

УДК 622.244.442.063.2

**НАНОТЕХНОЛОГИИ НА СЛУЖБЕ У БУРОВИКОВ –  
САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ  
СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ  
БИОПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ**

**А.Я. Соловьев, Ф.А. Агзамов**

ГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет

**NANOTECHNOLOGY FOR DRILLING APPLICATIONS: SELF-  
ASSEMBLING MICELLAR SYSTEMS STABILIZE HIGH-SALINITY  
BIOPOLYMER MUD**

**A.Ya. Solovyev, F.A. Agzamov**

Ufa State Petroleum Technical University

**E-mail: faritag@yandex.ru**

**Аннотация.** В статье рассмотрены современные технологии стабилизации буровых растворов, основанные на их обработке гидрофобными наножидкостями, способными к самоорганизации в функционально-переключаемые супрамолекулярные структуры. Показаны возможности применения с этой целью мицеллярных дисперсий ионофоров, раскрыты механизмы их стабилизирующего действия, и приведены результаты испытаний. Продемонстрирована возможность получения высококачественной промывочной системы на основе пластовой воды, биополимерного загустителя, полисахаридного понизителя фильтрации и адаптивного лубриканта, которая свободна от недостатков, присущих биополимерным растворам.

**Abstract.** The paper considers state-of-the-art technologies for stabilization of drilling muds. These are based on drilling mud treatment with oleophilic nanofluids capable of self-assembling into supramolecular structures. As demonstrated in the paper, micellar dispersions of ionophores may be used for this purpose. Mechanisms responsible for their stabilizing effects are revealed, test results are presented. The opportunity to obtain high-quality drilling mud system based on formation water, polysaccharide fluid-loss additive and adaptive lubricant is presented as having no disadvantages inherent to biopolymer solutions.

**Ключевые слова:** биополимер; биодеструкция; бактерицид; ионофор; супермолекула; молекулярная самосборка; мицеллярная дисперсия.

**Key words:** biopolymer; biodegradation; bactericide; ionophore; supermolecule; molecular self-assembly; micellar dispersion

Современное решение для бурения – биополимер-полисахаридные минерализованные буровые растворы без твердой фазы (БПР) подвержены биодegradации, что, с одной стороны, обеспечивает автоматическую раскольматацию призабойной зоны под влиянием бактерий, живущих в продуктивном пласте и повышает, таким образом, качество вскрытия, тогда как с другой – вызывает проблемы со стабильностью технологических свойств раствора в процессе бурения. Биологическому разложению полимеров раньше положенного срока, т.е. до момента окончания бурения, способствует попадание в БПР бактерий еще на этапе его приготовления вместе с используемой для этого пластовой водой, в связи с чем параллельно с затворением полимеров выполняется обработка бактерицидами, например, марки СОНЦИД (ЗАО «Опытный завод НЕФТЕХИМ»), которые по заявлению производителя эффективны против

планктонных и адгезионных форм сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Данные реагенты изготавливаются на основе 1,3-оксазолидина и относятся к сильным бактерицидам с рабочей концентрацией в растворе от 300 до 700 г/т. Их целевые объекты применения – это системы поддержания пластового давления, системы сбора и подготовки воды, а также затрубное пространство добывающих скважин, где обрабатывается вода и нет необходимости отслеживать изменения ее реологических и фильтрационных свойств, которые важны для бурового раствора. Поэтому эффективность бактерицидов в отношении СВБ, как правило, оценивается по содержанию сероводорода после 15 суток хранения активной культуры СВБ в питательной среде. При этом используется селективная питательная среда Постгейта и накопительная культура СВБ, выделенная из промышленной жидкости и разведенная специальным образом. Данная методика представляется безусловно объективной для указанных целевых объектов обработки бактерицидом, но не для буровых растворов. Типичный состав БПР включает биополимерный загуститель (ГАММАКСАН) и крахмальный понизитель фильтрации (ФИТО-РК). Каждый из этих компонентов разлагается бактериями по своему, а биодеструкция этих полимеров может протекать и без участия СВБ. Детальный анализ влияния различных видов бактерий на составляющие БПР в условиях скважины, а также выделение этих видов из компонентов раствора слишком сложны, поэтому на практике используется простой и эффективный метод оценки эффективности бактерицидов, основанный на отслеживании технологических свойств исследуемой промывочной жидкости во времени. Разновидность данного метода разработана отраслевым институтом БашНИПИнефть специально для тестирования биополимерных растворов и предусматривает периодическое измерение эффективной вязкости водного раствора полимера после добавления культуры бактерий в виде земли. Методика основана на установленном

превалирующем влиянии деструкции биополимера любой природы на такую специфичную для него характеристику, как эффективную вязкость при низких скоростях сдвига, являющуюся основным технологическим параметром этого типа буровых растворов. Поскольку соль является естественным бактерицидом, тормозящим развитие бактерий, методика предусматривает использование для затворения полимера пресной воды. Данная методика применялась при исследованиях СОНЦИДа, применительно к БПР и подтвердила полное ингибирование биодеструкции ГАММАКСАНа при концентрациях бактерицида выше 0,02%, что послужило отправной точкой внедрения их композиции на скважинах. Однако, при использовании вместо раствора биополимера в пресной воде действительного состава БПР на пластовой воде, применяющегося при бурении, результат оказался несколько иным. В частности, как показано на рис. 1, эффективная вязкость БПР при низких скоростях сдвига снижается во времени вне зависимости от обработки бактерицидом.

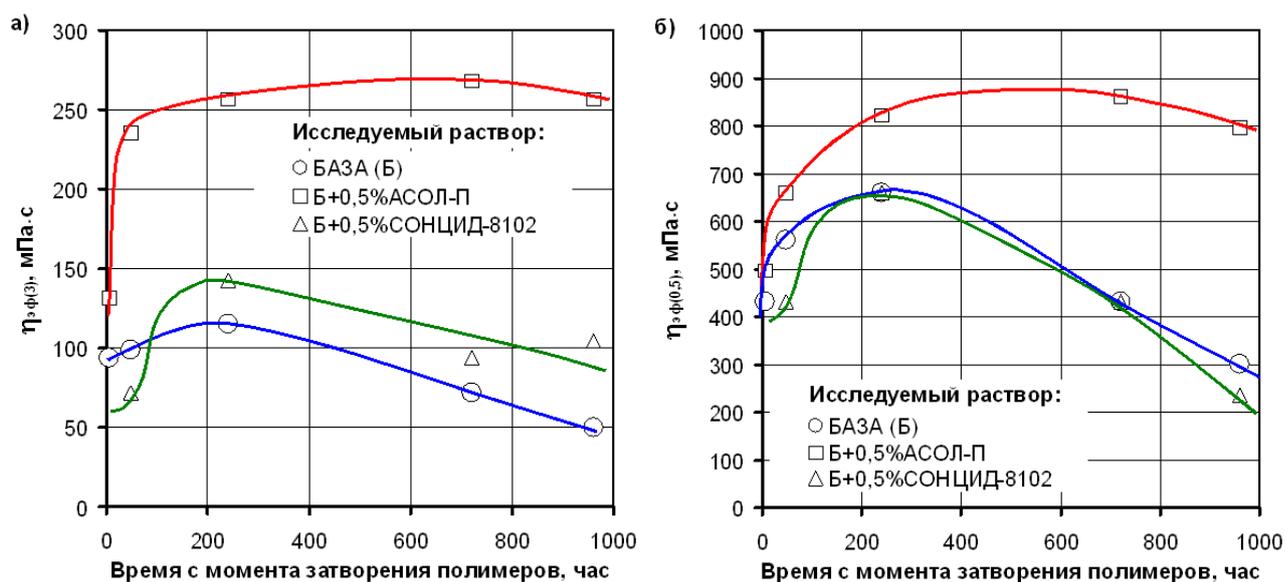


Рис. 1. Влияние реагентов на эффективную вязкость БПР при скорости сдвига  $3 \text{ c}^{-1}$  (а) и  $0,5 \text{ c}^{-1}$  (б)

Присутствие бактерицида отражается на зависимостях эффективной вязкости лишь в виде ее изменения относительно базового уровня на

некоторую величину, в целом сохраняющую свое значение во времени. Это относительное изменение зависит от скорости сдвига, выбранной для определения эффективной вязкости, и меняется в соответствии с текущим состоянием граничных смазочных слоев, образуемых бактерицидом. Анализ изменения  $\eta_{\text{эф}(3)}$  во времени позволяет заключить, что несущая способность БПР сначала возрастает, вследствие процесса гидратации полимеров, а после 10 суток с момента их затворения наблюдается ее снижение, по всей видимости, вследствие биодеструкции. Если за потенциальный уровень несущей способности БПР принять значение  $\eta_{\text{эф}(3)}$  базового раствора через 10 суток с момента затворения полимеров, то вследствие загущения БПР при обработке бактерицидом, этот уровень, согласно данным рисунка 1(а), поддерживается в течении 28 суток. С учетом продолжительности строительства скважин на площадях ОАО «Башнефть-Бурение», составляющей 60-80 суток при глубине 2500 м, период сохранения у БПР, обработанного СОНЦИД-8102, оптимальных реологических параметров недостаточен. Кроме того, независимые токсикологические исследования, проведенные в отношении реагента СОНЦИД, показали при отсутствии его острого токсического действия на гидробионты, значимую хроническую токсичность, достаточную для отнесения данного реагента ко II классу опасности [1]. Поэтому актуальность приобретает поиск реагентов, решающих задачу стабилизации параметров БПР более эффективно и с меньшими экологическими рисками.

Как следует из данных рисунка 1, с этой задачей успешно справляется адаптивный синтетический олеофильный лубрикант АСОЛ-П, согласно имеющемуся санитарно-эпидемиологическому заключению, относящийся к IV классу опасности. Начало деструкции БПР, обработанного данным реагентом, отмечается лишь после месяца хранения, что при увеличении эффективной вязкости в 3,7 раза в результате образования смешанной

мицеллярно-полимерной структуры обеспечивает необходимую продолжительность поддержания реологических параметров.

Адаптивный лубрикант АСОЛ-П относится к ионофорам, механизмы биологической активности которых рассмотрены в работе [2]. Иллюстрация указанных механизмов приведена на рис. 2.

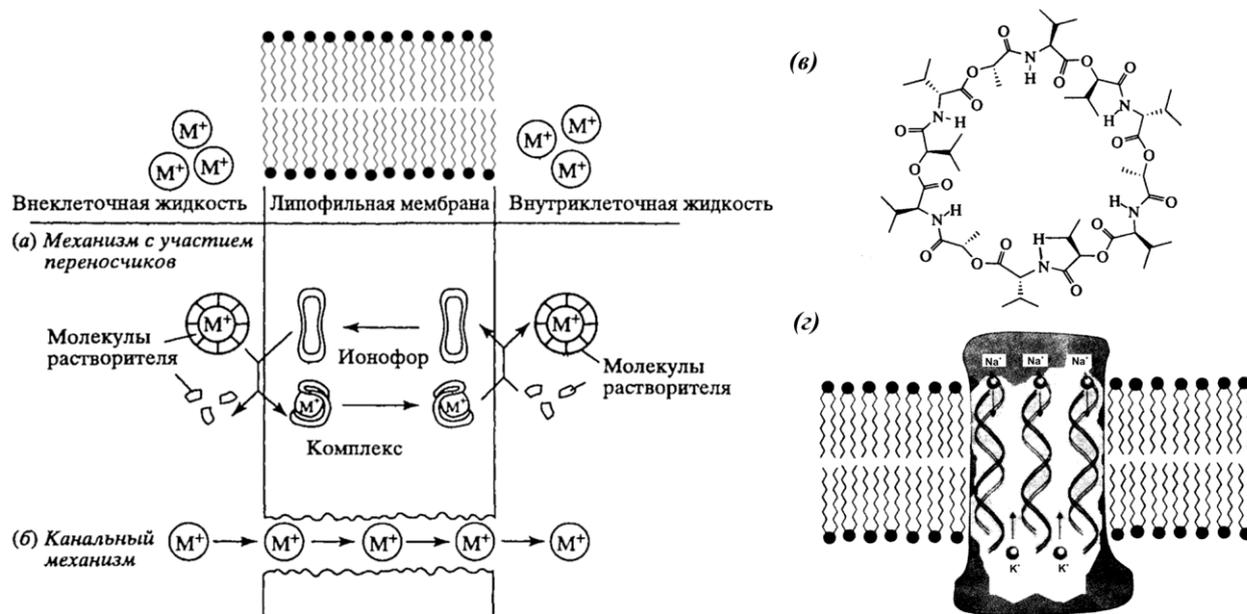


Рис. 2. Механизмы транспорта ионов через биологические мембраны:

(а) – с участием переносчиков; (б) – канальный; (в) – структура валиномицина; (г) – ионный канал, организуемый АТРазой

Основным процессом жизнедеятельности любых организмов является передача энергии, которая хранится в виде химической связи, например, аденозинотрифосфата (АТФ), имеющего ионный заряд 4-, уравновешиваемый зарядами катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Энергия из АТФ высвобождается при посредстве специальных ферментов, называемых АТРаз, переносящих катионы металлов с одной стороны мембраны на другую. Они забирают  $\text{Na}^+$  из глубины клетки и переносят его наружу против направления концентрационного градиента, одновременно доставляя в клетку  $\text{K}^+$ , как показано на рис. 2(г). Таким образом, создается неоднородное распределение катионов щелочных металлов по обе стороны мембраны, обуславливающее нарушение

трансмембранного ионного баланса бактерий и подавление их жизнедеятельности. Этот принцип используется в нетоксичных антибиотиках, например, нонактине и валиномицине, структура которого показана на рис. 2(в). В отличие от  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -АТФаз, создающих в мембране контролируемый канал прохода ионов (рис. 2(б)), валиномицин селективно переносит через мембрану ионы  $\text{K}^+$  за счет его липофилности в своей молекулярной полости октаэдрической формы, комплементарной данному гостю (рис. 2(а)). Катион  $\text{Na}^+$  значительно меньше полости валиномицина поэтому его переноса через мембрану не происходит и, таким образом, концентрация  $\text{K}^+$  во внутриклеточной жидкости возрастает, а снаружи клетки создается высокая концентрация  $\text{Na}^+$ . С точки зрения поставленной задачи – разработать нетоксичный бактерицид для стабилизации параметров БПР – мы предлагаем супрамолекулярный полимер, формируемый путем самосборки из дискотических супермолекул мицеллообразователя СУПРАМОЛ-1 и ионов солей на межфазной поверхности углеводород-вода [3]. Получаемые молекулярные агрегаты представляют собой микроэмульсию, а их совокупность – инвертно-мицеллярную дисперсию (ИМД).

Для образования ИМД раствор супермолекул в углеводороде, предлагаемый на буровом рынке под наименованием адаптивного синтетического олеофильного лубриканта – АСОЛ-П, смешивается с искусственно минерализованной или пластовой водой. Соответственно при вводе АСОЛ-П в состав БПР образование ИМД приводит к нарушению трансмембранного баланса и подавлению размножения имеющихся бактерий, доказательство чего мы и видим на рис. 1.

Механизм биоцидного действия АСОЛ-П, специфика которого рассмотрена выше, предопределяет неприменимость к данному реагенту методики тестирования бактерицидов, используемой БашНИПИнефть, так как в отсутствие солей ИМД не образуется. Помимо этого, очевидно, что

на жизнедеятельности бактерий может существенно больше сказываться проникновение внутрь клеток инородных им тяжелых ионов, чему способствует неселективность организуемого АСОЛ-П канала пассивного переноса и сложный состав пластовой воды, нежели нарушение оптимального баланса концентраций  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . В этой связи, для получения объективных результатов принципиально важно использовать при тестировании бактерицидных свойств ионофоров именно пластовой воды, фактически применяемой на скважинах.

Теоретическая зависимость биоцидного действия АСОЛ-П от концентрации солей в обрабатываемом растворе может использоваться для идентификации механизма его осуществления. В частности, в работе [3] отмечено, что время жизни ИМД ограничено периодом, в течение которого ионы солей переходят из воды в углеводород, и пропорционально количеству соли, первоначально растворенной в водной фазе. Причем изменение свойств ИМД происходит не плавно, а скачком, когда, например, ее эффективная вязкость падает на два порядка. Эта особенность ИМД положена в основу получения адаптивных технологических жидкостей, самораспадающихся в продуктивном пласте после выполнения своих функций, но в рассматриваемом нами контексте может служить доказательством, что именно молекулярные агрегаты ИМД выполняют функцию ионного транспорта. Для этого достаточно проанализировать временную динамику какого-либо чувствительного к биодеструкции параметра раствора, обработанного АСОЛ-П, на наличие резких переломов, отделяющих области с функционально противоположными свойствами. Применительно к тестированию бактерицида в составе биополимерного раствора, таким параметром может служить показатель рН или, как показано выше, эффективная вязкость, определяемая при низких скоростях сдвига. До некоторого момента времени пока ИМД существует, т.е. концентрация соли в воде достаточно

высока, должна наблюдаться область стабильных значений pH, сменяющаяся затем участком снижения этого показателя, когда ИМД разрушается под влиянием обессоливания воды. Точка перелома на зависимости pH от времени указывает на момент разрушения ИМД, поэтому наличие количественной корреляции продолжительности периода стабильности pH с концентрацией соли в составе исследуемого раствора непосредственно указывает на источник биоцидного действия. Результаты соответствующих исследований, показанные на рис. 3, полностью подтверждают наши предположения в отношении механизма осуществления биоцидного влияния АСОЛ-П.

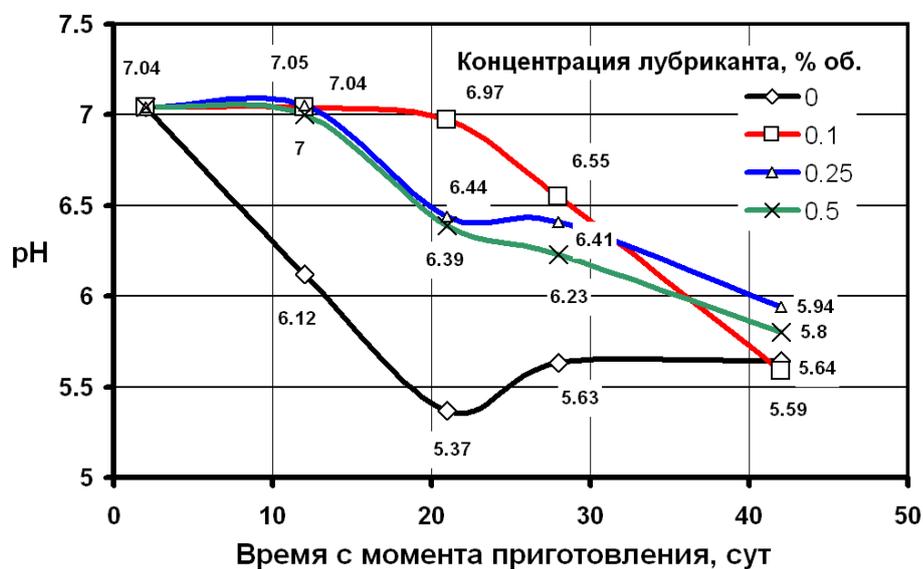


Рис. 3 – Изменение pH 0,5% водного раствора биополимера в пресной воде с минерализацией 270 мг/л во времени до и после обработки различными количествами АСОЛ-П

Опыты проводились с пресной технической водой, общая минерализация которой составляла 270 мг/л. В ней растворялся биополимер в количестве 0,5% на массу воды, а после его распускания вводился АСОЛ-П в количестве, достаточном для связывания в комплекс всех имеющихся супермолекул. Продолжительность биоцидного действия лубриканта, как следует из данных рис. 3, относительно невысока и обратно пропорциональна его концентрации в растворе. Дольше всего

биодеструкция подавляется в растворе, содержащем 0,1% лубриканта, где значение рН, имеющееся на момент приготовления, сохраняется неизменным в течение последующих 20 суток. Растворы с большим количеством лубриканта теряют способность сопротивляться биодеструкции после 12 дней хранения. Особенностью всех зависимостей рН от времени является наличие резкого перелома, отделяющего участок практически постоянной концентрации водородных ионов от участка интенсивного ее снижения. При этом градиенты изменения рН в начале процесса активного биораспада у всех зависимостей постоянны и одинаковы, т.е. до определенного времени лубрикант полностью подавляет разрушение полимера, а затем его биоцидная способность полностью утрачивается и процесс биораспада идет с той же скоростью, как если бы лубриканта в растворе не было совсем. Характерно, что переход лубриканта из биоцидно-активного состояния в биоцидно-инактивное во всех случаях происходит скачком, причем в дальнейшем, как видно на зависимостях рН при концентрации лубриканта 0,25% и 0,5%, возможна инверсия его состояния. Эта особенность поведения лубриканта указывает на конкретный механизм осуществления им биоцидного действия, связанный с образованием хелатных комплексов, происходящим при четком стехиометрическом соотношении компонентов, составляющем либо 1:1, либо 2:1. При избытке соли имеет место стехиометрическое соотношение ионофор:катион 1:1, а при избытке ионофора это соотношение составляет 2:1. Комплексы с другими стехиометрическими соотношениями невозможны, поэтому увеличение концентрации лубриканта сверх определенной максимальной величины, соответствующей стехиометрии комплексов 2:1, также как и ее снижение ниже минимальной величины, соответствующей стехиометрии комплексов 1:1, перестает сказываться на биоцидной способности. Время связывания одинакового количества соли в хелатные комплексы со стехиометрией 1:1

и 2:1 должно отличаться в два раза, прямое подтверждение чего имеется на рис. 3. Действительно, время биоцидно-активного состояния лубриканта при концентрации 0,1%, по-видимому, обеспечивающей стехиометрию комплексов 1:1, равно 20 сут, а при ее увеличении в 2,5 раза продолжительность биоцидно-активного состояния сокращается до 10 сут, т.е. в 2 раза, что, согласно предлагаемой теоретической схеме, обусловлено переходом к стехиометрии комплексов 2:1. Кроме того, предлагаемая теоретическая схема биоцидного действия лубриканта подтверждается наблюдаемым сохранением продолжительности биоцидно-активного периода при увеличении его концентрации в растворе с 0,25% до 0,5%, свидетельствующим о постоянстве стехиометрического соотношения и зависимости именно от этого дискретного целочисленного соотношения, а не от непрерывной величины концентрации лубриканта скорости связывания соли. Комплексы со стехиометрией 2:1 энергетически менее выгодны, чем комплексы со стехиометрией 1:1, поэтому со временем происходит их взаимная перестройка, объясняющая наблюдаемую реверсию состояния лубриканта при концентрации в растворе более 0,1%. Причем реверсия происходит при достижении рН значения 6,44, лежащего точно в середине интервала образуемого рН исходного и полностью деградировавшего раствора, а продолжительность биоцидно-активного состояния при реверсии составляет 10 сут, что равно половине времени первичного биоцидно-активного состояния при стехиометрии комплексов 1:1. Из этого следует, что при перестройке комплексов внутри инвертных молекулярных агрегатов высвобождается ровно половина связанной соли, которая повторно связывается ионофором при стехиометрическом соотношении 1:1. Таким образом, суммарная продолжительность биоцидно-активного состояния лубриканта при первичном образовании комплексов со стехиометрией 2:1 и вторичном комплексообразовании со стехиометрией 1:1 составляет 20 сут, т.е. столько же, сколько при

первичном образовании комплексов со стехиометрией 1:1, что доказывает зависимость биоцидного действия лубриканта только от концентрации соли. В тоже время, реверсии предшествует равный ей по продолжительности промежуток времени, когда лубрикант биоцидно инактивен, что делает нежелательным использование лубриканта в концентрациях превышающих эквимольную.

Применение для приготовления БПР минерализованной пластовой воды позволяет повышать содержание АСОЛ-П в растворе исходя из достижения необходимых реологических параметров и смазочной способности. Так для концентрации этого реагента 0,5%, обеспечивающей эффективное снижение коэффициента трения в среде БПР, эквимольная концентрация соли составляет 1,25 г/л, что на два порядка меньше фактической концентрации соли в пластовой воде, а, следовательно, должно наблюдаться эффективное подавление биодеструкции продолжительностью около 100 суток, что превышает ожидаемое время строительства скважины. Данные для единообразия (рис. 1) хорошо согласуются с рассчитанной теоретической продолжительностью подавления биодеструкции, что подтверждает правильность заключений, сделанных в отношении механизма работы АСОЛ-П.

Установленные закономерности биоцидного действия лубриканта позволяют сделать следующие выводы:

- рабочая концентрация лубриканта в растворе для максимизации биоцидного эффекта должна определяться с учетом присутствия катионов солей и соответствовать эквимольному соотношению ионофор:катион или быть ниже, но не менее порогового значения, с которого нарушение трансмембранного ионного баланса становится эффективным;
- при использовании пресной воды с суммарным содержанием солей 270 мг/л эквимольная концентрация лубриканта составляет 0,1%, при

- которой время связывания соли или продолжительность его биоцидно-активного состояния составляет 20 сут;
- постоянная скорость связывания ионов позволяет в широких пределах регулировать продолжительность биоцидно-активного состояния лубриканта путем растворения в растворе солей;
  - при рабочей концентрации лубриканта в растворе 0,5%, обеспечивающей оптимальную смазочную способность раствора, минимальная концентрация солей для эффективного биоцидного действия составляет 1,25 г/л, чем обеспечивается подавление биодеструкции в течение 20 сут, а при увеличении солесодержания продолжительность подавления биодеструкции пропорционально возрастает;
  - в высокоминерализованных средах, характерных для биополимерного раствора, ожидаемая продолжительность подавления биодеструкции при концентрации лубриканта в растворе 0,5% составляет несколько месяцев, что превышает период использования раствора.

#### Список литературы

1. Острое токсическое действие водных растворов химических реагентов, применяемых в нефтедобыче / Н.Г. Курамшина [и др.] // Безопасность жизнедеятельности. – 2007. - №6. - С. 31-33.
2. Kaim V. and Schwederski B. Bioinorganic Chemistry: Inorganic elements in the chemistry of life. Chichester: J.Wiley, 1994.
3. Соловьев А.Я. Буровые смазочные добавки – мифы и реальность / А.Я. Соловьев // Территория НЕФТЕГАЗ. – 2009. - № 5-6. - С.14-21, 18-22.

### **Сведения об авторах**

*Соловьев Александр Янович*, к.т.н., доцент, ГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

E-mail: atractor@bk.ru

*Агзамов Фарит Акрамович*, д.т.н., профессор, ГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

E-mail: faritag@yandex.ru

### **Autors**

*A.Ya. Solovyev*, Ph.D., Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation

E-mail: atractor@bk.ru

*F.A. Agzamov*, Dr.Sc., Professor, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation

E-mail: faritag@yandex.ru

**Соловьев Александр Янович**

**450062, Российская Федерация, Республика Башкортостан**

**г.Уфа, ул. Космонавтов, 1**

**Тел. 8 (347) 242 09 34**

**E-Mail: atractor@bk.ru**