

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ БУРОВЫХ
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ****ENVIRONMENTAL SAFETY DRILLING FLUID BASED ON
LIGNOSULFONATES**

Проведены исследования на биостойкость и токсичность лигносульфоната и его модификаций: феррохромлигносульфоната и акрилового лигносульфоната, которые широко применяются в качестве реагентов для бурения. Исследования проводили в полной минеральной среде Маккланга, содержащей все питательные элементы для микроорганизмов. В среду добавляли в качестве единственного источника углерода и энергии исследуемый лигносульфонат из расчета 1% масс. В качестве биодеструктора использовали ассоциацию микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* IBRB 34 DCP и *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 D, взятых в соотношениях 1:1. В результате исследований установлено, что степень биодеструкции после 7 суток культивирования в среде с лигносульфонатом составляет - 82%, с феррохромлигносульфонатом - 52%, с акриловым лигносульфонатом - 78%. О биодеструкции также судили по показателям индекса токсичности исследуемых растворов с лигносульфонатами и его модификациями, и по приросту исследуемых микроорганизмов. Исследования в биотестировании выявили, что индекс токсичности во всех растворах в среде с микроорганизмами уменьшается, но в среде с ФХЛС индекс токсичности остается в группе умеренной степени токсичности и составляет 0,41. Также наблюдался прирост исследуемых гетеротрофных микроорганизмов, что свидетельствует о способности ассоциации активно расти в среде с буровыми растворами на основе лигносульфонатов. Наибольший прирост исследуемых бактерий наблюдался в среде с лигносульфонатом, а наименьший - в варианте с ФХЛС. Таким образом, с экологической точки зрения более безопасным является лигносульфонат, а модифицированные ФХЛС и АЛС являются небезопасными.

Conducted research on the biological stability and toxicity of lignosulfonate and its modifications: ferrochrome lignosulfonate and acrylic lignosulfonate, which are widely used as reagents for drilling. Investigations were carried out in full McClung mineral medium containing all the nutrients for microorganisms. Added to the medium as the sole carbon and energy source lignosulfonate analyzed the rate of 1% by weight. As used association of microorganisms *Pseudomonas fluorescens* IBRB DCP 34 and *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 D, in the ratio 1:1. The studies revealed that the extent of biodegradation after 7 days of culture: in a medium with lignosulfonate is 82%, with ferrochrome lignosulfonate - 52%, with acrylic lignosulfonate - 78%. About biodegradation also judged in terms of the index of toxicity test solutions with lignosulfonates and its modifications, and in the growth of bacteria in the study. Studies in biotesting revealed that the index of toxicity in all solutions from the microorganism in a medium is reduced, but the toxicity in a medium with ferrochrome lignosulfonate remains in the moderate toxicity and is 0,41. Also growth of microorganisms was observed, especially in a medium with lignosulfonate. Thus, from an ecological point of view is safer lignosulfonate and modified FHLS and ALS are unsafe.

**Акчурина Д.Х., Сафаров А.Х.,
Пашпекина И.В., Насырова Л.А.,
Ягафарова Г.Г.,
ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет», г. Уфа,
Российская Федерация**

**D.H. Akchurina, A.Kh. Safarov,
I.V. Pashpekina, L.A. Nasyrova,
G.G. Yagafarova,**

**FSBEI HPE «Ufa State Petroleum
Technological University», Ufa, the
Russian Federation**

Ключевые слова: буровой реагент, лигносульфонат, феррохромлигносульфонат, акриловый лигносульфонат, биостойкость, токсичность, биодеструкция.

Key words: drilling reagent lignosulphonate, ferrochrome lignosulfonate, acrylic lignosulphonate, biological stability, toxicity, biodegradability.

В процессе разведки и бурения скважин происходит прямое или косвенное негативное воздействие на объекты природной среды, которое проявляется: в изъятии земель; выбросах загрязняющих веществ в атмосферу в результате поступления газообразных, аэрозольных и взвешенных веществ от технологического оборудования, двигателей внутреннего сгорания; при открытых фонтанах; в нарушении гидродинамического равновесия в недрах; измене-

нии состава и свойств подземных вод и горных пород; возникновении техногенных землетрясений; просадки территории и др.

Указанные негативные процессы инициируются наряду с другими факторами применением в буровых растворах химических реагентов, образующих высокотоксичные отходы, загрязняющие почву, подземные воды и горные породы, способствующие геохимическому преобразованию геологической среды. Поэтому при разработке нового бурового раствора наряду с технологическими характеристиками учитывают возможность биологического разложения реагентов при попадании в окружающую среду [1, 3].

В настоящее время в качестве реагентов для бурения широко используются лигносульфонаты. К 2010 году количество лигносульфонатов, предусма-

триваемое для использования только в нефтедобыче, оценивается в 800 000 т [7].

Лигносальфонаты являются побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства, получаемым в процессе варки древесины с водными растворами сернистой кислоты и ее кислых солей (бисульфитная варка) [5]. Лигносальфонаты являются солями сильной, на 60% диссоциированной кислоты и представляют собой полиэлектролиты с молекулярным весом 250-25000 и более, обладающие катионообменными свойствами. Склонны к термополимеризации, образуют в воде коллоидные растворы и сравнительно легко коагулируют в растворе под действием солей тяжелых металлов, минеральных кислот и др. В химическом отношении лигносальфонаты представляют собой сложное соединение производных фенилпропана, с эфирными, ацетальными и углерод-углеродными связями, являясь, таким образом, модифицированным лигнином [6,8].

Дальнейшее расширение области использования лигносальфонатов связано с их химическим модифицированием. Методы модификации основаны на катионозамещении, окислении, термообработке и конденсации.

НПП «Азимут» установлено, что модифицирование лигносальфоната акриловым реагентом, проведенное при температуре 97-100 °С, позволяет достичь двойного результата – по усилению разжижения и улучшению показателя фильтрации буровых растворов – благодаря полученному в результате реакции сополимеризации соединению лигносальфоната с акриловым реагентом, а также гомо-полимеру акрилового реагента [8]. Из отечественных марок ФХЛС с точки зрения качества лучшим является ФХЛС-Б (НПП «Азимут») как более термостойкий и солестойкий. Лучшим стабилизатором является реагент АЛС (НПП «Азимут»). Следует отметить, что отечественные лигносальфонатные реагенты, подвергнутые испытаниям, по качеству не уступают импортным аналогам фирмы Lignotech (Borger-Thin F, Deerec-100) [2].

В целом, все лигносальфонатные реагенты - это лигнополимеры на основе природного лигнина. В древесных растениях количество лигнина составляет от 15 до 36%.

Разрушить лигнин способны только микроорганизмы. Однако грибы, разрушающие древесину, а также почвенные грибы и бактерии разлагают лигнин гораздо медленнее, чем целлюлозу и гемицеллюлозу. Лигнин в растениях представляет собой инертный конечный продукт, который уже не вовлекается в метаболизм и выполняет лишь механические функции, являясь природным клеем, скрепляющим нити целлюлозы в древесине. Эти связи чрезвычайно устойчивы к действию ферментов [9].

Авторы провели исследования по биостойкости и токсичности лигносульфоната и его модификаций: феррохромлигносульфоната (ФХЛС) и акрилового лигносульфоната (АЛС). Исследование проводили в полной минеральной среде (таблица 1) для микроорганизмов, содержащей все питательные элементы.

Таблица 1. Состав минеральной среды Маккланга

Вещество	Количество, г/л
Натрий азотнокислый, NaNO ₃	2,0
Фосфат калия однозамещенный, KH ₂ PO ₄	1,0
Сульфат марганца 5-водный, MnSO ₄	0,013
Сульфат магния, MgSO ₄	0,5
Сульфат цинка, ZnSO ₄	0,013

В среду добавляли в качестве единственного источника углерода и энергии, исследуемый лигносульфонат из расчета 1% масс. В качестве биодеструктора использовали ассоциацию микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* IBRB 34 DCP и *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 D, взятых в соотношениях 1:1. Культивирования проводили в условиях аэрации на термостатированной качалке при 30 °С и 180 об/мин в течение 7 сут.

О результатах биодеструкции судили по остаточному количеству полимеров и косвенно по индексу токсичности и приросту исследуемых микроорганизмов. Содержание полимеров определяли весовым методом в роторном испарителе RV 05 basic, предварительно экстрагируя этилацетатом. В результате исследования выявлено, что степень биодеструкции после 7 сут культивирования: в среде с лигносульфонатом составляет 82%, с феррохромлигносульфонатом – 52%, с акриловым лигносульфонатом – 78%.

О биодеструкции свидетельствуют показатели индекса токсичности исследуемых растворов с лигносульфонатами и его модификациями (таблица 2), а также прирост исследуемых микроорганизмов.

Таблица 2. Индекс токсичности в растворах с лигносульфонатом и его модификациями

№ п/п	Реагенты	Индекс токсичности	
		Начальное	Конечное (через 7 сут)
1	Лигносальфонат	0,31	0,31
2	Лигносальфонат + микроорганизмы	0,31	0,1
3	ФХЛС	0,64	0,64
4	ФХЛС + микроорганизмы	0,61	0,41
5	АЛС	0,43	0,43
6	АЛС + микроорганизмы	0,42	0,35

Таблица 3. Изменение численности гетеротрофных микроорганизмов в среде с лигносульфонатами

№ п/п	Вещества	Численность микроорганизмов, КОЕ/мл			
		1 сутки	3сутки	5 суток	7 суток
1	Лигносульфонат + микроорганизмы	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(19 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(4 \pm 0,5) \cdot 10^8$
2	ФХЛС + микроорганизмы	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(10 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(14 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(15 \pm 0,1) \cdot 10^6$
3	АЛС + микроорганизмы	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(14 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(18 \pm 0,2) \cdot 10^7$

Как видно из результатов, приведенных в таблице 2, наиболее токсичным является буровой раствор, содержащий ФХЛС. После 7 сут испытаний индекс токсичности во всех растворах в среде с микроорганизмами уменьшается, но в среде с ФХЛС индекс токсичности остается в группе умеренной степени токсичности и составляет 0,41 [4].

Результаты исследований по приросту гетеротрофных микроорганизмов свидетельствуют о способности ассоциации активно расти в среде с буровыми растворами на основе лигносульфонатов 1% масс. Учет численности микроорганизмов проводили чашечным методом Коха [10]. Подсчет проводили на третьи, пятые и седьмые сутки. Статистическая обработка проведена по известной методике [10]. Результаты анализа приведены в таблице 3.

Так, за 7 суток культивирования общая численность микроорганизмов в среде с лигносульфонатом

увеличилась на 4; АЛС – на 3; и ФХЛС - на 2 порядка. Наибольший прирост исследуемых бактерий на протяжении всего эксперимента наблюдался в варианте с лигносульфонатом, а наименьший – в варианте с ФХЛС.

Выводы

Проведенные исследования доказывают наличие огромного негативного воздействия, оказываемого на окружающую природную среду в случае масштабного применения ФХЛС (индекс токсичности убывает в ряду ФХЛС-АЛС-ЛС). Кроме того, данный реагент показал высокое, по сравнению с другими реагентами, значение биостойкости. Следовательно, время негативного воздействия на окружающую природную среду значительно возрастает, что доказывает необходимость сокращения масштабов применения ФХЛС в целях сохранения здоровой окружающей среды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Андрианов В.А. Геоэкологические аспекты деятельности Астраханского газового комплекса. Астрахань: ИПЦ «Факел», 2002. 245 с.

2 Технические требования и методы контроля качества реагентов, материалов и буровых растворов для строительства скважин в ОАО «Газпром»/ Гафаров Н.А. [и др.]. М.: ООО «Газпром экспоз», 2009. 254 с.

3 Гридин В.И., Лапоухов А.Н. Опасные геодинамические процессы и аварийность буровых работ. Бурение и нефть. 2007. № 12. С. 18-20.

4 Методические указания по определению токсичности проб почв, донных отложений и осадков сточных вод экспресс-методом с применением прибора «Биотестер» ФР.1.31.2005.01882 (в ред. 2010 г.): СПб., 2010. 21 с.

5 Получение и использование модифицированных лигносульфонатов в буровой технике / Мойса Ю.Н. [и др.]. М.: Химия и химическая технология. Изв. ВУЗов. 1991. Т.34(5). С. 3-12.

6 Назарова В.Д. Обзор методов модификации лигносульфонатов для химической обработки буровых растворов // Тр. ВНИИБТ. М., 1971. Вып.27. С.35-48.

7 Осовская И.И., Кухаренко Ю.А. Лигносульфонаты – добавки в композиции лакокрасочных материалов: учеб. пособие / под ред. Г.М. Полторацкого; ГОУ ВПО СПб ГТУРП. СПб., 2010. 28 с.

8 Способ приготовления реагента для обработки буровых растворов: пат. 2211852 Рос. Федерация. № 2002113276/04; заявл. 20.05.2002; опубл. 10.09.2003, 9 с.

9 Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лесная промышленность, 1981. 402с.

10 Теппер Е.З., Шильникова В.К., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для ВУЗов. М.: Дрофа, 2004. С.75-77.

REFERENCES

1 Andrianov V.A. Geoekologicheskiye aspekty deyatel'nosti Astrakhanskogo gazovogo kompleksa. Astrakhan: IPTs «Fakel», 2002. 245 s. [in Russian].

2 Tekhnicheskiye trebovaniya i metody kontrolya kachestva reagentov, materialov i burovyykh rastvorov dlya storitel'stva skvazhin v ОАО «Gazprom»/ Gafarov N.A. [i dr.]. M.: ООО «Gazprom ekspoz», 2009. 254 s. [in Russian].

3 Gridin V.I., Lapoukhov A.N. Opasnye geodinamicheskiye protsessy i avarynost

burovykh работ. Bureniye i nef't. 2007. № 12. S. 18-20. [in Russian].

4 Metodicheskiye ukazaniya po opredeleniyu toksichnosti prob pochv, donnykh otlozheniy i osadkov stochnykh vod ekspress-metodom s primeneniym pribora «Biotester» (FR.1.31.2005.01882 (в ред. 2010 г.): СПб., 2010. 21 s. [in Russian].

5 Polucheniye i ispolzovaniye modifitsirovannykh lignosulfonatov v burovoy tekhnike / Moysa Yu.N. [i dr.]. M.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Izv. VUZov. 1991. T.34(5). S.3-12. [in Russian].

6 Nazarova V.D. Obzor metodov modifikatsii lignosulfonatov dlya khimicheskoy obrabotki burovyykh rastvorov.// Tr./ VNIIBT. M., 1971. Vyp.27. S.35-48. [in Russian].

7 Osovskaya I.I., Kukharenko Yu.A. Lignosulfonaty – dobavki v kompozitsii lakokrasochnyykh materialov: uchebnoye posobiye / pod red. G.M. Poltoratskogo; / GOUVPO SPbGTURP. SPb., 2010. 28 s. [in Russian].

8 Sposob prigotovleniya reagenta dlya obrabotki burovyykh rastvorov: pat. 2211852 Ros. Federatsiya. № 2002113276/04; yayavl. 20.05.2002; opubl. 10.09.2003, 9 s. [in Russian].

9 Sarcanen K.V., Lyudvig K.Kh. Ligniny: struktura, svoystva i reaktcii. M.:

Lesnaya promyshlennost, 1981. 402s. [in Russian].

10 Tepper Ye.Z., Shilnikova V.K., Pereverzeva G.I. Praktikum po mikrobiologii: uchebnoye posobiye dlya VUZov. M.: Drofa, 2004. S.75-77. [in Russian].

Акчурина Д. Х., аспирант кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ ВПО УГНТУ г. Уфа, Российская Федерация
D. H. Akchurina, Graduate Student of the Chair «Applied Ecology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation
Сафаров А. Х., канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ

ВПО УГНТУ. г. Уфа, Российская Федерация

A. Kh. Safarov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair «Applied Ecology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Паштекина И. В., Магистрант МОС 01-12 кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ ВПО УГНТУ г. Уфа, Российская Федерация

I. V. Pashpekina, Master MOS01-12 of the Chair «Applied Ecology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Насырова Л. А., канд. хим. наук, доцент кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ

ВПО УГНТУ. г. Уфа, Российская Федерация

L.A. Nasyrova, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of the Chair «Applied Ecology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Ягафарова Г. Г., д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Прикладная экология» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

G.G. Yagafarova, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of the Chair «Applied Ecology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation