

Экологическая химия 2023, 32(4); 211-217.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ БУРЕНИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН В МЕЛКОЗЕРНИСТОМ БЕТОНЕ

С. Б. Ярусова a* , А. В. Сковпень $^{\delta}$, Н. В. Иваненко $^{\delta}$, Д. В. Достовалов a , И. В. Малышев a , П. С. Гордиенко a , А. В. Козин $^{\epsilon}$, И. Ю. Буравлев $^{\epsilon}$, Д. Х. Шлык a

^аИнститут химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

⁶Владивостокский государственный университет, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия ⁶Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия *e-mail: yarusova 10@mail.ru

Поступило в редакцию 3 мая 2023 г.

Разработка технологий переработки отходов бурения является актуальной задачей, что связано, прежде всего, с их негативным воздействием на все компоненты окружающей среды, усилением государственного контроля в сфере соблюдения природоохранного законодательства предприятиями нефтедобычи и отсутствием универсальных технологических решений по их переработке и обезвреживанию. В статье приведен краткий обзор по способам переработки отходов бурения с получением различных материалов. На примере буровых отходов, расположенных на территории Тюменской области, показана возможность их применения в качестве добавки в мелкозернистый бетон.

Ключевые слова: отходы бурения, мелкозернистый бетон, прочность

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивному развитию нефтегазодобывающей отрасли сопутствует накопление большого числа различных отходов, в том числе, отходов бурения нефтегазовых скважин, отрицательно воздействующих на все компоненты окружающей среды, даже при амбарном хранении. Спектр их негативного воздействия на окружающую среду достаточно широк [1]. Главным токсическим агентом в составе буровых шламов считается нефть и ее фракции, которые накапливаются в процессе бурения при их контакте с сырой нефтью. Шламовые амбары с токсичными отходами бурения выводят

из оборота огромные площади земель. При строительстве амбаров вырубаются деревья, кустарники, уничтожается надпочвенный покров, происходит отчуждение земель. При нарушении гидроизоляции шламового амбара происходит загрязнение почвы химическими веществами, входящими в состав буровых отходов. При этом в результате миграции загрязняющих веществ возможно загрязнение подземных водоносных горизонтов [2]. Вопросам изучения минералогической и геохимической специфики буровых шламов, определению их токсичности, в том числе, с использованием биотестирования, при помощи современных методов посвящены отдельные работы [3].

Необходимость разработки и внедрения технологий переработки отходов бурения является актуальной задачей. Усиливается и государственный контроль за соблюдением требований природоохранного законодательства предприятиями нефтелобычи [4]. В последние годы нефтелобывающими предприятиями в производство внедряются различные технологические решения, направленные на утилизацию отходов бурения, при этом универсального способа их переработки с целью обезвреживания и утилизации не существует. В то же время хранение отходов на объектах временного размещения и на современных полигонах без последующей утилизации сопровождается долговременными эмиссиями загрязняющих веществ и безвозвратной потерей вторичных материальных ресурсов [5].

Среди известных способов обезвреживания буровых шламов (термический, физический, химический, физико-химический, биологический), в особую группу выделяют термический способ, а также комбинацию химического и термического способов. Комбинация данных методов позволяет произвести обезвреживание бурового шлама и получить полезный продукт; при данном способе удаляется органическая часть бурового шлама, оказывающая негативное влияние на окружающую среду [5–7].

В научно-технической литературе предлагают различные методы использования отходов бурения.

Авторы [1] предлагают метод переработки буровых шламов с использованием фильтрующих оболочек. Разработаны и технологии получения керамического пропанта (гранулометрического материала для расклинивания пластов, применяемого в нефтепромышленности для повышения нефтеотдачи скважин, разработанных методом гидроразрыва пласта) из бурового шлама [8, 9]. Проводятся исследования по обоснованию и разработке способов утилизации бурового шлама с получением грунтов, с физико-химическими свойствами, соответствующими определенным критериям безопасности для окружающей природной среды, и пригодными для использования, например, для рекультивации земель, строительства внутрипоселковых автомобильных дорог, а также автомобильных дорог и подъездов к площадкам производства буровых работ, для сооружения обваловок, отсыпки оснований кустовых площадок и факельных установок [10–13].

Анализ литературы показывает, что отходы бурения нефтегазовых скважин могут быть востребованы при производстве различных строительных материалов. Спектр таких материалов достаточно широк: бетоны, цементы, теплоизоляционные композиты, шлакоблоки, тротуарная плитка, бордюрный камень, кирпич, керамзит, буролитовые смеси, фасадная плитка, минераловатные плиты и др. [6, 14–18].

Целью данной работы является исследование возможности использования бурового отхода в качестве добавки в мелкозернистый бетон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были отобраны образцы буровых отходов Каменного нефтяного месторождения, расположенные на территории Ханты-Мансийского автономного округа Тюменской области.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в Cu K_{δ} -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Плотность шлама определяли пикнометрически.

Для количественного определения элементного состава синтезированных алюмосиликатов применен энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Навеску образца растирали в агатовой ступке с борной кислотой (2:1 по весу) и помещали в пресс-форму диаметром 20 мм. Таблетку-излучатель прессовали в течение 2 мин при давлении 5000 кг, после чего помещали в спектрометр и проводили измерения. Время экспозиции 100 с в каждом энергетическом канале, источник излучения рентгеновская трубка с Rh-анодом, расчет концентрации элементов производили по методу фундаментальных параметров с помощью программного комплекса спектрометра без учета легких элементов. Относительная погрешность определения элементного состава не превышала $\pm 10\%$.

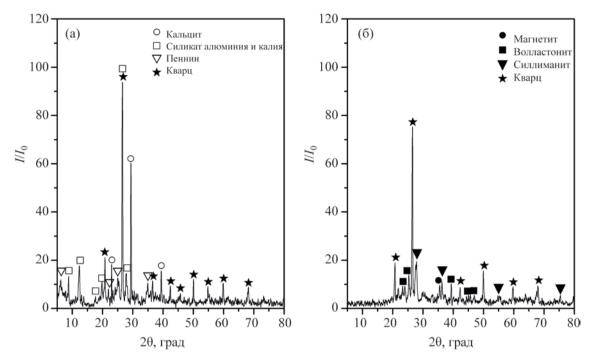


Рис. 1. Фазовый состав бурового шлама после сушки при температуре 85°C (а) и после нагрева до 900°C (б).

Термическое поведение образца изучали на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи фирмы "МОМ" (точность определения температуры \pm 5°C).

Изучение морфологических характеристик и подтверждение локального элементного состава бурового шлама выполнено на электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония).

Анализ распределения частиц по размерам проводили с использованием лазерного анализатора размеров частиц HORIBA LB-550 (Франция).

Для изготовления бетонных балочек использовали следующие компоненты (по отношению к весовой части цемента, принятой за 1): суперпластификатор C-3-0.01; песок -3; добавка бурового шлама -0.04-0.06, вода -0.42. Водоцементное отношение поддерживалось во всех составах постоянным (В/Ц = 0.42). К водному раствору суперпластификатора C-3 добавляли буровой шлам в виде порошка и перемешивали миксером в течение 2 мин до получения однородной суспензии. Цемент засыпали в чашу лабораторного смесителя (тип 1.0203.01 компании "Testing"), и к нему приливали воду, затем перемешивали в течение 30 сек. В получившуюся массу добавляли приго-

товленную суспензию и перемешивали в течение 30 сек. Следующим этапом в смесь постепенно вводили песок и перемешивали при 140 об/мин в течение 2 мин и при 285 об/мин в течение 30 сек. Приготовленную смесь вручную послойно укладывали в форму 3ФК-70 (3ФБ-40) и на виброплощадке (модель СМЖ-539) вибрировали в течение 10 сек. Форму с образцами накрывали стеклом, и по истечении 1 сут проводили распалубку. Изготовленные образцы укладывали в камеру нормального твердения (модель КПУ-1М) на подкладки и хранили до 27 сут. Температура в камере 20°С, относительная влажность воздуха 95%. По истечении 3, 7 и 28 суток с даты изготовления часть образцов вынимали из камеры. В течение 4 ч образцы находились в естественных условиях помещения, в котором впоследствии испытывались, т. е. при температуре воздуха в пределах 20 ± 5 °C и относительной влажности воздуха не менее 55%. Далее образцы испытывали на изгиб и на сжатие на комбинированной машине (тип 1.0244 компании "Testing").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образец бурового шлама представляет собой мелкодисперсную массу жидкой консистенции темно-серого цвета с запахом нефтепродуктов.

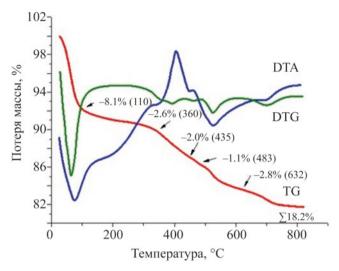


Рис. 2. ТГ/ДТА/ДТГ бурового шлама.

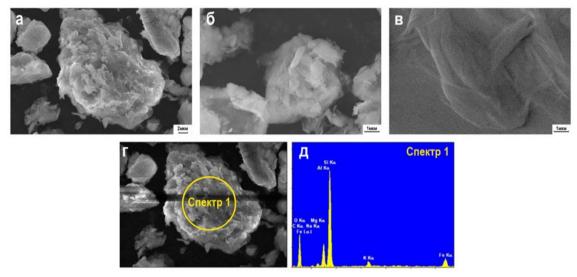


Рис. 3. СЭМ изображения образца бурового шлама при различных увеличениях ($a - 3000 \times$; $b - 10000 \times$) и энергодисперсионный спектр частицы бурового шлама (r, д).

Рентгенофазовый анализ высушенного образца при температуре 85° С показал наличие следующих фаз: кальцит $CaCO_3$, алюмосиликат калия $KAl_3Si_3O_{11}$, пеннин $Mg_{9.8}Al_{1.6}Fe_{0.6}(Si_{6.3}Al_{1.68}O_{19.96})$ $OH_{15.84}$, кварц SiO_2 (рис. 1а). Рентгенофазовый анализ нелетучего остатка образца после нагрева до 900° С (при термогравиметрическом анализе) характеризуется наличием следующих фаз: кварц SiO_2 , магнетит Fe_3O_4 , волластонит $CaSiO_3$, силлиманит $Al_2(SiO_4)O$ (рис. 1б). Изменение фазового состава бурового шлама связано с протеканием дополнительных реакций при термическом воздействии на образец, что требует дополнительных исследований.

Данные РФА подтверждаются результатами количественного определения элементного состава, показавшими следующее содержание элементов в исходном образце, масс. %: Si-48.9; Fe-10.8; Al-22.1; Ca-7.7; K-3.6; Mg-2.7; Na-1.8; S-0.6.

Термический анализ шлама (рис. 2) показал общую потерю веса $\sim 18\%$. Эндоэффект на термограмме при 75°C связан с потерей воды, экзоэффекты при 311, 404 и 553°C – с разложением органической компоненты шлама (нефтепродуктов). Поскольку разложение нефтепродуктов происходит до 550–600°C, для дальнейшего исследования

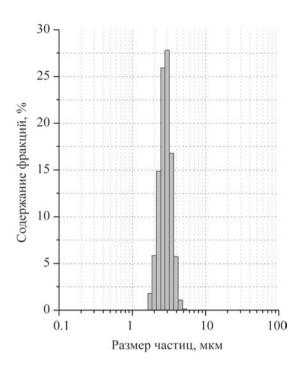


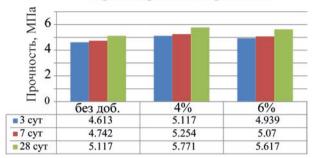
Рис. 4. Гистограмма размеров частиц образца бурового шлама после обжига при температуре 600°C.

использовали образец после обжига при 600° С, фазовый состав которого, согласно данным $P\Phi A$, характеризуется наличием кварца SiO_2 , ангидрита $CaSO_4$, кальцита $CaCO_3$, гематита Fe_2O_3 , алюмосиликата калия $KAl_3Si_3O_{11}$, монтмориллонита 14Å $Na_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$.

На рис. 3 приведены микрофотографии бурового шлама после обжига при $600^{\circ}\mathrm{C}$

Как видно из представленных СЭМ изображений, буровой шлам после обжига при 600°С состоит из частиц различной формы. На СЭМ изображениях присутствуют конгломераты частиц размером до 20–30 мкм, состоящие из более мелких частиц неправильной формы размером до 1–6 мкм, что подтверждается данными анализа распределения частиц по размерам (рис. 4). Наблюдаются частицы размером до 5 мкм с плоскими гранями, на поверхности которых можно увидеть частицы лепестковой формы размером от 50 до 200 нм. В составе частиц присутствуют элементы Si, Al, K, Na, Fe, Mg. Это согласуется с данными рентгенофазового и элементного анализа.

Предел прочности при изгибе



Предел прочности при сжатии

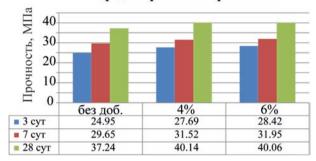


Рис. 5. Влияние добавки отходов бурения на прочность мелкозернистого бетона при изгибе и при сжатии.

На рис. 5 приведены данные по прочностным характеристикам бетона, полученного при введении добавки отходов бурения в количестве 4 и 6% масс.

Результаты исследований показали, что при введении бурового отхода в количестве 4 и 6% масс. предел прочности мелкозернистого бетона через 28 сут увеличивается: при изгибе на 13 и 10% соответственно, при сжатии – на 8%.

Таким образом, полученные результаты показали возможность использования многотоннажных буровых отходов в качестве добавки в мелкозернистый бетон. Представляет научно-практический интерес проведение дальнейших исследований по влиянию добавки бурового отхода в различных количествах в мелкозернистый бетон на его прочностные характеристики, водопоглощение и морозостойкость. Необходимо изучить влияние термической обработки отходов на их фазовый состав. Данные исследования представляют интерес при выработке конкретных практических рекомендаций по использованию буровых отходов аналогичного состава в строительной отрасли.

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2023-0002.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Васильев А.В., Тупицына О.В., *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 2014, Т. 16, № 5, с. 308.
- 2. Пичугин, Е.А., *Молодой ученый*, 2014, № 14(73), с. 84
- 3. Климова, А.А., Язиков, Е.Г., *Вестник ЗабГУ*, 2020, Т. 26, № 2, с. 32. doi: 10.21209/2227-9245-2020-26-2-32-39
- 4. Пыстина, Н.Б., Баранов, А.В., Будников, Б.О., Куприна, Е.Э., Народицкис, А., Зинкевич, И.Н., Бабийчук, А.И., *Вести газовой науки*, 2017, с. 61.
- 5. Мустаева, А.И., Федорова, Ю.А., Утилизация буровых отходов, World Science: Problems and Innovation: VIII Международная научно-практическая конференция, Пенза: Наука и Просвещение, 2017, Ч. 1, с. 107.
- 6. Гурьева, В.А., Дубинецкий, В.В., Вдовин, К.М., *Строительные материалы*, Апрель 2015, с. 75.
- 7. Ягафарова, Г.Г., Рахматуллин, Д.В., Инсапов, А.Н., *Нефтегазовое дело*, 2018, Т. 16, № 2, с.123. doi: 10.17122/ngdelo-2018-2-123-129
- Третьяк, А.А., Яценко, Е.А., Онофриенко, С.А., Карельская, Е.В., Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2021, Т. 332, № 2, с.36. doi: 10.18799/24131830/2021/02/3041
- 9. Яценко, Е.А., Чумаков, А.А., Синтез сырьевых смесей для получения алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама и модифицирующих добавок, Результаты исследований-2021: материалы VI Национальной конференции профессорско-преподавательского состава и научных работников, г. Новочеркасск, 17 мая 2021 г. Новочеркасск: ЮР-ГПУ(НПИ), 2021, с.136.
- 10. Гаевая, Е.В., Тарасова, С.С., Скипин, Л.Н., Зимнухова А.Е., Защита окружающей среды в нефте-

- газовом комплексе. Научно-технический журнал, 2022, № 2(305), С. 23. doi: 10.33285/2411-7013-2022-2(305)-23-30
- Пат. 2661831 Российская Федерация. Способ утилизации бурового шлама с получением экологически чистого грунтаб Е.В. Гаевая, Я.Э. Богайчук, С.С. Тарасова, Р.Ю. Постовалов, О.Ш. Белявская, А.Я. Митриковский, Л.Н. Скипин, Е.В. Захарова, № 2017146952; опубл. 19.07.18, Бюл. № 20.
- 12. Миронов, Н.А., Усманов, И.Р., Электронный журнал Cloud of Science, 2013, № 2, с. 33.
- 13. Губа, А.С., Бахтизин, Р.Н., Аблеев, Р.И., Фахреева, А.В., Мусин, Ф.Ф., Докичев, В.А., Разработка техногенного грунта на основе бурового шлама, образованного в процессе строительства скважин Винно-Банновского нефтяного месторождения Самарской области, *SOCAR Proceedings*, 2021, № 2, р. 095.
- 14. Ягафарова, Г.Г., Сафаров, А.Х., Мустаева, А.И., Рахматуллин, В.Р., Бембак, Е.В., Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов, 2021, № 2(130), с.105. doi 10.17122/ntj-oil-2021-2-105-112)
- 15. Поварова, Л.В., Определение оптимальных способов обезвреживания и утилизации буровых шламов, *Булатовские чтения*. *Сборник статей*, 2020, с. 218.
- Тимофеев, Э.А., Курамшина, Н.Г., Молодежь и наука, 2018, № 2, с. 117.
- 17. Ягафарова, Г.Г., Матвеев, Ю.Г., Агзамов, Ф.А., Рахматуллин, В.Р., Рахматуллин, Д.В., *Нефтегазовое дело*, 2011, Т. 9, № 4, с. 37.
- 18. Ярусова, С.Б., Сковпень, А.В., Гордиенко, П.С., Малышев, И.В., Козин, А.В., Балахнин, И.А., Отходы бурения нефтегазовых скважин и возможности их переработки, Экология и техносферная безопасность: доклады І Всероссийской молодёжной науч.-практич. конференции, Под общ. ред. В.М. Панарина, Тула: Инновационные технологии, 2022, с. 1171.

The Application of Oil and Gas Drilling Waste in Fine-Grained Concrete

S. B. Yarusova^a*, A. V. Skovpen^b, N. V. Ivanenko^b, D. V. Dostovalov^a, I. V. Malyshev^a, P. S. Gordienko^a, A. V. Kozin^c, I. Yu. Buravlev^c, D. Kh Shlyk^a

aInstitute of Chemistry, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Vladivostok 690022, Russia
*e-mail: yarusova_10@mail.ru
bVladivostok State University,
Vladivostok 690014, Russia
cFar Eastern Federal University,
Vladivostok 690922, Russia

Abstract—The development of drilling waste recycling technologies is an important task, which is associated primarily with their negative impact on all components of the environment, increasing state control of compliance with environmental legislation by oil production companies and the absence of universal technological solutions for their recycling and neutralization. The article gives a brief overview of ways to recycle drilling waste to produce various materials. On the example of drilling waste located in the territory of the Tyumen region, the possibility of their use as an additive in fine-grained concrete is shown.

Keywords: drilling waste, fine-grained concrete, strength