

П. Ш. Мамедова (д.х.н., проф., зав.лаб.) ^{1а}, В. М. Шамилов (зам.нач.) ²,
Э. Р. Бабаев ^{1б} (д.ф.х., доц., в.н.с.), Х. И. Новрузова (с.н.с.) ³,
И. М. Эйвазова (д.ф.х., зав.лаб.) ^{1в}, С. С. Джафаров (м.н.с.) ^{1а}

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕДОБЫЧИ

¹ Институт химии присадок Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
^а лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции»,

^б лаборатория «Защитные органические соединения», ^в лаборатория «Топливные композиции»
AZ 1029, г. Баку, Бейушорское шоссе, квартал 2062; e-mail: pervin_mammadova@mail.ru

² Государственная Нефтяная Компания Азербайджанской Республики,
Департамент Науки, техники и нанотехнологий

AZ1012, г. Баку, Проспект Зардаби, 88А; e-mail: Valeh.Shamilov@socar.az

³ Институт Физики Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики,
лаборатория 1.7 «Источники космических лучей»
AZ1143, г. Баку, пр. Г. Джавид 31; e-mail: h.novruzova@gmail.com

P. Sh. Mammadova ¹, V. M. Shamilov ², E. R. Babayev ¹,
H. I. Novruzova ³, I. M. Eyvazova ¹, S. S. Jafarov ¹

STUDYING THE INTERACTION OF CARBON NANOMATERIALS AND MICROBIAL COMMUNITIES IN OIL PRODUCTION

¹ Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Block 2062, Boyukshor Highway, AZ 1029, Baku city, Azerbaijan Republic; e-mail: pervin_mammadova@mail.ru

² State Oil Company of Azerbaijan Republic

88A, Zardabi Avenue, AZ1012, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: Valeh.Shamilov@socar.az

³ Institute of Physics of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
31 G. Javid Ave., AZ1143, Baku city, Azerbaijan Republic; e-mail: h.novruzova@gmail.com

В настоящее время на нефтяных месторождениях многих стран, а также Апшеронского полуострова имеется большое количество скважин с тяжелыми и трудноизвлекаемыми нефтями, для извлечения которых все еще пользуются традиционным методом заводнения. Однако применение данного метода не обеспечивает максимальное извлечение этих нефтей. Для решения данной проблемы сегодня широко применяются современные методы, в том числе нанотехнологии. В данной работе проанализированы результаты совместного взаимодействия углеродных нанотрубок и некоторых почвенных микроорганизмов в составе нефтewытесняющего агента.

Ключевые слова: коэффициент извлечения нефти; микроорганизмы; многостенная углеродная нанотрубка; наноматериал; нанотехнология; нефтewытесняющие композиции; нефтедобыча; одностенная углеродная нанотрубка; поверхностно-активное вещество; полиакриламид.

At present, in the oil fields of many countries, as well as the Absheron Peninsula (Azerbaijan), there are a large number of wells with heavy and hard-to-recover oils, for the extraction of which the traditional method of waterflooding is still used. However, the application of this method does not ensure the maximum recovery of these oils. Today, modern methods, including nanotechnology, are widely used to solve this problem. In the study there are analyzed the results of the joint interaction of carbon nanotubes and some soil microorganisms in the composition of an oil-displacing agent.

Key words: microorganisms; multi-walled carbon nanotube; nanomaterial; nanotechnology; oil production; oil recovery factor; oil-displacing compositions; polyacrylamide; single-walled carbon nanotube; surface-active substance.

Дата поступления 27.08.23

В топливно-энергетическом балансе всех промышленно развитых стран, в том числе и Азербайджана, основное место занимает нефть, хотя имеет место большой интерес к альтернативным источникам энергии. Современный этап развития нефтяной отрасли характеризуется увеличением доли трудноизвлекаемых и тяжелых нефтей. Согласно мнениям экспертов, рост добычи нефти в будущем будет связан не только с освоением новых месторождений, но и с увеличением добычи нефти на старых месторождениях с трудноизвлекаемыми запасами. В настоящее время для извлечения труднодобываемых нефтей пользуются традиционным методом заводнения, который не лишен некоторых недостатков.

Анализ процесса нефтедобычи последних лет указал на необходимость использования новых эффективных и современных методов с применением нефтевытесняющих реагентов. Однако использование реагентов индивидуального действия не всегда оказывается эффективным, т.к. они могут быть несовместимы в одном технологическом процессе с другими. Развитие физико-химических методов с применением многофункциональных композиций, в частности, на основе водорастворимых полимеров, полимерных наноконпозитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) ¹⁻⁴ позволяет расширить область их использования.

В настоящее время широко применяются методы нанотехнологии в бурении, добыче, транспортировке и переработке нефти ⁵. Использование этих методов способствует снижению обводненности добываемой нефти, дополнительной добыче и сокращению удельных энергозатрат.

Имеется ряд работ, в которых описаны положительные результаты применения нанотехнологий, в частности, наночастиц алюминия и меди в процессе повышения нефтеизвлечения ⁶. Исходя из вышеизложенного, было интересно изучить влияние углеродных нанотрубок на процесс нефтеотдачи.

Основной задачей при применении нанотехнологий является выявление степени риска распространения наноразмерных материалов и их влияния на здоровье человека. Учитывая, что влияние нанобъектов на организм начинается на клеточном уровне, в частности, при взаимодействии с бактериями, которые по размерам близки к наноматериалам, то последнее обуславливает возможность их непосредственного контакта.

Из литературных источников следует отметить, что углеродные наноматериалы (УНМ) определенным образом влияют на окружающую среду. Также известно, что при переходе к наноразмерному диапазону (1–100 нм) меняются свой-

ства веществ, что придает наноматериалам новые функции. В этом аспекте интересными и важными представляются исследования, проведенные по изучению воздействия некоторых углеродных наноматериалов: одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) ⁷, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) ^{8, 9}, модифицированных углеродных нанотрубок ^{10, 11} на микроорганизмы, изучение механизма их действия и токсичности.

Согласно литературным данным, воздействие МУНТ на микробные сообщества, в основном, зависит от структуры сообщества, биомассы и численности микроорганизмов. При этом степень воздействия зависит от вида микроорганизма, концентрации МУНТ и внешней среды.

Механизмы токсичности МУНТ относительно микробов, в основном, связаны с прямым разрушением их клеточных мембран и органелл микробных клеток, а также с общим метаболизмом микроорганизмов. Изучение влияния МУНТ на микроорганизмы выявляет экономические и экологические преимущества МУНТ на практике. В соответствии с различием токсичного действия МУНТ на разные микроорганизмы, его можно использовать в разных направлениях.

В научной литературе отмечается, что добыча нефти связана с такими сопутствующими осложнениями, как развитие в пласте анаэробных бактерий, вызывающих выделение сероводорода, что снижает pH технологических жидкостей. Находящиеся в пласте и сцепленные с оборудованием адгезионные формы бактерий приводят к усилению локальных коррозионных процессов, наводораживанию и охрупчиванию стали. Дрейфующие с потоками технологических жидкостей планктонные формы бактерий приводят к заражению всей системы нефтедобычи.

Биозаражение нефтяных промыслов является наиболее актуальной проблемой, для решения которой необходимо подавить жизнедеятельность не только адгезионных, но и планктонных форм сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ).

Целью данной работы является разработка эффективного метода повышения нефтеотдачи с применением углеродных нанотрубок.

Материалы и методы

В соответствии с планом работ производился тщательный отбор и анализ почв и грунтовых вод из территорий, находящихся в непосредственной близости от скважины месторождения Балаханы. Образцы отбирались так, чтобы они могли отразить средние естественные закономерности.

Из пластовых вод скважин и вод, закачиваемых в пласт, были выделены и культивированы накопительные культуры *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* на среде Постгейта. Выращивание проводили в термостате при температуре 30 ± 2 °С. Через 3 сут 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 (табл. 1).

Для продления срока службы буровых растворов, в том числе нефтевытесняющих реагентов и для борьбы с СВБ широко применяются реагенты, обладающие биоцидными свойствами¹². В качестве биоцидного компонента в эксперименте был использован синтезированный нами¹³ 1-бутоксиг-3-метоксиоксалидинбутан (биоцид В), обладающий эффективными антимикробными свойствами, а также продолжительностью более (3 месяцев) функционального действия.

Предполагалось применение данного биоцида в качестве реагента комплексного действия, обеспечивающего в нефтедобыче эффективную защиту от биокоррозии (подавление жизнедеятельности микроорганизмов в условиях нефтедобычи), а также усиливающего его действие благодаря очищению поверхности от колоний микроорганизмов.

Результаты и обсуждение

При разработке составов для эффективного извлечения остаточных запасов нефти используются недорогие реагенты, а при обезвреживании керосинового топлива – керосино-щелочные отходы (КЩО), полученные в процессе очистки керосина. Основными причинами низкой добычи нефти при откачке воды из пластов являются высокая вязкость (плохая подвижность) нефти и неоднородность коллектора.

В целях защиты оборудования, используемого в процессе нефтедобычи, создание биоцидных ингибиторов и нефтевытесняющих композиций для вытеснения трудноизвлекаемых нефтей является актуальной задачей. Одним из важных фак-

торов увеличения добычи и транспортировки тяжелых нефтей является уменьшение их вязкости. В то же время для увеличения коэффициента извлечения нефти (КИН) необходимо использование ПАВ, что позволяет увеличить подвижность нефти с момента начала стадии добычи с применением метода закачки воды.

Основным фактором, осложняющим добычу нефти методом заводнения на многих месторождениях, является высокая минерализация пластовых вод. Поэтому одной из главных задач, решаемых при определении наиболее эффективного агента вытеснения является исследование его совместимости с пластовой водой. Качественный анализ проб пластовой воды показал что, в ней содержатся катионы Ca, Mg, Na, хлориды и другие анионы.

При исследовании совместимости растворов керосино-щелочных отходов (КЩО) с пластовой водой установлено, что для растворов натриевой соли нафтенных кислот имеет место повышение вязкости при смешении с пластовой водой. Взаимодействие водных растворов КЩО с растворами солей Ca, Mg, а также карбоксилатными анионами, содержащимися в пластовой воде, ведет к усложнению процесса нефтевытеснения.

Из проведенных исследований следует, что для увеличения нефтевытеснения большое внимание следует обратить на комбинированные методы увеличения нефтеотдачи с использованием ПАВ. Существует множество работ, в которых описаны положительные и отрицательные качества ПАВ, возможности их применения и внедрения в технологию повышения нефтеотдачи пласта.

Как указывалось выше, согласно цели работы, различные нефтевытесняющие композиции на основе водорастворимого полимера – полиакриламида (ПАА) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), ПАВ (Аз-5, сульфонол, КЩО) и МУНТ в качестве нефтевытесняющего реагента были приготовлены, и их нефтевытесняющая способность была определена лабораторным методом в созданной в условиях модели пласта. Была проведена серия экспериментов с использованием стеклянных трубок, имитирующих вышеописанную скважину, с целью обнаружения компонентов, способных эффективно вытеснять нефть. Для этого трубку заполняли грунтом, заг-

Таблица 1

Количественный учет микроорганизмов

№	Образцы	Количество бактерий, колоний/мл	Количество грибов, колоний/мл	Количество СВБ, кл/мл
1	Вода, закачиваемая в пласт	$33 \cdot 10^2$	3	$14 \cdot 10^4$
2	Верхняя пластовая вода, 6 горизонт	$22 \cdot 10^4$	2	$15 \cdot 10^2$
3	Нижняя пластовая вода, 7 горизонт	$42 \cdot 10^6$	2	$20 \cdot 10^2$
4	Балаханская нефть	4	-	$5 \cdot 10^1$

Коэффициенты извлечения нефти разработанных композиций

№ п.п.	Композиции	КИН, %
1	Нефть (10 мл) + H ₂ O (100 мл) (пресная вода)	21
2	Нефть (10 мл) + КЩО (100 мл)	13
3	Нефть (10 мл) + 5% Аз-5(100 мл)	16
4	Нефть (10 мл) + 1.2 г ПАА + H ₂ O (98.8 мл)	31
5	Нефть (10 мл) + 1.2 г ПАА + 0.5% сульфенол + H ₂ O (98.3 мл)	34
6	Нефть (10 мл) + 5% Аз-5 + 0.5% сульфенол + H ₂ O (94.5 мл)	51
7	Нефть (10 мл) + 3 г натриевая соль сульфената нонилбензола + 3 г Na-КМЦ + 5 г Аз-5 + 0.5% сульфенол + 1 г ПАА + H ₂ O (87.5 мл)	53
8	Нефть (10 мл) + 3 г натриевая соль сульфометилированного нонилфенола + 3 г Na-КМЦ + 5 г Аз-5 + 0.5% сульфенол + 1 г ПАА + H ₂ O (87.5 мл)	57
9	Нефть (10 мл) + 3 г ПАА + 0.5% сульфенол + КЩО(43 мл) + МУНТ (0.5 г) + H ₂ O (53 мл)	63
10	Нефть (10 мл) + 3 г ПАА + 0.5% сульфенол + КЩО(43 мл) + МУНТ (0.7 г) + H ₂ O (53 мл)	61

рязненным нефтью (10%), взятым с месторождения Балаханы. Почву замачивали и фильтровали 40 мл воды из этой пробирки. Для приготовления реактива 3 г ПАА, 0.5% сульфенола, 43 мл КЩО, 0.5 и 0.7 г МУНТ растворяли в обычной воде, добавляли в колонку и фильтровали. После полной фильтрации массы полученную маслянистую часть растворяли в гексане, фильтровали через воронку-сепаратор, затем ее переносили в фарфоровую чашу и выпаривали гексан. Полученная масса составляла 63 и 61 %.

Из табл. 2 следует, что включение МУНТ в состав разработанной композиции повышает

КИН до определенного уровня (63%). Было выявлено, что низкие концентрации МУНТ способствовали выживаемости большинства микроорганизмов, а высокие концентрации наоборот. Дальнейшее повышение концентрации МУНТ привело к понижению КИН (61%). Возможно, низкая концентрация МУНТ может способствовать росту микроорганизмов, способных разлагать сырую нефть и разные органические соединения. Исходя из этого, можно предположить, что композитные наноматериалы по сравнению с обычными могут более широко применяться для восстановления окружающей среды.

Литература

1. Adel M. Salem Ragab. Investigating the Potential of Nanomaterials for Enhanced Oil Recovery: State of Art // *Journal of Science and Technology*.– 2014.– V.6, №1.– Pp.25-40.
2. Abidin A.Z., Paspari T., Nugroho W.A. Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology // *Proc. chem.*– 2012.– №4.– Pp.11-16.
3. Крибель Г. Повышение нефтеотдачи пластов // *Нефтегазовые технологии*.– 2012.– №8.– С.31-33.
4. Halali M., Ghothi C., Tahmasbi K., Charantary M. The Role of Carbon Nanotubes in Improving Thermal Stability of Polymeric Fluids: Experimental and Modeling // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 2016.– V.55.– Pp.7514-7534.
5. Хавкин А.Х. Инновационные нанотехнологии в нефтехимическом комплексе // *Газохимия*.– 2011.– №3-4(19-20).– С.32-37.
6. Шамилов В.М., Бабаев Э.Р., Алиева Н.Ф. Полимерные нанокмозиты на основе карбоксиметилцеллюлозы и наночастиц Al и Cu для увеличения добычи нефти // *Территория Нефтегаз*.– 2017.– №3.– С.34-38.
7. Jin L., Son Y., DeForest J.L., Kang Y.J., Kim W., Chung H. Single-walled carbon nanotubes alter soil microbial community composition // *Sci.Total Environ.*– 2014.– V.466-467.– Pp.533-538.
8. Ge Y., Priester J.H., Mortimer M., Chang C.H., Ji Z., Schimel J.P., Holden P.A. Long-term effects of multiwalled carbon nanotubes and graphene on

References

1. Adel M. Salem Ragab. [Investigating the Potential of Nanomaterials for Enhanced Oil Recovery: State of Art]. *Journal of Science and Technology*, 2014, vol.6, no.1, pp.25-40.
2. Abidin A.Z., Paspari T., Nugroho W.A. [Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology]. *Proc. chem.*, 2012, no.4, pp.11-16.
3. Kribel' G. *Povysheniye nefteotdachi plastov* [Enhanced oil recovery]. *Neftegazovyye tekhnologii* [Oil and Gas Technologies], 2012, no.8, pp.31-33.
4. Halali M., Ghothi C., Tahmasbi K., Charantary M. [The Role of Carbon Nanotubes in Improving Thermal Stability of Polymeric Fluids: Experimental and Modeling]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol.55, pp.7514-7534.
5. Khavkin A.Kh. *Innovatsionnyye nanotekhnologii v neftekhimicheskom komplekse* [Innovative nanotechnologies in the petrochemical complex] // *Gazokhimiya* [Gas chemistry], 2011, no.3-4(19-20), С.32-37.
6. Shamilov V.M., Babayev E.R., Aliyeva N.F. *Polimernyye nanokompozity na osnove karboksimetilsellyulozy i nanochastits Al i Cu dlya uvelicheniya dobychi nefti* [Polymer nanocomposites based on carboxymethylcellulose and Al and Cu nanoparticles to increase oil production]. *Territoriya neftegaz* [Oil and Gas Territory], 2017, no.3, pp.34-38.
7. Jin L., Son Y., DeForest J.L., Kang Y.J., Kim W., Chung H. [Single-walled carbon nanotubes alter soil

- microbial communities in dry soil // *Environ. Sci. Technol.*– 2016.– V.50.– Pp.3965-3974.
9. Chung H., Son Y., Yoon T.K., Kim S., Kim W. The effect of multi-walled carbon nanotubes on soil microbial activity // *Ecotoxicol. Environ. Saf.*– 2011.– V.74.– Pp.569-575.
 10. Kerfahi D., Tripathi B.M., Singh D., Kim H., Lee S., Lee J., Adams J.M. Effects of functionalized and raw multi-walled carbon nanotubes on soil bacterial community composition // *PLoS One.*– 2015.– V.10.– Art. e0123042.
 11. D'Archivio A.A., Maggi M.A., Odoardi A., Santucci S., Passacantando M. Adsorption of triazine herbicides from aqueous solution by functionalized multiwall carbon nanotubes grown on silicon substrate // *Nanotechnology.*– 2018.– V.29.– Art.065701.
 12. Зарипова Л.Х., Хафизов И.Ф., Спыну Е.А., Хафизов Ф.Ш., Пермяков А.В., Иванова Ю.С. Исследование влияния сульфатвосстанавливающих бактерий на коррозионные свойства магистральных трубопроводов // Сетевое издание «Нефтегазовое дело».– 2022.– №4.– С.46-68.
 13. Шамилов В.М., Бабаев Э.Р. Исследование возможности применения многофункциональной композиции на основе наночастиц алюминия в качестве средства борьбы с бактериальной коррозией // Территория Нефтегаз.– 2019.– №3.– С.26-29.
 8. Ge Y., Priester J.H., Mortimer M., Chang C.H., Ji Z., Schimel J.P., Holden P.A. [Long-term effects of multiwalled carbon nanotubes and graphene on microbial communities in dry soil]. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol.50, pp.3965-3974.
 9. Chung H., Son Y., Yoon T.K., Kim S., Kim W. [The effect of multi-walled carbon nanotubes on soil microbial activity]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2011, vol.74, pp.569-575.
 10. Kerfahi D., Tripathi B.M., Singh D., Kim H., Lee S., Lee J., Adams J.M. [Effects of functionalized and raw multi-walled carbon nanotubes on soil bacterial community composition]. *PLoS One*, 2015, vol.10, art.e0123042.
 11. D'Archivio A.A., Maggi M.A., Odoardi A., Santucci S., Passacantando M. [Adsorption of triazine herbicides from aqueous solution by functionalized multiwall carbon nanotubes grown on silicon substrate]. *Nanotechnology*, 2018, vol.29, art.065701.
 12. Zaripova L.Kh., Khafizov I.F., Spynu E.A., Khafizov F.Sh., Permyakov A.V., Ivanova Yu.S. *Issledovaniye vliyaniya sul'fatvosstanavlivayushchikh bakteriy na korroziionnyye svoystva magistral'nykh truboprovodov* [Study of the influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion properties of main pipelines]. *Setevoye izdaniye «Neftegazovoye delo»* [Network publication «Oil and Gas Business»], 2022, no.4, pp.46-68.
 13. Shamilov V.M., Babaev E.R. *Issledovaniye vozmozhnosti primeneniya mnogofunktsional'noy kompozitsii na osnove nanochastits alyuminiya v kachestve sredstva bor'by s bakterial'noy korroziyey* [Study of the possibility of using a multifunctional composition based on aluminum nanoparticles as a means of combating bacterial corrosion]. *Territoriya neftegaz* [Oil and Gas Territory], 2019, no.3, pp.26-29.