

УДК 543.061

М.В. Жуковская, аспирант*Севастопольский национальный технический университет**Ул. Университетская 33, г. Севастополь, 99053, Украина**E-mail: peot@sevgtu14.sevastopol.ua***ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА УТИЛИЗАЦИИ
БУРОВОГО ШЛАМА**

Изложены результаты химического анализа компонентов бурового шлама в процессе его сжигания и оптимизация режимов термической обработки.

Ключевые слова: термическая обработка, оптимальная температура, утилизация, диоксид углерода, диоксид серы.

Актуальность вопроса

Экологические проблемы Черного моря и его побережья являются следствием всей истории экстенсивного экономического развития в странах этого региона: идет активная разработка нефтяных и газовых месторождений на шельфе Черного моря. Все этапы данного промышленного процесса наносят серьезный вред окружающей среде и ее обитателям, а утилизация отходов данного производства практически не решена. В настоящее время самыми распространенными остаются два варианта ликвидации отходов бурения: сброс в морскую среду и утилизация бурового шлама на берегу [1]. В свою очередь утилизация буровых отходов на берегу также связана с рисками для морской среды и ее обитателей при доставке контейнеров с отходами бурения на полигон утилизации. При этом интенсифицируется работа морского транспорта, повышается уровень шума, увеличиваются выбросы в атмосферу и, как следствие, повышается воздействие на морских млекопитающих. Возрастает вероятность аварийных выбросов нефтепродуктов и буровых отходов в морскую среду.

Очевидно, что буровые отходы целесообразно утилизировать непосредственно на буровой платформе. Из всех известных способов утилизации отходов, в последнее время, предпочтение отдается термическому способу, как наиболее экономически выгодному и экологически безопасному. Ведутся исследования по оптимизации режимов высокотемпературного, до 1000°C и более, сжигания бурового шлама и разработка нового плазменного метода утилизации отходов любого состава.

Поэтому данная работа является актуальной как для черноморского региона, так и для других, где идет разработка нефтяных и газовых месторождений на шельфе моря.

Целью работы является исследование процесса утилизации бурового шлама термическим способом, определение количественных характеристик (массы и объема) компонентов, образующихся при сжигании, исходя из химического состава шлама и оптимизация температурного режима утилизации.

Метод исследования – экспериментально-аналитический. Химический состав продуктов сгорания бурового шлама определяется расчетным путем с помощью составления физико-химических реакций. Правомерность такого подхода в дальнейшем подтверждается экспериментально в лабораторных условиях при использовании хроматографического анализа или индикационного метода. Определение оптимального температурного режима утилизации производится на основании практического опыта с использованием статистических данных и реакций химического превращения.

Результаты исследования

При термическом способе утилизации буровых отходов обычно используется диапазон температур от 600°C до 1200°C . Амплитуда температур значительна, поэтому необходимо оптимизировать температуру для утилизации бурового шлама из условия обезвреживания органических соединений и побочных продуктов сгорания бурового шлама, исходного состава, приведенного в таблице 1.

Для того, чтобы процесс сгорания проходил без больших энергетических затрат и лишних выбросов в атмосферу, необходимо оптимизировать температурный режим. Поскольку одним из наиболее опасных продуктов сгорания является оксид углерода CO (угарный газ), который при температуре выше 600°C переходит в диоксид углерода CO_2 (менее безвредный для окружающей среды). Поэтому температура сжигания должна быть выше 600°C . Но учитывая, что при температуре 1200°C начинается обратный процесс – диссоциация диоксида углерода на угарный газ и кислород ($2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$), то температура сжигания должна находиться в интервале $600^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$. Принимая во внимание, что одним из компонентов бурового шлама является горная порода, состоящая на шельфе Черного моря в основном из карбоната кальция CaCO_3 , то при температуре 850°C получаем оксид кальция CaO и диоксид углерода CO_2 , которые менее экологически опасны. Кроме этого карбонат

кальція не являється органічним речовиною і не потребує його повного розкладу, що знижує виділення великої кількості діоксида вуглецю.

Таким чином, з проведеного хімічного аналізу слід робити висновок, що температурний режим сжигання повинен знаходитися в діапазоні температур вище 600 °С і нижче 850 °С, як обов'язкове умовою термообробки. Приймаючи пряму пропорційність температур даного діапазону вибираємо середнє значення 800 °С як оптимальний режим термічної утилізації бурового шламу.

Для аналізу компонентів бурового шламу, що утворюються при сжиганні, уточнено склад бурового шламу в формі суміші гірної породи і бурового розчину. В таблиці 1 наведено основні компоненти бурового шламу, які для утилізації і обезврежування від органічних речовин підлягають термообробці при температурі 800 °С. Розглянуто склад бурового шламу застосовно до умов Чорного моря, прийнятої технології буріння – роторним способом, скважині проектного глибини 3100 м і діаметром 450 мм.

Таблиця 1 – Основні компоненти бурового шламу

№ п/п	Назва (тип) компонентів бурового шламу	Нормативні документи на виготовлення	Потреба компонентів бурового шламу на одну скважину, т
1.	Глино порошок ПБМ	ТУ У 320.00136751.032-99	121,500
2.	Гідроксид натрію	ГОСТ 2263	2,903
3.	Сульфат	ТУ 39-094-75	25,760
4.	ЛС	ТУ 39-01-08-348-78	40,780
5.	Хлорид калію	ТУ 10-04-02-59-89	71,800
6.	Хлорид натрію	ГСТУ 1803-95	152,760
7.	Графіт	ГОСТ 17022-81	13,280
8.	Кальцинір. сода	ГОСТ 5100-85	5,907
9.	Діаммофос	імпорт. (ФРГ)	5,340
10.	Дісолван	імпорт. (ФРГ)	1,190
11.	Стеаринова кислота	ГОСТ 8296-75	0,720
12.	Мел	ТУ 5743-004-25745876-2000	129,120
13.	КМЦ	імпортований	14,021
14.	Барит	АНИ 13А	1352,537
15.	Етоксильований аміно	імпортований	9,780
16.	Полимер	імпортований	3,983
17.	Полиакриломід	імпортований	2,445
18.	Альдегід	імпортований	0,245

Примітка: ПБМ – порошок бентонітовий модифікований; ЛС – лігносульфонат;
Діаммофос – амміачно-фосфатне сполучення; КМЦ – карбоксиметилцелюлоза

Бентоніт, каустическа і кальцинована сода при їх сжиганні газів не утворюється, оскільки зв'язуються своїми щелочними основами з іншими хімічними речовинами, утворюючи різні карбонати, які розкладаються з виділенням газів при температурах вище 1000 °С [2]. Слід зауважити, що гідроксид натрію, хлориди натрію і калію, барит при вказаних температурах не розкладаються з утворенням газоподібних речовин.

В процесі розрахунку використовувалися дві основні формули: формула розрахунку молярної маси речовини і її об'єму. Молярна маса складних речовин (в даному випадку всі речовини складні, т.е. складаються з 2-х і більше елементів) визначаються як сума молярних мас входять в них елементів. Дані розрахунки наводяться вперше.

При сжиганні графіту (С) утворюється діоксид вуглецю за реакції: $C + O_2 = CO_2$.

Молярна маса діоксида вуглецю:

$M_{(CO_2)} = M_C + 2M_O$, де M – визначається за таблицею Менделєєва;

$$M_{(CO_2)} = 12 + (2 \times 16) = 44 \text{ г/моль};$$

$$V_{(CO_2)} = \frac{m}{M} \times V_m, \quad \text{де } m - \text{маса речовини};$$

$V_m = 22,4$ г/моль – молярний об'єм газів при н.у.;

$$V_{(CO_2)} = 13,28 \times 10^6 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,302 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 6,76 \times 10^6 \text{ л} = 6,76 \times 10^3 \text{ м}^3.$$

Сульфанол имеет химическую формулу $C_{10}H_4H_2SO_2$ – это органическое соединение. Реакция его сгорания: $2C_{10}H_4H_2SO_2 + 17O_2 = 20CO_2 + 2H_2O + 2SO_2$.

Молярная масса сульфанола: $M_{(C_{10}H_4H_2SO_2)} = (10 \times 12) + (6 \times 16) + 2 + 32 = 250 \text{ г/моль}$.

Отсюда, решая пропорцию можно найти массу выделившихся газов.

1. Масса углекислого газа (M_1) CO_2 будет следующая:

$2 \times 250 \text{ г/моль}$ сульфанола – $20 \times 44 \text{ г/моль}$ углекислого газа;

$25,76 \text{ т}$ сульфанола – $M_1 \text{ т}$ углекислого газа;

$M_1 = (25,76 \times 20 \times 44) / (2 \times 250) = 45,34 \text{ т}$ диоксида углерода.

Зная массу, можно найти объем CO_2

$$V_{(CO_2)} = 45,34 \times 10^6 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 1,03 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 23,07 \times 10^3 \text{ м}^3.$$

2. Масса образовавшегося диоксида серы (M_2) SO_2 :

$2 \times 250 \text{ г/моль}$ сульфанола – $2 \times 64 \text{ г/моль}$ диоксида серы;

$25,76 \text{ т}$ сульфанола – $M_2 \text{ т}$ диоксида серы;

$M_2 = (25,76 \times 2 \times 64) / (2 \times 250) = 6,59 \text{ т}$ диоксида серы.

Зная массу, можно найти объем SO_2 :

$$V_{(SO_2)} = 6,59 \times 10^6 \text{ г} / 64 \text{ г/моль} = 0,10 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 2,31 \times 10^3 \text{ м}^3.$$

Лигносульфонат имеет химическую формулу $C_9H_9OSO_3H$ – это органическое соединение [3]. Реакция его сгорания: $2C_9H_9OSO_3H + 21O_2 = 18CO_2 + 10H_2O + 2SO_2$.

Молярная масса лигносульфоната: $M_{(C_9H_9OSO_3H)} = (9 \times 12) + 10 + (4 \times 16) + 32 = 214 \text{ г/моль}$.

Производя расчеты аналогично, как для сульфанола можно найти массу и объем выделившихся газов:

1) $M_1 = (40,78 \times 18 \times 44) / (2 \times 214) = 75,46 \text{ т}$ диоксида углерода. Зная массу, можно найти $V_{(CO_2)} = 75,46 \times 10^6 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 1,72 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 38,42 \times 10^6 \text{ л} = 38,42 \times 10^3 \text{ м}^3$;

2) $M_2 = (40,78 \times 2 \times 64) / (2 \times 214) = 12,20 \text{ т}$ диоксида серы. Зная массу, можно найти объем: $V_{(SO_2)} = 12,20 \times 10^6 \text{ г} / 64 \text{ г/моль} = 0,19 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 4,27 \times 10^6 \text{ л} = 4,27 \times 10^3 \text{ м}^3$.

Диаммофос – аммиачно-фосфатное соединение, которое при сжигании дает аммиак и пентоксид фосфора, но данные соединения не представляют угрозы ни для работающего персонала, ни для окружающей среды, поскольку аммиак свяжется с диоксидом серы, а пентоксид фосфора – бесцветное кристаллическое вещество, которое сразу оседает, не попадая в атмосферу.

Стеариновая кислота. Ее химическая формула $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ [3] и реакция сгорания: $CH_3(CH_2)_{16}COOH + 26O_2 = 18CO_2 + 18H_2O$.

Молярная масса стеариновой кислоты:

$$M_{(CH_3(CH_2)_{16}COOH)} = 15 + (16 \times 14) + 12 + (2 \times 16) + 1 = 284 \text{ г/моль}.$$

1) Масса углекислого газа CO_2 будет следующей:

$M_1 = (0,72 \times 18 \times 44) / 284 = 2,01 \text{ т}$ диоксида углерода.

Зная массу, можно найти объем CO_2 :

$$V_{(CO_2)} = 2,01 \times 10^6 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,05 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 1,02 \times 10^6 \text{ л} = 1,02 \times 10^3 \text{ м}^3.$$

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) $C_6H_7O_2(OH)_2OCC_2COOH$ – это низкомолекулярный полимер и стабилизатор. Реакция сгорания: $2C_8H_{12}O_7 + 15O_2 = 16CO_2 + 12H_2O$.

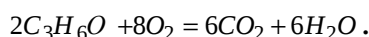
Молярная масса стеариновой кислоты: $M_{(C_8H_{12}O_7)} = (8 \times 12) + 12 + (7 \times 16) = 220 \text{ г/моль}$.

Масса углекислого газа CO_2 будет следующей:

$M_1 = (14,021 \times 16 \times 44) / (2 \times 220) = 22,43 \text{ т}$ диоксида углерода;

$$V_{(CO_2)} = 22,43 \times 10^6 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,51 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 11,42 \times 10^6 \text{ л} = 11,42 \times 10^3 \text{ м}^3.$$

Альдегид C_3H_6O – прозрачная жидкость, запах характерный [3].



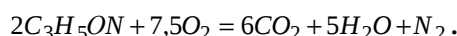
Молярная масса альдегида: $M_{(C_3H_6O)} = (3 \times 12) + 6 + 16 = 58 \text{ г/моль}$.

Масса углекислого газа CO_2 будет следующей:

$M_1 = (0,245 \times 6 \times 44) / (2 \times 58) = 0,56 \text{ т}$ диоксида углерода;

$$V_{(CO_2)} = 0,56 \times 10^6 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,01 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 0,28 \times 10^6 \text{ л} = 0,28 \times 10^3 \text{ м}^3.$$

Полиакриламид C_3H_5ON [3]. Применяется как стабилизатор глинистых сланцев.



Молярная масса полиакриломида: $M_{(C_3H_5ON)} = (3 \times 12) + 5 + 16 + 14 = 71 \text{ г/моль}$.

Масса углекислого газа CO_2 будет следующей:

$M_1 = (2,445 \times 6 \times 44) / (2 \times 71) = 4,55 \text{ т}$ диоксида углерода;

$$V_{(CO_2)} = 4,55 \times 10^6 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,10 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 2,31 \times 10^6 \text{ л} = 2,31 \times 10^3 \text{ м}^3.$$

Углевод $C_5H_{10}O_5$. При сжигании происходит реакция: $C_5H_{10}O_5 + 5O_2 = 5CO_2 + 5H_2O$.

Молярная масса углевода: $M_{(C_5H_{10}O_5)} = (5 \times 12) + 10 + (5 \times 16) = 150 \text{ г/моль}$.

1) Масса углекислого газа CO_2 будет следующей:

$M_1 = (4,394 \times 5 \times 44) / 150 = 6,44 \text{ т}$ диоксида углерода;

$$V_{(CO_2)} = 6,44 \times 10^6 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,15 \times 10^6 \text{ моль} \times 22,4 \text{ л/моль} = 3,36 \times 10^6 \text{ л} = 3,36 \times 10^3 \text{ м}^3.$$

При сжигании бурового шлама, благодаря описанным выше химическим реакциям, видно, что основными влияющими на состояние окружающей среды газами, образующимися при термообработке, являются диоксиды углерода и серы. Поскольку при сжигании образуется газозвоздушная смесь и каждый компонент бурового шлама привносит разное количество диоксида углерода и серы, то полученные при расчете данные усреднены. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Химические компоненты бурового шлама (БШ) и продукты их утилизации

Название компонентов БШ	Химическая формула	Объем CO_2 , м ³	Объем SO_2 , м ³
1. Графит	C	6760	-
2. Сульфанол	$C_{10}O_4H_2SO_2$	23070	2310
3. Лигносульфонат	$C_9H_9OSO_3H$	38420	4270
4. Стеариновая кислота	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	1020	-
5. КМЦ	$C_6H_7O_2(OH)_2OCC_2COOH$	11420	-
6. Альдегид	C_3H_6O	280	-
7. Полиакриломид	C_3H_5ON	2310	-
8. Углевод	$C_5H_{10}O_5$	3360	-
		Итого: 86640	6580
		Среднее: 10830	3290

Полученные данные по объему и массе веществ термической утилизации бурового шлама могут быть использованы как ориентировочные в пересчете на скважины разной глубины и диаметров для условий морского шельфа.

Выводы

1. Установлен оптимальный температурный режим для термического способа утилизации бурового шлама, который позволил сделать этот процесс наиболее эффективным экологически и наименее затратным экономически. Он составил 800 °С.

2. С помощью химического анализа основных компонентов бурового шлама и их реакций превращения при утилизации установлено, что основными газами, образующимися при сжигании шлама, являются диоксид серы и углерода. Определены количественные характеристики (масс и объемов) этих газов из расчета на одну скважину бурения на нефть.

Перспективами дальнейших исследований является проведение эксперимента в лабораторных условиях и сопоставление полученных результатов с теоретическими.

Библиографический список использованной литературы

1. Жуковская М.В. Утилизация отходов бурения / М.В. Жуковская, А.В. Львов, Т.В. Маджар // Вестник СевНТУ. Сер. Механика, энергетика, экология: сб. науч. тр. — Севастополь, 2010. — Вып. 106. — С. 193–196.
2. Агрономов А.Е. Избранные главы по органической химии: учеб. пособие для вузов / А.Е. Агрономов. — 2-е изд., переработ. и доп. — М.: Химия, 1990. — 560 с.
3. Физер Л. Органическая химия. Углубленный курс. Т. 2 / Л. Физер., М. Физер. — М.: Химия, 1966. — С. 680.

Поступила в редакцию 26.10.2010 г.

Жуковська М.В. Вибір оптимального температурного режиму утилізації бурового шламу

Викладено результати хімічного аналізу компонентів бурового шламу у під час його спалювання та оптимізація режимів термічної обробки.

Ключові слова: термічна обробка, оптимальна температура, утилізація, діоксид вуглецю, діоксид сірки.

Zhukovskaya M.V. Selection of the optimal temperature waste cuttings

The results of chemical analysis of the components of drill cuttings by burning it and optimization of thermal processing are provided.

Keywords: heat treatment, optimal temperature, utilization, carbon dioxide, sulphur dioxide.