УДК 661.46.47

**Н. М. Німець*, *зав. відділу*,
**А. П. Мельник*, *д. т. н.*,
***М. О. Подустов*, *д. т. н., зав. каф.*,
**Український науково-дослідний інститут природних газів*,
***Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»*

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА СУПУТНЬО-ПЛАСТОВИХ ВОД І ОДЕРЖАННЯ ЙОДУ

Досліджено одержання йоду з попутно-пластової води газоконденсатного родовища України, різної мінералізації від 10 до 200 г/л. Співвідношення концентрацій йодид-іонов і бромід-іонов у розчинах 1:16. Озонування здійснено у реакторі трубчатого типу, який обладнаний інтенсивним диспергаторм Озон отримано на установці GL 3189. Продуктивность установки 6,63·10^{-2} м^3/год повітря. Концентрація озону 6,28·10-2 г-моль/м^3. Одержано залежності зміни ступеня перетворення йодид-іонів в йод від мольно-іонного співвідношення. Встановлено закономірність і знайдено математичну модель, яка дозволяє розраховувати ступінь утворення йоду при зміні мольно-іонного відношення реагентів при різних концентраціях йодид-іонів. Підтверджено, що при вилученні йоду з вод газоконденсатних родовищ озонуванням, швидкість перетворення заліза (II) в залізо (III) збільшується, що зменшує час підготовки до повернення супутньо-пластових вод в надра глибоких горизонтів. Отримано результати, які можуть бути використано для створення безпечної технології отримання йоду з супутньо-пластових вод.

***Ключові слова**: пласт, вода, йодид-іон, йод, озонування, час, відношення.*

***Н. Н. Немец, А. П. Мельник, М. О. Подустов. ЕКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПОПУТНО-ПЛАСТОВИХ ВОД И ПОЛУЧЕНИЕ ЙОДА.** Исследовано получение йода из попутной пластовой воды газоконденсатного месторождения Украины, разной минерализации от 10 до 200 г/дм^3. Соотношение концентраций йодид-ионов и бромид-ионов в растворах 1:16. Озонирование осуществлено в реакторе трубчатого типа, который оборудован интенсивным диспергатором. Озон получено на установке GL 3189. Продуктивность установки 6,63·10^{-2} м^3/год воздуха. Концентрация озона 6,28·10-2 г-моль/м^3. Получено зависимость изменения степени превращения йода в йод от мольно-ионного соотношения. Установлено закономерность и найдено математическую модель, которая позволяет рассчитать степень образования йода при изменении мольно-ионного отношения реагентов при разных концентрациях йодид-ионов. Подтверждено, что при извлечении йода из вод газоконденсатных месторождений озонированием, скорость превращения железа (II) в железо (III) увеличивается, что сокращает время подготовки к возврату попутно-пластовых вод в недра глубоких горизонтов. Получены результаты, которые могут быть использованы для создания более безопасной технологии получения йода из попутно-пластовой воды.*

***Ключевые слова**: пласт, вода, йодид-ион, йод, озонирование, время, соотношение.*

Вступ. Сучасний розвиток промисловості характеризується збільшенням масштабів споживання викопної сировини, зокрема природного газу, газового конденсату та нафти, разом з якими видобувають значні обсяги супутньо- пластових вод (СПВ), що можуть бути цінним матеріальним ресурсом для одержання різних продуктів, наприклад йоду, брому, сполук металів, при наявності відповідних технологій вилучення чи переробки. Часто обсяги СПВ бувають більшими за об'єми видобувних вуглеводнів, особливо на завершальній стадії розробки родовищ. Використання СПВ разом з збільшенням глибини переробки вуглеводнів може знизити капітальні і експлуатаційні витрати на 40% і 60%, відповідно, та покращити екологічну безпеку. Ці води підпадають під корисні копалини, використання яких регламентується державними документами: "Класифікація експлуатаційних запасів і прогнозних ресурсів підземних вод", "Інструкція по застосуванню класифікації запасів підземних вод стосовно родовищ промислових вод", "Тимчасові вимоги до вивчення і підрахунку запасів супутніх вод газових газонафтових родовищ як джерела мінеральної сировини", затверджених ГКЗ у 1983 р., 1984 р., 1992 р., відповідно. Ці документи і основи водного законодавства, охорони природи передбачають порядок, використання і попередження шкідливої дії таких вод та визначають один із напрямків їх використання – одержання йоду з СПВ вітчизняних газоконденсатних родовищ.

Постановка проблеми. Одержання йоду з підземних вод включає ряд стадій: підкислення води, окислення хлором чи гіпохлоритом йодид-іонів до молекулярного йоду, вилучення йоду з води вугільно адсорбційним, повітряно-десорбційним та іоннообмінними технологіями, отримання і переробка йодних концентратів кристалізацією та обезводненням [1]. Вугільно адсорбційне і іонообмінне вилучення використовують для переробки вод з температурою до 40^{o}C. Так як вугільно адсорбційний метод трудомісткий, перевагу віддають іонообмінній технології з використанням іоніту марки «АМП» [2], за якою іоніт насичують йодом до концентрації 240 кг/м^3 і водним розчином сульфіту натрію переводять в йодид-іони та одержують концентрат з концентрацією йоду 25-35 кг/м^3. Цей концентрат знову окислюють та отримують йод, обезводнюючи та кристалізуючи плавленням під шаром сірчаної кислоти. Така класична технологія складна, багатостадійна та здійснюється з використанням ряду екологічно небезпечних реагентів, які шкідливі як для повітряного, так і водного середовищ [1].

© Німець Н. М., Мельник А. П., Подустов М. О., 2016

Аналіз попередніх досліджень і публікацій

Відомі технології повернення СПВ у пласт полягають в тому, що після відділення природного газу, газового конденсату чи нафти їх збирають в ємності і після оцінки компонентного складу на сумісність з водами пласта колектора, доставляють на пункти для повернення їх в пласт через нагнітальні свердловини, проблемними питаннями є позбавлення мехдомішок та іонів заліза (II), що досягається шляхом відстоювання [3]. Недоліком таких технологій є те, що в них не передбачено використання цінних видобутих з підземних горизонтів речовин, зокрема йоду. Діюча промислова технологія одержання йоду з бурових вод [1] полягає в окисленні йодиду в попередньо підкисленій воді до величини pH ≈ 2 хлорводневою чи сульфатною кислотою до елементарного йоду (хлором або хлорованою водою). При дії хлору протікає реакція $2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$ і у воді появляється молекулярний йод, який сильним потоком повітря з домішкою туману SO_2 видувається з води в газову фазу. Цю газову суміш подають в скрубер з розчином відновлювача (Na_2SO_3), де йод перетворюється в іон I^- та концентрується до вмісту ≥ 30 г/дм^3. Концентрат повторно окислюють хлором з наступним виділенням йоду фільтрацією. Потім йод очищають від органічних домішок. Необхідно відмітити те, що при нейтралізації підкислених вод сульфатною кислотою випадають трудно розчинні сульфати кальцію, барію, а витрати кислоти в залежності від лужності можуть досягати до 1000 кг на 1 кг йоду. Відомо [1] використання озону як окислювача у слабо кислому середовищі і насиченні бурової води CO_2. Озон до води з величиною pH 7 – 8 подають в такій кількості, щоб всі йодид-іони окислились до йодат-іонів. Після чого додають корозійно агресивну сульфатну кислоту та 4 – 5 таких же об'ємів не окисненої вихідної бурової води. Йодиди реагують з йодатами з утворенням йоду. Недоліки таких технологій полягають втому, що при їх здійсненні використовують ряд корозійно агресивних речовин. Використання для окислення йодидів пероксиду водню з наступною екстракцією йоду трибутилфосфатом також не знайшло розвитку в зв'язку з застосуванням дорогих реагентів [4]. Відомо [5] вилучення йоду з бурових вод шляхом обробки попередньо підкисленої води повітрям з ініціатором окиснення озоном у присутності солі двохвалентного заліза. Концентрація озону в повітрі 0,5 –1,1 мг/дм^3. Використання для окислення перекису водню з наступною екстракцією трибутилфосфатом – не рентабельно через використання дорогих реагентів [6]. З використанням газу, що містить кисень в присутності з з'єднань металів перемінної валентності, слабої кислоти і парціальному тиску кисню до1,0 МПа отримують до 70 % йоду з вод, вміст йоду в яких не нижче 60 мг/дм^3 [7]. При використанні озону як окислювача в воді з величиною pH 7 – 8 йодиди бурової води окислюють до йодат-іонів, до яких додають сульфатну кислоту і розчин йодидів. Останні реагують з йодатами з утворенням йоду [1, 8]. При цьому, якщо в воді міститься значно більша кількість бромідів, то вони перетворюються у бром відповідно до реакції $2Br^- + O_3 + H_2O^{2-} > Br_2 + OH^- + O_2$, який забруднює йод, знижуючи його якість [9]. Також відомо вилучення йоду із супутньо-пластових вод газоконденсатних родовищ шляхом окислення йоду відомими технологіями з наступною адсорбцією йоду октадецилдиметиламіно-γ-пропилкремнеземом, десорбцією йодиду з іонообмінника, 80 % вилученням йоду з використанням розсолу хлоридів з концентрацією 0,5 – 1,2 г-моль/дм^3 [10]**.** Вилучення йоду, отриманого відомими технологіями, також виробляють за допомогою аніонітів [11]. Вилучення йоду з бурових вод нафтового родовища [5] обробкою підкисленої води повітрям в присутності озону і солей заліза (II), що дозволяє вилучати йод з води з низькою концентрацією йодидів з 70 – 95 % ступенем вилучення. До недоліків такого способу можна віднести те, що у воду спеціально вводять солі заліза (II).

Вивчення реакції взаємодії йодидів с озоном в присутності протонів встановлено [12], що швидкість реакції які протікають $J^- + O_3 + H+ \rightarrow HJO + O_2$ та $HJO + J^- + H^+ \rightarrow J_2 + H_2O$ оцінюються величинами $2{,}4 \cdot 10^9$ м$^{-1}$с$^{-1}$ та $4{,}4 \cdot 10^{12}$ м$^{-1}$с$^{-1}$, відповідно.

В той же час, взаємодія бромідів з озоном у воді протікає зі швидкістю $1{,}6 \cdot 10^2$ м$^{-1}$с$^{-1}$ [13]. Така відміна у швидкостях реакцій говорить про те, що за певних умов в реакцію вступають тільки йодиди.

Задача і мета дослідження. Однією з задач використання СПВ є як зменшення екологічної небезпеки СПВ, так і технології вилучення йоду за рахунок використання більш екологічно безпечних реагентів та підходів [14, 15]. Зокрема відомо використання низько концентрованих сумішей озону з повітрям для перетворення йодид-іонів в йод озонуванням спеціально мінералізованих вод [5]. Разом з тим не відомо вплив мольно-іонного відношення реагентів, мінералізації і концентрації йодид-іонів на ступінь утворення йоду, вивчення чого і складає мету дослідження.

Методи і об'єкт дослідження. Концентрації іонів: - йодид, - бромід, - хлорид, - сульфат, бікарбонат-іонів, іонів кальцію, магнію, заліза, калію, натрію визначено згідно [16]**.** Концентрації іонів натрію, калію, кальцію, магнію, заліза

підтверджено атомноспектральним аналізом. Концентрацію озону визначено йодометричним методом [17]. Озонування здійснено в реакторі трубчатого типу, який обладнано інтенсивним диспергатором. Як об'єкт дослідження використано моделі СПВ з мінералізацією 10–200 г/ дм^3 і модель пластової води з свердловини одного з родовищ Полтавської області, до складу якої входить, мг/л: йодид-іонів 50, бромід-іонів 800, хлорид-іонів 148086, сульфат-іонів 215, іонів двовалентного заліза 42. Загальна мінералізація води 253 г/л. Озон одержували на установці GL 3189. Продуктивність установки 6,63·10^{-2} м^3/год повітря. Концентрація озону 6,28·10^{-2} г-моль/м^3.

Результати і обговорення досліджень. Збільшення мольно-іонного відношення озон : йодид-іони (рис. 1) зумовлює збільшення ступеня утворення йоду в дослідженому широкому інтервалі мінералізацій 10 – 200 г/дм^3, досягаючи максимальних величин.

Разом з тим необхідно відмітити те, що в інтервалі мінералізацій 10 – 100 г/дм^3 ступені утворення йоду при мольно-іонних відношеннях до 2 майже не відрізняються. В той же час, ступінь утворення йоду в середовищі з мінералізацією 200 г/дм^3 більший при всіх досліджених мольно-іонних відношеннях. Зокрема збільшення при відношеннях 2 і 3 досягає ≈ 15 – 20 % мас., відповідно, а при використані моделі промислової води – ще більше. Вивчення змін ступеня утворення йоду від часу при зміні мінералізації від 10 г/дм^3 до 200 г/дм^3 (рис. 2) вказує на те, що з часом ступінь утворення йоду зростає, досягаючи при різних мінералізаціях певного максимального значення, яке спостерігається через ≈ 200 – 240 с. При цьому найбільший ступінь утворення йоду отримано при більшій з досліджених мінералізацій. З співставлення ступеня утворення йоду при зміні мінералізації випливає те, що за один і той же час озонування

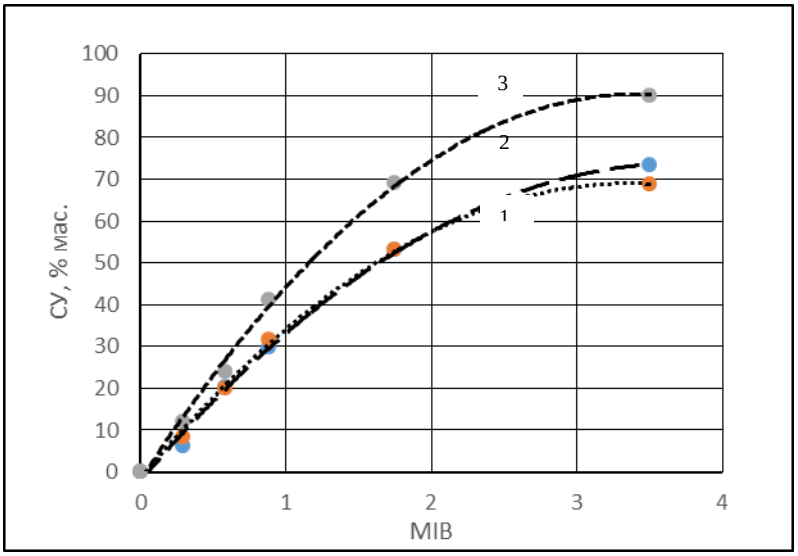


Рис. 1. Зміни ступеня утворення йоду (СУ) від мольно-іонного відношення (МІВ) і мінералізації, г/л, де 1 – 10; 2 – 100; 3 – 200

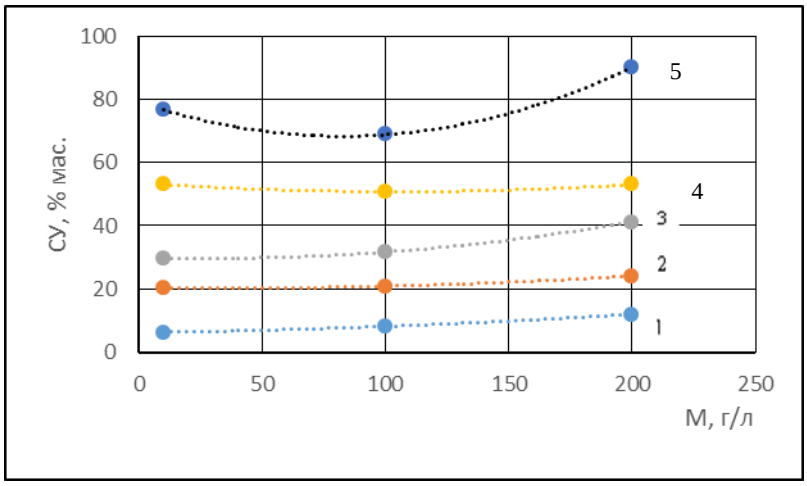
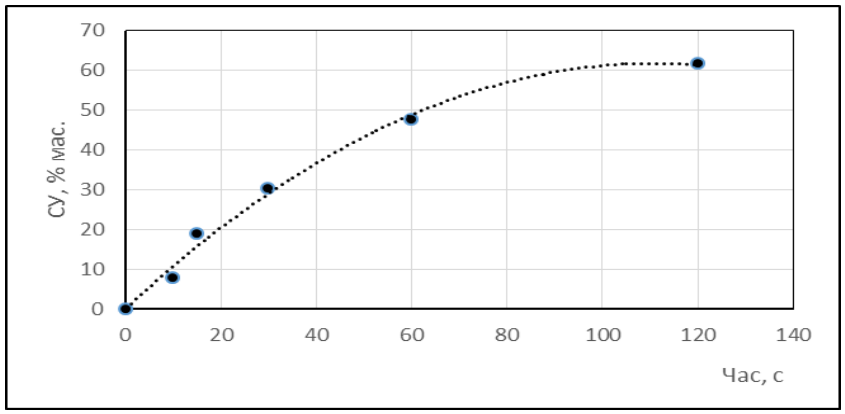
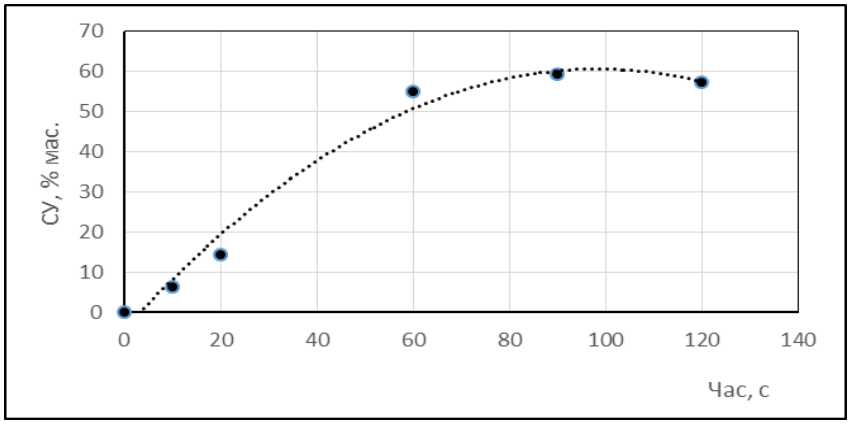


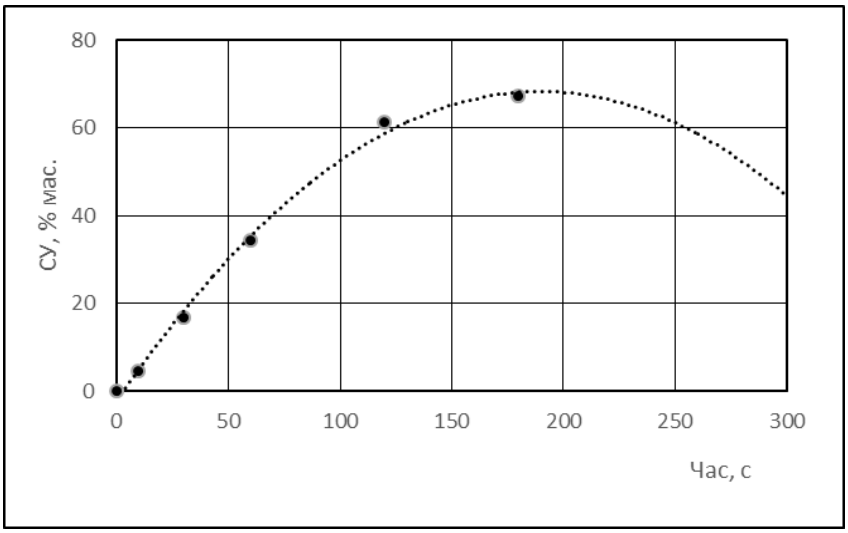
Рис. 2. Зміни ступеня утворення йоду (СУ) від мінералізації (М) і часу озонування, де 1 – 20 с; 2 – 40 с; 3 – 60 с; 4 – 120 с; 5 – 240 с.



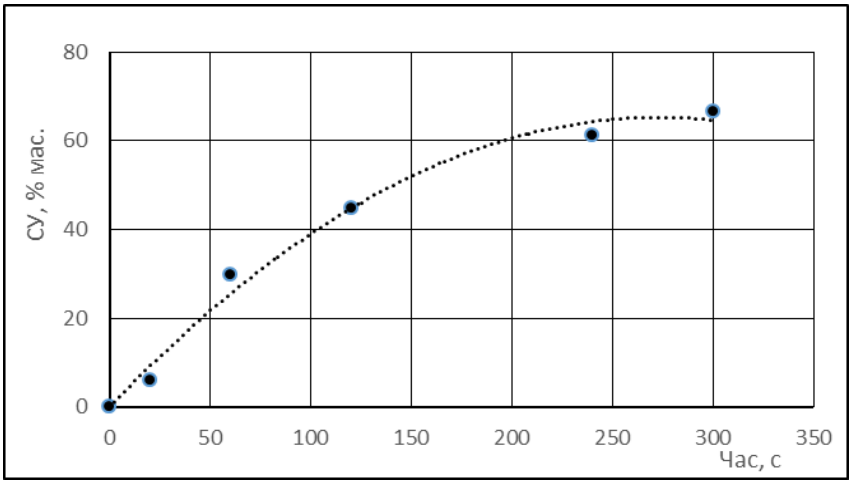
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3. Зміни ступеня утворення йоду (СУ) від часу при зміні концентрації йодид-іонів, мг/л, де: *а* – 10; *б* – 30; *в* – 50; *г* – 70

збільшення мінералізації зумовлює майже лінійні зміни ступеня утворення в інтервалі 20 – 60 с (рис. 2). Збільшення часу озонування до 120 – 240 с зумовлює чітку не лінійну залежність між ступенем утворення йоду і змінами мінералізації, яка характеризується мінімумом при мінералізації 100 г/дм^3 (рис. 2). Ознаки такого мінімуму присутні і при меншому часі озонування. При цьому у всіх випадках більший ступінь утворення йоду спостерігається через 240 с озонування.

При змінах концентрації йодид-іонів (рис. 3) залежності ступеню утворення (СУ) від часу озонування характеризуються максимумами, які зміщуються при збільшенні концентрації йодид-іонів іонів в сторону збільшення часу обробки. Тобто збільшення концентрації йодид-іонів потребує більшого часу для того, щоб досягнути максимального значення СУ. Після обробки експериментальних результатів одержано ряд рівнянь регресії (1 – 4), згідно яких розрахункові величини ступеня утворення йоду відрізняються від експериментально визначених на 1 – 2 %, що підтверджують коефіцієнти достовірності.

Таким чином ці рівняння можуть бути використані як математична модель, що дозволяє прогнозувати зміни ступеня утворення йоду при змінах концентрації йодид-іонів і часу (t) озонування:

$СУ_{10} = – 0{,}005t^2 + 1{,}1132t + 0{,}2017 R^2 = 0{,}9924$ (1)

$СУ_{30} = – 0{,}0067t^2 + 1{,}322t – 4{,}2657 R^2 = 0{,}9827$ (2)

$СУ_{50} = – 0{,}002t^2 + 0{,}7426t – 2{,}1357 R^2 = 0{,}996$ (3)

$СУ_{70} = – 0{,}0009t^2 + 0{,}4793t – 0{,}1043 R^2 = 0{,}9887$ (4)

де індекси при СУ – концентрації йодид-іонів.

Аналіз змін СУ від концентрації йодид-іонів і мольно-іонного відношення реагентів (рис. 4) свідчить про те, що при концентраціях йодид-іонів 10 мг/дм^3 спостерігаються залежності близькі до лінійних, а при більших концентраціях – не лінійні.

При цьому за концентрації йоду 10 мг/дм^3 лінійна (5) і нелінійна (6) залежності майже збігаються та описуються відповідними рівняннями з близькими ступенями достовірності:

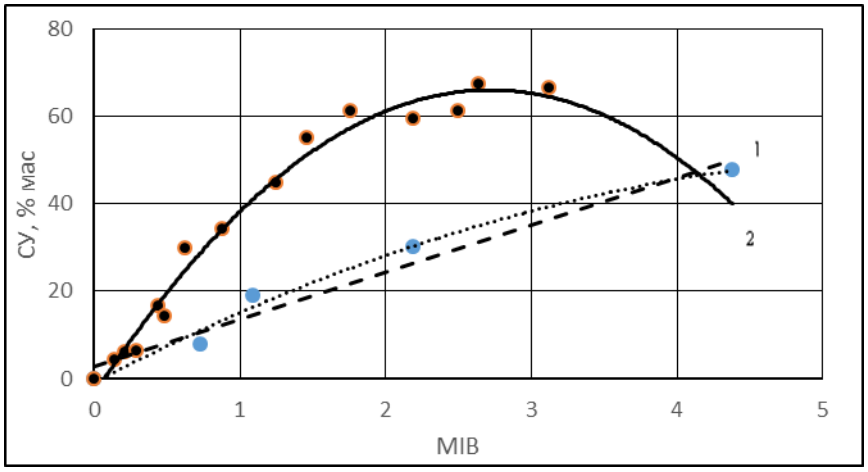


Рис. 4. Зміни ступеня утворення (СУ) від мольно-іонного відношення (МІВ) при концентрації *J*: 1 – 10 мг/дм^3; 2 – (30 – 50 –70) мг/дм^3

$СУ = 10{,}795\ МІВ + 2{,}8054\ R^2 = 0{,}9612$ (5)

$СУ = – 9{,}403\ МІВ^2 + 51{,}12\ МІВ – 3{,}4753\ R^2 = 0{,}9829$ (6)

Збільшення концентрації йодид-іонів до 30-70 мг/дм^3 (рис. 4) зумовлює відхилення ступеня утворення йоду від лінійної закономірності у межах змін мольно-іонного відношення (МІВ) до 3 і більше. З рис. 4 також видно те, що ступінь утворення йоду у межах концентрацій йодид-іонів 30-70 мг/дм^3 описується однією нелінійною залежністю (7) з високим ступенем достовірності:

$СУ = – 1{,}4379\ МІВ^2 + 17{,}363\ МІВ – 0{,}8237 R^2 = 0{,}9879$ (7)

В процесі озонування частина утвореного йоду може видуватись потоком повітря. Для оцінки величини видаленого йоду з повітрям одержано залежності (рис. 5), з яких витікає, що експериментальна залежність ступеня утворення йоду від ступеня перетворення йодид-іонів відрізняється від такої ж теоретичної залежності. Ця відмінність збільшується з збільшенням ступеня утворення йоду або з збільшенням часу чи мольно-іонного відношення реагентів, досягаючи 20 % мас. і більше. Це означає те, що частина йоду з рідинної фази може бути видалена під час озонування, що, в свою чергу, сприяє спрощенню одержання йоду порівняно з [18] і видаленню екологічно небезпечного компоненту з СПВ, враховуючи те, що допустимі концентрації озону і йоду [19] 0,03 мг/м^3 повітря, ступінь утворення йоду не менше 90 % при достатньо високій сорбції озону [20].

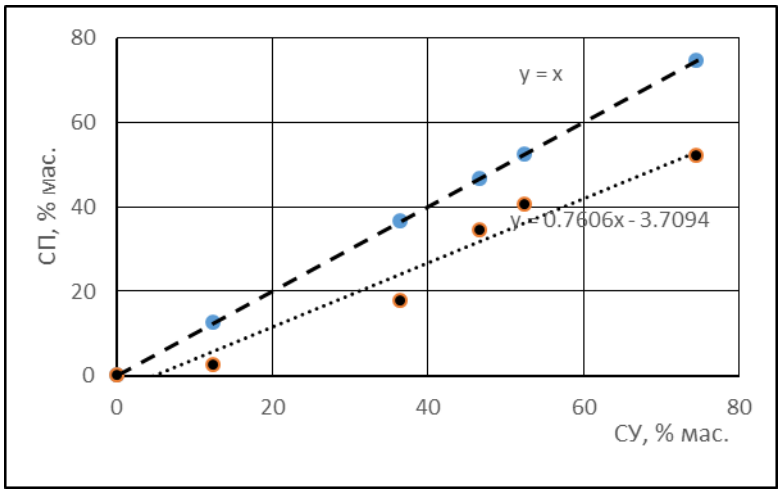


Рис.5. Залежність ступеня перетворення (СП) J^--іонів від ступеня утворення (СУ) йоду в рідинній фазі

Також відомо, що під час видобування природного газу, щоб не завдавати шкоди навколишньому середовищу, СПВ повертають у пласт. Перед поверненням СПВ тривалий час (2-3 доби) витримують у відстійниках для виділення, зокрема, іонів заліза, які можуть закупорювати пластові пори. Вказаний вплив озону може бути використаний для більш швидкого виділення іонів заліза з СПВ перед їх поверненням у пласт. Під час озонування промислової води через 30 с досягнуто 80 % ступінь утворення йоду без спеціального додавання іонів заліза, а через 30 хв. виділився осад сполук заліза.

Висновки:

1. Показано, що зі збільшенням мінералізації ступінь утворення йоду збільшується при збільшенні мольно-іонного відношення реагентів, як і при збільшенні часу озонування.

2. При змінах концентрації йодид-іонів ступінь утворення йоду збільшується, досягаючи максимального значення, яке з часом обробки зменшується. Створено систему рівнянь, які дозволяють розраховувати ступінь утворення йоду при зміні часу обробки і концентрації йодид-іонів.

3. Встановлено закономірність і знайдено математичну модель, яка дозволяє розраховувати ступінь утворення йоду при зміні мольно-іонного відношення реагентів при концентраціях йодид-іонів 10 -70 мг/л.

4. Доведено, що під час озонування з зони реакції з повітрям видаляється 20 % мас. і більше йоду.

5. Встановлено, що під час озонуванням супутньо-пластової води низько озонованим повітрям йодид-йони перетворюються в йод, який може видалятися з рідинної фази потоком повітря, вміст іонів заліза (II) зменшується, що скорочує час підготовки супутньо-пластових вод до повернення, збільшуючи таким чином екологічну безпеку на пунктах повернення СПВ.

Література

1. *Ксензенко В. И. Химия и технология брома, йода и их соединений [Текст]: монография / В. И. Ксензенко, Д. С. Стасиневич. – М.: Химия, 1995. – 300 с.*
2. *Ланина, Т. Д. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов [Текст]: монография / Т. Д. Ланина, В. И. Литвиненко, Б. Г. Варфоломеев. – Ухта: УГТУ, 2006. – 172 с.*
3. *Гаев, А. Я. Подземное захоронение сточных вод на предприятиях газовой промышленности [Текст] / А. Я. Гаев; под ред. А. С. Хоментовского, О. И. Карася. – Л. : Недра, 1981. – 167 с.*
4. *Киекпаев М. А. Способ извлечения йода / М. А. Киекпаев, П. А. Пономарева, Э. В. Строева // Авт. свид. 1161459, С 01 В 7/14, оп. 15.06.85, БИ 22. yandex.ua/images*
5. *Пат. 2186721 RU, C01B7/14. Способ извлечения йода из буровых вод / Г.А. Власов, Н.Д. Бушина, Г.И. Буравцева, Л.В. Мухаметшина. Заявитель и патентодержатель РНЦ «Прикладная химия»; заяв. 22.12.199; опубл. 12.08.2002. Режим доступа: freepatent.ru>pftents /2186721.*
6. *Пат. 2100271 RU, МПК C01B7/14. Способ выделения йода из буровых вод / В.К. Исупов, Б.Я., Галкин, Б.Я. Анисимов О.П.; заявитель и патентоотбладатель НПО «Радиевый институт им. В.Г. Холопина»; заяв. 12.09.1995; опубл. 27.12.1997. Режим доступа: freepatent.ru>pftents/2100271.*
7. *Pat. USA 4487752. Method for producing iodine or iodine derivatives, MPK C01B7/14; 11.12.84, RGH 1985, 18L29P.*
8. *А. с. № 575 – 45/3387 – 46 СРСР. Способ выделения йода из буровых вод/ П. В. Гогоришвили; заявл. 18.05.45.*
9. *Каут В. М., Гобов С. Л., Чусова Л. Л. // Вопросы химии и химической технологии, 1983. – № 70. – С. 88–91.*

10. Пат. 98104 UA C01B7/00. Спосіб іонообмінного вилучення йоду з природних розсолів / О. М. Трохименко, В. М. Зайцев, О. А. Голуб, В. В. Анаьєва; заявник і власник КНУ ім. Т. Шевченко; заяв 27.06.2008; опубл. 2012. – Бюл. №8. – Режим доступу: uapatents.com>6–98104.

11. Пат. 2113402 RU. МПК C01B/14. Способ извлечения йода из растворов / Ю. Н. Федулов, Н. Г. Жукова, А. И. Зорина, В. П. Данилов, О. Н. Краснобаева, Л. Н. Писаренко; заявитель и патентообладатель ИОНХ РАН; заявл. 03.10.1993; опубл.20.06.1998. – Режим доступа: freepatent.ru>pftents/ 2113402.

12. Pilar E. A. Conversion of iodide to hypoiods acid and iodine in aqueous microdroplets exposed to ozone / E. A. Pilar, M.J. Gusman, J.M. Rodriges // J. environmental sci. and techn, 2013. – V. 47. – P. 10971–10979.

13. Rip G. Rice. Chemistries of ozone for municipal pool and spa water treatment. Facts and Fallacies // The Jornal of the Swimming Pool and Spc Indastry, 1995. – V. 1. – № 1. – P. 25–44.

14. Шаповалова Е. А. Разработка безреагентного способа извлечения и безопасной утилизации йода из подземных вод нефтегазовых месторождений [Текст] : автореферат. канд. дисс. / Е. А. Шаповалова. – Тюмень, ТюмГНГУ, 2013. – С. 1–24.

15. Ганноцкая Е. Д. Разработка экологически безопасной технологии электрокоагуляционной деминерализации нефтяных сточных вод пластовых вод на примере месторождения Дыш Краснодарского края [Текст] : автореферат. канд. дисс. / Е. Д. Ганноцкая. – Краснодар, КубГУ, 2015. – С. 1–24.

16. Резников А. А. Методы анализа природных вод [Текст]: монография / А. А. Резников, Е. П. Муликовская, И. Ю. Соколов. – М.: Недра, 1990. – 488 с.

17. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

18. Ачкурин С. В. Влияние различных факторов на процесс извлечения бромид– и йодид–ионов из природных минеральных источников/ С. В. Ачкурин. Автореферат дис. канд. хим. наук. – Саратов: СГУ, 2016. – 12 с.

19. Гранично допустимі концентрації (ГДК) та орієнтовно безпечні рівні (ОБРД) забруднюючих речовин в атмосферному повітрі населених місць. – Киев, 1996. – 66 с.

20. Мельник А. П. Щодо використання супутньо–пластових вод газоконденсатних родовищ / А. П. Мельник, Н. М. Німець, С. В. Кривуля // Science without borders, Vol. 17. Ecology, Geography and Geology, Chemistry and chemical technology, Agriculture, Veterinary, Medicine, 2016. – P. 23–29.