

В.В.КРЫСА, ассистент, *specialy_4_u@list.ru*

М.М.МАЛЫШКИН, канд. техн. наук, ассистент, *mishania_m@mail.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.V.KRYSA, assistant lecturer, *specialy_4_u@list.ru*

M.M.MALISHKIN, PhD in eng. sc., assistant lecturer, *mishania_m@mail.ru*

National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАССА ОПАСНОСТИ СОЛЕННЫХ БУРОВЫХ ШЛАМОВ

Соленые буровые шламы – отходы соленых буровых растворов, использующихся для добычи трудно извлекаемых полезных ископаемых. Накапливаясь в шламовых амбарах, они отрицательно влияют на экологическую обстановку в районах деятельности предприятий ТЭК. Цель работы заключается в определении класса опасности соленых буровых шламов для дальнейшей разработки защитных мер.

Ключевые слова: соленые шламы, биотестирование, класс опасности, гидробионты, аналитические исследования, рецептура раствора.

METHOD FOR DETERMINATION OF WASTED HAZARD CLASS FOR SALTY DRILL CUTTINGS

Salty cuttings it is drilling waste salt solutions used for extraction is difficult to extract minerals. Accumulated in sludge pits, they have negative effects on the environment in the areas of energy sector companies. The purpose of this work is to identify the hazard class saltwater drilling mud for the further development of protective measures.

Key words: salty cuttings, biological test, hazard class, aquatic, analytical research, formulation of the solution.

В настоящее время большинство крупнейших месторождений предприятий ТЭК России находятся либо вступают в позднюю стадию разработки, для которой характерна падающая добыча сырья и рост бездействующего фонда скважин. При этом до 80 % добывающих скважин приходится на месторождения поздней и завершающей стадии разработки с ухудшенной структурой остаточных запасов и трудностью их извлечения.

Для решения этой технологической проблемы все чаще при бурении в залежах с трудно извлекаемыми полезными ископаемыми используют солевые биополимерные растворы. Опытным путем доказано, что кратность добычи в горизонтальных скважинах при этом увеличивается в 2,5-8 раз, а для

наклонно направленных скважин в 1,5-2 раза. Только на территории Западной Сибири в настоящее время пробурено более 300 новых скважин с использованием солевых биополимерных растворов, которые обеспечивают безаварийное бурение, имеют хорошие флокулирующие свойства к шламу, высокую термостойкость [5].

Как известно, размещение в объектах природной среды отходов бурения является основной причиной прогрессирующего ухудшения качества окружающей среды в районах ведения буровых работ. В связи с этим все более актуальными становятся вопросы комплексной оценки эколого-гигиенических характеристик и определение класса опасности очищенных соленых буровых

вых шламов для обеспечения экологической безопасности и минимизации их техногенного воздействия на компоненты природной среды при добыче остаточных запасов нефти.

Определение класса опасности отходов является ключевой задачей при организации работ по их обезвреживанию и утилизации. При оценке класса опасности буровых шламов комплексный подход должен выполняться на основании детального химико-аналитического исследования, выполненного совместно с проведением серии биотестов на живых организмах разного уровня организации: микробных клетках, гидробионтах, растениях и теплокровных животных [1]. При этом решающую роль следует отводить экспериментальным биологическим методам, так как они учитывают степень вредности комплексного воздействия всех загрязняющих веществ исследуемой пробы.

Аналитическая характеристика биополимерного бурового раствора. В связи с тем, что токсичность буровых шламов во многом зависит от рецептуры бурового раствора, для проведения комплексного аналитического анализа, в первую очередь, изучалось воздействие на окружающую среду реагентов, входящих в состав супесчаного биополимерного раствора при бурении под хвостовик скважины.

Анализ его рецептуры и компонентного состава выявил следующее: раствор является малоглинистым (содержание глин не превышает 4 %), основную массу составляет смесь солей хлористого калия и мраморной крошки, использующейся для утяжеления раствора (10 %)

При 100-кратном разбавлении рабочих растворов все химические реагенты были нетоксичны для живых организмов, следовательно, могут быть отнесены к IV классу опасности (малоопасные соединения), согласно СП 2.1.7.1386-03. Однако наличие в рецептуре раствора хлористого калия, обладающего отличными мигрирующими свойствами, может отрицательно сказываться на токсичности шламов, образующихся при зарубке боковых стволов и добычи остаточных запасов нефти.

Определение класса опасности минерализованного бурового шлама. Для оценки токсичности был предложен многоэтапный контроль, включающий химико-аналитический анализ в комплексе с серией биотестов на микроорганизмах, гидробионтах, высших растениях и теплокровных животных.

В качестве объекта исследования в опыте по определению класса опасности бурового шлама, образующегося при добыче остаточных запасов нефти, была выбрана усреднённая проба БШ-1 биополимерного раствора, отобранная на месторождениях ОАО «Сургутнефтегаз». Установлено, что проба характеризуется слабощелочной реакцией среды (рНводн колеблется от 8,53 до 9,96). Содержание органического углерода около 2 %. Содержание подвижных форм питательных элементов сильно варьируется. В пробе БШ-1 практически нет подвижного фосфора, зато содержание подвижного калия очень высокое (180 мг/100 г шлама). При этом исследуемая проба является засоленной: сухой остаток составляет 3,10 %, а электропроводность водной вытяжки равна 12,08 мСм. Скорее всего, это связано с применением в рецептуре химиката хлористого калия.

Изучение состава легкорастворимых солей, переходящих в водную вытяжку, выявило, что в составе анионов пробы БШ-1 преобладает хлорид-ион, доля которого составляет 1,46 % в пересчете на массу бурового шлама. В составе катионов абсолютно преобладают натрий и калий (0,55 и 0,43 %), однако существенно возросла и доля кальция, который составляет в БШ-1 0,24 % и в целом на порядок выше, чем в обычных незасоленных пробах буровых шламов.

Полученные при исследовании водных вытяжек данные подтвердили предположение, что вследствие повышенного содержания легкорастворимых солей исследуемая проба БШ-1 может обладать токсичностью.

Сравнение полученных результатов рентгенофлуоресцентного анализа исследуемого шлама с установленными для почв нормативами ПДК (ОДК) для валовых форм элементов показало, что проба характеризу-

ется повышенным содержанием цинка. Изучение подвижных форм тяжелых металлов, переходящих в ацетатно-аммонийный буферный раствор, выявило, что, несмотря на превышение валового содержания некоторых тяжелых металлов, они находятся в труднорастворимой, недоступной форме, и в таком виде не обладают токсичностью для живых организмов [9].

Одним из основных компонентов, обуславливающим токсичность буровых шламов, является нефть и ее фракции. Поэтому определение общего содержания нефтепродуктов при эколого-токсикологической оценке буровых шламов является обязательным при их химическом обследовании. Установлено, что содержание нефтепродуктов в пробе БШ-1 составляет 4277 мг/кг. Вследствие отсутствия утвержденных нормативов ПДК углеводородов в почве, было предложено использовать для оценки уровня загрязнения региональные нормативы, учитывающие зональные особенности и типы хозяйственного использования почв [6]. На территории Ханты-Мансийского автономного округа согласно действующему постановлению его правительства от 10 декабря 2004 г. № 466-П для минеральных почв лесного фонда допустимым считается содержание нефтепродуктов, равное 2-15 г/кг. Таким образом, содержание нефтепродуктов в пробе соленого бурового шлама не превышает уровня, допустимого для минеральных почв, и не может являться источником токсичности.

Биологическое тестирование бурового шлама. Абсолютная приоритетность при установлении класса опасности отхода принадлежит экспериментальным методам, основанным на многоуровневом биотестировании отходов. При этом класс опасности отхода устанавливается по кратности разведения водной вытяжки, необходимой для устранения токсичности для живых организмов. Сложный компонентный состав буровых шламов обусловил необходимость проведения при экологической оценке серии биологических тестов на разных объектах с различным уровнем организации [1].

Микроорганизмы. Для биотестирования буровых шламов в качестве тест-

объекта используется комплекс микроорганизмов, содержащийся непосредственно в исследованном шламе. Уровень токсичности определяется по изменению биологической активности загрязненных образцов бурового шлама по сравнению с контролем [7]. Контролем супесчаного шлама БШ-1 служил чистый кварцевый песок. Показателями биологической активности загрязненного шлама и контрольного образца были интенсивность выделения ими углекислого газа (так называемое актуальное дыхание) [4], а также скорость и интенсивность ответной реакции микроорганизмов исследуемых субстратов на внесение в них глюкозы, также определяемая по величине выделяемого углекислого газа [2].

Установлено, что БШ-1 характеризуется более низкой по сравнению с контролем биологической активностью (39 %). По разработанной шкале токсичности шламы такого состава относятся к IV классу опасности – малоопасные [3].

Гидробионты. Биотестирование гидробионтов проводили на дафниях *Daphnia magna* Straus, хирономидах *Chironomus dorsalis* Meigen и аквариумных рыбках *Brachydanio rerio*.

Определение токсичности буровых шламов для зоопланктона осуществляли путем биотестирования водных вытяжек с использованием в качестве тест-организмов рачков *Daphnia magna* Straus. В результате определения острой токсичности водных вытяжек из буровых шламов с использованием в качестве тест-организма *Daphnia magna* Straus установлено, что по показателю средней летальной концентрации ЛК50 (гибель 50 % и более) вытяжки из всех изученных проб буровых шламов являются нетоксичными.

Эксперименты по определению токсичности шламов для бентосных организмов проводились на личинках комаров-звонцов вида *Chironomus dorsalis* Meigen (сем. *Chironomidae*, отр. *Diptera*). Учитывались следующие индикаторные характеристики: выживаемость личинок, их раздражимость (в ответ на механический раздражитель), этологические и структурные (морфологи-

ческие) изменения. В результате экспериментальных испытаний установлено, что изученная проба бурового шлама не токсична для хирономид.

Помимо этого, было проведено исследование влияния бурового шлама на эмбриональное и постэмбриональное развитие аквариумных рыбок *Brachydanio rerio*. Согласно результатам проведенных экспериментов выявлено, что представленный образец не оказал вредного воздействия на икру и личинок рыб. Общий процент выживаемости икры и личинок рыб в водных вытяжках исследованных буровых шламов составил 93,3 %. Следовательно, для эмбрионального и постэмбрионального развития *Br. rerio* водная вытяжка из пробы бурового шлама была не токсична.

Высшие растения. Для оценки фитотоксичности водных вытяжек из буровых шламов был использован метод определения скорости (энергии) прорастания семян при проращивании семян в чашках Петри. Кроме того, необходимо оценивать токсичность буровых шламов для растений при выращивании непосредственно на буровом шламе [8]. Изучение фитотоксичности показало, что БШ-1 в силу повышенного содержания легкорастворимых солей (агрохимиката хлористого калия) вызывает некоторое угнетение семян, и согласно СП 2.1.7.1386-03 может быть отнесен к III классу опасности – умеренно-опасные отходы [10].

Теплокровные животные. Для изучения острой и хронической токсичности буровых шламов для теплокровных животных был применен широкий комплекс токсикологических, морфологических и биохимических методик лабораторного и инструментального исследования. Острую и хроническую токсичность буровых шламов исследовали в опытах на беспородных белых крысах. Острый токсический эффект буровых шламов изучали при внутрижелудочном введении буровых шламов в возрастающих дозах: 5; 8; 13 г/кг в течение 14 суток, хронический – в дозе 100 мг/кг в течение месяца. У экспериментальных животных в хроническом эксперименте оценивали общее состояние, массу тела, кормо- и водопотребление, показатели общего анализа

мочи, биохимического анализа крови, дезинтоксикационную функцию печени, состояния плазменно-коагуляционного гемостаза, сердечно-сосудистой и дыхательных систем, условно-рефлекторной деятельности, структуру внутренних органов.

Острое внутрижелудочное введение всех изученных образцов буровых шламов в дозах 5-13 г/кг не приводит к гибели млекопитающих, не вызывает развития патологических сдвигов со стороны общего состояния и поведения животных, показателей гемограммы и общего анализа мочи, и не влияет на структуру их внутренних органов. Установлено, что LD50 изученного шлама превышает 13 г/кг, и по классификации вредных веществ относятся к IV классу малотоксичных соединений.

По результатам химико-аналитических исследований и сериям проведенных биотестов установлено, что проба БШ-1 характеризуется повышенным содержанием легкорастворимых солей в связи с применением в рецептуре бурового раствора агрохимиката «Хлористый Калий 98 %», что привело к слабой токсичности шлама для дафний, высших растений и микроорганизмов.

Основываясь на том, что при определении класса опасности за окончательный принимается результат, выявленный на тест-объекте, проявившем более высокую чувствительность к анализируемому отходу, можно заключить, что исследуемый буровой шлам относится к III классу опасности (умеренно опасные).

Следовательно, необходимо разрабатывать новые методы складирования и обезвреживания отходов, отличные от утилизации буровых шламов на основе глинистых буровых растворов, и обеспечить правильный выбор защитных мер с учетом фильтрационных свойств почвогрунтов в районе шламовых амбаров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградский С.Н. Микробиология почвы. Проблемы и методы. М., 1952. 792 с.
2. Головкин Э.А. О методах изучения биологической активности торфяных почв // Мат. науч. конф. по методам микробиол. и биохим. исследований почв. Киев, 1971. С.68-76.

3. Ерохин В.П. Развитие техники и технологий строительства скважин в ОАО «Сургутнефтегаз» / В.П.Ерохин, Н.Л.Щавелев, В.И.Рассадинов // Нефтяное хозяйство. 2004. № 2. С.74-79.

4. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Д.Г.Звягинцев, И.В.Асеева, И.П.Бабьева, Т.Г.Мирчинк. М., 1980. 224 с.

5. Калинин А.Г. Технология бурения разведочных скважин на нефть и газ / А.Г.Калинин, А.З.Левицкий, Б.А.Никитин. М., 1998. 440 с.

6. Мажайский Ю.А. Регулирование содержания тяжелых металлов в почве // Социально-гигиенический мониторинг здоровья населения. Рязань, 2001. С.221-225.

7. М-БП-02-2004. Методика определения класса опасности буровых шламов. СПб., 2004. 22 с.

8. МР 2.1.7.2297-07. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности. М., 2007. 17 с.

9. РД 118-02-90. Методическое руководство по биотестированию воды. М., 1991. 48 с.

10. Саноцкий И.В. Критерии вредности в гигиене и токсикологии при оценке опасности химических соединений / И.В.Саноцкий, И.П.Уланова. М., 1975. 327 с.

REFERENCES

1. Winogradsky S.N. Soil Microbiology. Problems and methods. Moscow, 1952. 792 p.

2. Golovko E.A. Methods for studying the biological activity of peat soils // Materials science conference on methods of microbiology and biochemistry soil research. Kiev, 1971. P.68-76.

3. Erokhin V.P. Development of techniques and technologies in the construction of wells «Surgutneftegaz» / V.P.Erokhin, N.L.Schavelev, V.I.Rassadnikov // Oil Industry. 2004. № 2. P.74-79.

4. Zvyagintsev D.G. Methods of soil microbiology and biochemistry / D.G.Zvyagintsev, I.V.Aseeva, I.P.Babeva, T.G.Mirchink. Moscow, 1980. 224 p.

5. Kalinin A.G. The technology of drilling exploratory wells for oil and gas / A.G.Kalinin, A.Z.Levitsky, B.A.Nikitin. Moscow, 1998. 440 p.

6. Mazhaysky S.A. The regulation of heavy metals in soil // Socio-hygienic monitoring of public health. Ryazan, 2001. P.221-225.

7. MethoDC-02-2004. Methods of determining the hazard class of drilling cuttings. Saint Petersburg, 2004. 22 p.

8. Methodical Recommendations 2.1.7.2297-07. Rationale for the hazard class waste production and consumption of phytotoxicity. Moscow, 2007. 17 p.

9. Guidance Documents 118-02-90. Toolkit for biotesting water. Moscow, 1991. 48 p.

10. Sanotsky I.V. Criteria for harmfulness in hygiene and toxicology for risk assessment of chemical compounds / I.V.Sanotsky, I.P.Ulanova. Moscow, 1975. 327 p.