

УДК 620.197.3+620.193.8

**В.М. Шамилов<sup>1</sup>; Э.Р. Бабаев<sup>2</sup>, e-mail: Elbey.Babayev@socar.az; Ф.В. Шамилов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Государственная нефтяная компания Азербайджанской Республики (SOCAR) (Баку, Азербайджанская Республика).

<sup>2</sup> Институт химии присадок им. академика А.М. Кулиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджанская Республика).

<sup>3</sup> Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджанская Республика).

## Исследование возможности применения многофункциональной композиции на основе наночастиц алюминия в качестве средства борьбы с бактериальной коррозией

В статье представлены результаты исследования возможностей применения нанокompозита на основе частиц алюминия размерностью 40–60 нм, 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропана и раствора сульфанола для борьбы с коррозией, вызываемой сульфатвосстанавливающими бактериями. Бицидные свойства разработанного нанокompозита были исследованы на образцах, полученных из закачиваемой, верхней и нижней пластовых вод и сырой нефти месторождения Биби-Эйбат Апшеронского полуострова (Азербайджанская Республика). По результатам тестов отмечена высокая эффективность и быстрота действия разработанного нанокompозита на микроорганизмы. Кроме того, в экспериментах выявлен синергетический эффект взаимодействия наночастиц алюминия и 1-бутокси-2-оксазолидинметоксипропана в качестве биоцида.

Дополнительно в ходе исследования была изучена эффективность растворов композиций в отношении бактерий *Desulfobacterium*, *Desulfonema*, *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa* и грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium chryseogenum*, *Cladosporium resinae* и *Candida tropicalis* на образцах смазочного масла М-8 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости. Уровень противомикробной активности определялся по величине диаметра зоны угнетения микроорганизмов, составившей 3,0 см для бактерий и 1,0 см – для плесневых грибов.

Сделан вывод об эффективности нанокompозита в качестве биоцида и о целесообразности его использования в качестве добавки к реагентам, повышающим коэффициент извлечения нефти.

**Ключевые слова:** нанотехнология, нефтедобыча, поверхностно-активные вещества, бактериальная коррозия, биоцид, нанометалл.

.....

**V.M. Shamilov<sup>1</sup>; E.R. Babayev<sup>2</sup>, e-mail: Elbey.Babayev@socar.az; F.V. Shamilov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> State Oil Company of Azerbaijan Republic (SOCAR) (Baku, Azerbaijan Republic).

<sup>2</sup> Institute of Chemistry of Additives after Academician A.M. Guliyev, Azerbaijan National Academy of Sciences (Baku, Azerbaijan Republic).

<sup>3</sup> Azerbaijan State Oil and Industry University (ASOIU) (Baku, Azerbaijan Republic).

## Analysis of Potentials for Application of Multi-Functional Aluminum Nanoparticle-Based Composition as a Bacterial Corrosion Control Method

The article presents the analysis data of potentials for nanocomposite application on the basis of aluminum particles of 40–60 nm in dimensions, 1-butoxy-2-oxazolidinmethoxypropane and sulphanol solution to control corrosion caused by sulphate-reducing bacteria. Biocide properties of the nanocomposite developed were studied on samples obtained from injected, upper, and lower deposit waters, as well as crude oil from the Bibi-Haybat field located on the Apsheron Peninsula (Azerbaijan Republic). The test results showed high efficiency and quick action of the nanocomposite developed on microorganisms. Besides the experiments identified synergism of nanoparticles A1 – 1-butoxy-2-oxazolidinmethoxypropane interaction as a biocide.

In addition, studies were also carried out on the effectiveness of composite solutions in respect of such bacteria as *Desulfobacterium*, *Desulfonema*, *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*, and fungi – *Aspergillus niger*, *Penicillium chryseogenum*, *Cladosporium resinae* and *Candida tropicalis* on samples of lube oil M-8 and emulsive lubricoolant. The diameter of microorganism oppression zone equaled 3.0 cm for bacteria and 1.0 cm – for mold fungi has determined the level of antimicrobial activity. The conclusion has been made on nanocomposite efficiency as a biocide and on expediency of its application as an additive to reagents increasing oil recovery ratio.

**Keywords:** nanotechnology, oil recovery, surfactants, bacterial corrosion, biocide, nanometal.

Нанокompозиты на основе металлических наночастиц, обладающие биоцидными свойствами, находят все более широкое применение в разных отраслях промышленности [1–6]. Одной из наиболее перспективных областей применения нанокompозитов в качестве биоцидов является нефтегазовый комплекс, что обусловлено необходимостью борьбы с бактериальной коррозией нефтепромыслового оборудования, интенсивно протекающей в условиях заводнения нефтяных пластов поверхностными водами и при микробиологической зараженности промысловых вод. Из числа микроорганизмов, обитающих в пластовых водах, наибольшую коррозионную опасность представляют сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) [7]. В последнее время проводятся исследования, направленные на изучение возможности применения нанокompозитов для подавления роста СВБ [8].

Целью работы, результаты которой представлены в данной статье, являлось изучение бактерицидных свойств композита, разработанного на основе наночастиц алюминия размерностью 40–60 нм, 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропана и раствора сульфанола.

### СИНТЕЗ ИССЛЕДУЕМОЙ КОМПОЗИЦИИ

Для проведения экспериментов были использованы наночастицы алюминия размерностью 40–60 нм, произведенные на установке по получению нанопорошков металлов в соответствии с ТУ 1791-003-36280340-2008.

В начале эксперимента был осуществлен синтез 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропана (рис. 1). Для этого в трехгорловую колбу, оснащенную мешалкой, водоотделителем (насадкой Дина – Старка), обратным холодильником, термометром, капельной воронкой, поместили 13,2 г (0,1 моль) бутилового эфира 1,2-пропандиола, 6 г (0,2 моль) параформальдегида, 0,05 г гидроксида калия, 100 мл бензола, нагрели при

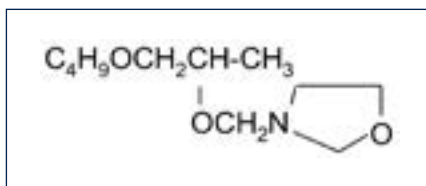


Рис. 1. Структура молекулы 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропана

Fig. 1. The structure of the molecule 1-butoxy-2-oxazolidinmethoxypropane

перемешивании до 50 °С и затем по каплям добавили 6,1 г (0,1 моля) моноэтаноламина. Реакцию проводили при температуре 80–85 °С в течение 6–8 ч до полного отделения рассчитанного количества воды. По завершении реакции реакцию массу отфильтровали, выпарили бензол и осуществили перегонку оставшейся органической части в вакууме. Свойства полученного вещества:

- температура кипения  $T_{\text{кип}}$  – 98–100 °С/1 мм. рт. ст.;
- коэффициент преломления  $n_D^{20}$  – 1,4618;
- относительная плотность  $d_4^{20}$  – 0,9834;
- выход – 11,3 г (52 %);
- $C_{11}H_{23}ON$   $MR_D$  (теор.) – 60,19;
- $C_{11}H_{23}ON$   $MR_D$  (найд.) – 60,64;
- инфракрасный спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1101 (C–O–C), 2931, 1374 ( $CH_3CH_2$ ), 1036 (CN). Далее для изготовления биоцидной композиции в лабораторных условиях в двухгорловую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, по-

местили 100 мл воды, добавили 0,1 г порошкообразного полиакриламидного полимера и смешали в мешалке в течение 2 ч при нагревании до 40 °С. После образования однородной среды добавили 0,01 г наночастиц Al и продолжили перемешивание в течение 30 мин. Затем к смеси добавили 0,5 мл 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропана и оставили в мешалке еще на 15 мин. Полученный раствор разбавили пресной водой до 200 мл.

Для определения оптимального соотношения компонентов биоцидной композиции были проведены многочисленные опыты, по результатам которых был предложен следующий состав, % масс.:

- сульфанола – 0,05;
- наночастицы Al размерностью 40–60 нм – 0,01;
- 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропан – 0,25–1,50;
- остальное – вода.

В ходе дальнейших исследований водный раствор композиции в нужной концентрации готовили на стандартном оборудовании с использованием пресной воды при интенсивном перемешивании без нагревания компонентов.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОЦИДА

В целях изучения биоцидных свойств полученной композиции из пластовых вод (закачиваемой, верхней и нижней) и сырой нефти месторождения Биби-Эйбат Апшеронского полуострова (Азербайджанская Республика) по



а) а)

б) б)

Рис. 2. Колонии микроорганизмов, выделенных из: а) нефти; б) пластовой воды  
Fig. 2. Colonies of microorganisms, separated from: a) oil; b) deposit water

Ссылка для цитирования (for citation):

Шамилов В.М., Бабаев Э.Р., Шамилов Ф.В. Исследование возможности применения многофункциональной композиции на основе наночастиц алюминия в качестве средства борьбы с бактериальной коррозией // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2019. № 3. С. 26–29.

Shamilov V.M., Babayev E.R., Shamilov F.V. Analysis of Potentials for Application of Multi-Functional Aluminum Nanoparticle-Based Composition as a Bacterial Corrosion Control Method. Territorija "NEFTEGAS" = Oil and Gas Territory, 2019, No. 3, P. 26–29. (In Russian)

Количество микроорганизмов в пробах пластовых вод и сырой нефти до и после применения биоцида

Colony count in deposit water and crude oil samples before and after biocide application

Образцы Samples	Количество бактерий Bacterial count		Количество грибов Number of fungi		Количество сульфатвосстанавливающих бактерий Sulphate-reducing bacterial count	
	До воздействия биоцида Before the biocide effect	После воздействия биоцида After the biocide effect	До воздействия биоцида Before the biocide effect	После воздействия биоцида After the biocide effect	До воздействия биоцида Before the biocide effect	После воздействия биоцида After the biocide effect
Вода, закачиваемая в пласт Water pumped into the formation	31·10 <sup>2</sup>	16·10 <sup>1</sup>	3 колонии 3 colonies	–	15·10 <sup>4</sup>	5·10 <sup>2</sup>
Верхняя пластовая вода (6-й горизонт N 3617) Upper deposit water (6th horizon N 3617)	23·10 <sup>4</sup>	23·10 <sup>2</sup>	2 колонии 2 colonies	–	14·10 <sup>2</sup>	154
Нижняя пластовая вода (7-й горизонт N 924) Lower deposit water (7th horizon N 924)	44·10 <sup>6</sup>	30·10 <sup>3</sup>	2 колонии 2 colonies	–	21·10 <sup>2</sup>	24·10 <sup>1</sup>
Нефть месторождения Биби-Эйбат (N 924) Oil from the Bibi-Heybat field (N 924)	5 колоний 5 colonies	–	–	–	6·10 <sup>1</sup>	44

методике [9] были выделены СВБ. Учет количества микроорганизмов в образцах производился путем подсчета количества колоний, вырастающих на питательной среде после ее засева (рис. 2). Результаты микробиологических исследований, проведенных сразу после отбора образцов, а также данные исследования эффективности биоцидной композиции сведены в таблицу. Стоит отметить, что, согласно представленным данным, количество СВБ в закачиваемой в пласт воде превышает их количество в пластовых водах, отобранных из скважин. Этот факт можно объяснить тем, что в резервуаре более благоприятные условия для роста анаэробных СВБ: попадающие в резервуар бактерии прикрепляются к металлическим поверхностям, формируя колонии, или так называемые адгезированные формы СВБ, обладающие большей скоростью роста, чем планктонные бактерии [10, 11].

Выращивание накопительных культур, полученных из пластовых вод 7-го горизонта и воды, закачиваемой в пласт, проводилось с использованием среды Постгейта в термостате при температуре 30±2 °С. Уже на 4-й день наблюдалось газообразование, а через 3 сут появился черный осадок, указывающий на присутствие в посевах СВБ. Количество СВБ в пластовых водах определяли методом предельных разведений по таблице Мак-Креди, составленной на основании обработки многочисленных результатов методом вариационной статистики.

Эффективность растворов композиций против биодеградации изучалась на смазочном масле М-8 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). В ходе исследования концентрация биоцидной композиции составляла: для масла М-8 – 0,25–1,5 %, для СОЖ – 0,25–0,5 %. Противомикробная эффективность исследуемого соединения в сочетании с другими компонентами изучалась методом зональной диффузии по [12–13]. В качестве испытательной среды применялся мясопептонный агар (МПА), воздействие оказывалось на чистые культуры широко распространенных микроорганизмов, в числе которых:

- грамотрицательные мезофильные сульфатредуцирующие бактерии *Desulfobacterium* и *Desulfonema*, грамположительные аэробные палочковидные актиномицеты *Mycobacterium lacticolum* и грамотрицательные аэробные палочковидные бактерии *Pseudomonas aeruginosa*;
- высшие плесневые аэробные грибы *Aspergillus niger*, несовершенные

грибы (дейтеромицеты) *Penicillium chryseogenum*, так называемый керосиновый гриб *Cladosporium resiniae* и дрожжевые грибы *Candida tropicalis*. Для определения зоны биоцидной активности на поверхности МПА стерильным шпателем были сделаны лунки диаметром 10 мм и глубиной 4–5 мм, в которые в качестве среды помещен сусло-агар (СА). При приготовлении суспензии для посева микроорганизмов культуры бактерий смешивались в равных соотношениях. После добавления биоцидной композиции к пробам масла и СОЖ их держали во влажной среде при температуре 28±2 °С. Для бактерий время выдержки составляло 2–3 сут, для грибов – 5–7 сут. Уровень противомикробной активности исследуемой композиции определялся по величине диаметра в сантиметрах зоны угнетения микроорганизмов. Результаты исследования показали, что на фоне применения композиции диаметр зоны уничтожения микроорганизмов для бактерий (МПА) составил 3,0 см, для плесневых грибов (СА) – 1,0 см.

Выводы

Доказана высокая биоцидная активность разработанного наноконпозиата в отношении СВБ, причем отмечено

## ВЫВОДЫ

Доказана высокая биоцидная активность разработанного наноконпозиата в отношении СВБ, причем отмечено

но, что композиция подавляла рост микроорганизмов быстро и эффективно.

Результаты экспериментов продемонстрировали синергетический эффект

взаимодействия наночастиц Al и 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропана в качестве биоцида.

Разработанная композиция может быть использована в качестве биоцидной

добавки к реагентам, повышающим коэффициент извлечения нефти.

Немаловажным преимуществом является низкая себестоимость разработанного нанокompозита.

#### Литература:

- Palza H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles // International Journal of Molecular Sciences. 2015. No. 16. P. 2099–2116.
- Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 332–338.
- Bagchi B., Kar S., Dey S.K., et al. In Situ Synthesis and Antibacterial Activity of Copper Nanoparticle loaded Natural Montmorillonite Clay based on Contact Inhibition and Ion Release // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013. Vol. 108. P. 358–365.
- Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К. и др. Получение медьсодержащих биоцидных нетканых материалов на основе поливинилового спирта // Химия биологически активных веществ: Межвуз. сборник научных трудов Всерос. школы-конференции мол. ученых, асп. и студ. с международ. участием. Саратов: Изд-во «КУБиК», 2012. С. 365–366.
- Гарасько Е.В., Шияев Р.Р., Алексеева О.В. и др. Антибактериальные свойства полимерных композитов с наноразмерными частицами меди // Вестник Ивановской медицинской академии. 2009. Т. 14. № 2. С. 21–25.
- Шамилов В.М., Бабаев Э.Р., Алиева Н.Ф., Шамилов Ф.В. Наноструктурный биоцидный композит для нефтяной промышленности // Хазарнефтгазятга: сб. трудов научно-практической конференции. 2016. С. 119–124.
- Андреева Д.Д., Фахрутдинов Р.З. Коррозионно-опасная микрофлора нефтяных месторождений // Вестник технологического университета. 2013. Т. 16. № 10. С. 237–242.
- Дмитриевская А.А. Биоцидные свойства суспензий наночастиц металлов и их оксидов // Bulletin of Medical Internet Conferences. 2017. Т. 7. № 6. С. 876–878.
- ASTM D4412-15. Standard Test Methods for Sulfate-Reducing Bacteria in Water and Water-Formed Deposits. West Conshohocken, ASTM International, 2015.
- Гамидова Н.С., Азимов Н.А., Ахмедова А.В. Защита нефтепромыслового оборудования от микробиологической коррозии реагентами серии «Нефтегаз» // Научные труды SOCAR. 2013. № 2. С. 71–75.
- Андреева Ю.В., Улахович С.В., Пантелеева А.Р., Егоров С.Ю. Влияние реагентов-биоцидов фирмы ОАО «Напор» на жизнедеятельность коррозионно-опасных сульфатвосстанавливающих бактерий // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2007. Т. 149. № 1. С. 72–78.
- ГОСТ 9.082-77. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий (с Изменением 1) [Электронный источник]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200015038> (дата обращения: 18.03.2019).
- ГОСТ 9.023-74. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Топлива нефтяные. Метод лабораторных испытаний биостойкости топлив, защищенных противомикробными присадками. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200015021> (дата обращения: 18.03.2019).

#### References:

- Palza H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles // International Journal of Molecular Sciences. 2015. No. 16. P. 2099–2116.
- Yegorova Ye.M., Revina A.A., Rostovshchikova T.N., Kiseleva O.I. Bactericidal and Catalytic Properties of Stable Metallic Nanoparticles in Reverse Micellae. Vestnik Moskovskogo universiteta = MSU Vestnik [Herald of the Moscow University]. Series 2: Chemistry, 2001, Vol. 42, No. 5, P. 332–338. (In Russian)
- Bagchi B., Kar S., Dey S.K., et al. In Situ Synthesis and Antibacterial Activity of Copper Nanoparticle loaded Natural Montmorillonite Clay based on Contact Inhibition and Ion Release // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013. Vol. 108. P. 358–365.
- Soldatenko Ye.M., Doronin S.Yu., Chernova R.K., et al. Production of Copper-Containing Biocide Non-Woven Fabrics on the Basis of Polyvinyl Alcohol. In: Chemistry of Bioactive Substances – Intra-universities scientific collected papers of all-Union School-Conference of young teachers, postgraduates and students involving foreign participants. Saratov, Publishing House “KUBIK”, 2012, P. 365–366. (In Russian)
- Garasko Ye.V., Shilyaev R.R., Alekseyeva O.V., et al. Anti-Bacterial Properties of Polymer Composites with Nanodimensional Copper Particles. Vestnik Ivanovskoi meditsinskoi akademii = Bulletin of the Ivanovo Medical Academy, 2009, Vol. 14, No. 2, P. 21–25. (In Russian)
- Shamilov V.M., Babayev E.R., Aliyeva N.F., Shamilov F.V. Nanostructural Biocide Composite for Oil Industry. In: Khazarnetf gazyatag: Collected articles of Scientific and Practical Conference, 2016, P. 119–124. (In Russian)
- Andreyeva D.D., Fakhrutdinov R.Z. Corrosive-Hazardous Microbial Population of Oil Fields. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University, 2013, Vol. 16, No. 10, P. 237–242. (In Russian)
- Dmitriyevskaya A.A. Biocide Properties of Suspensions of Metals and Their Oxides Nanoparticles. Bulletin of Medical Internet Conferences, 2017, Vol. 7, No. 6, P. 876–878. (In Russian)
- ASTM D4412-15. Standard Test Methods for Sulfate-Reducing Bacteria in Water and Water-Formed Deposits. West Conshohocken, ASTM International, 2015.
- Hamidova N.S., Azimov N.A., Ahmedova A.V. Corrosion protection of oil field system by "Oilgas" series' reagents of complex action under conditions of watering and contamination by microorganisms. Nauchnye Trudy SOCAR = SOCAR Proceedings, 2013, No. 2, P. 71–75. (In Russian)
- Andreyeva Yu.V., Ulakhovich S.V., Panteleyeva A.R., Yegorov S.Yu. The effect of Napor OJSC Reagents-Biocides on Life Activity of Corrosive Hazardous Sulphate-Reducing Bacteria. Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki = Proceeding of Kazan State University. Series: Natural Sciences, 2007, Vol. 149, No. 1, P. 72–78. (In Russian)
- Interstate Standard (GOST) 9.082-77. Unified Protection Corrosion and Ageing System. Oils and Lubricants. Methods of Laboratory Tests for Resistance to Bacteria Action [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200015038> (access date – March 18, 2019). (In Russian)
- State Standard of the USSR (GOST) 9.023-74. Unified System of Corrosion and Ageing Protection. Oil Fuels. Method of Laboratory Testing Biostability of Fuels protected by Antimicrobe Additives [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200015021> (access date – March 18, 2019). (In Russian)