КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ЧЕРНОМОРСКОГО БУРОВОГО ШЛАМА

М.В. Начева, Е.Н. Воскресенская

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

В статье представлены результаты исследования качественного состава газовой смеси, образующейся при термообработке черноморского бурового шлама. Проведено исследование и сравнительный анализ газов, образующихся при нагреве бурового шлама при двух температурных режимах 450°C и 800°C. Обнаружено существенное различие качественного состава образовавшихся газов, заключающееся в смещении соотношений пропорций угарного газа и углекислого между собой от 2:3 до 1:8. Полученные экспериментальные результаты представляют основу для разработки методики термической утилизации шлама, определения оптимальной температуры и выявления основных загрязнителей атмосферного воздуха с целью создания системы защиты атмосферного воздуха от вторичного загрязнения.

Ключевые слова: буровой шлам, качественный состав, газовоздушная смесь, термообработка, утилизация, экологическая безопасность.

Поступила в редакцию 10.04.2018 г.

Введение. Утилизация отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности исключительно актуальна для Российской Федерации и большинства других развитых стран. Существующие технологии обезвреживания буровых отходов являются дорогостоящими, энерго- и трудозатратными, не всегда способствуют образованию экологически безопасных соединений [1–4]. Выбор оптимального решения данного вопроса осложняется уникальностью состава отходов бурения для различных регионов нефтедобычи, за счет различия рецептур применяемых буровых

растворов, характера добываемой нефти, компонентов выбуренных пород и т.д. Буровой шлам является одним из наиболее опасных отходов для окружающей природной среды. В своем составе он содержит широкий спектр загрязнителей минеральной и органической природы: полиакриламид, конденсированная сульфит-спиртовой барда, карбоксиметилцеллюлоза, ПАВ и многие другие [5–7], поэтому его необходимо утилизировать в первую очередь. Основные компоненты черноморского бурового шлама представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные компоненты черноморского бурового шлама

№ п/п	Название (тип) компонентов бурового шлама	ГОСТ, ОСТ, МУ и т.п. на изготовление	Потребность компонентов бурового шлама, т	
			На одну скважину	На 200 скважин
1	Бентонит	ОСТ 39-202-86	54,6	10920
2	Сульфанол	ТУ 39-094-75	25,76	5152
3	Лигносульфонат	ТУ 39-01-08-348-78	40,78	8156
4	Каустическая сода	ГОСТ 2263-79	4,08	816
5	Графит	ГОСТ 8295-73	10,5	2100
6	Кальцинированная сода	ГОСТ 5100-85	1,9	380
7	Диаммофос	—	5,34	1068
8	Дисолван	импорт. (ФРГ)	1,19	238
9	Стеариновая кислота	импорт. (ФРГ)	0,72	144
10	Карбонат кальция	ГОСТ 8296-75	150	30000
		итого	294,87	58974

По литературным данным в [8] был проведен критический анализ используемых в настоящее время подходов к утилизации буровых шламов, с целью поиска наиболее оптимального варианта для обеспечения экологической безопасности добычи углеводородного сырья на Российском шельфе Черного моря. Было показано, что для Черноморского региона, учитывая его расположение и климатические особенности, оптимальным подходом является термическая утилизации бурового шлама непосредственно на буровой платформе. Такой подход поможет избежать аварийных ситуаций при транспортировке отходов и защитит морскую среду от загрязнения. Утилизация термическим способом даст оптимальные экологические результаты при меньших экономических затратах [8].

Целью работы является изучение качественного состава газовой смеси, образующейся при термическом воздействии на буровой шлам шельфа Черного моря для последующего выбора оптимальной системы защиты атмосферного воздуха от вторичного загрязнения, а также уточнения температурного диапазона и условий проведения данного процесса.

Материалы и методы. В ходе исследования применялся экспериментально-аналитический метод. При проведении экспериментальной части для анализа был взят образец бурового шлама с шельфа Черного моря, который изучался при нагревании в муфельной печи с термопарой с помощью универсального газоанализатора. На основании реакции физико-химических превращений оптимальная температура термообработки ранее была определена и составила 800–850°C. Чтобы эмпирически выяснить, какие газы образуются при сжигании бурового шлама, был проведен химический анализ его компонентов и установлено, как они ведут себя при термообработке. Бентонит, каустическая и кальцинированная сода при сжигании газов не образуют, поскольку связываются своими щелочными основаниями с другими химическими веществами, образуя карбонаты. Карбонаты, в свою очередь, разлагаются с выделением газов при очень высоких температурах более

1000°C. При сжигании графита образуется диоксид углерода. Сульфанол, как и лигносульфонат – органические соединения, при термообработке образует воду, углекислый газ и диоксид серы. Диаммофос – аммиачно-фосфатное соединение, которое при сжигании дает аммиак и диоксид фосфора, но данные соединения не представляют угрозы ни для работающего персонала, ни для окружающей среды, поскольку аммиак свяжется с диоксидом серы, а диоксид фосфора – очень тяжелый, нелетучий газ, который сразу оседает, не попадая в атмосферу. Стеариновая кислота при воздействии данной температуры дает углекислый газ и вода. Таким образом, исходя из приведенных эмпирических реакций физико-химических превращений веществ получилось, что при сжигании бурового шлама, основными газами, которые образуются при термообработке, являются диоксид углерода и серы [9].

В ходе проведения эксперимента было принято решение расширить границы температур и провести замеры не только при 800°C, но и при 450°C, поскольку анализ литературных данных показал, что имеются исследования по снижению токсичности шлама при нагревании в диапазоне 300–500°C [10].

Результаты исследования. Эксперимент проводился следующим образом. Образец бурового шлама был помещен в камеру муфельной печи, заполненную аргоном (застраховавшись от потенциальной реакции кислорода с метаном) и нагрет до заданной температуры 450°C, а затем до 800°C. В процессе нагрева отбирались пробы газа при этих двух температурах. В первой пробе при температуре 450°C были обнаружены следующие компоненты газовой смеси: пары воды (в большом объеме), углекислый газ и оксид углерода в большом объеме, этилен в небольшом количестве, а также водород, метан и этан – в очень малом количестве в равных пропорциях. Соотношение CO/CO₂ составляло 2:3. Во второй пробе, при температуре 800°C были ощутимые изменения по сравнению с первой. В частности, имело место существенное увеличение концентрации диоксида углерода и смещение соотношения оксида углерода к

диоксиду углерода CO/CO_2 в отношении 1:8, пары воды выделялись в достаточно малом количестве, по сравнению с первой пробой, а также в небольших объемах этилен, водород и метан. Этана в пробе обнаружено не было, т.к. при та-

кой температуре он переходит в этилен. Состав, образовавшейся газовой смеси с соблюдением полученных пропорций представлен на рис. 1 и 2. Следует отметить, что полученные данные опубликованы впервые.

Рис. 1. Состав газовой смеси при $t = 450^\circ\text{C}$

Рис. 2. Состав газовой смеси при $t = 800^\circ\text{C}$

Характеристики образовавшихся газов: Углекислый газ или двуокись углерода (CO_2) – продукт полного сгорания углерода. Диоксид углерода пропускает ультрафиолетовые лучи и отражает инфракрасные. Он является парниковым газом, который непосредственно влияет на глобальное потепление. Это происходит из-за того, что уровень его содержания в атмосфере постоянно растет, что и приводит к парниковому эффекту. Не имеет запаха и цвета.

Оксид углерода (CO) – бесцветный газ, без запаха и раздражающих свойств, образующийся всюду, где имеет место сгорание материалов, содержащих углерод, при недостаточном доступе кислорода. Токсический эффект зависит от концентрации газа в воздухе и от длительности его воздействия. Уже при концентрации $50 - 60 \text{ мг/м}^3$ могут появиться легкие признаки отравления, а при содержании его в воздухе в количестве $0,1 - 0,2\%$ интоксикация носит тя-

желый характер. Токсичность окиси углерода объясняется тем, что, вытесняя кислород из оксигемоглобина крови, она быстро вступает в соединение с гемоглобином и образует стойкий карбоксигемоглобин. Последний, будучи неспособным переносить кислород к тканям, влечет за собой недостаточное снабжение их кислородом – аноксемию [11].

Водород (H_2) входит в состав органических соединений, без цвета и запаха, не токсичен. Водород является одним из наиболее распространенных химических элементов – его доля составляет около 1% от массы всех трех оболочек земной коры (атмосферы, гидросферы и литосферы). Основное количество этого элемента находится в связанном состоянии. Так, вода содержит около 11 вес. %, глина – около 1,5% и т.д. В виде соединений с углеродом водород входит в состав нефти, горючих природных газов и всех организмов.

Этан (C_2H_6) – представитель углеводородов, без цвета и запаха, в значительных объемах выделяется при крекинге нефти, обладает высокой реакционной способностью.

Этилен (C_2H_4) – органическое химическое соединение. Является простейшим алкеном (олефином), производным от этана. При нормальных условиях – бесцветный, горючий со слабым запахом.

Метан (CH_4) – бесцветный, легкий горючий газ без цвета и запаха, не токсичен, входит в состав природных газов. Однако имеются данные, что метан относится к токсическим веществам, действующим на центральную нервную систему [12]. Метан – второй по значимости газ после углекислого, который является парниковым [13]. Поэтому в первую очередь для нейтрализации этих отходящих газов необходимо разработать систему защиты атмосферного воздуха.

Следует отметить, что в обеих пробах сернистых соединений, таких как SO_2 , H_2S обнаружено не было. Это объясняется тем, что проба была взята с газового месторождения, где примеси нефти незначительны и их концентрации существенно меньше концентраций тех компонентов, которые были описаны

выше. На данном этапе проведения эксперимента главной задачей было определение качественного состава образующейся газовой смеси, поэтому количественный состав был представлен условно в относительных величинах.

Заключение. В результате проведенного эксперимента по термообработке бурового шлама был установлен качественный состав газовой смеси при двух температурных режимах 450°C и 800°C. Основное обнаруженное существенное различие качественного состава является смещение соотношений углекислого и угарного газа. При 450°C соотношение CO/CO_2 составило 2:3. Это достаточно большие объемы, что с точки зрения экологии и здоровья представляет серьезную опасность. При температуре 800°C соотношение сместилось в сторону углекислого газа и составило 1:8, то есть концентрация угарного газа уменьшилась более, чем в 53 раза. В то же время, при этой температуре в пробе отсутствовал этан, который преобразовался в этилен. Таким образом, показано, что выбранную эмпирическим способом температуру 800°C можно действительно считать оптимальной. При этом процесс термообработки должен сопровождаться дополнительным поддувом воздуха или технического кислорода, поскольку в составе отходящих газов всё ещё остались продукты неполного сгорания, в частности (CO) угарный газ. Это необходимо для того, чтобы обеспечить полное окисление оксида углерода до диоксида углерода, а этилена до углекислого газа и воды. В итоге, показано, что основными газами, для которых необходимо разработать систему защиты атмосферного воздуха, являются углекислый газ и метан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абалаков Д.А., Половкин В.П., Вахромеев А.Г. Геоэкология кустового безамбарного бурения нефтегазовых месторождений. Иркутск: Изд-во Арт-Пресс, 2003. 334 с.
2. Морозов В.И., Федоров А.В., Гейшерик Г.М. Экологические проблемы освоения нефтегазового потенциала Восточной Сибири и Дальнего Востока //

Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2004. № 1. С. 64–73.

3. *Jerry M.* Estimation of bioavailability of metals from drilling mud barite / *M. Jerry* // *Intern. J. Syst. Bacteriol.* 2008. Vol. 4. N 2. P. 184–193.

4. *Первый* опыт проектирования в России установки по закачке буровых отходов в пласт / *Г.П. Любин, С.М. Соколов, А.Г. Перекупка [и др.]* // *Нефтяное хозяйство.* 2009. № 9. С. 66–69.

5. *Балаба В.И.* Обеспечение экологической безопасности строительства скважин на море // *Бурение и нефть,* 2004. № 1. С. 18–21.

6. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Так ли безопасны нефтешламы? // *Нефть России,* 2012. № 3. С. 88–94.

7. *Curtis G.W.* Can Synthetic Based Muds Be Designed to Enhance Soil Quality? / *G.W. Curtis* // *National Drilling Conference on 'Drilling Technology', Houston, Texas, USA,* 2013. P. 55–56.

8. *Начева М.В., Воскресенская Е.Н.* Анализ современных методов утилизации бурового шлама // *Бюллетень «Использование и охрана природных ресурсов России».* М., 2017. № 4 (152). С. 81–93.

9. *Жуковская (Начева) М.В.* Выбор оптимального температурного режима утилизации бурового шлама // *Вісник СевНТУ. Сер. Механіка, енергетика, екологія: сб. науч. тр. / Севастополь,* 2011. Вып. 119. С. 164–168.

10. *Мойсейченко Г.В., Абрамов В.Л.* Резистентность молоди лососёвых и их кормовой базы к воздействию буровых компонентов // *Мат. 5 всероссийского совещания по систематике, биологии и разведению лососёвых рыб.* СПб., 1994. С. 126–127.

11. <http://www.medical-enc.ru/gigiena/okis-ugleroda.shtml> (дата обращения 12.04.2018)

12. *Куценко С. А.* Основы токсикологии. СПб.: Фолиант, 2004.

13. *Non-CO₂ Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation* (ed. J. van Ham, Springer 2000, ISBN 9780792361992): 4. Impact of methane on climate, page 30 «On a molar basis, an additional mole of methane in the current atmosphere is about 24 times more effective at absorbing infrared radiation and affecting climate than an additional mole of carbon dioxide (WMO, 1999)».

QUALITATIVE ANALYSIS OF THE GAS MIXTURE GENERATED IN THE HEAT TREATMENT OF THE BLACK SEA DRILL CUTTINGS

M.V. Nacheva. E.N. Voskresenskaya

Institute of Natural and Technical Systems, Russia, Sevastopol, Lenin str., 28
E-mail: mari.nacheva@mail.ru

The results of the studying a qualitative composition of the gas-air mixture formed during the heat treatment of drill cuttings of the Black sea shelf are presented in the paper. This experiment and a comparative analysis of the formation of gases are carried out during the heating of drill cuttings in two temperature regimes 450°C and 800°C. Significant qualitative difference between formed gases has been found. This difference expresses itself in the proportions shift between carbon dioxide and carbon monoxide associated with heat treatment temperature from 2:3 CO/CO₂ under the 450°C influence to 1:8 under the 800°C. The experimental conclusions form important basis for developing methodic for thermal utilization of drill cuttings, determining optimal temperature and identifying the main air pollutants in order to create a system of atmosphere protection against the secondary pollution.

Keywords: drill cuttings, qualitative composition, gas-air mixture, heat treatment, recycling, environmental safety.