

УДК 621.78:622”156

**М.В. Жуковская, аспирант,**

**В.В. Севриков, профессор, д-р техн. наук,**

**А.В. Львов, доцент, канд. хим. наук**

*Севастопольский национальный технический университет*

*Ул. Университетская 33, г. Севастополь, 99053, Украина*

*E-mail: peot@sevgtu14.sevastopol.ua*

## **ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДА ТЕРМООБРАБОТКИ БУРОВОГО ШЛАМА**

*Обоснован выбор метода термообработки бурового шлама и произведен критический анализ методов очистки газов от диоксида серы с помощью групповой экспертной оценки.*

**Ключевые слова:** *термическая обработка, утилизация, диоксид серы, групповая экспертная оценка.*

### **Актуальность**

Проблема повышения экологической безопасности при утилизации отходов нефтедобычи актуальна практически в каждом нефтедобывающем районе бассейна Черного моря. С одной стороны – 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. С другой стороны, нефтесодержащие отходы – это ценное углеводородное сырье [1]. Его переработка может обеспечить доходность, которая позволит провести необходимые природоохранные и реабилитационные мероприятия и обеспечить финансовую устойчивость нефтедобывающего предприятия.

*Целью исследования* является снижение негативного влияния на воздушную и водную среду бурового шлама при добыче углеводородов на шельфе Черного моря с использованием термического метода его утилизации.

*Идея утилизации бурового шлама* заключается в оптимизации температурных режимов, обеспечивающих процессы химических превращений соединений с максимальной нейтрализацией вредных веществ в специальной термоустановке на буровой платформе.

### **Результаты исследования**

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

Выполненный анализ известных методов термообработки бурового шлама при нефтегазодобычи и технологических решений 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.

Нами 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 снабдить 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 рисунке 1.

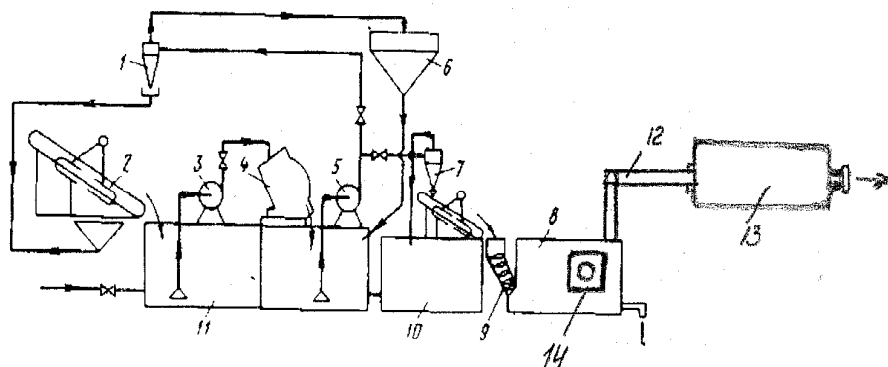


Рисунок 1 — Усовершенствованная технологическая схема обезвреживания шлама методом термической обработки: 1, 7 – батарея гидроциклонов; 2 – вибросито; 3, 5 – шламовый насос; 4 – фрезерно-струйная мельница; 6 – бункер; 8 – печь; 9 – транспортер; 10 – емкость с виброситом; 11 – двухсекционная емкость-бункер;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

Принцип работы отмеченной установки заключается в следующем: нефтяной шлам забирается шламовым насосом из резервуара и подается в нефтяную ёмкость объемом 50–150 м<sup>3</sup>, 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.

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.

#### Анализ методов очистки газов от диоксида серы

Для выбора метода очистки отходящих газов от 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 ( $t$ )  $t = 10,5^\circ\text{C}$  сгущается в бесцветную жидкость, затвердевающую при  $t = -75^\circ\text{C}$  в кристаллическую массу. Критическая температура  $t = 157,3^\circ\text{C}$ , критическое давление 77,8 атм., при которых  $\text{SO}_2$  хорошо растворим в воде с образованием сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Кислород окисляет  $\text{SO}_2$  при высоких температурах в присутствии катализаторов; может окисляться до  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и восстанавливаться до S. С водными растворами щелочей  $\text{SO}_2$  образует соли сернистой кислоты. Термически  $\text{SO}_2$  очень устойчив; заметная диссоциация его происходит при температуре около  $2800^\circ\text{C}$  по реакции:  $2\text{SO}_2 = \text{SO}^- + \text{SO}_3^+$ .

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  $\text{SO}_2$  можно разделить на три группы: методы, основанные на окислении и нейтрализации  $\text{SO}_2$ ,

циклические и комбинированные методы. К первой группе относятся методы очистки газов от  $\text{SO}_2$  с переработкой ее в серную кислоту или сернистоокисные соли. К циклическим относятся методы, позволяющие извлекать  $\text{SO}_2$  из разбавленных газов при низкой температуре и выделять поглощенную  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ .** 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 ( $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{SeO}_2$ ) 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  $420\ldots 440^\circ\text{C}$ . В существующих сернокислотных системах, работающих на концентрированных газах, подогрев газа осуществляется за счет теплоты реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ .

Если содержание  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  из отходящих газов водный метод очистки. Благодаря низкому парциальному давлению  $\text{SO}_2$  над водой можно достичь практически полного поглощения двуокиси серы водой. Однако на практике водная очистка газов от  $\text{SO}_2$  не нашла широкого применения из-за большого расхода воды и загрязненности сточных вод.

**Известковый метод.** Принципиальная схема установки по очистке отходящих газов от  $\text{SO}_2$  известковым способом представлена на рисунке 2. По этому способу отходящие газы подвергаются предварительной очистке от механических примесей (пыли, сажи) в батарейных циклонах 1, после чего с помощью газодувки 2 направляются в скруббер 3, орошаемый известковым молоком.

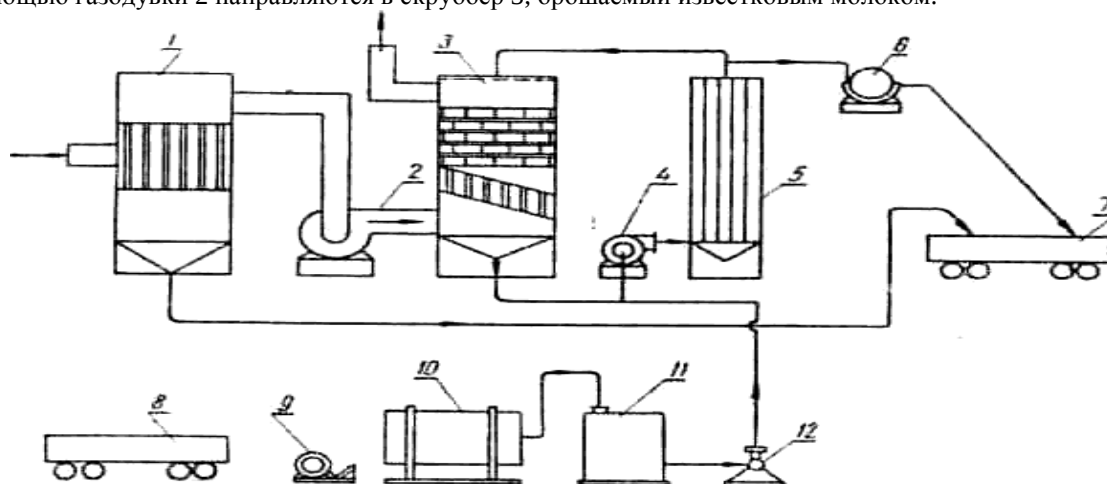
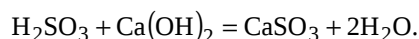
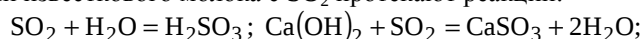


Рисунок 2 — Схема очистки выхлопных газов от  $\text{SO}_2$  известковым способом

При взаимодействии известкового молока с  $\text{SO}_2$  протекают реакции:



По мере циркуляции раствора в нем накапливается соль  $\text{CaSO}_3$ . Когда концентрация ее в растворе достигнет  $18\ldots 20\%$ , раствор гашеной извести периодически заменяется. Образовавшийся

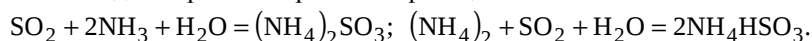
сернистокислый кальций плохо растворим в воде (0,138 г/л), поэтому в системе орошения скрубберов последовательно устанавливается кристаллизатор 5, служащий для выделения кристаллов сульфата кальция. Дальнейшее выделение  $\text{CaSO}_3$  происходит на вакуумфилтре 6. Шлам, состоящий из  $\text{CaSO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ , образующийся за счет реакции:  $\text{CaSO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{CaSO}_4$ , выводится в отвал транспортером 7 и может быть использован для производства строительных материалов. Известковый метод обеспечивает практически полную очистку газов от  $\text{SO}_2$ , причем после удаления 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 реакции:

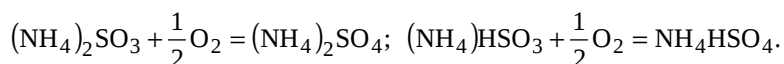


Процесс поглощения  $\text{SO}_2$  содовым раствором осуществляется в аппаратах насадочного типа. Газ проходит последовательно две башни, первая из которых орошается раствором  $\text{NaHSO}_3$ , вторая – раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Содовый способ обеспечивает хорошую очистку отходящих газов от  $\text{SO}_2$  с одновременным получением товарной соли  $\text{NaHSO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . 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  $\text{SO}_2$  аммиачным методом заключается в очистке газа аммиачной водой. При этом протекают реакции:



В присутствии кислорода сульфиты окисляются до сульфатов:



Так как при взаимодействии сернистого газа с аммиачной водой получаются аммиачные соли, используемые как удобрение в сельском хозяйстве, аммиачный метод очистки газов от  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  используются твердые сорбенты. Циклические методы извлечения двуокиси серы являются наиболее эффективными и нашли применение в промышленности. Принципиальная схема извлечения и концентрирования  $\text{SO}_2$  циклическим методом показана на рисунке 3.

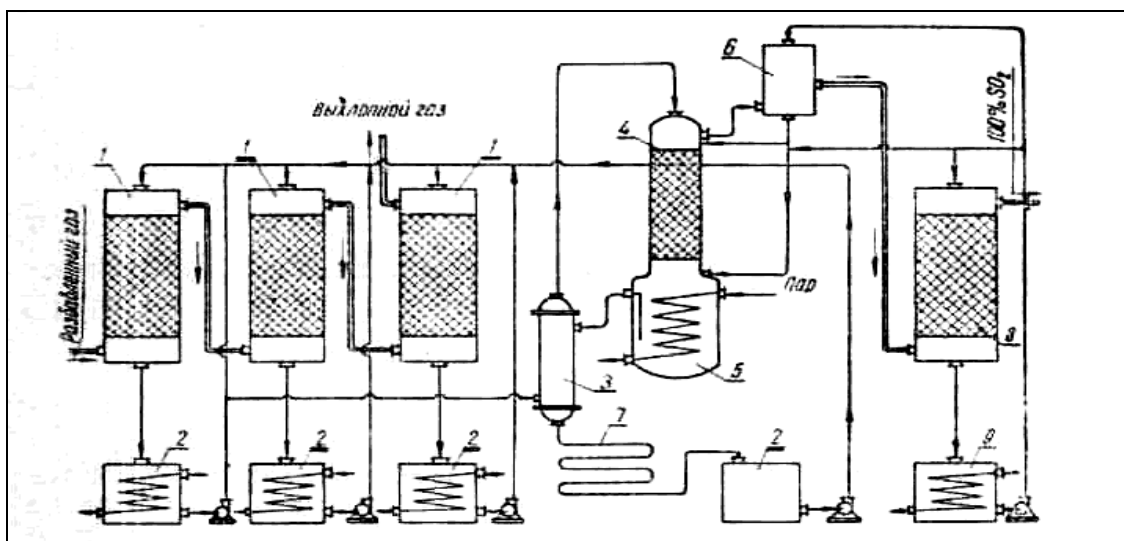


Рисунок 3 – Схема очистки газов от двуокиси серы циклическим методом

Охлажденный и очищенный от механических примесей газ поступает в абсорберы 1, орошаемые поглотителем. Очищенный газ выбрасывается в атмосферу, а поглотительный раствор нагревается в

теплообменнике 3 и направляется в отгонную колонну 4, снабженную кипятильником 5. Смесь водяных паров с  $\text{SO}_2$  поступает в конденсатор 6, а затем в холодильную башню 8, орошаемую циркуляционной холодной водой (насыщенной  $\text{SO}_2$ ). Водяные пары конденсируются, а чистая двуокись серы извлекается из системы. Раствор охлаждают в холодильниках 7 и 9 и собирают в емкости 2. Данный метод громоздкий и требует больших экономических затрат.

**Магnezитовый метод.** Сущность процесса состоит в поглощении  $\text{SO}_2$  водной суспензии оксида магния по реакции:  $\text{MgO} + \text{SO}_2 = \text{MgSO}_3$ .

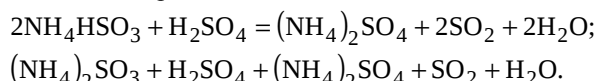
При нагреве сульфит магния разлагается на  $\text{MgSO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2$  с получением товарного  $\text{SO}_2$ , а оксида магния снова направляется на поглощение. Как и в случае аммиачного способа часть (до 10 %) сульфита магния в растворе окисляется в сульфат по реакции:  $2\text{MgSO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{MgSO}_4$ . Эта часть раствора должна быть компенсирована свежим раствором. В производственных условиях рабочий раствор, содержащий  $\text{MgSO}_3$  и  $\text{MgSO}_4$  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  $\text{SO}_2$  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°C). 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-серноокислотный.

**Аммиачно-серноокислотный метод.** При поглощении двуокиси серы аммиачной водой образуются сернистоокислые соли, которые под действием серной кислоты разлагаются с получением 100 %-ного  $\text{SO}_2$  и сульфата аммония по реакциям:



#### **Экспертная оценка методов очистки дымовых газов от диоксида серы**

Количественная характеристика качества вариантов производится с помощью метода экспертных оценок. Такая оценка позволяет выбрать рациональные варианты. В качестве характеристик вариантов были приняты: 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 таблице 1.

Таблица 1 – Результаты экспертной оценки методов утилизации диоксида серы из отходящих газов

| Название метода          | Эффект. | Эколог. | Эконом. | Доступ. | Технол. | Км   |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|------|
| 1. Известковый           | 1       | 0,75    | 0,75    | 0,75    | 0,5     | 0,79 |
| 2. Содовый               | 0,75    | 0,75    | 1       | 1       | 0,75    | 0,87 |
| 3. Аммиачный             | 0,75    | 0,5     | 0,5     | 0,5     | 0,5     | 0,62 |
| 4. Магнезитовый          | 0,5     | 0,5     | 0,25    | 0,25    | 0,25    | 0,46 |
| 5. Цинковый              | 0,5     | 0,5     | 0,25    | 0,25    | 0,25    | 0,46 |
| 6. Аммиачно-серноокислый | 0,5     | 0,25    | 0,5     | 0,25    | 0,25    | 0,46 |

**Примечание:** сокращенные слова в таблице расшифровываются следующим образом:

эффект. – эффективность, эколог. – экологичность, эконом. – экономичность, доступ. – доступность, технол. – технологичность.

В таблицу не включены явно неприемлемые выше проанализированные методы. Каждый принятый к экспертной оценке метод характеризуется коэффициентом  $K_m$ , значение которого вычисляется по формуле:

$$K_m = 1 - \sum_{i=1}^n (1 - K_i) / n,$$

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

Например, для оценки известкового метода:

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

Для содового метода расчет выглядит следующим образом:

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

Аналогичным способом рассчитывается коэффициент  $K_m$  и для других методов утилизации диоксида серы. Результаты расчетов приведены в таблице 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.

### **Выводы**

1. 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.

2. 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 температурный режим сжигания бурового шлама, исходя из его химического состава.

3. 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 создания конструкторско-технологического решения устройства по утилизации бурового шлама на буровой платформе.

### **Библиографический список использованной литературы**

1. Ягафарова Г.Г. Утилизация экологически опасных буровых отходов / Г.Г. Ягафарова, В.Б. Барахнина // Нефтегазовое дело. — 2006. — С. 5–17.
2. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю.А. Израэль. — М.: Гидрометеиздат, 1984. — 560 с.
3. Бешелев С.Д. Математико-статистические методы экспертных оценок / С.Д. Бешелев, Ф.Г. Гурвин. — М.: Статистика, 1980. — 263 с.

*Поступила в редакцию 04.04.2011 г.*

### **Жуковська М.В., Севріков В.В., Львів О.В. Обґрунтування вибору методу термообробки бурового шламу**

Представлено обґрунтування вибору методу термообробки бурового шламу та здійснено критичний аналіз методів очищення газів від діоксиду сірки за допомогою групової експертної оцінки.

**Ключові слова:** термічна обробка, утилізація, діоксид сірки, групова експертна оцінка.

### **Zhykovskaya M.V., Sevrinov V.V., Lvov A.V. Rationale for selection of the method of heat treatment of drilling wastes**

The article considers the rationale for selecting the method of treatment of drill cuttings and proposes a critical analysis of methods for purification of gases from sulfur dioxide by a group of expert evaluation.

**Keywords:** heat treatment, utilization, sulfur dioxide, group peer review.