

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО СТАБИЛИЗАТОРА ГРУНТОВ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА БУРОВЫХ ШЛАМОВ

Л.В. Рудакова, Е.А. Пичугин, М.В. Зильберман, Е.В. Зырянова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, ФГБУ УралНИИ "Экология", г. Пермь

Рассмотрены особенности утилизации буровых шламов в качестве компонента для изготовления смесей, применяемых для строительства инженерных сооружений, например оснований дорог. Одним из ограничений утилизации буровых шламов в этом направлении является наличие в шламах щелочных компонентов, которые ухудшают физико-механические характеристики получаемых смесей и создают угрозу возникновения негативных воздействий на окружающую среду. Изучена динамика изменения pH суспензии шлам-вода, а также проведены эксперименты по изучению влияния добавок соляной кислоты и кислотного стабилизатора грунтов Polybond. Установлено, что буферность твердой фазы бурового шлама в отношении поддержания pH на уровне, превышающем значение 9, низка, а поддержания pH = 6÷8 ед. велика. Данный факт говорит о том, что при получении дорожно-строительных смесей на основе буровых шламов можно обойтись небольшими добавками кислотного стабилизатора грунта, в то же время риск получения продукции, обладающей недопустимо низким значением pH, ничтожно мал. Применение кислотного стабилизатора грунтов при изготовлении дорожно-строительных материалов на основе буровых шламов, позволяет обеспечить экологическую безопасность продукции, а также улучшить физико-механические свойства материала.

Ключевые слова: кислотно-основные свойства, буровой шлам, буферность, стабилизатор грунта, дорожно-строительный материал

Influence of Acid Soil Stabilizer on the Acid-Basic Properties of Drill Cuttings

L.V. Rudakova, E.A. Pichugin, M.V. Zilberman, E.V. Zyryanova

Perm National Research Polytechnic University, 614990 Perm, Russia, FGBU UralNII "Ecology", 614039 Perm, Russia

One of the most promising areas of disposal of drill cuttings is their use as a component for the manufacture of mixtures used for the construction of engineering structures, such as road foundations. One of the limitations of the disposal of drill cuttings in this direction is the presence of alkaline components in the slimes, which worsen the physico-mechanical characteristics of the mixtures obtained and create the threat of negative environmental impacts. In this article, the authors studied the dynamics of changes in the pH of the slurry sludge-water, and also conducted experiments to study the effects of additions of hydrochloric acid and acid soil stabilizer Polybond. It was established that the buffering capacity of the solid phase of drill cuttings in relation to maintaining pH at a level exceeding the value of 9 is low, and maintaining pH = 6÷8 units. is high. This fact suggests that when obtaining road-building mixtures based on drill cuttings, it is possible to do with small additions of acid soil stabilizer, at the same time the risk of obtaining products with unacceptably low pH values is negligible. The use of acid soil stabilizer in the manufacture of road-building materials based on drilling sludge helps ensure environmental safety of products, as well as improve the physical and mechanical properties of the material.

Keywords: acid-base properties, drill cuttings, buffering, soil stabilizer, road building material

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-10-29-33

В процессе бурения нефтяных и газовых скважин образуется значительное количество буровых шламов, представляющих смесь вырубленной породы и бурового раствора. Буровые растворы предназначены для облегчения проходки скважины, охлаждения и смазывания долота, предотвращения возникновения нефтегазопроявлений, транспортировки выбуренной породы из скважины и др. Использование буровых растворов при-

водит к тому, что буровой шлам загрязняется используемыми для приготовления растворов химическими реагентами и добавками. Так, высокое содержание солей в буровых шламах может быть обусловлено использованием буровых растворов с добавками ингибиторов гидратации глины и глинистых пород (NaCl, KCl), утяжелителей (CaCO₃), реагентов, связывающих ионы кальция и магния, попадающих в раствор с пластовыми водами, гипсом, ангид-

ритом и цементом (Na₂CO₃, NaHCO₃). Высокие значения pH буровых шламов обусловлены применяемыми регуляторами щелочности (KOH, NaOH, Ca(OH)₂), солями Na₂CO₃, NaHCO₃ [1].

Одним из направлений утилизации буровых шламов является их использование в качестве компонента для производства дорожно-строительных смесей. Разумеется, при производстве таких смесей необходимы меры по предотвращению негативного

Таблица 1. Обобщенные характеристики рентгенограмм образцов бурового шлама

Table 1. Generalized characteristics of x-ray samples of drilling waste

Образец	Число пиков, отнесенных к фазам			Доля интегральной интенсивности, отнесенная к фазам		
	Известняк CaCO ₃	Фаза не идентифицирована	Кварц SiO ₂	Известняк CaCO ₃	Фаза не идентифицирована	Кварц SiO ₂
1	6	10	16	0,126	0,158	0,731
2	6	8	18	0,130	0,187	0,774
3	7	15	16	0,210	0,351	0,655
4	2	14	15	0,064	0,431	0,714
5	7	11	15	0,211	0,236	0,528
6	6	9	15	0,153	0,201	0,718
7	6	7	15	0,147	0,122	0,731
8	6	9	15	0,132	0,113	0,677
9	6	10	17	0,196	0,152	0,727
10	–	8	12	–	0,254	0,746
11	–	7	16	–	0,160	0,840
12	–	4	12	–	0,071	0,929

Таблица 2. Обобщенные характеристики состава водной вытяжки образцов буровых шламов

Table 2. Generalized characteristics of the composition of the water extract samples of drilling waste

Показатель	Значение		
	Минимальное	Максимальное	Среднее
Содержание, мг/кг:			
гидрокарбонатов	366	1647	970,42
карбонатов	132	660	296,00
кальция	23,7	1038	255,01
калия	9,19	32010	6924,63
натрия	258,5	5273	1643,35
pH	7,61	10,53	8,81

воздействия на компоненты окружающей природной среды.

Немаловажными факторами, затрудняющими использование буровых шламов в качестве компонента дорожно-строительного материала, являются неблагоприятные водно-физические свойства и характеристики: повышенная дисперсность и набухаемость, обводненность. Высокая щелочность и содержание обменного натрия способствуют проявлению таких свойств [2].

Известно, что сильнощелочная реакция среды (pH > 9) отрицательно влияет на рост и развитие растений. В случае резкого повышения pH корневые волоски растений испытывают щелочной ожог, что негативно отражается на их дальнейшем развитии и может привести к отмиранию. Почвы с высокой щелочной реакцией среды обладают неблагоприятными агрофизическими и физико-механическими свойствами. Такие почвы не имеют четкой структуры, приобретают высокую вязкость и липкость во влажном состоянии и твердость

в сухом, отличаются плохой фильтрацией и неудовлетворительным водно-воздушным режимом [3].

Также известно, что значения pH = 6,0÷8,8 представляются оптимальными для жизнедеятельности тест-объектов, используемых при биотестировании [4, 5].

Таким образом, для возможного использования бурового шлама в качестве компонента дорожно-строительного материала, который не будет представлять опасность для окружающей природной среды, необходимо, чтобы водородный показатель был на уровне ниже 9 ед. pH. Заданное значение может быть достигнуто корректировкой кислотно-основных характеристик продукции введением кислотных агентов в состав дорожно-строительного материала на основе буровых шламов.

Цель работы — изучить влияние добавления кислотных агентов на кислотно-основные свойства буровых шламов.

Для достижения поставленной цели изучена динамика из-

менения pH суспензии шлам-вода, а также проведены эксперименты по изучению влияния добавок в буровой шлам соляной кислоты и кислотного стабилизатора грунтов Polybond.

Результаты исследований и их обсуждение

Проведенные ранее исследования химических свойств образцов буровых шламов [6], а также рентгенофазовый анализ, проведенный на рентгеновском дифрактометре XRD-700 фирмы "Shimadzu", показали, что они обладают повышенной щелочностью, которая обусловлена наличием в составе буровых шламов химических реагентов, присутствующих в разбуриваемой породе (карбонат кальция, алюмосиликаты), а также внесенных буровыми растворами при бурении скважин (карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, гидроксиды калия, натрия, кальция). Вещества, обуславливающие щелочность водных вытяжек из бурового шлама, могут быть растворимыми (гидроксиды или карбонаты щелочных металлов) или нерастворимыми, например алюмосиликаты в солевой ионообменной форме. Обобщенные характеристики рентгенограмм образцов буровых шламов и состава водной вытяжки приведены в табл. 1, 2.

Из табл. 1 следует, что доминирующей кристаллической фазой в составе буровых исследованных шламов является кварц. В большинстве образцов обнаружена фаза известняка. Не идентифицированные пики на рентгенограмме относятся, скорее всего, к алюмосиликатам и растворимым кристаллическим солям.

Из табл. 2 видно, что pH исследованных буровых шламов не совпадает с той областью, которая считается оптимальной для жизнедеятельности растений.

Данные по емкости катионного обмена исследованных образцов буровых шламов показывают, что доля обменного натрия может превышать 37 % (рис. 1).

Была исследована динамика изменения pH при контакте бурового шлама с водой (рис. 2). Измерение pH проводилось для суспензии, находившейся в контакте с атмосферным воздухом. Для приготовления суспензии использовалась дистиллированная вода,

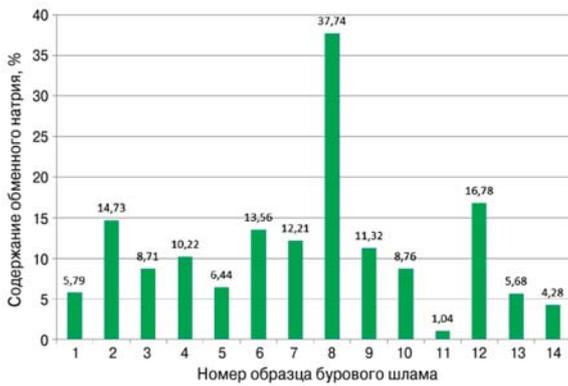


Рис. 1. Содержание обменного натрия в образцах буровых шламов

Fig. 1. The content of exchangeable sodium in samples of drilling waste

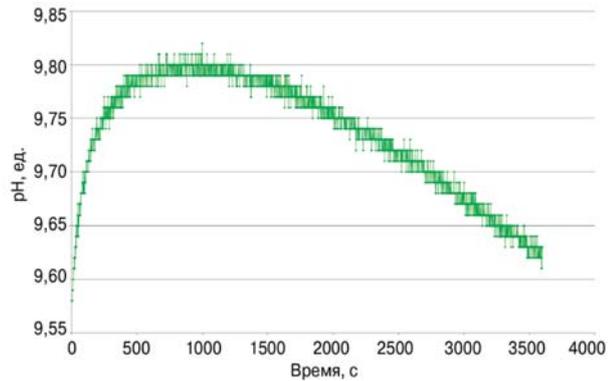


Рис. 2. Динамика изменения pH суспензии шлам-вода

Fig. 2. Dynamics of changes in the pH of the slurry-water suspension

также находившаяся в контакте с атмосферным воздухом и имевшая значение $pH=5,5$ за счет растворенного диоксида углерода. Как видно из рис. 2, при контакте шлама с дистиллированной водой значение pH сначала растет, а затем уменьшается.

Рост pH на начальной стадии процесса может быть объяснен взаимодействием жидкой фазы с находящимся в твердой фазе карбонатом кальция, который согласно данным рентгенофазового анализа (см. табл. 2) присутствует в большинстве образцов бурового шлама, а также ионным обменом с участием алюмосиликатов. С другой стороны, повышение значения pH стимулирует растворение в жидкой фазе диоксида углерода, содержащегося в атмосферном воздухе, что способствует снижению pH . Судя по характеру зависимости, представленной на рис. 2, в течение первой тысячи секунд от начала измерения доминирует первый процесс, а в дальнейшем — второй.

С целью получения заданного значения pH водной вытяжки ($pH < 9$) изучено влияние добавок в буровой шлам соляной кислоты и кислотного стабилизатора грунтов Polybond.

На рис. 3, а и б приведены кривые потенциометрического титрования двух образцов бурового шлама №№ 8, 9 соляной кислотой и двух образцов бурового шлама №№ 3, 6 раствором кислотного стабилизатора грунтов Polybond, содержащим серную кислоту. В этих исследованиях навески бурового шлама массой 1 г (для эксперимента с соляной кислотой) и 10 г (для эксперимента со стабилизатором) помещали в сосуды, в которые наливали 100 мл дистиллированной воды и определенное количество 0,2 М соляной кислоты и раствора стабилизатора грунтов Polybond (с соотношением стабилизатор:вода — 1:10). Сосуды помещали во вращающуюся кассету и перемешивали в течение 48 ч. По окончании

перемешивания измеряли pH суспензии.

Как видно из рис. 3, а, в интервале доз соляной кислоты от 0,0 до 0,1 ммоль на грамм происходит существенное снижение pH , которое сменяется плавным снижением, носящим практически линейный характер, в котором значения pH находятся в интервале от 8 до 6.

Как показали измерения, процесс установления pH в суспензии является весьма продолжительным. При этом расход кислоты, необходимый для снижения pH до значения 9, не превышает 0,08 ммоль на грамм или 3 л 1%-ной соляной кислоты на 1 т бурового шлама.

Характер кривых потенциометрического титрования раствором стабилизатора грунтов Polybond аналогичен кривым титрования соляной кислотой (рис. 3, б).

Из рис. 3 видно, что для образцов с исходным значением pH более 8 добавление малых

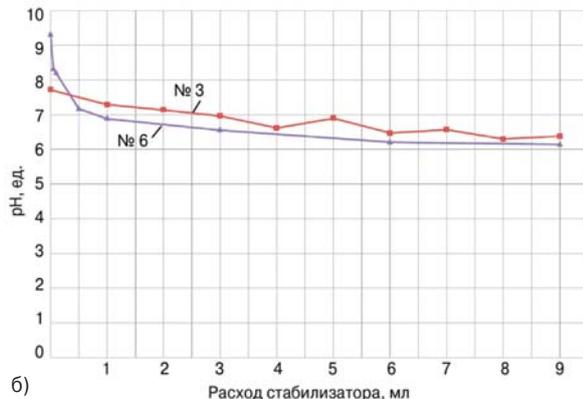
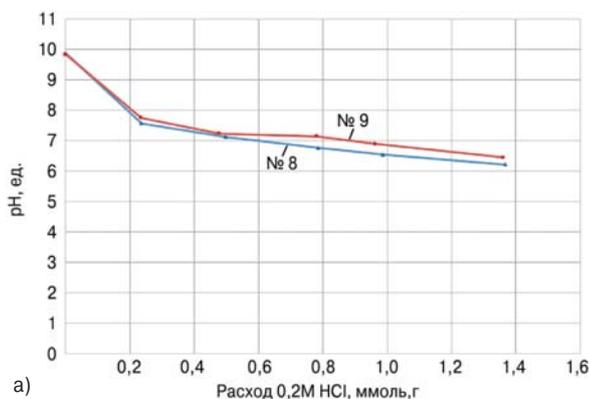
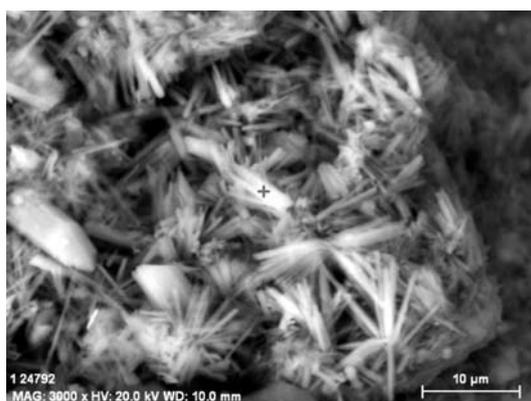
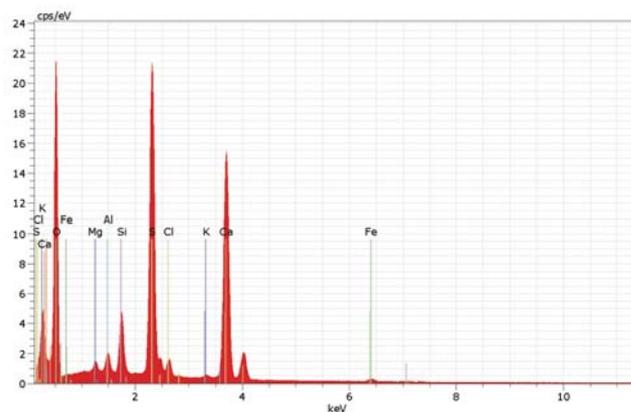


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования образцов бурового шлама № 8 и 9 (см. табл. 1) после 48 ч контакта с 0,2 М раствором соляной кислоты (а) и № 3 и 6 раствором стабилизатора грунтов Polybond (б)

Fig. 3. Curves of potentiometric titration of samples of drill sludge № 8 and 9 (see table 1) after 48 h contact with 0.2 M hydrochloric acid solution (a) and No. 3 and 6 Polybond soil stabilizer solution (b)



а)



б)

Рис. 4. Поверхность бурового шлама, обработанная кислотным стабилизатором Polybond:

а – микроструктура; б – рентгенограмма

Fig. 4. The surface of the drilling waste treated with the acid stabilizer Polybond:

а – microstructure; б – x-ray

количеств кислотного агента приводит к резкому изменению величины рН. Зависимость рН от дозировки кислотного агента в интервале рН от 8 до 6 во всех случаях является слабой.

Высокие значения рН водной вытяжки для буровых шламов объясняются присутствием в их составе растворимых щелочных агентов — карбонатов и (возможно) гидроксидов щелочных металлов, которые взаимодействуют с первыми порциями добавляемого кислотного агента. После нейтрализации растворимых щелочных агентов добавляемая кислота начинает реагировать с компонентами твердой фазы, проявляющей буферные свойства.

Известно, что буферные свойства почвы связаны с процессами физико-химического (обменного) поглощения ионов, перехода различных соединений

в ионные и молекулярные формы, с нейтрализацией и выпадением в осадок вновь образующихся соединений. Величина буферности почв зависит от содержания почвенных коллоидов (чем больше коллоидов, тем выше буферность), их качества (чем больше глины группы монтмориллонита, минеральных коллоидов с широким отношением кремнезема к глинозему, тем буферность выше), состава обменно-поглощенных катионов (наличие в почвенном поглощающем комплексе (далее ППК) катионов кальция, магния, калия, натрия препятствует подкислению почв) [3].

Представления об основных реакциях и механизмах взаимодействия почв с кислотными реагентами (концепция "буферных зон") были разработаны Ульрихом и Швертманом. Согласно данной концепции в диапазоне

рН = 6-8 в почве происходят следующие химические реакции [7] (табл. 3).

В связи с тем, что в буровых шламах присутствуют и глинистая составляющая и карбонат кальция [6], при взаимодействии с кислотным агентом в диапазоне рН = 6-8 возможно протекание всех реакций, приведенных в табл. 3.

При этом на первом этапе будут происходить химические реакции взаимодействия кислотного агента с карбонатом кальция, который присутствует в буровых шламах в достаточно больших количествах (является породообразующим компонентом почв Западной Сибири), и стоит ожидать, что расход кислоты на это взаимодействие будет существенно больше, чем на нейтрализацию растворимых щелочных агентов.

Таким образом, при регулировании рН (один из факторов негативного воздействия буровых шламов на компоненты окружающей среды) дорожно-строительного материала на основе буровых шламов с использованием кислотного агента передозировать этот агент практически невозможно, что говорит о высокой устойчивости технологического процесса в отношении получения экологически безопасной продукции со стабильным значением рН водной вытяжки.

Использование кислотного стабилизатора грунтов, содержащего серную кислоту, предпочтительнее, поскольку при его взаи-

Таблица 3. Возможные химические реакции, протекающие в почве в диапазоне рН = 6-8

Table 3. Possible chemical reactions occurring in the soil in the pH = 6-8

Компоненты почвы, определяющие буферность к кислоте	Основная реакция	рН	Изменение химических свойств почв
Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	8-6,5	Выщелачивание карбоната кальция из почвы в форме гидрокарбоната
	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7-4,5	
Глинистые минералы, носители зависящего от рН заряда	$\text{ГМ} - \text{ОН} \text{M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ГМ} - \text{ОН}_2 + \text{M}^+$	8-<5	Потеря обменных катионов, протонирование зависящего от рН заряда
Первичные силикаты и глинистые минералы без постоянного заряда	$-(\text{SiO}_2)\text{M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SiOH} + \text{M}^+$		Освобождение катионов
	$-(\text{SiO})_n\text{Al} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_3 + \text{Al}^{3+}$	<7	Разрушение глинистых минералов, снижение емкости катионного обмена

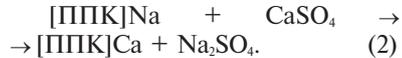
модействии с буровым шламом будет происходить химическая реакция (1) с образованием гипса



На рис. 4, а приведена микроструктура поверхности бурового шлама, обработанная кислотным стабилизатором Polybond, на которой отчетливо видно выпадения кристаллов игольчатого габитуса. Проведенный рентгенофлуоресцентный анализ показал, что основными элементами, входящими в состав кристаллов, являются Са, S, О. Данный факт говорит о том, что выпавшие кристаллы представляют собой гипс.

Выделение гипса по реакции (1) будет способствовать улучшению физико-механических характеристик дорожно-строительных смесей благодаря укрупнению гранулометрического состава смеси и вяжущих свойств гипса.

Кроме того, известно, что гипсование почв устраняет щелочную реакцию среды, улучшает их физические свойства и структурное состояние. При наличии гипса происходит вытеснение обменного натрия из ППК по реакции (2)



В связи с тем, что в образцах буровых шламов присутствует обменный натрий в достаточно больших количествах, будет происходить замещение поглощенного натрия кальцием в глинистых коллоидах, в результате чего улучшатся физико-механические свойства буровых шламов.

Заключение

Проведенные исследования показали, что при введении кислотного стабилизатора грунтов кислотно-щелочное равновесие не смещается в область низких значе-

ний pH, буферные свойства бурового шлама по отношению к данному стабилизатору достаточно высокие.

Риск получения продукции с сильно-кислотной реакцией среды, изменяющей характер почвообразования и экологических условий обитания организмов, ничтожно мал.

Применение кислотного стабилизатора грунтов позволит снизить щелочность до значений $\text{pH} = 6,0\div 8,8$ и получить экологически безопасную продукцию — дорожно-строительный материал на основе буровых шламов, не оказывающую негативного воздействия на компоненты окружающей среды, с улучшенными физико-механическими характеристиками, в том числе благодаря снижению обменного натрия в почвенно-поглощающем комплексе.

Литература

1. Иогансен К.В. Спутник буровика. Справочник. 3-е изд., перераб. и доп. М., Недра, 1990. 303 с.
2. Химический состав бурового шлама и неблагоприятные физические свойства [Электронный ресурс]. URL: https://studwood.ru/1159075/ekologiya/himicheskii_sostav_burovogo_shlama_neblagopriyatnye_fizicheskie_svoystva (дата обращения 19.04.2019).
3. Белоусова Е.Н., Белоусов А.А. Агрочесоведение: электронный учебно-методический комплекс. Красноярск, ФГОУ ВО Красноярский государственный аграрный университет, 2016. 325 с. [Электронный ресурс]. URL: http://www.kgau.ru/distance/2013/a2/010/02_02.html (дата обращения 17.04.2019).
4. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. ФР.1.39.2007.03222. М., Акварос, 2007. [Электронный ресурс]. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293842/4293842234.htm> (дата обращения: 19.04.2019).
5. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. ФР.1.39.2007.03223. М., Акварос, 2007. [Электронный ресурс]. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293842/4293842245.htm> (дата обращения 19.04.2019).
6. Зильберман М.В., Пичугин Е.А., Черепанов М.В., Шенфельд Б.Е., Козлова Г.А. Свойства буровых шламов и возможные направления их утилизации. Башкирский экологический вестник. 2013. № 2(35). С. 10–14.
7. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Изд. 2-е, испр. и доп. Тула, Гриф и К, 2012. 124 с.

References

1. Iogansen K.V. Sputnik burovika. Spravochnik. 3-e izd., pererab. i dop. M., Nedra, 1990. 303 s.
2. Khimicheskii sostav burovogo shlama i neblagopriyatnye fizicheskie svoystva [Elektronnyi resurs]. URL: https://studwood.ru/1159075/ekologiya/himicheskii_sostav_burovogo_shlama_neblagopriyatnye_fizicheskie_svoystva (data obrashcheniya 19.04.2019).
3. Belousova E.N., Belousov A.A. Agropochvovedenie: elektronnyi uchebno-metodicheskii kompleks. Krasnoyarsk, FGOU VO Krasnoyarskii gosudarstvennyi agrarnyi universitet, 2016. 325 s. [Elektronnyi resurs]. URL: http://www.kgau.ru/distance/2013/a2/010/02_02.html (data obrashcheniya 17.04.2019).
4. Metodika opredeleniya toksichnosti vody i vodnykh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod, otkhodov po smertnosti i izmeneniyu plodovitosti dafnii. FR.1.39.2007.03222. M., Akvaros, 2007. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293842/4293842234.htm> (data obrashcheniya: 19.04.2019).
5. Metodika opredeleniya toksichnosti vod, vodnykh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod i otkhodov po izmeneniyu urovnya fluorestsentsii khlorofilla i chislennosti kletok vodoroslei. FR.1.39.2007.03223. M., Akvaros, 2007. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293842/4293842245.htm> (data obrashcheniya 19.04.2019).
6. Zil'berman M.V., Pichugin E.A., Cherepanov M.V., Shenfel'd B.E., Kozlova G.A. Svoystva burovyykh shlamov i vozmozhnye napravleniya ikh utilizatsii. Bashkirskii ekologicheskii vestnik. 2013. № 2(35). S. 10–14.
7. Sokolova T.A., Tolpeshta I.I., Trofimov S.Ya. Pochvennaya kislotnost'. Kislотно-osnovnaya bufernost' pochv. Soedineniya alyuminiya v tverdoi faze pochvy i v pochvennom rastvore. Izd. 2-e, ispr. i dop. Tula, Grif i K, 2012. 124 s.

Л.В. Рудакова – д-р техн. наук, зав. кафедрой, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990 Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект 29, e-mail: larisa@eco.pstu.ac.ru • Е.А. Пичугин – заместитель начальника отдела проблем охраны окружающей среды, ФГБУ УралНИИ "Экология", 614039, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект 61а, e-mail: pich@ecology.perm.ru • М.В. Зильберман – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник, e-mail: zilberman@ecology.perm.ru • Е.В. Зырянова – науч. сотрудник, e-mail: zyryanova@ecology.perm.ru

L.V. Rudakova – Dr. Sci. (Eng.) Head of Department, Perm National Research Polytechnic University, 614990 Russia, Perm, Komsomolsky Ave. 29, e-mail: larisa@eco.pstu.ac.ru • E.A. Pichugin – Assistant Head of Department for Environmental Protection, FGBU UralNII "Ecology", 614039 Russia, Perm, Komsomolsky prospect 61a, e-mail: pich@ecology.perm.ru • M.V. Zilberman – Dr. Sci. (Chem.), Leading Research Fellow, e-mail: zilberman@ecology.perm.ru • E.V. Zyryanova – Research Fellow, e-mail: zyryanova@ecology.perm.ru