

Розробка родовищ корисних копалин

УДК 502.5:622,323.016.2'156:658.567.5

І.Ю. Аблєсва, аспір.
Л.Д. Пляцук, д.т.н., проф.
Сумський державний університет

І.Г. Коцюба, к.т.н., доц.
Житомирський державний технологічний університет

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ПЕРЕРОБКИ БУРОВОГО ШЛАМУ ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ З ВИКОРИСТАННЯМ ФОСФОГІПСУ

Охарактеризований негативний вплив на навколишнє середовище під час буріння свердловин для видобутку нафти. Обґрунтовано, що буровий шлам створює екологічне навантаження та знижує стійкість територій. Тому для вирішення цієї проблеми необхідна його переробка із застосуванням екологічно безпечної та економічно ефективної технології. Запропонований хімічний метод утилізації даного виду відходу з використанням фосфогіпсу. Визначено, що на процес взаємодії значно буде впливати склад та структура бурового шламу. Був досліджений хімічний, мінералогічний склад, структура зразків відходу буріння, а також деякі їх фізичні властивості. Проаналізований вплив фазового складу бурового шламу на ефективність взаємодії з фосфогіпсом. Доведена доцільність складу композиції з фосфогіпсу та бурового відходу за рахунок вмісту в шламі кварцу та алюмосилікатів. Оцінена можливість фіксування небезпечних речовин, у тому числі і важких металів, завдяки утворенню міцної структури гіпсобетону.

Ключові слова: буровий шлам, фосфогіпс, хімічний метод переробки, гіпсобетон.

Вступ. Постановка проблеми. На сьогоднішній день існує достатня кількість методів і технологій переробки відходів, що утворюються при бурінні свердловин для видобутку нафти. Адже дані відходи у вигляді бурового шламу, стічних бурових вод, відпрацьованого бурового розчину створюють значне екологічне навантаження на навколишнє середовище, а також знижують стійкість природних екосистем. Внаслідок забруднення атмосфери, водних та земельних ресурсів речовинами III–IV класу небезпеки існує ризик для життя та здоров'я людини [8, с. 48]. Тому в мажах забезпечення екологічної безпеки проблема переробки бурових шламів є досить актуальною та потребує вирішення. З цією метою необхідним є впровадження екологічно безпечної та економічно ефективної технології з використанням оптимального методу утилізації. Проаналізувавши відомі способи переробки бурового шламу [5, с. 12] та дослідивши склад і структуру відходу буріння, вирішили, що доцільно застосовувати хімічний метод.

Метою роботи є виявлення впливу особливостей складу бурового шламу різних зразків на процес взаємодії його з фосфогіпсом.

Матеріал та результати досліджень. Для виявлення можливих напрямків переробки бурового шламу з допомогою хімічного методу був проведений ретельний аналіз його складу та структури. Буровий шлам, як складова відходів буріння, представляє собою вибурену породу разом з відпрацьованим буровим розчином. Порода подрібнюється породоруйнуючим інструментом і виноситься на поверхню буровим розчином у вигляді текучо-пластичної пастоподібної маси. Виходячи з цього, зрозумілим стає факт про відмінність у властивостях даного відходу, який утворений при бурінні різних свердловин та на різних глибинах однієї свердловини. Тому очевидною є необхідність в аналізі досліджуваних зразків: № 1 – взятого з глибини 400 м, № 2 – шламу, утвореного поблизу пласта, де залягає нафта, тобто піднятого з глибини 4–5 км. Проби даних зразків були відібрані при бурінні свердловини Бугруватівського нафтового родовища Дніпровсько-Донецького нафтогазоносного басейну. Місце знаходження родовища – Охтирський район Сумської області.

Склад та властивості бурового шламу будуть залежати як від гірської породи, так і від бурового розчину. Адже часточки породи здатні адсорбувати на своїй шпаруватій поверхні небезпечні хімічні речовини даного розчину. Останній застосовується для полегшення та оптимізації процесу буріння. Забруднююча здатність бурових розчинів залежить від кількості і

токсикологічної характеристики реагентів, що входять до їх складу. При бурінні свердловин використовуються сполуки 2–4 класів небезпеки. Основними з них є наступні: бентонітовий глинопорошок, КССБ-МТ (конденсована сульфідно-спиртова барда), КМЦ (карбоксиметилцелюлоза), ПАРи, каустична сода, нафта, ВЛР (вуглецево-лужний реагент), хлористий калій, лігносульфонати технічні, сульфенол, феноли та інші [1, с. 18; 2, с. 19].

Була запропонована технологія переробки бурового шламу із застосуванням відходу хімічної промисловості – фосфогіпсу. Він утворюється при виробництві екстракційної фосфорної кислоти або концентрованих фосфорних добрив шляхом сірчаноокислотної переробки апатитів чи фосфоритів. Гіпс і, в тому числі, фосфогіпс використовуються як неорганічної в'язучої речовини (гіпсового в'язучого). При змішуванні його з буровим шламом утворюється матеріал міцної структури, який може бути застосований для виготовлення будівельних конструкцій типу гіпсобетон та виробів на його основі. Даний напрямок переробки бурового шламу потребує проведення ряду досліджень для визначення особливостей процесу взаємодії відходу та фосфогіпсу. Важливе значення відіграє мінералогічний склад шламу, для точного аналізу якого необхідно оцінити якісний та кількісний елементний склад зразків. Хімічний аналіз бурового шламу проводили з використанням мікроаналізу на растровому електронному мікроскопі "РЭМ-106-И". У результаті дослідження ідентифікували хімічний склад зразків за допомогою розшифрування отриманих спектрограм. Слід відмітити, що даний метод дозволяє визначити ті елементи, вміст яких у досліджуваному матеріалі перевищує 1 %. А концентрація елементів виражається у вигляді відносної масової частки від 100 % виявлених елементів. Результати мікроаналізу представлені у таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад зразків № 1 та № 2 бурового шламу

Зразок шламу	Відносна масова частка хімічних елементів, %				
	Si	Al	Fe	K	Ca
№ 1	41,426	0,000	1,603	0,000	56,971
№ 2	55,738	23,591	10,681	5,092	4,898

Отримані дані підтверджують спорідненість бурового шламу із земною корою [9, с. 60], адже вона має подібний хімічний склад. Тому до складу зразку № 1 бурового шламу ймовірно входять наступні мінерали: оксиди кальцію, кремнію, заліза, силікати заліза, карбонати кальцію. А зразок № 2, напевно, утворений такими мінералами: оксидами металів (Si, Al, Fe, K, Ca), алюмосилікатами калію, кальцію (мінерали ортоклаз та анортит відповідно), мусковітом, каолінітом тощо.

Точне визначення мінералогічного (фазового) складу бурового шламу виконували за допомогою фазового рентгеноструктурного аналізу, спираючись на результати проведеного мікроаналізу. Для цього проводили рентгендифракційне дослідження структури матеріалу на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07. За результатами даного аналізу, які відображаються на дифрактограмах, визначили, що фазовий склад зразку № 1 бурового шламу є наступним: кварц (SiO_2) – 64,9 %, карбонат кальцію магнію (кальцит магнію) ($\text{Mg}_{0,064}\text{Ca}_{0,936}(\text{CO}_3)$) – 32 %, силікат заліза магнію ($\text{Fe}_{0,119}\text{Mg}_{0,881}(\text{Fe}_{0,379}\text{Mg}_{0,621})\text{Si}_2\text{O}_6$) – 3,1 %. А зразок № 2 містить такі мінерали (фази): кварц (SiO_2) – 49,8 %, магнетит (магнітний залізняк) ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) – 31,2 %, гідроксид алюмосилікату (каолініт) – $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ – 13 %, селеніт міді (CuSe) – 6 %.

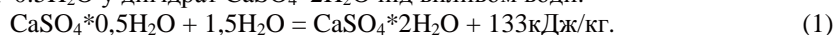
Як бачимо, основними складовими для обох зразків бурового шламу є кварц (пісок) та алюмосилікати (глина). Відомо, що існує технологія отримання будівельної конструкції – гіпсобетону, заснованої на змішуванні мінерального заповнювача (піску) та гіпсового в'язучого (ГОСТ 9574-90). Взагалі, усереднений склад будь-якого бетону виглядає наступним чином: вода, дрібний, крупний заповнювач та в'язуча речовина. Що стосується гіпсобетону, то він відрізняється гарним зовнішнім виглядом, екологічною чистотою, малою енергоємністю, капіталоємністю, порівняно малою середньою щільністю (500–1500 $\text{кг}/\text{м}^3$) і теплопровідністю, достатньою несучою здатністю і довговічністю, задовільними звукоізоляційними якостями. Матеріал легко ріжеться, просвердлюється. Гіпсобетон швидко твердне без теплової обробки, швидко схоплюється, а також є неводостійким. Тому застосовують різні добавки відповідного функціонального призначення для покращення властивостей конструкції [7, с. 112].

Для підвищення водостійкості гіпсобетону необхідно до складу матеріалу вводити кремнійорганічні рідини, суперпластифікатори, водорозчинні полімери та інші добавки.

Для активізації твердіння ангідритного в'язучого до складу суміші необхідно вводити Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, вапно, основні доменні гранульовані шлаки, золу від спалювання горючих сланців.

Будівельний гіпс схоплюється через 5–15 хв. Сповільнювачами схоплювання гіпсових в'язучих можуть слугувати ПАРи, декстрин, клеї, відхід виробництва лимонної кислоти – упарений фільтрат, кератиновий сповільнювач тощо.

Підвищенню міцності гіпсобетону слугують ПАРи [7, с. 110], які містяться у буровому шламi за рахунок диспергування їх з відпрацьованого бурового розчину. Механізм даного впливу цих речовин базується на їх властивості до зменшення поверхневого натягу та підвищенні водопроникності. Адже в основі процесу твердіння гіпсобетону лежить хімічна реакція перетворення напівгідрату сульфату кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ у дигідрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ під впливом води:



Паралельно відбуваються складні фізичні процеси формування структури матеріалу. Твердіння гіпсових в'язучих здійснюються за наступною схемою [4, с. 126].

На першому етапі (підготовчому) частки напівгідрату, взаємодіючи з водою, починають розчинятися з поверхні до утворення насиченого розчину. Одночасно відбувається початок гідратація напівводного гіпсу. Цей період характеризується пластичним станом гіпсового тіста.

На другому етапі (колоїдизації) поряд з гідратацією розчиненого напівгідрату і переходом його в дигідрат відбувається пряме приєднання води до твердого напівгідрату. Це призводить до виникнення дигідрату у вигляді високодисперсних кристалічних частинок. Дигідрат має значно меншу розчинність (приблизно в 5 разів), ніж напівгідрат. Тому насичений розчин по відношенню до вихідного напівгідрату є пересиченим, що призводить до виділення дигідрату з розчину, внаслідок чого утворюється колоїдно-дисперсна маса у вигляді гелю. У ній кристалики дигідрату пов'язані слабкими ван-дер-Ваальсовими силами молекулярного зчеплення. Цей період характеризується загусанням тіста (схоплюванням).

На третьому етапі (кристалізації) утворений нестійкий гелю перекристалізовується у більші кристали, які зростаються між собою у кристалічні зростки, що супроводжується твердінням системи та зростанням її міцності [4, с. 127].

При твердінні гіпсобетону утворюється до 80 % кристалічної фази, а його обсяг при цьому збільшується на 0,15–0,2 %. Процес твердіння відбувається дуже швидко (до 40–50 хв.). До цього моменту гіпсобетон набуває найбільшу міцність. Але в міру видалення вологи з нього (наприклад при сушінні) його міцність додатково зростає, що пов'язано зі зміцненням контактів між кристалами гіпсу. Міцність досягає максимального значення при повному висушуванні матеріалу. Склад гіпсобетону підбирається експериментальним шляхом. Варіюються В/Г співвідношення, кількість наповнювачів і сповільнювачів або прискорювачів схоплювання. При цьому В/Г може прийматися рівним від 0,35–0,45 для гіпсу α -модифікації до 0,6–0,7 – для гіпсу β -модифікації [3]. Водогіпсове співвідношення визначається за стандартною методикою, описаною у ГОСТ 23789-79. Даний параметр характеризує гіпсове тісто стандартної консистенції, тобто нормальної густини. Ця властивість відіграє важливу роль при отриманні гіпсобетонів з максимальною міцністю. За результатами проведених вимірювань отримали, що В/Г співвідношення складає 0,66. Це означає, на 1 кг фосфогіпсу необхідно 660 г води. Оскільки змішуємо фосфогіпс не з сухим піском за мінеральний наповнювач, а з вологим буровим шламом, то цей факт потрібно врахувати при визначенні співвідношення між компонентами композиції. З цією метою була визначена вологість та масова частка сухої речовини для досліджуваних зразків шламу за стандартною методикою (ГОСТ Р ІСО 11465-2011). Результати аналізу наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Масове відношення вологи та масової частки сухої речовини у зразках № 1 та № 2

Фізичний параметр	Зразок № 1	Зразок № 2
Вологість W, %	32,77	26,79
Масова частка сухої речовини W _{dm} , %	75,32	78,87

На основі цих даних було розраховане та експериментально підтверджене співвідношення між буровим шламом (БШ), фосфогіпсом (ФГ) та водою (В) у композиції – БШ : ФГ : В = 2 : 2 : 1.

Крім того, використовували як добавку, що регулює строки схоплювання, негашене вапно СаО. Було виявлено, що введення добавки СаО сприяє зниженню вмісту водорозчинних фосфатів, що є позитивною ознакою в'язучого. Вона не збільшує водопотребну властивість гіпсового в'язучого, практично не впливає на вологість зразків. Присутність у складі в'язучого нейтралізуючої добавки негашеного вапна призводить до подовження строків твердіння до 30–45 хв., що також є позитивною ознакою для приготування в'язучих з уповільненим строком твердіння. Оптимальне значення вмісту добавки, яка вводиться на стадії розмелу фосфогіпсу, не більше 0,5 %, що дозволяє зберегти певні показники міцності в'язучого. У випадку перевищення кількості вапна (більше 1 %) відбувається зниження міцності зразків.

Слід зауважити, що міцність утвореного матеріалу для двох зразків бурового шламу відрізняється. Це пояснюється наявністю нафтопродуктів у складі зразка № 2, яка визначається якісно візуально за деякими органолептичними властивостями (запахом, кольором). Оскільки дані органічні речовини є

гідрофобними, то вони сприяють відштовхуванню води, що перешкоджає взаємодії напівгідрату з водою та перетворенню його у міцний дигідрат. Тому матеріал, утворений після змішування бурового шламу зразку № 2 з фосфогіпсом, має меншу міцність, порівняно зі зразком № 2.

Дана технологія переробки бурового шламу є доцільною та ефективною з екологічної точки зору. Адже структура утвореного матеріалу сприяє фіксуванню небезпечних хімічних речовин, які вимиваються з шламу. Для ідентифікації водорозчинних сполук був проведений хімічний аналіз водної витяжки бурового відходу. Дослідження виконувалося з допомогою рентгено-флуоресцентного аналізу (РФА чи XRF) на приладі ElvaX Light SDD. У результаті розшифрування отриманих спектрограм визначили, що зразки мають однаковий якісний, але різний кількісний склад. Особливе побоювання викликають важкі метали, які становлять небезпеку для живих організмів. Серед елементів, виявлених у водних витяжках зразків, дану групу утворюють титан, хром, залізо, нікель та мідь [6, с. 9]. Наприклад, мідь та хром належать до другого класу небезпеки для ґрунтів, а нікель – до першого. За наявності у підземних водах вони становлять третій клас небезпеки. Хром та нікель є канцерогенними речовинами, які в різній мірі володіють наступними властивостями: мутагенний ефект, хромосомні пошкодження, зміни репарації ДНК тощо. Відомо, що хром викликає рак легень та органів шлунково-кишкового тракту; нікель – рак носової порожнини і легень [10, с. 190].

Висновки. З метою зниження екологічного навантаження на навколишнє середовище запропонований хімічний метод переробки бурового шламу з використанням фосфогіпсу. Був досліджений його хімічний, мінералогічний склад та структури, а також деякі фізичні властивості. Виявили особливості впливу даних параметрів на процеси взаємодії бурового шламу з фосфогіпсом. Визначили оптимальне співвідношення між компонентами композиції, що становить БШ : ФГ : В = 2 : 2 : 1. Дослідили, що введення добавки СаО в кількості не більше 0,5 % дозволяє зберегти певні показники міцності в'язучого та подовжити строки твердіння. Таким чином, за рахунок застосування запропонованого методу переробки бурового шламу можна досягти підвищення екологічної безпеки внаслідок фіксування небезпечних речовин, у тому числі і важких металів, завдяки утворенню міцної структури гіпсобетону.

Список використаної літератури:

1. Балаба В.И. Обеспечение экологической безопасности строительства скважин на море / В.И. Балаба // Бурение и нефть. – 2004. – № 1. – С. 18–21.
2. Оценка экотоксического действия зарубежных и отечественных буровых реагентов / В.Б. Баракшина, А.Х. Сафаров, Г.Г. Ягафарова и др. // Башкирский экологический вестник. – 2000. – № 2 (9). – С. 18–22.
3. Белов В.В. Современные эффективные гипсовые вяжущие, материалы и изделия. Научно-справочное издание / В.В. Белов, А.Ф. Бурьянов, В.Б. Петропавловская ; под общ. ред. А.Ф. Бурьянова. – Тверь : ТГТУ, 2007. – 132 с.
4. Домокеев А.Г. Строительные материалы / А.Г. Домокеев. – М. : Высшая школа, 1989. – 495 с., ил.
5. Ишбаев Т.Г. Рассмотрение различных путей утилизации отходов бурения нефтяных скважин / Т.Г. Ишбаев // Экологические проблемы нефтедобычи – 2012 : сб. науч. ст. – Уфа : Нефтегазовое дело, 2012. – С. 11–13.
6. Курганський В.М. До питання забруднення оточуючого середовища в процесі буріння нафтових та газових свердловин / В.М. Курганський, І.В. Тишаєв // Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка / Геологія. – 2006. – Вип. 38–39. – С. 7–9.
7. Нечаева Е.Ю. Модификация свойств строительного гипса / Е.Ю. Нечаева, Р.А. Тугушев, В.М. Уруев // Известия Тульского гос. ун-та / Технические науки. – 2009. – № 1–2. – С. 107–113.
8. Пукіш А.В. До питання оцінки токсичності відходів буріння / А.В. Пукіш, М.В. Кедик // Проблеми нафтогазової промисловості. – 2008. – № 6. – С. 46–53.
9. Ярошевский А.А. Химический состав земной коры / А.А. Ярошевский // Природа–1997. – № 6. – С. 58–66.
10. Mishra S. A Review on Epigenetic Effect of Heavy Metal Carcinogens on Human Health / Mishra S., Dwivedi S.P., Singh R.B. // The Open Nutraceuticals Journal. – 2010. – Vol. 3. – Pp. 188–193.

АБЛЄЄВА Ірина Юріївна – аспірант кафедри прикладної екології Сумського державного університету.

Наукові інтереси:

- утилізація відходів, що утворюються при видобутку нафти;
- технологія хімічної переробки бурового шламу з використанням фосфогіпсу.

Тел.: (099) 919–75–88.

E-mail: i-ableeva@mail.ua

ПЛЯЦУК Леонід Дмитрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної екології Сумського державного університету.

Наукові інтереси:

- екологічні ризики;
- процеси та апарати природоохоронних технологій;
- процеси та обладнання хімічної технології;
- моніторинг стану навколишнього середовища;
- енергоефективні технології;
- екологічне інспектування.

Тел.: (0542) 331–205.

E-mail: i-ableeva@mail.ua

КОЦЮБА Ірина Григорівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри екології Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- утилізація полімерних відходів;
- екологічна безпека;
- використання пластмасових відходів в машинобудуванні.

Стаття надійшла до редакції 01.10.2013