

УДК 502.521

**ИЗУЧЕНИЕ БИОДЕСТРУКЦИИ ОТРАБОТАННЫХ БУРОВЫХ
РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ**

**BIODEGRADATION OF WASTE DRILLING REAGENTS BASED ON
HIGHER FATTY ALCOHOLS**

Акчурина Д.Х., Барахнина В.Б., Киреев И.Р., Латыпова Г.И.
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
г. Уфа, Россия

D.H. Akchurina, V.B. Barakhnina, I.R. Kireev, G.I. Latipova
FSBEI NPE Ufa state petroleum technological university, Russia

e-mail: verarosental@rambler.ru

Аннотация. Проведены сравнительный анализ биодеструкции отработанных буровых реагентов на основе высших жирных спиртов (DEFOAM-A, АЛЬФОНОЛ-79, ВМС-12, ПАСТА ВМС, ОКСИДАТ ВЖС) в жидкой среде ассоциацией микроорганизмов *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д, *Fusarium* sp. №56 и оценка фитотоксичности дериватов исследованных буровых добавок. Культивирование данной ассоциации микроорганизмов осуществляли в полной минеральной среде Маккланга с добавлением в качестве единственного источника углерода и энергии исследуемых реагентов (1% масс). В качестве фактора роста использовали дрожжевой автолизат в количестве 0,01 г/л. Контролем служила среда без внесения микроорганизмов. Инокуляцию проводили из расчета 3% объем. ассоциации *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д, *Fusarium* sp. № 56 в соотношении 1:1:1. Для определения фитотоксической активности дериватов отработанных буровых реагентов на основе высших жирных спиртов в почве использовали кресс-салат, как наиболее распространенный биоиндикатор. В результате исследования процесса биодеструкции наиболее распространенных буровых реагентов на основе высших жирных спиртов данной ассоциацией микроорганизмов выявлено, что с увеличением среднего молекулярного веса фракций высших жирных спиртов степень их биодеструкции исследуемой ассоциацией микроорганизмов уменьшается. Проведенная оценка фитотоксичности дериватов исследованных буровых добавок показала, что угнетающее влияние полимеров уменьшается по мере их биодеструкции, а накапливаемые продукты нефитотоксичны.

Abstract. A comparative analysis of the biodegradation of waste drilling chemicals based on fatty alcohols (DEFOAM-A, ALFONOL-79, Navy-12, PASTA VZHS, OXIDAT VZHS) in a liquid medium by association of microorganisms (*Pseudomonas putida* VKM 1749 D, *Rhodococcus erythropolis* AS 1339 D, *Fusarium* sp. Number 56) and the evaluation of phytotoxicity derivatives that's drilling additives was investigated. Cultivation of the association of microorganisms was carried out in Maclung complete mineral medium with the supplemented of test reagent at the percentage 1% by weight as the sole carbon and energy source. Yeast autolysate was used as a growth factor in an amount of 0,01 g/l. The control was medium without introducing microorganisms. Inoculation of association (*Pseudomonas putida* VKM 1749 D, *Rhodococcus erythropolis* AS 1339 D, *Fusarium* sp. N56) was carried out at the volume percentage 3 % in the ratio of 1:1:1. To determine the phytotoxic activity of derivatives drilling reagents based on higher fatty alcohols in the soil used watercress. Watercress is the most common biological indicator. The results of investigation of the biodestruction most using higher fatty alcohols containing drilling reagents by the association of microorganisms (*Pseudomonas putida* BKM 1749 D, *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 D, *Fusarium* sp. № 56) are demonstrated that degree of biodegradation of higher fatty alcohols is decreased with the increase of its average molecular weight. Estimation of the phytotoxic activity of that reagents derivatives demonstrated that the inhibiting effect of higher fatty alcohols containing drilling reagents decreased with their biodegradation, and the metabolic products accumulated exerted not toxic on the seedlings.

Ключевые слова: биодеструкция, отходы бурения, высшие жирные спирты, полимерные буровые реагенты, фитотоксичность, окружающая среда, ассоциация, микроорганизмы.

Keywords: biological degradation, drilling waste, higher fatty alcohols, polymeric drilling reagents, phytotoxicity, the environment, the association, the microorganisms.

В настоящее время на предприятиях нефтегазодобычи большую опасность для объектов окружающей природной среды (ОПС) представляют производственно-технологические отходы бурения, которые образуются при промывке скважин и хранятся непосредственно на территории буровой [6, 7]. Накапливаемые в котлованах-отстойниках буровые шламы в своем составе содержат широкий спектр загрязнителей минеральной и органической природы, представленных выбуренной породой и отработанными буровыми реагентами (ОБР). Постоянное расширение номенклатуры используемых в бурении химических реагентов и материалов обуславливает потенциальную опасность ОБР для ОПС. При строительстве скважин широкое применение нашли пеногасители на основе высших жирных спиртов (ВЖС). Актуальной задачей

является исследование возможности их утилизации и биологического разложения при попадании в ОПС.

Целью данной работы явился сравнительный анализ биодеструкции ОБР на основе ВЖС (ДЕФОАМ-А, АЛЬФОНОЛ-79, ВМС-12, ПАСТА ВМС, ОКСИДАТ ВЖС) в жидкой среде ассоциацией микроорганизмов *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д [1], *Fusarium sp. № 56* [4] и определение фитотоксичности продуктов биоразложения.

ДЕФОАМ-А – пеногаситель на основе синергетической смеси спиртов и полиолов с высоким молекулярным весом [1, 5]. Используется практически во всех типах буровых растворов на водной основе в концентрациях 0,1-0,3 кг/м³ для предотвращения или ликвидации пенообразования. Испарения спиртовой основы ДЕФОАМ-А могут вызвать раздражение верхних дыхательных путей человека при длительном вдыхании [8]. РН1%-ного водного раствора – 8. Удельный вес – 0,878 г/см³.

АЛЬФОНОЛ-79 – пеногаситель для пресных и высокоминерализованных буровых растворов. Представляет собой смесь синтетических высших жирных спиртов фракции С₇-С₉ [5]. Применяется в концентрациях 0,5-1,5% масс. Приготовление пеногасителя сводится к смешению без нагрева спиртов с дизельным топливом в соотношении 1:4.

ВМС-12 – пеногаситель на основе смеси высокомолекулярных спиртов фракции С₁₂, содержит алкилсульфонаты высокомолекулярных спиртов (10% масс.), несulfированные (7% масс.) и прочие (7% масс.) примеси [5]. Реагент эффективен при высоком содержании ионов кальция и магния в буровом растворе.

ПАСТА ВМС – раствор высокомолекулярных спиртов фракции С₂₀. ПАСТА ВМС предложена трестом Харьковнефтегазразведка совместно с Щебекинским химическим комбинатом. Пеногасящий эффект не снижается при высоких температурах. Паста хорошо растворяется в воде, нефти и дизельном топливе. Применяется в концентрациях 0,1-0,5% масс.

ОКСИДАТ ВЖС применяется при пеногашении хлоркальциевых буровых растворов. Оптимальная добавка составляет 0,1-0,5% масс. ОКСИДАТ ВЖС получают путем окисления жидких парафинов кислородом воздуха [5].

Для сравнительного анализа биостойкости ДЕФОАМ-А, ВМС-12, ПАСТЫ ВМС, ОКСИДАТА ВЖС и АЛЬФОНОЛА-79 проводили культивирование ассоциации *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д, *Fusarium sp. № 56* в полной минеральной среде Маккланга с добавлением в качестве единственного источника углерода и энергии исследуемых реагентов (1% масс). В качестве фактора роста использовали дрожжевой автолизат в количестве 0,01 г/л. Контролем служила среда без внесения микроорганизмов. Инокуляцию проводили из расчета 3% объем. ассоциации *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д, *Fusarium sp. № 56* в соотношении 1:1:1.

Культивирование осуществляли на термостатированной качалке при 30 °С и частоте вращения 100 мин⁻¹ в течение 7 суток. О биодеструкции ОБР на основе ВЖС судили по снижению перманганатной окисляемости [3] и вязкости культуральной жидкости, приросту гетеротрофных микроорганизмов [5], изменению рН. Начальную и конечную перманганатную окисляемость культуральной жидкости определяли титрометрическим методом в Аналитическом Центре МУП «Нефтекамскводоканал» (аттестат аккредитации РОСС RU 0001.5122). Отбор проб проводили 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±1Гц; напряжение электросети – 220±22 В. Показатель рН измеряли на иономере И-500 («Аквилон») [2]. Для измерения условной вязкости использовали стандартный полевой вискозиметр (СПВ-5). Динамика изменения перманганатной окисляемости культуральной жидкости в опытных колбах представлена на рисунке 1.

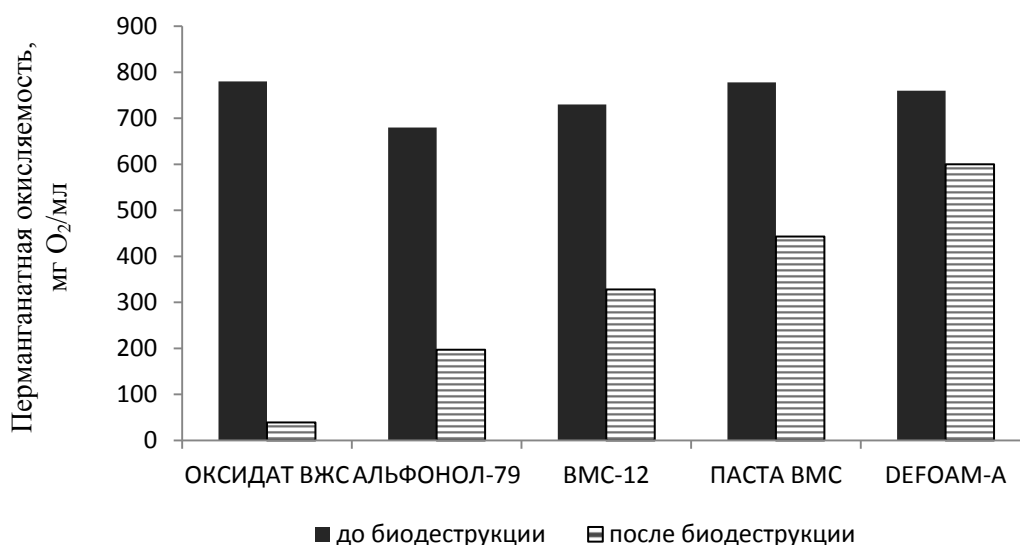


Рисунок 1. Перманганатная окисляемость в опытных колбах с ОБР на основе ВЖС (1,0 % масс.) через 7 суток культивирования

Как видно из рисунка 1, наибольшее снижение показателя перманганатной окисляемости за 7 суток культивирования ассоциации *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д, *Fusarium* sp. № 56 отмечено в опыте с ОКСИДАТОМ ВЖС, АЛЬФОНОЛОМ-79 и ВМС-12 – 95, 71 и 55 % соответственно. По показателям перманганатной окисляемости можно сделать вывод, что наибольшая степень биодеструкции ОБР наблюдалась в среде с ОКСИДАТОМ ВЖС.

Результаты исследований условной вязкости представлены на рисунке 2.

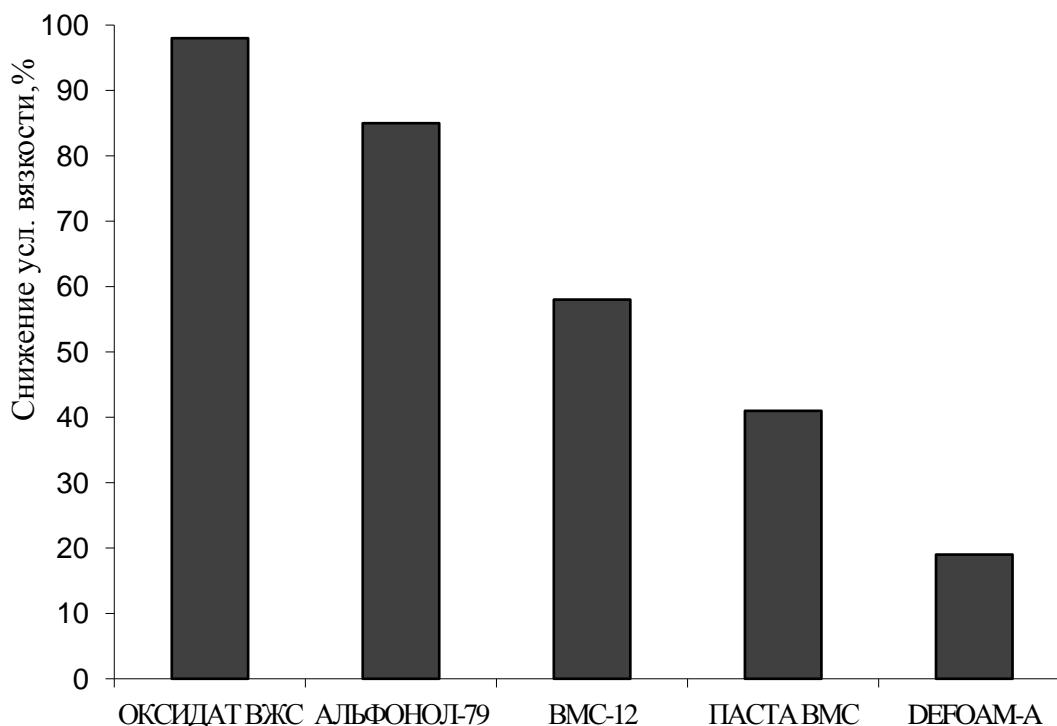


Рисунок 2. Уменьшение условной вязкости в опытных колбах с ОБР на основе ВЖС (1 % масс.)

Из рисунка 2 видно, в опытах с ОКСИДАТОМ ВЖС, АЛЬФОНОЛОМ-79 и ВМС-12 наблюдалось снижение условной вязкости соответственно на 98, 85 и 58 %. В контрольных колбах без внесения микроорганизмов изменения условной вязкости не отмечалось.

Динамика роста гетеротрофных микроорганизмов в жидкой минеральной среде с ОБР на основе ВЖС 1% масс. представлена на рисунке 3.

Результаты исследований свидетельствуют о способности ассоциации *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д, *Fusarium* sp. № 56 активно расти в среде с ОБР на основе ВЖС 1% масс. Так, за 7 сут. культивирования общая численность микроорганизмов в среде с ОКСИДАТОМ ВЖС увеличилась на 3; АЛЬФОНОЛОМ-79 и ВМС-12 – на 2 порядка.

Наибольшая численность бактерий на протяжении всего эксперимента наблюдалась в варианте с ОКСИДАТОМ ВЖС, а наименьшая – в варианте с ДЕФОАМ-А. О биодеструкции свидетельствует и уменьшение pH среды от 8,1 до 7,2.

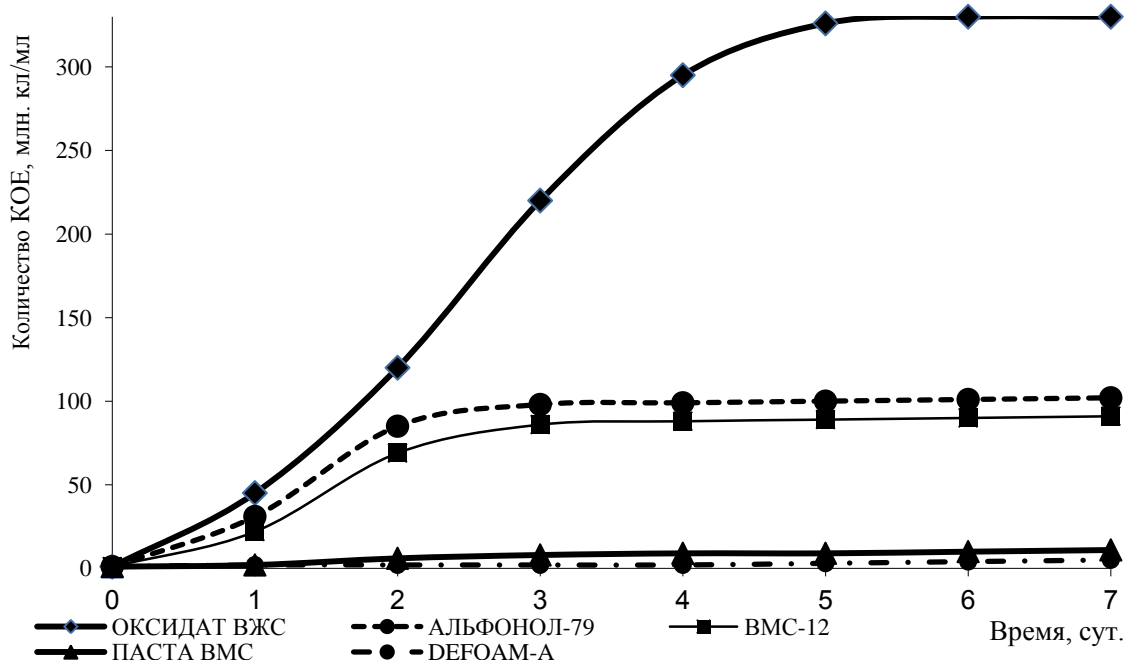


Рисунок 3. Динамика роста гетеротрофных микроорганизмов в опыте с ОБР на основе ВЖС (1% масс.)

Для определения фитотоксической активности дериватов ОБР на основе ВЖС в почве использовали кресс-салат, как наиболее распространенный биоиндикатор. Всхожесть семян в почве с внесением ОБР на основе ВЖС (1% масс.) и ассоциации *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д, *Fusarium* sp. № 56 3% объем. оказалась на 30-45 % выше, чем в почве с ОБР на основе ВЖС без инокуляции. Это позволяет сделать заключение, что накапливаемые продукты метаболизма ОБР не являются токсичными для проростков.

По биостойкости исследованные ОБР на основе ВЖС можно расположить в следующей последовательности:

ДЕФОАМ-А>ПАСТА ВМС>ВМС-12>АЛЬФОНОЛ-79>ОКСИДАТ ВЖС.

Повышенная биостойкость ДЕФОАМ-А объясняется, по-видимому, наличием в его составе полиолов с высоким молекулярным весом.

Выводы

В результате исследования биодеструкции наиболее распространенных буровых реагентов на основе ВЖС ассоциацией микроорганизмов *Pseudomonas putida* ВКМ 1749 Д, *Rhodococcus erythropolis* АС 1339 Д, *Fusarium* sp. № 56 выявлено, что с увеличением среднего молекулярного веса фракций ВЖС степень их биодеструкции исследуемой ассоциацией микроорганизмов уменьшается. Продукты биодеструкции исследованных ОБР на основе ВЖС данной ассоциацией не являются фитотоксичными.

Литература

1. Барахнина В. Б., Киреев И. Р., Свиначев В. В. Основы технологии очистки отходов нефтегазового комплекса и оценка ущерба окружающей среде. Уфа: Изд-во РИО РУНМЦ МО РБ, 2009. 242 с.
2. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. 320 с.
3. Пат. 2126041 РФ / Ягафарова Г. Г., Гатауллина Э. М., Мавлютов М. Р., Сафаров А. Х., Ягафаров И. Р. Штамм микромицета *Fusarium* sp. №56 для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов // Б.И. 1999. №4.
4. Руководство к практическим занятиям по микробиологии /под. ред. Н. С. Егорова. М.: Изд-во МГУ, 1983. 210 с.
5. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Летопись, 2005. 215 с.
6. Georg R.Y. Potential effects of oil drilling and dumping activities on marine biota // Environmental Aspects of Chemical Use in Well-Drilling Operations. //Conference Proceeding, May 1975, Houston, Texas. Report N EPA-560/1 -75-004, U.S. Environmental Protection Agency. P. 103.
7. Gray J.S., Clarke K.R., Warwik R.M., Hobbs C. Detection of initial effects of pollution on marine benthos: an example from Ekofisk and Eldfisk oilfields. North Sea // Mar. Ecol. Progr. Ser. 1990, T.66, N3.P. 285.
8. Steinhauer M., Grecelius E. Temporal and changes in the concentrations of hydrocarbons and trace-metals in the vicinity of an offshore oil-production platform // Marine Environmental Research. 1994. T.37, N2. P. 129.

References

1. Barakhnina V. B., Kireev I. R., Svinarev V. V. Osnovy tekhnologii ochistki otkhodov neftegazovogo kompleksa i otsenka ushcherba okruzhayushchey srede. Ufa: Izd-vo RIO RUNMTs MO RB, 2009. 242 s. [in Russian]
2. Lurye Yu. Yu. Unifitsirovannye metody analiza vod. M.: Khimiya, 1973. 320 s. [in Russian]
3. Pat. 2126041 RF / Yagafarova G. G., Gataullina E. M., Mavlyutov M. R., Safarov A. Kh., Yagafarov I. R. Shtamm mikromitseta *Fusarium* sp. №56 dlya ochistki vody i pochvy ot nefiti i nefteproduktov // B.I. 1999. №4. [in Russian]
4. Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po mikrobiologii /pod. red. N. S. Egorova. M.: Izd-vo MGU, 1983. 210 s. [in Russian]
5. Ryazanov Ya. A. Entsiklopediya po burovym rastvoram. Orenburg: Letopis, 2005. 215 s. [in Russian]

6. Georg R.Y. Potential effects of oil drilling and dumping activities on marine biota // Environmental Aspects of Chemical Use in Well-Drilling Operations. Conference Proceeding, May 1975, Houston, Texas // Report N EPA-560/1 -75-004, U.S. Environmental Protection Agency. P. 103.

7. Gray J.S., Clarke K.R., Warwik R.M., Hobbs C. Detection of initial effects of pollution on marine benthos: an example from Ekofisk and Eldfisk oilfields. North Sea // Mar. Ecol. Progr. Ser. 1990. Vol.66, N3, p. 285.

8. Steinhauer M., Grecelius E. Temporal and changes in the concentrations of hydrocarbons and trace-metals in the vicinity of an offshore oil-production platform // Marine Environmental Research. 1994. 37, N2. P. 129.

Сведения об авторах

Акчурина Д. Х., аспирант очной формы обучения кафедры «Прикладная экология», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа.

D.H. Akchurina, master of Applied Ecology of FSBEI USPTU, Ufa, Russia.

Баракхина В. Б., канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа.

V.B. Barakhnina, cand. of sci., assistant professor, vice-chairmen of Applied Ecology Department of FSBEI HPE USPTU, Ufa, Russia.

Киреев И. Р., канд. хим. наук, доцент кафедры «Безопасность производства и охрана труда», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа.

I.R. Kireev, candidate of science, assistant professor, vice-chairmen of Industrial Safety and Labor Protection Department of FSBEI HPE USPTU, Russia, Ufa.

Латыпова Г.И., преподаватель кафедры «Инженерная графика», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа.

G.I. Latipova, instructor of Engineering Drawing Department FSBEI HPE USPTU, Ufa, Russia.