AZERBAIJAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
INSTITUTE OF GEOLOGY AND GEOPHYSICS

PhD Thesis

Bisenova Miua Allaberdiyevna

Development of new effective bactericides-inhibitors on the basis of a research into the causes and levels of infection with microorganisms through the example of Zhetybai field

Supervisor
Baghir A. Suleimanov, DSc habil., «OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR

Baku - 2016

ABSTRACT

Underground and aboveground oil field equipment constantly contacts with emulsion-type heterogenous systems, or a system of fluids immixing at interface.

In this case, the major source of oil production-transportation-storage system corrosion activity is mineralized injected, waste, produced water containing Cl^-,SO_4^{2-},Fe^{3+}-ions, acid gases- H_2S,CO_2, depolarizer - O_2, different-type microorganisms.

It is known that oils of West Kazakhstan fields, and particularly Zhetybai (Jetibay) field contain sufficiently great amount of corrosive gases H_2S,CO_2tragically strengthening corrosive processes of pitting character. In equipment, rust-through damages occur that result in frequent failures and environmental degradation. Moreover, great problems arise in oil producing wells, particularly in places of oil well tubing thread connections leading to breakage and tubing string parting.

Therefore, in the dissertation, results of researches into the causes and levels of infection with microorganisms of Zhetybai (Jetibay) field were presented and a number of new bactericides-inhibitors and lubricants were suggested on their basis.

It was established that in the long-term usage process of Zhetybai (Jetibay) field oil equipment, corrosive processes progress through sulphureous mechanism of biogenous origin (microbiological corrosion). St.20-make steel corrosion rate values were obtained directly in pressure and production wells.

It was identified that long-term usage of Zhetybai (Jetibay) field surface injection waters led to its high infection with microorganisms and, as consequence to equipment hydrogen-sulfide corrosion. It was shown that we should intimately examine impact of used surface waters on cationic and anionic composition, concentration, salt load, availability of SO_4^{2-}– anion, gases, and temperature of produced waters during their mixing with underground waters with the view of eliminating favourable conditions for microorganism reproduction in Zhetybai (Jetibay).

On the basis of available raw product, as well as Kazakhstan production, blend compositions with highly inhibiting properties were developed.

It was shown that vacuum gasoil and soap stock can be used as admix for regulating oil rheological properties in Zhetybai (Jetibay) and successfully applied in the case of difficulty occurrence during well production

exploitation and transportation.

Sealing composition for hydrogen-sulfide corrosion protection of thread connections was developed. With regard to raw product availability and high efficiency from hydrogen-sulfide corrosion, it is recommended to jointly use it with a bactericidal and inhibitory protection method.

Developed bactericide-inhibitor “Oilgas-2013” was successfully tested on a gas pipeline in “Oil Rocks” field. With regard to identity of process mediums and corrosion activity with Zhetybai (Jetibay) field, bactericide-inhibitor “Oilgas-2013” is recommended for microbiological corrosion protection of oil field equipment of this field.

ORIGINAL LANGUAGE

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

На правах рукописи

БИСЕНОВА МИУА АЛЛАБЕРДЫЕВНА

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ БАКТЕРИЦИД – ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИЧИН И СТЕПЕНИ ЗАРАЖЕННОСТИ ЗАЛЕЖИ МИКРООРГАНИЗМАМИ НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕТЫБАЙ

2525.01 – Разработка и эксплуатация нефтяных и
газовых месторождений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора философии по техническим наукам

БАКУ – 2016

Работа выполнена в Научно-исследовательском и проектном институте «Нефтегаз» Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики

Научный руководитель: член-корреспондент НАНА, доктор технических наук, проф. **Сулейманов Багир Алекпер оглы**

Официальные оппоненты: доктор технических наук **Мусаев Рузи Абдурахман оглы**

доктор философии по химии **Мурсалов Низами Ибрагим оглы**

Ведущая организация: НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия»

Защита диссертации состоится «14» июня 2016 г. в 14^{00} на заседании Диссертационного Совета D.01.081 при Институте Геологии и Геофизики Национальной Академии Наук Азербайджана

Адрес: AZ1143, г. Баку, Азербайджан, пр. Г. Джавида 119
Факс: (−99412) 537 22 85
E-mail: gia@azdata.net

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Геологии и Геофизики Национальной Академии Наук Азербайджана

Автореферат разослан «13» мая 2016 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета D.01.081,
доктор философии по
техническим наукам **Мирзоева Д.Р.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Подземное и наземное оборудование нефтяных промыслов постоянно контактирует с гетерогенными системами эмульсионного типа, или с системой несмешивающихся жидкостей на границе раздела фаз.

При этом основным источником коррозионной агрессивности системы добыча-транспорт-хранение нефти являются минерализованные нагнетаемые, сточные, попутно добываемые воды, содержащие Cl^-, SO_4^{2-}, Fe^{3+}-ионы, кислые газы - H_2S,CO_2, деполяризатор - O_2, различные виды микроорганизмов.

Известно, что нефти месторождений Западного Казахстана Узень, Карамандыбас, Жетыбай содержат достаточно высокое количество коррозионно-активные газы H_2S, CO_2, что катастрофически усиливает коррозионные процессы питтингового характера. В оборудовании появляются сквозные повреждения, приводящие к частым авариям и ухудшению экологической обстановки. Вместе с тем, большие проблемы возникают в нефтедобывающих скважинах, в частности в местах резьбовых соединений НКТ, что приводит к обрыву и полету труб.

Таким образом, разработка новых бактерицид-ингибиторов и смазочных материалов, обладающих комплексом полезных свойств является весьма актуальной задачей.

Цель работы - разработка и применение новых бактерицид-ингибиторов и смазочных материалов с целью предотвращения коррозии нефтепромыслового оборудования на основе исследования причин и степени зараженности месторождения микроорганизмами.

Основные задачи исследования

- разработать композиционный состав для защиты подземного и наземного оборудования месторождения Жетыбай;
- разработать состав для регулирования вязкостных показателей нефти месторождения Жетыбай на базе Казахстанского сырья;
- разработать герметизирующую композицию для защиты резьбовых соединений от сероводородной коррозии.

Методы решения поставленных задач

Поставленные задачи решались путем применения экспериментальных и промысловых исследований.

Научная новизна

- разработаны эффективные составы для защиты подземного и наземного оборудования месторождения Жетыбай от коррозии;

- на базе Казахстанского сырья разработана добавка для регулирования реологических свойств нефти месторождения Жетыбай, обладающая высокими ингибирующими и бактерицидными свойствами.

- разработана герметизирующая композиция для резьбовых соединений, которая в комплексе с бактерицид - ингибиторным методом повышает эффективность их защиты от сероводородной коррозии.

Защищаемые положения

1. Бактерицид-ингибитор комплексного действия (Нефтегаз-2013) для защиты газлифтных трубопроводов от коррозии;
2. Добавка для регулирования реологических свойств нефти месторождения Жетыбай;
3. Герметизирующая композиция для защиты резьбовых соединений от сероводородной коррозии.

Практическая значимость результатов работы

Получены значения скоростей коррозии стали марки Ст.20 непосредственно в нагнетательной и добывающей скважинах.

Найдены компоненты, позволяющие получить композиционные составы, эффективно решающие проблемы с микробиологической коррозией нефтепромыслового оборудования месторождения Жетыбай. Бактерицид-ингибитор «Нефтегаз-2013» успешно прошел опытно-промышленное испытание в системе газопровода месторождения «Нефт Дашлары», где коррозия протекает аналогично месторождению Жетыбай по сероводородному механизму. «Нефтегаз-2013» оказался высокоэффективным ингибитором питтинговой коррозии. На «Нефтегаз-2013» подана заявка на получение патента Азербайджанской Республики «Бактерицид-ингибитор комплексного действия для защиты газлифтных трубопроводов от коррозии». На смазочный материал «Герметизирующая композиция для резьбовых соединений» получено Заключение о выдаче патента на изобретение Республики Казахстан.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

- Международной научно-практической конференции «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии», г. Алматы, КБТУ, 2012г.;

- Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных методов интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи пластов» г. Речица, БелНИПИнефть, 2012г.;

- II Международной научно-практической конференции «Новые технологии в добыче нефти» г. Баку, НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, 2013г.;

- IV Международном научном симпозиуме «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов», г. Москва, ОАО "ВНИИнефть", 2013г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 трудов, из которых 7 статей, 4 тезиса, 2 заявки на получение патента.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, списка литературы, включающего 146 наименований и 3 приложений. Работа изложена на 190 страницах, содержит 44 таблицы и 27 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель, основные задачи и указана ее практическая ценность.

В первой главе диссертации дан литературный обзор, в частности рассмотрены специфика протекания коррозионных процессов в двухфазных средах «углеводород-вода» как эмульсионного типа, так и на границе раздела фаз, отмечено влияние природы, молекулярного веса нефтяной фазы в условиях сероводородной и углекислотной коррозии.

Рассмотрено большое количество источников о причинах микробиологической коррозии, приведены механизмы протекания реакций, приводящих к образованию высоко-агрессивного коррозионного агента сульфидов, которые являются основным источником образования гальванической пары Fe/FeS.

Отмечено влияние внешних факторов среды (температура, состав и степень минерализации вод, обводненность, давление, скорость потока) на интенсивность процесса протекания сульфатредукции.

При многочисленных методах борьбы с сероводородной коррозией показано преимущество бактерицид-ингибиторного способа, особенно азотсодержащими соединениями, защитное действие которых усиливается в присутствии сероводорода (синергизм).

Показано преимущество разработки композиционных составов, обладающих комплексом свойств. Преимущество разработки бактерицид-ингибиторов на основе товарных доступных по цене продуктов позволяет добиться необходимых технологических, физико-химических свойств и больших экономических преимуществ при внедрении.

Во второй главе исследованы причины и степень заражения микроорганизмами продукции скважин и коррозионное состояние оборудования нефтегазодобывающего месторождения Жетыбай (м. Жетыбай).

Крупное многопластовое нефтегазовое м. Жетыбай было открыто в 1961г., в промышленную эксплуатацию вступило в 1969г.

Месторождение расположено в западной части полуострова Мангышлак на территории Каракиянского района Мангистауской области Республики Казахстан.

На м. Жетыбай в промышленной разработке находятся 11 эксплуатационных объектов - Ю-2+3, Ю-4, Ю-5аб, Ю-5в+6, Ю-7, Ю-8, Ю-9, Ю-10, Ю-11, Ю-12, Ю-13. На сегодняшний день основные разрабатываемые объекты м. Жетыбай находятся на различных стадиях разработки: объекты Ю-5в+6, Ю-9 – на начальной стадии, Ю-5аб, Ю-8, Ю-10 – на промежуточной, Ю-12 и Ю-13 – на поздней. Первый промышленный приток нефти получен в 1961г. с XII среднеюрского горизонта. С 1967 по 1969 гг. месторождение находилось в пробной эксплуатации. Массовое разбуривание началось в 1970г. с XII горизонта.

Как показал анализ физико-химических свойств дегазированной нефти по горизонтам, добытой в начале эксплуатации, нефть м. Жетыбай содержит высокое количество парафиновых углеводородов в пределах 18,6-24,2%, обуславливающих застывание при температурах +28÷34°С и до 15-17% асфальто-смолистых веществ. Содержание серы в нефти незначительное и в среднем составляет 0,2% масс.

В начальной стадии разработки м. Жетыбай анализ проб растворенного газа по глубинным пластам выявил наличие незначительного количества углекислого газа 1,19% мол. (Ю-12, Ю-13) во многих случаях обнаружены следы. Наличие H_2S не обнаружено.

Сопутствующие пластовые воды при добычи нефти м. Жетыбай на начальной стадии разработки характеризуются как высокоминерализованные рассолы с минерализацией 134-161г/дм^3, преобладает катион Ca^{2+} 9,7- 12,2г/дм^3, высокое содержание Cl^--иона 83,3-98,4г/дм^3. Сульфат-ионы колеблются в диапазоне 4,9-37,9мг/дм^3. В начальной стадии разработки м. Жетыбай пластовая вода была хлоркальциевого типа с низким содержанием сульфатов, присутствие СВБ и сероводорода не обнаружено.

Освоение системы ППД на м. Жетыбай началось в 1973г. На начальном этапе реализации заводнения для нагнетания в пласт использовались морская и сточная воды, в 2007г. добавилась низкоминерализованная альбсеноманская вода. Несмотря на переход разработки м. Жетыбай на систему заводнения, первые годы эксплуатируемое оборудование не подвергалось заметному коррозионному разрушению. В последующие годы с ростом объема закачки воды в пласт, наблюдается постепенное скопление микроорганизмов. Особенно благоприятным условием для их жизнедеятельности является призабойная зона нагнетательных скважин.

Закачиваемая морская вода м. Жетыбай подается по магистральному трубопроводу Актау-Узень, практически является смесью стоков сбрасываемых промышленными предприятиями г. Актау МЭК, АТЗ, ЗПМ, ТЭЦ, промливневая канализация.

Однако, морская вода Каспийского моря отличается тем, что катионов меди (Cu^{2+}) значительно меньше, анион фтора (F^-) отсутствует, а механические примеси, нефтепродукты и количество СВБ значительно меньше, чем в составе сбрасываемой промышленными предприятиями г. Актау морской воды.

В сбрасываемых водах АТЗ по содержанию основных компонентов: хлора, сульфата, гидрокарбоната, кальция, магния мало отличаются от воды Каспийского моря. Однако, содержание меди в четыре раза, аммония, нитритов в два раза выше, чем в исходной морской воде, а нитратов больше в несколько раз. Воды содержат микрофлору, характерную для морской воды: СВБ, УОБ, ДБ, ТБ.

Воды, сбрасываемые ТЭЦ – это морская вода, используемая для охлаждения, с завышенным содержанием меди в 10 раз, нефтепродуктов в 2 раза. Обнаружены СВБ, УОБ, ДБ и ТБ.

Сбросные воды ЗПД по содержанию основных компонентов Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-} близки к морской воде, имеют завышенные содержания ионов Ca^{2+} (410-738мг/дм^3), Na^++K^- (3726-3924мг/дм^3) по сравнению с другими промышленными стоками. Содержание нефтепродуктов, меди, аммония, нитратов в 2 раза больше, присутствуют микроорганизмы - СВБ, УОБ, ДНБ.

Вода промливневой канализации по компонентному составу отличается низким содержанием Cl^- -иона, значительным количеством катиона Cu^{2-} 0,02-0,06мг/дм^3 и высоким насыщением O_2.

Во всех сбрасываемых водах для закачки в пласт содержится ион F^-, который является коррозионно-агрессивным агентом металла и известен как один из сильных окислителей.

Смесь стоков, хотя и близка по составу к воде Каспийского моря, однако содержит некоторые нехарактерные для морской воды компоненты, которые могут проявлять специфические свойства, присутствие этих компонентов может негативно влиять на эффективность закачиваемых реагентов, возможно, вследствие несовместимости проявлять отрицательный эффект.

Наличие в электролите разнородных металлов может привести к контактной коррозии, достаточно присутствия следов катиона благородного металла Cu^{2+}, и вследствие образования гальванической пары, стальное оборудование будет подвергнуто к локальной коррозии.

В промышленных стоках количество СВБ на два порядка выше, а механических примесей в среднем в 15 раз больше. Наличие СВБ приводит к локальной коррозии за счет создания под слоем осадка продуктов коррозии, оптимальных условий для развития СВБ. Вследствие этого, возможно образование пары дифференциальной аэрации, и осадок сульфида железа, под которым расположены СВБ, действует в качестве эффективного экрана. При этом металл под осадком является анодом, а поверхность, расположенная рядом, катодом. Коррозионные процессы усиливаются в несколько раз.

Существенным фактором, способствующим стимуляции сульфатредукции, это закачка холодной морской воды. Температура пласта с 60-80°С в призабойной зоне нагнетательных скважин снижается до 32-36°С. Проведенные лабораторные опыты с культурами показали, что активное развитие СВБ протекает именно в интервале температур 20-40°С.

Все перечисленные факторы способствовали формированию в юрских продуктивных горизонтах м. Жетыбай активного биоценоза СВБ. Появление биогенного сероводорода в добываемой продукции м. Жетыбай существенно осложнило эксплуатацию, ужесточилась коррозионная ситуация промыслового оборудования.

Изучение закономерности развития процесса сульфатредукции, осуществления контроля за изменением содержания сероводорода и СВБ в добываемой продукции м. Жетыбай началось в 1979г. с целью выявления наиболее активных зон.

По истечению 18 лет, как показали химические и микробиологические анализы вод нагнетательных скважин количество H_2S и микроорганизмов значительно возросло. Химические и микробиологические анализы вод нагнетательных скважин м. Жетыбай за 1997г. свидетельствуют о высоком содержании в воде сероводорода, количество которого достигает 402,8мг/дм^3, при этом количество микроорганизмов: УОБ достигает до 10^3кл/мл, ТБ - 10^2кл/мл, ДНБ - 10^6кл/мл. Также, выявлено значительное количество сульфат-ионов, которые являются одним из основных источников для развития жизнедеятельности СВБ.

Сероводородной коррозии подвергаются не только подземные оборудования нефтепромыслов м. Жстыбай, но и наземные, это водоводы утилизации сточных вод, трубы, транспортирующие нефть.

Отмечены случаи, когда срок службы водоводов сточной воды до первого порыва составил всего 3-6 месяцев. Большая часть порывов происходила по сварным швам. Это связано со снижением коррозионной стойкости металла в зоне сварного шва, с наличием остаточных напряжений, характер коррозии -питтинговый.

Визуальный осмотр точек прорыва нефтепроводов, а также, полученные гравиметрическим методом результаты скорости коррозии металлических образцов показали, что разрушения располагаются, в основном, по нижней образующей трубы в виде язв или отдельных продольных канавок.

Проведенный КазНИПИнефть анализ закачиваемых и добываемых вод м. Жетыбай, позволил разделить условия эксплуатации нефтепромыслового оборудования по зонам коррозионной агрессивности в зависимости от технологических сред.

Первая зона – оборудования, контактирующие с морской (холодной и подогретой) водой, содержащей кислород, углекислый газ и обильную микрофлору. К этой зоне относятся магистральные водоводы, насосное и резервуарное хозяйство и т.д. Механизм коррозионного процесса в этом случае имеет смешанный характер с кислородно-сероводородной деполяризацией.

Вторая зона – оборудования, контактирующие со сточными промысловыми водами, содержащими значительное количество O_2, H_2S, СВБ. Это магистральные нагнетательные водоводы, нагнетательные скважины, насосное и резервуарное хозяйство. В этом случае имеет место сероводородная коррозия, механизм процесса, как с водородной, так и с кислородной деполяризацией.

Третья зона – оборудования установок погружного горения с углекислотной коррозией.

Четвертая зона – сборные нефтяные коллектора, нефтяные резервуары и т.д., где протекают процессы расслоения водонефтяной эмульсии и идет интенсивная локальная сероводородная коррозия.

Добывающие и нагнетательные скважины месторождения по интенсивности общей и локальной коррозии могут быть квалифицированы как скважины, эксплуатирующиеся в среде с высокой коррозионной активностью.

Для эффективной борьбы от сероводородной коррозии нефтегазопромыслового оборудования м. Жетыбай необходим комплексный подход, способствующий решить задачу бесперебойной эксплуатации действующего оборудования. С этой целью необходимо, прежде всего, разработать высокоэффективный бактерицид-ингибитор, так как им доступны все узлы технологических линий. Преимущество внедрения данного метода в том, что не требуется замена оборудования, они могут одновременно обладать и другими свойствами, например, являться также ингибиторами солеотложения, оказывать влиянис на структуру нефти, улучшая их реологические свойства, увеличивать нефтеотдачу и т.д.

Известно, что одним из слабых мест труб – это их резьбовые соединения, стыки и сварки, т.е. необходимы специальные смазочные, уплотнительные материалы, обеспечивающие герметичность, отсутствие коррозии и способность легко свинчиваться и завинчиваться.

Учитывая дальнейшее усиление фактора обводненности скважин м. Жетыбай и тенденцию перехода на позднюю стадию разработки, необходимо проводить исследования по улучшению реологических свойств нефти для облегчения процессов добычи, транспорта, сбора и подготовки.

Решение перечисленных задач позволит улучшить коррозионную ситуацию на м. Жетыбай, тем самым исключить прямые и косвенные потери металла, сырья, времени на ремонты и ликвидации аварий, способствуя резкому улучшению экономического и экологического климата на м. Жетыбай Республики Казахстан.

Исследование микробиологической и коррозионной агрессивности сред м. Жетыбай проводилось визуальным, гравиметрическим и электрохимическим методами с целью определения характера и скорости коррозии стали марки Сталь 20 (Ст.20) в водах нагнетательных и добывающих скважин.

Как известно, водная среда является непременным условием жизнедеятельности микрофлоры и поэтому для исследований выбраны добывающие скважины ЦДНГ-1 и ЦДНГ-2 с различными природными водами.

Для проведения исследований по определению коррозионной агрессивности водных сред скважин с различной обводненностью были отобраны пробы водонефтяной эмульсии на устье, и после отделения нефтяной фазы приступили к проведению анализов и определению характера и скорости коррозии стали марки Ст.20.

Результаты химического и микробиологического анализов показали, что во всех пробах присутствуют H_2S и катионы железа и все три вида микроорганизмов СВБ, УОБ и ТБ. Особенно большое число клеток ТБ и СВБ находятся в призабойной зоне, затем в сильно обводненных скважин 70% и 85%. Наименьшее количество микроорганизмов в воде скважины с обводненностью до 10%.

Исследования скорости коррозии стали марки Ст.20 в водных средах продукции нагнетательных и различной обводненностью добывающих скважин м. Жетыбай после 24 часов экспозиции при температуре 25°С показывают, что образцы Ст.20 подвергаются наибольшей скорости коррозии в морской воде 0,422мм/год. Скорость коррозии в среде альбсеноманской воды равна 0,360мм/год, в попутнодобываемой воде 0,283мм/год.

Это обусловлено большей растворимостью кислорода в слабоминерализованных морской и альбсеноманской водах. Оборудования, контактирующие с морской и альбсеноманской водами, содержащими избыток кислорода, углекислого газа и обильную микрофлору интенсивнее подвергаются коррозионному повреждению. В попутно-добывающих водах скважин скорость коррозии колеблется от 0,177мм/год до 0,497мм/год.

Об изменении бактериальной обстановки в нефтяных пластах можно судить и по изменению физико-химического состава сточных вод. В начале разработки сточная вода соответствовала минерализации 140-180г/дм^3 с низким содержанием сульфат - иона до 48,6мг/дм^3 и гидрокарбонатов 100мг/дм^3. По мере закачки морской и альбсеноманской вод и продвижении их к забоям добывающих скважин минерализация сточной воды снижается.

Минерализация среды выше 100г/дм^3 существенно влияет на жизнедеятельность СВБ. Пластовые рассолы оказывают отрицательное влияние на развитие СВБ не только вследствие высокой величины общей минерализации, но также в результате ее компонентного состава. Катионы металла, вступая во взаимодействие с белковыми молекулами, нарушают процесс жизнедеятельности бактерий. Вредное лизирующее воздействие на микроорганизмы оказывают и анионы. СВБ не развиваются в водах, где катионный коэффициент пластовой воды больше 0,4.

Сточные воды м. Жетыбай хлоркальциевого типа имеют плотность 1,055-1,058г/см^3, минерализацию 80-85г/дм^3, значение катионного коэффициента вод меньше 0,4, соответственно среда обитания бактерии благоприятная для развития и может привести к дальнейшему росту численности СВБ в пласте и агрессивного сероводорода.

Проведенные исследования нагнетаемых на м. Жетыбай морской и альбсеноманской вод позволили установить, что использование для заводнения пресных вод значение катионного коэффициента значительно меньше 0,40 приводит к дальнейшему росту численности СВБ в пласте и связанных с этим негативных последствий.

В реальных условиях стальное оборудование добывающих скважин м. Жетыбай соприкасается с гетерогенной эмульсионной средой «нефть -пластовая вода».

Для проведения коррозионных испытаний стали марки Ст.20 в лабораторных условиях были приготовлены водонефтяные эмульсии с обводненностью 10%, 50% и 90%, путем смешивания сточной воды с товарной нефтью м. Жетыбай. Однородность эмульсионных сред различной обводненностью достигалась с помощью механического перемешивающего устройства при температурах 40-60°С в течение суток.

Результаты коррозионных испытаний образцов стали марки Ст.20 в водонефтяных эмульсиях, а также в сточной воде и нефти при температурах 40°С, 50°С и 60°С, полученных гравиметрическим методом согласно ГОСТу 9.506-87 показали, что скорость общей коррозии стали в сточной воде при 60°С имеет наибольшее значение 6,777мм/год. При увеличении температуры на каждые 10°С от 40°С до 60°С, скорость коррозии увеличивается в 2,5-3 раза. В отличие от сточной воды, в водоэмульсионных двухфазных средах «нефть - сточная вода» резко меняется зависимость скорости коррозии от температуры независимо от содержания нефти во всех трех случаях с обводненностями 10%, 50%, 90%, пик скорости коррозии наблюдается при 50°С.

Коррозионные процессы при 60°С затухают, характер коррозии при этом - питтинговый с многочисленными точечными поражениями.

В случае с чистой товарной нефтью скорость коррозии во много раз ниже, чем в сточной воде и водонефтяных эмульсиях, причем повышение температуры приводит к снижению скорости коррозии от 0,034мм/год при 40°С до 0,018мм/год при 60°С, что связано с уменьшением растворимости агрессивных газов (O_2, H_2S, CO_2) с повышением температуры.

Отрицательную роль нефть может оказывать при изменении характера движения потока «сточная вода – нефть» от турбулентного к ламинарному, когда эмульсия разбивается и расслаивается на две фазы. Проведенные в лабораторных условиях исследования коррозионной агрессивности стали марки Ст.20 в нагнетательных, добывающих и транспортируемых средах м. Жетыбай не могут дать окончательного исчерпывающего ответа о коррозионном состоянии и долговечности эксплуатируемого нефтепромыслового оборудования.

Наиболее достоверным методом коррозионных испытаний являются натурные, т.е. испытания металла непосредственно в эксплуатационных условиях. С этой целью были проведены коррозионные испытания стали непосредственно на устьях нагнетательной и добывающей скважин м. Жетыбай. Для чего была изготовлена установка, позволяющая установить образцы – свидетели непосредственно на устья нагнетательных и добывающих скважин.

Для проведения опытно - промышленного испытания непосредственно в условиях эксплуатации образцы - свидетели приваривались с помощью установки на устье нагнетательной скважины №2273 и добывающей скважины №3128. Испытания проводились в течении 15 суток, через 4, 8, 15 суток снимали по 3 стальных образца.

Образцы обрабатывали согласно ГОСТ 9.506-87 и определяли скорость, а также характер коррозии. Скорость коррозии в условиях эксплуатации нагнетательной скважины в 4-7 раз больше, чем в добывающей, причем на 15 сутки на поверхности образцов-свидетелей появлялись точечные повреждения (питтинги). Скорость питтинговой коррозии на 15 сутки составила 0,17мм/год, что соответствует пониженной стойкости.

Промысловые испытания образцов – свидетелей непосредственно в нагнетательной и добывающей скважинах м. Жетыбай свидетельствуют о сероводородной коррозии биогенного характера с образованием гальванической пары Fe/FeS, приводящей к питтинговым поражениям, которые за короткое время превращаются в язвы и дальше нарушается целостность оборудований, что сопряжено с большими экономическими и экологическими потерями.

В третьей главе приведены результаты разработок эффективных бактерицид-ингибиторов композиционного характера от сероводородной коррозии нефтегазодобывающего оборудования, способных также влиять на реологические свойства нефти м. Жетыбай.

С целью разработки эффективного бактерицид-ингибитора были использованы соединения, содержащие функциональные группы. Это карбамид, моноэтаноламин, полифосфат натрия, соапсток, асидол и бактерицид-ингибитор комплексного действия серии «Нефтегаз».

Особое внимание было уделено производству нефтеперерабатывающих заводов Казахстана, которые выпускают широкий ассортимент продукций, такие как керосиногазойлевая фракция, нефтепродукт, производимый в ТОО Атырауский НПЗ.

Известно, что в жироперерабатывающей промышленности Республики Казахстан в результате рафинирования масел и жиров образуется соапсток.

Используя гравиметрический метод исследования, выбранные компоненты, а также композиционный состав были испытаны в смешанной пластовой воде скважин м. Жетыбай. Испытания проводились на стали марки Ст.20, поверхность которых подготавливали согласно ГОСТ 9.506-87 и устанавливали в ячейку с устройством, где жидкость периодически перемешивалась.

После многочисленных исследований было найдено оптимальное соотношение компонентов, при котором они взаимно усиливали ингибирующий эффект композиционного состава.

Ниже приведено соотношение компонентов композиционного состава:

	% масс.
Соапсток	3,85
Асидол	39,37
Моноэтаноламин	31,50
Карбамид	7,87
Полифосфат натрия	1,57
Керосиногазойлевая фракция	15,75

Разработанный композиционный состав обладает высоким ингибирующим эффектом (Z=95%) при концентрации 250мг/л для стали марки Ст.20 в смешанной пластовой воде скважин м. Жетыбай.

Для количественной оценки взаимовлияния компонентов, составляющих композиционный состав, был проведен расчет коэффициента торможения коррозии (аддитивность).

Расчеты показали степень торможения коррозии стали марки Ст.20 в присутствии компонентов значительно отличается от данных полученных в присутствии композиционного состава, который в 19,8 раз больше тормозит коррозию, при этом ингибирующий эффект составляет 95%. Расчеты также показали имеет место усиливающее действие компонентов.

Как уже отмечалось, ингибиторы комплексного действия серии «Нефтегаз», обладают одновременно ингибирующими и бактерицидными свойствами, потому представляет интерес использовать его как один из компонентов для разработки бактерицид-ингибитора в условиях эксплуатации нефтяного м. Жетыбай.

Как показали результаты гравиметрического анализа, бактерицид-ингибитор серии «Нефтегаз» в коррозионно-агрессивной среде смешанных пластовых вод нагнетательных и добывающих скважин м. Жетыбай оказался эффективным реагентом, при этом расход составляет 0,5-1г/л. Положительные свойства данного реагента - способность не образовывать осадки со средой, не эмульгировать, легко распределяться в двухфазной среде, диспергируясь гидрофильной частью в воде.

Бактерицид-ингибитор серии «Нефтегаз» можно рекомендовать как средство защиты нефтепромыслового оборудования эксплуатируемого на м. Жетыбай, но с некоторыми доработками, так как он рассматривается как один из компонентов для разработки нового композиционного состава. С целью значительного улучшения ингибирующих и бактерицидных свойств, при значительно меньших расходах были использованы дистиллят нафтеновых кислот и керосиногазойлевая фракция, а также бихромат калия, при этом были найдены такие соотношения, при которых наблюдалось резкое усиление ингибирующих и бактерицидных свойств. Данный состав условно названный «Нефтегаз-2013» был исследован на ингибирующие и бактерицидные свойства, а также его составляющие в смешанной пластовой воде м. Жетыбай.

Защитные свойства отдельных компонентов и смеси в виде композиционного состава позволяют с уверенностью утверждать, что реагент «Нефтегаз» и дистиллят нафтеновой кислоты с керосиногазойлевой фракцией образуют смесь, где имеет место эффект синергизма, при этом значительно усиливаются ингибирующие (99,7% при 166мг/л) и бактерицидные свойства (100% при 166мг/л).

Хотя сам реагент «Нефтегаз» обладает удовлетворительным ингибирующим (80%) и высоким бактерицидным свойствами, однако расход составил 1г/л, что экономически не выгодно. Выбранные компоненты-дистиллят нафтеновой кислоты и керосиногазойлевая фракция способствуют улучшению ингибирующей эффективности и физико-химических свойств бактерицид-ингибитора «Нефтегаз» при этом расход его значительно снижается, уже при 150мг/л ингибирующий эффект составил 73%, бактерицидный 100%. При этом, следует отметить, что керосиногазойлевая фракция является разбавителем, не обладает ингибирующим свойством (1,8%) и является слабым бактерицидом (30%), кроме того дистиллят нафтеновой кислоты также не является не бактерицидом, не ингибитором (1,7% и 3,2%). Если их рассматривать как разбавители и усилители действия композиций «Нефтегаз-2013», то действующая часть составит треть всего композиционного состава -50мг/л (при 150мг/л), 83мг/л (при 250мг/л), 166мг/л (при 500мг/л).

Полученная многокомпонентная композиция оказалась одновременно высокоэффективным ингибитором коррозии и бактерицидом (оптимальная концентрация составила 250(83)мг/л при этом защитный эффект Z=92%, бактерицидный эффект - 100%).

Рекомендуемый для защиты от сероводородной коррозии подземного и наземного стального оборудований в условиях эксплуатации м. Жетыбай бактерицид-ингибитор «Нефтегаз-2013» прошел промысловые испытания на м. «Нефт Дашлары» близкому по составу вод, количеству сероводорода и степени зараженности к м. Жетыбай.

Находящийся в эксплуатации газопровод м. «Нефт Дашлары» протяженностью 100км более 20 лет подвергается сероводородной коррозии. За 2012г. по причине сульфидного растрескивания (наводораживания) вследствие прорывов, сквозных повреждений количество аварий достигло до 78 случаев, при этом потеря газа составило 79500м^3.

Химический и микробиологический анализы транспортируемого газа и водного конденсата свидетельствуют о наличии сероводорода и микроорганизмов (СВБ, FeБ, УОБ, ТБ). Количество сероводорода в транспортируемом газе во всех пробах из различных газовых линий газопровода м. «Нефт Дашлары» колеблется от 0,003 до 0,013%. Содержание сероводорода в водном конденсате составило до 34мг/л, рН-5, обнаружены четыре вида микроорганизмов, особенно высокое содержание СВБ – 10^{4}кл/мл и FeБ - 10^{5}кл/мл.

Самым коррозионно-агрессивным участком оказалась линия трубопровода между площадками №203 и №1773, где общее давление составляет 30атм. в отличие от других участков. Чем выше давление в общей линии, тем больше парциальное давление H_2S, тем сильнее проявляется процесс сульфидного растрескивания трубы. Практика показала, что наибольшее количество сквозных повреждений наблюдается именно на этом участке. Установленные стальные образцы-свидетели свидетельствуют о высокой степени защитной способности реагента «Нефтегаз-2013», особенно от питтинговой (локальной) коррозии. От общей коррозии в среднем степень защиты Z=91%, питтинговая коррозия за 900 часов отсутствует, т.е. 100% защита при обеих концентрациях.

За время подачи в газопровод реагента «Нефтегаз-2013» в течение 900 часов осложнений в виде осадков, пенообразования со средой трубопровода не наблюдалось, кроме того, аварии и утечек газа не зафиксировано.

В настоящее время бактерицид-ингибитор «Нефтегаз-2013» успешно внедряется с целью эффективной защиты внутренней поверхности газопровода на м. «Нефт Дашлары».

Реагент «Нефтегаз-2013» может с успехом использоваться на эксплуатируемых объектах, содержащих сероводород и микроорганизмы.

С учетом проведенных лабораторных исследований эффективности «Нефтегаз-2013» в технологических средах скважин нефтедобывающего м. Жетыбай и промысловых испытаний на газовых линий м. «Нефт Дашлары» можно с уверенностью рекомендовать его для испытаний непосредственно на объектах различных технологических линий от микробиологической коррозии стального промыслового оборудования нефтяных месторождений Мангистауской области Казахстана.

Акт промыслового испытания бактерицид-ингибитора «Нефтегаз-2013» на магистральном газопроводе м. «Нефт Дашлары» прилагается.

Одно из требований, предъявляемых к ингибиторам - это близость их к объектам использования, с этой целью разработка бактерицид-ингибитора на базе местного и легко доступного сырья позволит разрешить проблемы борьбы с сероводородной коррозии нефтегазопромыслового оборудования м. Жетыбай.

Для безаварийной эксплуатации подземного нефтегазопромыслового оборудования в условиях высокой коррозионной и микробиологической агрессивности, разработка эффективного смазочного материала для защиты резьбовых соединений НКТ будет способствовать увеличению их срока службы и позволит комплексно совместно с бактерицид-ингибиторным методом борьбы улучшить коррозионную обстановку на м. Жетыбай.

Для разработки нового смазочного материала (СМ) были использованы готовые товарные продукты нефтеперерабатывающих и химических предприятий.

Наиболее доступны и экономичны нефтяные масла, поэтому было использовано индустриальное масло марки И-40А.

В качестве загустителей использовались полимеры: полиэтилен высокого давления и атактический полипропилен, которые в незначительных количествах при определенном технологическом режиме (время, температура), растворяясь в масле, образуют пространственную структуру, не позволяющую маслу течь.

Далее, в качестве ПАВ, вместо известных, широко применяемых мыл щелочных и щелочноземельных металлов, использовали смесь, полученную на основе асидола (нафтеновые кислоты) и жидкого стекла.

В качестве наполнителя использовали чешуйчатый графит.

В результате длительных экспериментов были найдены оптимальные концентрации выбранных компонентов, а также разработан технологический режим, при котором получили однородную гомогенную массу.

Изготовление смазочного материала осуществлялось в III этапа не требующего специальной установки.

I этап: растворение загустителей – ПВД и ПП в индустриальном масле И-40А (при перемешивании $t=100$-$120°C$, $\tau=5$ часов).

II этап: изготовление мылообразного ПАВ из асидола и жидкого стекла (интенсивное перемешивание, $\tau=1,5$-2 часа при комнатной температуре).

III этап: к полученной на I этапе масляно-полимерной вазелинообразной массе добавили изготовленную на II-этапе ПАВ и графит (интенсивное перемешивание, $\tau=1$ час при $t=50 - 60°C$).

СМ обладает высокими значениями температур каплепадения и сползания, что свидетельствует о коллоидной устойчивости и высокими адгезионными свойствами. Кроме того, высокие значения эффективности от общей и сероводородной коррозии позволят эффективно бороться с разъеданиями в резьбовых соединениях НКТ.

Для определения противокоррозионной эффективности разработанного СМ в условиях близких к натурным условиям были подготовлены два образца насосно-компрессорных труб длиной по 0,5м с муфтовым резьбовым соединением и помещены в емкости со сточной водой, при этом один из них обработан смазочным материалом, второй контрольный (без СМ). Ежемесячно, в течение 1,5 года проводили визуальный осмотр поверхностей резьбовых соединений. Через месяц, на контрольном образце вследствие протекания коррозии, процесс свинчивания и развинчивания муфты резьбового соединения затруднился, со временем на поверхности появились продукты коррозии в виде локальных повреждений муфты резьбового соединения трубы.

На образце резьбового соединения с нанесенным СМ никаких коррозионных повреждений не наблюдали, муфта с легкостью развинчивалась и завинчивалась. Периодически (каждый месяц) проводили визуальный осмотр, который свидетельствовал об эффективном решении проблемы коррозии резьбовых соединений НКТ.

Разработанный СМ рекомендуется для внедрения, наряду с другими защитными мероприятиями, способствуя улучшению коррозионной обстановки и безаварийной эксплуатации нефтепромыслового оборудования м. Жетыбай.

Разработанные бактерицид-ингибиторы от сероводородной коррозии нефтепромыслового оборудования в условиях эксплуатации м. Жетыбай были опробованы в качестве регулятора реологических свойств нефти. Так же исследовались композиционные составы, которые представляют практический интерес. Это, прежде всего «Нефтегаз-2013», прошедший промысловые испытания и Композит-1, основным составляющим которого являются продукты ТОО Атырауский НПЗ Республики Казахстан – керосиногазойлевая фракция и продукт Казахстанского жироперерабатывающего предприятия, относящийся к категории возвратных отходов - соапсток, используемый при производстве мыла. Также были исследованы в отдельности соапсток и керосиногазойлевая фракция.

Особенностью нефти м. Жетыбай является высокое содержание высокомолекулярных парафиновых углеводородов (18,6-24,2%), обуславливающих застывание нефти при температурах 28÷34°С и асфальто- смолистых веществ (15-17%), что обуславливает ее нелинейно вязкоупругие свойства. Следует отметить, что дебит скважин на месторождении Жетыбай составляет 12-60м^3, при этом используются НКТ диаметром 1.5-2”. Расчеты по указанным данным дают следующую оценку для скорости сдвига для скважин

Жетыбайского месторождения – 10-200 1/с. В связи с этим исследования проводились на реометре "ModularCompactReometer" фирмы AntonPaar при температурах 40°С, 50°С и 60 °С на малых фиксированных скоростях сдвига от $1,11 c^{-1}$ до $60,6 c^{-1}$. На высоких скоростях сдвига от $100\ c^{-1}$ до $800\ c^{-1}$ при тех же фиксированных температурах, исследования проводились на реометре модели PVSBrookfield. На основании проведенных исследований были построены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига исходной и обработанной реагентами нефти месторождения Жетыбай.

Результаты исследований влияния разработанных композиционных составов на реологические свойства добываемой нефти м. Жетыбай свидетельствуют о возможности использования их в качестве регуляторов реологических свойств нефти м. Жетыбай. При этом реагенты Нефтегаз-2013 и Композит-1 – способствуют существенному снижению вязкости исходной нефти. При этом при малых скоростях сдвига наилучшие показатели проявляет реагент Нефтегаз-2013, а при больших скоростях сдвига Композит-1.

REFERENCES
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abbasov Z.Y., Naibova T.M., Seyfiyev F.Q. Neft quyularında korroziyaya qarşı inhibitor //AMEA-nın Xəbərləri. Yer Elmləri, 2009, №3, 39-44 s.

2. Аббасов З.Я., Сейфиев Ф.Г. Очистка природного газа от сероводорода путем каталитического окисления //Вестник Атырауского института нефти и газа, 2009, №1(16), 169-173 с.

3. Абдуллаев Г.С. и др. Разработка и внедрение технологии изготовления резьбоуплотнительной смазки Резьбол ПКДФ для труб нефтепромыслового сортамента //Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2001, №11, 65-68 с.

4. Али-заде И.М., Салманлы М.А., Мамедов Ф.А. и др. Ингибитор коррозии комплексного действия. Патент Азербайджанской Республики № İ 2012 0021, 2012.

5. Али-заде И.М., Салманлы В.А., Сулейманов Б.А. и др. Бинарный анод для защиты от коррозии. Патент Азербайджанской Республики № İ 2009 0095, 2009.

6. Анохин А.Л. Коррозионное состояние технологического оборудования месторождения нефти полуострова Мангышлак и внедрение новых эффективных методов защиты оборудования и трубопроводов от локальной коррозии /Материалы Международной научно-практической конференции «Инновационное развитие нефтегазового комплекса Казахстана». Актау: АО «КазНИПИмунайгаз», 2013, ч.1, 124-126 с.

7. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1969, 509 с.

8. Балыкин В.Н., Багданчикова М.В. Анализ результатов исследований по определению зараженности СВБ нефтепромысловых сред на объектах ТПП «Урайнефтегаз» //Инженерная практика, 2010, вып. 6, 94-98 с.

9. Барамысова Г.Т., Артамонов А.Ф., Джиембаев Б.Ж., Пралиев К.Д. Нафтеновые кислоты: свойства, химические превращения и применение /Материалы Международной научно-практической конференции «Инновационное развитие нефтегазового комплекса Казахстана». Актау: АО «КазНИПИмунайгаз», 2013, ч.1, 515-518 с.

10. Беляев С.С., Розанова Е.П., Борзенков И.А. и др. Особенности микробиологических процессов в заводненном нефтяном месторож-

дении Среднего Приобья //Микробиология, 1990, Т.59, вып.6, 1075-1081 с.

11. Бисенова М.А. Влияние внешних факторов среды на процесс биозараженности месторождения Жетыбай //«Научные Труды» НИПИ «Нефтегаз» ГНКАР», 2014, №2, 51-54 с.

12. Бисенова М.А. Влияние ингибиторов коррозии на реологические свойства нефти месторождения //«Научные Труды» НИПИ «Нефтегаз» ГНКАР», 2014, №1, 67-70 с.

13. Бисенова М.А. Вопросы зараженности месторождения Узень и эффективность некоторых бактерицид ингибиторов //Вестник КБТУ, 2013, №2(25), 35-41 с.

14. Бисенова М.А. Защита от коррозии нефтепромыслового резервуарного парка месторождения Жетыбай //Нефть и газ, 2014, №3(81), 67-72 с.

15. Бисенова М.А. Коррозионные и микробиологические показатели пластовых вод скважин месторождения Жетыбай /Тезисы докладов II Международной научно-практической конференции «Новые технологии в нефтедобыче». Баку, НИПИ «Нефтегаз» ГНКАР, 2012, 269-270 с.

16. Бисенова М.А. Микробиологическая коррозия резьбовых соединений НКТ нефтегазодобывающих скважин месторождения Жетыбай и способы защиты /Тезисы докладов IV Международного научного Симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов». М.: ОАО "ВНИИнефть", 2013, 90 с.

17. Бисенова М.А. Причина зараженности микроорганизмами месторождения Жетыбай /Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии». Алматы, КБТУ, 2012, 24-29 с.

18. Бисенова М.А. Причины зараженности микроорганизмами месторождения Жетыбай и коррозионная активность продукций скважин //Нефтепромысловое дело, 2014, №8, 51-54 с.

19. Бисенова М.А. Проблемы коррозионного разрушения резервуарного парка нефтепромыслового месторождения Жетыбай /Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Теория и практика современных методов интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи пластов». Речица, БелНИПИнефть, 2012, 106-109 с.

20. Бойко С.И., Лищенко В.В., Кинокуров В.И. Способ антикоррозионной защиты металлических трубопроводов от внутренней коррозии. Патент Российской Федерации № 2347012, 2009.

21. Бурлов В.В., Парцун Н.В. Особенности и виды коррозионных разрушений металла оборудования установок первичной переработки нефти //Защита металлов, 2005, т. 41, 107-112 с.

22. Велиева Р.К., Бисенова М.А. Причины коррозии нефтепромыслового оборудования скважин Узеньского месторождения и способы защиты от нее //Нефтяное хозяйство, 2014, №8, 2-5 с.

23. Велиева Р.Г., Гамидова Н.С., Азимов Н.А. и др. Защита НКТ от микробиологической коррозии в скважинах месторождения Гюнешли //Нефтяное хозяйство, 2012, №7, 113-114 с.

24. Великовский Д.Е. Подубный В. Н., Вайншток В.В., Готовкин Б.Д. Консистентные смазки. М.: Химия, 1966, 256 с.

25. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. М.: Недра, 1976, 192 с.

26. Гоник А.А. Пирофорные отложения сульфидов железа – источник пожаров и взрывов на нефтепромыслах //Защита от коррозии и охрана окружающей среды, 1994, № 11, 12-15 с.

27. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения, М.: Недра, 1966, 175 с.

28. ГОСТ 9.506-87 «Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах». М., 1982.

29. ГОСТ 26449.1-85.«Методы химического анализа соленых вод». М., 1985.

30. ГОСТ 9.908-85. «Металлы и Сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости». М., 1999.

31. ГОСТ 26449.3-85.«Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов». М., 1985.

32. Гурбанов М.М., Зейналов С.Д., Адигезалова С.Н. Ингибитор растительного происхождения /Материалы конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Ю.Г. Мамедалиева, Баку: Институт проблемной химия АН Азербайджана, 2005, 27-30 с.

33. Гурбанов М.М., Зейналов С.Д., Мамедов К.А. Ингибитор коррозии. Патент Азербайджанской Республики № İ12000199, 2000.

34. Зайцева О.В. Биотехнологические приемы оценки устойчивости сталей к коррозии, вызываемой бактериальной сульфатредукцией,

и пути повышения коррозионной устойчивости нефтегазового оборудования. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата биологических наук. Уфа, 2009, 24 с.

35. Зайцева О.В., Кленова Н.А. Микробиологическая коррозия нефтегазовых трубопроводов и легирование стали для борьбы с ней //Нефтяное хозяйство, 2008, №4, 92-95 с.

36. Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования //Инженерная практика, 2010, №6, 4-14 с.

37. Исмайлов Ф.С., Сулейманов Б.А., Искендеров Д.А. и др. Композиция для защитного покрытия. Патент Азербайджанской Республики № а 20110169, 2011.

38. Каменщиков Ф.А., Черных Н.А. Борьба с сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях. М.-Ижевск: ИКИ, 2007, 412 с.

39. Карабалин У.С., Курбанбаев М.И., Муллаев Б.Т. Способы борьбы с развитием сульфатредукции и с ее последствиями на месторождениях АО «Озенмунайгаз» /Материалы Международной научно-практической конференции «Инновационное развитие нефтегазового комплекса Казахстана». Актау: АО «КазНИПИмунайгаз», 2013, ч.2, 275 - 280 с.

40. Карпенко Г.В. Прочность стали в коррозионной среде. М.: Машгиз, 1963, 188 с.

41. Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. М.: Машиностроение, 2011, 436 с.

42. Керимов М.З., Сулейманов Б.А., Салманлы В.А. Способ отливки анодов. Патент Азербайджанской Республики № İ 2005 0001, 2005.

43. Керимов М.З., Сулейманов Б.А., Салманлы В.А. Сплав на основе алюминия. Патент Азербайджанской Республики № İ 2005 0002, 2005.

44. Керимов М.З., Сулейманов Б.А., Салманов В.А. Способ отливки протекторов. Патент Российской Федерации № 2275983, 2006.

45. Керимов М.З., Сулейманов Б.А., Салманлы В.А. и др. Битумно-полимерная композиция. Патент Российской Федерации № 2307139, 2007.

46. Керимов М.З., Сулейманов Б.А., Салманлы В.А. Анод для защиты трубопровода от коррозии. Патент Азербайджанской Республики № İ 2005 0114, 2005.

47. Килимник А.Б., Гладышева И.В. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. Тамбов: ТГТУ, 2008, 80 с.

48. Ким С.К., Куприянова Т.А. Проблемы микробиологической коррозии нефтепромыслового оборудования //Нефтепромысловое оборудование, 2001, вып. 3., 62-63 с.

49. Кистяковский В.А. Коррозия железа при контакте с границей двух фаз //Труды июньской сессии АН СССР, 1932, 37-42 с.

50. Колесникова Л.С., Лосева Г.М. Дубовик Е.Д. Азотистые основания дизельного топлива Сахалинской нефти, как ингибиторы коррозии //Труды Хабаровского политехнического института, 1966, вып. 4, 4 - 10 с.

51. Кудинов В.В., Ярошенко Т.В. Анализ распределения и коррозионного воздействия кислых газов в пределах Башкирских отложений Астраханского свода и его обрамления //Вестник АГТУ, 2014, Вып.58, №2, 14 – 17 с.

52. Курбанов М.М. Химические реагенты, применяемые для борьбы с коррозией при заводнении нефтяных месторождений //SOCAR Proceedings, 2013, №3, 60 - 64 с.

53. Кутлунина Н.В., Мингалев Э.П., Филимонова Л.В. Зараженность нефтепромысловых сред Кальчинского месторождения сульфатвосстанавливающими бактериями и реагенты для их подавления //Нефтяное хозяйство, 2009, № 6, 110 – 116 с.

54. Кутовая А.А., Кузнецов В.П., Ульянов А.М. Влияние соотношения водного и углеводородного конденсатов в жидкой фазе на углекислотную коррозию //Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, 1972, №5, 3-5 с.

55. Кушнаренко В.М., Чирков Ю.А., Репях В.С. Биокоррозия стальных конструкций //Вестник ОГУ, 2012, вып. 142, №6, 160 – 164 с.

56. Кязимов Э.А., Бисенова М.А. О влиянии добавок бактерицид-ингибитора Композит-1 на реологические свойства нефти месторождения Жетыбай //«Научные Труды» НИПИ «Нефтегаз» ГНКАР», 2013, №4, 71-74 с.

57. Латыпов О.Р. Повышение безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи, подверженных воздействию сульфатвосстанавли-

вающих бактерий. Автореферат на соискание кандидата технических наук, Уфа, 2007. 22 с.

58. Ли А.Д. Применение формалина и высокоминерализованных вод для борьбы с развитием сульфатвосстанавливающих бактерии в заводняемых пластах Ромашкинского нефтяного месторождения /Материалы Всесоюзного научно-технического семинара «Особенности заражения нефтяных пластов микроорганизмами, совершенствование систем подготовки вод для закачки их в продуктивные пласты и методы борьбы с микробиологической коррозией». М.: ВНИИОЭНГ, 1980, 103 - 107 с.

59. Ли А.Д., Кузнецова В.А. Факторы, влияющие на образование сероводорода в нефтяных пластах Ромашкинского месторождения //Нефтепромысловое дело, 1963, №9, 9 с.

60. Липович Р. Н., Асфандияров Ф. А. Методы борьбы с деятельностью СВБ и микробиологической коррозией /Материалы Всесоюзного научно-технического семинара «Особенности заражения нефтяных пластов микроорганизмами, совершенствование систем подготовки вод для закачки их в продуктивные пласты и методы борьбы с микробиологической коррозией». М.: ВНИИОЭНГ, 1980, 96 - 103 с.

61. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007, 560 с.

62. Мамедов И.А. Исследование ингибиторов коррозии стали в системе жидкие углеводороды-электролиты. Автореферат на соискание ученой степени доктора технических наук, Б.:, 1965. 23 с.

63. Мамедов К.А. Многофункциональный ингибитор коррозии /Материалы Международной научно-практической конференции «Инновационное развитие нефтегазового комплекса Казахстана». Актау: АО «КазНИПИмунайгаз», 2013, ч.2, 108-109 с.

64. Маричев Ф.Н., Чернобай А.А., Сазанов Ю.В. Коррозия и защита от нее нефтепромыслового оборудования на Самотлорском месторождении //Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, 1980, №4, 27-29 с.

65. Медведева М.Л. Основы электрохимической коррозии и защиты оборудования при транспорте и хранении нефти и газа. М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2005, 312 с.

66. Мирзаев Д.А., Фоминых Е.А., Токовой О.К., Шабуров Д.В. Термокинетическая диаграмма распада аустенита стали 40 ХГМ (AiSi

4140) //Вестник Южно-Уральского Государственного Университета, 2006, вып. 7, №10, 86-89 с.

67. Михайлова Е.М. Бактерии рода GEOBACILLUS из высокотемпературных заводняемых нефтяных пластов и гены биодеградации h-алканов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук, М., 2012, 144 с.

68. Морозов Ю.Д., Молодкин С.В. Применение бактерицидов и ингибиторов коррозии в процессах добычи //Экспозиция нефть газ, 2009, №1, 22 с.

69. Мухаметшин В.Х. Разработка методов физико-химического воздействия на продукцию нефтяных скважин для предотвращения осложнений их эксплуатации. Автореферат на соискание учёной степени кандидата технических наук, Уфа, 2011, 118 с.

70. Мухин В.А. Окислительно-восстановительные процессы. Омск: Омский Государственный Университет им. Ф.М. Достоевского, 2009, 184 с.

71. Негреев В.Ф., Гоник А.А., Мамедов И.А., Кесельман Г.С. Борьба с коррозией в нефтедобывающей промышленности. М.: ЦНИИТЭнефтегаз, 1965, 83 с.

72. Овечкина О.А., Новикова Н.В., Булдакова Н.С. Важность применения ингибиторов коррозии с бактерицидными свойствами для снижения аварийности нефтепромыслового оборудования на месторождениях, зараженных СВБ //Нефть. Газ. Новации, 2013, №8, 64-66 с.

73. Пименов Н.В., Захарова Е.Е., Брюханов А.Л. Активность и структура сообщества сульфат-редуцирующих бактерий в осадках южной котловины оз. Байкал //Микробиология, 2013, т.83, №2, 180-182 с.

74. Праздникова З.Ф., Дубовая В.А., Филатова Л.А., Ворошилов В.К. Механизм образования сероводорода в нефтяных пластах месторождения Узень //Нефтяное хозяйство, 1978, №4, 44 - 48 с.

75. Прозорова И.В., Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Кирбижекова Е.В. Композиционная присадка для парафинистых и высокопарафинистых нефтей //Нефтяное хозяйство, 2012, №2. 86-90 с.

76. Путилова И.Н., Балезин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. М.:Госхимиздат, 1958, 230 с.

77. Раммо В.С. Внутренняя антикоррозионная защита нефтепромысловых труб материалами Massco //Нефть. Газ. Новации, 2014, №5, 67-69 с.

78. РД 39-3-973-83 Контроль микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов, ВНИИСПТнефть, 1984.

79. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979, 384 с.

80. Рейнер М. Реология. М.: Наука, 1965, 224 с.

81. Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. М.: Наука, 1974. 197 с.

82. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977, 350 с.

83. Розенфельд И.Л. Жигалова К.А., Садакова В.Н. Коррозионное и электрохимическое поведение стали в двухфазной системе электролит-углеводород //Защита металлов, 1971, т.7, №3, 343-347 с.

84. Рыбак Б.М. Нафтеновые кислоты. М.: Гостоптехиздат, 1948, 92 с.

85. Сартакова О.Ю. Промышленная микробиология: учебное пособие по курсу "Основы микробиологии и биотехнологии". Барнаул: АлтГТУ, 2009, 173 с.

86. Сафин М.А., Ахмадеев А.Г., Родионова Е.В. Эффективность действия депрессорных присадок на свойства высокопарафинистой нефти //Транспорт и подготовка нефти, 2002, №3, 50 - 54 с.

87. Симонов В.В., Попова Э.Н., Лебедева В.В., Шаталова Т.Д. Производные дихлормалеиновой кислоты — бактерициды и ингибиторы коррозии /Материалы Всесоюзного научно-технического семинара «Особенности заражения нефтяных пластов микроорганизмами, совершенствование систем подготовки вод для закачки их в продуктивные пласты и методы борьбы с микробиологической коррозией». М.: ВНИИОЭНГ, 1980, 169 - 170 с.

88. Синицын В.В. Зарубежные пластичные (консистентные) смазки. М.: Гостоптехиздат, 1963. 137 с.

89. Смирнов В.И. Борьба с сульфатвосстанавливающими бактериями продуктами электролиза закачиваемой воды /Материалы Всесоюзного научно-технического семинара «Особенности заражения нефтяных пластов микроорганизмами, совершенствование систем подготовки вод для закачки их в продуктивные пласты и методы борьбы с микробиологической коррозией». М.: ВНИИОЭНГ, 1980, 118 - 121 с.

90. Стаскевич Н.Л., Северинец Г.Н., Вигдорчик Д.Я. Справочник по газоснабжению и использованию газа. М.: Недра, 1990, 762 с.

91. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас Справочник. /под редакцией Е.А.Ульянина. М.: Металлургия, 1989, 400 с.

92. Сулейманов Б.А. О влиянии взаимодействия частиц дисперсной фазы на реологию фрактально-неоднородных дисперсных систем //Коллоидный журнал, 2004, т. 66, № 2, 283-286 с. (Suleimanov B.A. On the effect of interaction between dispersed phase particles on the rheology of fractally heterogeneous disperse systems //Colloid Journal, 2004, vol. 66, No. 2, p. 249–252)

93. Сулейманов Б.А. Особенности фильтрации гетерогенных систем. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. 356 с.

94. Сулейманов Б.А., Аббасов Э.М. Кинетический подход к реологии неоднородных систем с учетом взаимодействия частиц дисперсной фазы //Инженерно-физический журнал, 2006, т.79, №6, 90-97 с. (Suleimanov B.A., Abbasov E.M. A kinetic approach to the rheology of inhomo-geneous sytems with account for the interaction of disperse-phase particles // Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2006, vol. 79, No. 6, p. 1139-1146)

95. Тарчигина Н.Ф., Русин В.Н., Галкина Ю.М. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. М.: Московский Государственный Открытый Университет, 2012, 154 с.

96. Тверитинов Г.Т. Исследование факторов, влияющих на работоспособность глубинно-насосных штанг в водонефтяных смесях, содержащих сероводород. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук, М., 1970, 24 с.

97. Тетельмин В.В., Язев В.А. Реология нефти. М.: Граница, 2009, 255 с.

98. Тимонин В.А., Бару Р. Л. Некоторые электрохимические аспекты коррозии металлов в биологически активных средах /Материалы Всесоюзного научно-технического семинара «Особенности заражения нефтяных пластов микроорганизмами, совершенствование систем подготовки вод для закачки их в продуктивные пласты и методы борьбы с микробиологической коррозией». М.: ВНИИОЭНГ, 1980, 60 - 66 с.

99. Томашев Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: АН СССР, 1959, 592 с.

100. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия, 1989, 106-108 с.

101. Фаритов А.Т. Результаты экспериментальной проверки эффективности различных технологий защиты от коррозии скважин на примере западносибирского нефтегазодобывающего предприятия //Инженерная практика, 2011, №2, 73-76 с.

102. Феденко А.Н. Применение полифосфата натрия в химводоподготовке: особенности, практика, и экономическая эффективность //Новости теплоснабжения, 2002, №11 (27), 29 – 30 с.

103. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С. Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: МГУ, 1952, 318 с.

104. Ханларова А.Г., Аббасов В.М., Самедов А.М., Магеррамов Р.С., Мурсалов Н.И. Бактерицид-ингибитор «Араз-1» для защиты от коррозии нефтяного оборудования //Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1993, 55-59 с.

105. Ходырев А.И., Макшаев А.Н., Маняченко А.В. и др. Анализ технологий ингибиторной защиты газопроводов сероводородсодержащего газа //Территория нефтегаз, №5, 2010, 4-5 с.

106. Цыганкова Л.Е., Фоменков О.А., Комарова О.В., Омер А.С. Защитные свойства ряда ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали //Вестник ТГТУ, 2008, Вып.14, №2, 353 - 363 с.

107. Чирков Н.А., Гладких М.А., Егорова В.Л. и др. Комплексный подход к решению проблемы коррозии нефтепромыслового оборудования на Красногорском месторождении ОАО Удмуртнефть //Нефтяное хозяйтсво, 2010, № 5, 112-115 с.

108. Чичканов С.В. Есть проблема? Предлагаем решение //Нефть. Газ. Новации, 2013, №8, 11 - 12 с.

109. Шаркова Т.В., Кутлунина Н.В., Мингалев Э.П. Коррозионно-опасная микрофлора грунтов нефтяных месторождений Западной Сибири //Нефтяное хозяйство, 2009, №8, 108 - 111 с.

110. Шахвердиев А.Х., Панахов Г.М., Сулейманов Б.А. и др. Способ изоляции зон поглощения в скважине. Патент Российской Федерации №2111337, 1998.

111. Школьников Е.В., Киселев И.Я. Коррозия и защита металлов и оборудования. СПб.: СПбГЛТУ 2014, 40 с.

112. Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Бешагина Е.В. Состав и реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений //Нефтяное хозяйство, 2012, №2, 70 - 74 с.

113. Ямпуров В.Л., Шадымухаметов С.А., Карпов А.Ю. Исследование причин ускоренной коррозии внутрискважинного оборудования

на Урманском месторождении ООО «Газпромнефть-Восток» //Нефтяное хозяйство, 2010, №12, 69 - 71 с.

114. Ягафарова Г.Г., Зиновьев А.П. и др. Герметизирующая композиция, Патент Российской Федерации № 2161632, 1997.

115. Arzola S., Mendoza-Flores J., Duran-Romero R., Genesca J. Electrochemical Behavior of API X70 Steel in Hydrogen Sulfide-Containing Solutions //Corrosion, 2006, v. 62, No. 5, 433-443 p.

116. Augustinovic Z., Birketveit O., Clements K., et al. Microbes - Oilfield Enemies or Allies ? Oilfield Review, 2012, Vol. 24, No. 2, 4 - 17 c.

117. Bai P., Zheng S., Zhao H., Ding Y., Wu J., Chen C.Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment //Corrosion Science, 2014, v.87, 397-406 p.

118. Bensalah N. Pitting Corrosion. USA: InTech, 2012, 188 p.

119. Ewing S. Electrochemical Studies of Hydrogen Sulfide Corrosion Mechanism //Corrosion, 1955, v.11, №11, 51 - 55 p.

120. Costello J.A. The corrosion of metals by microorganisms: A Literature Survey //International Biodeterioration Bulletin, v.5, 1969, 101-118 p.

121. Cross M. Rheology of Viscoelastic Fluids: Elasticity Determination from Tangential Stress Measurement //Journal of Colloid and Interface Science, 1968, v. 27, №1, 84 – 90 p.

122. Finsgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review //Corrosion Science, 2014, v.86, 17-41 p.

123. Freiter E.R. Effects of a Corrosion Inhibitor on Bacteria and Microbiologically Influenced Corrosion //Corrosion, 1992, vol. 48, No. 4, 266-276 p.

124. Gece G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors //Corrosion Science, 2011, v.53, №12, p.3873-3898.

125. Greco E., Wright W. Corrosion of iron an H_2S-CO_2-H_2O System //Corrosion, 1962, v. 18, № 3. 119-124 p.

126. Hausler R., Goeller L., Zimmerman R. P., Rosenwald R. H. Contribution to the “Filming Amine” Theory: An Interpretation of Experimental Results //Corrosion, 1972, v. 28, № 1, 7-16 p.

127. Heidersbach R. Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011, 296 p.

128. Horsup D.I., Clark J.C., Binks B.P., Fletcher P.D.I., Hicks J.T. The Fate of Oilfield Corrosion Inhibitors in Multiphase Systems //Corrosion, 2010, vol. 66, No. 3, p. 036001-036001-14.

129. Iverson W.P. Biological corrosion. Advances In Corrosion Science And Technology. New-York: Fontana M.G. and Stackle, 1972, 342 p.

130. Kakooei S., Ismail M.H., Ariwahjoedi B. Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion: A Review //World Applied Sciences Journal, 2012, v.17, No 4, 524-531 p.

131. Kashkovskiy R.V. , Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine //Corrosion Science, 2012, v.64, 126-136 p.

132. Kleinwolteric K., Watson D., Allison D. Борьба с бактериями с помощью УВ-обработки, уменьшение экологических рисков //Нефтегазовые технологии, 2010, №4, 17 – 20 с.

133. Li C., Richter S., Nešićl S. How Do Inhibitors Mitigate Corrosion in Oil-Water Two-Phase Flow Beyond Lowering the Corrosion Rate? //Corrosion, 2014, v. 70, No. 9, 958-966 p.

134. Marshakov A.I. , IgnatenkoV.E., Bogdanov R.I., Arabey A.B. Effect of electrolyte composition on crack growth rate in pipeline steel //Corrosion Science, 2014, v.83, 209-216 p.

135. Martínez I., Andrade C., Rebolledo N., Luo L., De Schutter G. Corrosion-Inhibitor Efficiency Control: Comparison by Means of Different Portable Corrosion Rate Meters //Corrosion, 2010, vol. 66, No. 2, p. 026001-026001-12.

136. Meyer F., Riggs O., McGlasson R.L., Sudbury J. D. other. Corrosion products of mild Steel in hydrogen Sulfide environments //Corrosion, 1958, v 14, № 2, 69-74 p.

137. Ning J., Zheng Y, Young D, Brown B, Nešić S. Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel //Corrosion, 2014, v.70, No. 4, 375-389p.

138. Papavinasam S., Revie R.W., Attard M., Demoz A., Michaelian K. Comparison of Techniques for Monitoring Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Pipelines //Corrosion, 2003, v. 59, No. 12, 1096-1111 p.

139. Papavinasam S. Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. USA: Gulf Professional Publishing, 2013, 1020 p.

140. Pound B.G., Wright G.A., Sharp R.M. The Anodic Behavior of Iron in Hydrogen Sulfide Solutions //Corrosion, 1989, v. 45, No. 5, 386-392 p.

141. Roberge P. Handbook of Corrosion Engineering. USA: McGraw-Hill Professional, 2012, 1088 p.

142. Roebuck A. H., Gant P. L., Riggs O. L. and Sudbury J. D. Corrosion and Adsorption Studies Using Sulfonate Inhibitors //Corrosion, 1957, v.13, № 11, 55 p.

143. Sardisco J., Wright W., Greco E. Corrosion of Iron in on H_2S-CO_2-H_2O System: Corrosion Film Properties on Pure Iron //Corrosion, 1963, v. 19, № 10, 354-359 p.

144. Shannon D.W., Boggs J. Factors Affecting the Corrosion of Steel by Oil-Brinenhydrogen Sulfide Mixtures //Corrosion, 1959, v.15. №6, 33-36 p.

145. Xiong Y., Brown B., Li W., et al. Measurement of Wall Shear Stress in Multiphase Flow and Its Effect on Protective FeCO3 Corrosion Product Layer Removal /Presented at the Conference and Exibition “Corrosion-2015”, held in Dallas, Texas, 15-19 March, 2015.

146. Xiong Y., Brown B., Kinsella B., Nešić S., Pailleret A. Atomic Force Microscopy Study of the Adsorption of Surfactant Corrosion Inhibitor Films //Corrosion, 2014, v. 70, No. 3, 247-260 p.