

## РЕЗУЛЬТАТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ МЕЛИОРАНТОВ НА БУРОВЫХ ШЛАМАХ

В. С. ПЕТУХОВА,

ассистент,

Л. Н. СКИПИН,

доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой,

Тюменский государственный архитектурно-строительный университет

(625001, г. Тюмень, ул. Луначарского, д. 2; тел.: 8 (3452)43-07-29; e-mail: bgd@tgasu.ru),

Д. Л. СКИПИН,

кандидат экономических наук, доцент, и. о. заведующего кафедрой,

Тюменский государственный университет

(625003, г. Тюмень, ул. Ленина, д. 25),

Т. В. СИМАКОВА,

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,

Государственный аграрный университет Северного Зауралья

(625003, г. Тюмень, ул. Республики, д. 7; тел.: 8 (3452) 62-58-30; e-mail: simakova.tamara@mail.ru)

**Ключевые слова:** фильтрационная способность, коагулянты-мелиоранты, буровой шлам, карналлит, фосфогипс, карбонат кальция, сернокислый алюминий, хлористый кальций.

Впервые исследуется сравнительное действие ряда коагулянтов (карналлит, фосфогипс, карбонат кальция, сернокислый алюминий, хлористый кальций) на физические свойства бурового шлама. Результаты исследований свидетельствуют, что буровые шламы имеют высокое содержание катионов натрия, их присутствие обусловлено наличием соды, вносимой в них с реагентом для облегчения процесса бурения. Наибольший практический интерес для условий Тюменской области представляют фосфогипс и карналлит – отходы химического производства. Фосфогипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – сульфосодержащие побочные продукты, получаемые при производстве фтористоводородной и ортофосфорной кислот. Главный компонент фосфогипса – сульфат кальция, и поэтому фосфогипс проявляет кислые свойства. По основным компонентам фосфогипс содержит:  $\text{CaO}$  – 25–35 %,  $\text{SO}_4$  – 50–58 %,  $\text{SiO}_2$  – 2–18 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,1–0,3 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,1–0,2 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,5–4,0 %,  $\text{F}$  – 0,2–2 %,  $\text{pH}$  – 2,6–6,0. Фосфогипс получают в виде шлама с влажностью до 55%, твердая фаза шлама тонкодисперсна и содержит более 90 % частиц размером менее 89 мкм. Фосфогипс содержит небольшое количество примесей (3–7 %) и по содержанию основного компонента ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) относится к гипсовому сырью 1–2-го сортов. Карналлит является отходом производства  $\text{Mg}$ , а  $\text{Mg}$  используется как сырье для производства титана. Обычны незначительные примеси  $\text{Br}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ , а также механические частицы глинистых минералов, гематита, водных окислов железа и др. Делается вывод, что внесение эффективных коагулянтов устраняет щелочность и солонцеватость, снижает гидрофильность, улучшает структуру и водопроницаемость бурового шлама.

## AMELIORANT EFFECTIVE ACTION ON THE DRILL CUTTINGS

V. S. PETUKHOVA, assistant,

L. N. SKIPIN,

doctor of agricultural sciences, professor, head of the chair,

Tyumen State Architectural-Building University

(2 Lunacharskogo Str., 625001, Tyumen; tel.: +7 (3452) 43-07-29; e-mail: bgd@tgasu.ru),

D. L. SKIPIN,

candidate of economic sciences, associate professor, acting head of the chair,

Tyumen State University

(25 Lenina Str., 625003, Tyumen),

T. V. SIMAKOVA,

candidate of agricultural sciences, associate professor,

State Agrarian University of Northern Trans Urals

(7 Respubliki Str., 625003, Tyumen; tel.: +7 (3452) 62-58-30, e-mail: simakova.tamara@mail.ru)

**Keywords:** filtration capacity, coagulant-ameliorants, drill cuttings, karnilit, phosphogypsum, calcium carbonate, aluminum sulphate, calcium chloride.

For the first time is investigated the comparative effect of some coagulants (carnallite, phosphogypsum, calcium carbonate, aluminum sulphate, calcium chloride) on the physical properties of drill cuttings. The research results indicate that the drill cuttings have a high content of sodium cations, their presence is due to the presence of soda, which is introduced with the agent to facilitate the drilling process. Carnallite and phosphogypsum – wastes of chemical production represents the greatest practical interest for the conditions of the Tyumen region. Phosphogypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) is sulphate-containing by products obtained in the production of hydrofluoric and phosphoric acids. The main component of phosphogypsum is calcium sulfate and, therefore, phosphogypsum exhibits acidic properties. As for the major components phosphogypsum contains:  $\text{CaO}$  – 25–35 %,  $\text{SO}_4$  – 50–58 %,  $\text{SiO}_2$  – 2–18 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,1–0,3 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,1–0,2 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,5–4,0 %,  $\text{F}$  – 0,2–2 %,  $\text{pH}$  – 2,6–6,0. Phosphogypsum is produced in the form of a slurry with a moisture content up to 55%, sludge in a solid state is finely dispersed and contains more than 90 % of particles less than 89 microns. Phosphogypsum contains a small amount of impurities (3–4 %) and according to the content of the main component ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) it refers to the raw gypsum of 1–2 grades. Carnallite is a waste production of  $\text{Mg}$  and  $\text{Mg}$  is a raw material for titanium production. It has been usually registered slight admixtures of  $\text{Br}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ , and mechanical particles of clay minerals, hematite, water iron oxides, etc. It is concluded that the introduction of effective coagulants eliminates alkalinity, reduces the hydrophilicity, improves the structure and water resistance of drill cuttings.

Положительная рецензия представлена Д. И. Ереминым, доктором биологических наук, профессором кафедры почвоведения и агрохимии, заведующим агрохимической лабораторией Государственного аграрного университета Северного Зауралья.

Одной из актуальных проблем при эксплуатации месторождений является ущерб, наносимый загрязнением и нарушением почв и грунтов. По данным Н. Н. Андреевой [1], на территории среднего промысла Западной Сибири площадь нарушенных земель достигает 20–22 % в границах горного отвода. Количество буровых амбаров на территории ХМАО насчитывается более 3000, аналогичная ситуация характерна и для ЯНАО, возрастает их доля на юге Тюменской области. Как известно, буровые амбары, содержащие отходы бурения, являются потенциальными загрязнителями окружающей природной среды, поэтому они должны быть ликвидированы или рекультивированы.

Буровой шлам – измельченная породоразрушающим инструментом и вынесенная на поверхность буровым раствором порода, представляющая собой текучепластичную пастообразную массу, имеющую темно-серый цвет и слабовыраженный, но характерный специфический запах, маслянистая на ощупь [1]. Гидрофильные коллоиды бурового шлама обладают способностью удерживать большое количество воды. Рассматриваемые образцы с наличием гидрофильных коллоидов вязки, пластичны, сильно набухают, при увлажнении очень липки. Физическое состояние коллоидов оксида кремния в буровом шламе в значительной степени зависит от состава поглощенных катионов. Коллоиды оксида кремния, насыщенные одновалентными катионами, находятся в основном в состоянии золя. При замене одновалентных катионов двух- и трехвалентными, они способны переходить в гель [2]. Источником поступления натрия является каустическая и кальцинированная сода, это явление дополнительно усиливается за счет использования буровых растворов, где присутствуют монтмориллонитовые добавки.

Основные проблемы по охране окружающей среды в нефтяной промышленности сегодня следует

решать увеличением объема работ по утилизации и рекультивации буровых шламов. Одно из перспективных решений этого вопроса – широкое внедрение экологически безопасных элементов системы рекультивации, базирующихся на использовании мелиорантов-коагулянтов [5, 12–14].

**Цель и методика исследований.** Цель работы – улучшить физические и химические свойства бурового шлама при использовании коагулянтов.

Задачи исследований:

- 1) подобрать наиболее эффективный мелиорант;
- 2) определить оптимальную дозу применяемых коагулянтов.

Работа проводилась в лаборатории мониторинга окружающей среды ТюмГАСУ. Фильтрационная способность насыпных образцов бурового шлама в сочетании с различными коагулянтами изучалась методом трубок [3]. Данный метод применим при сравнительной оценке способов структурирования и водопроницаемости почв, грунтов и бурового шлама.

В качестве коагулянтов использовались алюминий сернокислый ( $Al_2SO_4$ ), карналлит, хлористый кальций ( $CaCl_2$ ), карбонат кальция ( $CaCO_3$ ), фосфогипс ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

Водопроницаемость изучаемых образцов изменялась в зависимости от качественного состава и дозы того или иного применяемого коагулянта. Для более наглядного восприятия полученных данных были построены графики, отражающие зависимость количества профильтровавшейся воды от дозы коагулянтов (рис. 1). Результаты опытов свидетельствуют, что буровой шлам в естественном состоянии (без добавления коагулянта) обладает абсолютной водонепроницаемостью в течение всего времени проведения эксперимента. Оптимальная доза  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  составила 0,7 г для навески бурового шлама 40 г, при этом величина фильтрата здесь соответствовала

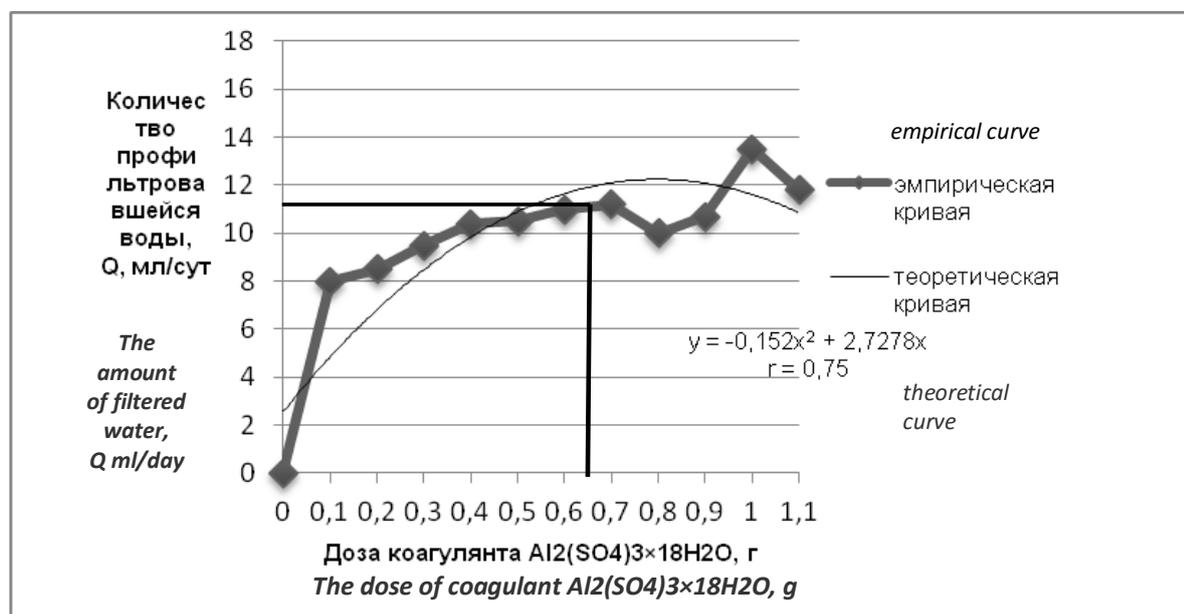


Рис. 1. Влияние алюминия сернокислого на фильтрационную способность бурового шлама  
Fig.1. The aluminum sulfate effect on filtration capacity of drill cuttings (drilling waste)

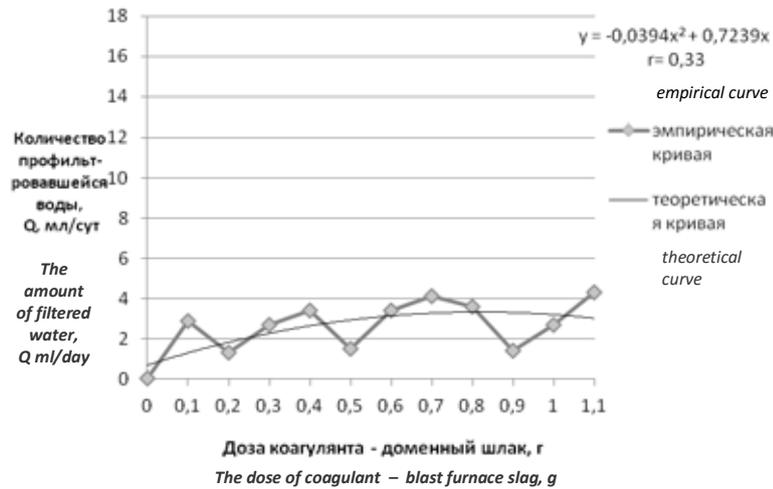


Рис. 2. Влияние доменного гранулированного шлака на фильтрационную способность бурового шлама  
 Fig. 2. Granulated blast furnace slag effect on filtration capacity of drill cuttings

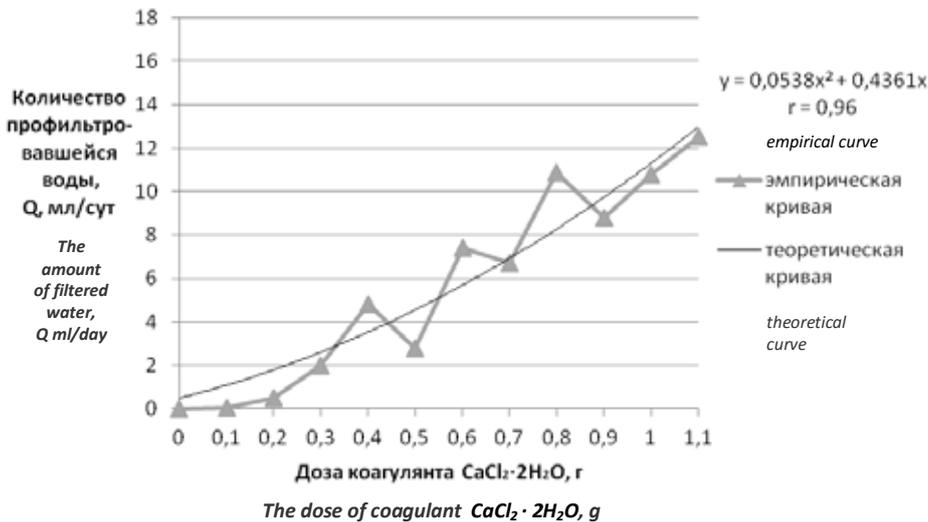


Рис. 3. Влияние  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на фильтрационную способность бурового шлама  
 Fig. 3. Effect of  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  on filtration capacity of drill cuttings

11,6 мл/сут. Согласно теоретической кривой распределения дальнейшее добавление навесок алюминия сернокислого не увеличивало или даже снижало водопроницаемость бурового шлама. Коэффициент корреляции ( $r = 0,75$ ) свидетельствует о сильной связи между дозой коагулянта и водопроницаемостью. Коэффициент детерминации показывает, что сернокислый алюминий на 56 % определяет водопроницаемость бурового шлама, 44 % приходится на долю других факторов.

В качестве коагулирующего начала при использовании измельченного доменного шлака могут выступать катионы кальция, алюминия, железа, магния и др. Их содержание в форме окислов в доменном шлаке каждого в отдельности колеблется от 0,3 до 49 % по массе. Максимальное содержание приходится на  $\text{CaO}$  (30–49 %) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4,5–20 %). Полученные результаты опыта свидетельствуют о весьма слабой коагулирующей способности доменного шлака в сравнении с сернокислым алюминием (рис. 2).

Возможная причина этого явления кроется в слабой растворимости химических соединений, низком их процентном содержании, слабой измельченности материала и др. Последующая работа в этом плане должна быть направлена на повышение мелиорирующего эффекта от использования доменного шлака. Это связано с появлением больших объемов данного отхода в г. Тюмени от вновь построенного завода по выплавке металла.

Хлористый кальций ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) эффективен в отношении изменения водопроницаемости бурового шлама при дозировке более 1,1 г, а это в свою очередь потребует больших затрат на приобретение и доставку данного коагулянта (рис. 3). Сильная корреляционная связь между дозой  $\text{CaCl}_2$  и количеством фильтрации (рис. 3) указывает на высокую возможность использования данного коагулянта. Коэффициент детерминации при этом был достаточно большим и составил 0,92. Применение данного мелиоранта будет оправдано при наличии его природных запасов,

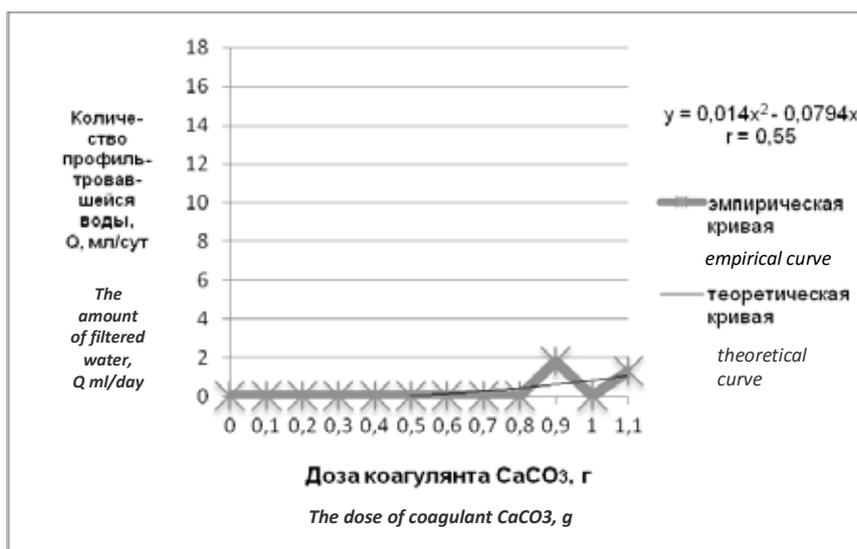


Рис. 4. Влияние CaCO<sub>3</sub> на фильтрационную способность бурового шлама  
Fig. 4. Effect of CaCO<sub>3</sub> on filtration capacity of drill cuttings



Рис. 5. Влияние карналлита на фильтрационную способность бурового шлама  
Fig. 5. Carnallite effect on filtration capacity of drill cuttings

в обратном случае производство этого химического материала сопряжено с большими затратами.

Действие коагулянта в форме CaCO<sub>3</sub> на фильтрационную способность проявляется в десятки раз слабее рассмотренных коагулянтов. Следует отметить, что растворимость CaCO<sub>3</sub> в условиях щелочной среды очень низкая или практически отсутствует, рН среды изучаемых образцов бурового шлама колеблется в пределах 8,68–9,10. Этот вопрос требует отдельного изучения. Растворимость карбоната кальция повышается при совместном использовании с минеральными кислотами. Такой прием применяется при химической мелиорации солонцов, засоленных почв в условиях Северного Кавказа (Ставропольский край).

Как видно по графику, фильтрационная способность бурового шлама с использованием карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>) носит слабовыраженный характер. Так, при дозе его 1,1 г, величина фильтрата составляет лишь 1,30 мл/сут. (рис. 4). Корреляционная связь средняя (r = 0,55).

В карналлите как отходе промышленного производства основное коагулирующее свойство об-

условлено катионами Mg. По своей эффективности фильтрационная способность бурового шлама здесь была близка к действию хлористого кальция. Карналлит как отход производства накапливается в Челябинской области. Спектр его использования достаточно широкий. Основным недостатком карналлита является его цементирование (слеживаемость) при попадании влаги. Доставка его к месту назначения должна производиться в специальной водонепроницаемой таре, что увеличивает затраты на его доставку и использование.

На рис. 5 видно, что при увеличении количества карналлита улучшаются фильтрационные свойства бурового шлама. Максимум фильтрации наступает при навеске коагулянта 1,1 г на 40 г исследуемого образца бурового шлама. Данный коагулянт является отходом производства магния. Корреляционная связь между навесками карналлита и фильтрационной способностью сильная (r = 0,87), коэффициент детерминации составил 0,76. При использовании карналлита в нашем опыте не было получено кривой отклика,

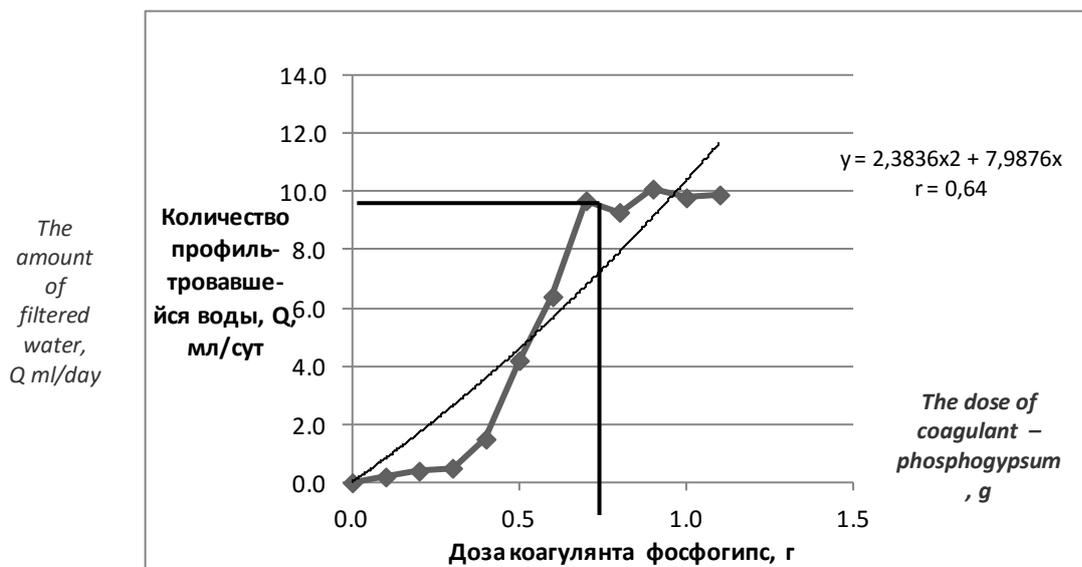


Рис. 6. Влияние дозы фосфогипса на фильтрационную способность бурового шлама  
 Fig. 6. Effect of phosphogypsum dose on filtration capacity of drill cuttings

что указывает на необходимость внесения возрастающих навесок с указанным интервалом. Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности применения карналлита в качестве мелиоранта, что позволит утилизировать его и улучшить свойства буровых шламов.

Важно отметить, что в фосфогипсе содержание фосфора достигает 1,5 %, что является важным условием при последующей рекультивации бурового шлама, на начальном этапе здесь будет полностью удовлетворена потребность фитомелиорантов в фосфоре. Также надо отметить, что фосфогипс в отличие от природного гипса и карналлита не подвергается цементированию. Его транспортировка и хранение не требует дополнительных затрат. Потребность в фосфогипсе может быть полностью снята рядом промышленных предприятий Уральского федерального округа (г. Ревда).

При использовании фосфогипса решаются три задачи: улучшение химических и физических свойств бурового шлама, утилизация непосредственно самого фосфогипса и обеспечение мелиорируемого субстрата фосфором. С этих позиций фосфогипс является перспективным мелиорантом-коагулянтом при рекультивации бурового шлама. Из всех рассмотренных коагулянтов-мелиорантов использование фосфогипса является наиболее перспективным, это обусловлено доступностью и его низкой стоимостью. Коэффициент корреляции между его навеской и объемом фильтрата составил при этом 0,64. Максимальная фильтрация достигается при навеске фосфогипса 0,8 г физической массы (рис. 6).

Замещение натрия кальцием, магнием или алюминием способствует коагуляции и образованию водопрочной структуры с хорошей фильтрационной способностью. Источником соды в буровом шламе являются химические реагенты – сода каустическая

и сода кальцинированная. Необходимо также отметить, что часть натрия и калия присутствует в исходном материале бурового шлама, т. е. в полевых шпатах. Использование эффективных коагулянтов позволяет вытеснить катионы натрия и калия из поглощающего комплекса и коренным образом улучшить его физические и химические свойства, что явно прослеживается по изменению фильтрационной способности рассматриваемого опытного образца.

Внесение фосфогипса превращает буровой шлам в эффективный структурообразующий коллоидный комплекс с достаточным количеством питательных веществ. Аналогичная закономерность установлена в исследованиях Л. Н. Скипина [4], В. А. Федоткина, Л. Н. Скипина, А. Т. Хусаинова, С. А. Гузеевой [5, 7, 8], Л. Н. Скипина, А. Я. Митриковского, Ю. А. Козиной [6, 9] на солонцовых почвах юга Тюменской области. Положительное последствие фосфогипса на солонцах проявляется более 40 лет.

**Выводы.** Таким образом, проведенные нами исследования позволили установить эффективность ряда коагулянтов при использовании на буровых шламах. В порядке убывания фильтрационной способности коагулянты можно расположить следующим образом: сернокислый алюминий, фосфогипс, хлористый кальций, карналлит, доменный шлак, карбонат кальция. По вариантам, где получена полная кривая отклика (с использованием алюминия сернокислого, фосфогипса), можно определить оптимальную дозу мелиоранта по максимальной фильтрации воды в колонке. Этот метод можно условно назвать «определение дозы коагулянта по порогу фильтрации». Применительно к условиям Тюменской области наибольший интерес представляет фосфогипс – отход химической промышленности уральских химических предприятий, не исключена возможность использования и карналлита.

**Литература**

1. Андреева Н. Н. Проблемы охраны окружающей среды при разработке небольших месторождений. М. : ВНИИОЭНГ, 2003. 252 с.
2. Белицина Б. Г. Васильевская В. Д., Гришина Л. А. и др. Почвоведение. М. : Высшая школа, 1988. Ч. 1 : Почва и почвообразование. 400 с.
3. Вадюнина А. Ф., Корчагина З. А. Методы определения физических свойств почв и грунтов в поле и лаборатории : учеб. пособие для гос. университетов СССР. М. : Высшая школа, 1961. 344 с.
4. Карпукхин М. Ю., Хлыстов И. А., Сенькова Л. А. Ферментативная активность почв в зоне загрязнения выбросами медеплавильного завода // Аграрный вестник Урала. 2016. № 1. С. 72–76.
5. Митриковский А. Я., Скипин Л. Н., Козина Ю. А. Применение различных мелиорантов для изменения водно-физических свойств солонцов сульфатно-содового засоления // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1.
6. Новоселова Е. И., Киреева Н. А., Гарипова М. И. Роль ферментативной активности почв в осуществлении ею трофической функции в условиях нефтяного загрязнения // Вестник Башкирского государственного университета. 2014. № 2. С. 474–479.
7. Скипин Л. Н. Приемы освоения солонцов в Западной Сибири и параметры симбиотической азотфиксации у бобовых культур – фитомелиорантов : автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. Тюмень : ТГСХА, 1998.
8. Скипин Л. Н., Гузеева С. А., Федоткин В. А. Последствие фосфогипса на химические свойства луговых солонцов Тюменской области // Плодородие. 2007. № 2.
9. Скипин Л. Н., Митриковский А. Я., Козина Ю. А. Влияние различных мелиорантов-коагулянтов на физические свойства нейтральных солонцов // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1.
10. Скипин Л. Н., Гузеева С. А., Скипин Д. Л. Солонцовые почвы как потенциальные кормовые угодья юга Тюменской области // Агропродовольственная политика России. 2013. № 10. С. 69–72.
11. Смагин А. В. и др. Физическое состояние почвоподобных тонкодисперсных систем на примере буровых шламов // Почвоведение. 2011. № 2. С. 179–189.
12. Хусаинов А. Т. Гидроморфные солонцы лесостепной зоны Западной Сибири в процессе мелиорации. Тюмень, 2006.
13. Щеголькова Н. М., Смагин А. В., Рыбка К. Ю. Методологические аспекты конструирования почвогрунтов: агрофизические свойства // Вода: химия и экология. 2013. № 61. С. 9–17.
14. Ягафарова Г. Г., Леонтьева С. В., Федорова Ю. А., Сафаров А. Х. Рекультивация техногенно засоленных почв // Микробная трансформация экотоксикантов. Уфа, 2015. С. 114–133.
15. Ягафарова Г. Г., Федорова Ю. А., Акчурина Л. Р., Сафаров А. Х., Ягафаров И. Р. Рекультивация почв, загрязненных высокоминерализованными нефтепромысловыми сточными водами // Нефтегазовое дело. 2012. Т. 10. № 2. С. 137–139.

**References**

1. Andreyeva N. N. Environmental problems in mining. M. : All-Russian Scientific Research Institute of organization, management and economy of the oil and gas industry, 2003. 252 p.
2. Belitsina B. G., Vasilyevskaya V. D., Grishina L. A. etc. Soil science. M. : Higher school, 1988. P. 1 : Soil and soil formation. 400.
3. Vadyunina A. F., Korchagina Z. A. Methods for determination of physical properties of the soil in field and laboratory: a manual for the state Soviet universities. M. : Higher school, 1961. 344 p.
4. Karpukhin M. Yu., Hlystov I. A., Senkova L. A. Enzymatic activity of soils in a pollution zone emissions of copper-smelting plant // Agrarian Bulletin of the Urals. 2016. № 1. P. 72–76.
5. Mitrikovskiy A. Ya., Skipin L. N., Kozina Yu. A. The application of different ameliorants for changes in water-physical properties of the soda-sulfate salinization // Modern problems of science and education. 2015. № 1.
6. Novoselova E. I., Kireyeva N. A., Garipova M. I. The role of soil enzyme activity in the implementation of its trophic function in terms of oil pollution // Bulletin of the Bashkir State University. 2014. № 2. P. 474–479.
7. Skipin L. N. The techniques for the development of salt lick in Western Siberia and the parameters of symbiotic nitrogen fixation in legumes – phytomeliiorants. Tyumen : Tyumen State Agricultural Academy, 1998.
8. Skipin L. N., Guzeeva S. A., Fedotkin V. A. The effect of phosphogypsum on the chemical properties of meadow salt lick of the Tyumen region // Fertility. 2007. № 2.
9. Skipin L. N., Mitrikovskiy A. Ya., Kozina Yu. A. Effect of different coagulant-ameliorants on the physical properties of neutral salt lick // Modern problems of science and education. 2015. № 1.
10. Skipin L. N., Guzeeva S. A., Skipin D. L. Alkali soils as potential feeding grounds of the southern Tyumen region // Russian agricultural and food policy. 2013. № 10. P. 69–72.
11. Smagin A. V. et al. The physical condition of the soil of these fine systems on the example of drill cuttings // Soil science. 2011. № 2. P. 179–189.
12. Khusainov A. T. Hydromorphic soils of the forest-steppe zone of Western Siberia during land improvement. Tyumen, 2006.
13. Schegolkova N. M., Smagin A. V., Rybka K. Yu. Methodological aspects of constructing soils: agro-physical properties // Water: chemistry and ecology. 2013. № 61. P. 9–17.
14. Yagafarova G. G., Leontyev S. V., Fedorova Yu. A., Safarov A. K. Reclamation of technogenic saline soils // Microbial transformation of toxicants. Ufa, 2015. P. 114–133.
15. Yagafarova G. G., Fedorov Yu. A., Akchurina L. R., Safarov A. K., Yagafarov I. R. Remediation of soil contaminated with highly mineral petroleum wastewater // Oil and gas business. 2012. Vol. 10. № 2. P. 137–139.