

БИОСТОЙКОСТЬ ОТРАБОТАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

В.Б. Барахнина, Г.Г. Ягафарова, Д.Д. Хисматуллина

В результате исследования биодеструкции наиболее распространенных целлюлозосодержащих буровых реагентов (ЦБР) выявлена значительная биостойкость стабилизаторов бурового раствора на основе целлюлозы, лигнина и полианионной целлюлозы. Проведенная оценка фитотоксичности дериватов ЦБР показала, что угнетающее влияние полимеров уменьшается по мере их биodeградации, а накапливаемые продукты нефитотоксичны.

Ключевые слова: буровые отходы, полимерные буровые реагенты, целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, карбоксиметилгидроксицеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, биодеструкция.

На современном этапе развития нефтегазодобычи процесс промывки скважины характеризуется наибольшим разнообразием и количеством используемых буровых реагентов (БР) и образующихся буровых отходов (БО). В среднем при строительстве скважины глубиной 4500...5200 м образуется до 6...8 тыс. м³ отходов [1]. Контакт БО с плодородным слоем почвы разрушает его вплоть до полной потери урожайности, а частичное восстановление продуктивной способности наблюдается не ранее, чем через 3–6 лет с момента поражения. Особенно опасно попадание БР и БО в морскую воду как при регламентной работе передвижной буровой установки, так и в случае аварии. Морской бентос угнетается при содержании 0,5 г/л выбуренного шлама в воде, а концентрация 0,8–1,25 г/л для него предельно опасна [1, 2, 3].

В настоящее время в качестве стабилизаторов буровых растворов применяют целлюлозосодержащие буровые реагенты (ЦБР) на основе:

- целлюлозы (ПАЦ-В, ПАЦ-Н, Varofibre, Pac LV, Pac LH);
- карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Selpol-SL, КМЦ-Selpol-RX, КМЦ-Финфикс, КМЦ-Финфикс, КМЦ-9В, КМЦ-ТС, Камцелл, Полицелл СК-Н, Полицелл КМЦ-ТС);
- карбоксиметилгидроксицеллюлозы (КМОЭЦ-1, КМОЭЦ-2);
- гидроксиэтилцеллюлозы (ГЕС-НВ, ГЕС-ЛВ).

ЦБР оказывают раздражающее действие на кожный покров человека, могут вызвать аллергическую реакцию. При вдыхании этих порошкообразных смесей может произойти раздражение слизистой оболочки дыхательных путей. Поэтому работу с ЦБР проводят в спецодежде с использованием средств индивидуальной защиты. Способность ЦБР к биоразложению в окружающей среде и действие на растительные объекты в настоящее время практически не изучены.

Целью данной работы явилось изучение биостойкости БР (Камцелл, Varofibre, Полицелл СК-Н, Pac LV, ГЕС-НВ), принадлежащих к разным классам ЦБР, и фитотоксичности продуктов их биоразложения. Характеристика ЦБР представлена в табл. 1.

В качестве микроорганизмов-деструкторов использовали ассоциацию аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов (АНМ), выделенную из образцов нефтезагрязненной почвы ЛПДС Самара (п. Просвет) магистрального нефтепровода Дружба-1. Состав консорциума включал бактерии *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Nitrosomonas* sp., *Nitrobacter* sp., *Arthrobacter* sp., причем последние доминировали, и их количество составляло 10⁷ кл/г а. с. п. Кроме бактерий в АНМ входили микромицеты (*Penicillium* sp., *Fusarium* sp.) и почвенные водоросли *Cyanophyta*. АНМ активно росла в жидкой минеральной среде с гексадеканом, дизельным топливом, мазутом и нефтью 1 мас. %, используя их в качестве источника углерода и энергии.

Исследования проводили в жидкой стерильной минеральной среде Маккланга следующего состава, г/л: NaNO₃ – 2,0; KH₂PO₄ – 1,0; MnSO₄ – 0,013; MgSO₄·7H₂O – 0,5; ZnSO₄ – 0,013;

$Fe_2(SO_4)_3$ – 0,001. В качестве единственного источника углерода и энергии в качалочные колбы на 250 мл вносили 1 мас. % БРЦ. Инокуляцию АНМ проводили из расчета 3 об. %. Для биологической стимуляции роста микроорганизмов и в качестве фактора роста использовали дрожжевой автолизат в количестве 0,01 г/л. Культивирование проводили на термостатной качалке при температуре 30 °С и частоте вращения 100 мин⁻¹ в течение 7-и суток.

Таблица 1

Характеристика ЦБР

Буровой реагент	Химический состав	Производитель	Назначение
Камцелл	натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)	ОАО «Карбокам», Россия	понижение фильтрации БР
Varofibre	пульверизованная целлюлоза-лигнин	Фирма «Varoid Limited», Великобритания	экранирование
Полицелл СК-Н	карбоксиметилгидроксицеллюлоза (КМОЭЦ)	ЗАО «Полицелл», Россия	стабилизация пресных и минерализованных БР, понижение фильтрации тампонажных цементов
Рас LV	полианионная целлюлоза	ОАО «Буровые материалы», Россия	понижение фильтрации БР
ГЕС-НВ	гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ)		снижение фильтрационных свойств при одновременной стабилизации реологических показателей безглинистых БР, промывочных жидкостей и тампонажных цементов; ограничение водопритоков и повышение нефтеотдачи пластов

О биодеструкции ЦБР косвенно судили по изменению перманганатной окисляемости культуральной жидкости [4], снижению вязкости, приросту гетеротрофных микроорганизмов [5, 6, 7], изменению pH [4].

Начальную и конечную перманганатную окисляемость культуральной жидкости определяли титрометрическим методом в Аналитическом Центре МУП «Нефтекамскводоканал» (аттестат аккредитации РОСС RU 0001.5122). Отбор проб осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000. Условия выполнения измерений по ПНДФ 14.1:2:4.154-99: температура воздуха - 20±5 °С; относительная влажность воздуха - не более 80 %; частота переменного тока - 50±1 Гц; напряжение электросети - 220±22 В. Результаты представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, наибольшее снижение показателя перманганатной окисляемости отмечено в опыте с Камцелл, ГЕС-НВ и Полицелл СК-Н.

Для измерения условной вязкости использовали стандартный полевой вискозиметр (СПВ-5). Результаты исследований представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что значительное снижение вязкости (более 90 %) произошло в опытах с Камцелл и ГЕС-НВ. В контрольных колбах изменения условной вязкости не отмечалось.

Динамика роста гетеротрофных микроорганизмов в жидкой минеральной среде с ЦБР 1 мас. % представлена на рис. 3.

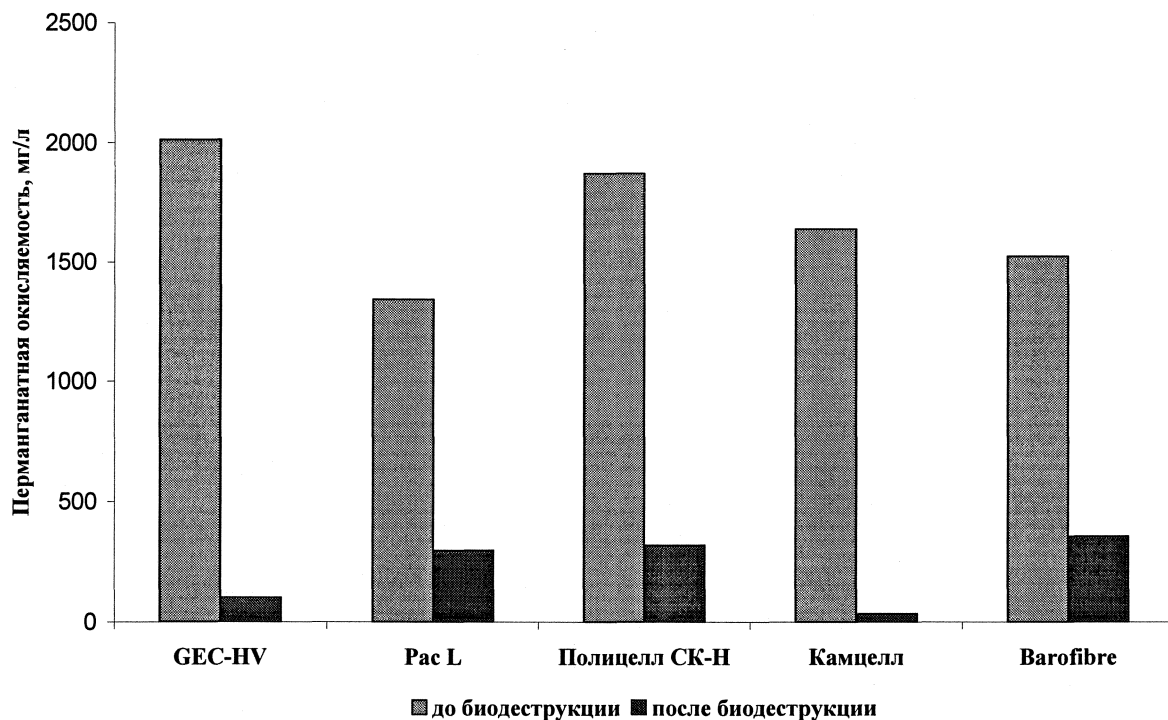


Рис. 1. Перманганатная окисляемость в опытных колбах с ЦБР через 7 суток культивирования

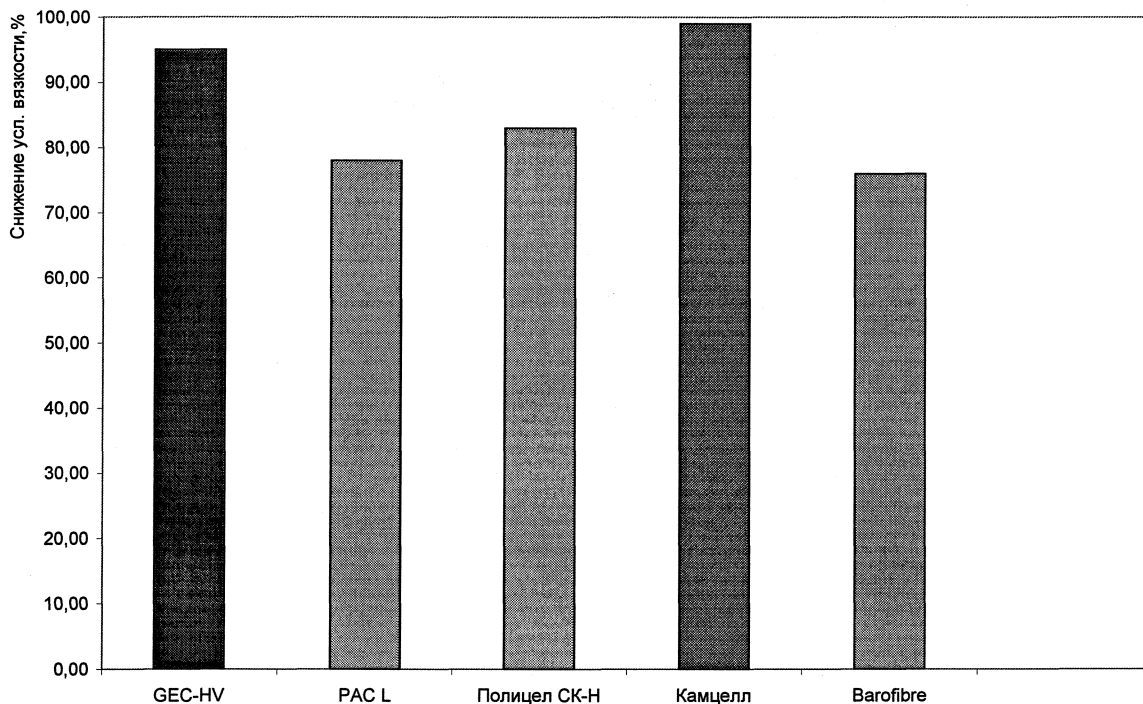


Рис. 2. Уменьшение условной вязкости в опытных колбах с ЦБР 1 мас. %

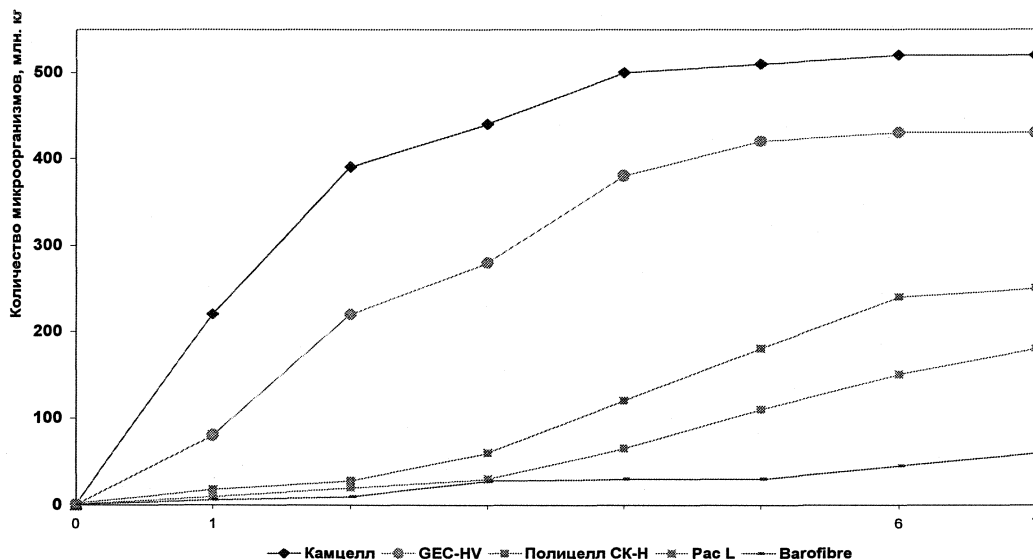


Рис. 3. Динамика роста гетеротрофных микроорганизмов в опыте с ЦБР 1 мас. %

Результаты исследований свидетельствуют о способности АНМ активно расти в среде с ЦБР 1 мас. %. Так, за 7 сут. культивирования общая численность микроорганизмов в среде с Камцелл и GEC-HV увеличилась на 3; Полицелл СК-Н и Рас L – на 2 порядка. О биодеструкции свидетельствует и уменьшение рН среды от 8,5 до 7,0.

Для определения фитотоксической активности дериватов ЦБР в почве использовали кресс-салат, как наиболее распространенный биоиндикатор.

Всхожесть семян в почве с внесением ЦБР 1 мас. % и АНМ 3 об. % оказалась на 40–50 % выше, чем в почве с ЦБР без внесения АНМ. Это позволяет сделать заключение, что накапливаемые продукты метаболизма ЦБР не являются токсичными для проростков.

Следующий этап исследования состоял в определении биостойкости полимерных буровых реагентов на основе целлюлозы в модельных буровых растворах, рецептуры которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степень биодеструкции ЦБР в буровом растворе

Состав бурового раствора	Степень биодеструкции, %
Раствор 1: раствор аргиллитовой глины+0,06 % Varofibre +0,05 % Рас L	53,6
Раствор 1+0,05 % GEC-HV	71,2
Раствор 1+0,05 % GEC-HV+ 0,05 %Полицелл СК-Н	75,7
Раствор 1+0,05 % GEC-HV+ 0,05 %Полицелл СК-Н+0,05% Камцелл	94,9

Количество ЦБР определяли весовым методом после экстракции четыреххлористым углеродом. Как видно из табл. 2, на степень биодеструкции существенное влияние оказывают компоненты раствора. Степень очистки бурового раствора, содержащего целлюлозу и лигнин составила 54 %. Введение в этот раствор ГЭЦ усиливало степень его очистки на 18 %, а КМОЭЦ и КМЦ – на 30-50 %. По-видимому, в этих опытах наблюдается явление диауксии, т.е. использование микроорганизмами в первую очередь наиболее доступного источника углерода и энергии (Камцелл и Полицелл СК-Н).

Заключение

В результате исследований (по показателям перманганатной окисляемости) установлено, что наибольшая степень биодеструкции ЦБР за 7 суток культивирования АНМ наблюдалась в среде с Камцелл и составляла более 99 %. В опытах с GEC-HV и Полицелл СК-Н наблюдалось снижение условной вязкости на 83-95 %, а также прирост гетеротрофных микроорганизмов в среднем на

2-3 порядка. Эти данные о снижении биостойкости ЦБР в следующей последовательности: Вагоfibre, Рас L, Полицелл СК-Н, ГЕС-НV, Камцелл.

Из вышеизложенного следует, что наиболее биостойкими ЦБР являются Вагоfibre и Рас L, которые, попадая в почву и водоемы, могут губительно действовать на флору и фауну. Этот факт нужно учитывать при очистке и утилизации БО.

Литература

1. Узбеков, Ф.М. Детоксикация отработанных буровых растворов и буровых шламов и их утилизация в качестве мелиорантов при рекультивации нарушенных почв / Ф.М.Узбеков, Л.В. Мотовилова, А.Е. Мохов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2003-№5. - С. 15-18.
2. Биотехнологический способ утилизации нефтешламов и буровых отходов / Г.Г. Ягафарова, М.Р. Мавлютов, Э.М. Гатауллина, В.Б. Барахнина // Горный вестник. - 1998. - №4. - С. 43-45.
3. Барахнина, В.Б. Способы интенсификации биоочистки почвы и воды от нефти, нефтепродуктов и некоторых буровых отходов: автореферат дис. ... канд. техн. наук / В.Б. Барахнина. - Уфа: Изд-во Уфимского государственного нефтяного технического университета, 1999.-210 с.
4. Лурье, Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1973. - 320 с.
5. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / под. ред. Н.С. Егорова. - М.: Изд-во МГУ, 1983.-210 с.
6. Теппер, Е.З. Практикум по микробиологии / Е.З. Теппер, В.К. Шильникова, Г.И. Переверзева. - М.: Химия, 1983. - 260 с.
7. Методы почвенной микробиологии и биохимии / под. ред. Д.Г. Звягинцева. - М.: Изд-во МГУ, 1991.-304 с.

Поступила в редакцию 21 января 2009г.

BIOSTABILITY OF CELLULOSECONTANING DRILLING REAGENTS

The results of investigation of the biodestruction most using cellulose containing drilling reagents (CCDR) are demonstrated that reagents on the base cellulose, lignin and polyanyone cellulose are more biostabiliny than carboximethylhydroxicellulose and hydroxiethylcellulose containing reagents. Estimation of the phytotoxic activity of CCDR derivatives demonstrated that the inhibiting effect of CCDR decreased with their biodegradation, and the metabolic products accumulated exerted not toxic on the seedlings.

Keywords: drilling waste, cellulose containing drilling reagents, cellulose, carboximethylcellulose, carboximethylhydroxicellulose, hydroxiethylcellulose, biodestruction.

Barakhnina Vera Borisovna - Cand. Sc. (Engineering), Associate Professor, Applied Ecology Subdepartment, Ufa State Oil Technological University.

Барахнина Вера Борисовна - кандидат технических наук, доцент, кафедра прикладной экологии, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Yagafarova GuzeP Gabdullovna - Dr. Sc. (Engineering), Professor, Applied Ecology Subdepartment, Ufa State Oil Technological University.

Ягафарова Гузель Габдулловна - доктор технических наук, профессор, кафедра прикладной экологии, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Hismatullina Dinara Damirovna - Undergraduate of Technological Department, Ufa State Oil Technological University.

Хисматуллина Динара Дамировна - студентка технологического факультета, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

e-mail: ecological@rambler.ru