

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ В СРЕДАХ С СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ

У.С. Назаров, Н.С. Салиджанова, Ш.М. Нашвандов, О.И. Хидиров  
АО «O'ZLITINEFTGAZ», Ташкент, Узбекистан

### Some Features of Quaternary Ammonium Compounds as a Corrosion Inhibitor in Environments With Sulfate-Reducing Bacteria

U.S. Nazarov, N.S. Salidjanova, Sh.M. Nashvandov, O.I. Xidirov  
JSC «O'ZLITINEFTGAZ», Tashkent, Uzbekistan

#### ABSTRACT

The development of oil fields with the maintenance of reservoir pressure by pumping water without antibacterial preparation leads to widespread infection by microorganisms of oil-field waters that circulate in the reservoir system – surface equipment. In this aspect, it was interesting to conduct research on the identification and identification of microorganisms of metal destructors of field installations, as well as oil itself on specific microbiological media intended for various groups of microorganisms causing biocorrosion of pipelines. In this regard, the biocenosis of samples of water, oil, scrapers from oilfield pipelines, selected in different seasons: winter, spring, summer, autumn, was studied. In order to solve the problem of eliminating corrosive processes caused by certain groups of microorganisms, the influence of a number of effective bactericides on the viability of bacteria has been tested, recommendations for their use have been developed.

#### KEYWORDS:

Aggressive environment;  
Biocenosis;  
Biocorrosion;  
Reagent;  
Recommendations.

e-mail: [sh.nashvandov@liting.uz](mailto:sh.nashvandov@liting.uz)

<https://doi.org/10.53404/Sci.Petro.20220100024>

Наибольшая численность микроорганизмов характерна для призабойной зоны нагнетательных скважин, где формируется бактериальное сообщество, основанное на процессах биогенной деструкции остаточной нефти. Призабойная зона нагнетательных скважин может рассматриваться как своеобразный природный ферментер, инокуляция которого происходит через нагнетательные скважины.

В настоящее время в литературе не существует единого мнения по отношению к микроорганизмам пластовых вод, их полезности или вреда для разработки нефтяных месторождений. Часть научных публикаций посвящена методам биоцидного воздействия на пласт, позволяющим снижать бактериальное заражение и удалять из пласта продукты биодеструкции нефти, часть публикаций – методам искусственного повышения активности внутрипластовых микроорганизмов, а также внесения в пласт дополнительных бактерий вместе с питательными средами [1,2].

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных изучению микрофлоры нефтепромысловых вод и высокообводненных продуктивных отложений (3-7). При этом классифициру-

ются различные типы внутрипластовых микроорганизмов и продукты их метаболизма:

– гетеротрофные бактерии (ГТБ) развиваются на стенках резервуаров внутренней поверхности труб, на породе и используют в процессе обмена веществ кислород. К ним относятся денитрифицирующие бактерии (ДНБ), использующие в качестве источника азота нитриты, но источником энергии для них служит органическое вещество; представителями этой группы являются *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Arthobacter* и др. Эти бактерии способны образовывать массивную пленку слизи на твердых поверхностях. Слизь представляет собой липкий материал полисахаридной природы, который защищает бактерии от воздействия неблагоприятных факторов внешней среды, а, кроме того, под слоем слизи создаются условия, благоприятные для функционирования анаэробных бактерий, в особенности сульфатовосстанавливающих (СВВ);

– углеводородокисляющие бактерии (УОБ) помимо накопления слизи и биомассы способны преобразовывать компоненты нефти до более простых органических соединений, служащих источником углерода и энергии для микроорга-

низмов других физиологических групп.

– тионовые бактерии (ТБ) способны использовать энергию окисления восстановленных соединений серы в сульфаты для ассимиляции углерода, проявляют высокую коррозионную активность в нефтепромысловых средах, а, кроме того, могут способствовать образованию сульфатов из различных серосодержащих соединений, необходимых для жизнедеятельности СВБ в обедненных сульфитами водах;

– микроорганизмы в пласте вступают во взаимодействие с нефтью, однако еще в середине XX века и отечественными и зарубежными учеными было доказано, что интенсивный процесс развития биоценоза в пластовых условиях резко ухудшает свойства добываемых нефти [32] и главной причиной утяжеления нефти является окисление легких углеводородов в результате биогенного восстановления сульфатов;

– сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ), по мнению большинства исследователей, являются наиболее вредными для процесса нефтедобычи [8], т.к. адаптируясь в нефтяном пласте, СВБ вызывают интенсивные процессы образования сероводорода, который усиливает коррозию промышленного оборудования, ухудшает товарное качество добываемых нефти и газа и создает дополнительные технологические сложности при очистке и переработке этих продуктов; кроме того эти бактерии способны закупоривать поры пласта не только за счет слизи, но и за счет осаждения сульфата железа, образуемого в результате взаимодействия сероводорода, выделяемого бактериями, с ионами железа, содержащимися в пластовой воде, что резко снижает объем добычи нефти.

Таким образом, из литературы следует, что различные виды бактерий развиваются в пласте комплексно, а микробиологический процесс, как правило, происходит в 2 этапа [9]:

- активация аэробных бактерий, приводящая к окислению органических соединений нефти;
- активация анаэробных бактерий, происходящая с генерированием газов.

Так, развитие всех видов пластовых микроорганизмов создает условия для последующего развития анаэробной микрофлоры, главным образом, СВБ.

В процессе изучения процессов окисления нефти под действием СВБ было установлено, что легкие углеводородные фракции окисляются до углекислоты и воды, а более тяжелые парафинистые фракции преобразуются в нафтеновые углеводороды. Плотность нефтей при этом резко возрастает, количество парафина снижается на 30-40%. В асфальтене повышается содержание

серы от 0.94 до 1.37 %, общее количество углерода уменьшается на 1.6 %. В водной фракции обнаруживаются продукты окисления нефти – альдегиды, кислоты и т.д. [10].

На некоторых месторождениях США на глубине около 500 м залегают пласты тяжелой нефти с сероводородной водой, почти лишенной газа, что, по мнению ученых, является следствием процессов сульфатредукции [11].

Сочетание смолистых нефтей с сероводородными водами установлено для ряда месторождений Урало - Поволжья, Средней Азии, Сахалина, Эмбы и других районов. Тяжелые, вязкие, высокосернистые нефти Урало-Поволжья, содержащие небольшое количество бензиновой фракции и парафина, находятся в пластовых отложениях, где обнаруживается сероводород и СВБ [12].

На месторождении Самарские Луки осерненные нефти находятся в Западной части, где наблюдается протекание активного процесса сульфатредукции. Применение вторичного метода добычи нефти на Ромашкинском месторождении обусловило активное протекание микробиологических процессов, что привело к появлению окисленной нефти.

Под действием микрофлоры происходит качественное изменение не только нефти, но и газа [13] и там, где газ контактирует с сероводородной водой и содержит большое количество сероводорода, содержание метана в нем заметно уменьшается.

Очень показательны различия в составе газа на крупнейшем нефтегазовом месторождении Амарилио (США) [14]. В западной части, где залежь контактирует с водой, газ богат сероводородом и беден метаном, а в остальной части газ без сероводорода и в основном состоит из метана.

Аналогичные явления отмечены на месторождениях Мексики, где до обводнения газ на 90% состоял из метана, а после обводнения водонефтяная смесь содержала значительное количество углекислоты и сероводорода. Этот газ перестал гореть. [15, 16].

Общеизвестно, что сероводород, реагируя с металлами, образует сернистое железо. Поверхность металла разъедается мелкими язвочками или точками (питтинговая коррозия) [17-18].

Язвочки покрываются сверху рыхлыми продуктами коррозии, преимущественно состоящими из сернистого железа и гидрата закиси железа. В присутствии кислорода коррозионные бугорки покрываются корочкой, состоящей из гидрата окиси железа. Под слоем продуктов коррозии СВБ углубляются в металл и разрушают его до сквозных отверстий.

Отложение сернистого железа на поверхности оборудования и трубопровода способствует возникновению гальванических пар (анода и катода). Сернистое железо при этом служит катодом, чистая поверхность разрушаемого металла - анодом. Двуокись углерода снижает pH, что препятствует образованию на поверхности металла защитной пленки. Пленка окислов становится рыхлой и легко смывается потоком жидкости. Снижение pH вызывает усиление химической коррозии металла.

Таким образом, при восстановлении сульфатов бактериями усиливается как электрохимическая, так и химическая коррозия промышленного оборудования. Образцы стали в пластовой воде, где развиваются СВБ, подвергаются разрушению в 11-13 раз быстрее, чем в стерилизованной пластовой воде. Потеря в весе образцов металла в 19-20 раз больше при биохимическом восстановлении сульфатов до сероводорода, чем при отсутствии этого процесса. Таким образом, возникновение в нефтеносных пластах биохимического восстановления сульфатов приводит к ухудшению качества нефти и газа [15, 16].

В зарубежной практике уже в 60-х годах XX века для предотвращения заражения пласта микроорганизмами стали применяться химические реагенты, обладающие бактерицидным действием [17, 21-23]. В США сульфатовосстанавливающие бактерии, вызывающие закупорку нефтяных пластов, подавляются с помощью таких органических бактерицидов как пиримидины, фенолы, нитропарафины, причем бактерициды используются как для стерилизации нагнетаемой в пласт воды, так и для уничтожения микроорганизмов в пласте [19].

Несмотря на широкий круг соединений, применяемых в качестве бактерицидов для защиты от биоповреждений в различных отраслях народного хозяйства, в нефтяной промышленности ассортимент применяемых бактерицидов весьма ограничен. На сегодняшний день лишь некоторые реагенты – бактерициды нашли свое применение в нефтедобыче. К ним относятся СНПХ-1002 и ЛПЭ-11в [20]

СНПХ-1002 – водный раствор алкилфенолятов натрия [25]. Внедрение реагента в отрасли осуществляется с 1984 года. Промышленные испытания бактерицида в объединениях: Татнефть, Башнефть, Нижневартовскнефтегаз, Коминнефть. Промышленные испытания показали, что при закачке реагента в количестве 1÷3 г на 1 м<sup>3</sup> порового объема пласта, технологический процесс применения СНПХ-1002 обеспечивает:

- получение дополнительной нефти от 80 до

950 тонн на 1 т реагента;

- снижение содержания сероводорода в попутном газе на 60-80%, в попутно добываемой жидкости на 50-60%;
- подавление жизнедеятельности СВБ в продуктивных нефтяных пластах до 100%
- снижение аварийности уменьшение количества порывов в системе поддержания пластового давления (ППД).

На Алехинском месторождении в качестве реагента был применен препарат «Бактерицид ЛПЭ-11в». Величина удельного технологического эффекта от применения технологии биоцидного воздействия составила 248.7 т дополнительно добытой нефти на 1 т закачанного бактерицида [26]

В НПО «Нефтегазтехнология» проведена серия работ [27] по определению оптимального времени и объема биоцидного воздействия по кинетическим параметрам процесса подавления микрофлоры биоцидом в пористой среде коллектора. В работе Т.А. Исмагилова и др. [28] обобщены результаты систематического применения биоцидной технологии на Южно-Балыкском месторождении. Авторами показано, что доля собственно биоцидной составляющей технологического эффекта равна примерно половине всей дополнительно добытой нефти и проявляется, в основном, после первых воздействий. После удаления биообразований, накопившихся в течение длительного времени, при дальнейшей обработке закачиваемой воды бактерицидами, технологический эффект от биоцидного действия снижается с 3509 т до 70 т на 1 т реагента. То есть сохраняется лишь эффект от гидрофобизации породы [29].

Этот результат объясняет тот факт, что в зарубежной практике отсутствуют методы повышения нефтеотдачи с помощью биоцидов. Поскольку в процессе разработки нефтяной пласт постоянно стерилизуется [17, 23], то в нем вообще не образуются продукты метаболизма, усложняющие нефтедобычу.

Процесс биоповреждения является результатом взаимодействия микроорганизмов-деструкторов с разрушающимся материалом. Необходимым условием биоповреждения является тесный контакт микроорганизмов с поверхностью материала, т.е. адгезия. В процессе адгезии и последующей колонизации бактерий на поверхности образуется биопленка, представляющая собой совокупность микроорганизмов и продуктов их метаболизма, которая влияет на процессы, происходящие на поверхности материалов.

Так как биокоррозия определяется биологическими процессами (более сложными и менее

предсказуемыми в сравнении с химическими), она более сложна. И борьба с ней затруднена. В экспериментах мониторинга биокоррозии проводили, проверяя осадок из различных вод, отобранных со скважин, а также соскобев с трубопроводов, наиболее пострадавших от коррозии.

Наличие сульфидов и сульфатов (продуктов жизнедеятельности бактерий) являлось доказательством биокоррозии. Но этот упрощенный метод ничего не говорит о типе биокоррозии. Поэтому альтернативным методом исследования является выявление и идентификация микроорганизмов деструкторов промышленных установок, а также самой нефти на специфических микробиологических средах, предназначенных для различных групп микроорганизмов, вызывающих биокоррозию трубопроводов. В связи с этим исследованы образцы воды, нефти, соскобев с нефтепромысловых трубопроводов, отобранные на промыслах АО Мубарекского НГДУ, в различные сезоны: зима, весна, лето, осень 2021г.:

- проба № 1 – соскобы с труб;
- проба № 2 – вода (рН 7.0, t 44 °С);
- проба № 3 – вода (рН 7.8, t 40 °С);
- проба № 4 – вода (рН 7.0, t 28 °С)
- проба № 5 – нефть (t 43 °С)

Контроль микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка бактериационного действия реагентов проводили по известным методикам [30].

Среды для культивирования:

- среда ПА для выявления гетеротрофных бактерий;
- модифицированная среда Постгейта для выявления сульфатвосстанавливающих бактерий;
- среда 9К для выявления тионовых бактерий;
- среда Раймонда для выявления углеводородокисляющих бактерий;

- среда ПА для выявления гетеротрофных бактерий;
- среда Эшби для выявления нитрификаторов;
- среда Чапека-Докса для выявления микромицетов.

Посев на агаризованные среды проводили на чашки Петри по 1 мл каждой пробы, объем среды 15-20 мл. В жидкие среды вносили по 1 мл испытуемой пробы и инкубировали в термостате при температуре 28-32 °С.

Для определения общего числа гетеротрофных микроорганизмов была использована среда пептонный агар (ПА). Исследование проводили посевом 1 мл испытуемого материала пробы № 1-5 весеннего и летнего отбора в 20 мл среды ПА на чашках Петри. После 3-5 суток культивирования образовался бурный рост различных гетеротрофных микроорганизмов. При анализе чашек было выявлено две группы наиболее распространенных колоний: серовато-белые матовые колонии с рельефными краями и лимонно-желтые колонии с глянцевой поверхностью и округлыми краями. Также наблюдались небольшие колонии бледно-розового и белого цвета округлой формы (рис. 1).

При микроскопировании колоний были выявлены различные физиологические группы бактерий и микромицетов. Подавляющее количество колоний относились к родам *Bacillus*, *Flavobacterium* (рис. 2, 3.).

Как видно из рисунка 2, желтые колонии представлены спорообразующими клетками бактерий идентичными роду *Flavobacterium*, которые покрыты слизистым ореолом. Остальная микрофлора сообщества была представлена, по крайней мере, четырьмя спорообразующими видами бактерий. Клетки всех четырех штаммов представляли собой палочки и кокки, отличающиеся размером и местом образования спор. Были изу-



Рис. 1. Рост на твердой среде ПА на 5 сутки. Посев 1 мл нефтепромысловых вод

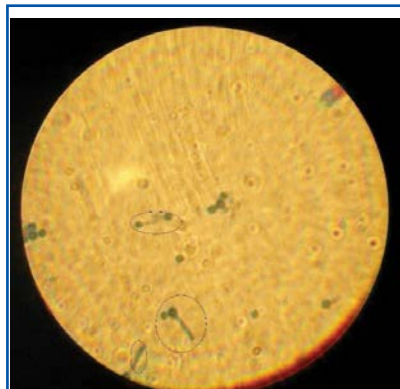


Рис. 2. Микроскопирование желтых колоний, выросших на ПА на 3-и сутки культивирования

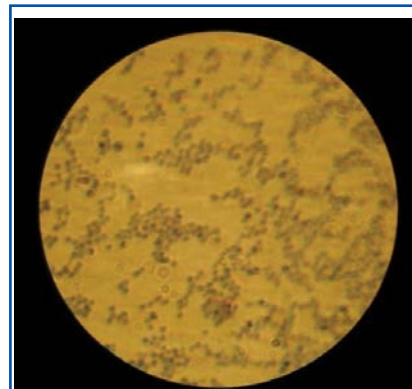


Рис. 3. Микроскопирование серовато-белых колоний, выросших на ПА на 4-ые сутки культивирования

чены основные морфологические свойства изолятов, которые наряду с наличием спор указывали на принадлежность выделенных культур к родам *Bacillus*, *Pseudomonas* и *Arthobacter*.

Вместе с тем в образцах осеннего и зимнего периодов рост оказался менее активным (рис 2). В испытанных пробах наиболее активно показали рост пигментированные колонии: розовые и серые. При анализе колоний на твердых питательных средах выявлено, что в образцах нефти и пластовых вод присутствовали колонии 4-х видов:

- круглые, выпуклые, слизистые, прозрачные колонии, с гладким краем, среднего размера, образующие сине-зеленый флуоресцирующий пигмент;
- колонии слабо выпуклые, прозрачные, округлые, желтоватого цвета с глянцевым блеском, среднего диаметра (5 мм, края колоний гладкие, цельные);
- матовые морщинистые колонии кремового цвета, сростающиеся с агаром, с волнистыми краями;
- круглые колонии белого цвета диаметром 2-3 мм, гладкие блестящие, выпуклые.

Анализ данных колоний под микроскопом (увеличение 7×90) показал, что бактериальные штаммы представлены следующими видами:

- короткие тонкие палочки, прямые или слегка изогнутые с заостренными концами; располагаются в поле зрения одиночно и короткими цепочками; окраска по граму отрицательная, микроорганизмы относятся к роду *Pseudomonas*;
- клетки палочковидной формы с закругленными концами. Располагаются парами в виде коротких цепочек, встречаются одиночные клетки; бактерии грамотрицательные, относятся к роду *Flavobacterium*.
- палочки тонкие, короткие, образуют споры, которые располагаются ближе к центру клетки, окраска по граму положительная, бактерии относятся к роду *Bacillus subtilis*;
- крупные палочки с закругленными краями, в поле зрения обнаруживаются единичные споры, расположенные плектрициально; бактерии грамположительные, относятся к роду *Bacillus sp.*

Для того чтобы определить ключевые группы микроорганизмов, участвующих в процессе биокоррозии, проведен посев на различные селективные среды для определенных физиологических групп микроорганизмов.

Полученные данные позволили определить количественное содержание следующих групп микроорганизмов: сульфатвосстанавливающих бактерий; железooksисляющих бактерий; углеводородокисляющих бактерий; нитрифицирующих бактерий; микромицетов.

Опыты проводились в лабораторных условиях в двух повторностях. Усредненные результаты по количественному составу различных групп микроорганизмов представлены в таблице 1.

Как видно из данных, представленных в таблице 1, тенденция активизации различных групп микроорганизмов зависит от температуры и климатических особенностей времен года. Так общий спад численности исследованных микроорганизмов приходится на зимний период. Тогда как летом и осенью бактерии и мицелиальные грибы довольно активны. Однако, в пробах нефти и пластовых водах общее число микроорганизмов меняется незначительно в зависимости от природных условий. По-видимому, это связано с довольно высокой температурой пласта.

При исследовании вышеуказанных образцов выяснилось, что наиболее распространенными микроорганизмами в пробах воды оказались углеводородокисляющие и нитрифицирующие бактерии, тогда как железooksисляющие и сульфатвосстанавливающие в незначительном количестве. Однако, последние в умеренном титре обнаружены в пробах соскобев с нефтепромысловых трубопроводов. Следует отметить, что железooksисляющие микроорганизмы, выросшие на среде 9К образовывали оранжевую пленку на стенках сосуда, что характерно для высокого титра тионовых культур (рис. 4).

Анализ проб (рис. 5) нефти показал, что численность микроорганизмов в нефти находится в пределах  $10^3$  клеток на мл. Хотя при высеве нефти на селективную среду Раймонда для углеводородокисляющих бактерий титр клеток вырос до  $10^4$  кл/мл, что говорит об активном разложении нефтяных углеводородов. Следует отметить, что в летнем периоде в нефти появляется и тионовая микрофлора, которая отсутствовала в пробах весеннего отбора, и сохраняется в течение всей осени. Здесь, также, в умеренном количестве присутствует сульфатвосстанавливающая флора, которая в весенний период наиболее активна.

Что касается микромицетов, то они наиболее распространены в нефтепромысловых водах, и их численность летом и осенью возрастает почти на два порядка.

Количество микроскопических грибов в нефти в весенний период – около 23 клеток в 1 мл, а в летние и осенние дни оно увеличивается до  $10^4$  кл/мл.

Представленные данные отражают сравнительную активность физиологических групп микроорганизмов, которые могут вызывать процесс биокоррозии нефтяных сооружений и биодеструкции нефти.

Таблица 1

Численность микроорганизмов различных физиологических групп в тестируемых пробах

Сезон отбора проб и № пробы	Наименование пробы	Общее число гетеротрофных микроорганизмов	Сульфат-восстанавливающие бактерии	Железо-окисляющие бактерии	Угледородо-кисляющие бактерии	Нитрифицирующие бактерии	Микромицеты
<b>Весна</b>							
№1	Соскоб с труб	$4.2 \times 10^5$	$2.3 \times 10^2$	$7.9 \times 10^3$	$9.2 \times 10^2$	--	$7.4 \times 10^2$
№2	Вода	$3.2 \times 10^4$	$7.2 \times 10^2$	$5.2 \times 10^2$	$5.4 \times 10^4$	$6.1 \times 10^4$	$8.3 \times 10^2$
№3	Вода	$4.7 \times 10^4$	$4.1 \times 10^2$	$4.1 \times 10^1$	$9.2 \times 10^3$	$4.5 \times 10^3$	$4.6 \times 10^2$
№ 4	Вода	$5.2 \times 10^5$	$5.8 \times 10^3$	$6.0 \times 10^2$	$2.1 \times 10^4$	$4.4 \times 10^4$	$2.2 \times 10^3$
№ 5	Нефть	$7.1 \times 10^3$	$4.0 \times 10^3$	--	$4.6 \times 10^4$	--	$2.3 \times 10^1$
<b>Лето</b>							
№1	Соскоб с труб	$5.4 \times 10^5$	$1.3 \times 10^2$	$6.7 \times 10^2$	$5.3 \times 10^2$	--	$6.4 \times 10^2$
№2	Вода	$4.3 \times 10^5$	$2.2 \times 10^1$	$1.2 \times 10^2$	$6.3 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$4.9 \times 10^4$
№3	Вода	$6.2 \times 10^4$	$4.9 \times 10^3$	$5.6 \times 10^1$	$4.5 \times 10^4$	$6.3 \times 10^2$	$2.6 \times 10^3$
№4	Вода	$4.8 \times 10^5$	$5.4 \times 10^3$	$4.3 \times 10^1$	$5.5 \times 10^3$	$4.1 \times 10^3$	$7.8 \times 10^3$
№5	Нефть	$4.6 \times 10^3$	$4.8 \times 10^2$	$1.2 \times 10^1$	$7.2 \times 10^4$	--	$2.2 \times 10^2$
<b>Осень</b>							
№1	Соскоб с труб	$2.2 \times 10^3$	$2.8 \times 10^2$	$7.9 \times 10^3$	$1.2 \times 10^2$	$0.5 \times 10^1$	$5.4 \times 10^2$
№2	Вода	$7.4 \times 10^3$	$3.5 \times 10^2$	$5.2 \times 10^2$	$6.4 \times 10^3$	$9.2 \times 10^3$	$2.5 \times 10^2$
№3	Вода	$4.7 \times 10^4$	$4.9 \times 10$	$4.1 \times 10^1$	$6.7 \times 10^3$	$4.5 \times 10^3$	$4.1 \times 10^3$
№4	Вода	$1.2 \times 10^5$	$7.2 \times 10^2$	$6.0 \times 10^2$	$1.4 \times 10^3$	$3.1 \times 10^3$	$3.2 \times 10^4$
№5	Нефть	$7.8 \times 10^4$	$4.6 \times 10^3$	--	$5.6 \times 10^3$	--	$6.5 \times 10^1$
<b>Зима</b>							
№1	Соскоб с труб	$5.6 \times 10^1$	$1.4 \times 10^1$	$8.5 \times 10^1$	$4.2 \times 10^1$	$2.0 \times 10^1$	$7.2 \times 10^1$
№2	Вода	$6.6 \times 10^2$	$1.5 \times 10^1$	$1.0 \times 10^1$	$6.0 \times 10^2$	$0.2 \times 10^2$	$0.5 \times 10^1$
№3	Вода	$5.4 \times 10^1$	$8.1 \times 10^2$	$3.3 \times 10^1$	$4.5 \times 10^3$	$4.9 \times 10^1$	$5.1 \times 10^2$
№4	Вода	$5.7 \times 10^3$	$1.4 \times 10^2$	$5.3 \times 10^1$	$4.1 \times 10^2$	$5.2 \times 10^2$	$5.9 \times 10^1$
№5	Нефть	$4.6 \times 10^2$	$1.8 \times 10^2$	--	$5.4 \times 10^3$	--	$1.3 \times 10^2$



Рис. 4. Клетки выросших на ПА колоний под микроскопом (увеличение 90×9)



Рис. 5. Образование налета при росте железо-окисляющих бактерий на среде 9К



Рис. 6. Рост культуры на среде Раймонда для УОБ

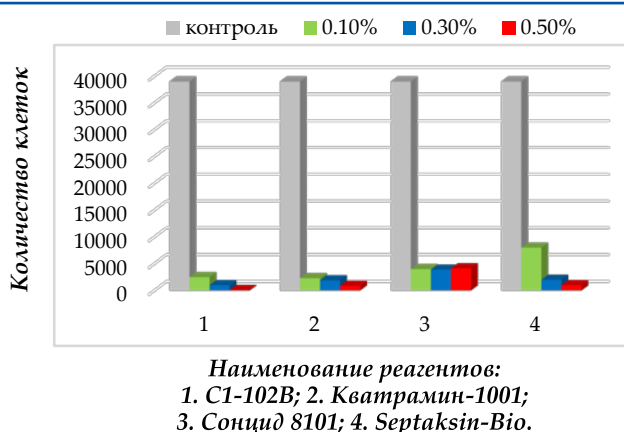


Рис. 7. Влияние бактерицидов на рост и развитие микроорганизмов

В пробах соскобев с ржавых труб наиболее активными были бактерии, принадлежащие роду *Thiobacillus* и микромицеты, а в пробах нефти присутствовали в сравнительно высоком количестве бактерии характерные роду *Pseudomonas* и грибам *Alternaria*.

Нужно отметить, что выделенные углеводородокисляющие бактерии из образцов нефти обладали достаточно высокой активностью деструкции нефти. Как видно из рисунка 6 нефть, находящаяся в среде Раймонда используется УОБ в качестве источника углерода и разлагается на мелкие пузыри и фрагменты.

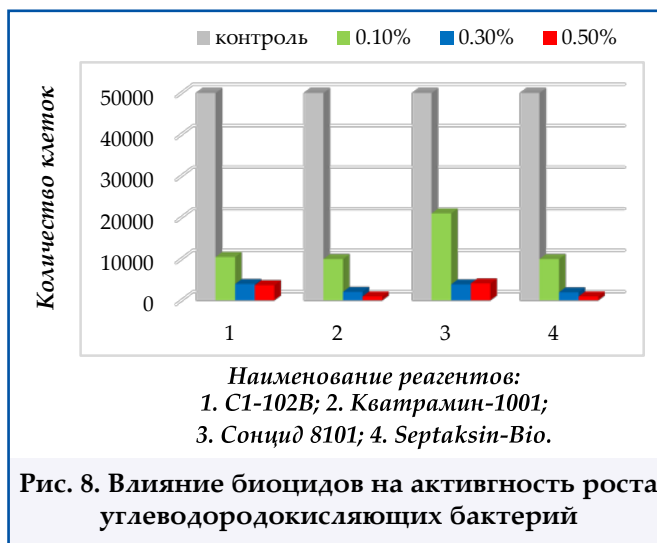
Следует отметить, что развитие микробиологической коррозии нефтепроводов и промышленного оборудования и некавалифицированное применение средств защиты может привести к негативным последствиям.

Коррозионное разрушение трубопроводов и оборудования зачастую приводят к утечке нефти и загрязненным промысловых вод, что может катастрофически повлиять на экологическую среду. В настоящее время, с переходом ряда месторождений по добыче нефти в позднюю стадию эксплуатации коррозионные проблемы в связи с повышением влажности транспортируемой нефти еще более обостряются. Такое изменение коррозионных условий требует применения водорастворимых ингибиторов, опробованных и эффективно применяемых в нефтяной промышленности. На сегодняшний день растворимые в воде ингибиторы коррозии – бактерициды – широко применяются в нефтедобывающей отрасли.

В связи с этим, опробованы некоторые антикоррозионные соединения для подавления роста и развития общего числа микроорганизмов. Бициды вносились в среду ПА в концентрации 0.1; 0.3 и 0.5 % от общего объема культуральной жидкости. Посев проводили, как описано выше. Общее количество микроорганизмов подсчитывали в камере Горяева.

Прежде всего, следует отметить, что при внесении почти всех ингибиторов культуры заметно замедляли рост. Так, мы могли судить об активности роста на биоцидах только лишь на 14-е сутки культивирования.

На рисунке 7 представлены данные по действию бактерицидов на численность гетеротрофных микроорганизмов. Данные показывают, что численность микрофлоры зависит как от типа биоцида, так и от его концентрации в среде культивирования. Наиболее активным оказался С 1-102В, который почти полностью подавлял рост клеток в концентрации от 0.1 до 0.5 %. Рост бактерий на средах с Кватрамин-1001 и Septaksin-Bio



линейно зависит от их концентрации в среде, при введении Соницида 8101 количество клеток практически остается неизменным при любой концентрации ингибитора.

В целях решения проблемы устранения биокоррозийных процессов, вызываемыми определенными группами микроорганизмов было испытано влияние вышеуказанных бактерицидов на жизнеспособность тионовых и углеводородокисляющих бактерий. Биоциды вносились в специфические среды для культивирования тионовых (9К) и углеводородокисляющих бактерии (Раймонда) в концентрациях от 0.1 до 0.5 %. Время культивирования зависело от роста культур на контрольных средах без биоцида. Результаты этих экспериментов представлены на рисунках 8, 9.

Как видно из диаграммы наиболее активным по отношению к подавлению роста тионовых бактерий, выделенных из пластовых вод и соскребов с трубопроводов, оказались Septaksin-Bio и ингибитор коррозии Кватрамин-1001, которые почти полностью подавлял рост железобактерий даже при низкой концентрации в среде. Наглядно можно продемонстрировать активность роста железобактерий с биоцидом (слева) и без биоцида (справа) (рис. 9).

По отношению к интенсивности роста УОБ, выделенных из образцов нефти наиболее активным наряду с Septaksin-Bio был биоцид Соницид 8101 в концентрации от 0.3 до 0.5 % (рис. 9). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии антимикробного действия испытанных биоцидов по отношению к микробам-деструкторам нефтепромышленного оборудования и деструкторам нефти. По предварительным данным наиболее эффективными оказались Septaksin-Bio и Кватрамин-1001 по отношению как к железобактериям, так и углеводородокисляющим бактериям; Соницид 8101 по отношению к деструкторам нефти.

На основании анализа проведенных результатов исследований разработаны следующие рекомендации по применению тестируемых реагентов в средах с сульфатредуцирующими бактериями:

- использовать биоциды классов Кватрамин-1001 и Septaksin-Bio в концентрациях от 0.1 до 0.3 % для антикоррозийной обработки нефтяного оборудования и для повышения нефтеотдачи пластов;
- использовать Кватрамин-1001 и Соницид 8101 в концентрации 0.3 % для подавления процесса биодеструкции нефти и нефтепродуктов.



## Литература

1. Доломатов, М. Ю., Телин, А. Т., Исмагилов, Г. А. (1995). Исследование фильтрации культурной жидкости, содержащей микрофлору заводняемого нефтяного пласта. *Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений*, 1, 56–59.
2. Хазипов, Р. Х., Резяпова, И. Б., Силищев, Н. Н. и др. (1998). Оценка бицидного воздействия на проницаемость закупоренных микроорганизмами керновых образцов в модельном эксперименте. Разработка и совершенствование методов увеличения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов. *Уфа: УГНТУ*.
3. Ильичев, В. Д. (1999). Человек создает, природа разрушает. *Экология и жизнь*, 4, 68–69.
4. Беляев, С. С., Розанова, Е. П., Борзенкова, И. А. и др. (1990). Особенности микробиологических процессов в заводняемом нефтяном месторождении Среднего Приобья. *Микробиология*, 59(6), 1075–1081.
5. Вавер, В. И. (1993). Факторы, определяющие содержание сероводорода в продукции скважин и методы борьбы с микробиологической сульфатредукцией на месторождениях Нижневартовского района. *Коррозия и защита*, 19, 5–7.
6. Хазипов, Р. Х., Симоненко, Н. В., Леонов, В. В. и др. (1990). Биоценоз термофильной микрофлоры – фактор высокой коррозионной агрессивности нефтепромысловых вод Талинского месторождения. *Экспресс-информация. ВНИИОЭНГ. Серия «Защита от коррозии и охрана окружающей среды»*, 5, 5–7.
7. Reyadh, A., Abdulrazag, Z. (2002). Laboratory investigation of parameters affecting optimization of microbial flooding in carbonate reservoirs. *Petroleum Science and Technology*, 20(3–4), 377–392.
8. Хазипов, Р. Х., Силищев, Н. Н., Леонов, В. и др. (1991). Влияние температурных условий продуктивного пласта на особенности формирования биоценоза нефтепромысловой микрофлоры. *Нефтяное хозяйство*, 7, 37–39.
9. Муслимов, Р. Х., Смелков, В. М., Ибатуллин, Р. Р. и др. (1998). Методы извлечения остаточных нефтей заводняемых месторождений. *Геология нефти и газа*, 10, 46–52.
10. Колесник, А. А. (1959). Основные результаты работы по изучению действия анаэробной микрофлоры. *Труды ВНЖГРИ*, 132.
11. Лаворсен, А. И. (1958). Геология нефти. *Москва: Гостоптехиздат*.
12. Кнотов, В. А. (1962). Гидрологические факторы формирования нефтяных месторождений. *Москва: Гостоптехиздат*.
13. Козлов, А. А. (1959). Формирование и размещение нефтяных и газовых залежей. *Москва: Гостоптехиздат*.
14. Аишров, К. Б. (1959). Цементация приконтрактного слоя нефтяных залежей в карбонатных коллекторах и влияние ее на разработку. *Волгоград: Гостоптехиздат*.
15. Таусон, В. О., Шапиро, С. Л. (1950). Общее направление процесса окисления нефти бактериями / в сборнике «Основные положения растительной биоэнергетики». *Москва: АН СССР*.
16. Симакова, Т. А., Горская, А. И., Колесник, З. А.

## References

1. Dolomatov, M. Yu., Telin, A. T., Ismagilov, G. A. (1995). Investigation of the cultural liquid filtration containing the microflora of a flooded oil plate. *Geology, Geophysics and Development of Oil Fields*, 1, 56–59.
2. Khazipov, R. Kh., Rezyapova, I. B., Silishchev, N. N. et al. (1998). Evaluation of the biocidal effect on the permeability of core samples clogged with microorganisms in a model experiment. Development and improvement of methods for increasing oil recovery of hard-to-recover reserves. *Ufa: UGNTU*.
3. Ilyichev, V. D. (1999). Man creates, nature destroys. *Ecology and Life*, 4, 68–69.
4. Belyaev, S. S., Rozanova, E. P., Borzenkov, I. A., et al. (1990). Specificity of the microbiological processes in a water flooded oil field located in the Middle Ob region. *Mikrobiologiya*, 59(6), 1075–1081.
5. Vaver, V. I. (1993). Factors determining the content of hydrogen sulfide in well production and methods for combating microbiological sulfate reduction in the fields of the Nizhnevartovsk region. *Corrosion and Protection*, 19, 5–7.
6. Khazipov, R. KH., Simonenko, N. V., Leonov, V. V. i dr. (1990). Biotsenoz termofil'noy mikroflory – faktor vysokoy korrozionnoy agressivnosti neftepromyslovykh vod Talinskogo mestorozhdeniya. *Ekspress-informatsiya. VNIIOENG. Seriya «Zashchita ot korrozii i okhrana okruzhayushchey sredy»*, 5, 5–7.
7. Reyadh, A., Abdulrazag, Z. (2002). Laboratory investigation of parameters affecting optimization of microbial flooding in carbonate reservoirs. *Petroleum Science and Technology*, 20(3–4), 377–392.
8. Khazipov, R. Kh., Silishchev, N. N., Leonov, V. et al. (1991). Influence of the productive formation temperature conditions on the biocenosis formation features of the oilfield microflora. *Oil Industry*, 7, 37–39.
9. Muslimov, R. Kh., Smelkov, V. M., Ibatullin, R. R. et al. (1998). Methods for extracting residual oils from waterflooded fields. *Geology of Oil and Gas*, 10, 46–52.
10. Kolesnik, A. A. (1959). Osnovnyye rezul'taty raboty po izucheniyu deystviya anaerobnoy mikroflory. *Trudy VNZHGRi*, 132.
11. Lavorsen, A. I. (1958). Geologiya nefiti. *Moskva: Gostoptekhizdat*.
12. Knotov, V. A. (1962). Hydrological factors in the formation of oil fields. *Moscow: Gostoptekhizdat*.
13. Kozlov, A. A. (1959). Formation and placement of oil and gas deposits. *Moscow: Gostoptekhizdat*.
14. Ashirov, K. B. (1959). Tsementatsiya prikontaktnogo sloya neftyanykh zalezhey v karbonatnykh kollektorakh i vliyaniye yeye razrabotku. *Volgograd: Gostoptekhizdat*.
15. Tauson, V. O., Shapiro, S. L. (1950). Obshcheye napravleniye protsessa okisleniya nefiti bakteriyami / v sbornike «Osnovnyye polozheniya rastitel'noy bioenergetiki». *Moskva: AN SSSR*.
16. Simakova, T. A., Gorskaya, A. I., Kolesnik, Z. A. i

- и др. (1958). Характер изменения нефтей в анаэробных условиях под влиянием биогенного фактора / в сбор. ст. ВНИГРИ «Вопросы образования нефти». Ленинград: Гостоптехиздат, 128, 315-362.
17. Tehle, T. (1960). *Droduars. Montly*, 24(6), 21-7.
18. Работнова, И. Л. (1966). Общая микробиология. Москва: Высшая школа.
19. Розанова, Е. И. (1969). Микробиологические процессы и коррозия металлического оборудования в заводняемом нефтяном пласте. *Микробиология*, 38(5).
20. Хусаинов, З. М., Коробовкин, О. Р., Чирков, В. Л. И др. (1999). Применение технологии биоцидного воздействия на Алевинском месторождении. *Нефтепромысловое дело*, 8, 10-16.
21. Hodge, E. B. (1961). Process for the control of bacteria in water flooding operations. *Patent US3087891*.
22. Литвиненко, С. Н., Тылтин, А. К. (1971). Смазочная и топливная композиция. А.с. СССР 397534.
23. Литвиненко, С. Н., Мушкало, Л. К., Хилия, В. П. (1971). Ингибитор микробиологического поражения нефтепродуктов. А.с. СССР 407940.
24. Bennett, E. O., Hodge, E. B. (1958). Process for the control of bacteria. *Patent US2979455*.
25. Пантелеева, А. Р., Газизов, А. Ш., Шермергорн, И. М и др. (1989). Добавка к воде для вытеснения нефти из пласта. А.с. СССР 1630373.
26. Хусаинов, З. М., Коробовкин, О. Р., Чирков, В. Л. и др. (1999). Применение технологии биоцидного воздействия на Алевинском месторождении. *Нефтепромысловое дело*, 8, 10-16.
27. Долوماتов, М. Ю., Хисамутдинов, Н. И., Телин, А. Г. (1995). Способ разработки нефтяного месторождения. *Патент RU 2089724*.
28. Исмагилов, Т. А., Игдавлетова, М. З., Воротилин, О. И., Шадымухамедов, С. А. (1999). Совершенствование биоцидной технологии удаления и предупреждения биообразований и повышения нефтеотдачи для условий месторождения Западной Сибири. *Нефтепромысловое дело*, 5, 32-35.
29. Зайнетдинов, Т. И., Телин, А. Г., Шишлова, Л. М. (1995). Новые композиции глинистых дисперсных систем для регулирования проницаемости неоднородных пластов. *Нефтепромысловое дело*, 8, 36-38.
30. Нетрусов, А. И., Егорова, М. А., Захарчук, Л. М. (2005). Практикум по микробиологии. Москва: Издательский центр «Академия».
- dr. (1958). Kharakter izmeneniya neftey v anaerobnykh usloviyakh pod vliyaniyem biogennoy faktora / v sbor. st. VNIGRI «Voprosy obrazovaniya nefiti». Leningrad: Gostoptekhizdat, 128, 315-362.
17. Tehle, T. (1960). *Droduars. Montly*, 24(6), 21-7.
18. Rabotnova, I. L. (1966). General microbiology. Moscow: Higher School.
19. Rozanova, E. I. (1969). Microbiological processes and corrosion of metal equipment in a flooded oil reservoir. *Microbiology*, 38(5).
20. Khusainov, Z. M., Korobovkin, O. R., Chirkov, V. L. et al. (1999). Application of biocidal technology at the Alekhinskoye deposit. *Oilfield business*, 8, 10-16.
21. Hodge, E. B. (1961). Process for the control of bacteria in water flooding operations. *Patent US3087891*.
22. Litvinenko, S. N., Tyltun, A. K. (1971). Lubricant and fuel composition. *Patent SU 397534*.
23. Litvinenko, S. N., Mushkalo, L. K., Khilya, V. P. (1971). Ingibitor mikrobiologicheskogo porazheniya nefteproduktov. A.s. SSSR 407940.
24. Bennett, E. O., Hodge, E. B. (1958). Process for the control of bacteria. *Patent US2979455*.
25. Panteleyeva, A. R., Gazizov, A. SH., Shermergorn, I. M i dr. (1989). Dobavka k vode dlya vytesneniya nefiti iz plasta. A.s. SSSR 1630373.
26. Khusainov, Z. M., Korobovkin, O. R., Chirkov, V. L. et al. (1999). Application of biocidal technology at the Alekhinskoye deposit. *Oilfield Engineering*, 8, 10-16.
27. Dolomatov, M. Yu., Hisamutdinov, N. I., Telin, A. G. (1995). Method of developing oil field. *Patent RU 2089724*.
28. Ismagilov, T. A., Igdavletova, M. Z., Vorotilin, O. I., Shadymukhamedov, S. A. (1999). Improvement of the biocidal technology for the removal and prevention of bioformations and enhanced oil recovery for the conditions of the Western Siberia field. *Oilfield Engineering*, 5, 32-35.
29. Zainetdinov, T. I., Telin, A. G., Shishlova, L. M. (1995). New compositions of clay dispersed systems for controlling the permeability of heterogeneous reservoirs. *Oilfield Engineering*, 8, 36-38.
30. Netrusov, A. I., Egorova, M. A., Zakharchuk, L. M. (2005). Workshop on microbiology. Moscow: Publishing Center «Academy».

## Некоторые особенности четвертичных аммониевых соединений в качестве ингибитора коррозии в средах с сульфатредуцирующими бактериями

У.С. Назаров, Н.С. Салиджанова, Ш.М. Нашвандов, О.И. Хидиров  
АО «O'ZLITINEFTGAZ», Ташкент, Узбекистан

### Реферат

Разработка нефтяных месторождений с поддержанием пластового давления путем закачки воды без антибактериальной подготовки приводит к повсеместному заражению микроорганизмами нефтепромысловых вод, которые циркулируют в системе пласт – скважина – наземное оборудование. В этом аспекте представляло интерес проведение исследований по выявлению и идентификации микроорганизмов деструкторов металла промысловых установок, а также самой нефти на специфических микробиологических средах, предназначенных для различных групп микроорганизмов, вызывающих биокоррозию трубопроводов. В связи с этим исследован биоценоз образцов воды, нефти, соскобев с нефтепромысловых трубопроводов, отобранные в различные сезоны: зима, весна, лето, осень. В целях решения проблемы устранения биокоррозионных процессов, вызываемыми определенными группами микроорганизмов, испытанно влияние ряда эффективных бактерицидов на жизнеспособность бактерий, разработаны рекомендации по их применению.

**Ключевые слова:** агрессивная среда; биоциноз; биокоррозия; реагент; рекомендации.

## Dördüncü dərəcəli ammonium birləşmələrinin sulfat azaldıcı bakteriyalar olan mühitlərdə korroziya inhibitorları kimi bəzi xassələri

U.S. Nazarov, N.S. Salicanova, Ş.M. Naşvandov, O.İ. Xidirov  
«O'ZLITINEFTGAZ» SC, Daşkənd, Özbəkistan

### Xülasə

Neft yataqlarının işlənməsi zamanı lay təzyiqinin saxlanması üçün suyun antibakterial hazırlıq aparılmadan vurulması lay – quyu – yerüstü avadanlıq sistemində sirkulyasiya edən neft-mədən sularının mikroorqanizmlərlə çirklənməsinə səbəb olur. Bu aspektdə boru kəmərlərinin biokorroziyasına səbəb olan mikroorqanizmlərin müxtəlif qrupları üçün nəzərdə tutulmuş spesifik mikrobioloji mühitlərdə mədən qurğularının metalını, eləcə də neftin özünü məhv edən mikroorqanizmlərin (destruktur mikroorqanizmləri) aşkarlanması və identifikasiyası üzrə tədqiqatların aparılması maraq doğururdu. Bununla əlaqədar olaraq, müxtəlif fəsilələrdə – qış, yaz, yay, payız aylarında neft-mədən kəmərlərindən götürülmüş su, neft, qırıntı nümunələrinin biosenozu tədqiq edilmişdir. Müəyyən mikroorqanizm qruplarının törətdiyi biokorroziya proseslərinin aradan qaldırılması probleminin həlli məqsədilə bir sıra effektiv bakterisidlərin bakteriyaların həyat qabiliyyətinə təsiri sınaqdan keçirilmiş, onların tətbiqinə dair tövsiyələr işlənmişdir.

**Açar sözlər:** aqressiv mühit; biosinoz; biokorroziya; reagent; tövsiyələr.