

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 620.193.8

Д. Д. Андреева, Р. З. Фахрутдинов

КОРРОЗИОННО-ОПАСНАЯ МИКРОФЛОРА НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ключевые слова: коррозионно-опасная микрофлора, бактерии, антикоррозионная защита, бактерициды.

В настоящее время установлено, что более 77% коррозионных потерь оборудования в нефтяной отрасли происходит в результате биокоррозии. Поэтому при разработке месторождений, наряду с оценкой коррозионной активности грунтов, необходимо проводить их микробиологический анализ.

Keywords: corrosion-dangerous microflora, bacteria, anticorrosion protection, bactericides.

Today it is established that more than 77% of corrosion failure of metal pipelines and equipment in oil and gas industry are of microbiological character. So for oilfield exploitation it is necessary to carry out the microbiological analysis of soils as well as the estimation of their corrosion activity.

Коррозия приводит ежегодно к миллиардным убыткам, и разрешение этой проблемы является важной задачей. Основной ущерб, причиняемый коррозией, заключается не в потере металла как такового, а в огромной стоимости изделий, разрушаемых коррозией. Вот почему ежегодные потери от неё в промышленно развитых странах столь велики. Истинные убытки от неё нельзя определить, оценив только прямые потери, к которым относятся стоимость разрушившейся конструкции, стоимость замены оборудования, затраты на мероприятия по защите от коррозии. Ещё больший ущерб составляют косвенные потери. Это простое оборудование при замене проржавевших деталей и узлов, утечка продуктов, нарушение технологических процессов.

Коррозионные процессы отличаются широким распространением и разнообразием условий и сред, в которых они протекают. Поэтому пока нет единой и всеобъемлющей классификации встречающихся случаев коррозии. Биокоррозия – один из видов коррозии, классифицирующихся по типу агрессивных сред, в которых протекает процесс разрушения. Главная классификация производится по механизму протекания процесса. Различают два вида:

- химическую коррозию;
- электрохимическую коррозию.

В последние годы обсуждение вопроса биологической коррозии приобрело особую актуальность, поэтому в этой статье будут освещены проблемы микробиологической коррозии, в частности, проблемы биокоррозии металлов на нефтяных месторождениях.

Биокоррозией называют повреждения материала, вызванные микроорганизмами. Так как среди агентов биокоррозии основными являются бактерии и плесневые грибы, приняты термины «бактериальная» и «грибная» коррозия.

В основе жизнедеятельности бактерий лежат конструктивные и энергетические процессы. При протекании конструктивных процессов - соединения углерода, извлекаемые из внешней среды,

преобразуются в вещества тела в результате восстановительных реакций, протекающих с затратами энергии, которая извлекается в ходе энергетических окислительных процессов. Бактерии для энергетических и конструктивных процессов могут использовать как органические, так и неорганические вещества. Неорганические вещества выступают в энергетических процессах, как в качестве окисляемых субстратов, так и в качестве окислителей. Если окислителем является кислород, то такой процесс называется аэробным, а в том случае, когда окислитель - органическое или неорганическое соединение – анаэробным.

В микробный метаболизм вовлекаются соединения: углерода, серы, азота, железа, хрома, хлора, молибдена, сурьмы, молекулярный водород.

В нефтяных пластах распространены виды бактерий, связанные с процессами биогенной коррозии: углеводородокисляющие, сульфатвосстанавливающие, метанобразующие бактерии.

Грибная коррозия характерна для атмосферных и почвенных условий, в местах с ограниченным воздухообменом, где создаются благоприятные температурно-влажностные условия. Стоит отметить, что грибная коррозия более характерна для бетона, который представляет капиллярно-пористое тело, что позволяет мицелию легко поселиться на поверхности и распространяться вглубь. Структура бетона напоминает пласты, где залегает нефть. Там тоже могут культивироваться грибы, а продукты их жизнедеятельности могут смешиваться с флюидами нефти в пластах. На поверхности чистого, незагрязненного металла плесневые грибы не могут развиваться, однако, воздействие их метаболитов способно вызывать коррозию металлов. Типичными представителями грибов, вызывающих биокоррозию в различных климатических зонах, являются грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium*. Однако, могут встречаться и даже доминировать и другие штаммы. [1, 2].

Составляющие нефть углеводороды активно подвергаются микробиологическому разрушению. Молекулы углеводородов отличаются стойкими

химическими связями и расщепляются микроорганизмами только при участии молекулярного кислорода, т.е. при участии аэробных организмов. Эти организмы называются *углеводородоокисляющими*, и именно они оказывают первичное воздействие на нефть. Все остальные физиологические группы микроорганизмов, в частности, анаэробные, используют продукты обмена углеводородоокисляющих бактерий. К углеводородоокисляющим бактериям относят микроорганизмы, окисляющие углеводороды нефти.

В окислении углеводородов нефти принимают участие микроорганизмы разных семейств и родов – микроскопические грибы, дрожжи, микобактерии, коринебактерии, микрококки, псевдомонады и др. Эти бактерии обладают способностью использовать разнообразные углеводороды в качестве единственного источника углерода и энергии. По морфологическим признакам это подвижные бактерии с полярно расположенными жгутиками, имеющими вид единичных или парных палочек размером 0,5 – 2 мк.

Углеводородоокисляющие бактерии способны одинаково хорошо использовать алифатические, циклические, нафтенные и ароматические углеводороды.

Существуют углеводородоокисляющие бактерии, способные развиваться как при 70°, так и при 0 - 4°C, а также выдерживать высокие концентрации хлорида натрия.

Тионовые бактерии представляют единую в морфологическом и биохимическом отношении группу *Thiobacillus*. Морфологически тионовые бактерии представляют собой мелкие палочки с округлыми концами и полярным жгутиком, некоторые формы этих бактерий неподвижны. Клетки большей частью встречаются одиночно или в парах, редко образуя короткие цепочки.

Сущность действия тионовых бактерий состоит в том, что они могут окислять серу до серной кислоты (местная концентрация которой может достигать до 10%), способствуют возникновению кислых агрессивных сред.

Жизнедеятельность *нитрифицирующих бактерий* создает условия для накопления азотной кислоты и резкого снижения pH среды.

Железобактерии поглощают железо в ионном состоянии и выделяют его в виде нерастворимых соединений. Неравномерное отложение этих соединений приводит к тому, что значения их потенциалов становятся неодинаковыми. Возникающая электрохимическая гетерогенность поверхности усиливает коррозию. Продукты коррозии при этом бывают желто-красного, кровавого, или коричнево-красного цвета. Железобактерии хорошо развиваются в интервале pH = 4 – 10.

Это подтверждает случай, произошедший при строительстве Киевского метрополитена. Нейтральные грунтовые воды, омывающие тоннели на некоторых участках при развитии тионовых бактерий, в течение нескольких месяцев превратились в 0,1 н раствор серной кислоты, вследствие чего

стальные крепления тоннелей прокорродировали на 40 %.

Предварительные испытания до начала строительства тоннеля показали, что тионовые бактерии не опасны. Однако, кессонный способ прокладки тоннелей, связанный с подачей в забой сжатого воздуха под давлением около 3 атм. создал благоприятные условия для бурного роста и размножения тионовых бактерий. Опыты показали, что их количество в считанные дни может возрасти с единиц в 1 г почвы до нескольких миллионов. Этот случай, получивший широкую известность, заставил многих строителей подземных сооружений внимательно относиться к микробиологической опасности.

Метанообразующие бактерии – это строгие анаэробы, развивающиеся за счет окисления водорода и формиата. Окислитель – углекислота, восстанавливающаяся до метана. В комплексе с другими процессами образование метана происходит за счет разложения ряда соединений: белков, углеводов, жиров, клетчатки.

Метанообразующие бактерии принадлежат к родам *Methanococcus*, *Methanosarcina*, *Methanospirillum*, *Methanobacterium*; типичные представители – *Methanobacterium ruminantium*, *Mb. formicicum*.

Для развития бактерий оптимальные величины pH составляют 7 – 7,5, окислительно-восстановительного потенциала 300 – 400 мВ. В природных средах существуют устойчивые к соли организмы. Выделенные из вод нефтяных месторождений накопительные культуры метанообразующих бактерий выдерживали концентрацию хлорида натрия 60 г/л. Различные культуры метанообразующих бактерий развиваются при температуре от 0 до 85°C.

Сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) представляют наибольшую коррозионную опасность среди бактерий. Это облигатные анаэробы, окисляющие органические вещества - пируват, лактат, сукцинат, малат, а также спирты. У некоторых сульфатвосстанавливающих бактерий обнаружена способность окислять молекулярный водород. Эти бактерии встречаются в реках, озерах, морях, океанах, почве, нефтепромысловых водах.

В присутствии кислорода они обычно не развиваются, но могут сохранять жизнеспособность длительный период времени.

По типу энергетических процессов сульфатвосстанавливающие бактерии делятся на две группы: окисляющие органические вещества до кислот и углекислого газа, и – окисляющие полностью до углекислого газа.

Представителями первой группы являются вибрионы рода *Desulfovibrio*, споровые палочки (род *Desulfotomaculum*) и бесспоровые палочки. Ко второй группе сульфатвосстанавливающих бактерий принадлежит единственный представитель – *Desulfotomaculum acetooxidans*.

Обычно они имеют вид изогнутых палочек или коротких цепочек; передвигаются с помощью единичного полярного жгутика.

Размеры типичных клеток СВБ находятся в пределах 0,5 – 5 мк.

В результате жизнедеятельности сульфат-восстанавливающие бактерии восстанавливают ионы сульфатов в ионы сульфидов. Эти бактерии активно поглощают водород, выделяющийся при катодном процессе. Присутствие в коррозионной среде сульфидов и сероводорода заметно ускоряет коррозию. Развитию коррозии способствует присутствие в коррозионной среде ионов двухвалентного железа. Если этих ионов достаточно для связывания всего выделяющегося сероводорода, то на поверхности металла образуется рыхлый налет сульфида железа, способствующий облегчению протекания реакции катодной деполяризации. Коррозия имеет питтинговый характер, продукты коррозии – черного цвета.

Оптимальные величины pH для развития СВБ находятся в пределах от 5.5 до 9, окислительно-восстановительного потенциала 115 – 450 мВ.

Сульфатвосстанавливающие бактерии развиваются в средах как при отсутствии хлорида натрия, так и при ее наличии в количестве 25 – 30%. Отдельные виды вообще не способны развиваться в отсутствие хлорида натрия. Оптимальные значения хлорида натрия для культур этих видов колеблются от 2 до 6%.

Диапазон температур, выдерживаемых этими бактериями весьма широк. Обнаружены культуры, способные развиваться при 2°C и при 85°C. [3].

Рассмотрим случаи, характерные для биокоррозии.

Некоторые ученые предполагают, что в формировании месторождений золота определенную роль могут играть микроорганизмы. В лабораторных условиях на питательных средах, содержащих растворенное и взвешенное (коллоидное) золото, в течение двух месяцев выращивали определенные сообщества микроорганизмов и водорослей, живущих в Охотском море. Спектральный анализ показал, что эти сообщества переводят золото из раствора и взвесей в осадок. Частицы его размером 3 - 9 мкм и составляют 35 - 70 % осадка. Таким образом, было показано, что сообщества микроорганизмов могут участвовать в укрупнении частиц золота и концентрации его в месторождениях.

Коллективом ученых доказано существование в Санкт-Петербурге обширных процессов биоповреждения строительных материалов и инженерно-технических объектов в целом. Микробы в условиях повышенной влажности интенсивно осваивают среду обитания человека - здания, инженерные сети, различные товары и прочие материальные объекты.

Это объясняет случай, произошедший в июне 1999 г. на станции метро «Сенная площадь» - обрушился козырек вестибюля. На остатках конструкции обрушившегося козырька были обнаружены характерные признаки жизнедеятельности тионовых и нитрифицирующих бактерий, характерные для различных стадий биодеструкции древесины.

Вопрос о повреждении металлов грибами наименее изучен, поскольку до недавнего времени предполагали, что биоповреждения металлов вызываются главным образом бактериями. Однако грибная коррозия металлов существует, и в ряде случаев она наносит не меньший вред метал-

лическим конструкциям, чем бактериальная. Удерживая на поверхности металлов влагу и выделяя органические кислоты, грибы способствуют коррозии деталей из латуни, меди, стали, алюминия и его сплавов. Продукты микробиологической коррозии, а также мицелий грибов, образующий мосты между металлическими контактами изделий, способствуют появлению электролитов на поверхности контактов и приводят к замыканию электрических цепей или к ухудшению электрических параметров изделий.

Массовые потери от коррозии после испытания в течение 12 суток в присутствии *A. niger* достигли для алюминия 4 г/м², для меди – 18 г/м², для железа - 33 г/м², что в 4 раза превышает потери каждого металла от обычной коррозии. Основным фактором, вызывающим коррозию металлов в присутствии грибов, является изменение физико-химических свойств среды в процессе метаболизма, о чем свидетельствует изменение pH, окислительно-восстановительного потенциала среды, электрохимических потенциалов металлов.

При испытании пластинок из электролитической меди, полученных в различных условиях спекания и отжига, в солевой среде после нанесения взвеси конидий грибов *A. flavus*, *A. niger* на их поверхность, был выявлен рост грибов, и происходило повреждение пластинок во всех вариантах опыта. Наблюдалось поражение грибами отдельных видов порошковых материалов и биметаллической проволоки при экспериментальном изучении их в условиях тропического климата.

Высказано предположение, что в качестве первичного механизма повреждения следует рассматривать внедрение гиф грибов в определенные участки поверхности образца, а вторичным является действие на поверхность металлов продуктов их метаболизма.

Самыми грибостойкими среди испытанных образцов металлов и сплавов являются - углеродистая сталь высокой прочности и сплав алюминия с магнием. Наиболее подверженным коррозионным изменениям оказался технически чистый алюминий.

Оценку биостойкости металлов проводят по внешнему виду коррозии, площади коррозионных поражений, потере массы образцов после удаления продуктов коррозии, глубине коррозионных поражений.

С помощью сканирующего электронного микроскопа обнаружено, что в структуру биоповреждений металлов входят живые клетки грибов, дрожжей, бактерий, споры, мертвые клетки микроорганизмов, продукты распада клеток.

Биообрастания прочно связаны с поверхностью металла. Сталь, алюминий, медь в местах локализаций биообрастаний имеют различные биоповреждения - от микротрещин, микрократеров до полного разрушения металла на этих участках.

На поверхности чистого, незагрязненного металла, не имеющего контакта с органическими материалами, например, смазками, полимерными пленками, красками, грибы не могут развиваться. Биокоррозия металлов под действием грибов носит в связи с этим как бы вторичный характер, вначале

они поселяются и развиваются на органических материалах, контактирующих с металлом, а затем микробов, распространяясь на металл, вызывает коррозию своими метаболитами - кислотами, ферментами. [3, 4].

Для повышения эффективности нефтяных месторождений, полноты отдачи нефти месторождениями, был разработан и широко внедрен *метод законтурного заводнения* нефтесодержащих пластов. Метод заключается в том, что по периметру месторождения под землю нагнетается под давлением вода, которая выдавливает нефть из грунта и выносит ее вместе с собой. Таким путем была резко повышена нефтеотдача, особенно на тех месторождениях, где по мере истощения запасов давление нефти в пласте и ее добыча стали падать. После того как этот метод получил широкое распространение, по причине коррозии стали учащаться случаи аварий на нефтяных месторождениях.

Быстро изнашивалось и выходило из строя нефтепромысловое оборудование, разрушались трубопроводы.

В результате многочисленных исследований в нашей стране и за рубежом было установлено, что коррозия имеет биологическую природу и связана прежде всего с сульфатвосстанавливающими бактериями (СВБ). Основная причина возникновения биокоррозии на нефтяных месторождениях, где применялось законтурное заводнение, как оказалось, была связана с тем, что нагнетаемая под землю речная или озерная вода не проходила специальной очистки. Под землей оказались благоприятные температурные, химические и в целом экологические условия для интенсивного развития и размножения СВБ. От биокоррозии страдало, прежде всего, подземное оборудование скважин, а также надземное оборудование и трубопроводы, так как добываемая с нефтью вода содержала сероводород и была коррозионно активна. Вода отделялась от нефти, тут же на месторождении снова закачивалась в пласт и еще больше обогащалась агрессивными компонентами. Выход из строя насосного и бурового оборудования, многочисленные аварии в результате прорывов трубопроводов были следствием биокоррозии под действием СВБ. Другим примером биокоррозии под действием СВБ и связанных с ними в биоценозах микроорганизмов является коррозия стальных резервуаров с нефтепродуктами. Были обнаружены случаи коррозии стенок резервуаров с внутренней стороны. Коррозия носила язвенный характер вплоть до сквозных перфораций. Коррозионные поражения располагались в основном в донной части. Как показали исследования, в случаях коррозии в донной части резервуаров нефтехранилищ был обнаружен шлам и так называемая «подтоварная» вода. Вода попадала в нефтепродукты в процессе хранения и транспортировки и если своевременно не удалялась, то скапливалась внизу. В ней концентрировались и коррозионно-активные соли, и микроорганизмы. [5].

В нефтяной промышленности *проблема борьбы с биокоррозией* включает и мероприятия, направленные на предотвращение заражения мик-

роорганизмами продуктивных пластов. Целесообразнее направить усилия на предотвращение заражения нефтяных формаций коррозионно-опасными СВБ и другими бактериями, чем вести борьбу с проявлениями микробиологической коррозии.

По отношению к микробиологической проблеме нефтяные месторождения можно условно разделить на 3 группы:

1) новые месторождения, где интенсификация добычи нефти находится в начальной стадии и продукция нефтяных скважин не содержит сероводорода;

2) месторождения, находящиеся в поздней стадии эксплуатации, разрабатываемые с применением заводнения продуктивных пластов, где появление сероводорода обусловлено заводнением;

3) месторождения, где добываемая продукция содержит сероводород с начала разработки.

Для 1-й группы месторождений основным является предотвращение заражения продуктивных пластов. Для этого необходимо выбрать источник заводнения (основной критерий – отсутствие или минимальное содержание СВБ), а также обработать (для предупреждения возможного заноса в пласт СВБ, развития их в пласте при интенсивном водообмене) закачиваемую воду бактерицидами независимо от наличия или отсутствия СВБ. Дозировка бактерицида – постоянная в минимальной концентрации. Кроме того, следует периодически (2-3 раза в год) менять тип бактерицида для предотвращения адаптации СВБ к одному какому-то реагенту.

Для 2-й группы месторождений, где сероводород и СВБ обнаруживаются как в продуктивном пласте, так и в добываемой продукции, борьба с сульфатредукцией проводится в двух направлениях: подавление СВБ в пласте и защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. Подавление СВБ в пласте необходимо осуществлять обработкой нагнетательных скважин бактерицидами в ударной дозировке. Для защиты оборудования от коррозии рекомендуется обрабатывать среды реагентами комплексного действия (бактерицид-ингибитор), вводя их в различные точки защищаемой среды.

Для 3-й группы месторождений могут быть рекомендованы только антикоррозионные мероприятия с применением ингибиторов коррозии и ингибиторов-бактерицидов.

Существует несколько способов предотвращения микробиологической коррозии:

- применение ингибиторов;
- продувка закачиваемой воды кислородом для предотвращения развития анаэробов;
- защитные покрытия;
- катодная защита;
- удаление из закачиваемой воды органических веществ, где используется осаждение взвесей алюминевыми квасцами и дальнейшее окисление растворенных компонентов перекисями или другими реагентами.

Однако, данные методы не нашли большого применения, так как обладают рядом недостатков. [6].

Методы подавления жизнедеятельности бактерий подразделяются на физические и химические.

Применение физических методов угнетения микроорганизмов не загрязняет биосферу. К физическим методам относятся рентгеновские и ультрафиолетовые лучи, ультразвук, радиационное излучение (α -, β -, γ – лучи), токи высокой частоты и др. Характерной особенностью излучений является их способность вызывать ионизацию атомов и молекул, что приводит к разрушению молекулярных структур, вызывает патологические изменения в клетках и отмирание микроорганизмов.

Ионизирующее излучение обладает высокой проникающей способностью, при этом эффект воздействия зависит от дозы облучения. Нередки случаи, когда излучение в малых дозах стимулирует интенсивность жизненных процессов. Однако с возрастанием дозы излучения все резче проявляется угнетающее действие лучей – изменяются морфологические и физиологические свойства бактерий, задерживается их рост и размножение. Дальнейшее увеличение дозы лучистой энергии вызывает гибель бактериальной клетки.

Чувствительность бактериальных клеток к радиоактивным излучениям зависит от состава экологической среды обитания микроорганизмов, возраста культуры бактерий, наличия кислорода, температуры, pH и др.

Эффективным методом обеззараживания сточных вод является термообработка. Принцип термообработки – инжектирование паром, который нагревает сточную воду до 130°C. При этом погибает большая часть микроорганизмов.

Для защиты от микробиологической коррозии нашли применение и электрохимические методы. Однако, физические методы не получили широкого применения из-за их трудоемкости, сложности оборудования, необходимости соблюдения мероприятий по биологической защите обслуживающего персонала и, главным образом, из-за их одновременного действия.

Самым эффективным методом борьбы с микробиологической коррозией являются *химические методы* – обработка зараженных микроорганизмами сред бактерицидами, которые вызывают гибель микроорганизмов.

Бактерицидная активность химических веществ зависит от структуры соединений, дозировки, длительности применения, видового состава микрофлоры и условий среды обитания микроорганизмов. Известен механизм действия многих бактерицидов. Химический препарат, попадая в бактериальную клетку, взаимодействует с теми или иными ее компонентами. Причиной гибели микроорганизмов чаще всего является блокирование жизненно важных ферментов, ингибирование биосинтеза белка, нарушение дыхания, повреждение клеточной мембраны и повышение ее проницаемости под действием антимикробных препаратов. Ингибирующее действие некоторых бактерицидов связано с тем, что они создают неблагоприятные условия для развития микро-

организмов, например, сдвигают pH водной фазы в кислую (4 – 5) или щелочную (до 9 – 11) область.

Существующая классификация бактерицидов в известной мере условна и основана на следующих принципах: по биологическому действию (т.е. учитывая биологический вид агентов-разрушителей); техническому назначению и объектам применения (по группам биоповреждаемых материалов); химическому составу.

Бактерициды должны обладать следующими свойствами:

- совместно с минерализованными нефтепромысловыми средами не давать осадков, которые могут привести к снижению проницаемости продуктивных пластов;
- технологичностью (жидким состоянием, низкой вязкостью, низкой температурой застывания);
- стабильностью при длительном хранении;
- невысокой токсичностью для обслуживающего персонала, отсутствием резкого запаха;
- доступностью сырьевой базы.

Кроме перечисленных общих требований, к бактерицидам предъявляют специальные требования, учитывающие технические особенности защищаемых материалов и сооружений, условия их эксплуатации и т.д. Так, бактерициды, применяемые для защиты от коррозии бурового оборудования, должны быть совместимы с компонентами буровых растворов и не изменять их физико-химических свойств; бактерициды, используемые на нефтепромыслах, не должны растворяться в нефти и нефтепродуктах, чтобы не вызвать выхода из строя катализаторов на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Концентрация бактерицида считается эффективной, если обеспечивается гибель не менее 99% бактерий.

Подбор бактерицидов необходимо проводить на нескольких этапах.

Первый этап – опробование бактерицидов в лабораторных условиях. Обычно определяют концентрации, вызывающие бактериостатическое действие (задержку развития) и бактерицидное, при котором происходит отмирание клеток.

Для испытания эффективности ингибиторов используют как музейные образцы СВБ, так и культуры, выделенные непосредственно из нефтепромысловых сред. Поскольку микроорганизмы со временем адаптируются к бактерицидам и приобретают устойчивость к ним, целесообразно при лабораторных испытаниях уточнить степень адаптируемости пластовой микрофлоры к бактерициду. Свойства бактерицида и его активность могут изменяться в зависимости от состава пластовых вод и вмещающих пород. Поэтому испытание бактерицидов должно проводиться в условиях, максимально приближенных к пластовым.

Второй этап – разработка метода применения бактерицида на опытном участке пласта. Второй этап также включает в себя испытание бактерицида в промысловых условиях с определением показателей активности микробиологических процессов и зон максимального развития коррозии. При этом

рекомендуется определять показатели активности сульфатредукции не только в воде из призабойных зон нагнетательных скважин, но и в водах, извлеченных добывающими скважинами, поскольку по мере проникновения бактерицида в глубь пласта (с закачиваемой водой) происходит его разбавление.

Третий этап – широкое применение ингибитора на данном месторождении, включающее разработку технологических схем и количественные расчеты.

В настоящее время накоплен немалый опыт в области разработки и рекомендации эффективных ингибиторов-бактерицидов для систем заводнения нефтяных пластов, в том числе и призабойной зоны нагнетательных скважин, причем большинство таких реагентов относятся к органическим соединениям.

К настоящему времени разработан широкий спектр биоцидов, представляющих собой азот-, кислород-, серо-, галогенсодержащие органические и неорганические соединения.

Наибольшее распространение среди них получили *азотсодержащие соединения с длинными углеводородными цепями*. По химическим свойствам они разделяются на:

- производные алифатических жирных кислот (первичные, вторичные и третичные моноамины, диамины и амиды; полиэтоксилированные амины, диамины и амиды); соли указанных соединений включают производные уксусной, фосфорной, олеиновой, нафтеновой и других жирных кислот природного (кислоты кокосового, соевого и талового масел, натуральных жиров и других масел) или синтетического происхождения (СНПХ-1004, ИКБ-4, ТАЛ-2, ДОН-52, АНП-2);
- имидазолины и их производные: ИКБ-4В, контрол К-147;
- четвертичные аммониевые основания и их производные: Дон-2, Дон-3;
- производные пиридина: И-1-А, “Север-1”, КИ-1;
- другие азотсодержащие соединения.

Одним из широко применяемых способов борьбы с сульфатредукцией является закачка в пласт раствора формалина и высокоминерализованных вод хлоркальциевого типа. Известны результаты применения формалина и высокоминерализованных вод в заводняемых пластах Ромашкинского нефтяного месторождения. Было выяснено, что для борьбы с развитием СВБ и образованием сероводорода в призабойной зоне скважин достаточно проводить обработку формалином через каждые 9 – 12 месяцев. Также было установлено, что высокоминерализованные сточные воды необходимо закачивать

периодически (через каждые 9 – 11 мес.) в течение не менее трех суток.

Однако, при этом способе СВБ способны приспосабливаться к высокой минерализации, образуя солеустойчивые формы. Кроме того, при ремонтных работах на скважинах и в процессе закачки воды в пласт пары формалина, попадая в воздух, вызывают сильное раздражение оболочки глаза. Для подавления роста бактерий требуется большая доза реагента – 1 - 3 г формалина на 1 л воды. С учетом того, что в пласте произойдет разбавление закачиваемой воды пластовыми водами, дозу формалина увеличивают до 0,4 г/л закачиваемой воды. Поэтому его применение обходится дорого.

В нашей стране и за рубежом широко используют соли четвертичных аммониевых кислот: алкилтриметиламмонийхлорид, соевый триметилхлорид аммония, талловый триметилхлорид аммония и др. Их преимуществом перед другими биоцидами является продолжительное время сохранения активности при низких минимальных биоцидных концентрациях и относительно низкая стоимость. Возможный механизм действия четвертичных солей аммония связан с катионной структурой этих соединений и способностью растворяться в фосфолипидных слоях клеточной оболочки бактерий, вызывая их разрушение. Бактерицидное действие четвертичных соединений аммония зависит от природы содержащихся в их молекулах углеводородных цепей. [6, 7].

Литература

1. Е.Л. Пехташева. Биоповреждения и предохранение непищевых материалов/Е.Л.Пехташева - Москва, Изд. «Мастерство», 2002.- 224 с.
2. Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков, а. С.Ю. Софьина, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. Вестник Казанского технологического университета- 2012- Т.5.- 131-133 с.
3. Е.И. Андреюк. Микробная коррозия и ее возбудители/ Е.И. Андреюк, В.И. Билай, Э.З. Коваль - Киев, Наукова Думка-1980-258с.
4. М.В.Гусев. Микробиология/ М.В.Гусев, Л.А.Минеева - М.: Академия- 2003.- 464с.
5. Р.Г. Галлеев, Повышение выработки трудноизвлекаемых запасов углеводородного сырья/ Р.Г. Галлеев - Москва-1997.-352с.
6. Биоповреждения, методы защиты, Сб. докл., Полтава: Научный Совет по биоповреждениям АН СССР-1985.- 182с.
7. Химическая энциклопедия в пяти томах. Пол – Три - М.: «Большая Российская Энциклопедия», 1995.- Т. 4.