії колоїдної сульфату барію в кислому середовищі в присутності захисного колоїду і фотометрування ступеня помутніння розчину.

Наважку проби бетону масою 0,5 г після пробопідготовки (подрібнення та просіювання через сито з вічком 1-2 мм) поміщали в платиновий тигель, змішували з 1,5 г суміші для сплавлення (змішують натрій вуглекислий, натрій тетраборнокислий безводний у співвідношенні 2: + 0,5 % за масою азотнокислого калію або 1 % азотнокислого амонію) і сплавляли при температурі 900 - 950 0C протягом 5 хв. Плав при постійному перемішуванні обробляли 50 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти 1:3, переводили в мірну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup> і розбавляли водою до мітки. У мірні колби місткістю 100 мл додавали по 50 см<sup>3</sup> досліджуваного розчину, 10 крапель ортофосфорної кислоти, 7 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію, 10 см<sup>3</sup> крохмалю розчину, розбавляли водою до мітки і перемішували. Вводили у мірні колби «затравку» у кількості п'яти-восьми кристаликів хлориду барію та перемішували колбу протягом 1 хв. Через 5 хв висипали 0,3 г хлориду барію і енергійно перемішували, перевертаючи колбу та збовтуючи розчин протягом 2 хв. Розчини залишали для дозрівання колоїду сульфату барію на 40 хв і фотометрували розчини щодо дистильованої води,

використовуючи синій світлофільтр з областю світлопропускання при довжині хвилі 480-550 нм і кювету з товщиною шару, що поглинає світло, 50 мм. За знайденими значеннями оптичної густини масову частку сульфуру у відсотках визначали за градувальним графіком, побудованим у координатах «оптична густина — масова частка елемента у відсотках».

### 3.2.1.3. Визначення вмісту в бетоні сульфатів

Сутність гравіметричного (вагового) методу визначення іону сульфату полягає в осадженні іону сульфату розчином хлористого барію та зважуванні прожареного залишку [24, 26]. Проби бетону (після пробопідготовки) масою 30 г завадили конічні колби. До проб приливали по 150 см<sup>3</sup> дистильованої води. Суспензію перемішували протягом 3 хв на ротаторі та залишали на 5 хв для відстоювання. Для аналізу використовували фільтрати витяжок (20 см<sup>3</sup>).

Відбирали піпеткою 20 см<sup>3</sup> аналізованої витяжки до хімічної склянки. До проби додають дистильовану воду до загального об'єму розчину 40-50 см<sup>3</sup>, 3 краплі розчину метилового червоного і підкислюють соляною кислотою, розведеною 1:3 до кислої реакції, додавши надлишок кислоти в 3-4 краплі. Склянку з розведеною та підкисленою пробкою витяжки нагрівали до кипіння. До гарячого розчину додавали краплями 5 см<sup>3</sup> розчину хлористого барію з масовою часткою 10%, ретельно перемішуючи розчин паличкою після додавання кожної краплі. Склянку накривали годинниковим склом і поміщали на киплячу водяну баню на 2-3 години для відстоювання осаду.

Після негативної проби повноту осадження сульфату барію приступали до фільтрування. Осад на фільтрі промивали гарячою дистильованою водою, підкисленою соляною кислотою до припинення реакції на барій (розчин сірчаної кислоти з масовою часткою 10%).

Фільтр з осадом підсушували на вирві, поміщали у зважений порцеляновий тигель і ставили в холодну печі муфельну. Осад прожарювали протягом 30 хв при

температурі 700-750°C. Потім тигель охолоджували в ексікаторі і зважували з похибкою не більше 0,001 г. Таким чином проводили холостий досвід, взявши замість проби витяжки 20 см<sup>3</sup> дистильованої води.

Кількість еквівалентів іону сульфату ( $X$ ), ммоль 100 г бетону, обчислювали за формулою:

$$X = \frac{(m - m_i) \cdot 570}{116,7 \cdot V}, \quad (3.4)$$

де  $m$  — маса осаду сульфату барію, мг;

$m_i$  — результат холостого визначення, мг;

500 — коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту;

116,7 — молярна маса еквівалента сульфату барію, мг/ммоль;

$V$  — проби витяжки, см<sup>3</sup>.

Масову частку іону сульфату в аналізованому ґрунті ( $X_{SO_4}$ , %) обчислювали за формулою:

$$\text{об'єм } X_{SO_4} = C \cdot 0,048, \quad (3.5)$$

де  $C$  — кількість еквівалента іону сульфату у ґрунті, ммоль в 100 г;

0,048 — коефіцієнт перерахунку у відсотки.

За результат аналізу набувають значення одиничного визначення іону сульфату. Сумарна відносна похибка для вагового методу становить 10%.

#### 3.2.1.4. Визначення вмісту в бетоні кальцію за CaO

Комплексонометричний метод визначення вмісту кальцію в бетоні заснований на реакції взаємодії катіонів кальцію з трилоном Б (комплексом III) з утворенням малодисоційованих сполук у присутності металоіндикаторів у лужному розчині, що утворюють пофарбовані комплекси, що руйнуються при подальшому титруванні трилоном Б [22, 23, 25]. Кінцеву точку титрування

візуально визначають за зникненням з розчину катіону, що визначається, який зв'язується з трилоном Б, і виділення вільного індикатора. Наважку проби бетону (після пробопідготовки) масою 0,1 г сплавляють з 1 г суміші для сплавлення при температурі 950—1000 °С і розчиняють плав у 30—40 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти 1:3. Отриманий розчин кількісно переносять у колбу місткістю 500-750 см<sup>3</sup>, ретельно обмивши тигель. При візуальному титруванні перед додаванням гідроксиду калію розчин вводять 10 см<sup>3</sup> МР-1 (маскувальний реагент, розчин триетаноламіну масовою концентрацією 50 г/дм<sup>3</sup>, що містить 5 г фтористого натрію). До фільтрату додають дві третини передбачуваного об'єму 0,05 М розчину трилону Б, 100 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду калію, 0,04-0,05 г сухої суміші індикатора ерихрому чорного та дотитрують розчином трилону Б візуально до зміни забарвлення розчину. Так само проводять титрування холостого розчину, що складається з 50 см<sup>3</sup> води, 2 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти 1:3 і 0,1 г суміші для сплавлення.

Масову частку оксиду кальцію ( $X_{CaO}$ , %) обчислюють за формулою:

$$X_{CaO} = \frac{T_{CaO} \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (3.6)$$

де  $V$ — об'єм 0,05 М розчину трилону Б, що пішов на титрування, см<sup>3</sup>;

$m$  — маса наважки проби, г

#### 3.2.1.5. Визначення вмісту в бетоні рухливих сполук кальцію

Концентрацію рухливого кальцію визначали в водних витяжках з подрібненого бетону. Проби бетону (після пробопідготовки) масою 30 г поміщали у конічні колби. До проб приливали по 150 см дистильованої води. Суспензію перемішували протягом 3 хв на ротаторі та залишали на 5 хв для відстоювання. Для аналізу використовували фільтрати витяжок [24, 27].

Визначення концентрації кальцію в фільтратах водних витяжок проводили двома шляхами:

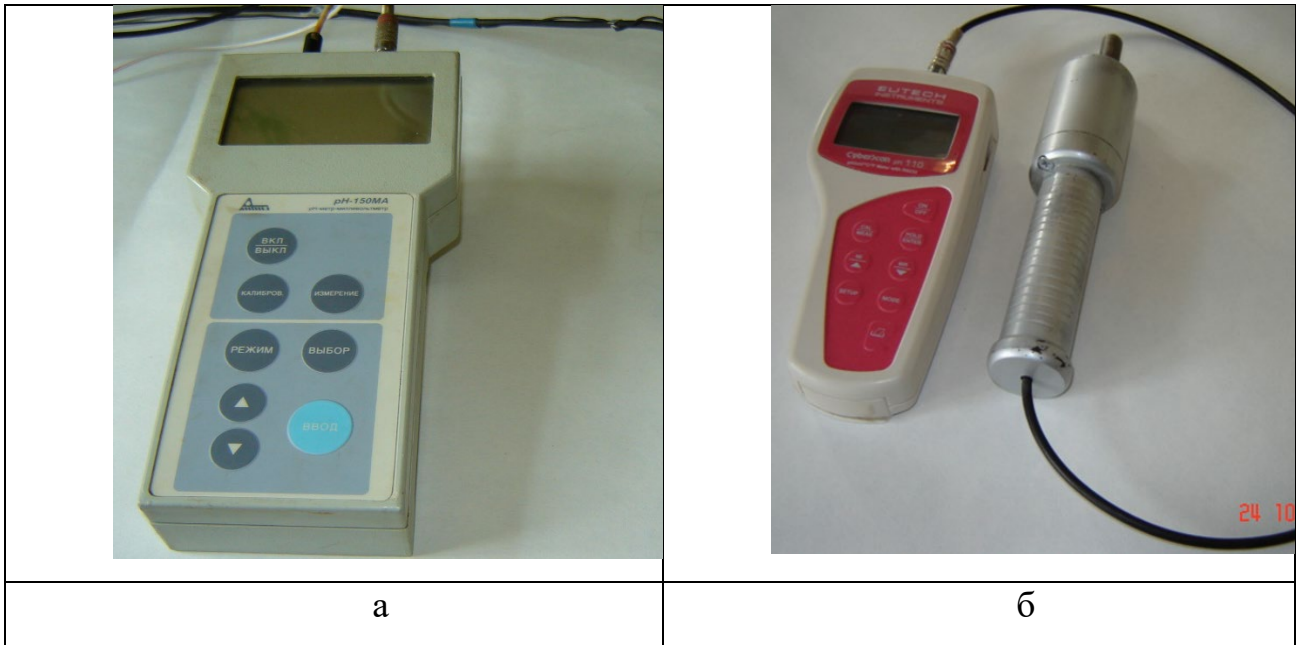
- комплексонометричним титруванням водних витягів з подрібненого бетону в присутності еріхрому чорного;
- спектрофотометрично після одержання екстракту досліджуваних сполук з ґрунту 0,2 н розчином соляної кислоти при співвідношенні наважки подрібненого бетону і розчину кислоти 1:5 по масі. В одержаному екстракті вміст рухомих сполук кальцію визначали на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою. Як засіб вимірювання застосували атомно-абсорбційний спектрофотометр Varian Spectr AA-200 [27].

#### 3.2.1.6. Фізико-хімічні методи дослідження бетону

За допомогою потенціометричного обладнання встановлювали окисно-відновний потенціал порової вологи (Eh) на зволоженій поверхні бетону та рН бетону. Для вимірювання цих показників використали прилад Коррозиметр бетону, сертифікований в Україні [28]. Цей прилад складається з вимірювального приладу та твердофазних електродів спеціальної конструкції (рис.3.1). Для вимірювання Eh і рН у тонкому шарі рідини застосовано сурм'яно-оксидний твердофазний електрод.

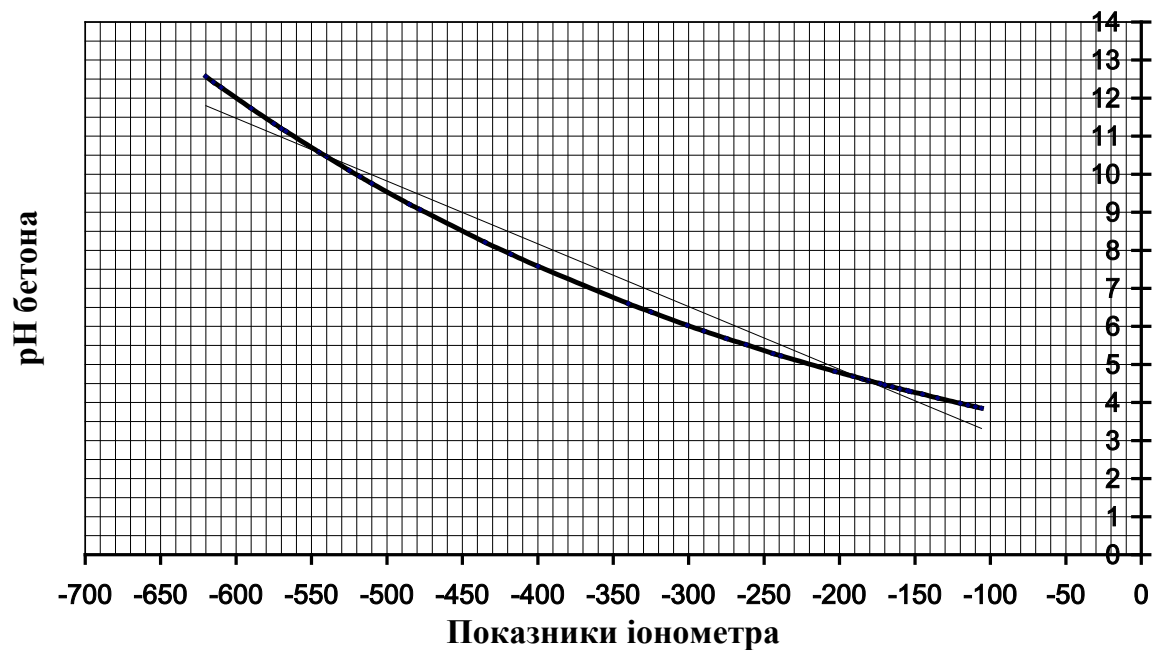
Як вимірювальний прилад для корозиметру бетону використовували 2 прилади: рН-метр рН-150МА – КБ-1 (Білорусь) та портативний рН-метр CyberScan рН 110 – КБ-2 (США). Вимірювання проводили, використовуючи на вимірювальному приладі режим окислювально-відновного потенціалу.





**Рисунок 3.4** - Загальний вид корозиметру бетону: а – КБ-1, б – КБ-2

Корозиметр бетону дозволяє оперативно виміряти рН конденсатної вологи на поверхні бетону (не менше 10 точок на поверхні не більше 64 см<sup>2</sup>), як в лабораторних умовах, так і на об'єктах водовідведення, що експлуатуються, використовуючи градуювальний графік залежності цього показника від значення Eh, яке отримано при проведенні вимірів (рис. 3.2).



**Рисунок 3.5** - Градуювальний графік

Корозиметр бетону призначений для оперативної неруйнуючої діагностики стану залізобетонних конструкцій водовідведення, що знаходяться в умовах біогенної сірчаноокислотної агресії. Одержувані за допомогою корозиметру бетону дані дозволяють визначити наступні характеристики експлуатаційної довговічності бетонних конструкцій, що перебувають в умовах біогенної сірчаноокислотної агресії [13, 28 – 31]:

- ступінь агресивності рідкого середовища (плівкової конденсатної вологи), що діє на бетон, згідно СНіП 2.03.11-85;
- концентрацію тіобацил – продуцентів сірчаної кислоти на бетоні;
- швидкість мікробіологічної корозії бетону;
- прогнозований термін до граничного стану конструкції та її залишковий ресурс;
- швидкість зменшення товщини труби (швидкість вилуджування бетону);
- глибину дифузії в бетон біогенних кислот;
- середньорічну концентрацію сірководню в атмосфері, що впливає на бетон.

#### 3.2.1.7. Дослідження мінеральних фаз бетону

Для визначення фазового складу бетону (за індивідуальним відбиттям) використовували рентгенфазовий аналіз. Ідентифікацію мінеральних фаз проводили за стандартними табличними даними.

### 3.3. Експериментальне дослідження бетону надводної частини нафтопасток водного господарства підприємства з видобутку нафти

Візуальне обстеження зразків бетону, відібраних з надводної частини непрацюючої та працюючої нафтопасток (рис.3.1) свідчать, що конструктивний матеріал має не властивий бетону яскраво-білий колір. Це свідчить про перетворення ураженої частини конструкції з утворенням (при урахуванні

найможливіших агресивних впливів) гіпсу двоводного ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), що підтвердили і дані рентген-фазового аналізу.

Результати хімічного дослідження зразків бетону надводної частини нафтопасток водного господарства промислового підприємства представлені в табл. 3.1, підтвердили наявність сульфатів кальцію в зразках бетону. Для порівняння в табл.3.1 наведено дані науково-технічної літератури щодо характеристик бетону міських каналізаційних трубопроводів [3].

Як видно з представлених даних, усі бетонні зразки зазнали кислотної агресії: рН зразків бетону надводної частини нафтопасток значно нижче, ніж рН контрольного зразка. Аналіз вмісту сульфуру та сульфатів в бетоні надводної частини нафтопасток показав надзвичайне зростання цих показників порівняно з контрольним. Наприклад, концентрація загального сульфуру в зразку 2 в 10 разів перевищувала його концентрацію в контрольному зразку. До того ж сульфур в зразках бетону представлений сульфуром сульфатів. Ці характеристики одночасно свідчили про агресивний вплив на бетон сірчаної кислоти.

Оскільки вплив хімічної сірчаної кислоти на даному промисловому об'єкті виключений, а в воді водного господарства присутній сірководень, який неминуче буде накопичуватись в спорудах з гравітаційного поділу забруднень, таких як нафтопастки, то сірчаноокислотна корозія надводної частини цих споруд являється біогенною.

Таблиця 3.1 - Результати визначення хімічних показників в зразках бетону надводної частини нафтопасток

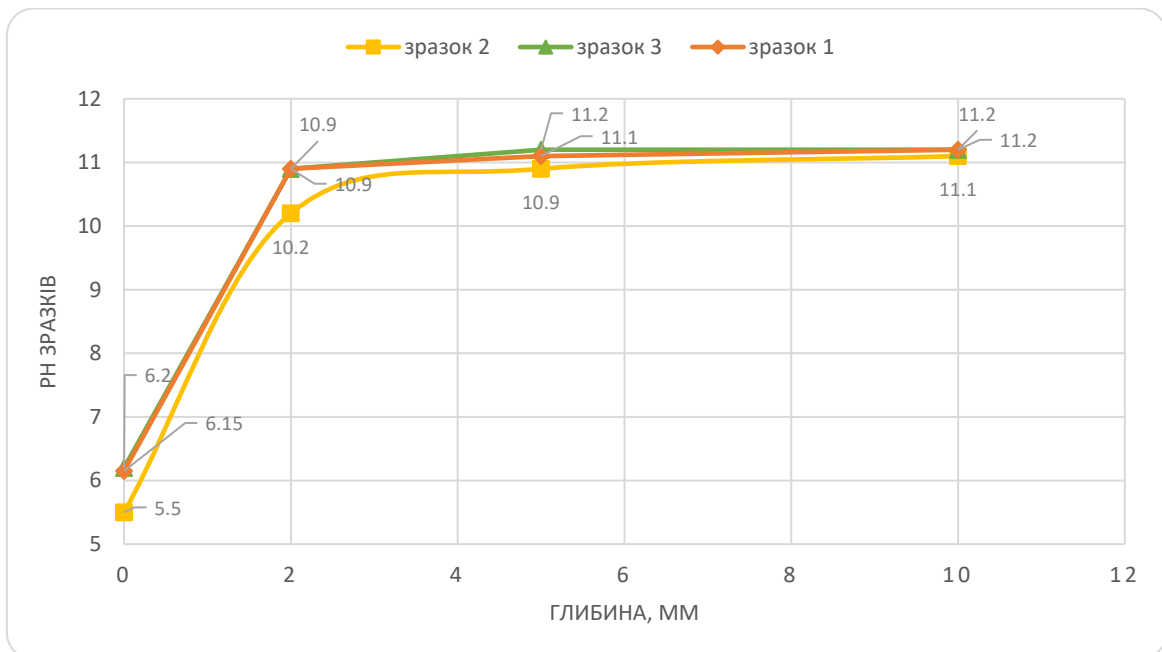
Зразок бетону	Концентрація при глибині, мм									
	0,5					5				
	pH	S, %	S-SO <sub>4</sub> , %	Ca, %	Ca рухливий, %	pH	S, %	S-SO <sub>4</sub> , %	Ca, %	Ca рухливий, %
1	6,15	1,7	1,6	3,7	1,2	10,5	0,21	0,19	8,3	1,06
2	5,5	2,1	2,0	3,5	1,25	9,7	0,30	0,25	7,6	1,12
3	6,2	1,6	1,4	3,6	1,2	10,8	0,14	0,13	8,3	1,09
Міськ.каналіз.трубопровод. [3]						4,2	4,0	4,0	2,0	1,0
Контроль	10,0	0,2	0,2	10,2	0	12,0	0,2	0,2	10,5	0

Вона є результатом окиснення сірководню, що розчиняється в конденсатній волозі на поверхні бетонних конструкцій, тіоновими бактеріями в сірчану кислоту. Причому в усіх зразках динаміка рН, концентрації сульфуру та сульфатів в бетоні абсолютно однакова; чим нижче рН (більше глибина ураження корозією), тим більше концентрація загального сульфуру та сульфуру сульфатів.

Динаміка сполук кальцію в досліджених зразках бетону має залежність обернену динаміці сполук сульфуру: чим нижче рН бетону тим нижче концентрація загального кальцію. Тобто вплив біогенної сірчаної кислоти вилючує кальцій з бетону і кардинально (в 3-4 рази) зменшує його концентрацію. Це підтверджує і концентрація рухливого кальцію.

Як видно, із збільшенням глибини ураження (зменшення рН) рухливість кальцію підвищується і збільшується концентрація рухливого кальцію. Серед трьох досліджених зразків найбільшого впливу та зміни визначених хімічних характеристик зазнав бетон зразка 2 (відкрита частина діючої нафтопастки).

Зміна рН бетону по глибині зразків (від поверхні, що контактує з газоповітряним середовищем) представлена на рис. 3.6.



**Рисунок 3.6 - Залежність рН бетону від глибини досліджених зразків**

Як видно, з віддаленням від поверхні бетону, на яку здійснюються агресивний вплив сірчаної кислоти, рН бетону досліджених зразків стало збільшується, досягаючи на глибині 10 мм значень контрольних зразків. Динаміка рН бетону за глибиною типова для біогенного сірчано-кислотного ураження.

Необхідно зазначити, що оскільки нафтопастка знаходиться не в приміщенні чи під навісом, а просто неба, бетонні конструкції зазнають омивання дощовою водою. В результаті, як свідчать дослідження [9, 28], відбувається змив агресивних продуктів, що викликають корозію, і як наслідок, збільшується значення рН на поверхні бетону.

Такі впливи зменшують концентрацію кислоти на бетонній поверхні. За даними [9], при обробці бетону, що кородує стічною водою в результаті повного заповнення трубопроводу рН на його поверхні змінюється за наступною залежністю:

$$pH_{\text{до обр-ки}} = 0,09 \cdot pH_{\text{після обр-ки}}^2 - 0,07 \cdot pH_{\text{після обр-ки}} + 0,07, \quad (3.7)$$

Розраховане значення рН зразків дослідженого бетону до змивання дощовою водою приведене в табл. 3.2. Як видно зміна рН конденсатної вологи на поверхні бетону в результаті дії дощових змивів веде до кардинального зміненню ступеню агресивності середи, що впливає на бетон. Середньоагресивне середовище перетворюється в слабоагресивне. Подібна обробка змінює рН бетону до області з найбільш низькими D, і, таким чином, створює своєрідне інгібування корозійного процесу. Необхідно зазначити, що зразок 1, відібраний з непрацюючої біля 20 років нафтопастки, ці 20 років не зазнавав впливу викидів сірководню, але знаходився під впливом атмосферних вод. Тобто ці два чинники діяли в одному напрямі – зменшували агресивний вплив конденсатної вологи.

**Таблиця 3.2** - Прогнозне значення рН зразків бетону до впливу дощового змиву

Зразок бетону	Вимірне значення рН бетону	Агресивність середовища відповідно СНіП 2.03.11-85	Розраховане значення рН бетону до змиву	Агресивність середовища відповідно СНіП 2.03.11-85
1	6,15	слабоагресивна	3,08	середньоагресивна
2	5,50	слабоагресивна	2,57	середньоагресивна
3	6,20	слабоагресивна	3,13	середньоагресивна

Для визначення показників експлуатаційних наслідків корозійного впливу біогенної сірчаноокислої агресії на бетон надводної частини нафтопасток провели обстеження зразків з допомогою корозиметру бетону (табл.3.3).

На підставі одержаних значень рН водного середовища, що впливає на бетон провели розрахунки глибини корозійного ураження бетону за формулою 3.3 , значень коефіцієнта дифузії, глибина дифузії біогенної кислоти до фронту корозії та швидкості корозії [3, 9, 13, 30]. Результати розрахунків представлені в табл. 3.4.

Як видно з даних табл. 3.3, усі зразки мають на поверхні рН, який забезпечує найнижчі значення коефіцієнту дифузії. Глибина корозійного ураження найбільша в зразку 2 , відібраному з відкритої частини діючої нафтопастки, тобто ділянки, яка зазнає найбільшого впливу викидами сірководню з нафтопастки.

**Таблиця 3.3** - Визначення рН поверхневого шару бетону (0,5 мм) за допомогою твердофазного сурм'яно-окисного електроду

Зразки бетону	Еh, мВ (показники сурм'яно-окисного електроду)-		рН
	Ділянок зразка	Середнє значення	
1	-310 -290 -290 -305 -305 -305 -320 -305 -285 -290	-305	6,15
2	-270 -270 -260 -250 -270 -260 -265 -280 -275 -260	-266	5,50
3	-290 -285 -295 -325 -340 -345 -295 -320 -320 -330	-314	6,20



**Таблиця 3.4** - Результати розрахунку корозійного ураження бетону нафтопасток водного господарства об'єкту нафтовидобутку за визначеними значеннями рН бетону

Зразки бетону	Рік введ. в експлуат.	Середнє значення ОВП, мВ	рН плівкової вологи бетону	D, см <sup>2</sup> /год	Глибина дифузії до фронту корозії, мм	Глибина дифузії з урахуванням дифузії біоген. к-т за фронт корозії, мм	Швидкість корозії, мм/рік	Концентрація тіобацил, клітин/г
1	1980	-305	6,15	0,006	0,1	1,50	0,06	$2,5 \cdot 10^5$
2	2002	-266	5,5	0,0078	0,2	1,86	0,08	$7,4 \cdot 10^5$
3	2002	-314	6,25	0,005	0,1	1,45	0,05	$2,1 \cdot 10^5$

Зразки, відібрані з закритої частини нафтопастки, вражені корозією дещо менше, оскільки закриття негерметичне, викиди відбуваються, проте вони менші. Зразок 3, відібрано з верхньої частини нафтопастки, яка не працює вже 10 років. Його стан свідчать про те, що свого часу відбулось його глибоке ураження, але за 20 років відсутності впливів воно було кардинально нейтралізоване дощовими змивами.

Розрахунок глибини дифузії біогенних кислот практично співпадає із глибиною зразків, на якій спостерігається значення рН, що співпадає з рН контрольних зразків, які не зазнали агресивного впливу (рис. 3.3).

Якщо припустити, що змиви води дещо знижувала агресивність середовища, то вплив вихідного середовища можна розрахувати за значеннями рН зразків з табл. 3.2. (табл. 3.5). Як видно, розраховані в такий спосіб глибина дифузії біогенних кислот значно перевищує глибину дифузії цих кислот за результатами обстеження зразків бетону за глибиною.

Таким чином, дощові змиви не зменшували агресивність впливи експлуатаційного середовища на бетон надводної частини нафтопастки так кардинально, як на об'єктах міської каналізації.

3.4. Визначення концентрації сірководню в газоповітряному експлуатаційному середовищі, що впливає на бетон надводної частини досліджуваної нафтопастки

В якості експлуатаційного середовища, яке містить сірководень, що викидається з водного середовища, та впливає на бетонні конструкції надводної частини нафтопастки, прийняли газо-повітряний шар висотою 1 м над водним середовищем цієї споруди. Визначення швидкості корозії бетону дозволяє розрахувати середньорічну концентрацію сірководню в експлуатаційному середовищі, що впливає на бетон за формулою, розробленою [9]:

**Таблиця 3.5** - Результати розрахунку корозійного ураження бетону нафтопасток водного господарства об'єкту нафтовидобутку за прогнозними значеннями рН бетону до змиву поверхні дощовою водою

Зразки бетону	Рік введ. в експлуат.	рН плівкової вологи бетону	D, см <sup>2</sup> /год	Глибина дифузії до фронту корозії, мм	Глибина дифузії з урахуванням дифузії біоген. к-т за фронт корозії, мм	Швидкість корозії, мм/рік
1	1980	3,08	0,030	1,80	19,76	0,60
2	2002	2,57	0,045	6,40	39,99	1,75
3	2002	3,13	0,032	1,75	19,66	0,55

$$S_{AH_2S} = \frac{V_{кор} \cdot S_{надвод.част} \cdot M_{H_2S} m_{цпит}}{M_{CaO} W_A \cdot \beta} \cdot \frac{p \cdot a \cdot b}{c \cdot k}, \quad (3.8)$$

де  $V_{кор}$  – швидкість корозії бетону, мм/рік;

$S_{надвод.част}$  - площа надводної частини, м<sup>2</sup>;

$M_{H_2S}$  и  $M_{CaO}$  - молекулярні маси H<sub>2</sub>S і оксиду кальцію відповідно, кг;

$m_{цпит}$  – маса цементу, що необхідна для приготування 1 м<sup>3</sup> бетону, кг;

$W_A$  - об'єм газоповітряного середовища, що впливає на батон, м<sup>3</sup>;

$\beta$  - коефіцієнт масопереносу H<sub>2</sub>S, діб<sup>-1</sup>;

$p$  – частка CaO в цементі, що вступив в реакцію з H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на конкретній ділянці, доли, 0,6;

$a$  – перерахунковий коефіцієнт кг/мг, 10<sup>6</sup>;

$b$  - коефіцієнт, який враховує стікання частини H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> зі стін в водне середовище, 1,2;

$c$  – перерахунковий коефіцієнт рік/діб, 365;

$k$  – перерахунковий коефіцієнт мм/м, 1000.

При проведенні розрахунків робили певні допущення:

- швидкість корозії однакова для всіх бетонних надводних поверхонь;
- концентрація сірководню в газоповітряному середовищі над нафтопасткою однакова по всьому об'єму середовища.

Враховуючи габарити нафтопастки та окремих її елементів [32]:

$S_{надвод.част}$  включає площу поверхонь по ширині нафтопастки (12x2) м<sup>2</sup>, по довжині нафтопастки (24x2)м<sup>2</sup> та 95% покриття нафтопастки, усього 347,6 м<sup>2</sup>

$$W_A = 288 \text{ м}^2 \times 1 \text{ м} = 288 \text{ м}^3.$$

$$m_{цпит} = 450 \text{ кг};$$

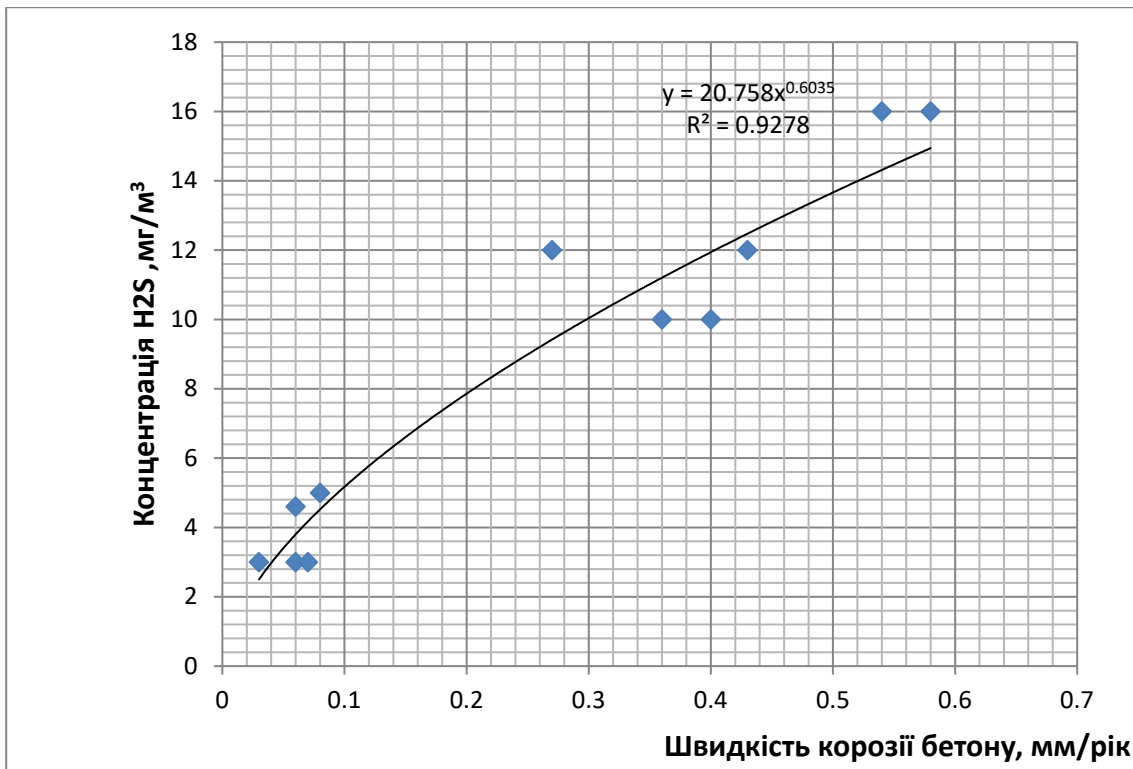
$\beta$  за усередненими значеннями, встановленими в колекторах міської каналізації [3], становить 9,6 діб<sup>-1</sup>.

Результати виконаних розрахунків представлені в табл.3.6.

**Таблиця 3.6** - Розрахунок концентрації сірководню в газо-повітряному середовищі, що впливає на надводну частину нафтопастки за активністю біогенної сірчаноокисlotної корозії цього бетону

Зразок бетону	Швидкість корозії, мм/рік	Середньорічна концентрація сірководню в експлуатаційному середовищі, мг/м <sup>3</sup>
1	0,06	4,1
2	0,08	5,4
3	0,05	3,4

В роботі [4] приведена залежність між концентрацією сірководню в газоподібному експлуатаційному середовищі та швидкістю корозії бетону в системах водовідведення. Але ця залежність встановлена для дуже високих значень швидкості корозії бетону (більше 1 мм/рік) та концентрації сірководню (більше 20 мг/м<sup>3</sup>). Тому для перевірки одержаних даних (табл. 3.6) скористались даними науково-технічної літератури [3, 9, 11] і побудували графічну залежність між концентрацією сірководню в газоподібному експлуатаційному середовищі та швидкістю корозії бетону в системах водовідведення при низьких значеннях цих чинників (рис.3.4).



**Рисунок 3.7 - Вплив концентрації сірководню на швидкість біогенної сірчаноокисlotної корозії бетону**

Як видно, одержані результати розрахунків добре узгоджуються з даними графічної залежності рис.3.4. Необхідно зазначити, що розрахована концентрація сірководню над водним середовищем в нафтопастці перевищує ГДК робочої зони за цим забрудненням для підприємств нафтовидобувної промисловості.

### **ВИСНОВКИ ДО ТРЕТЬОГО РОЗДІЛУ**

1. Дослідження хімічного складу бетону та його фізико-хімічних показників дозволяє встановити природу корозії та агресивного впливу на бетонні конструкції, а також показники експлуатаційної довговічності бетонних конструкцій, уражених корозією.

2. В експериментальних дослідженнях вивчили зразки бетону, які відібрали з верхньої надводної частини нафтопасток на досліджуваному об'єкті

нафтовидобутку. Зразки бетону досліджували пошарово, пробопідготовку зразків бетону проводили шляхом подрібнення та просіювання через сито (1-2 мм).

3. В зразках бетону хімічними методами визначили загальну концентрацію сульфуру (фотометрично після сплавлення при температурі 900 - 950 0C), концентрацію сульфатів (гравіметрично після осадження хлоридом барію), загальну концентрацію кальцію (комплексометрично після сплавлення при температурі 900 - 950 0C) та концентрацію рухливого кальцію (комплексометрично й спектрофотометрично в водних витяжках з подрібненого бетону) за методиками, рекомендованими нормативними документами України та науково-технічною літературою.

4. За допомогою корозиметру бетону потенціометрично встановили Е<sub>h</sub> порової вологи на зволоженій поверхні досліджуваного бетону та його рН. Для вимірювання цих показників використовували твердофазний сурм'яно-оксидний електрод. Одержані показники необхідні для розрахунку характеристик експлуатаційної довговічності бетонних конструкцій, що перебувають в умовах біогенної сірчаної кислотної агресії

5. Встановлено, що всі бетонні зразки зазнали кислотної агресії (рН зразків бетону на 4,0-5,5 одиниць нижчий, ніж рН контрольного зразка), а вміст сульфуру, представленого практично тільки сульфатами, в бетоні надводної частини нафтопасток в 10 разів перевищувала його концентрацію в контрольному зразку, що одностайно свідчило про агресивний вплив на бетон сірчаної кислоти і утворення в ньому гіпсу. Наявність сірководню в експлуатаційних середовищах вказувало на дуже високу вірогідність розвитку в надводній зволоженій частині споруди асоціації тіобацил продуцентів біогенної сірчаної кислоти.

6. Експериментально встановлена динаміка сполук кальцію в досліджених зразках бетону свідчила про його вилужування агресивною сірчаною кислотою: чим нижче рН бетону тим нижче концентрація загального кальцію і вище концентрація рухливого кальцію.

7. Накопичення в кородуючому бетоні кислот, сульфур, сульфатів, збільшення концентрації рухливого кальцію сполук сірки та наявність в експлуатаційному середовищі, що впливає на бетон, сірководню свідчили про те. Що бетон уражений біогенною сірчаноокислотною агресією.

8. На підставі даних, визначених за допомогою корозиметру бетону, розраховані характеристики експлуатаційної довговічності бетонних конструкцій, що перебувають в умовах біогенної сірчаноокислотної агресії: ступінь агресивності рідкого середовища (плівкової конденсатної вологи на бетоні) – слабоагресивне, швидкість мікробіологічної корозії бетону – до 0,08 мм/рік, глибину дифузії в бетон біогенних кислот – до 1,9 мм.

9. Найбільша глибина корозійного ураження встановлена в зразку 2, відібраному з відкритої частини діючої нафтопастки, тобто ділянки, яка зазнає найбільшого впливу викидами сірководню з нафтопастки. Показано, що дощові змиви не зменшували агресивність впливу експлуатаційного середовища на бетон надводної частини нафтопастки так кардинально, як на об'єктах міської каналізації.

10. На підставі результатів визначення швидкості корозії бетону надводної частини нафтопастки розраховали середньорічну концентрацію сірководню в атмосфері, що впливає на бетон (газо-повітряний шар висотою 1 м над водним середовищем цієї споруди). В діючій нафтопастці середньорічна концентрація сірководню в експлуатаційному середовищі становила 3,4 – 5,4 мг/м<sup>3</sup>, що перевищує ГДК робочої зони в нафто-газовій галузі за цим забрудненням.

### **ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ДО ТРЕТЬОГО РОЗДІЛУ**

1. Гончаренко Д.Ф. Эксплуатация, ремонт и восстановление сетей водоотведения: Монография. – Харьков: Консум, 2008. – 400 с.



2. Васильев В.М., Панкова Г.А., Столбихин Ю.В. Разрушение канализационных тоннелей и сооружений на них вследствие микробиологической коррозии. *Водоснабжение и санитарная техника*. - 2013. - № 9. – С. 67-76.

3. Юрченко В.А. Развитие научно-технологических основ эксплуатации сооружений канализации в условиях биохимического окисления неорганических соединений: дисс.... доктора техн. наук: 05.23.04 / Юрченко Валентина Александровна. - УГНИИ „УкрВОДГЕО”. – Харьков, 2007.– 426 с.

4. Дрозд Г.Я. Канализационные трубопроводы: надежность, диагностика, санация / Дрозд Г.Я., Зотов Н.И., Маслак В.Н. – Донецк: ИЭП НАН Украины, 2003. – 260 с.

5. Розенталь Н.К. Коррозия и защита бетонных и железобетонных конструкций сооружений очистки сточных вод. *Бетон и железобетон. Оборудование, материалы, технология*, 2011. - № 1. - С. 96-103.

6. Basista M. Weglewski W. Micromechanical modelling of sulphate corrosion in concrete: influence of ettringite forming reaction. M.,: Belgrade, *Theoret. Appl. Mech.*, 2008. - Vol. 35. - №. 1-3. - P. 29-52.

7. Stein D. Rehabilitation and Maintenance of Drains and Sewers/ Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Ruhr-University Bochum (RUB), Faculty of Civil Engineering. – Germany. - 2001. - 804 p.

8. Гончаренко Д. Ф., Алейникова А. И., Гудилин Р. И. Канализационные тоннели и коллекторы – на пороге экологической катастрофы. *Науковий вісник будівництва*. 2018. № 4 (93). С. 110–115.

9. Бригада О.В. Моніторинг показників експлуатації водовідвідних споруд з залізобетону: автореф...дис...кандидата наук: 05.23.04 /Харківський нац.ун-т будівництва та архітектури. – Харків, 2013.– 24 с.

10. Микробная коррозия и ее возбудители / Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова И.А. – Киев: Наукова думка, 1980. – 287с.

11. Лебедева О.С. Захист атмосферного повітря від забруднення викидами сірководню з каналізаційних мереж: автореф...дис...кандидата наук: 21.06.01 / Сумський державний університет. – Харків, 2017.– 24 с.
12. Monteny, J. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete / Monteny, J., Vinckeb E., Beeldensc A., De Belied N., Taerwea L., Van Gemertc D. and Verstraeteb W. *Cement and Concrete Research*, 2000. - Vol. 30. - № 4. - P. 623-634.
13. Юрченко В.А., Бригада Е.В. Кинетические характеристики микробиологической коррозии бетона в сетях водоотведения. *Вода и экология. Проблемы и решения*. – 2014. -№ 1. – С.51-61.
14. Журавская Н. Е. Биоповреждения бетонных конструкций, мероприятия по восстановлению / Н. Е. Журавская, К. В. Шевченко, Д. А. Журавский // Проблемы современного строительства : материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 28 мая 2020 г. / редкол.: В. Ф. Зверев, С. М. Коледа. – Минск : БНТУ, 2020. – С. 229-237.
15. Ахмадуллин Р.Р. Повышение долговечности железобетона в условиях сероводородной коррозии : дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.05 Уфим. гос. нефтяной ун-т. - Уфа, 2006 154 с.
16. Кантор П.Л. Повышение долговечности железобетона водоотводящих коллекторов : диссертация ... канд. Техн. наук : 05.23.05 / Уфим. гос. нефтяной ун-т].- Уфа, 2012. 143 с.
17. Рекомендации по оценке степени коррозионного воздействия слабоагрессивных кислых сред на бетон. – М.: НИИЖБ, 1986. – 14 с.
18. Математическая модель коррозии бетонов в жидких средах. / Гусев Б.В., Файвусович А.С., Степанова В.Ф., Розенталь Н.К. // Изв. вузов. Строительство. – 1998. - № 4-5. – С. 56-60.

19. Гусев Б.В. Развитие фронта коррозии бетона в агрессивных средах // Гусев Б.В., Файвусович А.С., Рязанова В.А. / Бетон и железобетон, 2005. - № 5. – С. 23-27.
20. Орлова С. С., Панкова Т. А., Кочетков А. В. Дифференциальное исследование кинетики коррозионных процессов в трубопроводах, транспортирующих сточные воды. *Гидротехническое строительство*. 2016. № 4. С. 30–36.
21. ДСТУ ISO 22016:2018 Определение серы в огнеупорных изделиях и сырье гравиметрическим, фотометрическим и титриметрическим методами (ISO 22016:2015, IDT).
22. ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. – Взамен ГОСТ 5382-73, ГОСТ 9552-76. Введ. 01.07.91 // Цементы. Методы испытаний. – М.: Издательство стандартов, 1994. – С. 46-144.
23. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 487 с.
24. Химический анализ горных пород и минералов. / Под ред. Н.П.Попова и И.А.Столяровой. – М.: Недра, 1974. – 248 с.
25. Попов Л.Н. Лабораторные испытания строительных материалов и изделий. - М.: Высшая школа, 1984. – 116 с.
26. ДСТУ 7909:2015 Якість ґрунту. Визначення сульфат-іона у водній витяжці.
27. ДСТУ 7945:2015 Якість ґрунту. Визначення іонів кальцію і магнію у водній витяжці.
28. Коринько И.В. Влияние подтопления участков канализационных сетей транспортируемыми стоками на эксплуатационную долговечность бетонных трубопроводов / И.В. Коринько, В.А. Юрченко, Е.В. Бригада // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2008. – Вип. 49. – С. 87-91.

29. Юрченко В.О., Корінько І.В., Михайленко В.Г., Коваленко О.М., Піліграм С.С., Зеленський Б.К., Бригада О.В., Онацький П.І., Борісевич Д.Є. Пристрій для визначення параметрів стану споруд із бетону, які зазнають впливу сірчаноокисlotної агресії "Корозиметр бетону". Патент 25294 України МПК 2006 G01F 23/28 (Україна).- и 2006 133612006. Заявл 18.12.2006. Опубл. 10.08.2007. Бюл. №12. - 8 с.

30. Спосіб визначення ступеня агресивності експлуатаційного середовища по відношенню до споруд із бетону, які зазнають впливу біогенної сірчаноокисlotної агресії. Патент України № 50558 МПК 7 C12M1/00/ Корінько І.В., Юрченко В.О., Бабушкін В.І., Клейн Ю.Б., Піліграм С.С., Зеленський Б.К., Коваленко О.М. (Україна). - 2002021123. – Заявл. 12.02.2002. Опубл. 15.10.02. Бюл. № 10. - 6 с.

31. Юрченко В.А. Оперативний і неруйнуючий контроль надійності бетонних споруд водовідведення, що знаходяться під впливом біогенної кислотної корозії / В.А. Юрченко, О.В. Бригада // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету – 2008. № 81. – С. 65-69.

32. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра, 1983. 263 с.

**РОЗДІЛ 4**

**ПРОГНОЗУВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ СІРКОВОДНЮ В ВОДНОМУ  
СЕРЕДОВИЩІ НАФТОПАСТКИ, УТВОРЕНОГО СУЛЬФАТРЕДУКУЮЧИМИ  
БАКТЕРІЯМИ БІОПЛІВКИ, ЩО ІММОБІЛІЗОВАНА НА ПІДВОДНИХ  
ПОВЕРХНЯХ СПОРУДИ**

4.1. Утворення сірководню сульфатредукуючими бактеріями в спорудах водного господарства

Головним джерелом сірководню (до 90%) як в природних водних об'єктах, так і в водних об'єктах техносфери є процеси мікробіологічної сульфатредукції, які відбуваються в глибоко анаеробних умовах [1]. При дисиміляційній сульфатредукції - відновленні сульфатів протонами органічних сполук, сульфатредукуючі бактерії продукують газоподібний сірководень, який елює в надводне газо-повітряне середовище, а з нього - в атмосферне повітря. Саме життєдіяльність сульфатредукуючих бактерій в технічних об'єктах ініціює ряд процесів, вкрай несприятливих для експлуатаційної довговічності бетонних конструкцій та екологічної безпеки природного середовища [2 - 6].

Концентрація сірководню в міських каналізаційних колекторах та колекторах промислових об'єктів може досягати 250-300 мг/м<sup>3</sup> [4]. Проведення ремонтних робіт в колекторі при таких концентраціях сірководню являє істотну небезпеку для життя та здоров'я робітників. На очисних спорудах сірководень виділяються від точкових та поверхневих джерел, найбільш важливими з яких є: канали вихідної води та приймальні камери, решітки механічного очищення, пісковловлювачі та первинні відстійники, споруди анаеробного зброджування осадів, ущільнювачі та резервуари осаду первинних відстійників й зброженого осаду, майданчики складування зневодненого осаду та компостування сирих осадів та ін. [4, 5]. В мережах

водовідведення найбільша інтенсивність утворення сірководню спостерігається на напірних ділянках трубопроводів та ділянках з ламінарною течією [2, 3].

Анаеробні мікробіологічні процеси, що утворюють корозійно-агресивний газоподібний продукт -  $H_2S$ , та індукують утворення на зводі колектора рідких корозійно-агресивних сполук, відбуваються переважно в біоплівці або осадах, іммобілізованих на підводній частині споруд [3]. Іммобілізовані на поверхнях лотка мікробіоценози, які формуються шляхом автоселекції в відносно стабільних фізико-хімічних умовах, можна розглядати як специфічні або "аборигенні" для екосистем каналізаційних трубопроводів. Їх, за аналогією з мікробіологічними характеристиками екосистем природних водойм, можна назвати "автохтонними". Іммобілізовані мікробіоценози мають більш стабільний склад і стійкі домінанти, а також мають ряд переваг для виживання порівняно з вільноплаваючими. Крім того, іммобілізовані мікробіоценози, що розвиваються в умовах високих швидкостей протоки, утворюють біоплівку з високою механічною міцністю та високою адгезією. У донних відкладах Eh нижче, ніж у водній товщі, і сприятливіший для такого облігатно анаеробного процесу як сульфатредукція. У цих умовах більш імовірна гетеротрофна і автотрофна сульфатредукція, що використовує в якості донора електронів атомарний  $H_2$  [2, 3].

Пластові води є дуже привабливим середовищем для розвитку сульфатредукуючих бактерій, в якому вони здатні до зростання не тільки в класичних умовах і на класичних середовищах, але й за рахунок бродіння, анаеробного дихання та відновлення неорганічних акцепторів електронів, а також сінтрофного росту з метанотрофними асоціаціями [7-10]. Встановлено, що сульфатредукція є основним біогеохімічним процесом в карбонатних і піщаних колекторах покладів нафти з сульфатвмістними водами [7, 10]. Тому потрапляючи в споруди водного господарства підприємств нафтовидобутку, де створюються сприятливі умови для розвитку (відстійники, нафтопастки, трубопроводи з ламінарною течією та інших спорудах де відсутня аерація), таким мікробним

асоціаціям не потрібен час для адаптації, вони тільки підвищують свою активність. Це супроводжується прогресуючим посиленням анаеробності середовища внаслідок метаболізму анаеробних сульфатредуючих мікроорганізмів. Особливо глибокі анаеробні умови створюються в нафтопастках, де доступ кисню навіть через поверхню, що контактує з повітрям, перекритий шаром нафти.

Прогнозування утворення сірководню в промислових об'єктах є важливою науково-практичною задачею, спрямованою на забезпечення експлуатаційної надійності споруд (безвідмовності та довговічності) як властивості виконувати задані функції, зберігаючи в часі значення встановлених показників у заданих межах за умов експлуатації.. Таке прогнозування треба базувати на кількісних характеристиках (біокінетичних показниках) процесу мікробіологічної сульфатредукції та сучасних напрацюваннях фахівців з водовідведення та біотехнологій [3, 11-17].

Для визначення концентрації сірководню, яка створюється в нафтопастці підприємства з видобутку нафти, використали три незалежних методи, рекомендовані науково-технічною літературою.

4.2. Розрахунок концентрації сірководню, створюваній в водній частині нафтопастки, на підставі емпіричної залежності

Емпірична залежність, встановлена Дроздом Г.Я. [2], задовільно описує утворення сірководню в анаеробних умовах каналізаційних мереж промислових підприємств та міських систем водовідведення:

$$C_{H_2S}^{B.C.} = 0,0142 \cdot T^{1,744} \cdot t^{(2,878 \cdot T^{-0,464})} \cdot \left[ \frac{SO_4^{2-}}{XCK} \right]^{-0,72}, \quad (4.1)$$

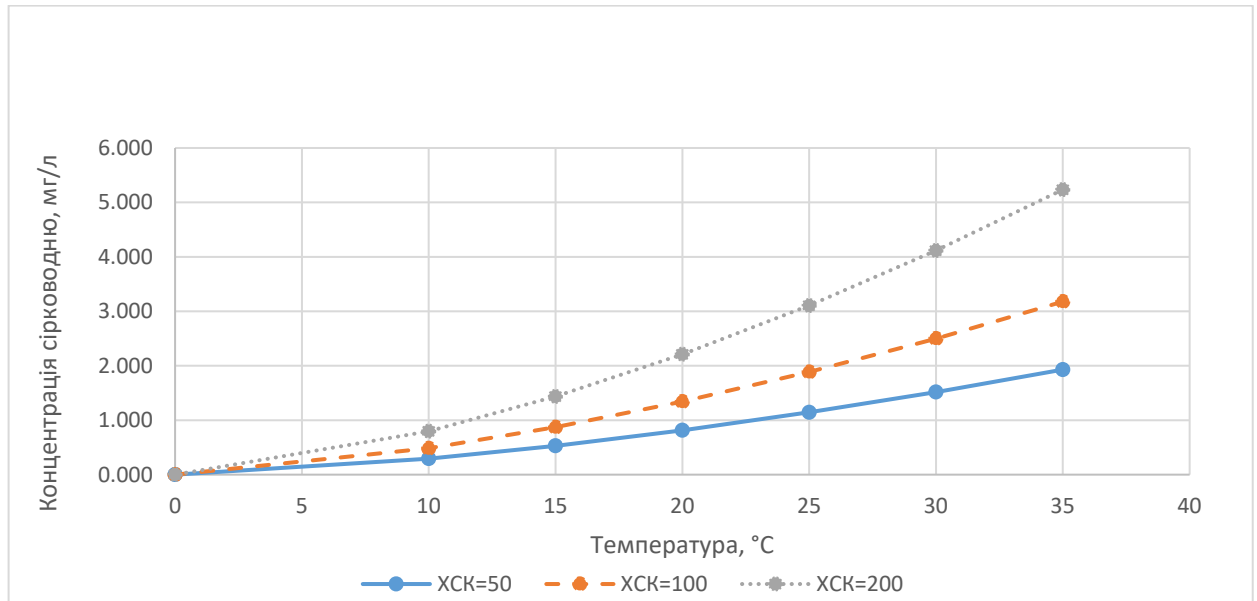
де  $C_{H_2S}^{B.C.}$  - концентрація сірководню у водному середовищі, мг/л;

T – температура, °C;

$t$  – час перебування в анаеробних умовах, год.;

$SO_4^{2-}$  – концентрація сульфатів, мг/л;

ХСК – ХСК води, мг О/л.



**Рисунок 4.1** - Залежність концентрації сірководню, створюваній у водному середовищі об'єктів водовідведення, від температури та концентрації органічних речовин

Як видно з даних рис. 4.1, концентрація сірководню в водному середовищі зростає в прямій залежності від температури середовища та концентрації органічних речовин (ХСК).

В означених умовах досліджуваного родовища:  $T$  – становить 25 °C;  $t$  — 2 год.;  $SO_4^{2-}$  – 510 мг/л; ХСК – 80 мг О/л. В таких умовах очікувана концентрація сірководню, розрахована за формулою 4.1, становить 1,61 мг/л.



4.3. Використання математичної моделі мікробіологічного процесу дисиміляційної сульфатредукції для розрахунку концентрації сірководню, створюваній в водній частині нафтопастки

Більш коректним представляється визначення очікуваної концентрації сірководню в нафтопастці, при утворення його сульфатредукуючими бактеріями, з урахуванням біокінетичних характеристик цього процесу. Відомо багато моделей процесу утворення сірководню сульфатредукуючими бактеріями [3, 10-117]. Ми скористались моделлю, розробленою саме для процесів сульфатредукції в спорудах водовідведення, яка враховує, що основні процеси сульфатредукції здійснюють сульфатредукуючі бактерії біоплівки, іммобілізованої на підводних поверхнях споруди [3, 12]. Ця модель виходить з системи рівнянь, які детально описують метаболізм сульфатредукуючих бактерій в спорудах водовідведення.

Кінетика цього ферментативного процесу описана за допомогою системи рівнянь моделі Міхаеліса-Ментен або Моно, в якій необхідно враховувати особливості асиміляційних та дисиміляційних процесів, які здійснюють сульфатредукуючі бактерії:

- використання для асиміляції органічних сполук (контрольованих показником ХСК);
- використання при асиміляції CO<sub>2</sub> (до 30%);
- використання як донора протонів органічних сполук (контрольованих показником ХСК), а як акцептор – неорганічного кисневмісного аніону - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;

$$\frac{dX_{cp}}{dt} = \mu_{max\ cp} \frac{C_{ХСК}}{(K_{ХСК\ cp} + C_{ХСК})} \cdot X_{cp}, \quad (4.2)$$

де  $X_{cp}$  – концентрація біомаси сульфатредукуючих бактерій, г/м<sup>3</sup>;

$C_{\text{ХСК}}$  - концентрація органічного субстрату, г/м<sup>3</sup>;

$K_{\text{ХСК ср}}$  - константа Міхаеліса напівнасичення органічними сполуками, г/м<sup>3</sup>;

$\mu_{\text{max ср}}$  - максимальна питома швидкість зростання біомаси сульфатредуючих бактерій, доб<sup>-1</sup>;

$t$  - час, доба.

$$\frac{dC_{\text{ХСК}}}{dt} = \frac{\mu_{\text{max ср}}}{Y_{\text{ХСК ср}}} \frac{C_{\text{ХСК}}}{(K_{\text{ХСК ср}} + C_{\text{ХСК}})} \cdot X_{\text{ср}}, \quad (4.3)$$

де  $Y_{\text{ХСК ср}}$  - коефіцієнт перетворення субстрату (ХСК) на біомасу сульфатредуючих бактерій, г/г.

$$\frac{dC_{\text{SO}_4^{2-}}}{dt} = \frac{\mu_{\text{max ср}}}{Y_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot \frac{C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot X_{\text{ср}}}{K_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot 10^{k_t(T-20)} a_{\text{Eh}} a_{\text{pH}} a_1 a_2, \quad (4.4)$$

де  $C_{\text{SO}_4^{2-}}$  - концентрація неорганічного субстрату, г/дм<sup>3</sup>;

$K_{\text{SO}_4^{2-}}$  - константа напівнасичення неорганічним субстратом;

$Y_{\text{SO}_4^{2-}}$  - коефіцієнт перетворення на біомасу, г/г;

$a_{\text{Eh}}$  - коефіцієнт, що відображає вплив Eh на ферментативний процес;

$a_{\text{pH}}$  - коефіцієнт, що відображає вплив pH на ферментативний процес;

$a_1$  - коефіцієнт (1,22), що враховує приріст біомаси сульфатредуючих бактерій автотрофним шляхом за рахунок CO<sub>2</sub>;

$a_2$  - коефіцієнт (1,1), що враховує відновлення SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> протонами, що знімаються з H<sub>2</sub>, процесу характерного для сульфатредукції у пластових водах нафтових свердловин.

Рішенням цієї системи рівнянь у чисельному вигляді є наступне рівняння [3, 12, 15].

$$\left(\frac{C_{SO_4^{2-}}}{C_{SO_4^{2-}}^0} - 1\right) \cdot C_{SO_4^{2-}}^0 + K_{SO_4^{2-}} \cdot \ln\left(\frac{C_{SO_4^{2-}}}{C_{SO_4^{2-}}^0} - 1\right) = \frac{\mu_{\max cp}}{Y_{SO_4^{2-}}} \cdot 10^{k_t(T-20)} \times$$

$$\times a_{Eh} a_{pH} a_1 a_2 \int_0^t \frac{X_0 \cdot \exp(\mu_{\max} t) \cdot (-K_{XCKcp} - C_{XCK}^0 + k \cdot t)^{\frac{\mu_{\max cp} \cdot K_{XCKcp}}{k}}}{(-K_{XCKcp} - C_{XCK}^0 + k \cdot t)^{\frac{\mu_{\max cp} \cdot K_{XCKcp}}{k}}} dt \quad (4.5)$$

Сульфатредукуючі бактерії, що утворюють сірководень при відновленні сульфатів пластових вод, іммобілізовані на підводних поверхнях нафтопастки. Тому для адекватного опису кінетики сульфатредукції в таких спорудах необхідно врахувати процес масопереносу субстрату ( $SO_4^{2-}$ ) з рідкої фази в біоплівку і процес масопереносу в самій біоплівці.

Для опису процесу масопереносу в середовищах подібних до біоплівки (відсутності адвекції), [3, 12] застосоване відоме в математичній фізиці рівняння дифузії [18]. У цьому випадку транспорт субстрату (сульфатів) углиб біоплівки забезпечується за рахунок різниці концентрацій відповідно до закону Фіка. Одночасно з процесом дифузії субстрату в біоплівці відбувається його вилучення за рахунок протікання в кожному елементарному шарі біоплівки біохімічного процесу ферментативних перетворень, які за аналогією з [3, 12] описуються наступним балансовим рівнянням:

$$\frac{\partial C_{SO_4^{2-}}}{\partial t} = D_{SO_4^{2-}} \frac{\partial^2 C_{SO_4^{2-}}}{\partial h_{\text{бп}}^2} - \frac{\mu_{\max cp}}{Y_{SO_4^{2-}}} \cdot \frac{C_{SO_4^{2-}}}{K_{SO_4^{2-}}} X_{\text{бпср}}, \quad (4.6)$$

де  $C_{SO_4^{2-}}$  - концентрація сульфатів у біоплівці, г/м<sup>3</sup>;

$h_{\text{бп}}$  - координата за товщиною біоплівки в підводній частині нафтопастки, м;

$D_{SO_4^{2-}}$  - коефіцієнт дифузії сульфатів для біоплівки, м<sup>2</sup>/добу;

$X_{\text{бп.ср}}$  - об'ємна концентрація сульфатредуючих бактерій у водному середовищі:

$$X_{\text{бп.ср}} = \alpha_{\text{бп}} \cdot V_{\text{бп}} \cdot \rho_{\text{бп.ср}}, \quad (4.7)$$

де  $\alpha_{\text{бп}}$  - коефіцієнт питомої поверхні біоплівки в підводній частині нафтопастки,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;

$V_{\text{бп}}$  - товщина біоплівки в підводній частині нафтопастки, м;

$\rho_{\text{бп.ср}}$  - концентрація сульфатредуючих бактерій у  $1 \text{ м}^3$  біоплівки,  $\text{г}/\text{м}^3$ ;

Потік субстрату через поверхню біоплівки можна розглядати як аналог густини дифузійного потоку при  $h = 0$  ( $\xi=0$ ) [3, 12]:

$$I_{\text{SO}_4^{2-}} = -D_{\text{SO}_4^{2-}} \left( \frac{\partial C_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial h_{\text{бп}}} \right)_{h=0} = - \frac{D_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}^0}{V_{\text{бп}}} \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}, \quad (4.8)$$

Потік субстрату через поверхню біоплівки при повному проникненні за [3, 12] дорівнює:

$$\begin{aligned} I_{\text{SO}_4^{2-}} &= - \frac{D_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}^0}{V_{\text{бп}}} (2z\xi - 2z)_{\xi=0} = \frac{2D_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}^0 \cdot z}{V_{\text{бп}}} = \\ &= 2 \frac{\mu_{\text{max ср}} X_{\text{бп.ср}} V_{\text{л}}}{Y_{\text{SO}_4^{2-}}}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

Використовуючи балансовий підхід щодо потоку субстрату та потоку сірководню можна визначити концентрацію сірководню в потоці стічної рідини на підставі наступної залежності [3]:

$$C_{H_2S} = k_3 \cdot I_{SO_4^{2-}} \cdot \alpha_{бп} \cdot T_{бп} = 2 \frac{\mu_{\max \text{ ср}} X_{бп.ср} V_{л}}{Y_{SO_4^{2-}}} k_3 \cdot \alpha_{бп} \cdot T_{бп}, \quad (4.10)$$

де  $C_{H_2S}$  - концентрація сірководню у водній частині нафтопастки, г/м<sup>3</sup>;

$I$  – потік субстрату ( $SO_4^{2-}$ ), г/(м<sup>2</sup> доба)

$k_3$  - стехіометричний коефіцієнт  $M_{H_2S} / M_{H_2SO_4}$ , 34/98 (0,35);

$\alpha_{бп}$  - питома площа біоплівки у підводній частині нафтопастки, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;

$T_{л}$  – час перебування рідини у нафтопастці, доба.

$Y_{SO_4^{2-}}$  – коефіцієнт перетворення ( $SO_4^{2-}$ ) на біомасу, г/г;

$$X_{бп.ср} = \alpha_{пл} \cdot V_{бп} \cdot \rho_{бп.ср}, \quad (4.11)$$

де  $V_{бп}$  – товщина біоплівки у нафтопастці, м.

Концентрацію сульфатредуючих бактерій на 1 м<sup>3</sup> біоплівки ( $\rho_{бп.ср}$ , г/м<sup>3</sup>)

можна визначити за формулою:

$$\rho_{бп.ср} = \rho_{бп.сир.ср} \cdot K_{вб} / d_{бп}, \quad (4.12)$$

де  $\rho_{бп.сир.ср}$  – концентрація біомаси сульфатредуючих бактерій у біоплівці, мг сухої реч./г сухої речовини біоплівки;

$K_{вб}$  – частка сухої речовини у сирій біомасі біоплівки (0,25),

$d_{бп}$  – питома густина сирі біомаси біоплівки, г/см<sup>3</sup> (1,0).

$$\rho_{бп.сир.ср} = C_{ср} \cdot V_{ср} \cdot d_{ср} \cdot K_{ср}, \quad (4.13)$$

де  $C_{ср}$  – концентрація сульфатредуючих бактерій у біоплівці, іммобілізованих на поверхнях підводної частини нафтопастки, кл/г<sub>сух</sub>;

$V_{\text{ср.}}$  – середній об'єм сульфатредуючих бактерій, мкм<sup>3</sup>;

$d_{\text{ср.}}$  – питома щільність сирової біомаси сульфатредуючих бактерій, г/см<sup>3</sup>  
(1,0);

$K_{\text{ср.}}$  – частка сухої речовини в біомасі сульфатредуючих бактерій;

Отже

$$\rho_{\text{бп.ср.}} = C_{\text{ср.}} \cdot V_{\text{ср.}} \cdot d_{\text{ср.}} \cdot K_{\text{ср.}} \cdot \frac{K_{\text{вб}}}{d_{\text{бп}}}, \quad (4.14)$$

$$\alpha_{\text{бп}} = \frac{S}{V}, \quad (4.15)$$

де  $S$  – площа біоплівки в підводній частині нафтопастки, м<sup>2</sup>;

$V$  – об'єм водної частини нафтопастки, м<sup>3</sup>.

Значення біокінетичної константи  $\mu_{\text{max}}$  для сульфатредукції (у тому числі при використанні в якості донора протонів H<sub>2</sub>, як у досліджуваному випадку з нафтопасткою) прийняли рівним 2,8 за даними [11]. Значення біокінетичної константи  $Y_{\text{S-SO}_4}$  за даними того ж таки джерела прийняли рівним 0,04 г/г SO<sub>4</sub>.

За нашими даними:

$C_{\text{ср.}}$  – концентрація сульфатредуючих бактерій у біоплівці, іммобілізованій на поверхні підводної частини нафтопастки –  $(1-2) \cdot 10^9$  кл/г сухої речовини біоплівки [3];

$V_{\text{ср.}}$  - обсяг сульфатредуючих бактерій – до 16 мкм<sup>3</sup> [11];

$d$  – питома густина сирової біомаси сульфатредуючих бактерій – 1 г/см<sup>3</sup>, або 10<sup>-9</sup> мг/мкм<sup>3</sup>;

$K_{\text{ср.}}$  – частка сухої речовини в біомасі сульфатредуючих бактерій – 0,3;

$$\rho_{\text{пл. ср.}} = 2 \cdot 10^9 \cdot 16 \cdot 10^{-9} \cdot 1,0 \cdot 0,3 \cdot 0,25 / 1,0 = 2880 \text{ г/м}^3 \text{ біоплівки}$$

При визначенні  $\alpha_{\text{бп}}$  розраховували площу поверхонь, на яких іммобілізована біоплівка в нафтопастці:

$$S = S_{\text{д}} + S_{\text{с}} + S_{\text{п}}, \quad (4.16)$$

де  $S_{\text{д}}$  – площа дна,  $\text{м}^2$ ;

$S_{\text{с}}$  – площа сторін,  $\text{м}^2$ ;

$S_{\text{п}}$  – площа перегородок (з двох боків).

Довжина нафтопастки складає 24 м, ширина 12 м, глибина водної частини 1,9-2,0 м, кількість перегородок 3. Отже

при глибині водної частини 2,0 м

$$S_{\text{д}} = 288 \text{ м}^2;$$

$$S_{\text{с}} = 2 \cdot (24 \cdot 2) + 2 \cdot (12 \cdot 2) = 144 \text{ м}^2;$$

$$S_{\text{п}} = 24 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 2 = 288 \text{ м}^2.$$

$$S = 720 \text{ м}^2.$$

$$V = 576 \text{ м}^3.$$

$$\alpha_{\text{бп}} = 1,25 \text{ м}^2/\text{м}^3;$$

при глибині водної частини 1,9 м

$$S_{\text{д}} = 288 \text{ м}^2;$$

$$S_{\text{с}} = 2 \cdot (24 \cdot 1,9) + 2 \cdot (12 \cdot 1,9) = 136,8 \text{ м}^2;$$

$$S_{\text{п}} = 24 \cdot 1,9 \cdot 3 \cdot 2 = 273,6 \text{ м}^2.$$

$$S = 698,4 \text{ м}^2.$$

$$V = 547,2 \text{ м}^3.$$

$$\alpha_{\text{бп}} = 1,28 \text{ м}^2/\text{м}^3;$$

$$X_{\text{бп.ср}} = 1,28 \cdot 0,01 \cdot 2880 = 36,9 \text{ г}/\text{м}^3;$$

$V_{\text{бп}}$  прийняли рівним 0,007-0,01 м

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \cdot \frac{2,8 \cdot 36,9 \cdot 0,01 \cdot 0,35 \cdot 1,28 \cdot 0,083}{0,04} = 1,92 \text{ г}/\text{м}^3$$

$$C_{H_2S} = 2 \cdot \frac{2,8 \cdot 36,9 \cdot 0,007 \cdot 0,35 \cdot 1,28 \cdot 0,083}{0,04} = 1,34 \text{ г/м}^3.$$

Таким чином, за математичною моделлю, що описує процес мікробіологічної сульфатредукції, очікувана концентрація сірководню, яка створюється в водному середовищі нафтопастки становить 1,92 мг/л (при товщині біоплівки 0,01 м) та 1,34 (при товщині біоплівки 0,007 м).

4.4. Розрахунок концентрації сірководню, створюваній в водній частині нафтопастки, за моделлю GPS-X 8.0.1 (2019-11-20).

Застосована модель розроблена канадською компанією Hydromantis Environmental Software Solution, Inc. (<https://www.hydromantis.com/>). Ця компанія розробила ряд програм для проведення моделювання і розрахунків природоохоронних споруд та технологічних процесів. Модель GPS-X дозволяє змодельовати роботу очисних споруд каналізації.

Розрахунок виконано для товщини біоплівки 5 та 10 мм. Вихідні дані наведені в табл. 4.1 - 4.2, рис. 4.2 (формат таблиць та рисунку наведений з моделі GPS-X 8.0.1 (2019-11-20)) та в Додатку Б.



Таблиця 4.1 - Вихідні дані розрахунку викидів з нафтопастки

Simulation Run. Нафтопастка			
<b>Time</b>			
stopping time	0	[d]	
communication interval	0,05	[d]	
date and time at t=0	2019	[yr,m,d,h,min,s]	
	1		
	1		
	0		
	0		
	0		
initial time	0	[d]	
<b>Rounding</b>			
round seconds to full minutes	Off		
round minutes to quarter hours	Off		
<b>Repeat Runs</b>			
number of reruns	0		
<b>Aeration Limit Settings</b>			
apply aeration limits (airflow per diffuser)	Off		
show aeration limit warning	On		
<b>Display of Discontinuous Pump Flows (SBR and BAF units only)</b>			
display concentrations in discontinuous pump flows at all times	Off		
<b>Initialization of Tank Volumes at Steady-State</b>			
fill tanks during steady-state if $Q_{in} > Q_{out}$	On		
<b>Consistency Check</b>			
show process warnings	Off		
<b>Process Warnings</b>			
write process warnings into file	Off		
process warnings only once per run	On		

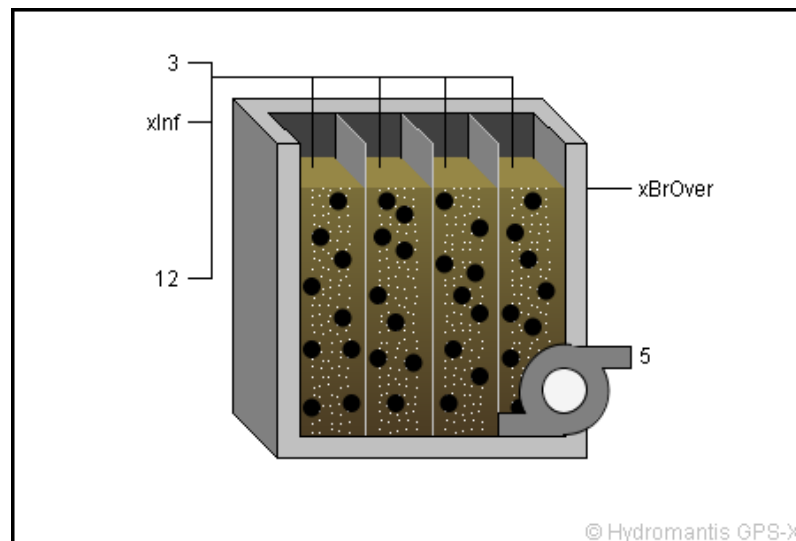


Рисунок 4.2 - Об'єкт дослідження – нафтопастка

**Таблиця 4.2 - Розрахункові параметри**

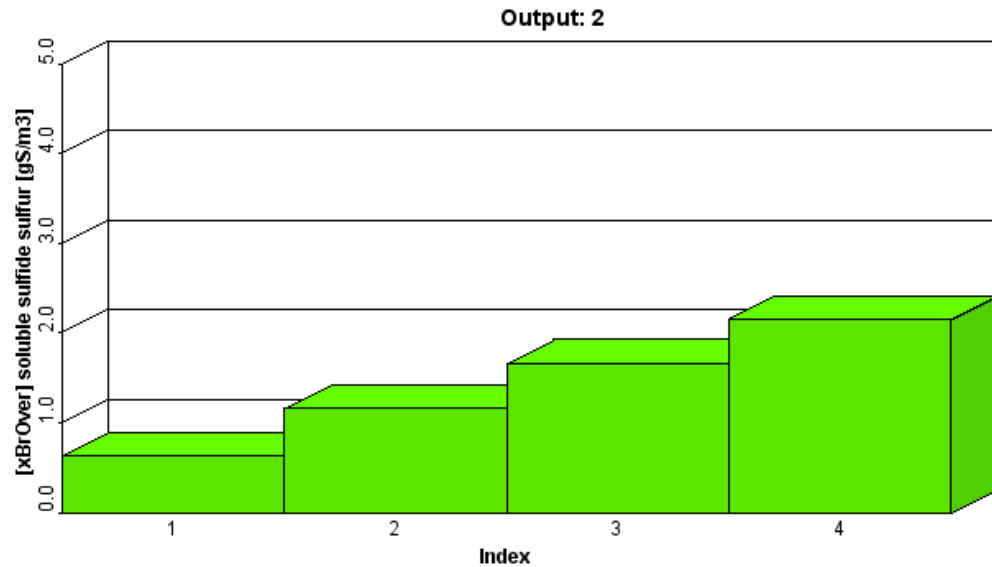
		xInf	3	xBrOver	5	12
Flow	m <sup>3</sup> /d	6912	0	6912	0	0

		xBrOver (1)	xBrOver (2)	xBrOver (3)	xBrOver (4)	xBrOver
Tank Depth	m	-	-	-	-	4
Individual Volumes	m <sup>3</sup>	144	144	144	144	-
Maximum Volume	m <sup>3</sup>	-	-	-	-	576
Volume Fractions	-	0,25	0,25	0,25	0,25	-
Reactor Portion Filled by Media	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	0,007	0,007	0,007	0,007	-
Specific Surface of Media	1/m	-	-	-	-	180
DO Setpoint	mgO <sub>2</sub> /L	0	0	0	0	-

Розрахунки прогнозованої концентрації сірководню в водній частині нафтопастки при товщині біоплівки 5 мм приведені на рис. 4.3, 4.4. та в табл. 4.3 – 4.7 (формат таблиць та рисунків наведений з моделі GPS-X 8.0.1 (2019-11-20)).

**Таблиця 4.3 - Розрахована динаміка концентрації сірководню (товщина біоплівки 5 мм)**

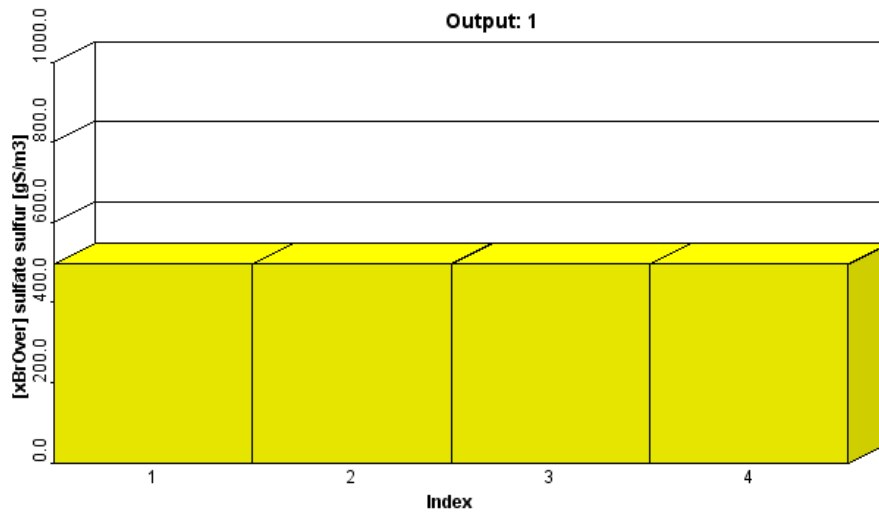
t	gradtssullxBrOver (1)	gradtssullxBrOver (2)	gradtssullxBrOver (3)	gradtssullxBrOver (4)
<b>days</b>	<b>gS/m<sup>3</sup></b>	<b>gS/m<sup>3</sup></b>	<b>gS/m<sup>3</sup></b>	<b>gS/m<sup>3</sup></b>
<b>std</b>	0,639	1,16	1,67	2,17
<b>0</b>	0,639	1,16	1,67	2,17
<b>Min</b>	0,639	1,16	1,67	2,17
<b>Max</b>	0,639	1,16	1,67	2,17
<b>Mean</b>	0,639	1,16	1,67	2,17
<b>Std Dev</b>	0	0	0	0



**Рисунок 4.3** - Розрахунок динаміки концентрації сірководню в водному середовищі нафтопастки (товщина біоплівки 5 мм)

**Таблиця 4.4** - Розрахована динаміка концентрації сульфатів (товщина біоплівки 5 мм)

t	gradsso4lxBrOver (1)	gradsso4lxBrOver (2)	gradsso4lxBrOver (3)	gradsso4lxBrOver (4)
days	gS/m3	gS/m3	gS/m3	gS/m3
std	499	499	498	497
0	499	499	498	497
Min	499	499	498	497
Max	499	499	498	497
Mean	499	499	498	497
Std Dev	0	0	0	0



**Рисунок 4.4** - Розрахунок динаміки концентрації сульфатів в водному середовищі нафтопастки (товщина біоплівки 5 мм)

**Таблиця 4.5** - Operational Variables (товщина біоплівки 5 мм)

		xBrOver
Total Air Flow	m3/h	0
Total Actual OTR	kg/h	0
F to M Ratio	kgBOD5/(kgMLVSS.d)	2,106584
Vol. Org. Loading	kgBOD5/(m3.d)	0,618889
RAS Recycle Ratio	%	0
Total Media Surf. Area	m2	725,76
Media Specific Area	m2/m3	180

**Таблиця 4.6** - Mass Flows (товщина біоплівки 5 мм)

		xInf	3	12	xBrOver	5	Total In	Total Out
TSS	kg/d	499,1647	-	-	488,98288	0	499,16473	488,98288
COD	kg/d	691,2	-	-	664,51841	0	691,2	664,51841
TN	kg/d	0,48	-	-	0,48002	0	0,48	0,48002
TP	kg/d	0,12	-	-	0,120002	0	0,12	0,120002

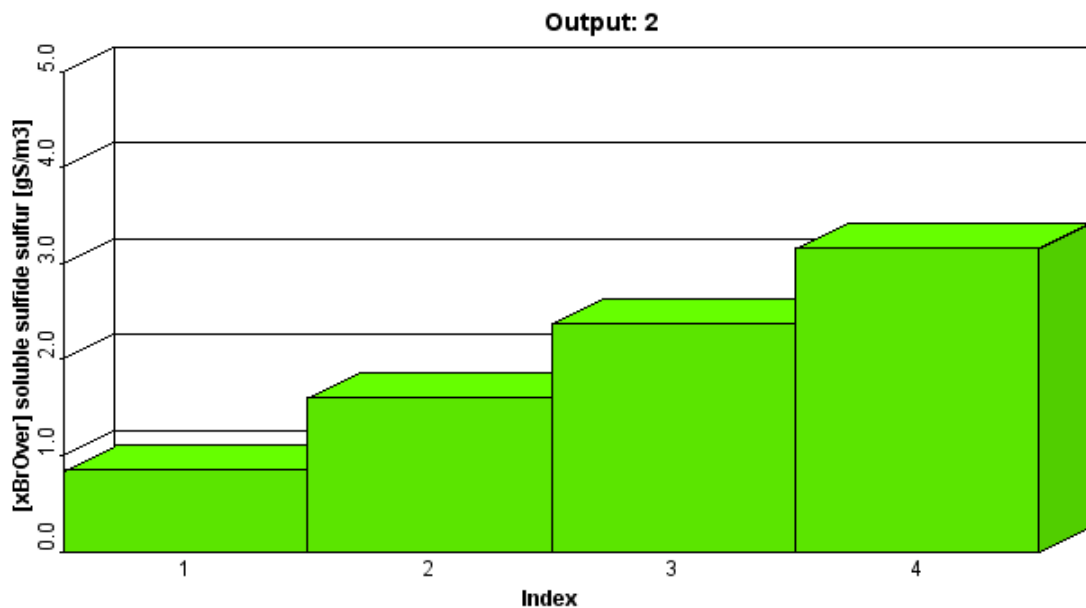
Таблиця 4.7 - Результати розрахунку (товщина біоплівки 5 мм)

		xInf	xBrOver(1)	xBrOver(2)	xBrOver(3)	xBrOver(4)	xBrOver
MLSS	mg/L	72,21712	72,100775	71,677446	71,213794	70,74405	70,74405
MLVSS	mg/L	50,55198	50,10059	49,656708	49,220329	48,791404	48,791404
Soluble COD	mg/L	34,3	33,863942	33,415031	32,952028	32,474514	32,474514
Ammonia N	mgN/L	0,7	0,162313	0,327614	0,491895	0,654317	0,654317
Nitrite N	mgN/L	0	0,000001	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06
Nitrate N	mgN/L	0	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001
Soluble PO4-P	mgP/L	8	7,9894249	7,9987431	8,0141178	8,0315591	8,0315591
TP	mgP/L	0,1	0,000001	0,1	0,1	0,1	0,1
Total Alkalinity	mgCaCO3/L	250,7891	-	-	-	-	666,2
pH	-	6	-	-	-	-	7
HRT	h	-	0,4993696	0,4993696	0,4993696	0,4993696	-
DO	mgO2/L	-	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	-
Air Flow	m3/h	-	0	0	0	0	-
SOTE	%	-	30	30	30	30	-
Actual OTR	kg/h	-	0	0	0	0	-
Biofilm Thickness	mm	-	4,9726133	4,9664909	4,9604219	4,9544074	-
Biofilm Mass	kg	-	92,027557	91,914251	91,801932	91,690624	-
Media Surface Area	m2	-	181,44	181,44	181,44	181,44	-
TSS / Surf. Area	g/m2	-	507,20656	506,58207	505,96303	505,34956	-
Reactor Media Fill	%	-	0,7	0,7	0,7	0,7	-
Media Displaced Vol.	m3	-	0,18144	0,18144	0,18144	0,18144	-
Liquid Volume	m3	-	143,81856	143,81856	143,81856	143,81856	-

Розрахунки прогнозоної концентрації сірководню в водній частині нафтопастки при товщині біоплівки 10 мм приведені на рис. 4.5, 4.6 та в табл. 4.8 - 4.12 (формат таблиць та рисунків наведений з моделі GPS-X 8.0.1 (2019-11-20)).

**Таблиця 4.8** - Розрахована динаміка концентрації сірководню (товщина біоплівки 10 мм)

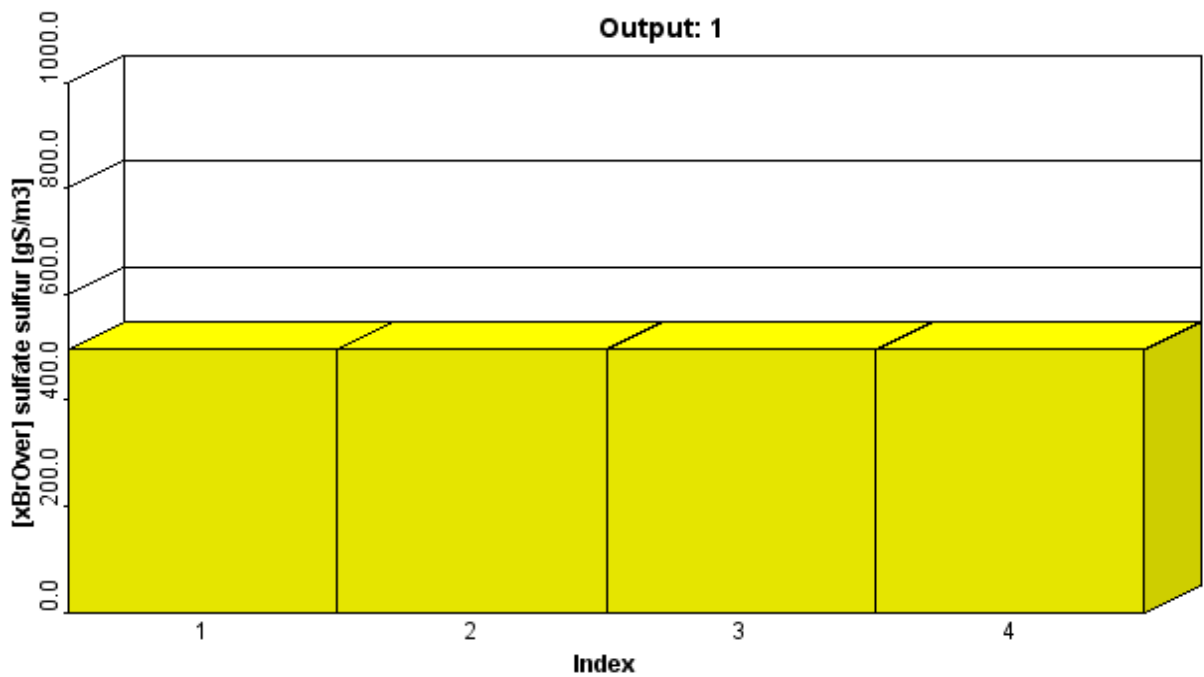
t	gradtssullxBrOver (1)	gradtssullxBrOver (2)	gradtssullxBrOver (3)	gradtssullxBrOver (4)
days	gS/m3	gS/m3	gS/m3	gS/m3
std	0,851	1,61	2,38	3,16
0	0,851	1,61	2,38	3,16
Min	0,851	1,61	2,38	3,16
Max	0,851	1,61	2,38	3,16
Mean	0,851	1,61	2,38	3,16
Std Dev	0	0	0	0



**Рисунок 4.5** - Розрахунок динаміки концентрації сірководню в водному середовищі нафтопастки (товщина біоплівки 10 мм)

**Таблиця 4.9** - Розрахована динаміка концентрації сульфатів (товщина біоплівки 10 мм)

t	gradsso4lxBrOver (1)	gradsso4lxBrOver (2)	gradsso4lxBrOver (3)	gradsso4lxBrOver (4)
days	gS/m3	gS/m3	gS/m3	gS/m3
<b>std</b>	499	498	497	496
<b>0</b>	499	498	497	496
<b>Min</b>	499	498	497	496
<b>Max</b>	499	498	497	496
<b>Mean</b>	499	498	497	496
<b>Std Dev</b>	0	0	0	0



**Рисунок 4.6** - Розрахунок динаміки концентрації сульфатів в водному середовищі нафтопастки (товщина біоплівки 10 мм)

**Таблиця 4.10 - Operational Variables (товщина біоплівки 10 мм)**

		xBrOver
Total Air Flow	m <sup>3</sup> /h	0
Total Actual OTR	kg/h	0
F to M Ratio	kgBOD <sub>5</sub> /(kgMLVSS.d)	1,163808084
Vol. Org. Loading	kgBOD <sub>5</sub> /(m <sup>3</sup> .d)	0,618889
RAS Recycle Ratio	%	0
Total Media Surf. Area	m <sup>2</sup>	725,76
Media Specific Area	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	180

**Таблиця 4.11 - Mass Flows (товщина біоплівки 10 мм)**

		xInf	3	12	xBrOver	5	Total In	Total Out
TSS	kg/d	499,1647	-	-	488,27854	0	499,16473	488,27854
COD	kg/d	691,2	-	-	663,54958	0	691,2	663,54958
TN	kg/d	276,48	-	-	276,48002	0	276,48	276,48002
TP	kg/d	69,12	-	-	69,120002	0	69,12	69,120002



Таблиця 4.12 - Результати розрахунку (товщина біоплівки 10 мм)

		xInf	xBrOver(1)	xBrOver(2)	xBrOver(3)	xBrOver(4)	xBrOver
MLSS	mg/L	72,21712	72,071785	71,621803	71,133843	70,64215	70,64215
MLVSS	mg/L	50,55198	50,074334	49,606245	49,147728	48,698751	48,698751
Soluble COD	mg/L	34,3	33,857263	33,407393	32,948956	32,481356	32,481356
Ammonia N	mgN/L	25	25,171158	25,344824	25,516995	25,686836	25,686836
Nitrite N	mgN/L	0	0,000001	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06
Nitrate N	mgN/L	0	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001
Soluble PO4-P	mgP/L	8	7,9900929	8,0000091	8,0159134	8,0338158	8,0338158
TP	mgP/L	10	10,000001	10	10	10	10
Total Alkalinity	mgCaCO3/L	250,7891	-	-	-	-	666,90868
pH	-	6	-	-	-	-	7
HRT	h	-	0,4993696	0,4993696	0,4993696	0,4993696	-
DO	mgO2/L	-	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	-
Air Flow	m3/h	-	0	0	0	0	-
SOTE	%	-	30	30	30	30	-
Actual OTR	kg/h	-	0	0	0	0	-
Biofilm Thickness	mm	-	10,015801	10,05211	10,089379	10,127515	-
Biofilm Mass	kg	-	185,36122	186,0332	186,72292	187,4287	-
Media Surface Area	m2	-	181,44	181,44	181,44	181,44	-
TSS / Surf. Area	g/m2	-	1021,6117	1025,3152	1029,1167	1033,0065	-
Reactor Media Fill	%	-	0,7	0,7	0,7	0,7	-
Media Displaced Vol.	m3	-	0,18144	0,18144	0,18144	0,18144	-
Liquid Volume	m3	-	143,81856	143,81856	143,81856	143,81856	-

Таким чином, за даними розрахунків, виконаних з допомогою моделі GPS-X 8.0.1 (2019-11-20), при товщині біоплівки в підводній частині нафтопастки від 5 до 10 мм концентрація накопиченого в водному середовищі сірководню становить 2,17-3,16 мг/дм<sup>3</sup>.

Як видно, результати розрахунків, одержаних на підставі емпіричної залежності, при використанні математичної моделі мікробіологічного процесу та математичної моделі роботи споруд водовідведення, практично збігаються (від 1,61 до 3,16 мг/л). Середня за цими даними очікувана концентрація сірководню, яка може бути досягнута в досліджуваних умовах в водному середовищі нафтопастки при товщині біоплівки 5-10 мм становить  $2,0 \pm 0,57$  мг/л.

## **ВИСНОВКИ ДО ЧЕТВЕРТОГО РОЗДІЛУ**

1. Головним джерелом сірководню (до 90%) в водних об'єктах техносфери є процеси мікробіологічної дисиміляційної сульфатредукції - відновленні сульфатів протонами органічних сполук, які здійснюють сульфатредукуючі бактерії в глибоко анаеробних умовах .

2. В системах водного господарства промислових підприємств найбільша інтенсивність утворення сірководню спостерігається на напірних ділянках трубопроводів та ділянках з ламінарною течією, в відстійниках, усереднювачах, нафтопастках, ущільнювачах осадів та накопичувачах, де відбувається відстоювання водних мас без аерації.

3. Пластові води є дуже привабливим середовищем для розвитку сульфатредукуючих бактерій, які розвиваються в них ще в підземних покладах нафтових родовищ. Потрапляючи в споруди водного господарства підприємств нафтовидобутку, де створюються сприятливі умови для розвитку анаеробної мікрофлори (відстійники, нафтопастки, трубопроводи з ламінарною течією та ін.),

сульфатредукуючим бактеріям не потрібен час для адаптації, вони будуть тільки підвищують свою активність.

4. Очікувана концентрація сірководню, що створюється в водній частині нафтопастки після перебування в споруді протягом 2 год, яку розраховали за емпіричною залежністю, встановленою Дроздом Г.Я., становить 1,61 мг/дм<sup>3</sup>.

5. При використанні для розрахунку математичної моделі мікробіологічного процесу дисиміляційної сульфатредукції, здійснюваної сульфатредукуючими бактеріями біоплівки, що іммобілізована на підводних поверхнях споруди, очікувана концентрація сірководню, яка створюється в водному середовищі нафтопастки, становить 1,92 мг/л.

6. Розрахунок концентрації сірководню, створюваній в водній частині нафтопастки, за моделлю GPS-X 8.0.1 (2019-11-20), яка розроблена компанією Hydromantis Environmental Software Solution, Inc. для моделювання роботи очисних споруд каналізації, показав, що очікувана концентрація сірководню становить 2,17-3,16 мг/л.

7. Результати розрахунків, одержаних трьома незалежними методами: на підставі емпіричної залежності, при використанні математичної моделі мікробіологічного процесу та математичної моделі роботи споруд водовідведення, практично збігаються. Очікувана концентрація сірководню, яка може бути досягнута в досліджуваних умовах в водному середовищі нафтопастки, становить 1,6-3,2 мг/л, в середньому  $2,0 \pm 0,57$  мг/л.

#### **ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ДО ЧЕТВЕРТОГО РОЗДІЛУ**

1. Иванов М.В. // Эволюция глобального цикла серы. - М.: Наука, 1989. - С. 143-189.

2. Дрозд Г.Я. Канализационные трубопроводы: надежность, диагностика, санация / Дрозд Г.Я., Зотов Н.И., Маслак В.Н. – Донецк: ИЭП НАН Украины, 2003. – 260 с.

3. Юрченко В.А. Развитие научно-технологических основ эксплуатации сооружений канализации в условиях биохимического окисления неорганических соединений: дисс.... доктора техн. наук: 05.23.04 / Юрченко Валентина Александровна. - УГНИИ „УкрВОДГЕО”. – Харьков, 2007.– 426 с.

4. Лебедева О.С. Захист атмосферного повітря від забруднення викидами сірководню з каналізаційних мереж: автореф...дис...кандидата наук: 21.06.01 / Сумський державний університет. – Харків, 2017.– 24 с.

5. Кофман В. Я. Сероводород и метан в канализационных сетях (обзор). *Водоснабжение и санитарная техника*. 2012. №11.

6. Юрченко В.А., Коваленко А.Н., Коваленко А.В., Лебедева Е.С. Образование сероводорода - проблема эксплуатационной надежности и экологической безопасности водоотведения. *Науковий вісник будівництва*. – Х.: ХНУБА, ХОТВ, АБУ, 2014. – Вип. 3(77). – С. 218-223.

7. Назина Т.Н. Микроорганизмы нефтяных пластов и использование их в биотехнологии повышения нефтеотдачи. дис. ... докт. биол. наук / Т.Н. Назина. – М., 2000. – 67 с.

8. Белякова, Е.В. Таксономия и метаболизм новых термофильных и галофильных сульфатовосстанавливающих бактерий, выделенных из месторождений углеводородов: автореферат дис. ... канд. биол. наук / Е.В. Белякова. – М., 2006. -18 с.

9. Nazina, T.N. *Geobacillus jurassicus* sp. nov., a new thermophilic bacterium isolated from a high-temperature petroleum reservoir, and the validation of the *Geobacillus* species / T.N. Nazina, D.Sh. Sokolova, A.A. Grigoryan, N.M. Shestakova, E.M. Mikhailova, A.B. Poltarau, T.P. Tourova, A.M. Lysenko, G.A. Osipov, S.S. Belyaev // *Syst. Appl. Microbiol.* – 2005. - №28. - P. 43-53.

10.Назина Т.Н. Анаэробная микрофлора тереигенных нефтяных пластов: автореф...дис...кандидата наук: 03.00.07 / Институте микробиологии АН СССР. – Москва, 1983.– 24 с.

11.Cord-Ruwisch R., Kleinitz W., Widdel F. Sulfate-Reducing Bacteria and Their Activities in Oil Production. *Journal of Petroleum Technology*. January. 1987. P. 97-106.

12.Joana Cassidy<sup>1,\*</sup>, Henk J. Lubberding<sup>1</sup>, Giovanni Esposito<sup>2</sup>, Karel J. Keesman<sup>3</sup> and Piet N. L. Lens<sup>1</sup>Automated biological sulphate reduction: a review on mathematical models, monitoring and bioprocess control. *FEMS Microbiology Reviews*, fuv033, 39, 2015, 823–853/ doi: 10.1093/femsre/fuv033/

13.Юрченко В.А., Архипов О.В. Математическая модель процесса образования сероводорода в сточных водах, транспортируемых сетями водоотведения. *Науковий вісник будівництва.*–Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2005. – Вип. 31. – С. 127-132.

14.C. Wang, Q. Shi, L.-F. Liu et al. Mathematical modeling of methane production and sulfate reduction in upflow anaerobic sludge blanket reactors: Calibration, validation and prediction of reciprocal effects. *Environmental Technology & Innovation* 24 (2021) 102014 <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102014>.

15.Вавилин В.А., Васильев В.Б., Рытов С.В. Моделирование деструкции органического вещества сообществом микроорганизмов. - М.: Наука, 1993. – 202 с.

16.Huimei Tian, Peike Gao, Zhaohui Chen et el. Compositions and Abundances of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Microorganisms in Water-Flooded Petroleum Reservoirs with Different Temperatures in China. *Front. Microbiol.*, 02 February. 2017. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00143>.

17.Бригада О.В. Моніторинг показників експлуації водовідвідних споруд з залізобетону: автореф...дис...кандидата наук: 05.23.04 /Харківський нац.ун-т будівництва та архітектури. – Харків, 2013.– 24 с.

18.Мартинсон Л.К., Малов Ю.И. Дифференциальные уравнения математической физики: М.: Изд-во МГТУ, 2002. -368 с.

**РОЗДІЛ 5**

**КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПОТОКУ СІРКОВОДНЮ З ВОДНОГО  
СЕРЕДОВИЩА НАФТОПАСТКИ НА БЕТОН НАДВОДНОЇ ЧАСТИНИ  
СПОРУДИ ТА В ГАЗОПОВІТРЯНЕ СЕРЕДОВИЩЕ**

Поток сірководню, що утворюється в результаті сульфатредукції в водному середовищі нафтопастки, в газо-повітряне середовище промислового майданчика об'єкту нафтовидобутку можна представити у вигляді наступних процесів: продукція сірководню сульфатредукуючими бактеріями і його потік з водного середовища в нафтову плівку на поверхні водної фази, екстракція сірководню органічною фазою нафтової плівки, потік сірководню з нафтової плівки в газоповітряне середовище над поверхнею плівки та вплив на бетон надводної частини споруди, викид і розсіювання в атмосферному повітрі промислового майданчика:

$$Q_{H_2S}^{г.п.} = Q_{H_2S}^{в.с.} - A_{H_2S}^{н.п.} + Q_{H_2S}^{н.п.}, \quad (5.1)$$

де  $Q_{H_2S}^{г.п.}$  – потік сірководню в газо-повітряне середовище надводної частини нафтопастки;

$Q_{H_2S}^{в.с.}$  – потік сірководню з водного середовища нафтопастки;

$A_{H_2S}^{н.п.}$  – поглинання потоку сірководню нафтовою плівкою в нафтопастці;

$Q_{H_2S}^{н.п.}$  – потік сірководню з нафтової плівки в газо-повітряне середовище над нафтовою плівкою в нафтопастці.

При оцінці корозійної агресивності потоку сірководню в газоповітряному експлуатаційному середовищі в нафтопастці до бетону споруди та екологічної небезпеки цього потоку для природного середовища спирались на прогнозовану (підрозділ 4.4) концентрацію сірководню в водному середовищі нафтопастки.

5.1. Визначення потоку сірководню з водного середовища нафтопастки в нафтову плівку

5.1.1. Розрахунок потоку сірководню з водної частини нафтопастки за рівнянням масообміну в метантенці

Для опису потоку  $H_2S$  з водної частини нафтопастки можна скористатися рівнянням для масообміну між рідкою та газоподібною фазами в метантенці [1, 2]:

$$q_{H_2S}^{вч} = V_{вч} K_M \frac{(C_{H_2S}^{*B} - C_{H_2S}^e)}{(1 + K_{dis}/[H^+])}, \quad (5.2)$$

де  $q_{H_2S}^{вч}$  - потік  $H_2S$  з водної частини нафтопастки, моль/год;

$V_{вч}$  - обсяг водної частини,  $m^3$ ;

$K_M$  - коефіцієнт масопереносу,  $год^{-1}$ ;

$C_{H_2S}^{*B}$ ,  $C_{H_2S}^e$  - рівноважна та робоча концентрації  $H_2S$  у воді, моль/ $m^3$ ;

$K_{dis}$  - константа дисоціації сірководневої кислоти,  $10^{-14}$ .

$$C_{H_2S}^{*B} = K_H P_{H_2S} (1 + K_{dis}/[H^+]), \quad (5.3)$$

де  $K_H$  - константа Генрі, для  $H_2S=0,0483$  атм/моль.

$P_{H_2S}$  - парціальний тиск  $H_2S$ , атм.

$$K_{dis}/[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}, \text{ тобто } 1 + K_{dis}/[H^+] \approx 1, \quad (5.4)$$

$$V_{H_2S}^{г.н.} = \frac{C_{H_2S}^{г.н.} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{M_{H_2S}}, \quad (5.5)$$

де  $V_{H_2S}^{г.н.}$  - обсяг  $H_2S$  у газоповітряному середовищі,  $m^3/m^3$ ;

$C_{H_2S}^{г.н.}$  - концентрація  $H_2S$  в газоповітряному середовищі,  $г/м^3$ ;

$M_{H_2S}$ - г-моль  $H_2S$ , 34 г;

$22,4 \cdot 10^{-3}$  – об'єм, який займає 1 г-моль газу,  $m^3$ .

Тому можна прийняти:

$$q_{H_2S} \approx -V_L K (C_{H_2S}^6 - C_{H_2S}^{*B}), \quad (5.6)$$

При розрахунку  $C_{H_2S}^6$ , що елює з водної частини нафтопастки, враховуємо тільки сірководень, що знаходиться в рідині в молекулярній формі. Оскільки рН водного середовища в нафтопастці становив  $\sim 6,0$ , то практично весь сірководень (не менше 97%) в цьому середовищі знаходився в молекулярній формі [1-3].

Коефіцієнт масопереносу сірководню за нашими даними в спорудах водовідведення [2] з характеристиками, найближчими до експлуатаційних характеристик нафтопастки, становить  $0,1 \text{ год}^{-1}$ .

$C_{H_2S}^{*6}$  визначили за методикою [4] рівноважна концентрація забруднюючої речовини,  $C_{H_2S}^{*B}$ ,  $\text{мг}/\text{м}^3$ , розчиненої у стічній воді, розраховується за формулою:

$$C_{H_2S} = 1,0566 \cdot P_{H_2S} \cdot C_{m H_2S}, \quad (5.7)$$

де  $P_{H_2S}$  – тиск насиченої пари чистого сірководню при  $0^0\text{C}$  або константа Генрі чистого сірководню при  $0^0$ ,  $\text{мм.рт.ст}$ , 203000;

$C_{m H_2S}$  – масова концентрація забруднюючої речовини у стоках вступників на очищення,  $\text{г}/\text{л}$ .

При концентрації сірководню в воді  $0,1 \text{ мг}/\text{л}$ ,  $C_{H_2S}^{*6} = 21,4 \text{ мг}/\text{м}^3$  або  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{м}^3$ . При концентрації сірководню в воді  $1,0 \text{ мг}/\text{л}$ ,  $C_{H_2S}^{*6} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{м}^3$ , при концентрації сірководню в воді  $2,0 \text{ мг}/\text{л}$ ,  $C_{H_2S}^{*6} = 14 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{м}^3$

Розглянули три варіанти концентрації сірководню в водному середовищі нафтопастки:



- при повній відсутності процесів сульфатредукції (концентрація сірководню в пластовій воді) – 0,1 мг/л (0,003 моль/м<sup>3</sup>),
- при розвитку сульфатредукції і розрахованій концентрації сірководню (розділ 4) – 2,0 мг/л (0,06 моль/м<sup>3</sup>),
- середньому значенні між ними – 1,0 мг/л (0,03 моль/м<sup>3</sup>).

Об'єм водної частини нафтопастки становить = 547,2-576 м<sup>3</sup>.

Отже,

- 1) при концентрації сірководню в водному середовищі нафтопастки 0,003 моль/м<sup>3</sup> (0,1 мг/л)

$$q_{H_2S} = 576 \cdot 0,1 \cdot (0,003 - 0,7 \cdot 10^{-3}) = 1,56 \cdot \text{моль/год}, \text{ або } 0,0015 \text{ г/с}, \text{ або } 1,5 \text{ мг/с};$$

- 2) при концентрації сірководню в водному середовищі нафтопастки 0,03 моль/м<sup>3</sup> (1 мг/л)

$$q_{H_2S} = 547,2 \cdot 0,1 \cdot (0,03 - 7 \cdot 10^{-3}) = 1,48 \cdot \text{моль/год}, \text{ або } 0,014 \text{ г/с}, \text{ або } 14 \text{ мг/с};$$

- 3) при концентрації сірководню в водному середовищі нафтопастки 0,06 моль/м<sup>3</sup>

$$q_{H_2S} = 547,2 \cdot 0,1 \cdot (0,06 - 14 \cdot 10^{-3}) = 2,55 \cdot \text{моль/год}, \text{ або } 0,022 \text{ г/с}, \text{ або } 24 \text{ мг/с}.$$

5.1.2. Розрахунок потоку сірководню з водної частини нафтопастки за методикою розрахунку викидів від об'єктів каналізаційних споруд

Для визначення кількісних характеристик потоку сірководню з водного середовища нафтопастки можливо скористатись методикою розрахунку викидів сірководня з об'єктів водовідведення [4].

Спочатку визначили рівноважну концентрацію сірководню, що розчинений у пластовій воді, яка потрапляє до нафтопастки, мг/м<sup>3</sup> (за формулою 5.7).

Розраховали рівноважну концентрацію сірководню:

$$C_{\max H_2S} = 1,0566 \cdot 203000 \cdot 0,0001 = 21,45 \text{ мг/м}^3.$$

Максимальний викид сірководню  $M_{H_2S}$ , г/с визначили за формулою:

$$M_{H_2S} = 2,905 \cdot F \cdot K_n \cdot C_{\max H_2S} \cdot K_m \cdot \frac{290}{\sqrt{m_{H_2S}}} \cdot 10^{-7}, \quad (5.8)$$

де 2,905 – коефіцієнт перетворення, розрахований для швидкості вітру 4 м/с на висоті 1,5 м від поверхні води або перекриття,

$F$  – площа поверхні випаровування очисної споруди, м<sup>2</sup>,

$K_n$  - коефіцієнт перекриття очисної споруди, який визначається за додатком А, методики [4],

$C_{\max H_2S}$  - рівноважна концентрація сірководню, мг/м<sup>3</sup>,

$K_m$  – коефіцієнт, що враховує залежності кількості викидів від стадії очистки (розташування споруди в схемі очистки), що визначається за табл. А.2, А.3 Додатку А, методики [4],

$m_{H_2S}$  - молекулярна маса сірководню.

Прийняли:

$$F=288 \text{ м}^2; K_n = 0,133; C_{\max H_2S} = 21,45 \text{ мг/м}^3; K_m = 0,53; m_{H_2S} = 34,1 \text{ г/моль}.$$

Визначили максимальний викид сірководню:

$$M_{H_2S} = 2,905 \cdot 288 \cdot 0,133 \cdot 21,45 \cdot 0,53 \cdot \frac{290}{\sqrt{34,1}} \cdot 10^{-7} = 0,00628 \text{ г/с} = 6,28 \text{ мг/с}.$$

Таким чином результати розрахунків потоку сірководню з водної частини нафтопастки, які виконали двома методами, кореспондуються. Отже, потік сірководню з водної частини досліджуваної нафтопастки становить 1,5-24,0 мг/с.

5.2. Визначення ступеню поглинання нафтовою плівкою потоку сірководню з водного середовища нафтопастки

Поглинання сірководню з водної частини нафтопастки нафтовою плівкою в цій споруді за своєю фізичною природою є екстракцією (точніше, рідинною

екстракцією) – розподілом сірководню між двома незмішуваними рідкими фазами. Екстракція — масообмінний процес, який кількісно характеризується коефіцієнтом розподілу  $K_D$ . Рідинна екстракція базується на різниці коефіцієнтів розподілу речовини між двома незмішуваними рідинами. Процес проходить при безпосередньому контакті двох рідких фаз [5, 6].

При екстракції однією фазою зазвичай буває вода, як друга виступає органічний розчинник (вуглеводні – гексан, циклогексан, бензол, толуол), тобто неполярні органічні розчинники, як у випадку з рідинними фазами в нафтопастці. Екстрактом називають розчин витягнутих речовин у екстрагенті, а розчин з якого видалені екстрагуючі компоненти – рафінатом. Екстракція - один із найпоширеніших методів поділу та концентрування, що застосовуються і в промисловості, і в лабораторній практиці [5, 6].

Закономірності екстракційних процесів практично не залежать від того, знаходиться елемент, що екстрагується, у слідових кількостях або є основним компонентом системи. Якщо в системі є кілька елементів, здатних екстрагуватися, їх екстракція відбувається незалежно, звичайно, за умови, що екстрагент присутній у надлишку. У ході фізичного розподілу хімічна взаємодія між незарядженим сполуками, що екстрагується, і екстрагентом практично відсутня.

Для кількісного опису гетерогенної екстракційної рівноваги на практиці частіше використовують коефіцієнт розподілу  $K_D$ , рівний відношенню аналітичних концентрацій елемента, що екстрагується в органічній і водній фазах [5]:

$$K_D = \frac{C_{A \text{ орг.}}}{C_{A \text{ в}}}, \quad (5.9)$$

де  $C_{A \text{ орг.}}$  – концентрація речовини А в органічному розчиннику;

$C_{A \text{ в}}$  – концентрація речовини А у воді.

Чим більше  $K_D$ , тим вища здатність даного екстрагента екстрагувати цільовий компонент. Знаючи коефіцієнт розподілу легко розрахувати ступінь вилучення компонента, що екстрагується, в органічну фазу за формулою:

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{V_B}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100\%, \quad (5.10)$$

де  $V_{\text{орг}}$  – об'єм органічного розчинника,

$V_B$  – об'єм водного середовища.

Якщо відношення об'ємів рідинних фаз ( $r$ ) розраховувати як

$$r = \frac{V_{\text{орг}}}{V_B} \quad (5.11)$$

то ступінь вилучення речовини в органічну фазу та частку неекстрагованої речовини можна записати наступним чином:

$$R = \frac{K_D r}{K_D r + 1} \quad (5.12)$$

Будь-яке екстрагування обов'язково включає в себе дві основні стадії: змішування розчинника з вихідною сумішшю для створення між ними тісного контакту і поділ утвореної суміші на екстракт і рафінат. Зазвичай вважають, що внаслідок інтенсивного перемішування і достатнього часу контакту встановлюється фазова рівновага. Тобто одноразова екстракція дозволяє досягнути ефективності, відповідній теоретичному ступеню зміни концентрації.

Розчинність сірководню в окремих сполуках-компонентах нафти значно (в 2,0-5,8 разів) перевищує його розчинність у воді (табл.5.1) [7].

**Таблиця 5.1** - Розчинність сірководню в окремих сполуках-компонентах нафти (л/л)

Розчинник	Розчинність H <sub>2</sub> S
Вода	2,91
Гексан	6,30
Октан	6,80
Додекан	5,71
Циклогексан	7,50
Бензол	15,83
Толуол	16,90

В досліджуваній нафтопастці ми маємо справу з нафтою, а не з окремими її компонентами, тому необхідно спиратись на дані спеціальних досліджень щодо кількісних показників розчинності сірководню в нафті та пластовій воді на різних шаблях технологічного ланцюгу видобутку, збирання та підготовки продукції родовищ. Як свідчать дані науково-технічної літератури, концентрація сірководню в нафті значно вища за його концентрацією в пластових водах з цієї свердловини (в 3 - 4,6 разів) [8]. Дослідження вмісту сірководню в нафтовій та водній фазах продукції, що перекачується, у збірному нафтопроводі показують, що це перевищення становить уже від 16,0 до 26,3 разів. Отримане потрійне та більше збільшення співвідношень концентрації сірководню в нафтовій фазі до концентрації сірководню в водній фазі в пробах рідин з трубопроводів пояснюється дифузією значної частини газу з водної частини потоку в нафтову і далі в потік вільного газу безпосередньо в трубопроводі [8]. Дослідження вмісту сірководню в пластових флюїдах, що добуваються, характеру і динаміки змін його значень у досліджуваному періоді і на конкретній ділянці системи збору і підготовки

свердловинної продукції дозволяють визначити причини масообмінних процесів, що відбуваються.

Горизонтальна нафтопастка являє собою прямокутний резервуар, в якому з потоку, що повільно рухається виділяються спливаючі нафтопродукти (грубо дисперговані – крапельні та деяка частина емульгованих) й осідають механічні домішки [9, 10]. Вірогідно, що найбільш активне змішування та контакт водної і нафтової рідинних фаз відбувається при перекачці в трубопроводах. Але й в самій нафтопастці відбувається такий контакт при спливанні нафтопродуктів, швидкість якої залежить від щільності нафтопродуктів, розмірів часток емульсії, температури рідин, наявності механічних домішок та ін. До того ж до збільшення контакту незмішуваних фаз додається і турбулентний режим в нафтопастці. Як свідчать дані досліджень [8], фактична горизонтальна швидкість потоку може значно перевищувати середню розрахункову швидкість, що спричиняє нерівномірний розподіл швидкостей по живому перерізі та не сталу швидкість по довжині. Таке явище виникає в результаті наявності в потоці вихрових та струменевих утворень через недосконалість конструкцій водорозподільних, водовипускних та інших пристроїв в нафтопастці.

Таким чином в нафтопастці створюються оптимальні умови для максимальної екстракції сірководню з водної фази в нафтову.

При розрахунку поглинання потоку сірководню з водної фази нафтовою плівкою за формулою 5.9 розглянули значення  $K_D$  від 7 до 26,3. Об'єм нафтової плівки ( $V_{орг.}$ ) – органічної фази, розраховували за формулою:

$$V_{орг} = S \cdot h_{п} \quad (5.13)$$

де  $S$  – площа нафтопастки,  $m^2$ ;

$h_{п}$  – товщина нафтової плівки, м.

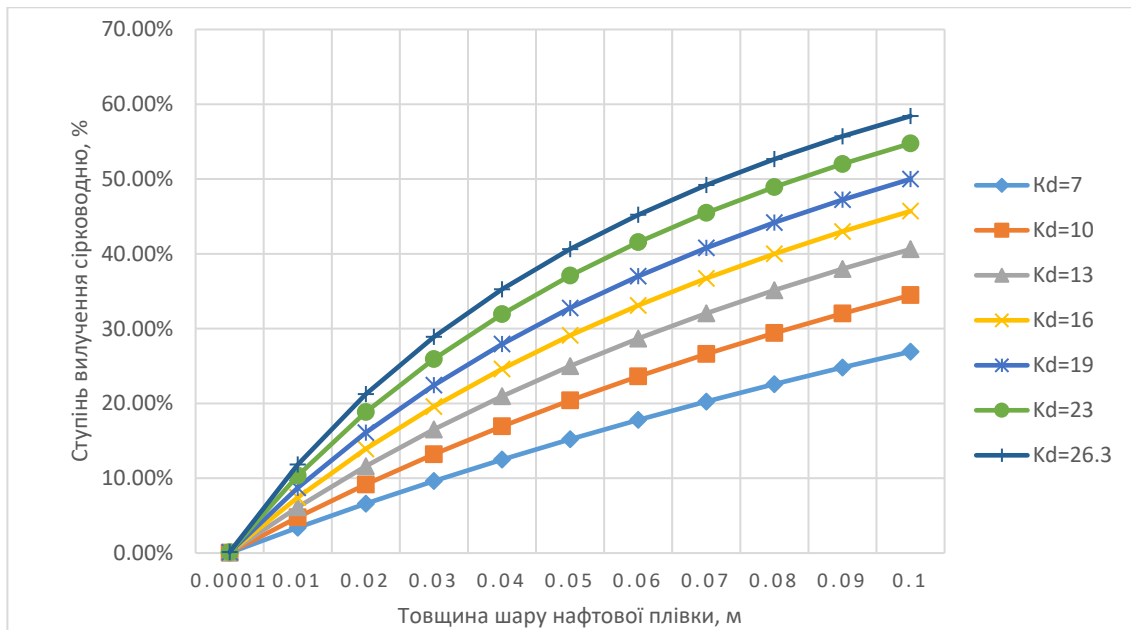
Об'єм водної фази в нафтопастці ( $V_{в.}$ ) розраховували як різницю між робочим об'ємом нафтопастки (при глибині 2 м –  $576 m^3$ ) та об'ємом нафтової плівки:

$$V_B = V - V_{\text{орг}} \quad (5.14)$$

Отже, формула розрахунку R (5.10) набуває вигляду:

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{V - V_{\text{орг}}}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100\%, \quad (5.15)$$

Товщину нафтоплівки варіювали від 0,01 до 0,1 м згідно [9], що змінювало ступінь екстракції сірководню, який надходить з водної частини нафтоплівки від 0 до 58.42%. Результати розрахунків представлено на рис. 5.1.



**Рисунок 5.1** - Ступінь вилучення сірководню в залежності від коефіцієнту розподілу та товщини шару нафтової плівки

Як видно з даних рис.5.1, із збільшенням  $K_D$  і товщини шару нафтової плівки ступінь вилучення сірководню плівкою з викидів з водної частини зростає. При товщині плівки 0,1 м та  $K_D$  26,3 може досягати майже 60%.

Припущення про поглинання нафтовою плівкою сірководню, що виділяється з водної частини нафтопастки, підтвердили експериментальні дослідження нафтових плівок (в тому числі з поверхонь стінок) в нафтопастці (табл. 5.2). Як

видно, концентрація сірки в нафтових плівках з нафтопастки практично в 5 разів перевищує концентрацію сірки в нафті, яка видобувається зі свердловин. Отже в нафтопастці відбувається збагачення нафтових плівок сірководнем, який виділяється з водного середовища (пластових вод) в цій споруді.

**Таблиця 5.2** - Вміст сірковмісних сполук в нафтових флюїдах на різних ділянках промислового майданчика підприємства з видобутку нафти

Локалізація відбору проб	Рідинне середовище	Концентрація сірки, %	Концентрація сірководню, мг/л
Свердловина	Нафта	0,5	не визн.
	Пластова вода	не визн.	0,1
Нафтопастка	Нафтові плівки	2,4	не визн.
	Вода	не визн.	2,0

Таким чином, при коефіцієнті розподілу  $K_D$ , що спостерігається при перекачуванні продукції нафтовидобутку (16,0 – 26,3), та максимальній товщині нафтової плівки в нафтопастці 0,1 м поглинається максимально від 29,0 до 58,0 % потоку сірководню з водної частини нафтопастки (в середньому 43,5%). А 56,5 % потоку сірководню проходить нафтову плівку і викидається в атмосферне повітря. Враховуючи, що потік сірководню з водної частини нафтопастки в нафтову плівку становить 1,5-24 мг/с, після проходження нафтової плівки він зменшується до 0,8-13,6 мг/с. При мінімальній товщині нафтової плівки (0,005 м) та мінімальному значенні  $K_D$  (3,4) він стає максимальним і може збільшитись до 23,8 мг/с.



### 5.3. Викид сірководню з нафтової плівки

Сірковмісні нафти також можуть бути джерелом викидів сірководню. При визначення викиду сірководню з нафтової плівки враховували:

- потік сірководню з водної частини споруди, що пройшов нафтову плівку;
- потік сірководню, що містився в видобуваємій нафті та викидається з неї пропорційно викиду вуглеводнів нафти.

Залишок потоку сірководню з водної частини після проходження нафтової плівки розраховано в підрозділі 5.2. А викид сірководню з видобуваної нафти розглянули нижче.

На досліджуваному об'єкті вміст сірководню в видобуваємій нафті становив  $\sim 0,5$  %. Аналіз ряду закордонних методик розрахунку кількісних показників викидів сірководню з об'єктів нафтопродуктозабезпечення (нафтовидобування, транспортування, зберігання й переробки нафти) [11-14] свідчить, про те, що всі вони розраховують викиди сірководню як частку (за емпірично визначеними коефіцієнтами) від загального викиду вуглеводнів з об'єкта.

Для розрахунку викидів сірководню, що містився в видобутій нафті, з нафтової плівки в нафтопастці в атмосферне повітря скористались методикою [11], яка розглядає в якості промислового об'єкту нафтопродуктозабезпечення саме нафтопастку. Спочатку визначили викид вуглеводнів з відкритих поверхонь нафтопасток, що виникає за присутності плівки нафтопродуктів на поверхні вод, що знаходяться у споруді.

Загальну кількість вуглеводнів, що випаровуються з  $1 \text{ м}^2$  поверхні нафтопастки ( $q$ ,  $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ), в залежності від температури прийняли за табл. 5.3 [11]:

**Таблиця 5.3** - Кількість вуглеводнів, що випаровуються з 1 м<sup>2</sup> поверхні нафтопастки [11]

Температура, °С	Нафтопастка відкрита
0	1,294
10	3,158
20	7,267
30	15,603
40	131,790

Річний викид (т/рік) вуглеводнів з нафтопастки в атмосферу визначили за формулою:

$$G = 8760 \cdot q \cdot K \cdot F \cdot 10^{-6}, \quad (5.16)$$

де  $q$  – кількість вуглеводнів, що випаровуються з відкритої поверхні очисних споруд при середньорічній температурі повітря, г/м<sup>2</sup> год,

$K$  – коефіцієнт, що враховує ступінь укриття поверхні випаровування.

Значення приймаємо за [11],

$F$  – площа поверхні випаровування, м<sup>2</sup>.

Прийняли середньорічну температуру 6.8 °С (для м. Суми, за [15]). Кількість вуглеводнів, що випаровуються з м<sup>2</sup> очисної споруди отримали шляхом апроксимації найближчих значень до прийнятої температури: 1,294 для 0 °С та 3,158 для 10 °С. Отримали 2562 г/м<sup>2</sup> год;

Отже річний викид (т/рік) сірководню з нафтопастки:

$$G=8760 \cdot 2,562 \cdot 0,96 \cdot 288 \cdot 10^{-6}=6,2039 \text{ т/рік}$$

Максимальний викид вуглеводнів (г/с) розраховали за формулою:

$$M = K \cdot \frac{q_{\text{сер}} \cdot F}{3600}, \quad (5.17)$$

де  $q_{\text{сер}}$  – середнє значення кількості вуглеводнів, що випаровуються з 1 м<sup>2</sup> відкритої поверхні очисних споруд влітку, що розраховується для денних та нічних температур повітря:

$$q_{\text{сер}} = \frac{q_{\text{ден}} \cdot t_{\text{ден}} + q_{\text{ніч}} \cdot t_{\text{ніч}}}{24}, \quad (5.18)$$

де  $q_{\text{ден}}$ ,  $q_{\text{ніч}}$  – кількість речовин, що випаровуються, в денний та нічний час, г/м<sup>2</sup>·год,

$t_{\text{ден}}$ ,  $t_{\text{ніч}}$  – кількість денних та нічних годин на добу у літній період, приймаємо серпень як місяць, з максимальною середньою температурою для сумського регіону, в якому 14,45 годин в середньому – денний час, та 9,55 годин – нічний час.

$$q_{\text{сер}} = \frac{12.852 \cdot 14.45 + 6.281 \cdot 9.55}{24} = 10,237 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$$

$$M = 0.96 \cdot \frac{10.237 \cdot 288}{3600} = 0,786 \text{ г/с}$$

Максимальний викид індивідуальних речовин (сірководню), визначили за формулою:

$$M_{H_2S} = M \cdot C_{H_2S} \cdot 10^{-2}, \quad (5.19)$$

де  $C_{H_2S}$  – концентрація сірководню, % мас, приймаємо за Додатком 14 [12]

$$M_{H_2S} = 0.786 \cdot 0.06 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 = 0,472 \text{ мг/с}$$

Таким чином, на досліджуваному об'єкті потік сірководню з водного середовища нафтопастки в атмосферне повітря доповнюється викидом сірководню, що міститься в видобутій нафті. Цей додаток (0,472 мг/с) збільшує загальний викид сірководню з нафтової плівки до 1,3 – 14,1 мг/с, а при максимальному збігу негативних параметрів до 24,3 мг/с.

5.4. Визначення концентрації сірководню в газо-повітряному середовищі, що діє на бетон надводної частини нафтопастки

Для визначення концентрації сірководню в шарі повітря над нафтовою плівкою в нафтопастці скористались залежністю, використаною [2]:

$$C_{H_2S}^{гпс} = \frac{q_{H_2S}^{нп}}{F}, \quad (5.20)$$

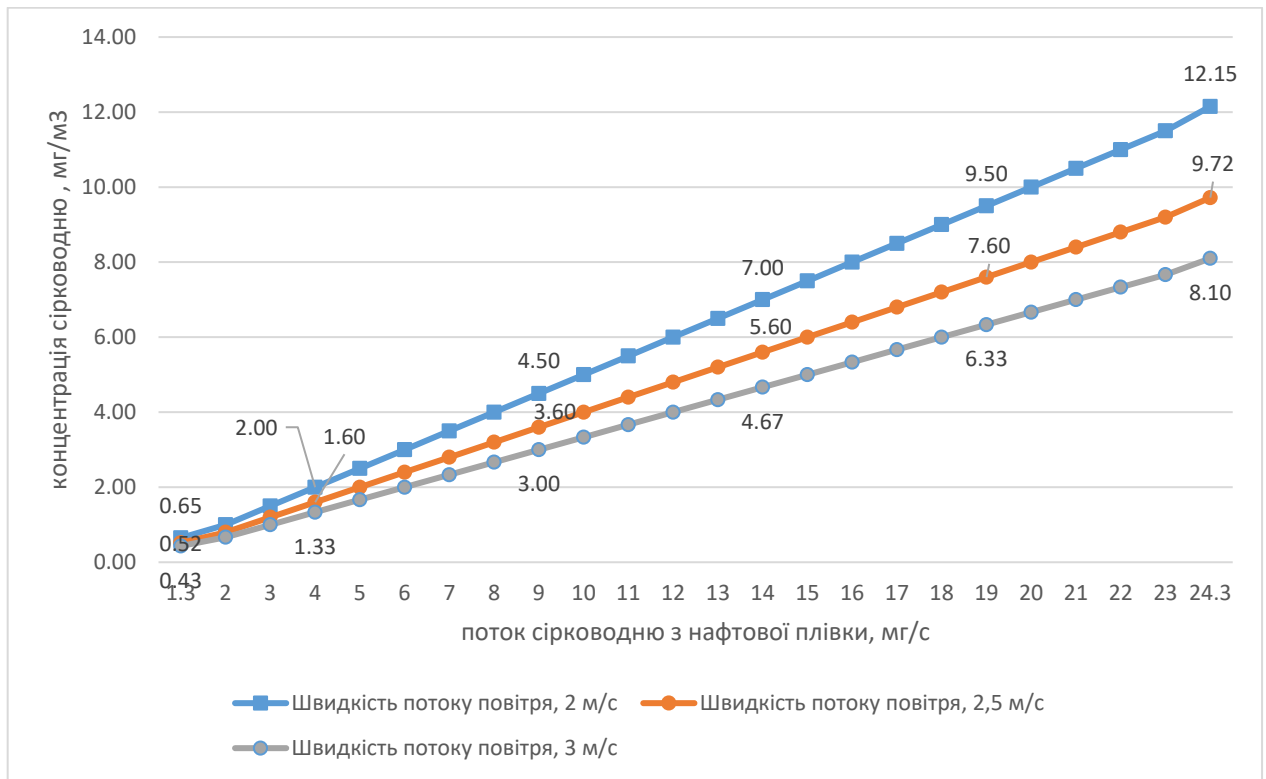
де  $C_{H_2S}^{гпс}$  - концентрація сірководню в шарі повітря над нафтовою плівкою в нафтопастці, мг/м<sup>3</sup>,

$q_{H_2S}^{нп}$  – потік сірководню з нафтової плівки в газо-повітряне середовище мг/с,

F – повітрообмін над нафтовою плівкою, м<sup>3</sup>/с.

За даними власних вимірювань швидкість руху повітря над нафтовою плівкою дорівнює 0,20 – 0,25 м/с. Шар повітря над нафтовою плівкою, що як експлуатаційне середовище впливає на бетон надводної частини нафтопастки, становить ~1 м. Переводимо лінійну швидкість руху повітря в об'ємну, вважаючи, що ширина шару повітря дорівнює ширині нафтопастки – 12 м. Отже об'ємна швидкість повітрообміну над нафтовою плівкою становить 2,4 – 3,0 м<sup>3</sup>/с (середнє значення 2,7 м<sup>3</sup>/с). Загальний викид сірководню з нафтової плівки становить від 1,3 до 24,3 мг/с. Отже концентрація сірководню в повітряному шарі (рис.5.2) , що впливає на бетон надводної частини споруди, становить:

$C_{H_2S}^{гпс} = 1,3 / 2,7 = 0,5$  мг/м<sup>3</sup>;  $C_{H_2S}^{гпс} = 24,3 / 2,7 = 2,6 - 9,0$  мг/м<sup>3</sup>, в середньому 4,8 мг/м<sup>3</sup>.



**Рисунок 5.2** - Концентрація сірководню в повітряному шарі, що впливає на бетон надводної частини споруди

Одержана в розрахунках концентрація сірководню в повітряному шарі нафтопастки, яка діє на бетонні конструкції цієї споруди, добре узгоджується з концентрацією сірководню в цьому експлуатаційному середовищі, яку визначили за результатами дослідження самого бетону –  $5,4 \text{ мг/м}^3$  (підрозділ 3.4). Розрахована концентрація сірководню над водним середовищем в нафтопастці перевищує ГДК робочої зони ( $3 \text{ мг/м}^3$ ) за цим забрудненням для підприємств нафтовидобувної промисловості.

5.5. Визначення розсіювання в атмосферному повітрі викидів сірководню з об'єктів водного господарства на досліджуваному об'єкті

На досліджуваному промисловому майданчику підприємства з нафтовидобутку виявлено два точкових джерела викидів сірководню з об'єктів водного господарства: нафтопастка та аварійний амбар.

### 5.5.1. Визначення викиду сірководню з аварійного амбару

На аварійний амбар відбувається механічне повне або часткове переключення подачі стічних вод до нафтопастки. Стічні води включають:

- поверхневі стічні води зливової каналізації,
- скиди води з резервуарів сирової товарної нафти,
- скиди з установок підготовки нафти (перший ступінь сепарації),
- стоки з проммайданчиків,
- стічні води господарсько побутової каналізації адміністративних будівель.

Скид в аварійний амбар здійснюється при будь-яких ремонтних роботах на ланцюгу від нафтопастки і до КНС на родовищі. Об'єм аварійного амбару дозволяє прийняти увесь стік протягом доби.

Максимальний викид сірководню з аварійного амбару  $M_{H_2S}$ , г/с, визначили за формулою [4]:

$$M_{H_2S} = 2,905 \cdot F \cdot K_n \cdot C_{\max H_2S} \cdot K_m \cdot \frac{290}{\sqrt{m_{H_2S}}} \cdot 10^{-7}, \quad (5.21)$$

де 2,905 – коефіцієнт перетворення, розрахований для швидкості вітру 4 м/с на висоті 1,5 м від поверхні води або перекриття,

$F$  – площа поверхні випаровування очисної споруди, м<sup>2</sup>,

$K_n$  - коефіцієнт перекриття очисної споруди, який визначається за додатком А, методики [4],

$C_{\max H_2S}$  - рівноважна концентрація сірководню, мг/м<sup>3</sup>,

$K_m$  – коефіцієнт, що враховує залежності кількості викидів від стадії очистки (розташування споруди в схемі очистки), що визначається за табл. А.2, А.3 Додатку А, методики [4],

$m_{H_2S}$  - молекулярна маса сірководню.

Спочатку визначили рівноважну концентрацію сірководню, що розчинений у стічній воді яка потрапляє до аварійного амбару, мг/м<sup>3</sup>:

$$C_{\max H_2S} = 1,0566 \cdot P_{H_2S} \cdot C_{m H_2S}, \quad (5.22)$$

де 1,0566 – розрахунковий коефіцієнт,

$P_{H_2S}$  – тиск насиченої пари сірководню при 0 °С або константа Генрі чистого сірководню при 0 °С, мм. рт. ст.,

$C_{m H_2S}$  – масова концентрація сірководню у стоках, що потрапляють до споруди на очистку, г/л.

Тиск насиченої пари вільного чистого сірководню становить 203000 мм рт. ст. для умов 0 °С, масову концентрацію сірководню у стоках прийняли 0,0001 г/л.

Розраховали рівноважну концентрацію сірководню:

$$C_{\max H_2S} = 1,0566 \cdot 203000 \cdot 0,0001 = 21,45 \text{ мг/м}^3.$$

Прийняли:

$$F = 2925 \text{ м}^2; K_n = 1,0; C_{\max H_2S} = 21,45 \text{ мг/м}^3; K_m = 0,07; m_{H_2S} = 34,1 \text{ г/моль}.$$

Визначили максимальний викид сірководню:

$$M_{H_2S} = 2,905 \cdot 288 \cdot 0,133 \cdot 21,45 \cdot 0,53 \cdot \frac{290}{\sqrt{34,1}} \cdot 10^{-7} = 0,0634 \text{ г/с} = 63,4 \text{ мг/с}.$$

Валовий викид сірководню (т/рік) визначили за формулою:

$$G_{H_2S} = 6,916 \cdot F \cdot K_n \cdot C_{cp H_2S} \cdot K_m \cdot \frac{280}{\sqrt{m_{H_2S}}} \cdot \tau \cdot 10^{-10}, \quad (5.23)$$

де 6,916 – коефіцієнт перетворення, розрахований для швидкості вітру 2,2 м/с на висоті 1,5 м від поверхні води або перекриття,

$F$  – площа поверхні випаровування очисної споруди, м<sup>2</sup>,

$K_n$  – коефіцієнт перекриття очисної споруди, який визначається за додатком А, методики [4],

$C_{cp H_2S}$  – середнє значення концентрації сірководню, мг/м<sup>3</sup>, за нормальних умов (температура 0 °С, тиск 101.3 кПа);

$K_m$  – коефіцієнт, що враховує залежності кількості викидів від стадії очистки (розташування споруди в схемі очистки), що визначається за табл. А.2, А.3 Додатку А, методики [4],

$m_{H_2S}$  - молекулярна маса сірководню;

$\tau$  – час експлуатації очисної споруди, год/рік. За винятком часу, коли поверхня споруди покрита льодом.

За [4]  $C_{cp H_2S}$  становить для наших умов стічних вод  $41 \text{ мг/м}^3$ , що перевищує максимальне отримане значення для заданих умов та концентрації сірководню, тому був використаний інший розрахунок.

Спочатку визначаємо  $\tau$  для географічного розташування споруди.

За ДСТУ-Н Б В.1.1-27:2010 Будівельна кліматологія для м. Суми для січня, лютого, березня та грудня середня добова температура нижча  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тому час експлуатації споруди за умов не закритої льодом поверхні розраховували як:

$$\tau = 24 \cdot 365 - (31 + 31 + 28 + 31) \cdot 24 = 5856 \text{ год/рік,}$$

За ДСТУ-Н Б В.1.1-27:2010 Будівельна кліматологія Визначили середню температуру для періоду, що відповідає  $\tau$ .

Тобто беремо середнє арифметичне значення середніх температур решти місяців в году:

$$t_{cp \tau} = \frac{(8,1+14,6+17,9+19,5+18,4+13+6,7+0,4)}{8} = 12,33 \text{ }^\circ\text{C,}$$

За допомогою рівнянь Антуана, визначили рівноважний тиск насичених парів сірководню для  $t_{cp \tau}$ :

$$P_{t_{cp H_2S}} = 10^{\left(A - \frac{B}{C + t_{cp \tau}}\right)}, \quad (5.24)$$

де А, В, С – коефіцієнти Антуана для сірководню, приймаємо 8,5; 1175,3 та 273.

$$\text{Отже } P_{t_{cp H_2S}} = 10^{\left(8,5 - \frac{1175,3}{273 + 12,33}\right)} = 24034,6 \text{ мм рт. ст.}$$

За формулою 5.7 розраховували  $C_{cp H_2S}$  для наших умов:

$$C_{cp H_2S} = 1,0566 \cdot 24034,6 \cdot 0,0001 = 2,5395 \text{ мг/м}^3$$



Прийняли:

$$F=2925 \text{ м}^2; K_n = 1,0; C_{cp \text{ H}_2\text{S}} = 2,5395 \text{ мг/м}^3; K_m = 0,07; m_{\text{H}_2\text{S}} = 34,1 \text{ г/моль}.$$

Визначили валовий викид сірководню:

$$G_{\text{H}_2\text{S}} = 6,916 \cdot F \cdot K_n \cdot C_{cp \text{ H}_2\text{S}} \cdot K_m \cdot \frac{280}{\sqrt{m_{\text{H}_2\text{S}}}} \cdot \tau \cdot 10^{-10} = 0,101 \text{ т/рік}.$$

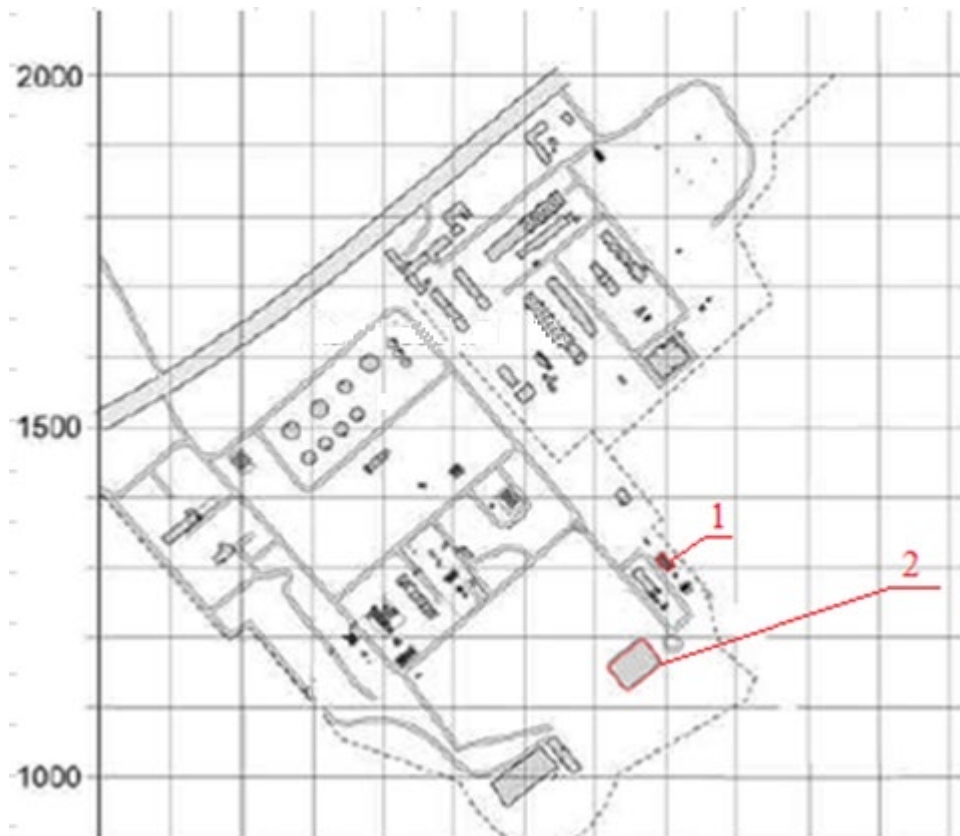
5.5.2. Визначення розсіювання загального викиду сірководню з об'єктів водного господарства – нафтопастки та аварійного амбару, на досліджуваному об'єкті

На досліджуваному промисловому майданчику підприємства з нафтовидобутку виявлено два неорганізованих джерела викидів сірководню з об'єктів водного господарства: нафтопастка та аварійний амбар (рис.5.3). Сумарні викиди сірководню від цих двох джерел складають 0,86724 т/рік (0,0275 г/с).

Розрахунок розсіювання сірководню виконували за допомогою програми «ЕОЛ2000». В основі розрахунку використовували методику ОНД-86. Розрахункові швидкості повітря прийняті рівними середньозваженій швидкості вітру ( $U_{\text{сер.зв.}}$ )- 0,5,1,0,1,5, що лежать в інтервалі від мінімальної (0,5 м/с) до максимальної ( $U^*=28\text{м/с}$ ) швидкостей вітру, що спостерігається в цьому районі. Розрахунковий майданчик представлено у вигляді розрахункового прямокутника з розмірами 3000х3000м та кроком розрахункової сітки 100х100 м (табл.5.4, рис.5.3, Додаток В).

**Таблиця 5.4 - Дані карти-схеми**

ДЗА	Координати джерела на карт-схемі				t°С*	Код	Найменування забр.реч	Викид	г/с	т/р
	X1,м	Y1,м	довжина	ширина				мг/с		
Нафтопастка	1700	1310	12	24	25,1	333	Сірководень	24,3	0,0243	0,766
Аварійний амбар	1655	1160	45	65	25,1	333	Сірководень	3,2	0,0032	0,100
									0,0275	0,867



**Рисунок 5.3** - Карта-схема розташування джерел викиду сірководню: 1 – нафтопастка, 2 – амбар

Завдання на розрахунок:

Коди пром. майданчиків 1

Коди речовин 333

Коди груп сумації -

Швидкість вітру (м/с) 0.5 2 28

Швидкість вітру (част. U сер. зв.) 0.5 1 1.5

Швидкість вітру (частки U сер.надфакельної) 0.5 1 1.5

Крок перебору напр. вітру 10

Фіксов. напр. вітру -

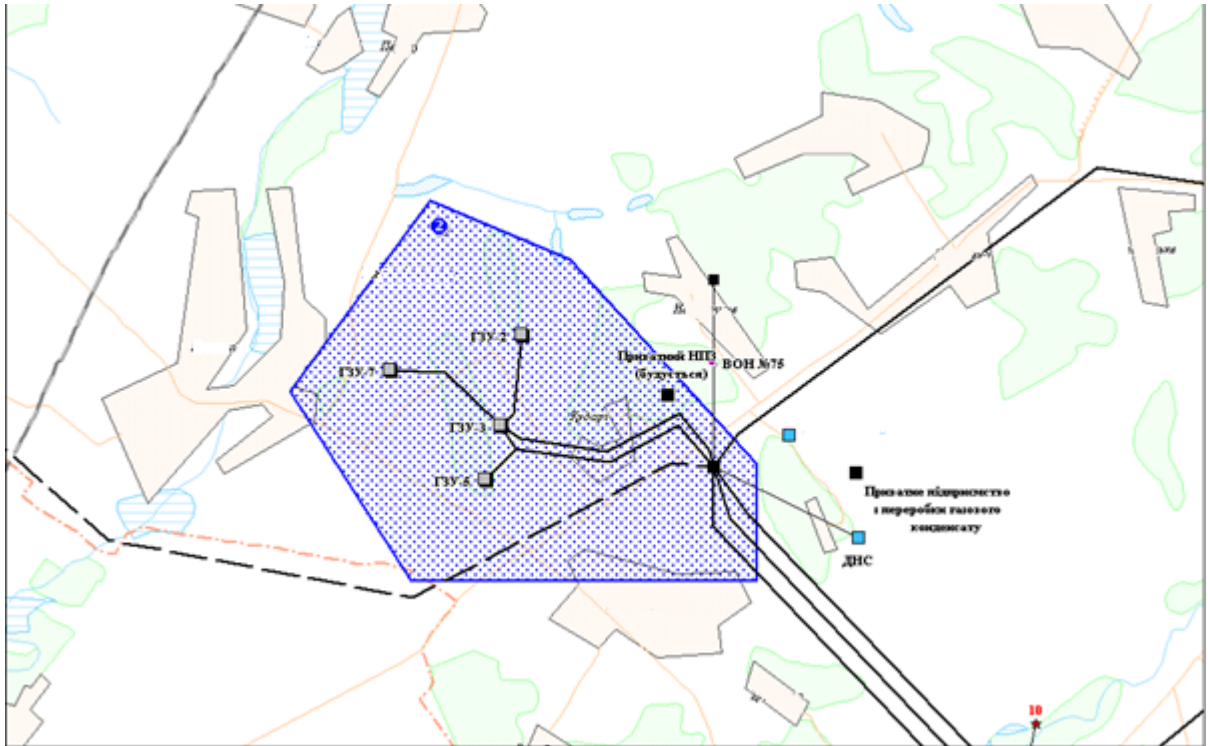
Кількість найб. вкладн. 1

Кількість макс. конц. 2

Чи врахований фон ? Так

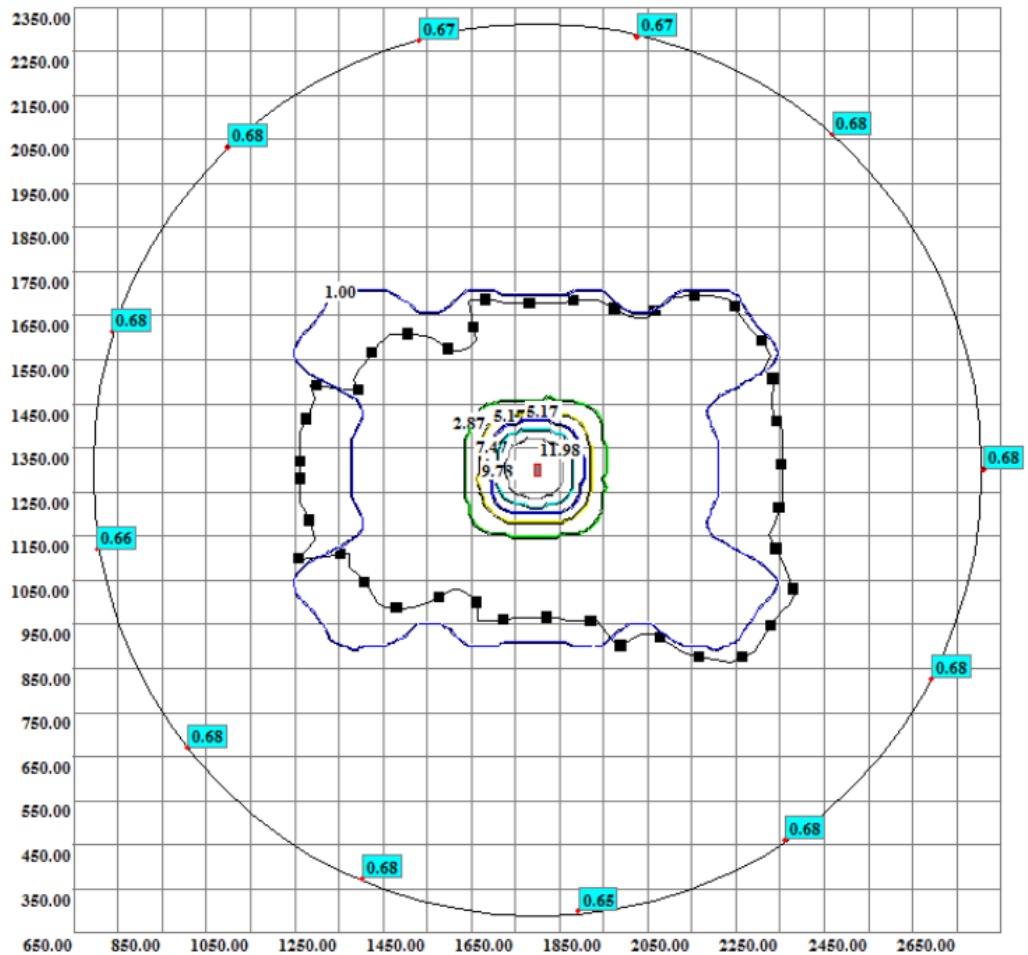
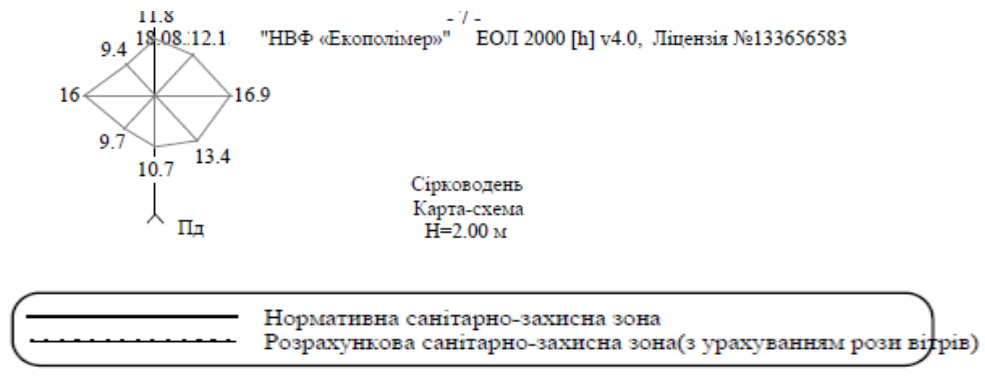
Будувати розрахункову СЗЗ/зону впливу підприємств/ів/ів

Висота розрахунку (м) 2



**Рисунок 5.4** - Схема розташування основних виробничих об'єктів на території родовища

Розрахунок проведено з урахуванням фонові концентрації сірководню 0.0032 мг/м<sup>3</sup>. Результати проведеного автоматизованого розрахунку забруднення атмосфери показали, що максимальна приземна концентрація сірководню на межі нормативної санітарно-захисної зони становить 1,11 ГДК (рис.5.5). На межі житлової забудови концентрація сірководню в приземному шарі атмосфери не перевищувала ГДК.



**Рисунок 5.5** - Карта розсіювання викидів сірководню

### 5.6. Заходи з підвищення експлуатаційної надійності об'єкту

На дослідженому об'єкті нафтовидобувного комплексу теоретично обґрунтована та експериментально виявлена наявність корозійно-небезпечного процесу сульфатредукції у водному господарстві - діяльність сульфатредукуючих

бактерій відновлює сульфати пластових вод до сірководню. Протягом циклу оберту пластової води, який є супроводним процесом циклу підготовки нафти Поклад - Видобувна свердловина – УПС – Комплекс – КНС – Нагнітальна свердловина – Поклад, концентрація сірководню у воді зростає – зростають викиди сірководню та агресивний вплив на устаткування й споруди.

Проблема корозійного впливу на нафтовидобувне устаткування досить розповсюджена, так, по даним [16] до 80% випадків виходу з ладу обладнання спричинене сульфатредуючими бактеріями, до 50% за даними по Північній Америці [17].

Найбільш розповсюдженим інструментом протидії цим процесам є застосування хімічних реагентів – бактерицидів. В 2013 році були проведені дослідження низки бактерицидів на прикладі діючого родовища з системою ППТ заводненням [18]. Автори дослідження використовували:

- 1) Алкілдиметилбензиламоний хлорид CAS: 68391-01-5 C12-18-Alkyldimethylbenzyl ammonium chlorides;
- 2) Ізотіазолон CAS: 1003-07-2 Isothiazolin-3-one;
- 3) Глутаровий альдегід, 50 % CAS: 111-30-8 Glutaraldehyde;
- 4) 2,2-дібром-3-нітрилопропіоамід у 20 % та 100 % концентрації, CAS 10222-01-2, 2,2-Dibromo-2-cyanoacetamide (DBNPA);
- 5) сульфат тетракіс (гідроксиметил) фосфонію (THPS), 75 % CAS 55566-30-8 Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium Sulfate;
- 6) суміш глутарового альдегіду (10–30 %), формальдегіду (10–30 %) та четвертичних солей амонію (1–5 %).

Шляхом дослідження дегідрогеназної активності культур сульфатредуючих бактерій після додавання зазначених бактерицидів отримані наступні показники, що наведені у табл. 5.5

**Таблиця 5.5** - Показники ефективності бактерицидів за ступенем активності дегідрогеназ.

№	Бактерицид	Концентрація 100% ефективності (до 500 мг/л включно), мг/л
1	Алкілдиметилбензиламоний хлорид	150
2	Ізотіазолон	-
3	Глутаровий альдегід	30
4	DBNPA 20%	500
5	DBNPA 100%	200
6	THPS 75%	-
7	ГА+ФА+ЧСА	500

Також розповсюджені комплексні інгібітори корозії (реагенти комплексної дії). Вони включають бактерицид та інгібітор корозії. Результати випробувань низки розповсюджених марок таких інгібіторів на прикладі діючого родовища за [19] наведені у табл. 5.6.

**Таблиця 5.6** - Показники ефективності придушення росту сульфатредукуючих бактерій реагентами комплексної дії

№	Бактерицид	Концентрація 100% ефективності (до 1000 мг/л включно), мг/л
1	ЛПЕ-321	1000
2	Сонцид 8104	250
3	Біолан	100
4	THOR PHB 20	50
5	СНПХ-1004Р	100
6	Напор 1010Б	100
7	Напор 1007	100
8	Кватрамин 1002	100

Щодо загальних рекомендацій застосування реагентів для комплексів нафтовидобування та підготовки нафти, виділяються наступні технології застосування реагентів:

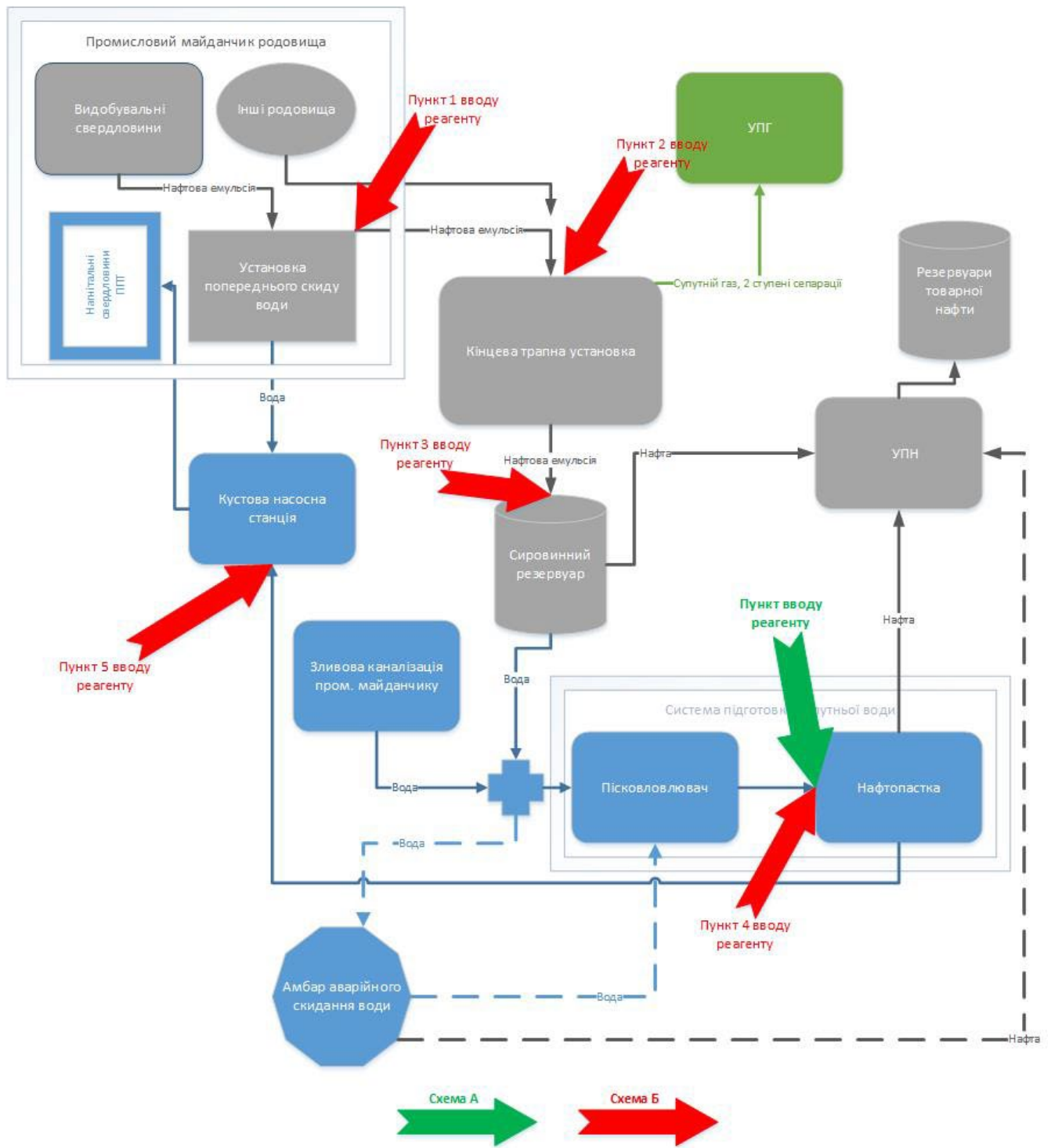
1) Безперервне подавання реагенту в робочих концентраціях. В даному випадку, робоча концентрація реагенту визначається за бактерицидними тестами середовища. Необхідно враховувати та проводити періодичну зміну реагенту з метою запобігання звикання бактерій.

2) Періодична обробка. Відрізняється лише кількістю подавання реагенту – в даному випадку, потрібно подавати одномоментно значну кількість реагенту. Однак, рекомендовано чередування з безперервною подачею.

Для підвищення експлуатаційної надійності об'єктів водного господарства дослідженого комплексу рекомендовано додавання бактерицидів, які нейтралізують діяльність сульфатредукуючих бактерій.

У досліджених умовах (вміст сірки до 2 мг/л, доцільно додавання безпосередньо до нафтопастки бактерициду Сонцид-8104 для придушення іммобілізованих та вільноплаваючих бактерій до досягання концентрації діючої речовини у середовищі нафтопастки в 50 мг/л. Обробку проводити протягом 2 годин 2 рази на квартал (схема А, рис. 5.6). Рекомендація саме Сонциду-8104 зумовлене, в першу чергу, його ефективністю у придушенні саме адгезійних форм сульфатредукуючих бактерій. Сфера застосування цього реагенту поширюється на системи нафтозбору, ППТ, резервуарів.

Приймаючи до уваги тенденції щодо збільшення концентрацій сірки у нафтової емульсії з нових родовищ, що наведене у розділі 1, для концентрацій сірководню у видобувній нафтової емульсії вище 0,1 мг/л рекомендоване введення реагентів на наступних ланках промислового циклу: 1. перед викидними лініями з родовища 2. Перед КТУ комплексу. 3. Сировинний резервуар. 4. Нафтопастка. 5. КНС. (Рис. 5.6 Схема Б). Необхідну концентрацію бактерициду визначити за допомогою тестів нафтової емульсії та супутньої води.



**Рисунок 5.6 - Рекомендована схема пунктів введення реагентів. Схема А. Схема Б.**



## ВИСНОВКИ ДО П'ЯТОГО РОЗДІЛУ

1. Потік сірководню, що утворюється в результаті сульфатредукції в водному середовищі нафтопастки, з водного середовища в газо-повітряне середовище промислового майданчика об'єкту нафтовидобутку відбувається за наступними етапами: потік сірководню з водного середовища в нафтову плівку на поверхні водної фази, екстракція сірководню органічною фазою нафтової плівки, потік сірководню з нафтової плівки в газоповітряне середовище над поверхнею плівки, вплив на бетон надводної частини споруди, викид і розсіювання в атмосферному повітрі промислового майданчика.

2. Для опису потоку сірководню з водної частини нафтопастки скористались рівнянням масообміну між рідкою та газоподібною фазами в метантенці й методикою розрахунку викидів сірководня з об'єктів водовідведення. Результати розрахунків потоку сірководню з водної частини нафтопастки, які виконали двома методами, кореспондуються: 1,5-24,0 мг/с.

3. Поглинання сірководню з водної частини нафтопастки нафтовою плівкою в цій споруді за своєю фізичною природою є рідинною екстракцією, яка базується на різниці коефіцієнтів розподілу сірководню між двома незмішуваними рідинами. При коефіцієнті розподілу  $K_D$ , що спостерігається при перекачуванні продукції нафтовидобутку, та максимальній товщині нафтової плівки в нафтопастці поглинається максимально від 29,0 до 58,0 % потоку сірководню з водної частини нафтопастки (в середньому 43,5%).

4. Після проходження нафтової плівки потік сірководню з водної частини нафтопастки зменшується до 0,8-13,6 мг/с. При мінімальній товщині нафтової плівки (0,005 м) та мінімальному значенні  $K_D$  (3,4) він стає максимальним і може збільшитись до 23,8 мг/с.

5. Загальний викид сірководню з нафтової плівки складається з: потоку сірководню з водної частини споруди, що пройшов нафтову плівку та потоку

сірководню, що міститься в видобуваємії нафті й викидається з неї пропорційно викиду вуглеводнів нафти.

6. Розрахований максимальний викид вуглеводнів з нафтопастки становить 0,786 г/с, сірководню – 0,472 мг/с. Цей додаток збільшує загальний викид сірководню з нафтової плівки нафтопастки до 1,3 – 14,1 мг/с, а при максимальному збігу негативних параметрів до 24,3 мг/с.

7. Одержана за розрахунками концентрація сірководню в повітряному шарі нафтопастки 0,5-9,0 мг/м<sup>3</sup>, яка діє на бетонні конструкції цієї споруди, добре узгоджується з концентрацією сірководню в цьому експлуатаційному середовищі, яку визначили за результатами дослідження самого бетону.

8. Розрахована концентрація сірководню над водним середовищем в нафтопастці перевищує ГДК робочої зони (3 мг/м<sup>3</sup>) за цим забрудненням для підприємств нафтовидобувної промисловості в окремих випадках в 3 рази.

9. На досліджуваному промисловому майданчику підприємства з нафтовидобутку виявлено два точкових джерела викидів сірководню з об'єктів водного господарства: нафтопастка та аварійний амбар. Валовий викид сірководню з аварійного амбару 0,101 т/рік.

10. Розрахунок розсіювання викидів сірководню з двох точкових джерел в атмосферному повітрі свідчить, що концентрація сірководню на кордоні санітарно-захисної зони становить 1,11 ГДК, тобто перевищує допустиму концентрацію 0,008 мг/м<sup>3</sup>.

11. Для сучасних умов й концентрацій сірководню у нафтовій сировині, для запобігання корозії водного господарства рекомендується додавання бактерициду Сонцид-8104 на вході потоку до нафтопастки. В подальшому, з прогнозованим збільшенням концентрацій сірководню вище 0,1 мг/л, рекомендовано перехід до повної схеми додавання реагенту з додаванням бактерицидів по ходу проходження промислового циклу сировиною.

**ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ДО П'ЯТОГО РОЗДІЛУ**

1. Вавилин В.А., Васильев В.Б., Рытов С.В. Моделирование деструкции органического вещества сообществом микроорганизмов. - М.: Наука, 1993. – 202 с.

2. Юрченко В.А. Развитие научно-технологических основ эксплуатации сооружений канализации в условиях биохимического окисления неорганических соединений: дисс.... доктора техн. наук: 05.23.04 / Юрченко Валентина Александровна. - УГНИИ „УкрВОДГЕО”. – Харьков, 2007.– 426 с.

3. Дрозд Г.Я. Канализационные трубопроводы: надежность, диагностика, санация / Дрозд Г.Я., Зотов Н.И., Маслак В.Н. – Донецк: ИЭП НАН Украины, 2003. – 260 с.

4. Пособие в области охраны окружающей среды и природопользования «Охрана окружающей среды и природопользование. Атмосферный воздух. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Правила расчета выбросов от объектов очистных сооружений». П-ОС 17.08-01-2012 (02120), Минск, 2012.

5. Теория и практика экстракционных методов. Под ред. И.П.Алимарина и В.В.Багреева. М.: Наука. 1985.

6. Врагов А. П. Масообмінні процеси та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв : навчальний посібник / А. П. Врагов. – Суми : ВТД “Університетська книга”, 2007. 284 с.

7. [Сайт]. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. Сероводород, растворимость в воде и в некоторых углеводородах. <https://chem21.info/page/080208090086042164019239041235041098175044219037/> (дата звернення: 04.08.2022).

8. Рабартдинов З.Р. Научно-методическое обоснование использования сероводорода как реперной компоненты в процессах нефтедобычи: автореф...дис...кандидата наук: 25.00.17/ ОАО НПФ «Геофизика». – Уфа, 2013. 24 с.

9. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. – Л.: Недра. 1983. 263 с.

10. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод: Учебное пособие. – Вологда. ВоГТУ, 2003. – 152 с.

11. Методика по нормированию и определению выбросов вредных веществ в атмосферу. ОАО «НК «Роснефть», 2004

12. Методические указания по определению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из резервуаров с дополнениями НИИ Атмосфера, 1999.

13. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ по определению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из резервуаров РНД 211.2.02.09-2004 Астана, 2004. 59 с.

14. Методические указания по расчету валовых выбросов в атмосферу для предприятий нефтепереработки и нефтехимии. (РД-17-89). М., Миннефтехимпром, 1990. 62 с.

15. ДСТУ-Н Б В.1.1-27:2010 Будівельна кліматологія.

16. Микробная коррозия и ее возбудители / Е. И. Андреюк, В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова. – Киев: Наукова думка, 1980. – 280 с.

17. Street C. N., Gibbs A. J. Eradication of the corrosion-causing bacterial strains *Desulfovibrio vulgaris* and *Desulfovibrio desulfuricans* using photodisinfection [электронный ресурс] // Northern Area Western Conference (Calgary, Alberta, February 15-18, 2010). – URL: <http://www.nacescalgary.ca> (дата обращения 23.09.2011).

18. Дрогалева Т.В., Дрогалева Т.В., Абдрашитова Ю.Н., Колоколова Н.Н., Боме Н.А. Дегидрогеназная активность сульфатредуцирующих бактерий как параметр оценки эффективности бактерицидов в нефтепромысловой отрасли // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3.

19. Булчаев, Н.Д. Тестирование биоцидов, ингибиторов коррозии, комплексных реагентов и определение их совместимости [Электронный ресурс] / Н.Д. Булчаев, Ю.А. Котенев // Neftegaz. RU. - 2017. - №7. - URL:

<https://magazine.neftegaz.ru/articles/nefteservis/542882-testirovanie-biotsidov-ingibitorov-korrozii-kompleksnykh-reagentov-i-opredelenie-ikh-sovmestimosti/>

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. У дисертаційній роботі на підставі результатів досліджень, виконаних в лабораторних умовах та на промисловому майданчику, було вирішено важливу науково-практичну задачу, яке полягало в науково обґрунтованому визначенні виду й кінетичних показників корозійного ураження бетонних споруд в водному господарстві підприємства з нафтовидобутку, методів зменшення концентрації сірководню в експлуатаційних середовищах та в розсіюваннях до екологічно безпечних концентрацій.

2. Аналіз науково-технічних матеріалів показав, що через наявність сірководню в видобуваємих нафтах та супутніх пластових водах він накопичується в водному господарстві підприємств з видобутку нафти і суттєво зменшую їх експлуатаційну довговічність внаслідок корозії. Викиди сірководню на цих об'єктах створюють небезпеку для життєдіяльності працівників та екологічної безпеки оточуючого середовища. Гострота проблеми зростає через стійке щорічне збільшення видобутку важкодоступних нафт з підвищеним вмістом сполук сірки.

3. Експериментальними дослідженнями хімічного складу води в динаміці проходження водного господарства підприємства з нафтовидобутку встановлено обернену залежність між концентраціями сульфатів та сірководню, обернену залежність між концентраціями кисню та сірководню, накопичення сульфідів, що свідчить про наявність мікробіологічної сульфатредукції, що генерує сірководень, в спорудах, яку підтвердили й мікробіологічні дослідження води.

4. Хімічне дослідження зразків бетону, які відібрали з надводної частини нафтопасток на об'єкті нафтовидобутку, виявило накопичення в ньому кислот, сульфуру, сульфатів, зменшення загальної концентрації кальцію та збільшення концентрації рухливого кальцію. Ці характеристики за наявності в експлуатаційному середовищі, яке впливає на бетон, сірководню одноставно свідчили про те, що бетон уражений біогенною сірчаноокисlotною агресією.

5. На підставі даних фізико-хімічного дослідження бетону розраховані характеристики експлуатаційної довговічності бетонних конструкцій, що перебувають в умовах біогенної сірчаноокислотної агресії: ступінь агресивності рідкого середовища (плівкової конденсатної вологи на бетоні) – слабоагресивне, швидкість мікробіологічної корозії бетону – до 0,08 мм/рік, глибину дифузії в бетон біогенних кислот – до 1,9 мм, концентрацію сірководню в повітряному середовищі, що впливає на бетон – 3,4 – 5,4 мг/м<sup>3</sup>.

6. Концентрація сірководню, що створюється в водній частині нафтопастки після перебування в споруді протягом 2 год, розрахована трьома незалежними методами (на підставі емпіричної залежності, при використанні математичної моделі процесу мікробіологічного сульфатредукції та за моделлю роботи споруд водовідведення GPS-X 8.0.1 (2019-11-20)) становить 1,6-3,2 мг/л.

7. Доведено, що потік сірководню з водної частини нафтопастки на 29,0-58,0 % поглинається нафтовою плівкою. Загальний розрахований викид сірководню з нафтопастки (1,3 – 14,1 мг/с, а при максимальному збігу негативних параметрів – до 24,3 мг/с) складається з: потоку сірководню з водної частини споруди, що пройшов нафтову плівку, та потоку сірководню, що міститься в плівці видобуваної нафти й викидається з неї пропорційно викиду вуглеводнів.

8. Розрахована за значенням викиду концентрація сірководню в надводному повітряному шарі нафтопастки (0,5-9,0 мг/м<sup>3</sup>), добре узгоджується з цим показником, який визначили за результатами дослідження бетону. Вона перевищує ГДК робочої зони за цим забрудненням для підприємств нафтовидобувної промисловості.

9. Розрахунок розсіювання викидів сірководню з двох точкових джерел в атмосферному повітрі свідчить, що концентрація сірководню на кордоні санітарно-захисної зони перевищує ГДК. Розроблено рекомендації з запобігання агресивного впливу сірководню на об'єкти водного господарства нафтовидобувного комплексу та зменшення створюваної ним екологічної небезпеки цих об'єктів й упроваджені

на промисловому майданчику ТОВ «Карпатська бурова компанія» (Акт №134/11 від 8.11.2022р.)



**ДОДАТКИ**

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації**

*Публікації у спеціалізованих виданнях України, у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз та закордонних спеціалізованих виданнях:*

1. Valentyna Yurchenko, Volodymyr Sierohlazov, Oksana Melnikova, Olena Bryhada, Larysa Mykhailova. Hydrogen sulphide in industrial enterprises water management infrastructure - the factor of chemical and microbiological corrosion concrete degradation of water facilities. *Materials Science Forum*, vol. 1038, Trans Tech Publications, Ltd, Switzerland. 2021. pp. 401–406. (SCOPUS). URL: <https://www.scientific.net/MSF.1038.401> (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: аналіз даних щодо корозійного ураження бетону споруд водного господарства на промислових об'єктах, де водні експлуатаційні середовища містять сірководень).

2. Сероглазов В.М., Юрченко В.А. Экологическая опасность серосодержащих выбросов из резервуаров хранения нефтепродуктов для атмосферного воздуха. *Науковий вісник будівництва: зб. наук. праць*. 2020. № 1, Т. 99. С. 173–179. (ResearchBib, Google Scholar, Crossref, DRJI). URL: [https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/1\\_99\\_2020/29.pdf](https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/1_99_2020/29.pdf) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: аналіз впливу викидів сірководню на експлуатаційну довговічність та екологічну безпеку споруд на об'єктах видобутку нафти).

3. Сероглазов В.М., Юрченко В.О. Утворення сірководню при мікробіологічній сульфатредукції в водному господарстві об'єктів нафтовидобутку. *Науковий вісник будівництва: зб. наук. праць*. 2021. № 3, Т. 105. С. 220–226. (ResearchBib, Google Scholar, Crossref, DRJI). URL: [https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/3\\_105\\_2021/28.pdf](https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/3_105_2021/28.pdf) (дата звернення: 01.12.2022).

(Особистий внесок здобувача: відбір проб води на окремих ділянках водного господарства підприємства з видобутку нафти, участь в їх хімічному та фізико-хімічному аналізі й обробці даних).

4. Сероглазов В.М. Корозія бетону надводної частини нафтопастки в водному господарстві нафтовидобувного підприємства. *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки: зб. наук. праць*. 2022. № 6, Т. 37. С. 109–118. (ResearchBib, Index Copernicus, CrossRef, Open Ukrainian Citation Index (OUCI), Google Scholar, Directory of Open Access Scholarly Resources (ROAD)). URL: [http://mariea.kntu.kr.ua/archive/37\\_I/37\\_I\\_Sierohlazov.html](http://mariea.kntu.kr.ua/archive/37_I/37_I_Sierohlazov.html) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: відбір проб бетону надводної частини нафтопасток водного господарства підприємства з видобутку нафти, участь в їх хімічному та фізико-хімічному аналізі та обробці даних).

#### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

5. Юрченко В.О., Мельнікова О.Г., Карлаш П.І., Сероглазов В.М. Екологічна оцінка ресурсного потенціалу ґрунтів придорожніх територій, що забруднені нафтопродуктами. Тези за матеріалами ІХ Міжнародної наукової конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд». (Харків, 15-16 жовтня 2019) Харків, 2019. С. 109-110. Публікація в електронному варіанті збірника матеріалів конференції. URL: <http://29ujmo6.257.cz/bitstream/123456789/10034/1/%D0%A2%D0%B5%D0%B7%D0%B8%20%D0%A5%D0%9D%D0%A3%D0%91%D0%90.pdf> (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства).

6. Сероглазов В.М., Юрченко В.А. Экологическая опасность эмиссии сероводорода из нефти при хранении в резервуарах. *Екологія. Довкілля. Енергозбереження*: Матеріали І Всеукраїнській науковопрактичній конференції з міжнародною участю «Екологія. Довкілля. Енергозбереження», присвяченій 90-

річчю Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» (Полтава, НУПП, 3-4 грудня 2020) Полтава, 2020. С. 111-114. Публікація в електронному варіанті збірника матеріалів конференції. URL: <https://nupp.edu.ua/uploads/files/0/events/conf/2020/030412/zbirnik-materialiv.pdf> (дата звернення: 01.12.2022). Особистий внесок здобувача: збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства).

7. Юрченко В.О., Сероглазов В.М., Мельнікова О.Г., Бригада О.В., Михайлова Л.С. Сірководень в водному господарстві промислових підприємств - фактор хімічного та мікробіологічного корозійного руйнування бетону водогосподарських споруд. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Харків, НУЦЗ, 20 травня 2021) Харків, 2021. С. 362-366. Публікація в електронному варіанті збірника матеріалів конференції. URL: [http://pesconf.nuczu.edu.ua/images/2021/PES\\_2021.pdf](http://pesconf.nuczu.edu.ua/images/2021/PES_2021.pdf) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: аналіз даних щодо корозійного ураження бетону споруд водного господарства на промислових об'єктах, де водні експлуатаційні середовища містять сірководень).

8. Юрченко В.О., Мельнікова О.Г., Чернишенко Г.О., Сероглазов В.М., Ткаченко С.А. Вплив сірководню в стічних водах на експлуатаційну надійність споруд водовідведення та очистки стічних вод. Тези за матеріалами X міжнародної наукової конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд». (Харків, 26-27 жовтня 2021) Харків, 2021. С. 31-32. Публікація в електронному варіанті збірника матеріалів конференції. URL: [https://kstuca.kharkov.ua/wp-content/uploads/2021/11/Tezu\\_resyrs\\_2021.pdf](https://kstuca.kharkov.ua/wp-content/uploads/2021/11/Tezu_resyrs_2021.pdf) (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: аналіз даних щодо корозійного ураження бетону споруд водного господарства на промислових об'єктах, де водні експлуатаційні середовища містять сірководень).

9. Sierohlazov V.M., Yurchenko V.O. Microbiological sulphate reduction identification in the water sector of oil production facilities. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти (р., м. Київ): матер. VII Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, НТУУ «КПІ», 25-26 листопада 2021) Київ, 2021. С. 67-71. Публікація в електронному варіанті збірника матеріалів конференції. URL: <http://purewater.net.ua/wp-content/uploads/2022/01/Materiali-CHista-voda-2021.pdf> (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: відбір проб води на окремих ділянках водного господарства підприємства з видобутку нафти, участь в їх хімічному та фізико-хімічному аналізі й обробці даних).

10. Юрченко В. О., Авдієнко І. А., Сероглазов В. М., Дем'яненко К. В. Визначення екологічної небезпеки викидів сірководню з нафтопасток водного господарства підприємства з видобутку нафти. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. наук. статей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції (Харків, УКРНДІЕП, 15-16 вересня 2022) Харків, 2022. С. 333-338. Публікація в електронному варіанті збірника матеріалів конференції. URL: <http://www.niiep.kharkov.ua/sites/default/files/konfer2022.pdf> (дата звернення: 01.12.2022). (Особистий внесок здобувача: збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства).

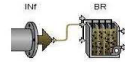
11. Авдієнко І.А., Сероглазов В.М., Нежид Т.А. Викиди сірководню з об'єктів водного господарства підприємства з видобутку нафти. Екологічно сталий розвиток урбосистем: матер. Всеукраїнської науково-практичної конференції (Харків, ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2–3 листопада 2022) Харків, 2022. С. 134-137. Публікація в електронному варіанті збірника матеріалів конференції. URL: [https://science.kname.edu.ua/images/dok/konferentsii/2022/Tezu\\_2022/Tezu\\_2-3\\_11\\_22\\_ecologia.pdf](https://science.kname.edu.ua/images/dok/konferentsii/2022/Tezu_2022/Tezu_2-3_11_22_ecologia.pdf) (дата звернення: 25.12.2022) (Особистий внесок здобувача: збір та розрахунки вихідних даних, необхідних для розрахунку розсіювання сірководню з викидів об'єктів водного господарства).

# ДОДАТОК Б

## РОЗРАХУНОК КОНЦЕНТРАЦІЇ СІРКОВОДНІС, СТВОРЮВАНІЙ В ВОДНІЙ ЧАСТИНІ НАФТОПАСТКИ, ЗА МОДЕЛЛЮ GPS-X 8.0.1 (2019-11-20)

### HYDROMANTIS ENVIRONMENTAL SOFTWARE SOLUTION, INC

sdhna Mon Jul 25 18:30:05 EEST 2022



	Low pH for max activity	6.5 [ ]	
	High pH for max activity	7.5 [ ]	
	Low pH for 50% activity	5 [ ]	
	High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
	<b>Set pH Correction Parameters for Methylobrophic Selenium-Reducing Biomass</b>		
	Low pH for max activity	6.5 [ ]	
	High pH for max activity	7.5 [ ]	
	Low pH for 50% activity	5 [ ]	
	High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
	<b>Set pH Correction Parameters for Propionate Degrading Sulfate-Reducing Biomass</b>		
	Low pH for max activity	6.5 [ ]	
	High pH for max activity	7.5 [ ]	
	Low pH for 50% activity	5 [ ]	
	High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
	<b>Set pH Correction Parameters for Hydrogen Utilizing Sulfate-Reducing Biomass</b>		
	Low pH for max activity	6.5 [ ]	
	High pH for max activity	7.5 [ ]	
	Low pH for 50% activity	5 [ ]	
	High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
	<b>Set pH Correction Parameters for Acetate Utilizing Sulfate-Reducing Biomass</b>		
	Low pH for max activity	6.5 [ ]	
	High pH for max activity	7.5 [ ]	
	Low pH for 50% activity	5 [ ]	
	High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
	<b>Set pH Correction Parameters for Methanol Utilizing Sulfate-Reducing Biomass</b>		
	Low pH for max activity	6.5 [ ]	
	High pH for max activity	7.5 [ ]	
	Low pH for 50% activity	5 [ ]	
	High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
	<b>Set pH Correction Parameters for Sulfur-Oxidizing Biomass</b>		
	Low pH for max activity	6.5 [ ]	
	High pH for max activity	7.5 [ ]	
	Low pH for 50% activity	5 [ ]	
	High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
	<b>Temperature Correlation Factor for Acetic Acid</b>		
	temperature correlation coefficient 1	3.17	
	temperature correlation coefficient 2	-1170	
	temperature correlation coefficient 3	-0.0134	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for Propionate Dissociation</b>		
	temperature correlation coefficient 1	-4.88	
	temperature correlation coefficient 2	0	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for Soluble Inorganic Carbon</b>		
	temperature correlation coefficient 1	14.0	
	temperature correlation coefficient 2	-3400	
	temperature correlation coefficient 3	-0.0208	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for HCO3-</b>		
	temperature correlation coefficient 1	8.5	
	temperature correlation coefficient 2	-2900	
	temperature correlation coefficient 3	-0.0238	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for Ammonia</b>		
	temperature correlation coefficient 1	0.632	
	temperature correlation coefficient 2	-2840	
	temperature correlation coefficient 3	-0.02103	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for H2PO4-</b>		
	temperature correlation coefficient 1	4.56	
	temperature correlation coefficient 2	-10135	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for H2PO4-</b>		
	temperature correlation coefficient 1	5.35	
	temperature correlation coefficient 2	-1980	
	temperature correlation coefficient 3	-0.0198	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for HPO4(2-)</b>		
	temperature correlation coefficient 1	-12	
	temperature correlation coefficient 2	0	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for HNO2</b>		
	temperature correlation coefficient 1	0	
	temperature correlation coefficient 2	-89	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for H2</b>		
	temperature correlation coefficient 1	-7.05	
	temperature correlation coefficient 2	0	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for H2-</b>		
	temperature correlation coefficient 1	-12.9	
	temperature correlation coefficient 2	0	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for H2SO3 Acid Dissociation</b>		
	temperature correlation coefficient 1	-1.85	
	temperature correlation coefficient 2	0	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for H2SO3(-) Acid Dissociation</b>		
	temperature correlation coefficient 1	-7.2	
	temperature correlation coefficient 2	0	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	
	<b>Temperature Correlation Factor for Water</b>		
	temperature correlation coefficient 1	-14	
	temperature correlation coefficient 2	0	
	temperature correlation coefficient 3	0	
	temperature correlation coefficient 4	0	
	temperature correlation coefficient 5	0	



**Simulation Run Settings**

<b>Time</b>		
stopping time	0 [d]	
communication interval	0.05 [d]	
date and time at t=0	2019 [y,m,d,h,mn,s]	
	1	
	0	
	0	
	0	
initial time	0 [d]	
<b>Rounding</b>		
round seconds to full minutes	Off	
round minutes to quarter hours	Off	
<b>Repeat Run</b>		
number of repeats	0	
<b>Aeration Limit Settings</b>		
apply aeration limits (airflow per diffuser)	Off	
allow aeration limit warning	On	
<b>Display of Discontinuous Pump Flows (SBR and BAF units only)</b>		
display concentrations in discontinuous pump flows at all times	Off	
<b>Initialization of Tank Volumes at Steady-State</b>		
fill tanks during steady-state if Qin > Qout	On	
<b>Consistency Check</b>		
allow process warnings	Off	
<b>Process Warnings</b>		
write process warnings into file	Off	
process warnings only once per run	On	
<b>Biochemical Model Settings</b>		
<b>pH Setting</b>		
global pH setup	set pH	
set value of pH	7 [ ]	
<b>pH Inhibition on Biological Reactions</b>		

Apply pH correction in kinetic expression	No	
Set Max allowable error in pH estimation routine	0.0001 [ ]	
Maximum allowed error in pH		
<b>Set pH Correction Parameters for Heterotrophs</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Ammonia Oxidizers (Nitrosomonas)</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Nitrite Oxidizers (Nitrobacter)</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for PAO</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Fermentative Bacteria</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Propionate Degraders</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Acetate-Utilizing Methanogens</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Hydrogen-Utilizing methanogens</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Anaerobic Bacteria</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Methylobrophic Bacteria</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Selenium-Reducing Biomass</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	
<b>Set pH Correction Parameters for Methylobrophic Methanogenic Biomass</b>		
Low pH for max activity	6.5 [ ]	
High pH for max activity	7.5 [ ]	
Low pH for 50% activity	5 [ ]	
High pH for 50% activity	9.8 [ ]	

**Charges On Strong Anions and Cations**

charge on anion	-1 [-]
charge on carbon	0 [-]
charge on calcium	2 [+]
charge on magnesium	2 [+]
charge on potassium	1 [+]
charge on nitrate	-1 [-]
charge on selenite	-2 [-]
charge on selenate	-2 [-]
charge on sulfite	-2 [-]
charge on sulfate	-2 [-]
charge on additional compound aza	0 [-]
charge on additional compound azb	0 [-]

**Properties of Ionizable Status**

charge on dissociated species for ammonia (1 if +ve, -1 if -ve)	1 [-]
charge on dissociated species for acetic acid (1 if +ve, -1 if -ve)	-1 [-]
charge on dissociated species for propionic acid (1 if +ve, -1 if -ve)	-1 [-]
charge on dissociated species for Soluble Inorganic Carbon (1 if +ve, -1 if -ve)	-1 [-]
charge on dissociated species for phosphoric acid (1 if +ve, -1 if -ve)	-1 [-]
charge on dissociated species for nitric acid (1 if +ve, -1 if -ve)	-1 [-]
charge on dissociated species for selenous acid (1 if +ve, -1 if -ve)	-1 [-]
charge on dissociated species for sulfuric acid (1 if +ve, -1 if -ve)	-1 [-]
charge on dissociated species for H2S acid (1 if +ve, -1 if -ve)	-1 [-]
reference species in salinity calculation for ammonia (0-nd,1-1d,2-	1 [-]
reference species in salinity calculation for acetic acid (0-nd,1-1d,2-	0 [-]
reference species in salinity calculation for propionic acid (0-nd,1-1-	0 [-]
reference species in salinity calculation for Soluble Inorganic Carb	1 [-]
reference species in salinity calculation for phosphoric acid (0-nd,1-	0 [-]
reference species in salinity calculation for nitric acid (0-nd,1-1d,2-	0 [-]
reference species in salinity calculation for selenous acid (0-nd,1-1-	0 [-]
reference species in salinity calculation for sulfuric acid (0-nd,1-1d,2-	0 [-]

**Molar Weights**

molar weight of nitrogen	14 [gN/mole]
molar weight of CH3COOH	60.1 [g/mole]
molar weight of acetate (COD units)	64 [gCOD/mole]
molar weight of propionate	74.1 [g/mole]
molar weight of propionate (COD units)	112 [gCOD/mole]
molar weight of dissolved CO2	44 [g/mole]
molar weight of dissolved CO2 (C units)	12 [gC/mole]
molar weight of phosphorus	31 [gP/mole]
molar weight of nitrate	62 [g/mole]
molar weight of nitrate (N units)	14 [gN/mole]
molar weight of nitrite	46 [g/mole]
molar weight of nitrite (N units)	14 [gN/mole]
molar weight of selenate (Se units)	78 [gSe/mole]
molar weight of selenite (Se units)	79 [gSe/mole]
molar weight of sulfite (S units)	32.1 [gS/mole]
molar weight of sulfate (S units)	32.1 [gS/mole]
molar weight of sulfide (S units)	32.1 [gS/mole]
molar weight of calcium	40.1 [gCa/mole]
molar weight of magnesium	24.3 [gMg/mole]
molar weight of potassium	39.1 [gK/mole]
molar weight of H2	2.02 [g/mole]
molar weight of H2 (COD units)	18 [gCOD/mole]
molar weight of CH4	16 [g/mole]
molar weight of CH4 (COD units)	64 [gCOD/mole]
molar weight of H2 gas	2.02 [g/mole]
molar weight of N2 gas (N units)	14 [gN/mole]

molar weight of O2 gas	32 [g/mole]
molar weight of oxygen (O units)	16 [gO/mole]
molar weight of anions (eq units)	1 [gEq/mole]
molar weight of cations (eq units)	1 [gEq/mole]
molar weight of soluble component "a"	50 [g/mole]
molar weight of soluble component "b"	50 [g/mole]
molar weight of water	18 [g/mole]
molar weight of hydrogen	1.01 [g/mole]
molar weight of sodium	23 [g/mole]
molar weight of a2	70.9 [g/mole]
molar weight of methoxide	35.5 [g/mole]
molar weight of iron	55.8 [g/mole]
molar weight of aluminum	27 [g/mole]
molar weight of NH4	18 [g/mole]
molar weight of NH3	17 [g/mole]
molar weight of carbon	12 [g/mole]
molar weight of sulfur	32 [g/mole]
molar weight of CaCO3	100 [g/mole]
molar weight of PO4	95 [g/mole]
molar weight of methanol	32 [g/mole]
molar weight of Ca(OH)2	74.1 [g/mole]
molar weight of Mg(OH)2	58.3 [g/mole]
molar weight of NaHCO3	84 [g/mole]
molar weight of CaCO3	100 [g/mole]
molar weight of Na2CO3	106 [g/mole]
molar weight of NH4Cl	53.5 [g/mole]
molar weight of H3PO4	98 [g/mole]
molar weight of (NH4)3PO4	148 [g/mole]
molar weight of Urea	60.1 [g/mole]
molar weight of Al(OH)3	78 [g/mole]
molar weight of Fe(OH)3	107 [g/mole]
molar weight of AlPO4	122 [g/mole]
molar weight of FePO4	161 [g/mole]
equivalent weight of NaOH	74.5 [g/eq]
equivalent weight of HCl	36.5 [g/eq]
equivalent weight of H2SO4	49 [g/eq]
equivalent weight of HNO3	63 [g/eq]
equivalent weight of NaOH	40 [g/eq]
equivalent weight of Ca(OH)2	37 [g/eq]
equivalent weight of Mg(OH)2	29.2 [g/eq]
equivalent weight of NaHCO3	84 [g/eq]
equivalent weight of CaCO3	100 [g/eq]
equivalent weight of Na2CO3	53 [g/eq]
equivalent weight of NH4Cl	53.5 [g/eq]
equivalent weight of H3PO4	32.7 [g/eq]
equivalent weight of (NH4)3PO4	49.7 [g/eq]
equivalent weight of NaCl	58.5 [g/eq]
equivalent weight of chloride	35.5 [g/eq]
equivalent weight of KOH	56.1 [g/eq]
equivalent weight of sodium	23 [g/eq]
equivalent weight of potassium	39.1 [g/eq]
molar weight of nitrogen	14 [g/mole]
molar weight of phosphorus	31 [g/mole]
molar weight of calcium	40.1 [g/mole]
molar weight of magnesium	24.3 [g/mole]
molar weight of potassium	39.1 [g/mole]
molar weight of oxygen	16 [g/mole]

**Temperature-Correction for Diffusion Constants**

apply temperature correction to diffusion constants	On
---	----

**Model Reactions**

methyloph mediated reactions	On
ANAAMOX mediated reactions	On
FAO mediated reactions	On
methylophic methanogenic biomass mediated reactions	On
selenum-reducing biomass mediated reactions	On
methylophic selenium-reducing biomass mediated reactions	On
propionate degrading sulfite-reducing biomass mediated reactions	On
hydrogenotrophic sulfite-reducing biomass mediated reactions	On
acrotrophic sulfite-reducing biomass mediated reactions	On
methylophic sulfite-reducing biomass mediated reactions	On
sulfur-oxidizing biomass mediated reactions	On
anaerobic fermenter mediated reactions	On
propionate utilizing acetogen mediated reactions	On
hydrogen utilizing methanogen mediated reactions	On
acetate utilizing methanogen mediated reactions	On
CaCO3 precipitation reaction	On
struvite precipitation reaction	On
MgHPO4 precipitation reaction	On
Ca3(PO4)2 precipitation reaction	On
MgCO3 precipitation reaction	On
AlPO4 precipitation reaction	On
FePO4 precipitation reaction	On
FeS2 precipitation reaction	On
metal sulfide precipitation reaction	On

**COD to VSS ratio**

XCOD/VSS ratio of particulate substrate 1	1.8 [gCOD/gVSS]
XCOD/VSS ratio of particulate substrate 2	1.8 [gCOD/gVSS]
XCOD/VSS ratio of particulate substrate 3	1.8 [gCOD/gVSS]
XCOD/VSS ratio of inert particulate	1.8 [gCOD/gVSS]

**Carbon Fraction in mixed substrate**

C content of soluble inert material	0.32 [gC/gCOD]
C content of inert particulate material	0.32 [gC/gCOD]
C content of slowly biodegradable substrate 1	0.32 [gC/gCOD]
C content of slowly biodegradable substrate 2	0.32 [gC/gCOD]
C content of slowly biodegradable substrate 3	0.32 [gC/gCOD]
C content of soluble substrate	0.32 [gC/gCOD]
C content of colloidal material	0.32 [gC/gCOD]

**Fractions Used in Composite Variable Calculations**

heterotrophic yield (Y <sub>h</sub> )	0.686 [gCOD/gCOD]
ultimate unbiodegradable fraction	0.206 [-]
ratio of soluble BOD to soluble COD	0.717 [-]
ratio of part. substrate BOD to part. substrate COD	0.58 [-]
ratio of biomass BOD to biomass COD	0.696 [-]
XCOD/VSS ratio of PHA	1.87 [gCOD/gVSS]
ratio of sulfur to metal-sulfur precipitate	0.566 [-]

**Carbon Fractions in Status Other Than Biomass**

C content of acetate	0.376 [gC/gCOD]
C content of propionate	0.321 [gC/gCOD]
C content of methanol	0.26 [gC/gCOD]
C content of soluble methane	0.188 [gC/gCOD]
C content of PHA accumulated in PAO	0.338 [gC/gCOD]
C content of carbon dioxide	0.273 [gC/gCO2]
C content of calcium carbonate	0.12 [gC/gCaCO3]
C content of magnesium carbonate	0.142 [gC/gMgCO3]

**Nitrogen Fractions in Status Other Than Biomass**

N content of struvite	0.0571 [gN/gMgNH4PO4.6H2O]
-----------------------	----------------------------

**Phosphorus Fractions in Status Other Than Biomass**

P content of aluminum phosphate	0.254 [gP/gAlPO4]
---------------------------------	-------------------

P content of iron phosphate	0.206 [gP/gFePO4]
P content of octolium phosphate	0.2 [gP/gCaPO4]
P content of magnesium hydrogen phosphate	0.178 [gP/gMgHPO4.3H2O]
P content of struvite	0.129 [gP/gMgNH4PO4.6H2O]

**Method for Defining Biomass Stoichiometry**

biomass stoichiometry determined by entering stoichiometric fractions

**Carbon Fractions in Biomass**

C content of heterotrophic biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of phosphate-accumulating biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of ammonia-oxidizing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of nitrile-oxidizing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of acetogenic biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of acetoclastic methanogenic biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of hydrogenotrophic methanogenic biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of anaerobic biomass	0.341 [gC/gCOD]
C content of fermentative biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of aerobic biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of methylophic methanogenic biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of selenum-reducing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of methylophic selenum-reducing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of propionate degrading sulfite-reducing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of hydrogen utilizing sulfite-reducing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of acetate utilizing sulfite-reducing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of methanol utilizing sulfite-reducing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of sulfur-oxidizing biomass	0.386 [gC/gCOD]
C content of unbiodegradable residue	0.386 [gC/gCOD]

**Hydrogen Fractions in Biomass**

H content of heterotrophic biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of phosphate-accumulating biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of ammonia-oxidizing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of nitrile-oxidizing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of acetogenic biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of acetoclastic methanogenic biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of hydrogenotrophic methanogenic biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of anaerobic biomass	0.0566 [gH/gCOD]
H content of fermentative biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of methylophic biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of methylophic methanogenic biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of selenum-reducing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of methylophic selenum-reducing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of propionate degrading sulfite-reducing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of hydrogen utilizing sulfite-reducing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of acetate utilizing sulfite-reducing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of methanol utilizing sulfite-reducing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of sulfur-oxidizing biomass	0.0427 [gH/gCOD]
H content of unbiodegradable residue	0.0427 [gH/gCOD]

**Nitrogen Fractions in Biomass**

N content of heterotrophic biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of phosphate-accumulating biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of ammonia-oxidizing biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of nitrile-oxidizing biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of acetogenic biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of acetoclastic methanogenic biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of hydrogenotrophic methanogenic biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of anaerobic biomass	0.0587 [gN/gCOD]
N content of fermentative biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of methylophic biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of methylophic methanogenic biomass	0.0683 [gN/gCOD]
N content of selenum-reducing biomass	0.0683 [gN/gCOD]







ortho-phosphate	100000 [mgPAL]
phosphorus in slowly biodegradable substrate	100000 [mgPAL]
poly-phosphate in PAO	100000 [mgPAL]
<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Active Bacteria Biomass</b>	
heterotrophic biomass	1000000 [mgCOD/L]
fermenting biomass	1000000 [mgCOD/L]
ammonia oxidizer biomass	1000000 [mgCOD/L]
nitrite oxidizer biomass	1000000 [mgCOD/L]
phosphate accumulating biomass	1000000 [mgCOD/L]
scavenger biomass	1000000 [mgCOD/L]
acetotrophic methanogenic biomass	1000000 [mgCOD/L]
hydrogenotrophic methanogenic biomass	1000000 [mgCOD/L]
methylophilic biomass	1000000 [mgCOD/L]
anaerobic biomass	1000000 [mgCOD/L]
<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Soluble Inorganic Compounds</b>	
total soluble inorganic carbon	100000 [gC/m3]
total calcium	100000 [gCa/m3]
total magnesium	100000 [gMg/m3]
total potassium	100000 [gK/m3]
other cation	100000 [g/m3]
other anion	100000 [g/m3]
<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Particulate Inorganic Compounds</b>	
inorganic inert particulate	1000000 [gS/m3]
aluminum hydroxide	1000000 [gAl(OH)3/m3]
aluminum phosphate	1000000 [gAlPO4/m3]
iron hydroxide	1000000 [gFe(OH)3/m3]
iron phosphate	1000000 [gFePO4/m3]
calcium carbonate	1000000 [mgCaCO3/L]
calcium phosphate	1000000 [gCa3(PO4)2/m3]
magnesium carbonate	1000000 [gMgCO3/m3]
magnesium hydrogen phosphate (newberyite)	1000000 [gMgHPO4.3H2O/m3]
magnesium ammonium phosphate (struvite)	1000000 [gMgNH4PO4.8H2O/m3]
<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Additional Soluble States</b>	
soluble component "a"	100000 [notset]
soluble component "b"	100000 [notset]
<b>Maximum Initial Concentration Bound For Additional Particulate States</b>	
particulate component "a"	1000000 [notset]
particulate component "b"	1000000 [notset]

**Dynamic Solver Settings**

<b>Boundings</b>	
number of iterations in IMPL operator	30
error bound in IMPL operator	0.000001
bottom bound on flows	1E-10 [m3/d]
top bound on flows	1E+10 [m3/d]
bottom bound on initial concentrations	0.000001 [mg/L]
top bound on initial concentrations	1E+10 [mg/L]
bottom bound on concentrations	0 [mg/L]
top bound on concentrations	1E+10 [mg/L]
bottom bound on derivatives	-1E+33 [mg(L-d)]
top bound on derivatives	1E+33 [mg(L-d)]
bottom bound on volumes	1E-10 [m3]
ignore diffusion rate below this volume	0.0001 [m3]
ignore diffusion rate below this layer thickness	0.0001 [m]
top bound on volumes	1E+10 [m3]
bottom bound on parameters	1E-10
top bound on parameters	1E+10
top bound on integers	999999

<b>Speed</b>	
initial iteration on loops	100
top bound on exponential (xmin)	1000 [mg/L]
smooth pump discharge at discontinuities	Off
smoothing period	0.00001 [d]
smooth factor (logistic parameter)	15
smooth at flow changes larger than	50 [%]
<b>Integration Settings</b>	
numerical solver	Runge-Kutta-Fehlberg(2)
initial number of integration steps	50
minimum integration step size	0 [d]
maximum integration step size	0.1 [d]
<b>General Numerical Constants</b>	
controller tuning array size	3000
controller sampling time	0.0035 [d]
controller damping in steady-state	100 [-]
<b>Simulation Tool Settings</b>	
<b>Monte Carlo Analysis</b>	
number of runs	1000
<b>Optimizer</b>	
number of optimized parameters	1
number of data points (at least 2)	2048
parameter tolerance	0.000001
objective function tolerance	-1E+10
scaled termination value for objective function	0.1
maximum number of optimizer iterations	200
detailed statistical report	Off
solution report to file	Off
<b>Optimizer Settings</b>	
scaled step size in initial guess	0.2
reflection constant	0.95
contraction constant	0.45
expansion constant	1.9
shrink constant	0.5
<b>Maximum Likelihood</b>	
error distribution	Normal
estimate standard deviations of errors	On
standard deviations of errors	Off
use specified standard deviations as reference	Off
level of significance	0.05 [-]
heteroscedasticity model	Off
heteroscedasticity parameters	Off
<b>Derivative Information</b>	
report objective function gradient and Hessian	Off
report model sensitivity coefficients	Off
finite-difference relative perturbation size	1E-07
<b>Confidence Limits</b>	
printing of confidence limits	Off
confidence level for confidence limits	0.95 [-]
treat the different target variables as one target	Off
<b>Significance of the Regression</b>	
level of significance for significance of regression test	0.05 [-]
<b>Lack of Fit</b>	
lack of fit test	Off
level of significance for lack of fit test	0.05 [-]
replication sum of squares	CVODE
relative tolerance used to detect repeat measurements	0.0001 [-]

<b>User Supplied Replication Sum of Squares</b>	
number of target variables	1
replication sum of squares	1
degree of freedom for replication sum of squares	5
<b>Portmanbau</b>	
Portmanbau test on weighted residuals	Off
level of significance for portmanbau test	0.05 [-]
maximum number of lags used in portmanbau test	20
<b>Dynamic Parameter Estimation (DPE)</b>	
DPE timewindow	1E+10 [d]
<b>Metlab Link</b>	
Metlab link control	On
<b>Diagnostics</b>	
show messages in log window	Off
print Metlab output in log window	Off
<b>On-Line Operation</b>	
on-line run	Off
<b>On-Line Operation</b>	
wait for all data to synchronize	Off
waiting period	2 [h]
sampling rate from data base	60 [s]
<b>On-Line DDE Bypass</b>	
output format	Xtable
wait for DDE transactions	10
<b>Input Files</b>	
input file extension (in offline mode)	det
replace failed data with form value	Off
plant #1 name (for data file)	blank
<b>Data Files</b>	
plant #2 name (for data file)	blank
plant #3 name (for data file)	blank
plant #4 name (for data file)	blank
plant #5 name (for data file)	blank
plant #6 name (for data file)	blank
plant #7 name (for data file)	blank
plant #8 name (for data file)	blank
plant #9 name (for data file)	blank
plant #10 name (for data file)	blank
<b>Output Files</b>	
use global alarm file	Off
alarm file name	blank
<b>Real Time Synchronized Mode</b>	
real time synchronized mode	Off
real time acceleration factor	1
<b>Data Transfer</b>	
send data to simulator module	Off
max number of control and output variables	100
max number of datapoints	100
<b>Communication</b>	
output into Metlab format	Off
send warnings to log window	On
send optimizer status to log window	On
send DPE status to log window	On
<b>Operating Cost Settings</b>	
<b>Energy Cost</b>	
energy pricing	Constant Price
<b>Constant Price</b>	

<b>Time-Based Pricing</b>	
energy price	0.1 [\$/kWh]
number of price levels	2
energy price	0.08 [\$/kWh]
price level starting hour (24-hour clock)	0.11
	8
	18
<b>Season and Energy Pricing</b>	
start day for summer	1
start of summer month	Jul
start day for winter	1
start of winter month	Dec
off-peak price(d - 0)	0.08 [\$/kWh]
mid-peak price(d - 1)	0.09 [\$/kWh]
on-peak price(d - 2)	0.11 [\$/kWh]
<b>Summer Weekday Pricing</b>	
number of price levels during summer weekday	4
price level start time (24 hr format)	0 [-]
	8
	12
	18
price id (0-off-peak, 1-mid-peak, 2-on-peak)	0 [-]
	1
	2
	1
<b>Summer Weekend Pricing</b>	
number of price levels during summer weekend	1
price level start time (24 hr format)	0 [-]
price id (0-off-peak, 1-mid-peak, 2-on-peak)	0 [-]
<b>Winter Weekday Pricing</b>	
number of price levels during winter weekday	4
price level start time (24 hr format)	0 [-]
	8
	12
	18
price id (0-off-peak, 1-mid-peak, 2-on-peak)	0 [-]
	1
	2
	1
<b>Winter Weekend Pricing</b>	
number of price levels during winter weekend	1
price level start time (24 hr format)	0 [-]
price id (0-off-peak, 1-mid-peak, 2-on-peak)	0 [-]
<b>Energy Recovery Variables</b>	
calorific value of fuel for methane	37800000 [J/m3]
CH4 to CO2 equivalent ratio IPCC AR4	28 [-]
CO2 intensity per kWh	589 [gCO2e/kWh]
	563
	243
	688
	309
	688
	553
	810
	735
	788
	804
	376
	390



COD to VSS in biomass	1.48 [gCOD/gVSS]		
equivalent chloride anion	0.000387 [eq/gCOD]		
equivalent sodium cation	0.000302 [eq/gCOD]		
VSS to SS	0.87 [gVSS/gSS]		
<b>Component fraction in acetate utilizing methanogens</b>			
C content per unit COD	0.368 [gC/gCOD]		
H content per unit COD	0.0427 [gH/gCOD]		
O content per unit COD	0.197 [gO/gCOD]		
N content per unit COD	0.0368 [gN/gCOD]		
P content per unit COD	0.019 [gP/gCOD]		
K content per unit COD	0.00477 [gK/gCOD]		
Mg content per unit COD	0.00296 [gMg/gCOD]		
Ca content per unit COD	0.0024 [gCa/gCOD]		
oxidation state of carbon in biomass	-0.102 [eq/gCOD]		
VSS to COD biomass	0.674 [gVSS/gCOD]		
COD to VSS in biomass	1.48 [gCOD/gVSS]		
equivalent chloride anion	0.000387 [eq/gCOD]		
equivalent sodium cation	0.000302 [eq/gCOD]		
VSS to SS	0.87 [gVSS/gSS]		
<b>Stimulation Run Settings</b>			
<b>Time</b>			
stopping time	0 [d]		
commission interval	0.05 [d]		
date and time at t=0	2020 [yr,m,d,h,min,e]		
	1		
	0		
	0		
	0		
initial time	0 [d]		
<b>Rounding</b>			
round seconds to full minutes	0		
round minutes to quarter hours	0		
<b>Repeat Runs</b>			
number of runs	0		
<b>Aeration Limit Settings</b>			
apply aeration limits (airflow per diffuser)	0		
show aeration limit warning	1		
<b>Display of Discontinuous Pump Flows (BBR and BAF units only)</b>			
display concentrations in discontinuous pump flows at all times	0		
<b>Initialization of Tank Volumes at Steady-State</b>			
fill tanks during steady-state if Qin > Qout	1		
<b>Consistency Check</b>			
show process warnings	0		
<b>Process Warnings</b>			
write process warnings into file	0		
process warnings only once per run	1		
<b>Biochemical Model Settings</b>			
<b>pH Settings</b>			
global pH setup	2		
set value of pH	7 [°]		
<b>pH Inhibition on Biological Reactions</b>			
Apply pH correction in kinetic expression	0		
Set Max allowable error in pH estimation routine	0.0001 [°]		
Maximum allowed error in pH			
<b>Set pH Correction Parameters for Heterotrophs</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	7.5 [°]		
High pH for max activity	8.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Ammonia Oxidizers (Nitrosomonas)</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Nitrite Oxidizers (Nitrobacter)</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for PAO</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Fermentative Bacteria</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Propionate Degraders</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Acetate-Utilizing Methanogens</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Hydrogen-Utilizing methanogens</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Anammox Bacteria</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Methylophilic Bacteria</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Selenium-Reducing Biomass</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Methylophilic Methanogenic biomass</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
<b>Set pH Correction Parameters for Methylophilic Selenium-Reducing Biomass</b>			
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		
High pH for 50% activity	8.5 [°]		
Low pH for max activity	8.5 [°]		
High pH for max activity	7.5 [°]		
Low pH for 50% activity	9 [°]		





number of oxygen atom	0.0192 [-]	temperature correction factor in EC calculation	1.02 [-]
number of nitrogen atom	0.00426 [-]	molar conductivity of other H+	35 [siemens.L/(mole.m)]
number of phosphorus atom	0.000813 [-]	molar conductivity of OH-	19.9 [siemens.L/(mole.m)]
number of potassium atom	0.000122 [-]	molar conductivity of acetate	4.08 [siemens.L/(mole.m)]
number of magnesium atom	0.000122 [-]	molar conductivity of propionate	4.08 [siemens.L/(mole.m)]
number of calcium atom	5.89E-05 [-]	molar conductivity of other anion	7.83 [siemens.L/(mole.m)]
<b>Unbiodegradable Residual Biomass</b>		molar conductivity of Ca <sup>2+</sup>	11.8 [siemens.L/(mole.m)]
number of carbon atom	0.0305 [-]	molar conductivity of other cation	5.01 [siemens.L/(mole.m)]
number of hydrogen atom	0.0424 [-]	molar conductivity of Cl <sup>-</sup>	7.83 [siemens.L/(mole.m)]
number of oxygen atom	0.0123 [-]	molar conductivity of OCl <sup>-</sup>	3.2 [siemens.L/(mole.m)]
number of nitrogen atom	0.00488 [-]	molar conductivity of Mg <sup>2+</sup>	10.8 [siemens.L/(mole.m)]
number of phosphorus atom	0.000813 [-]	molar conductivity of NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.35 [siemens.L/(mole.m)]
number of potassium atom	0.000122 [-]	molar conductivity of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.14 [siemens.L/(mole.m)]
number of magnesium atom	0.000122 [-]	molar conductivity of NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7.14 [siemens.L/(mole.m)]
number of calcium atom	5.89E-05 [-]	molar conductivity of H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.2 [siemens.L/(mole.m)]
<b>COD Manganese Permanganate Stoichiometry</b>		molar conductivity of HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.72 [siemens.L/(mole.m)]
soluble cod permanganate to soluble cod dichromate	0.9 [-]	molar conductivity of PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	8.8 [siemens.L/(mole.m)]
particulate cod permanganate to particulate cod dichromate	0.8 [-]	molar conductivity of K <sup>+</sup>	4.45 [siemens.L/(mole.m)]
soluble cod permanganate to soluble cod dichromate	0.6 [-]	molar conductivity of HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.35 [siemens.L/(mole.m)]
<b>Physical Environment Settings</b>		molar conductivity of CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8.9 [siemens.L/(mole.m)]
<b>Oxygen Solubility (layout-wide settings)</b>		molar conductivity of soluble component "a"	0 [siemens.L/(mole.m)]
liquid temperature	20 [C]	molar conductivity of soluble component "b"	0 [siemens.L/(mole.m)]
blower inlet air temperature	20 [C]	molar conductivity of HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.98 [siemens.L/(mole.m)]
elevation above sea level	0 [m]	molar conductivity of SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	16 [siemens.L/(mole.m)]
barometric pressure at sea level	1 [atm]	molar conductivity of sulfite	16 [siemens.L/(mole.m)]
standard air conditions	1	molar conductivity of HS-	5 [siemens.L/(mole.m)]
<b>Properties of User-Defined Air</b>		molar conductivity of S <sup>2-</sup>	10 [siemens.L/(mole.m)]
mole fraction of oxygen in user-defined air	1 [-]	molar conductivity of selenate	16 [siemens.L/(mole.m)]
density of user-defined air	1430 [mg/L]	molar conductivity of selenite	16 [siemens.L/(mole.m)]
molecular weight of user-defined air	32 [g/mole]		
apparent in blower power equation	0.284 [-]	<b>Conversion Factors Used in TDS Calculations</b>	
<b>Composition of Dry Air</b>		conversion factor for NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.43 [gNO <sub>3</sub> /gN]
mole fraction of Methane in air	0.000002 [-]	conversion factor for other anion	35.8 [gCl/ga]
mole fraction of CO <sub>2</sub> in air	0.000383 [-]	conversion factor for other cation	23 [gNa/gca]
mole fraction of H <sub>2</sub> in air	5E-07 [-]	conversion factor for Ca <sup>2+</sup>	1 [gCa/gCa]
mole fraction of N <sub>2</sub> in air	0.781 [-]	conversion factor for Mg <sup>2+</sup>	1 [gMg/gMg]
mole fraction of O <sub>2</sub> in air	0.209 [-]	conversion factor for K <sup>+</sup>	1 [gK/gK]
mole fraction of NH <sub>3</sub> in air	3E-08 [-]	conversion factor for NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.29 [gNH <sub>4</sub> /gN]
mole fraction of H <sub>2</sub> S in air	2E-10 [-]	conversion factor for HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.08 [gHCO <sub>3</sub> /gC]
<b>Physical Constants</b>		conversion factor for H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.13 [gH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /gP]
molecular weight of air ( @ U.S. Standard Conditions)	29 [g/mol]	conversion factor for NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.29 [gNO <sub>2</sub> /gN]
gas constant	8310 [J/(kmol.K)]	conversion factor for soluble component "a"	1 [g/g]
Antoine coefficient A1	8.11 [-]	conversion factor for soluble component "b"	1 [g/g]
Antoine coefficient A2	1700 [-]	conversion factor for soluble substrate	1 [g/g]
Antoine coefficient A3	235 [-]	conversion factor for acetate	0.298 [g/g]
<b>Ratio of gas KLa</b>		conversion factor for propionate	0.725 [g/g]
ratio of KLa of O <sub>2</sub> gas to KLa of O <sub>2</sub> gas	1 [-]	conversion factor for methanol	0.67 [g/g]
ratio of KLa of H <sub>2</sub> gas to KLa of O <sub>2</sub> gas	0.87 [-]	conversion factor for colloidal COD	0.6 [g/g]
ratio of KLa of CO <sub>2</sub> gas to KLa of O <sub>2</sub> gas	0.88 [-]	conversion factor for soluble inert COD	0.8 [g/g]
ratio of KLa of H <sub>2</sub> gas to KLa of O <sub>2</sub> gas	1.83 [-]	conversion factor for N <sub>2</sub>	0 [g/g]
ratio of KLa of CH <sub>4</sub> gas to KLa of O <sub>2</sub> gas	0.89 [-]	conversion factor for soluble organic nitrogen	1 [g/g]
ratio of KLa of H <sub>2</sub> S gas to KLa of O <sub>2</sub> gas	0.6 [-]	conversion factor for oxygen	0 [g/g]
<b>Ammonia Stripping</b>		conversion factor for methane	0 [g/g]
ammonia stripping	0	conversion factor for hydrogen	0 [g/g]
ratio of KLa of NH <sub>3</sub> gas to KLa of O <sub>2</sub> gas	0.05 [-]	<b>Steady-State Solver Settings</b>	
<b>ratio of mass of gas to state variable unit</b>		number of retries on iteration	3
ratio for O <sub>2</sub>	1 [gO <sub>2</sub> /gO <sub>2</sub> ]	error limit on individual variables	1E-10
ratio for N <sub>2</sub>	1 [gN <sub>2</sub> /gN <sub>2</sub> ]	iteration termination criteria	10
ratio for CO <sub>2</sub>	3.67 [gCO <sub>2</sub> /gC]	maximum number of iterations	10000
ratio for H <sub>2</sub>	0.125 [gH <sub>2</sub> /gCOD]		
ratio for CH <sub>4</sub>	0.25 [gCH <sub>4</sub> /gCOD]	maximum number of unsuccessful iterations	20000
ratio for NH <sub>3</sub>	1.21 [gNH <sub>3</sub> /gN]	minimum number of iterations	500
ratio for H <sub>2</sub> S	1.06 [gH <sub>2</sub> S/gS]	<b>Iteration Search Setup</b>	
<b>ratio of mass of gas to state variable unit</b>		force iteration even if model converged	1
number of atoms per molecule of state variable N <sub>2</sub>	2 [-]	contract constant	0.882
number of atoms per molecule of state variable O <sub>2</sub>	2 [-]	expand constant	1
number of atoms per molecule of state variable CH <sub>4</sub>	1 [-]	maximum step size in one iteration	0.5
number of atoms per molecule of state variable H <sub>2</sub>	1 [-]	damping factor on final approach	1
number of atoms per molecule of state variable inorganic carbon	1 [-]	initial perturbation	0.8
number of atoms per molecule of state variable NH <sub>4</sub>	1 [-]	convergence output interval	200
number of atoms per molecule of state variable H <sub>2</sub> S	1 [-]	steady-state loop counter initial value	0
<b>SOTE Regression Coefficients</b>		<b>Trim Parameters</b>	
SOTE regression constant A1 (ceramic disc)	12.1 [-]	print value of deum	1E+10 [g]
SOTE regression constant A2 (ceramic disc)	-3.24 [-]	display improved iterations only	
SOTE regression constant A3 (ceramic disc)	0.0816 [-]	iteration output interval in trim	50000
SOTE regression constant A4 (ceramic disc)	1.22 [-]	<b>Advanced Steady-State Parameters</b>	
SOTE regression constant A5 (ceramic disc)	0.158 [-]	use advanced solver	1
SOTE regression constant A1 (ceramic dome)	19.8 [-]	minimum deum for reporting unstable iteration	1E+20
SOTE regression constant A2 (ceramic dome)	-19.6 [-]	<b>Maximum Step Variation Parameters</b>	
SOTE regression constant A3 (ceramic dome)	3.07 [-]	type of variation	1
SOTE regression constant A4 (ceramic dome)	1.11 [-]	ratio of contraction or expansion to maximum step size	1
SOTE regression constant A5 (ceramic dome)	0.172 [-]	seed for random number generator	10
SOTE regression constant A1 (membrane disc)	8.48 [-]	percent minimum convergence before starting variable	80
SOTE regression constant A2 (membrane disc)	-6.38 [-]	fraction of maximum number of failed iterations before starting variable	0.5
SOTE regression constant A3 (membrane disc)	1.08 [-]	<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Soluble Gases</b>	
SOTE regression constant A4 (membrane disc)	1.73 [-]	dissolved oxygen	10000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A5 (membrane disc)	-0.0233 [-]	dissolved hydrogen gas	10000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A1 (membrane tube)	7.67 [-]	dissolved dinitrogen gas	10000 [mgN/L]
SOTE regression constant A2 (membrane tube)	-2.72 [-]	dissolved methane	10000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A3 (membrane tube)	0.16 [-]	<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Soluble Organic Compounds</b>	
SOTE regression constant A4 (membrane tube)	1.5 [-]	soluble inert material	100000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A5 (membrane tube)	0.168 [-]	colloidal substrate	100000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A1 (coarse bubble)	3.79 [-]	readily biodegradable soluble substrate	100000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A2 (coarse bubble)	-0.0927 [-]	acetate	100000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A3 (coarse bubble)	0.00108 [-]	propionate	100000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A4 (coarse bubble)	0.298 [-]	methanol	100000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A5 (coarse bubble)	0.0238 [-]	<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Particulate Organic Compounds</b>	
SOTE regression constant A1 (jet)	1.43 [-]	soluble inert material	1000000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A2 (jet)	-0.288 [-]	particulate inert material	1000000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A3 (jet)	0.00424 [-]	unbiodegradable cell products	1000000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A4 (jet)	1.35 [-]	slowly biodegradable substrate	1000000 [mgCOD/L]
SOTE regression constant A5 (jet)	0.0622 [-]	poly-hydroxy alkanoates in PAO	1000000 [mgCOD/L]
<b>Deep Tank SOTE Regression Coefficients</b>		<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Nitrogen Compounds</b>	
Deep Tank SOTE regression constant A5 (ceramic disc)	-0.00419 [-]	ammonia nitrogen	100000 [mgN/L]
Deep Tank SOTE regression constant A6 (ceramic dome)	-0.00389 [-]	soluble organic nitrogen	100000 [mgN/L]
Deep Tank SOTE regression constant A6 (membrane disc)	-0.00609 [-]	nitrite	100000 [mgN/L]
Deep Tank SOTE regression constant A6 (membrane tube)	-0.00726 [-]	nitrate	100000 [mgN/L]
		nitrogen in slowly biodegradable substrate	100000 [mgN/L]
<b>SVI Correlation Coefficients</b>		<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Phosphorus Compounds</b>	
SVI correlation coeff. 1	710	ortho-phosphate	100000 [mgP/L]
SVI correlation coeff. 2	-4.67	phosphorus in slowly biodegradable substrate	100000 [mgP/L]
SVI correlation coeff. 3	0.016	poly-phosphate in PAO	100000 [mgP/L]
SVI correlation coeff. 4	0.000266	<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Active Bacterial Biomass</b>	
SVI correlation coeff. 5	-2.9E-06	heterotrophic biomass	1000000 [mgCOD/L]
SVI correlation coeff. 6	2.5E-08	fermenting biomass	1000000 [mgCOD/L]
SVI correlation coeff. 7	-0.00018	ammonia oxidizer biomass	1000000 [mgCOD/L]
SVI correlation coeff. 8	0.0048	nitrite oxidizer biomass	1000000 [mgCOD/L]
SVI correlation coeff. 9	0.000847	phosphate accumulating biomass	1000000 [mgCOD/L]
		acetogenic biomass	1000000 [mgCOD/L]
		acetoclastic methanogenic biomass	1000000 [mgCOD/L]

hydrogenotrophic methanogenic biomass	1000000	[mgCOD/L]
methyloblastic biomass	1000000	[mgCOD/L]
anaerobic biomass	1000000	[mgCOD/L]
<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Soluble Inorganic Compounds</b>		
total soluble inorganic carbon	100000	[gC/m3]
total calcium	100000	[gCa/m3]
total magnesium	100000	[gMg/m3]
total potassium	100000	[gK/m3]
other cation	100000	[eq/m3]
other anion	100000	[eq/m3]
<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Particulate Inorganic Compounds</b>		
inorganic inert particulate	1000000	[gSS/m3]
aluminum hydroxide	1000000	[gAl(OH)3/m3]
aluminum phosphate	1000000	[gAlPO4/m3]
iron hydroxide	1000000	[gFe(OH)3/m3]
iron phosphate	1000000	[gFePO4/m3]
calcium carbonate	1000000	[mgCaCO3/L]
calcium phosphate	1000000	[gCa3(PO4)2/m3]
magnesium carbonate	1000000	[gMgCO3/m3]
magnesium hydrogen phosphate (newberyite)	1000000	[gMgH2PO4.3H2O/m3]
magnesium ammonium phosphate (struvite)	1000000	[gMgNH4PO4.6H2O/m3]
<b>Advanced Steady State Concentration Bound For Additional Soluble States</b>		
soluble component "a"	100000	[notset]
soluble component "b"	100000	[notset]
<b>Maximum Initial Concentration Bound For Additional Particulate States</b>		
particulate component "a"	1000000	[notset]
particulate component "b"	1000000	[notset]
<b>Dynamic Solver Settings</b>		
<b>Bounding</b>		
number of iterations in IMPL operator	30	
error bound in IMPL operator	0.000001	
bottom bound on flows	1E-10	[m3/d]
top bound on flows	1E+10	[m3/d]
bottom bound on initial concentrations	0.000001	[mg/L]
top bound on initial concentrations	1E+10	[mg/L]
bottom bound on concentrations	0	[mg/L]
top bound on concentrations	1E+10	[mg/L]
bottom bound on derivatives	-1E+33	[mg/(L.d)]
top bound on derivatives	1E+33	[mg/(L.d)]
bottom bound on volumes	1E-10	[m3]
ignore dilution rate below this volume	0.0001	[m3]
ignore dilution rate below this layer thickness	0.0001	[m]
top bound on volumes	1E+10	[m3]
bottom bound on parameters	1E-10	
top bound on parameters	1E+10	
top bound on integers	1000000	
initial iteration on loops	100	
top bound on exponential (xmin)	1000	[mg/L]
<b>Speed</b>		
smooth pump discharge at discontinuities	0	
smoothing period	0.00001	[d]
smooth scalar (logratio parameter)	16	
smooth at low changes larger than	50	[%]
<b>Integration Settings</b>		
numerical solver	9	
initial number of integration steps	50	
minimum integration step size	0	[d]
maximum integration step size	0.1	[d]
<b>General Numerical Constants</b>		
controller sampling time	0.0035	[d]
controller damping in steady-state	100	[-]
<b>Simulation Tool Settings</b>		
<b>Monte Carlo Analysis</b>		
number of runs	1000	
<b>Optimizer</b>		
parameter tolerance	0.000001	
objective function tolerance	-1E+10	
scaled termination value for objective function	0.1	
maximum number of optimizer iterations	200	
detailed statistical report	0	
solution report to file	0	
<b>Optimizer Settings</b>		
scaled step size in initial guess	0.2	
reflection constant	0.95	
contraction constant	0.45	
expansion constant	1.9	
shrink constant	0.5	
<b>Maximum Likelihood</b>		
error distribution	1	
estimate standard deviations of errors	1	
use specified standard deviations as reference	0	
level of significance	0.05	[-]
heteroscedasticity model	0	
<b>Derivative heteroscedasticity parameters</b>		
report objective function gradient and Hessian	0	
report model sensitivity coefficients	0	
finite-difference relative perturbation size	1E-07	
<b>Confidence Limits</b>		
printing of confidence limits	0	
confidence level for confidence limits	0.95	[-]
treat the different target variables as one target	0	
<b>Significance of the Regression</b>		
level of significance for significance of regression test	0.05	[-]
<b>Lack of Fit</b>		
lack of fit test	0	
level of significance for lack of fit test	0.05	[-]
replication sum of squares	1	
relative tolerance used to detect repeat measurements	0.0001	[-]
<b>User Supplied Replication Sum of Squares</b>		
replication sum of squares	1	
degrees of freedom for replication sum of squares	5	
<b>Portmanteau</b>		
Portmanteau test on weighted residuals	0	
level of significance for portmanteau test	0.05	[-]
maximum number of lags used in portmanteau test	20	
<b>Dynamic Parameter Estimation (DPE)</b>		
DPE timewindow	1E+10	[d]
<b>Matlab Link</b>		
Matlab link control	1	
<b>Diagnostics</b>		
show messages in log window	0	
print Matlab output in log window	0	
<b>On-Line Operation</b>		
on-line run	0	
<b>On-Line Operation</b>		
wait for all data to synchronize	0	
writing period	2	[h]
sampling rate from data base	60	[d]

<b>On-Line DDE Syms</b>		
ajfilecard format		1
wait for DDE transactions		10
<b>Input Files</b>		
input file extension (n offline mode)		2
replace failed data with form value		0
plant #1 name (for data file)		
<b>Data Files</b>		
plant #2 name (for data file)		
plant #3 name (for data file)		
plant #4 name (for data file)		
plant #5 name (for data file)		
plant #6 name (for data file)		
plant #7 name (for data file)		
plant #8 name (for data file)		
plant #9 name (for data file)		
plant #10 name (for data file)		
<b>Output Files</b>		
use global elum file		0
alarm file name		
<b>Real Time Synchronized Mode</b>		
real time synchronized mode		0
real time acceleration factor		1
<b>Data Transfer</b>		
send data to simulator module		0
<b>Communication</b>		
output into Matlab format		0
send warnings to log window		1
send optimizer status to log window		1
send DPE status to log window		1

**User Defined Output Variables**



## ДОДАТОК В

### РОЗРАХУНКИ РОЗСІЮВАННЯ

Copyright(C) ТОВ «Софт фонд»  
м. Київ

Тел. (044)599 35 57  
Факс (044)483 50 25

НВФ «Екополімер», Ліцензія №133656583

## ЕОЛ 2000[h] (Windows версія)

*Автоматизована система розрахунку  
розсіювання викидів  
шкідливих речовин*

*Загальний звіт про результати розрахунку розсіювання*

"Розрахунок розсіювання для [REDACTED] родовища"

*Розрахунковий модуль системи реалізує методику ОНД-86  
Програма рекомендована для використання Міністерством охорони  
навколишнього природного середовища України(2464/19/4-10 от 15.03.2006)*

Завдання на розрахунок.								
Найменування міста				Охтирка				
Коди пром. майданчиків				1				
Коди речовин				333				
Коди груп сумаші				-				
Швидкість вітру (м/с)				0.5 2 10				
Швидкість вітру (част. U сер. зв.)				0.5 1 1.5				
Швидкість вітру (частки U сер.надфакельної)				-				
Крок перебору напр. вітру				10				
Фіксов. напр. вітру				-				
Кількість найб. вкладн.				1				
Кількість макс. конп.				1				
Чи врахований фон ?				Так				
Будувати розрахункову СЗЗ/зону впливу підприємства				Так/Ні				
Висота розрахунку (м)				2				
Параметри розрахункових майданчиків								
№ п/п	Коорд. X	Коорд. Y	Довжина	Ширина	Кут пов. розр. майд. відн. вісі ОХ осн. сист. коорд.	Крок по сітці вісь ОХ	Крок по сітці вісь ОУ	Особл. вимоги
2	1700.0	1300.0	2100.0	2100.0	0.0	100.0	100.0	0

Код міста	Найменування міста	Сер. температура самого теплого місяця (град С)	Сер. температура самого холодного місяця (град С)	Гранична швидкість вітру (м/с)	Регіональний коефіцієнт стратифікації
10	Охтирка	24.3	-4.2	28.0	180

Кут між північним напрям. та віссю ОХ осн. сист. коорд. (град)	Площа міста (кв. км)	Широта (град.,хв.,сек.)	Широта (пнш. чи пш.)	Довгота (град.,хв.,сек.)	Довгота (зд. чи сл.)
90	32	50град.18'48"		34град.53'56"	

Ймовірність повтору вітру(Пн)	Ймовірність повтору вітру(ПнСх)	Ймовірність повтору вітру(Сх)	Ймовірність повтору вітру(ПдСх)	Ймовірність повтору вітру(Пд)	Ймовірність повтору вітру(ПдЗх)	Ймовірність повтору вітру(Зх)
10.7	9.7	16	9.4	11.8	12.1	16.9

25.07.2022 "НВФ «Екополімер»" - 3 -  
ЕОЛ 2000 [h] v4.0, Ліцензія №133656583

Ймовірність повтору вітру(ПнЗх)
13.4

Код пр. майд.	Найменування промислового майданчика	Код речовин (групи сумаші)	Найменування речовини (Коди речовин. що входять у групу сумаші).
1	Родовище	Код р-ни 333	Сірководень

Потужність викиду (т/с)	Потужність викиду (т/рік)
0.0141	0.4447

Код речовини	Найменування речовини	ГДК (мг/м.куб)
333	Сірководень	0.00800000

Фонові концентрації, які вміщують внески діючих джерел (Частки ГДК) (частки ГДК) (Вихідні рівні забруднення) для речовини : Сірководень. Варіант завдання фону : а.

Коорд. X поста спостереження	Коорд. Y поста спостереження	U<2 м/с (штиль)	Швидкість вітру 2<U<U* Пн	Швидкість вітру 2<U<U* ПнС	Швидкість вітру 2<U<U* С	Швидкість вітру 2<U<U* ПдС	Швидкість вітру 2<U<U* Пд
0.00	0.00	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

Швидкість вітру 2<U<U* ПдЗ	Швидкість вітру 2<U<U* З	Швидкість вітру 2<U<U* ПнЗ
0.40	0.40	0.40

- 4 -

25.07.2022 "НВФ «Екополімер»" ЕОЛ 2000 [h] v4.0, Ліцензія №133656583

концентрації без урахування внесків діючих джерел (Частки ГДК) (частки ГДК) (Власне фон - верхнє число, вклад - нижнє)  
для речовини : Сірководень. Варіант завдання фону : а.

Коорд. Х поста спостереження	Коорд. У поста спостереження	U<2 м/с (штиль)	Швидкість вітрУ 2<U<U* Пн	Швидкість вітрУ 2<U<U* ПнС	Швидкість вітрУ 2<U<U* С	Швидкість вітрУ 2<U<U* ПдС	Швидкість вітрУ 2<U<U* Пд
0.00	0.00	0.4000 -	0.4000 -	0.4000 -	0.4000 -	0.4000 -	0.4000 -

Швидкість вітрУ 2<U<U* ПлЗ	Швидкість вітрУ 2<U<U* З	Швидкість вітрУ 2<U<U* ПнЗ
0.4000 -	0.4000 -	0.4000 -

- 5 -

25.07.2022 "НВФ «Екополімер»" ЕОЛ 2000 [h] v4.0, Ліцензія №133656583

Перелік джерел, у викидах яких є  
Сірководень

Код джерела Технологічні параметри	10001
Викид г/с	0.0141
Клас небезпечн.	1
СМ[h=2.00м] (частки ГДК) СМ[h=2.00м] мг/м. куб СМ/М[h=2.00м] мг/м. куб	431926.2480 - -
ХМ (м)	11.45
UM[h=2.00м] (м/с)	1.00
Х У Коорд. точеч. початок лін-го, центр симетр. пл-го (м)	1700.00 1300.00
Х У Коорд. кінця ліній-го, дов. і ширина пл-го(м)	12.00 24.00
Коеф-т рель'єфу	1.0000
Витрата ПГПС(м. куб/с)	0.0000
Ша-ть викиду ПГПС: м/с	0
Діаметр (м)	-
Висота (м)	2.0000
Температура (С)	18.0000
Коеф-т впоряд. осі.	1.0000
Викид г/р	0.44466

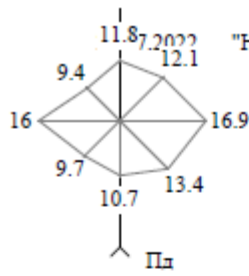
- 6 -  
25.07.2022 "НВФ «Екополімер»" ЕОЛ 2000 [h] v4.0, Ліцензія №133656583

Розрахункові концентрації речовини: Сірководень  
в розрахункових точках та номера джерел, що надають найбільший внесок на висоті 2.00 м

№ розр. точки	Концентр. в точці частки ГДК	Коорд. розр. точки X	Коорд. розр. точки Y	Напрямок вітру	Швидкість вітру	Розмір внеску Q0	№ джерела NO
100	0.6822	2712.0	1300.0	0	10.00	0.2822	10001
105	0.6819	2594.4	825.4	332	10.00	0.2819	10001
110	0.6828	2261.6	459.6	304	10.00	0.2828	10001
115	0.6533	1794.2	297.6	275	0.75	0.2533	10001
120	0.6836	1304.6	371.4	247	10.00	0.2836	10001
125	0.6819	909.0	668.1	219	10.00	0.2819	10001
130	0.6650	703.7	1118.3	190	0.75	0.2650	10001
135	0.6820	737.0	1612.2	162	10.00	0.2820	10001
140	0.6822	1000.3	2030.8	134	10.00	0.2822	10001
145	0.6662	1431.9	2272.5	105	0.75	0.2662	10001
150	0.6665	1927.3	2281.6	77	0.75	0.2665	10001
155	0.6823	2368.9	2059.1	49	10.00	0.2823	10001

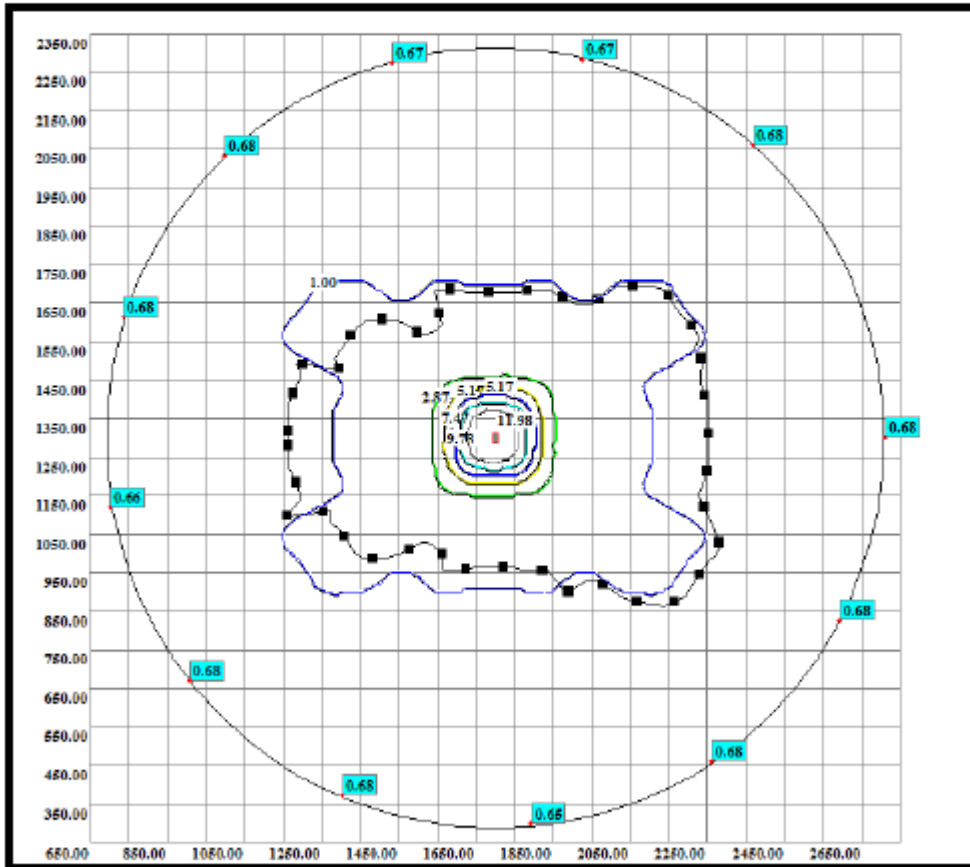
Точки найбільших концентрацій речовини Сірководень  
На розрахун. площаді № 2 та номера джерел, що надають найбільший внесок на висоті 2.00 м

Концентрації в точці доли ПДК	Коорд. розр. точки X	Коорд. розр. точки Y	Напрям. вітру	Швидкість вітру	Розмір внеску Q0	№ джерела NO
12.0281	1750.0	1350.0	45	0.75	11.6281	10001



"НВФ «Екополімер»" - 7 -  
 ЕОЛ 2000 [h] v4.0, Ліцензія №133656583

Сірководень  
 Карта-схема  
 Н=2.00 м



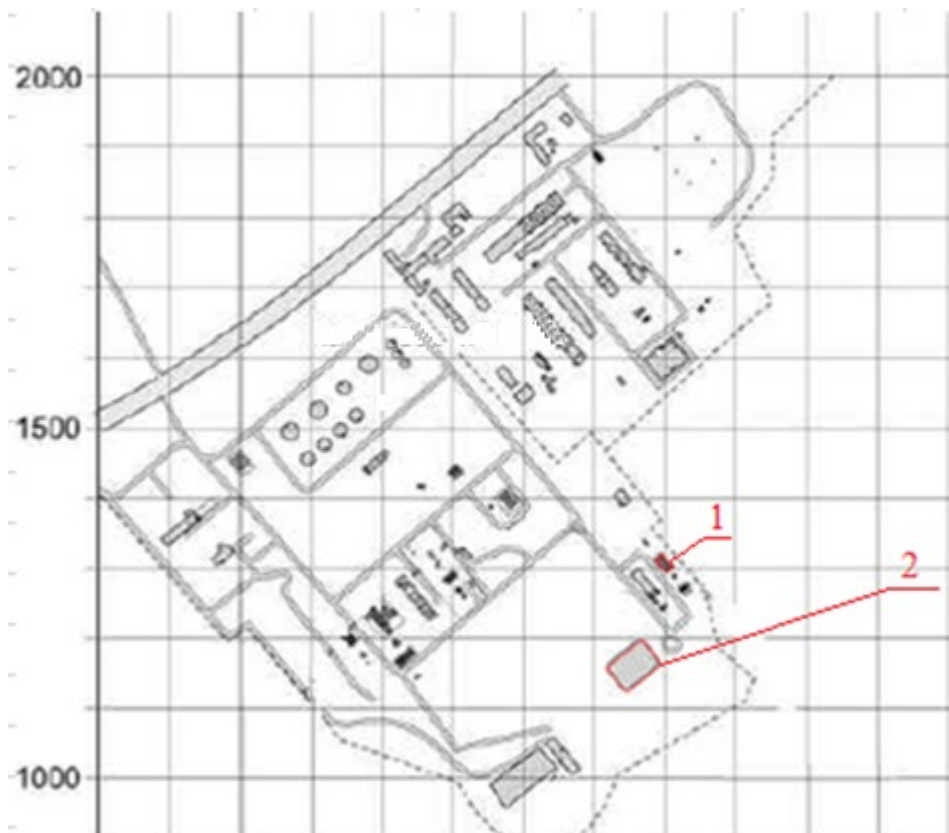
— Нормативна санітарно-захисна зона  
 - - - Розрахункова санітарно-захисна зона (з урахуванням рози вітрів)

### Параметри ІЗАВ:

№	ДЗА	Висота	Координати джерела на карт-схемі				Температура*	Код	Найменування забр.реч	Викид		
			X1,м	Y1,м	довжина	ширина				мг/с	г/с	т/г
6001	Нафтоластка	2	1700	1310	12	24	25.1	333	Сірководень	24.3	0.0243	0.766325
6002	Аварійний амбар	2	1655	1160	45	65	25.1	333	Сірководень	3.2	0.0032	0.100915
											0.0275	0.86724

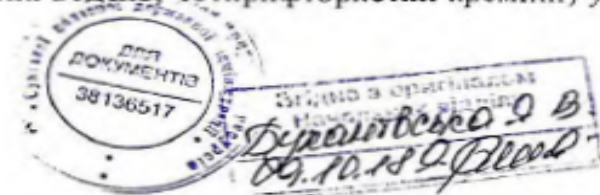
\*Температура взята из ООС

Виробництво, процес, установка, устаткування	Номер джерела викиду	Найменування джерела викиду	Параметри джерел викиду		Координати джерела на карт-схемі				Місце відбору проб	Параметри газопилового потоку у місці вимірювання			Код забруднюючої речовини	Найменування забруднюючої речовини	Максимальна масова концентрація забруднюючої речовини, мг/м <sup>3</sup>	Потужність викиду			
			висота, м	діаметр вихідного отвору, м	Точкового або початок лінійного; центра симетрії площинного		Другого кінця лінійного; ширина і довжина площинного			витрата, м <sup>3</sup> /с	швидкість, м/с	температура, °С				г/сек	кг/год.	т/рік	
					X <sub>1</sub> , м	Y <sub>1</sub> , м	X <sub>2</sub> , м	Y <sub>2</sub> , м											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
210105, інше (Реконструйований шламокопичувач)	1	Неорганізоване	2		1555	1031	15	50					25,1	11000	Неметанові леткі органічні сполуки, в т.ч.:		0,00619	0,022284	0,19535
														11000 2754	Вуглеводні границі С12-С19 (розчинник РПК-265 П та інш.)		0,00619	0,022284	0,19535



## Фонові показники:

Пил неорганічний, що містить двоокис кремнію в % 70-20 – 0,12;  
 Азоту діоксид – 0,018;  
 Азоту оксид – 0,16;  
 Оксид вуглецю – 0,4;  
 Заліза оксид – 0,016;  
 Марганець і його сполуки (у перерахунку на двоокис марганцю) – 0,004;  
 Фтористі сполуки добре розчинні неорганічні (фторид натрію, гексафторсилікат натрію) у перерахунку на фтор – 0,012;  
 Фтористі сполуки погано розчинні неорганічні (фторид алюмінію, гексафторалюмінат натрію) у перерахунку на фтор – 0,08;  
 Фтористі сполуки газоподібні (фтористий водень, чотирифтористий кремній) у перерахунку на фтор – 0,008;  
 Метан – 20;  
 Етан – 26;  
 Пропан – 26;  
 Бутан – 80;



154

Пентан – 40;  
 Гексан – 24;  
 Сажа – 0,06;  
 Діоксид сірки – 0,02;  
 Спирт метиловий – 0,4;  
 Кислота сірчана за молекулою  $H_2SO_4$  – 0,12;  
 Ртуть та її сполуки – 0,00012;  
 Вуглеводні насичені  $C_{12-19}$  – 0,4;  
 Суміш насичених вуглеводнів  $C_2-C_8$  – 1,2;  
 Ксилол – 0,08;  
 Тoluол – 0,24;  
 Спирт бутиловий – 0,04;  
 Бутилацетат – 0,04;  
 Уайт-спірит – 0,4;  
 Аерозоль лакофарбових матеріалів – 0,04;  
 Сірководень – 0,0032;  
 Бензин (нафтовий, малосірчичтий у перерахунку на вуглець) - 2;  
 Формальдегід – 0,014;  
 Акролеїн – 0,012;  
 Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок – 0,05;  
 Бенз(а)пірен – 0,04 мкг/100 м<sup>3</sup>.

Розрахунок виконано відповідно до «Порядку визначення величин фонових концентрацій забруднюючих речовин в атмосферному повітрі» (п. 1.3, 4.8), затвердженого наказом Міністерства екології та природних ресурсів України від 30 липня 2001р. № 286 та зареєстрованого в Міністерстві юстиції України 15 серпня 2001р. за № 700/5891.

Заступник директора Департаменту

І.СИМОНЕНКО



## ДОДАТОК Г

### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ



ТОВ «Карпатська Бурова Компанія»  
Україна, 78217, Івано-Франківська обл.,  
Коломийський р-н, с. Сопів,  
вул. Коломийська 72, ЄДРПОУ 40389179  
e-mail: carpatdrill@ukr.net

від 08.11.2022 р.

№ 134/11

ТОВ «Карпатська бурова компанія»  
Красівський Т.М.

**АКТ**

передачі рекомендацій із запобігання накопичення сірководню в об'єктах водного господарства підприємства нафтовидобувного комплексу шляхом інгібування в них процесів сульфатредукції

Цей акт складено в тому, що фахівцями Харківського національного університету будівництва та архітектури було проведено комплексне хімічне й фізико-хімічне дослідження корозійного ураження бетонних споруд водного господарства промислового циклу підготовки нафти, на основі яких було встановлено наявність біогенної сірчаноокислої агресії. Таке ураження бетону зумовлено наявністю в повітряних експлуатаційних середовищах сірководню. Його вихідним джерелом на об'єктах водного господарства підприємства нафтовидобувного комплексу є розвиток процесів мікробіологічної сульфатредукції (відновлення сульфатів супутньої пластової води до сірководню) в спорудах та трубопроводах з ламінарною течією, особливо при тривалому відстоюванні води. Цей процес на даних промислових об'єктах підсилюється наявністю сірководню у вихідній нафтовій емульсії, що спричиняє активну корозію бетонних споруд та металевих обладнання (за науково-технічними даними, до 50-80% випадків виходу з ладу обладнання).

На підприємстві з видобутку малосірчистої нафти загальний розрахований викид сірководню з нафтопастки може досягати 24,3 мг/с. Він складається з потоку сірководню (утвореного сульфатредукуючими бактеріями) з водної частини споруди, що пройшов нафтову плівку, та потоку сірководню, що міститься в плівці нафти, що видобувається й викидається з неї. Концентрація сірководню в надводному повітряному шарі нафтопастки може перевищувати ГДК р.з., а концентрація сірководню в атмосферному повітрі на кордоні санітарно-захисної зони підприємства може перевищувати ГДК н.м.

Для запобігання викидів сірководню з нафтопастки водного господарства підприємства нафтовидобувного комплексу з системою заводненням рекомендовано: використання бактерициду Сонцид-8104 для придушення іммобілізованих та вільно плаваючих в споруді сульфатредукуючих бактерій при створенні концентрації діючої речовини 50

мг/л. Обробку виконувати протягом 2 год 2 рази на квартал. Ефективність контролювати і при необхідності корегувати частоту обробки. На об'єктах видобутку нафти з високим вмістом сірководню рекомендовано додавати реагенти комплексної дії. Вводні пункти реагенту рекомендовано встановити перед наступними ланками промислового циклу: 1 - викидні лінії трубопроводів (з родовища), 2- КТУ, 3- КНС.

Акт складено українською мовою в двох ідентичних примірниках, які мають однакову юридичну силу для кожної із сторін.

Директор ТОВ  
«Карпатська бурова  
компанія»



Красівський Т.М.

Науковий керівник, д.т.н.,  
проф., завідувач кафедри  
безпеки життєдіяльності та  
інженерної екології  
ХНУБА

Юрченко В. О.

Аспірант ХНУБА

Сероглазов В.М.