УДК 504.064

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ БУРОВОГО ШЛАМА

М.В. Начева

Институт природно-технических систем
г. Севастополь, ул. Ленина, 28
E-mail: mari.nacheva@mail.ru

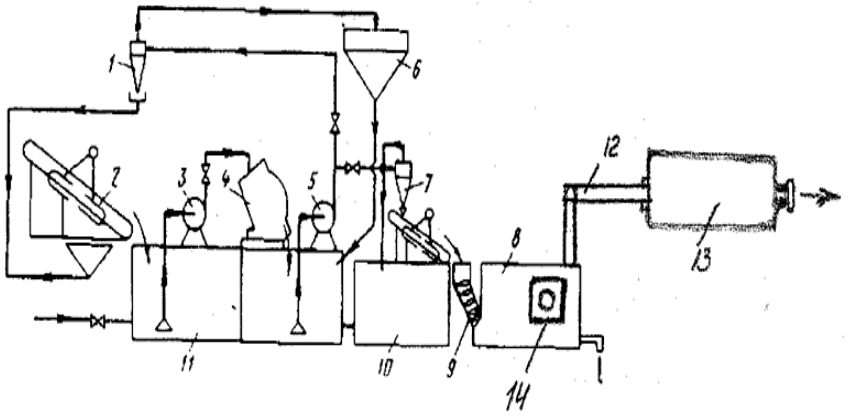
В статье обоснован выбор метода термообработки бурового шлама и произведен критический анализ методов очистки газов от диоксида серы с помощью групповой экспертной оценки, которая позволила определить наиболее эффективный, экономически и экологически выгодный, учитывая особенности и условия Крыма.

Введение. Проблема повышения экологической безопасности при утилизации отходов нефтедобычи актуальна практически в каждом нефтедобывающем районе бассейна Черного моря. Значительные количества нефтяных отходов негативно воздействуют практически на все компоненты окружающей среды. Отрицательные воздействия проявляются в повышении заболеваемости людей, ухудшении их жизненных условий, в снижении продуктивности биологических природных ресурсов и т.п.

Технология утилизации бурового шлама. Буровая установка ограничена по площади и нет возможности складировать на ней отходы, поэтому проблему необходимо решать сразу по мере поступления отходов бурения. Для того, чтобы предотвратить загрязнение морской среды при перекачке и транспортировке бурового шлама, а также почв при его хранении и захоронении, предлагается снабжать буровые установки устройствами по его утилизации. Вызывает интерес предложенная немецкой компанией KHD Humboldt Wedag AG технология разделения нефтешламов на фазы с последующим их сжиганием. Установка имеет устройство для забора бурового шлама, вибросито для отделения основной массы твердых частиц, трехфазную центрифугу, сепаратор для доочистки фугата с центрифуги, печь [1]. Однако, данная установка не содержит устройств для очистки дымовых газов от диоксида серы, который может привести к загрязнению воздушной среды.

Выполненный анализ известных методов и технологических решений по термообработке бурового шлама при нефтегазодобыче показал, что за базовый вариант можно принять технологию немецкой компании. При этом возникает необходимость адаптации данного устройства для утилизации бурового шлама к условиям добычи углеводородов на шельфе Черного моря, которая в первую очередь, заключается в технологическом решении по очистке дымовых газов от диоксида серы, а также в оптимизации температурного режима сжигания бурового шлама.

Температурный режим был оптимизирован, исходя из химических превращений соединений бурового шлама, и составил 800 – 850 °С. Данная температура позволяет полностью обезвредить буровой шлам от вредных органических веществ. Для этого установку необходимо дополнить терморегулятором, с целью поддержания постоянной температуры в печи, а также охладителем для понижения температуры отходящих газов и абсорбером на диоксид серы. Усовершенствованная технологическая схема утилизации бурового шлама методом термообработки приведена на рис. 1. Принцип работы отмеченной установки заключается в следующем: нефтяной шлам забирается шламовым насосом из резервуара и подается в нефтяную ёмкость объемом от 50 до 150 м^3, откуда подлежащие переработке шламы поступают на трехфазный сепаратор. Терморегулятор обеспечивает постоянную температуру переработки отходов. Буровой шлам в сепараторе разделяется на три фазы. Вода отводится через интегрированную в сепараторе эксцентриковую шайбу. Нефтяная фаза выходит через фазоразделяющую шайбу самотеком в промежуточную емкость. Твердая фаза транспортируется из сепаратора в муфельную печь.



Р и с. 1. Усовершенствованная технологическая схема обезвреживания шлама методом термической обработки: 1, 7 – батарея гидроциклонов; 2 – вибросито; 3, 5 – шламовый насос; 4 – фрезерно-струйная мельница; 6 – бункер; 8 – печь; 9 – транспортер; 10 – емкость с виброситом; 11 – двухсекционная емкость-бункер; 12 – охладитель газов;13 – абсорбер; 14 – терморегулятор

Обезвреженный с помощью данной установки буровой шлам может использоваться в производстве строительных материалов – кирпича, керамзита, мелкоразмерных строительных изделий и т.п. Возможная номенклатура продуктов утилизации следующая:

– шлакоблоки по ГОСТ 6133-84, используемые в малоэтажном строительстве для ограждающих и несущих конструкций, подсобных зданий и т.п.;

– плитка тротуарная по ГОСТ 17608-91, используемая для устройства сборных покрытий тротуаров;

– бордюрный камень по ГОСТ 6665-91, применяемый для отделения проезжей части улиц от тротуаров, газонов, площадок и т.п.;

– связующие смеси по ГОСТ 23558-94, используемые для устройства оснований и дополнительных слоев оснований автодорог с капитальным, облегченным и переходными типами дорожной одежды;

– гранулированный заполнитель, используемый в бетонах.

Внедрение мероприятий по переработке отходов нефтедобычи, несомненно, в первую очередь, направлено на снижение негативного воздействия на окружающую среду. Однако, немаловажен и социально-экономический эффект заключающийся в уменьшении платы за размещение отходов, в получении прибыли от реализации продуктов утилизации, в расширении инфраструктуры рабочих профессий и создании дополнительных рабочих мест [1].

Анализ методов очистки газов от диоксида серы. Для выбора метода очистки отходящих газов из термоустановки необходимо выполнить анализ известных методов с учетом конкретных условий буровой платформы. По данным Ю.А. Израэля, в ранжированном ряду основных загрязнителей атмосферы сернистый ангидрид (оксид серы IV) находится на одном из первых мест [2]. При нормальных условиях это бесцветный газ с резким раздражающим запахом. При температуре t = 10,5 °С сгущается в бесцветную жидкость, затвердевающую при t = -75 °С в кристаллическую массу. Критическая температура t = 157,3 °С, критическое давление 77,8 атм., при которых SO_2 хорошо растворим в воде с образованием сернистой кислоты H_2SO_3. Кислород окисляет SO_2 при высоких температурах в присутствии катализаторов; может окисляться до SO_3 и H_2SO_4 и восстанавливаться до S. С водными растворами щелочей SO_2 образует соли сернистой кислоты. Термически SO_2 очень устойчив; заметная диссоциация его происходит при температуре около 2800 °С по реакции $2SO_2 = SO^- + SO_3^+$.

Основным источником загрязнения атмосферного воздуха оксидом серы IV являются отходящие газы заводов цветной металлургии, выхлопные газы сернокислотных заводов и дымовые газы

теплоэнергетических установок, сжигающих высокосернистое топливо. Существующие методы очистки газов от SO_2 можно разделить на три группы: методы, основанные на окислении и нейтрализации SO_2, циклические и комбинированные методы. К первой группе относятся методы очистки газов от SO_2 с переработкой ее в серную кислоту или сернистокислые соли. К циклическим относятся методы, позволяющие извлекать SO_2 из разбавленных газов при низкой температуре и выделять поглощенную SO_2 при последующем нагреве поглотителя. При использовании комбинированных методов поглощение двуокиси серы производится различными основаниями с последующим действием на них сильных кислот, в результате чего получается концентрированная двуокись серы и соответствующие соли.

Выбор метода извлечения диоксида серы зависит от его концентрации, температуры и влажности отходящих газов, наличия в них других примесей, а также от специфических местных условий. При выборе метода необходимо учитывать масштабы производства, наличие местного сырья для приготовления поглотительных растворов, возможность реализации получаемых при очистке продуктов и другие местные условия.

Методы, основанные на окислении и нейтрализации SO_2. Этот метод позволяет достичь санитарной нормы очистки отходящих газов с одновременным получением ценного химического продукта. Отходящие газы предварительно очищают от пыли в электрофильтрах и от каталитических ядов (As_2O_3 и SeO_2) в промывных башнях, орошаемых серной кислотой. Улавливание сернокислого тумана, образовавшегося в промывных башнях, производится в волокнистых электрофильтрах. Очищенный от примесей сернистый газ с помощью газодувки направляется в контактный аппарат. Однако перед этим он должен быть подогрет до 420 – 440 °С. В существующих сернокислотных системах, работающих на концентрированных газах, подогрев газа осуществляется за счет теплоты реакции окисления SO_2 в SO_3.

Если содержание SO_2 в газе мало и теплота реакции окисления недостаточна, то подогрев газа до температуры контактирования осуществляется путем добавления к нему топочных газов, получаемых в результате сжигания газообразного или жидкого топлива в топке. В связи с этим в контактном отделении не устанавливаются теплообменники, а понижение температуры газа между слоями контактной массы осуществляется путем добавления к газу атмосферного воздуха. Получаемый в контактном аппарате оксид серы VI абсорбируется в башне. При больших количествах холодной воды целесообразно применять для поглощения SO_2 из отходящих газов водный метод очистки. Благодаря низкому парциальному давлению SO_2 над водой можно достичь практически полного поглощения двуокиси серы водой. Однако на практике водная очистка газов от SO_2 не нашла широкого применения из-за большого расхода воды и загрязненности сточных вод.

Известковый метод. По этому способу отходящие газы подвергаются предварительной очистке от механических примесей (пыли, сажи) в батарейных циклонах, после чего с помощью газодувки направляются в скруббер, орошаемый известковым молоком.

При взаимодействии известкового молока с SO_2 протекают реакции:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3,$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + 2H_2O,$$

$$H_2SO_3 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 + 2H_2O.$$

По мере циркуляции раствора в нем накапливается соль $CaSO_3$. Образовавшийся сернистокислый кальций плохо растворим в воде, поэтому в системе орошения скрубберов последовательно устанавливается кристаллизатор, служащий для выделения кристаллов сульфита кальция. Дальнейшее выделение $CaSO_3$ происходит на вакуум-фильтре.

Шлам, состоящий из $CaSO_3$ и $CaSO_4$, образующийся за счет реакции $CaSO_3 + O_2 = 2CaSO_4$, выводится в отвал транспортером и может быть использован для производства строительных материалов. Известковый метод обеспечивает практически полную очистку газов от SO_2, причем после удале-

ния осадка раствор гашеной извести используют повторно, что позволяет значительно снизить его расход.

Содовый метод. Сущность этого метода заключается в промывке отходящих газов водными растворами кальцинированной соды. При этом протекают следующие реакции:

$$Na_2CO_3 + SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2,$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3.$$

Процесс поглощения SO_2 содовым раствором осуществляется в аппаратах насадочного типа. Газ проходит последовательно две башни, первая из которых орошается раствором $NaHSO_3$, вторая – раствором Na_2SO_3. Содовый способ обеспечивает хорошую очистку отходящих газов от SO_2 с одновременным получением товарной соли $NaHSO_3$ и Na_2SO_3. С учетом местных условий крымского содового завода, можно использовать его отходы. В этом случае данный метод будет наиболее экономичен. Так же возможна организация производства огнетушащих порошков, используя отходы содового завода и обезвреженный буровой шлам.

Аммиачный метод. Процесс очистки выхлопных газов от SO_2 аммиачным методом заключается в очистке газа аммиачной водой в виде реакции

$$SO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_3,$$

$$(NH_4)_2 + SO_2 + H_2O = 2NH_4HSO_3.$$

В присутствии кислорода сульфиты окисляются до сульфатов:

$$(NH_4)_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 = (NH_4)_2SO_4,$$

$$(NH_4)HSO_3 + \frac{1}{2}O_2 = NH_4HSO_4.$$

Так как при взаимодействии сернистого газа с аммиачной водой получаются аммиачные соли, используемые как удобрение в сельском хозяйстве, аммиачный метод очистки газов от SO_2 перспективен.

Циклические методы. В основе циклических методов лежит способность двуокиси серы поглощаться при низких температурах, а затем при повышении температуры выделяться в чистом виде. В некоторых случаях для абсорбции SO_2 используются твердые сорбенты. Циклические методы извлечения двуокиси серы являются наиболее эффективными, и нашли применение в промышленности. Данный метод громоздкий и требует больших экономических затрат.

Магнезитовый метод. Сущность процесса состоит в поглощении SO_2 водной суспензии оксида магния по реакции $MgO + SO_2 = MgSO_3$. При нагреве сульфит магния разлагается на $MgSO_3$ - $MgO + SO_2$ с получением товарного SO_2, а оксида магния снова направляется на поглощение. Как и в случае аммиачного способа, часть (до 10°/о) сульфита магния в растворе окисляется в сульфат по реакции

$$2MgSO_3 + O_2 = 2MgSO_4.$$

Эта часть раствора должна быть компенсирована свежим раствором. В производственных условиях рабочий раствор, содержащий MgSO3 и MgSO4 в шламе, непрерывно циркулирует в системе. Однако из-за больших энергетических затрат и громоздкости технологического оборудования он не получил широкого применения

Цинковый метод. Этот способ очистки газов от SO_2 аналогичен магнезитовому, но в качестве поглотителя используется суспензия оксида цинка. Отличительной особенностью цинкового способа является то, что на очистку можно подавать газы при высокой температуре (200 – 250°С). Газ должен быть предварительно очищен от пыли.

Комбинированные методы. Комбинированные методы не позволяют возвращать в систему поглотительный раствор для повторного использования. Выделение оксида серы здесь происходит с попутным получением других побочных продуктов. Самым распространенным методом из комбинированных является аммиачно-сернокислотный.

Аммиачно-сернокислотный метод. При поглощении двуокиси серы аммиачной водой образуются сернистокислые соли, которые под действием серной кислоты разлагаются с получением 100%-ного SO_2 и сульфата аммония по реакциям

$$2NH_4HSO_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O,$$
$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + H_2O.$$

Экспертная оценка методов очистки дымовых газов от диоксида серы. Количественная характеристика качества вариантов производится с помощью метода экспертных оценок. Основная идея прогнозирования на основе экспертных оценок заключается в построении рациональной процедуры интуитивно-логического мышления человека в сочетании с количественными методами оценки и обработки получаемых результатов. Сущность методов экспертных оценок заключается в том, что в основу прогноза закладывается мнение специалиста или коллектива специалистов, основанное на профессиональном, научном и практическом опыте [3].

Такая оценка позволяет выбрать рациональные варианты. В качестве характеристик вариантов были приняты следующие критерии: эффективность, экологичность, экономичность, доступность, технологичность. Оценочные коэффициенты эксперты приняли от 0 до 1: очень хороший метод – 1; хороший – 0,75; средний – 0,5; удовлетворительный – 0,25; неудовлетворительный – 0 – данная оценка недопустима по пожарной безопасности и другим нормативным требованиям. Результаты экспертных оценок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты экспертной оценки методов утилизации диоксида серы из отходящих газов

Название метода	Эффективность	Экологичность	Экономичность	Доступность	Технологичность	Км
Известковый	1	0,75	0,75	0,75	0,5	0,79
Содовый	0,75	0,75	1	1	0,75	0,87
Аммиачный	0,75	0,5	0,5	0,5	0,5	0,62
Магнезитовый	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	0,46
Цинковый	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	0,46
Аммиачно-сернокислый	0,5	0,25	0,5	0,25	0,25	0,46

В таблицу не включены неприемлемые из проанализированных методов. Каждый принятый к экспертной оценке метод характеризуется коэффициентом Км, значение которого вычисляется по формуле: $K_м = 1 - \sum_{i=1}^{n} (1 - K_i)/n$,

где n – число оцениваемых методов, в нашем случае n = 6; Ki – оценочные коэффициенты экспертов по каждой характеристике.

Например, для оценки известкового метода:

$$K_м = 1 - \sum_{i=1}^{6} \left[(1-1) + (1-0{,}75) + (1-0{,}75) + (1-0{,}75) + (1-0{,}5)\right] / 6 = 1 - 0{,}21 = 0{,}79,$$

Для содового метода расчет выглядит следующим образом:

$$К_м = 1 - \sum_{i=1}^{6} \left[(1 - 0{,}75) + (1 - 0{,}75) + (1 - 1) + (1 - 1) + (1 - 0{,}5)\right] / 6 = 1 - 0{,}13 = 0{,}87.$$

Аналогичным способом рассчитывается коэффициент $К_м$ и для других методов утилизации диоксида серы. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

По результатам экспертной оценки видно, что эксперты отдали предпочтение – содовому и известковому методам, как наиболее эффективным, экономически и экологически выгодным, доступным и технологически выполнимыми, учитывая местные условия. Стоимость очистки выхлопных газов с малой концентрацией SO_2 может быть значительно снижена, если применить эффективное оборудование и получать продукт, пользующийся большим спросом в народном хозяйстве.

Заключение. Для предотвращения загрязнения морской среды при перекачке и транспортировке бурового шлама, а также почв при хранении и захоронении амбаров с ним, необходимо снабжать буровые установки устройствами по его утилизации. Выбор технологии утилизации буровых отходов производится с учетом множества факторов, при этом рассматриваются: технология бурения, оборудование и техника, местные условия, наличие и удаленность карьеров песка, сапропеля, торфа, ближайшие производства и отходы, наличие электроэнергии и топлива, конструкция шламового амбара, требования природоохранных органов. Как правило, используется не одна, а несколько технологий утилизации, что ведет за собой дополнительные расходы. С учетом этих факторов, при бурении на шельфе Черного моря, применение термического способа непосредственно на буровой установке является оптимальным. Этот способ дает хороший экологический результат при меньших экономических затратах, а также в процессе утилизации позволяет получить вторичные материалы, которые используются в строительстве, для изготовления асфальта и бордюров и др.

За базовый вариант устройства по утилизации бурового шлама можно принять технологию немецкой компании KHD Humboldt Wedag AG. При этом возникает необходимость адаптации данного устройства к условиям добычи углеводородов на шельфе Черного моря, которая в первую очередь заключается в технологическом решении по очистки дымовых газов от диоксида серы, а также в оптимизации температурного режима сжигания бурового шлама, исходя из его химического состава. Содовый и известковый методы очистки дымовых газов от диоксида серы, исходя из экспертной оценки, являются наиболее эффективными, экономически и экологически выгодными, доступными, учитывая местные условия.

Перспективы дальнейших исследований: 1. Создание математической модели утилизации бурового шлама термическим способом, учитывая местные условия добычи углеводородов на шельфе Черного моря.

2. Расчет необходимых характеристик для конструкторско-технологического решения для устройства по утилизации шлама на буровой платформе.

3. Внедрение в производство полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ягафарова Г.Г., Барахнина В.Б.* Утилизация экологически опасных буровых отходов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2006. № 1. URL: http://ogbus.ru/authors /Yagafarova/Yagafarova_2.pdf
2. *Израэль Ю.А.* Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеоиздат, 1984. 560 с.
3. *Бешелев С.Д., Гурвин Ф.Г.* Математико-статистические методы экспертных оценок. М.: Статистика, 1980. 263 с.