



## БИОЦИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**В.М.Шамилов\*, Э.Р.Бабаев**

*Департамент нанотехнологий, SOCAR, Баку, Азербайджан*

### **Biocidal Composition with Copper Nanoparticles for the Oil Industry**

*V.M.Shamilov, E.R.Babayev*

*Nanotechnology Department, SOCAR, Baku, Azerbaijan*

#### **Abstract**

The proposed work presents the results of testing in the laboratory conditions of the developed multifunctional composition based on 30-50 nm copper nanoparticles and 1-butoxy-2-oxazolidinemethoxy propane as a biocidal composition and studying the possibility of its application in the oil industry. Sulfate-reducing bacteria were isolated from the reservoir waters of the Bibi-Heybat oil field on the Absheron Peninsula of Azerbaijan. The effectiveness of the prepared solution against biodegradation was studied in oil and cutting fluids. The antimicrobial efficacy of the investigated compound along with other components was studied by the disk diffusion method. The obtained data indicate that the proposed biocide composition quickly and effectively suppresses the growth of microorganisms. The latter fact is very important for the oil industry, since exactly sulfate-reducing bacteria are one of the main sources of biological corrosion and cause enormous damage every year.

#### **Keywords:**

Biocides;  
Copper nanoparticles;  
1-butoxy-2-oxazolidinemethoxy propane;  
Sulfate-reducing bacteria.

© 2019 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Процессы бурения, добычи, транспортировки и переработки нефти сопряжены с различного рода осложнениями, вызванными жизнедеятельностью микроорганизмов. Одними из наиболее часто встречающихся осложнений, является снижение рН технологических жидкостей за счёт сероводорода, который выделяется в процессе жизнедеятельности анаэробных бактерий пласта [1]. Среди множества бактерий, присутствующих в пласте, наибольшую коррозионную опасность представляют сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ). Их активность может привести к закислению продуктивного пласта, коррозии металлических поверхностей оборудования и труб, а также другим нежелательным последствиям. Для предотвращения роста и распространения данных микроорганизмов используют различные физико-химические методы: ингибирование, очистка закачиваемой воды различными реагентами, применение защитных покрытий, катодная защита, продувка закачиваемой воды кислородом, с целью подавления роста анаэробных микроор-

ганизмов и др. [2]. Полимерные нанокомпозиты на основе металлических наночастиц уже сегодня нашли широкое применение в различных отраслях нефтяной промышленности [3-6]. В последнее время проводятся работы по применению нанокомпозитов, разработанных на основе наночастиц меди, и используемых в качестве реагентов для подавления роста СВБ [7, 8].

Целью настоящей работы является изучение бактерицидных свойств композита, полученного на основе наночастиц меди размерностью 30-50 нм, биоцидного соединения - 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропана и раствора полиакриламида.

#### **Экспериментальная часть и результаты**

Для проведения экспериментов были использованы наночастицы меди, разработанные компанией ООО «Передовые порошковые технологии» (Россия), соответствующие ТУ 1791-003-36280340-2008 с размерами частиц от 30 до 50 нм.

СВБ были выделены из пластовых вод нефтяного месторождения «Биби-Эйбат» по известной методике [9]. Из пластовых вод и воды, закачиваемой в пласт, были выделены культивиру-

\*E-mail: Valeh.Shamilov@socar.az

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20190100379>

Таблица 1

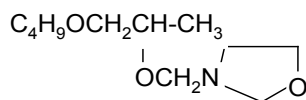
## Количественный учет микроорганизмов

№	Образцы	Количество микроорганизмов		
		Бактерии, (всего) кл/мл	Грибы, колонии	СВБ, кл/мл
1	Вода закачиваемая в пласт	33·10 <sup>6</sup>	3	14·10 <sup>4</sup>
2	Верхняя пластовая вода, VI горизонт, скважина № 3617	22·10 <sup>4</sup>	2	15·10 <sup>2</sup>
3	Нижняя пластовая вода, VII горизонт, скважина № 924	42·10 <sup>6</sup>	2	20·10 <sup>2</sup>
4	Биби-Эйбат, скважина № 924 (нефть)	4 колонии бактерии	—	5·10

ванные накопительные культуры СВБ бактерий (*Desulfofibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas*) на среде Постгейта. Выращивание проводили в термостате при температуре 30±2 °С. Уже на 4 день наблюдалось газообразование, а через 3 суток появился черный осадок, что указывает на присутствие СВБ (ГОСТ 9.082 -77).

Количество СВБ в пластовых водах определяли методом предельных разведений по таблице Мак-Креди, составленной на основании обработки многочисленных результатов методом вариационной статистики. В таблице 1 приведены количества микроорганизмов в исследуемых образцах.

1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропан был синтезирован нижеуказанным способом:



В трехгорловую колбу, снабженную механической мешалкой, насадкой типа Дина-Старка, обратным холодильником, термометром, капельной воронкой помещают 13.2 г (0.1 моль) бутилового эфира 1.2-пропандиола, 6 г (0.2 моль) параформа, 0.05 г КОН, 100 мл бензола. Реакционную смесь нагревают при перемешивании до 50 °С и затем добавляют по каплям 6.1 г (0.1 моля) моноэтаноламина. Реакцию проводят при 80-85 °С в течение 6-8 часов до полного отделения рассчитанного количества воды. После того, как завершается реакция, полученное вещество отфильтровывается, бензол выпаривается, а оставшаяся органическая часть перегоняется в вакууме.  $T_k$  98-100 °С / 1 мм.р.с.,  $n_D^{20}$  – 1.4618,  $d_4^{20}$  – 0.9834, выход 11.3 г (52%),  $MR_D$  (найд.) – 60.64,  $MR_D$  (теор.) – 60.19, Б.ф.  $C_{11}H_{23}ON$ , ИК – спектр( $\nu$  см<sup>-1</sup>) 1101

(С-О-С); 2931, 1374 (CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 1036 (CN).

С использованием синтезированного соединения составляли композицию, обладающую биоцидным эффектом, экономически выгодную, содержащую компоненты в соотношении (в масс.%):

Полиакриламид	0.05-0.5
Металлические наночастицы	0.005-0.015
1-бутокси-2-оксазолидинметокси пропан	0.25-1.5
Вода	остальное

Водный раствор предлагаемой композиции готовят в стандартном оборудовании при интенсивном смешивании без нагревания в пресной воде компонентов взятых в определенном соотношении.

Биоцидную композицию изготавливают в следующей последовательности:

В лабораторных условиях в 3-х горлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром помещают 100 мл воды, добавляют 0.1 г порошкообразного полиакриламидного полимера и перемешивают в течение 2 часов при нагревании до 40 °С. После образования однородной массы добавляют 0.01 г наночастиц Си и продолжают перемешивание еще 30 минут. Затем к смеси добавляют 0.5 мл синтезированного биоцида 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропан и держат в мешалке еще 15 минут. Полученную смесь - раствор разбавляют до 200 мл. Компонентные составы биоцидных композиций приведены в таблице 2.

## Методика проведения испытаний

Эффективность изготовленной смеси против биоразрушения изучалась в смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) Азерол-5. Антимикробную

Таблица 2

## Компонентные составы биоцидных композиций

Компонентный состав, масс. %	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5
Полиакриламид	0.05	0.1	0.5	0.07	0.2
Наночастицы меди	0.005	0.010	0.015	0.005	0.008
1-бутокси-2-оксазолидинметокси пропан	0.25	0.5	1.5	1.5	1.0
Вода	999.695	999.39	997.985	998.425	998.792

**Таблица 3**  
**Влияние количественного (% масс.) состава**  
**компонентов биоцидных композиции (1-5)**  
**на их эффективность**

Пробы	Конц., %	Диаметр зоны уничтожения микроорганизмов, см	
		Бактерии (МПА)	Грибы (СА)
Проба 1	0.5	1.6-1.8	+
Проба 2	0.5	3.0-3.0	1.0-1.0
Проба 3	0.5	2.5-2.5	++
Проба 4	0.5	3.5-3.5	1.2-1.2
Проба 5	0.5	1.0-1.2	++
Контроль, 5%-й раствор СОЖ		+	+
+ - сплошной рост микроорганизмов вокруг лунки			

эффективность исследуемого соединения наряду с другими компонентами изучали методом зональной диффузии с использованием суспензии чистых культур микроорганизмов по ГОСТ 9.062-88 и ГОСТ 9.085-78. Испытания проводились в концентрации 0.5-0.25% для подавления основных физиологических групп микроорганизмов (аэробных и анаэробных бактерий и грибов), поражающих нефтепродукты. Для определения зоны уничтожения на поверхности среды в МПА (мясопептонный агар) и плесневых грибов на среде СА (сусло-агар) стерильной стеклянной палочкой открывается лунка диаметром 10 мм и глубиной 4-5 мм. В качестве бактерий были взяты *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*; в качестве грибов - *Aspergillus Niger*, *Penisillium chryseogenum*, *Cladosporium resionale*, *Candida tropicalis*. Для заражения проб из индивидуальных бактерий смешиванием в равных объемах приготовили суспензии для посева. Посев микроорганизмов проводился на поверхности питательной среды. Далее работу продолжали в соответствии с ГОСТ 9.085-78 (для СОЖ).

Эффективность антимикробных свойств исследуемой композиции определяется по величине диаметра (в сантиметрах) зоны угнетения роста микроорганизмов вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие образца. Результаты изучения влияния композиций различных концентраций на жизнедеятельность микроорганизмов приведены в таблице 3

### Обсуждение

Как видно из таблицы 1, количество СВБ в закачиваемой в пласт воде превышает их количество в пластовых водах, отобранных из скважин. Данный факт можно объяснить тем, что в резервуаре более благоприятные условия для роста анаэробных СВБ: попадающие в резервуары СВБ прикрепляются к металлическим поверхностям, формируя при этом колонии, которые называют адгезированными формами СВБ. Адгезированные СВБ обладают большей скоростью роста, чем планктонные бактерии [10, 11].

Полученные данные свидетельствуют о том, что предложенные составы композиций эффективно подавляют рост микроорганизмов. Последний факт очень важен для нефтяной промышленности, так как они являются одним из основных источников биологической коррозии и ежегодно наносят колоссальный ущерб.

Синтезированный 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропан схож по химическому строению с известной биоцидной композицией, содержащей глютаральдегид и гетероциклическое биоцидное соединение против оксазолидинсодержащих микроорганизмов, в частности против СВБ [12]. В качестве оксазолидинового соединения описаны 4.4-диметилноксазолидин и 7-этилбициклооксазолидин. Недостаток состава заключается в том, что глютаровый альдегид нестабилен при повышенных температурах (выше 80 °С). Это также ограничивает использование альдегидов, обладающих антимикробными свойствами. В связи с этим, применение предложенной композиции, содержащей наночастицы меди и 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропан в качестве бактерицидов для нефтяной промышленности является целесообразным.

### Выводы

1. Разработана новая биоцидная композиция на основе наночастиц меди и 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропана.
2. Композиция легкодоступна, экономически выгодна и обладает высокой биоцидной активностью по отношению к микроорганизмам в составе СОЖ.
3. Исследованная композиция может быть использована в качестве биоцидной добавки к реагентам, повышающим коэффициент нефтеотдачи.

## Литература

1. Р.Ж.Ахияров, Ю.Г.Матвеев, А.Б.Лантев, Д.Е.Бугай. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи // Нефтегазовое дело. -2011. -№5. -С.232-242.
2. Д.Д.Андреева, Р.З.Фахрутдинов. Коррозионно-опасная микрофлора нефтяных месторождений // Вестник Казанского технологического университета. -2013. -№ 10. -С.237-242.
3. B.A.Suleimanov, F.S.Ismailov, E.F.Veliyev. Nanofluid for enhanced oil recovery //Journal of Petroleum Science and Engineering. -2011. -Vol.78. -Issue 2. -P.431-437.
4. Б.А.Сулейманов, Э.Ф. Велиев. О влиянии гранулометрического состава и наноразмерных добавок на качество изоляции затрубного пространства в процессе цементирования скважин //SOCAR Proceedings. -2016. -№ 4. -С.4-10.
5. Z.Wu, Z.Yang, L.Cao, G.Wang. Study on performance of surfactant-polymer system in deep reservoir //SOCAR Proceedings. -2016. -№1. -P.34-41.
6. Р.Н.Бахтизин, Р.М.Каримов, Б.Н.Мастобаев. Влияние высокомолекулярных компонентов на реологические свойства в зависимости от структурно-группового и фракционного состава нефти //SOCAR Proceedings. -2016. -№1. -С.42-50.
7. В.М.Шамилов, Э.Р.Бабаев, Н.Ф.Алиева, Ф.В.Шамилов. Наноструктурный биоцидный композит для нефтяной промышленности //Материалы научно-практической конференции «Хазарнефтегазятат -2016». Баку, 2016. - С.119-124.
8. А.А.Дмитриевская. Биоцидные свойства суспензий наночастиц металлов и их оксидов //Бюллетень медицинских интернет-конференций. -2017. -Т. 7. -№ 6. -С. 876-878.
9. ASTM D4412-15. Standard test methods for sulfate-reducing bacteria in water and water-formed deposits. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org.
10. Н.С.Гамидова, Н.А.Азимов, А.В.Ахмедова. Защита нефтепромыслового оборудования от микробиологической коррозии реагентами серии «Нефтегаз» // SOCAR Proceedings. -2013. -№ 2. -С.71-75.
11. Ю.В.Андреева, С.В.Улахович, А.Р.Пантелеева, С.Ю.Егоров. Влияние реагентов-биоцидов фирмы ОАО «Напор» на жизнедеятельность коррозионно-опасных сульфатвосстанавливающих бактерий //Ученые записки Казанского государственного университета. Серия «Естественные науки». -2007. -Т. 149. - Кн. 1. -С. 72-78.
12. И.Бей. Биоцидные композиции и способы их применения. Патент Российской Федерации № 2515679, 2014.

## References

1. R.Zh.Akhiyarov, Yu.G.Matveev, A.B.Laptev, D.E.Bugay. Saving technologies to prevent produced water infection by bacteria at oil enterprises //Oil and Gas Business. -2011. -No. 5. -P.232-242.
2. D.D.Andreeva, R.Z.Fahrutdinov. Korrozionno-opsasnâ mikroflora neftânyh mestoroždenij //Vestnik Kazanskogo Tehnologičeskogo Universiteta. -2013. -№10. -S.237-242.
3. B.A.Suleimanov, F.S.Ismailov, E.F.Veliyev. Nanofluid for enhanced oil recovery //Journal of Petroleum Science and Engineering. -2011. -Vol.78. -Issue 2. -P.431-437.
4. B.A.Suleimanov, E.F.Veliyev. The effect of particle size distribution and the nano-sized additives on the quality of annulus isolation in well cementing //SOCAR Proceedings. - 2016. - № 4. - C.4-10.
5. Z.Wu, Z.Yang, L.Cao, G.Wang. Study on performance of surfactant-polymer system in deep reservoir //SOCAR Proceedings. -2016. -№1. -P.34-41.
6. R.N.Bahtizin, R.M.Karimov, B.N.Mastobaev. The effect of high-molecular components on flow properties, depending on the structural-group and fractional oil content //SOCAR Proceedings. -2016. -No. 1. -P.42-50.
7. V.M.Shamilov, E.R.Babayev, N.F.Alieva, F.V.Shamilov. Nanostructured biocidal composite for oil industry // Proceedings of the «Khazarneftgazyatag - 2016» scientific-practical conference. Baku, 2016. -P.119-124.
8. A.A.Dmitrievskaya. Biocidal properties of metal nanoparticle suspensions and their oxides //Bulletin of Medical Internet Conferences. -2017. -Vol. 7. -No. 6. -P. 876-878.
9. ASTM D4412-15. Standard test methods for sulfate-reducing bacteria in water and water-formed deposits. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org
10. N.S.Hamidova, N.A.Azimov, A.V.Ahmedova. Corrosion protection of oil field system by «Oilgas» series' reagents of complex action under conditions of watering and contamination by microorganisms //SOCAR Proceedings. - 2013. - No. 2. - P.71-75.
11. Y.V.Andreeva, C.V.Ulahovich, A.R.Panteleeva, S.Yu.Egorov. The JSC «NAPOR» biocides influence on the sulphate reducing bacteria viability //Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series. -2007. -Vol. 149. -Issue 1. -P. 72-78.
12. I.Bej. Biocidal compositions and methods of their application. RU Patent № 2515679, 2014.

## **Биоцидная композиция на основе наночастиц меди для нефтяной промышленности**

*В.М.Шамилов, Э.Р.Бабаев*

Департамент нанотехнологий, SOCAR, Баку, Азербайджан

### **Реферат**

В статье приведены результаты тестирования новой композиции, содержащей в своем составе наночастицы меди размерностью 30-50 нанометров и биоцидное оксазиноное соединение - 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропан и изучена возможность её применения в нефтяной промышленности. Сульфатвосстанавливающие бактерии для испытаний были выделены из пластовых вод нефтяного месторождения «Биби-Эйбат» Апшеронского полуострова Азербайджана. Эффективность изготовленного раствора против биоразрушения изучалась в смазочно-охлаждающей жидкости. Противомикробная эффективность исследуемого соединения наряду с другими компонентами изучалась способом зональной диффузии. Полученные данные свидетельствуют о том, что предложенный состав биоцидов эффективно подавляет рост микроорганизмов. Последний факт очень важен для нефтяной промышленности, так как именно сульфатвосстанавливающие бактерии являются одним из основных источников биологической коррозии и ежегодно наносят значительный ущерб.

**Ключевые слова:** биоциды; наночастицы меди; 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропан; сульфатвосстанавливающие бактерии

## **Neft sənayesi üçün mis nanohissəciklər əsasında biosid kompozisiyası**

*V.M.Şamilov, E.R.Babayev*

Nanotexnologiyalar Departamenti, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

### **Xülasə**

Məqalədə tərkibində 30-50 nm ölçülü mis nanohissəcikləri və biosid xassəli oksazolidin birləşməsi -1-butoksi-2-oksazolidinmetoksipropan olan yeni kompozisiyanın sınaq nəticələri verilmiş və neft sənayesində tətbiqi imkanları tədqiq edilmişdir. Sınaq üçün sulfatreduksiyaedici bakteriyalar Abşeron yarımadasının «Bibi-Heybət» neft yatağının su laylarından götürülmüşdür. Bioloji parçalanmaya qarşı hazırlanmış məhlulun effektivliyi yağlayıcı-soyuducu mayədə tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan birləşmənin antimikrob effektivliyi digər komponentlərlə bərabər zonal diffuziya üsulu ilə öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr təklif olunan biosid tərkibinin mikroorqanizm artımının qarşısını effektiv şəkildə aldığını sübut edir. Sonuncu fakt neft sənayesi üçün çox vacibdir, belə ki məhz sulfatreduksiyaedici bakteriyalar bioloji korroziyanın əsas mənbələrindən biri olaraq hər il ətraf mühitə böyük ziyan vurur.

**Açar sözlər:** biosidlər; mis nanohissəcikləri; 1-butoxy-2-oxazolidinemethoxy propan; sulfatreduksiyaedici bakteriyalar