

ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ХИМИЧНИТЕ, МИНЕРАЛНИ И РЕОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА НА ЗАМЪРСЕНИТЕ С НЕФТ ПРОМИВКИ И ТЯХНАТА ДЕТОКСИКАЦИЯ *

Йержи Фиджал, Анджей Гонет, Станислав Стрижек, Лусина Чекай

Минно-металургичен университет
бул. Мицкиевича 30, 30-059 Краков
Полша

РЕЗЮМЕ

Направени са химични, минераложки (XRD, FTIR, SEM) и реологични изследвания на замърсените с нефт иззети промивки. Промивките представляват полидисперсни, колоидални, минералого-органични системи с тихотропни свойства. Анализираните промени в микроструктурата на тези глинести разтвори включват тяхното преминаване през високо дисперсни, разслоени органични минерални системи към по-добре подредени структури. Авторите представят също резултатите от каталитичното и биохимично разлагане на въглеродородите, съдържащи се в иззетите промивки.

ВЪВЕДЕНИЕ

Замърсяването на сондажните изработки, а също и на почвения слой по време на проучването и експлоатацията с някои токсични органични компоненти, по-специално маслени въглеродороди, е сериозен проблем в областта на технологиите и изследванията на околната среда.

Микробиологичните методи и методите, основани на процеса на извличане не могат да гарантират ефективно, отстраняване на органичните замърсители. Ефективността на тези методи значително намалява с увеличаване на количеството на фино-дисперсните колоидни частици в почистваната среда.

Трудно е да се детоксицират отпадъците от промивка с традиционните методи, особено с тези, които имат пониска проницаемост, редукивност, много високо съдържание на колоидно дисперсни парчета и трудно са приемат от кислорода.

Предмет на тези изследвания са сондажните отпадъци, натрупани в сондажните изработки в Западен Карпатски Войводешип, Западна Полша. По време на тяхното наслагване, зоните на тези седименти се замърсяват с маслени въглеродороди. Обект на изследването е да се определи интензитетът на замърсяване на тези отпадъци и ефективността на тяхната детоксикация чрез използването на метод, разработен от авторите *Фиджал и др.* (2002).

МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

За всички типове отпадъци, натрупвани в сондажите са направени пълни или показателни геотермични анализи, например за Zn, Cr, Pb, Fe, CO₂, феноли, H₂S (включително алифатични или ароматни въглеродороди) на долните седименти и глините от повърхностните слоеве.

Сухата утайка, останала след изсушаването на водите и летливите вещества от глинестите проби е подложена на минераложки фазов анализ. Използвани са XRD (използван е дифрактометър на Филипс), FTIR (Био-червен спектрометър тип 165) и SEM.

Реологичните анализи на иззета промивка са направени чрез използването на ротационен вискометър Chan 35 API. Когато е избран реологичния модел на промивката е приложена компютърна програма Flow-Fluid Coef.

РЕЗУЛТАТИ

Минерален фазов анализ

Отпадъчните проби от сондажите за фазов анализ трябва да са във вид на плътни глинести прахове. Те трябва да се подложат на меко изсушаване, по време на което се отделят водата и летливите органични вещества, включително въглеродородите. Анализираните прахове са направени от:

- скални изрезки, представящи целия сондажен профил под формата на кредни и терциерни глинени и пясъци, еоценски петнисти шисти с шистни прослойки, кредни материали, шисти и пясъчници, пресечени с шисти, баденски шисти с пясъчникови хоризонти;
- иззети бентонити, калиево-полимерни и неглинести промивки, основани на бентонитви и карбонатни минерали, както и органичните материали: производни на скорбяла и

* Помощта от Научно-изследователския комитет (KBN) е напълно призната, изследователски No. 11.11.190.408 & 11.11.190.01

целулоза, синтетични полиакрилни полимери, калиеви соли и натриеви основи.

Минералогият фазов анализ основно се базира на XRD.

Рентгеновият анализ на глинестите отпадъци е направен преди и след преокисляването, Фиг.1

Фигура 1. Рентгенова дифрактограма на отпадни проби от сондажи преди (а) и след (б) преокисляването

Рентгеновата дифрактограма на твърдите отпадъци (неоксидирани) свидетелства за високото ниво на разслояване на материалите, имащи разуплътнена структура (монтморилонити и смесеносвързани смектит-елити), основани на мъглявия дифракционен спектър в рамките от 4 до 10° 2^θ. Това съответства на наличието на органични минерални комплекси, където малките пакети имат произволна ориентация. Окисляването на редуцираните субстанции показва, че дифракционният пакет се вижда добре на дифрактограмата с максимум от около 12.9°, който съответства на увеличената ориентация на пакета от тип повърхност-повърхност. Освен това имаме доказателство за частично разпадане между органичния материал, наличен в системата на сондажния отпадък и повърхността на глинестите материали. Това се приписва на окисляването на редуцирания органичен материал, където алдехидите са окислени до карбоксилни и където отрицателно заредените органични йони се увеличават. Това е свързано още и с увеличението на отблъскващите електростатични сили между отрицателно заредените органични йони и глинестите пакети. Освободени от органичните полимери, пакетите могат да се прегрупират, като образуват техни собствени агрегати и по този начин се увеличава интензивността на пика от 12.9° (смектити).

Това увеличение на ориентацията на пакета в окислената глинеста проба може да се потвърди още и със SEM анализи. Частично окисление на органичния материал, капсулиран в глината, е документиран чрез използването на FTIR.

Химическа характеристика на отпадъците

Химическите анализи са проведени за проби от отпадъци. Показателни химически анализи са направени за съдържания на тежки метали (Zn, Cr, Pb), както и за феноли, H₂S, редуционни субстанции и хидрокарбонатно съдържание.

От тези анализи следва, че съдържанието на редуцираните органични материали, формирани по време на безкислородната ферментация в седиментите е значително (Таблица 1), това допълнително свидетелства за наличието на H₂S (0.024 до 0.098%). Някои от анализиранияте проби имат увеличено съдържание на Zn (до 410 ppm). Анализиранияте проби показват значителна част на минералния материал, получени при рязането; съдържанието на H₂O в пробите варира от 32 до 43% wt.

Сред компонентите, опасни за околната среда, е изследвано увеличение съдържанието на редуционните субстанции. То може да бъде измерено чрез 0.125 M от йоден разтвор, изразен в cm³, който реагира с 1 kg от анализиранията проба. Редуктивността на отделните части от пробата варира. Редуционните компоненти се формират от трансформирането на органичния материал от промивката в условията на ограниченото приемане на кислород. Редуцираното съдържание на материала се свързва със съдържанието на H₂S (изразява се чрез съдържанието на H₂S). Наличието на тази форма на сярата трябва да бъде асоциирана с редуцията на сулфатната сярна (SO₄²⁻).

От направените анализи на въглеродородите, образувачи пробите от сондажите (Таблица 2) следва, че субстанциите са разпределени нехомогенно. Техните общи концентрации значително се променят от около 600 до почти 15,000 mg/kg седимент.

Реологичните анализи са направени на издетите промивки, а също и на техните доминанти в съдържанието на отпадъците от сондирането. За да се покаже разнообразието на реологичните свойства са изследвани промивки от типа на бентонити, калаени полимери, калиеви хлориди. Такива промивки се използват когато се прокарат сондажи за добив на нефт и газ в западна Полша.

Издетите промивки са многофазни, полидисперсни системи. Минерално-органични асоциации, открити в тези промивки, показват, че промивките са безредни като структура като включват структури на започване на взаимодействието. Най-доброто реологично описание може да се направи чрез използването на моделите на Хершел-Булкли и Касон.

Детоксикация и управление на замърсените с нефт отпадъци

Детоксикацията се прилага за най-замърсените зони на седиментите, натрупани в сондажите, с големина около 300 m³. Тези отпадъци се движат вертикално по посока на контейнера и образуват въглеродородни концентрации, като се получават средни концентрации от 6268 mg/kg. Такава процедура за детоксикация е патентована от Фиджал и др. (2002).

Процедурата се основава на трансформацията на седиментите в многослойна детоксицирана структура, където катализата е въведена за да позволи процес на постепенно разграждане на въглеродородите. Първоначалният анализ на тези каталитични и биохимични реакции преобразува въглеродородите в частични полярни субстанции, които се свързват с разпръснатите активатори за да се увеличи миграцията на произведения комплекс към повърхността на дегазираната структура. Такава повърхност е базата, на която процесите продължават за увеличаване делът на процеса на биоразлагане.

Ефективността на този метод е документирана чрез анализ на промените на въглеродородното съдържание в дегазирания слой като функция от времето на реакция.

След 3 месеца се наблюдава радикално спадане на въглеродната концентрация (под 70 mg/kg).

Таблица 1. Съдържание на избрани химични компоненти в промивката и седиментните проби

V/kg сух материал – обем от 0.125 йоден разтвор (cm³) реагира с 1 kg от анализирания проба

Таблица 2. Нефтеното замърсяване в проби от промивки и седименти от Контейнер Container I

От направените анализи могат да бъдат направени следните изводи:

1. Възможно е ефективно да се детоксицират замърсените с нефт сондажни отпадъци, като по време на този процес концентрациите на вредните компоненти могат да бъдат управлявани безопасно.
2. Планират се бъдещи изследвания за възстановяване на други области чрез детоксикация.

ЛИТЕРАТУРА

- Фиджал. Й, Гонет, А., Стрижек, С. Чекай Л. Начини за ликвидиране на токсичните органични компоненти в замърсените седименти, земи и почви. Патент №. Р 352202
- Фиджал. Й, Гонет, А., Стрижек, С. Чекай Л., Макнар К., Характеристика на сондажните отпадъци, замърсени с нефтени продукти – тяхната детоксикация и управление по примера на колективен сондаж Хусов.. *Wiertnictwo Nafta Gaz*, 19/1, 79-85, 2002
- Вишньовски, Р. Скрипажек, К. Компютърно определяне на реологичен модел на техности I – Flow-Fluid Coef computer program. *Nowoczesne Techniki i Technologie Bezwykopowe*, 2-3, 2001

CHARACTERIZATION OF CHEMICAL, MINERAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF OIL-POLLUTED DRILLING WASTES AND THEIR DETOXICATION*

Jerzy Fijał, Andrzej Gonet, Stanisław Stryczek, Lucyna Czekaj

University of Mining and Metallurgy
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Poland

ABSTRACT

Chemical, mineralogical (XRD, FTIR, SEM) and rheological investigations of oil-polluted, spent drilling muds were carried out. The muds represent polydisperse, colloidal, mineral-organic systems with thixotropic properties. The analysed changes of microstructure of these slurries during successive stages of remediation involved their transition from highly dispersed, delaminated organic-mineral systems to the better ordered structures. The authors also present the results of catalytic and biochemical degradation of hydrocarbons contained in the spent drilling muds.

INTRODUCTION

Contamination of drilling waste as well as soil-ground environment in the course of prospecting and exploitation with some toxic organic compounds, especially oil-based hydrocarbons, is a serious problem in environmental researches and technologies.

Microbiological methods and methods based on extraction processes generally cannot guarantee high efficiency of removal of organic pollutions. The efficiency of these methods considerably drops down with the increment of quantity of fine-dispersive colloidal particles in the cleaned environment.

It is difficult to detoxicate drilling mud wastes with traditional methods, especially those which have low permeability, reductivity, very high content of colloidal dispersion particles and are hardly accessible to oxygen.

The subject of the researches was the drilling waste gathered in drilling pits in the South Carpathian Voivodeship, south of Poland. During their deposition, zones of these sediments were polluted with oil-based hydrocarbons. The objective of the research was to recognize the intensity of pollution of these wastes and to determine the efficiency of their detoxication with the use of a method worked out by the authors Fijał, *et al.* (2002).

RESEARCH METHODS

For all types of wastes gathered in drilling pits, full or index geochemical analyses were made, e.g. Zn, Cr, Pb, Fe, CO₂, phenols, H₂S (aliphatic and aromatic hydrocarbons including) for bottom sediments and muds from surface layers.

Dry residue left out after drying off water and volatiles from mud samples underwent mineralogical-phase analyses. XRD (employing a diffractometer by Philips), FTIR (Bio-Rad spectrometer, 165 type) and SEM were used.

Rheological analyses of the spent drilling muds were made with the use of a rotation viscometer Chan 35 API. When selecting the rheological model of muds, the Flow-Fluid Coef computer program was employed.

RESULTS

Mineral-phase analysis

Waste samples from drilling pits for phase analyses should have the form of dense muddy dispersions. They should undergo mild drying, in the process of which water and volatile organic matter, hydrocarbons including, will be removed. The analysed dusts were made of:

- rock cuttings representing the whole drilled profile in the form of Cretaceous and Tertiary clays and sands, Eocene spotted shales with shale intercalations, Cretaceous inoceramic material, shales and sandstone intercalated with shales, Badenian shales with sandstone horizons;
- spent bentonite, potassium-polymer and clay-free drilling muds based on bentonite and carbonaceous minerals, as well as organic matter: starch- and cellulose-derivatives, synthetic polyacrylamide polymers, potassium salts and sodium base.

Mineralogical-phase analyses were mainly based on XRD.

X-ray analyses of mud wastes were made before and after their pre-oxidation, Figure 1.

Figure 1. X-ray diffractograms of drilling waste sample before (a) and after (b) its pre-oxidation

The X-ray diffractogram of a raw waste (unoxidated) evidences a high level of delamination of minerals having a swelling structure (montmorillonite and mixed-package smectite-illite) based on a fuzzy diffraction band in a range of 4 to 10° 2 θ . It corresponds to the presence of organic-mineral complexes, where small packages assume a random orientation. Oxidation of reduction substances cause that a diffraction package is well visible on the diffractogram with a maximum of about 12.9°, which corresponds to the increasing orientation of packages of a surface-surface type. Therefore, we have a proof for a partial disconnection between organic matter present in drilling waste system and the surface of clayey minerals. This was attributed to oxidation of reduction organic matter, where aldehydes are oxidated to form carboxyl, and where the negative charge organic ions increase. This is also related with the increase of repulsive electrostatic forces between negative charge organic ions and clayey packages. Liberated from organic polymers, the packages may re-group,

* Support of Scientific Research Committee (KBN) is fully acknowledged, research no. 11.11.190.408 & 11.11.190.01

forming their own domain aggregates, resulting in the increased intensity of a peak of 12.9° (smectite).

The increase of orientation of packages in the oxidated mud samples has also been confirmed by SEM analyses. Partial oxidation of organic matter encapsulated in muds was documented with the use of FTIR.

Chemical characteristic of wastes

Chemical analyses were carried out for waste samples. Index chemical analyses were made for heavy metals content (Zn, Cr, Pb), as well as phenols, H₂S, reduction substances and hydrocarbon content.

It follows from these analyses that content of reduced organic matter, formed in the course of oxygen-free fermentation in the sediments, is considerable (Table 1); this can additionally be evidenced by the presence of H₂S (0.024 to 0.098%). Some of the analysed samples had an increased Zn content (to 410 ppm). The analysed samples showed a considerable share of mineral matter making up the cuttings; H₂O content in the samples ranged from 32 to 43% wt.

Among the components environmentally hazardous, an increased reduction substance content was observed. It can be measured by 0.125 M of iodine solution, expressed in cm³, which reacts with 1 kg of the analysed sample. The reductivity of individual parts of sediments varies. Reduction compounds are formed by transformation of organic matter of muds in the condition of a limited access to oxygen. The reduction matter content correlates with H₂S content (expressed by H₂S content). The presence of this form of sulphur should be associated with reduction of sulfate sulphur (SO₄²⁻).

It follows from the analysis of hydrocarbons making up the samples from the drilling pits (Table 2) that substances are

distributed non-homogeneously. Their total concentrations vastly change from about 600 to almost 15,000 mg/kg sediment.

Rheological analyses were made for spent drilling muds, as they dominate in the drilling wastes composition. To show the variability of rheological properties, muds of bentonite, potassium-polymer, clay-free and potassium-chlorine types were examined. Such muds are used in the area where oil and gas wells are drilled in the south of Poland.

Spent muds are multiphase, polydispersive systems. Mineral-organic associates cause that muds are disordered in structure, including the beginning of intercalation structures. The best rheological description can be made with the use of the Herschel-Bulkley and Casson models.

Detoxication and management of oil-polluted waste

Detoxication procedures were applied to the most polluted zones of sediments gathered in the drilling pits, about 300 m³ of volume. These wastes were moved in the vicinity of a side of the container and stirred to make the hydrocarbon concentrations even, obtaining average concentration of 6268 mg/kg. This detoxication procedure was patented, Fijał *et al.* (2002).

This procedure lied in transformation of sediment into a multilayer detoxication structure, where catalysts were introduced to enable the process of gradual degradation of hydrocarbons. The initial analysis of these catalytic and biochemical reactions transforms hydrocarbons into partly polar substances, which in turn, link with doted activators to enhance migration of produced complexes to the surface of decontamination structure. Such a surface was a basis on which the processes continued at the increasing share of biodegradation processes.

Table 1. Content of selected chemical components in mud and sediments samples

V/kg dry matter – volume of 0.125 iodine solution (cm³) reacting with 1 kg of analysed sample

Table 2. Oil pollutions in samples from muds and sediments in Container I

The efficiency of this method was documented by an analysis of changes of hydrocarbon concentration in the decontamination layer in the function of time of reaction. After 3 months, a radical drop of hydrocarbon concentration was observed (below 70 mg/kg).

CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from the analyses:

1. It is possible to efficiently detoxicate oil-polluted drilling waste, in the course of which concentrations of these compounds can be safely managed.
2. Further research on remediation of areas subjected to detoxication is planned.

REFERENCES

- Fijał J., Gonet A., Stryczek S., Czekaj L.: Ways of liquidation of toxic organic compounds in polluted sediments, grounds and soils. Patent no. P 352202
- Fijał J., Gonet A., Stryczek S., Czekaj L. Macnar K., Characteristic of drilling waste contaminated with oil-products – their detoxication and management on the example of a collective drilling pit Husów. Wiertnictwo Nafta Gaz, 19/1, 79-85, 2002
- Wiśniowski R., Skrzypaszek K.: Computer-aided determination of a rheological fluid model – Flow-Fluid Coef computer program. Nowoczesne Techniki i Technologie Bezwykopowe, 2-3, 2001