

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЛИЯНИЯ КОАГУЛЯНТОВ
НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУРОВЫХ ШЛАМОВ**
Л. Н. Скипин, Д. Л. Скипин, В. С. Петухова, И. Н. Кустышева

THE EFFECTS OF COAGULANTS ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF DRILL CUTTINGS
L. N. Skipin, D. L. Skipin, V. S. Petukhova, I. N. Kustysheva

Одно из перспективных решений по охране окружающей среды в нефтяной промышленности – увеличение работ по утилизации и рекультивации буровых шламов. Для них характерны щелочность, солонцеватость, высокая гидрофильность, нарушенная структура и слабая водопроницаемость. Для рекультивации шламов в Тюменской области в качестве технических рекультивантов изучен ряд коагулянтов: кальций сульфат 2-водный ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), железо сернокислое 7 водное ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), серпентин ($\text{Mg}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), доменный гранулированный шлак, фосфогипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Установлено, что фосфогипс является самым перспективным мелиорантом-коагулянтом. Содержание фосфора в нём достигает до 1,5 %. Потребность фитомелиорантов в фосфоре на начальном этапе будет полностью удовлетворена. Использование фосфогипса превращает буровой шлам в эффективный структурообразующий коллоидный комплекс с достаточным количеством питательных веществ. Фосфогипс в отличие от природного гипса не подвергается цементированию. Его транспортировка и хранение не требует дополнительных затрат. Потребность в коагулянте может быть обеспечена промышленными предприятиями Уральского федерального округа (г. Ревда). Использование фосфогипса позволит решить три задачи: 1) улучшение химических и физических свойств бурового шлама; 2) утилизация непосредственно фосфогипса как отхода промышленности; 3) обеспечение мелиорируемого субстрата фосфором. Это обусловлено доступностью и низкой его стоимостью. Коэффициент корреляции между дозой и объемом фильтрата составил при этом 0,64.

A promising solution for the protection of the environment in the petroleum industry is to increase the work on recycling and reclamation of drill cuttings. They are characterized by alkalinity, high hydrophilicity, disturbed structure and low permeability. For the remediation of sludge in the Tyumen Region several coagulants were studied as technical rekultivators: calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), iron sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), serpentine ($\text{Mg}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), granulated blast-furnace slag, phosphogypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). It was established that phosphogypsum is the most promising ameliorant-coagulant. The phosphorus content in it is up to 1.5 %. The phyto-meliorants' need for phosphorus at the initial phase will be fully satisfied. Using phosphogypsum converts cuttings into an effective structure-colloidal complex with enough nutrients. Unlike natural gypsum, phosphogypsum is not subjected to cementation. Its transportation and storage does not require additional costs. The need for a coagulant can be provided by industrial enterprises of the Urals Federal District (in the town of Revda). The use of phosphogypsum will solve three problems: 1) improving the chemical and physical properties of the cuttings; 2) direct disposal of phosphogypsum as industry waste; 3) providing the reclaimed substrate with phosphorus. This is due to phosphogypsum availability and low cost. The coefficient of correlation between the dose and the volume of the filtrate was 0.64.

Ключевые слова: фильтрационная способность, коагулянты-мелиоранты, буровой шлам, гипс, фосфогипс, сернокислое железо, доменный шлак, серпентин.

Keywords: filtration capacity, coagulants, ameliorants, drill cuttings, gypsum, phosphogypsum, sulphate iron, blast furnace slag, serpentine.

Результаты исследований свидетельствуют, что буровые шламы имеют высокое содержание катионов натрия, их присутствие обусловлено наличием соды, вносимой в них с реагентом для облегчения процесса бурения. Внесение эффективных коагулянтов устраняет щелочность и солонцеватость, снижает гидрофильность, улучшает структуру и водопроницаемость бурового шлама. Из всех изучаемых коагулянтов наибольший практический интерес для условий Тюменской области представляет фосфогипс – отход промышленного производства.

Одной из актуальных проблем при эксплуатации месторождений является ущерб, наносимый загрязнением и нарушением почв и грунтов. По данным Н. Н. Андреевой [1], на территории среднего промысла Западной Сибири площадь нарушенных земель достигает 20 – 22 % в границах горного отвода. Количество буровых амбаров на территории ХМАО насчи-

тывается более 3000, аналогичная ситуация характерна и для ЯНАО, возрастает их доля на юге Тюменской области. Как известно, буровые амбары, содержащие отходы бурения, являются потенциальными загрязнителями окружающей природной среды, поэтому они должны быть ликвидированы или рекультивированы.

Буровой шлам – измельченная породоразрушающим инструментом и вынесенная на поверхность буровым раствором порода, представляющая собой текучепластичную пастообразную массу, имеющую темно-серый цвет и слабовыраженный, но характерный специфический запах, маслянистую на ощупь. Гидрофильные коллоиды бурового шлама обладают способностью удерживать большое количество воды. Рассматриваемые образцы с наличием гидрофильных коллоидов вязки, пластичны, сильно набухают, при увлажнении очень липки. Физическое состояние коллоидов оксида кремния в буровом шламе в значи-

тельной степени зависит от состава поглощенных катионов. Коллоиды оксида кремния, насыщенные одновалентными катионами, находятся в основном в состоянии золя. При замене одновалентных катионов двух- и трехвалентными они переходят в гель. Так насыщение поглощающего комплекса натрием способствует образованию золя [2]. Источником поступления натрия является каустическая и кальцинированная сода, это явление дополнительно усиливается за счет использования буровых растворов, где присутствуют монтмориллонитовые добавки.

Основные проблемы по охране окружающей среды в нефтяной промышленности сегодня следует решать увеличением работ по утилизации и рекультивации буровых шламов [6]. Одно из перспективных решений этого вопроса – широкое внедрение экологически безопасных элементов системы рекультивации, базирующихся на использовании мелиорантов-коагулянтов [10].

Цель работы: улучшить физические и химические свойства бурового шлама при использовании коагулянтов.

Задачи исследований:

1. Подобрать наиболее эффективный мелиорант.
2. Определить оптимальную дозу применяемых коагулянтов.

Методика исследований. Работа проводилась в «Лаборатории мониторинга окружающей среды ТюмГАСУ». Фильтрационная способность насыпных образцов бурового шлама в сочетании с различными коагулянтами изучалась методом трубок [3]. Данный метод применим при сравнительной оценке способов структурирования и водопроницаемости почв, грунтов и бурового шлама.

В качестве коагулянтов использовались кальций сульфат 2-водный ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), железо сернокислое 7 водное ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), серпентин ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), доменный гранулированный шлак, фосфогипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Водопроницаемость изучаемых образцов изменялась в зависимости от качественного состава и дозы того или иного применяемого коагулянта. Для более наглядного восприятия полученных данных были построены графики, отражающие зависимость количества профильтровавшейся воды от дозы коагулянтов (рис. 1).

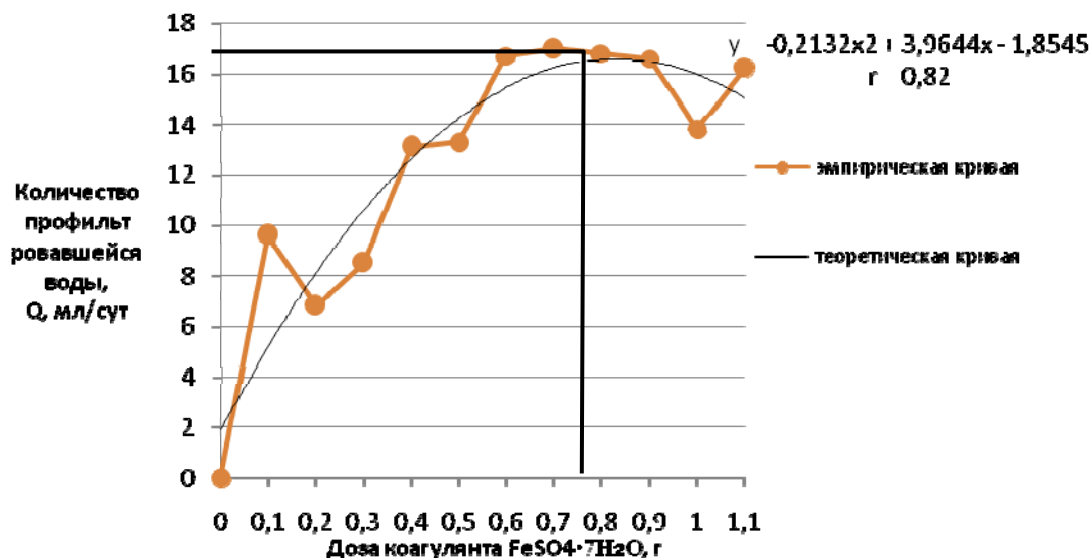


Рис. 1. Влияние $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на фильтрационную способность бурового шлама

Результаты опытов свидетельствуют, что буровой шлам в естественном состоянии (без добавления коагулянта) обладает абсолютной водонепроницаемостью в течение всего времени проведения эксперимента. Влияние сернокислого железа даже в малых дозах способствует улучшению фильтрационной способности изучаемых образцов. При этом необходимо отметить, что буровой шлам без мелиоранта обладает высокой гидрофильностью, т. е. впитывает и удерживает большое количество воды, но не пропускает ее через себя. Максимум фильтрации проявляется при нейтрализации соды в водной вытяжке и вытеснении активного натрия из поглощающего комплекса, который является основной причиной образования дисперсной среды бурового шлама. Изменение качественного состава поглощающего комплекса приводит к

коренному изменению количественного показателя, выраженного в интенсивности фильтрационного процесса.

Оптимальная доза для $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет 0,8 г физического веса, при этом параметре количество профильтровавшейся воды достигает 16,8 мл/сут. По рисунку видно, что внесение большего количества $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ было неэффективным. Корреляционная связь между дозой коагулянта и количеством фильтра в опыте была сильной ($r = 0,82$). Коэффициент детерминации ($d = 0,67$) показывает, что внесение коагулянта в форме сернокислого железа на 67 % определяет фильтрационную способность бурового шлама, при этом 33 % приходится на долю других факторов.

В качестве коагулирующего начала при использовании измельченного доменного шлака могут выступать катионы кальция, алюминия, железа, магния и др. Их содержание в форме окислов в доменном шлаке каждого в отдельности колеблется от 0,3 до 49 % по массе. Максимальное содержание приходится на CaO (30 – 49 %) и Al₂O₃ (4,5 – 20 %). Полученные результаты опыта свидетельствуют о весьма слабой коагулирующей способности доменного шлака (рис. 2). Возможная причина этого явления кроется в слабой растворимости химических соединений, низком их процентном содержании, слабой измельченности материала и др.

Данный вопрос требует отдельного изучения при разностороннем использовании доменного шлака с

другими химическими соединениями, в частности, с минеральными кислотами разной концентрации. Это позволит перевести ряд катионов в растворимую и доступную форму. Наибольшая величина фильтрата при добавлении доменного гранулированного шлака составила 3,0 мл/сут, что в 5,6 раз ниже, чем при использовании сернокислого железа. Применение доменного гранулированного шлака было малоэффективным ($r = 0,33$ – связь слабая). Коэффициент детерминации свидетельствует о том, что фильтрационная способность исследуемого образца под действием доменного шлака может зависеть до 11 %, основная ее часть (89 %) сохраняет свои отрицательные свойства практически в полном объеме.

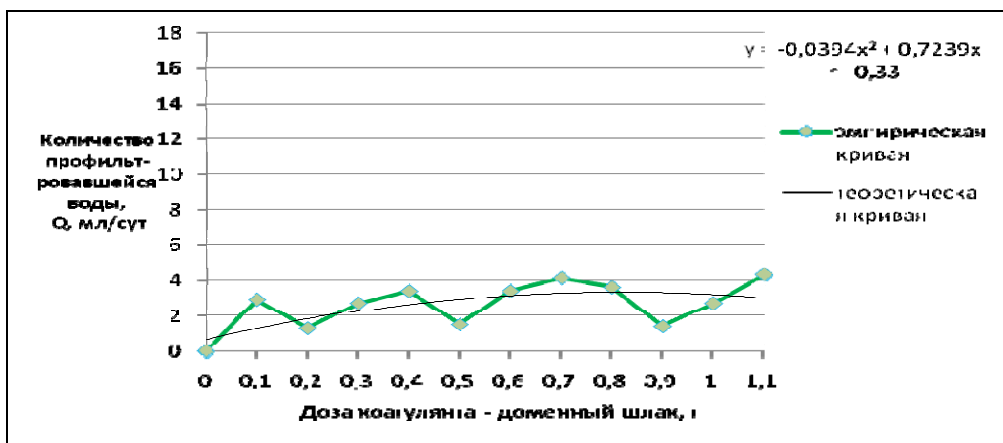


Рис. 2. Влияние доменного гранулированного шлака на фильтрационную способность бурового шлама

По своему влиянию на водопроницаемость действие гипса указывает на целесообразность использования его природных запасов в качестве мелиоранта-коагулянта, так как корреляционная связь между дозами гипса и фильтратом была средней ($r = 0,7$), коэффициент детерминации при этом составил 0,5 (рис. 3).

Слабым звеном использования природного гипса является его способность к цементированию при контакте с водой. Это требует определенных затрат на его хранение и транспортировку в специальной таре. Несоблюдение этих условий в северных регионах приведет к потере требуемых свойств природного гипса, увеличит затраты на его разгрузку.

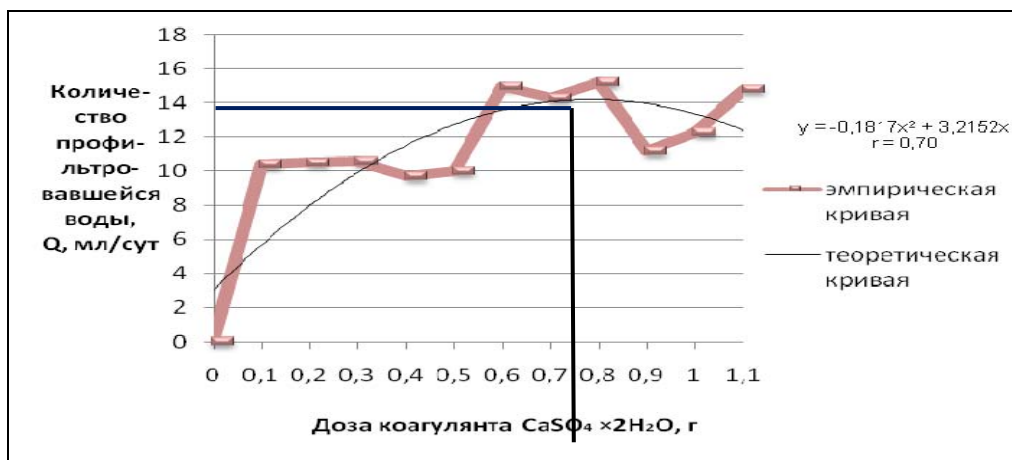


Рис. 3. Влияние CaSO₄·2H₂O на фильтрационную способность бурового шлама

В целом использование кальция сульфата 2-водного ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (гипса) весьма эффективно. Оптимальная доза его составила 0,8 г, при этом величина фильтрата достигала 15,30 мл/сут, это сопоставимо с внесением сернокислого железа. Гипс, в свою очередь, является экологически чистым, довольно распространенным и недорогим природным материалом. Его использование может особенно рассматриваться при наличии мелиоранта в природных месторождениях непосредственно в местах добычи углеводородного сырья (Башкирия, Татарстан, Пермский край).

В качестве действующего коагулирующего элемента в отходе строительного производства серпентине могут выступать катионы Mg^{2+} и Fe^{2+} . Исследования показали, что рассматриваемые отходы по своему мелиоративному эффекту проявлялись слабо. Его применение может рассматриваться также в местах непосредственной близости буровых скважин и образовании серпентиновых отходов. Такое сочетание

присуще на территории промышленного Урала (вблизи Баженовского месторождения, г. Асбест). Его использование в условиях Северных округов Тюменской области практически исключается.

Применение другого мелиоранта-коагулянта отхода химической промышленности – фосфогипса – незначительно уступает по фильтрационной способности чистому гипсу, при этом важно отметить, что в фосфогипсе содержание фосфора достигает до 1,5 %, что является важным условием при последующей рекультивации бурового шлама. В данном случае потребность фитомелиорантов в фосфоре на начальном этапе будет полностью удовлетворена. Важно также отметить, что фосфогипс в отличие от природного гипса не подвергается цементированию. Его транспортировка и хранение не требует дополнительных затрат. Потребность в фосфогипсе может быть полностью снята рядом промышленных предприятий Уральского федерального округа (г. Ревда).

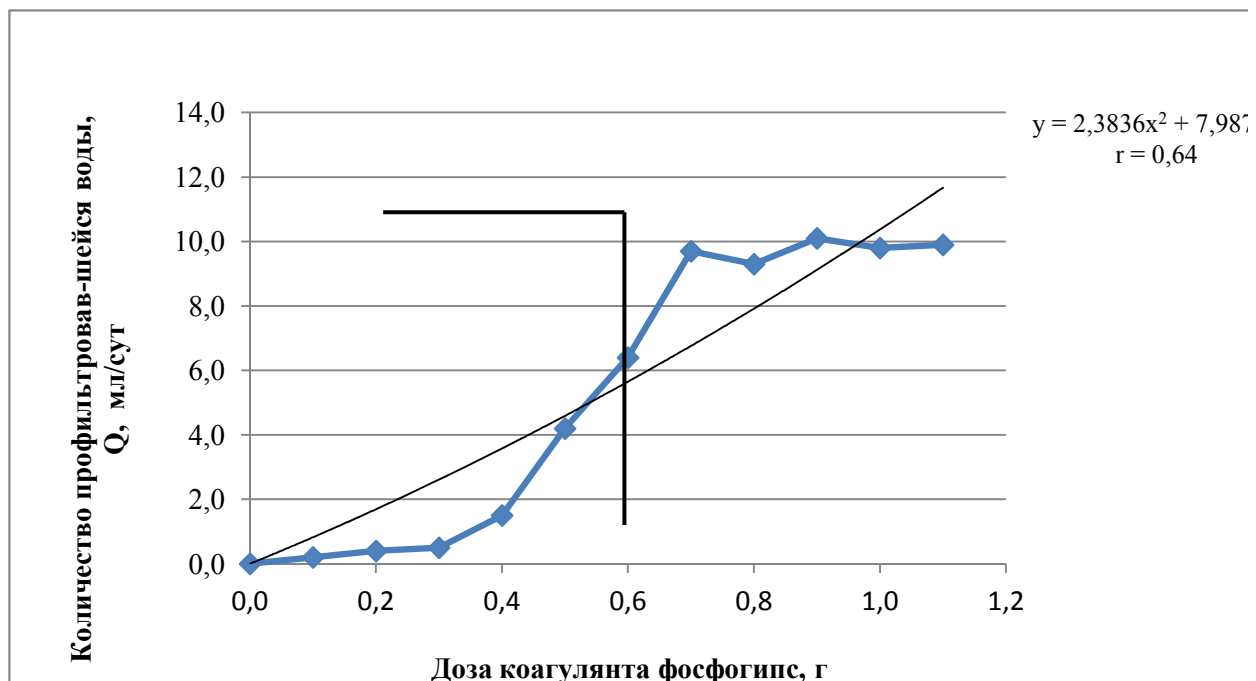


Рис. 4. Влияние дозы фосфогипса на фильтрационную способность бурового шлама

При использовании фосфогипса решаются три задачи – это улучшение химических и физических свойств бурового шлама, утилизация непосредственно самого фосфогипса и обеспечение мелиорируемого субстрата фосфором. С этих позиций фосфогипс является перспективным мелиорантом-коагулянтом при рекультивации бурового шлама. Из всех рассмотренных коагулянтов-мелиорантов использование фосфогипса является наиболее перспективным, это обусловлено доступностью и низкой его стоимостью. Коэффициент корреляции между дозой и объемом фильтрата составил при этом 0,64.

Замещение натрия кальцием, магнием или железом способствует коагуляции и образованию водопропрочной структуры с хорошей фильтрационной способностью. Источником соды в буровом шламе являются химические реагенты – сода каустическая и сода кальцинированная. Необходимо также отметить, что

часть натрия и калия присутствует в исходном материале бурового шлама, т. е. в полевых шпатах. Использование эффективных коагулянтов позволяет вытеснить катионы натрия и калия из поглощающего комплекса и коренным образом улучшить его физические и химические свойства, что явно прослеживается по изменению фильтрационной способности рассматриваемого опытного образца.

Внесение фосфогипса превращает буровой шлам в эффективный структурообразующий коллоидный комплекс с достаточным количеством питательных веществ. Аналогичная закономерность установлена в исследованиях Л. Н. Скипина [9], В. А. Федоткина, Л. Н. Скипина, А. Т. Хусаинова, С. А. Гузеевой [4; 5; 9; 11], Л. Н. Скипина, А. Я. Митриковского, Ю. А. Козинной [7; 8], на солонцовых почвах юга Тюменской области. Положительное последствие фосфогипса на солонцах проявляется более 40 лет.

Заключение

Таким образом, проведенные нами исследования позволили установить эффективность ряда коагулянтов при использовании на буровых шламах. В порядке убывания фильтрационной способности коагулянты можно расположить следующим образом: сернокислое железо, гипс, фосфогипс, доменный шлак, серпентин. По вариантам, где получена полная кривая отклика (с использованием алюминия сернокислое,

железа сернокислое, гипса и частично фосфогипса), можно определить оптимальную дозу мелиоранта по максимальной фильтрации воды в колонке. Этот метод можно условно назвать определением дозы коагулянта по порогу фильтрации. Применительно к условиям Тюменской области наибольший интерес представляет фосфогипс – отход химической промышленности Уральских промышленных предприятий.

Литература

1. Андреева Н. Н. Проблемы охраны окружающей среды при разработке небольших месторождений. М.: ВНИИОЭНГ, 2003. 252 с.
2. Белицина Б. Г., Васильевская В. Д., Гришина Л. А., Евдокимова Т. И., Зборишук Н. Г., Иванов В. В., Левин Ф. И., Николаева С. А., Розанов Б. Г., Самойлова Е. М., Тихомиров Ф. А. Почвоведение. Ч. 1. Почва и почвообразование. М.: Высш. шк., 1988. 400 с.
3. Вадюнина А. Ф., Корчагина З. А. Методы определения физических свойств почв и грунтов в поле и лаборатории: учебное пособие для гос. университетов СССР. М.: Высшая школа, 1961. 344 с.
4. Гузеева С. А., Скипин Л. Н. Солонцовые почвы – важный земельный ресурс для последующего освоения (статья) // Материалы Международной научно-практической конференции «Конкурентоспособный Казахстан: проблемы и решения», г. Кокшетау, 2008 г. С. 34 – 37.
5. Гузеева С. А., Хусаинов А. Т. Итоги изучения и освоения солонцов Северного Зауралья // Материалы Международной научно-практической конференции, посвящ. 60-летию А. Т. Хусаинова «Актуальные вопросы устойчивого социально-экономического развития и охраны окружающей среды в республике Казахстан». 2010. С. 87 – 92.
6. Кустышева И. Н., Скипин Л. Н., Ваганов Ю. В., Суслов С. Л. Рекультивация нарушенных земель под нефтегазовыми объектами // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. № 4. С. 27 – 31.
7. Митриковский А. Я., Скипин Л. Н., Козина Ю. А. Влияние различных мелиорантов-коагулянтов на физические свойства нейтральных солонцов // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. С. 1681.
8. Митриковский А. Я., Скипин Л. Н., Козина Ю. А. Применение различных мелиорантов для изменения водно-физических свойств солонцов сульфатно-содового засоления // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. С. 1684.
9. Скипин Л. Н. Приемы освоения солонцов в Западной Сибири и параметры симбиотической азотфиксации у бобовых культур – фито-мелиорантов: автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. Тюмень: ГГСХА, 1998.
10. Скипин Л. Н., Галямов А. А., Гаевая Е. В., Захарова Е. В. Техногенное воздействие шламовых амбаров на окружающую среду полуострова Ямал // Вестник КрасГАУ. 2014. № 11. С. 146 – 150.
11. Федоткин В. А., Скипин Л. Н., Гузеева С. А. Последствие фосфогипса на химические свойства луговых солонцов Тюменской области // Плодородие. 2007. № 2(35). С. 15 – 16.

Информация об авторах:

Скипин Леонид Николаевич – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой техно-сферной безопасности Тюменского государственного архитектурно-строительного университета, bgd@tgasu.ru.

Leonid N. Skipin – Doctor of Agricultural Sciences, Full Professor, Head of the Department of Technospheric Security, Tyumen State Architectural University.

Скипин Дмитрий Леонидович – кандидат экономических наук, доцент, и. о. заведующего кафедрой экономической безопасности, учета, анализа и аудита Тюменского государственного университета, DSkipin@mail.ru.

Dmitry L. Skipin – Candidate of Economics, Associate Professor, Acting Head of the Department of Economic Security, Accounting, Analysis and Audit, Tyumen State University.

Петухова Вера Сергеевна – ассистент кафедры техносферной безопасности Тюменского государственного архитектурно-строительного университета, bgd@tgasu.ru.

Vera S. Petukhova – Assistant Lecturer at the Department of Technospheric Security, Tyumen State Architectural University.

Кустышева Ирина Николаевна – старший преподаватель кафедры землеустройства и кадастра Тюменского государственного архитектурно-строительного университета, kzk@tgasu.ru.

Irina N. Kustysheva – Senior Lecturer at the Department of Land Management and Cadastre, Tyumen State Architectural University.

Статья поступила в редколлегию 21.09.2015 г.