

Несмотря на многочисленные исследования, убедительно показывающие отрицательное воздействие бактерий на процессы нефтедобычи, многими добывающими компаниями явно недооценивается этот фактор. На промыслах обычно нет возможности анализа сточных вод на зараженность, и этим занимаются научные подразделения и исследовательские институты. На месте же технологи наблюдают, например, снижение эффективности противокоррозионной защиты, но причин для этого может быть несколько: неправильный выбор ингибитора или его дозировки, попадание в систему кислорода воздуха, абразивное воздействие частиц или же, чаще всего, интенсивная биокоррозия. Только после начала полномасштабного промышленного применения бактерицидов удается оценить вклад биокоррозии в общий процесс коррозионного разрушения оборудования. Бактерициды нашли также широкое применение для стабилизации и увеличения срока службы буровых растворов и при проведении комплекса мероприятий по повышению нефтеотдачи пластов.

ПРИМЕНЕНИЕ БАКТЕРИЦИДОВ И ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕДОБЫЧИ

Ю.Д.МОРОЗОВ
С.В. МОЛОДКИН

генеральный директор ОАО «НПО «Технолог»
зам. генерального директора ОАО «НПО «Технолог» по науке

г. Стерлитамак

ВРЕД, НАНОСИМЫЙ БАКТЕРИЯМИ

На сегодняшний день общеизвестным и доказанным является отрицательное воздействие микроорганизмов на процессы нефтедобычи, начиная от бурения скважин и заканчивая транспортировкой товарной нефти.

При бурении жизнедеятельность целлюлозоразлагающих и других видов бактерий приводит к быстрому ухудшению технологических свойств бурового раствора, которое выражается, в частности, в повышении показателя фильтрации.

При добыче нефти методом заводнения пласта вместе с закачиваемой водой бактерии поступают в систему поддержания пластового давления, в пласт и в систему сбора и подготовки нефти при использовании поверхностных вод. Повышенная зараженность нефтепромысловой воды разнообразными группами бактерий приводит к снижению проницаемости пород, закупориванию призабойных зон и, как следствие, к снижению нефтеотдачи. Жизнедеятельность микроорганизмов в системе нефтесбора и ППД¹ приводит к резкому увеличению скорости наиболее опасной локальной коррозии оборудования. Доказано, что основную опасность представляют так называемые сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ).

Известно, например, что в стерильной среде, содержащей до 500 мг/л сероводорода, скорость коррозии низка из-за пассивации поверхности (образуется пленка сульфида железа), а при заражении СВБ защитная пленка разрушается и

скорость коррозии резко возрастает (1). Это обусловлено образованием на поверхности металла колоний микроорганизмов, которые выделяют концентрированный сероводород, усиливают электрохимическую коррозию за счет повышения проводимости между катодными образованиями сульфида железа и анодной поверхностью металла (т.е. за счет деполяризации на локальных участках поверхности), а также изолируют поверхность металла от воздействия обычных ингибиторов коррозии.

Исследования, проведенные на месторождениях, входящих в ООО «Лукойл-Коми», показали, что при концентрации сероводорода в объеме среды около 100 мг/дм³ под отложениями продуктов коррозии и адгезионных форм бактерий концентрация биогенного сероводорода достигает 1400 мг/дм³. Это приводит к увеличению скорости коррозии локальных участков: в системе ППД – до 3,5 мм/год, а в скважине – до 25-30 мм/год. Разрушения на водоводах носят язвенный характер, располагаются по нижней образующей труб под слоем продуктов коррозии, характеризуются наличием слизи, липкостью и хорошей сцепляемостью с поверхностью (2).

Считается, что наиболее благоприятными условиями для сульфатредукции в нефтяных пластах являются температура 35-40°C, присутствие углеводородоокисляющих бактерий, продукты жизнедеятельности которых служат источниками питания для СВБ, и наличие достаточного количества сульфатов. С увеличением

обводненности, содержания углекислого газа и СВБ создаются условия для роста аварийности трубопроводов систем нефтесбора и ППД¹ (3).

Процессы активной жизнедеятельности СВБ катализируются ионами железа, поэтому наиболее благоприятные условия для образования адгезионных форм бактерий формируются в системе подготовки нефти и утилизации сточных вод промыслов. Кроме резкого увеличения скорости локальной коррозии, под биоценозом неизбежно происходит активный процесс сульфидного наводороживания металла, что приводит к его хрупкости и еще быстрее выводит из строя стенку трубы или днище емкости (6).

ПОДАВЛЕНИЕ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ СВБ ПРИ ПОМОЩИ БАКТЕРИЦИДОВ

Наиболее распространенным методом подавления жизнедеятельности микроорганизмов в условиях нефтедобычи является применение химических реагентов органической природы — бактерицидов (4).

Для подавления жизнедеятельности СВБ ОАО НПО «Технолог» выпускает 6 марок бактерицидных препаратов серии ЛПЭ; последовательное применение различных бактерицидов этой серии исключает адаптацию бактерий. Начало производству и применению бактерицидов ЛПЭ было положено в 1986 году освоением промышленного производства первого препарата этой серии — «Бактерицида ЛПЭ-11».

Более 20 лет научных исследований позволили многократно повысить ►

ТРУБОПРОВОД / КОРРОЗИЯ

эффективность бактерицидов ЛПЭ и проработать методику их применения. На бактерициды ЛПЭ имеются все необходимые сертификаты и разрешения на применение в процессах добычи и подготовки нефти. Полное подавление СВБ достигается, в зависимости от марки препарата, при дозировке от 50 до 300 мг/л.

ПРИМЕНЕНИЕ БАКТЕРИЦИДОВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Все шире применяются бактерициды серии ЛПЭ для стабилизации биоразлагаемых компонентов буровых растворов. Здесь введение бактерицида обеспечивает не только подавление сульфатвосстанавливающих и целлюлозоразлагающих бактерий, но и снижает концентрацию сероводорода, улучшает смазочные и противозносные свойства промывочной жидкости, что, в конечном счете, увеличивает пробег долота, снижает загрязнение окружающей среды сероводородом. Важнейшим фактором, определяющим возможность использования бактерицида в составе бурового раствора, является его влияние на реологические свойства. Исследования, проведенные в БашНИПИнефть, показали, что введение бактерицида ЛПЭ-32 в буровой раствор приводит к повышению структурно-механических и реологических показателей глинистого раствора; кроме того, этот препарат был рекомендован как нейтрализатор сероводорода (10).

Сравнительные испытания, проведенные в ОАО «АЗГП» (Альметьевский завод глинопорошка) показали, что введение в глинистый раствор бактерицида ЛПЭ-32 в количестве 0,05% позволяет стабилизировать параметры бурового раствора во времени. Так показатель фильтрации исходного свежего раствора составил 5,6 см³,

без введения бактерицида через 5 дней он увеличился до 18,8 см³, а при введении 0,05% ЛПЭ-32 сохраняется на уровне 5-6 см³ в течение 15 суток (через 15 суток опыт прекратили). Аналогично были испытаны несколько других бактерицидов: «Катамин», «СНПХ-1004», «СНПХ-1003», однако ни один из них не оказывал столь эффективного стабилизирующего действия на параметры раствора (табл. 1)

Далее в ходе испытаний было показано, что бактерицид ЛПЭ-32 хорошо совместим не только с глинистыми, но и с биополимерными буровыми растворами, и с 2007 г. он успешно применяется и для стабилизации биополимерных растворов. Благодаря применению бактерицида ЛПЭ-32, удалось увеличить время работы буровых растворов с 14 до 30 суток (9).

ПОВЫШЕНИЕ НЕФТЕОТДАЧИ

Применение бактерицидов ЛПЭ позволяет также повысить нефтеотдачу пласта. Этот эффект связан с удалением биобразований в призабойных зонах скважин и продуктивном пласте.

При промышленных испытаниях на месторождениях Урало-Поволжья и Западной Сибири применение бактерицида ЛПЭ-11 позволило увеличить приемистость нагнетательных скважин на 30-50%, обводненность продукции снизить на 1,5-5,0 %, добычу нефти повысить на 0,3-0,5% (7).

Для повышения нефтеотдачи особенно эффективно совместное применение неионогенных ПАВ и бактерицида ЛПЭ. Эти компоненты могут быть введены как по отдельности, так и в виде готовой композиции ЛПЭ-НОЛ. Здесь эффект связан с защитой неионогенного ПАВ от биодеструкции, а также с уменьшением адсорбции ПАВ на породе. Так по данным лабораторных и

промышленных испытаний при совместной закачке раствора неионогенного ПАВ и бактерицида ЛПЭ-11 адсорбция ПАВ уменьшается на 30-40%, а биодеструкция – на 90-100%.

Известный метод повышения нефтеотдачи путем закачки раствора полиакриламида также очень хорошо сочетается с применением бактерицидной обработки – бактерицид защищает полиакриламид от разложения.

ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

При применении бактерицида ЛПЭ-32 совместно с неионогенными деэмульгаторами наблюдается синергетический эффект резкого увеличения скорости деэмульсации водонефтяной эмульсии. Проведенные исследования показали, что скорость отделения воды увеличивается от 2 до 6 раз. Этот эффект может быть успешно использован при обработке скважин, страдающих от вязких эмульсий и АСПО, а также там, где время деэмульсации ограничено и не достигается необходимая степень отделения воды.

ПРИМЕНЕНИЕ БАКТЕРИЦИДОВ ЛПЭ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ БИОКОРРОЗИИ

Наиболее подвержены биокоррозии системы поддержания пластового давления и системы сбора и подготовки нефти. Необходимость обработки определяется анализом нефтепромысловых вод на зараженность СВБ по стандартной методике (5).

Так, анализом на зараженность проб воды на Кушкульском месторождении было установлено, что в продукции добывающих скважин (в пластовой воде) содержится до 10² Кл/см³ СВБ. В закачиваемых же в пласт сточных водах содержатся уже активные формы СВБ в количестве ►

№ пп	Состав раствора	Параметры раствора					
		ρ г/см ³	Т сек.	Ф с м ³ /30 мин.	pH	ρ ₀ омм	К мм
1.	H ₂ O+16%ПБМГ-Спец(2:6) +0,4 % 9Н КМЦ+1,5% Ф-РК	1,09	32	5,6	7,9	3	1
2.	(1) через 5 дней	1,075	21	18,8	6,7	2,3	1
3.	(1) через 10 дней	1,01	20	36	6,9	2,1	2
4.	H ₂ O+ 0,05%бактерицид ЛПЭ-32+16%ПБМГ-Спец(2:6) +0,4 % 9Н КМЦ+ 1,5% ФИТО-РК	1,09	30	4,8	7,3	3	1
5.	(4) через 5 дней	1,09	33	4,8	7,5	3	1
6.	(4) через 10 дней	1,09	30	6	6,9	2,5	1
7.	H ₂ O+0,05% СНПХ 1003+16%ПБМГ-Спец(2:6) +0,4 % 9Н КМЦ+ 1,5% ФИТО-РК	1,08	30	4,4	8,2	3	1
8.	(7) через 5 дней	1,08	23	10	6,5	2,4	1
9.	(7) через 10 дней	0,97	20	44	6,3	2,4	1
10.	H ₂ O+ 0,05% СНПХ 1004+16%ПБМГ-Спец(2:6) +0,4 % 9Н КМЦ+ 1,5% ФИТО-РК	1,1	33	8	8,1	3	1
11.	(10) через 5 дней	1,08	23	8	6,7	2,6	1
12.	(10) через 10 дней	0,93	23	40	6,0	2,4	1
13.	H ₂ O+ 0,05% Катамин 16%ПБМГ-Спец(2:6) +0,4 % 9Н КМЦ+ 1,5% ФИТО-РК	1,095	30	5,6	8,1	3	1
14.	(13) через 5 дней	1,09	23	8,4	6,6	2,5	1
15.	(13) через 10 дней	1,03	20	44	6,2	2,4	2

Табл. 1. Лабораторные исследования по определению эффективности бактерицидов различной модификации

10^6 - 10^{10} Кл/см³. Учитывая, что наиболее активные формы СВБ появляются в резервуарах очистных сооружений и в водоводах, в данном случае следует уничтожать СВБ в первую очередь в системе утилизации сточных вод (6).

После определения зараженности подбирают наиболее эффективную для данных конкретных условий марку бактерицида, – естественно, учитывая его стоимость, и проводят обработку либо локальных объектов, либо всей системы, что, конечно, приносит больший эффект.

Возможны два варианта проведения бактерицидной обработки – это либо периодическая 1-2 раза в год обработка всего объема нефтепромысловой жидкости ударными дозами бактерицида, при этом его подают в количестве от 0,5 кг/м³ до 2 кг/м³ нефтепромысловой воды в течение 1-2 суток, либо непрерывная дозировка при концентрациях от 30 до 150 мг/дм³.

После обработки ударной дозой вновь отбирают пробы на зараженность СВБ, что позволяет судить об эффективности действия реагента. Технологический же эффект проявляется прежде всего в уменьшении скорости локальной биокоррозии и, как следствие, в сокращении числа аварийных порывов трубопроводов и увеличении срока службы оборудования.

Например, в 1988 г. была проведена первая обработка сточных вод системы ППД НГДУ «Аксаковнефть» ОАО «АНК «Башнефть» бактерицидом ЛПЭ-11. Было установлено, что динамика аварийности заметно изменила свой ход: ее уровень начал неуклонно снижаться. Вторая обработка в 1991 г. производилась в течение 2-х суток с ударной дозировкой до 2500 г/м³. Реагент закачивался на выход отстойников по воде КССУ² цеха ППН³. Обработанная биоцидом вода поступала в систему ППД. Биоцидная обработка производилась в августе 1991г., эффект от закачки начал проявляться в ноябре того же года. Он длился в течение 12 месяцев. В результате ситуация с аварийностью нормализовалась, сформировалась устойчивая тенденция снижения годовой аварийности (6).

Дополнительным эффектом биоцидной обработки является снижение концентрации сероводорода в нефти и сточной воде. Это происходит, во-первых, благодаря снижению доли биогенного сероводорода, а во-вторых, благодаря способности бактерицида поглощать, нейтрализовать уже имеющийся сероводород. Так в НГДУ «Южарланнефть» АНК «Башнефть» за 5 лет регулярного применения ЛПЭ-11, а затем ЛПЭ-32 удалось снизить содержание сероводорода в нефти с 50 до 15 мг/м³, а на месторождениях, где не использовалась биоцидная обработка, концентрация сероводорода повысилась с 10 до 100 мг/л за тот же период.

ПРЕИМУЩЕСТВА БАКТЕРИЦИДОВ ЛПЭ

В заключение остановимся на некоторых преимуществах бактерицидов ЛПЭ по сравнению с аналогами,

присутствующими на рынке.

Во-первых, это высокая биоцидная активность, под которой понимается минимальная дозировка бактерицида, необходимая для полного подавления жизнедеятельности СВБ. ОАО «НПО «Технолог» сегодня имеет возможность и производит композиции, действующие при концентрации менее 50 мг/л.

Во-вторых, при высокой активности эти композиции малотоксичны для человека и животных – относятся к 4 классу опасности.

В третьих, все бактерициды серии ЛПЭ полностью растворяются в воде с получением гомогенного раствора и нерастворимы в нефти. Это является большим преимуществом, так как полная растворимость в воде обеспечивает эффективную обработку всевозможных застойных зон, где интенсивно развиваются микроорганизмы, а также гарантирует отсутствие загрязнения нефти посторонними примесями.

Таким образом, бактерициды серии ЛПЭ обеспечивают:

- снижение биокоррозии и общей коррозии за счет подавления СВБ и улучшения действия обычных ингибиторов;
- повышение нефтеотдачи, причем отлично сочетаются с использованием неионогенных ПАВ и ПАА;
- усиливают действие деэмульгаторов;
- поглощают сероводород;
- обеспечивают стабилизацию характеристик буровых растворов;
- при этом они безопасны для людей и доступны по цене.

РАЗРАБОТКА НОВОГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ «ПОИСК»

Понятно, что биоцидная обработка не должна подменять применение обычных ингибиторов коррозии, биоцид применяется совместно с ингибитором и усиливает его действие, благодаря очищению поверхности от колоний микроорганизмов.

Представляют интерес реагенты комплексного действия, сочетающие функции ингибитора и бактерицида. Их применение сокращает номенклатуру используемых реактивов, но действующая концентрация продукта как ингибитора коррозии и как биоцида обычно не совпадает, и для подавления бактерий все равно предполагаются периодические обработки ударными дозами; во-вторых, такие реагенты значительно дороже. Поэтому при выборе того или иного продукта безусловно необходимы лабораторные и промышленные испытания с определением не только технологической, но и экономической эффективности. Бессспорно одно: бактерицид и ингибитор должны хорошо сочетаться, быть совместимыми и взаимно дополнять друг друга. Поэтому в дополнение к биоцидам в ОАО «НПО «Технолог» был разработан новый ингибитор коррозии «ПОИСК». В ходе лабораторных исследований было отработано множество вариантов и композиций. Т.к. биоциды ЛПЭ водорастворимы,

первоначально исследовалась возможность синтеза водорастворимого ингибитора и включения его в состав композиции бактерицида ЛПЭ. Однако, все проверенные водорастворимые ингибиторы уступают маслорастворимым если не по эффективности, то по продолжительности последствия. Поэтому ингибитор «ПОИСК» разработан маслорастворимым (вододиспергируемым). По эффективности новый продукт не уступает имеющимся на рынке аналогам, он обеспечивает защитный эффект порядка 95-98 % при дозировке 25-35 мг/л, отлично сочетается с биоцидом ЛПЭ, а от аналогов отличается более низкой ценой. Разработана также модификация ингибитора, обладающая свойствами бактерицида – полное подавление жизнедеятельности СВБ наблюдается при концентрации 75-100 мг/л.

В 2008 году на ингибитор «ПОИСК» были получены сертификат соответствия и сертификат на применение в технологических процессах добычи и транспорта нефти, получено санитарно-эпидемиологическое заключение, проведены лабораторные и стендовые испытания в независимых лабораториях. ■

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Д.Л. Рахманкулов, В.Н. Зенцов и др. Ингибиторы коррозии. Т.3, М.: Интер 2005.
2. В.В. Шкандратов, С.К. Ким. Актуальные проблемы коррозии: методы и технологии антикоррозионной защиты, внедряемые на месторождениях ООО «Лукойл-Коми». Территория Нефтегаз №3 2007.
3. Н.Г. Ибрагимов, А.Р. Хафизов, В.В. Шайдаков Осложнения в нефтесодобу, 2003.
4. И.Б. Резяпова. Сульфатвосстанавливающие бактерии при разработке нефтяных месторождений. – Уфа: Гилем, 1997.
5. РД 39-3-973-83 «Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов». Уфа: ВНИИСПТнефть, 1984.
6. Д.Л. Рахманкулов, Д.Е. Бугай и др. Ингибиторы коррозии Т.4, – М.: Химия, 2007.
7. Р.Х. Хазипов, И.Б. Резяпова. Химическое и нефтегазовое машиностроение – №4 2001.
8. Заключение по бактерицидам для буровых растворов ОАО «Альметьевский завод глинопорошка» («АЗГП») г. Альметьевск: 2008.
9. Информационное письмо о применении бактерицида ЛПЭ-32 для стабилизации буровых растворов. ООО «Центр внедрения технологий» г. Бугульма, 2008.
10. Заключение о лабораторных испытаниях реагента ЛПЭ-32, поставляемого НПО «Технолог» г. Стерлитамак. БашНИПИнефть. – 2002.