

塔中油田硫酸盐还原菌恶性繁殖机理分析*

刘清云¹ 张斌² 吾买尔江² 熊新民² 罗跃¹

(1. 长江大学化学与环境工程学院; 2. 中国石油塔里木油田公司开发事业部)

摘 要 硫酸盐还原菌等的恶性繁殖使油田生产管线设施腐蚀破坏、结垢堵塞,注入地层后对油层造成伤害。研究发现,塔中油田联合站水体可检测 SRB 菌数高达 2.5×10^4 个/mL,注水管垢含 FeS 高达 29.8%,属硫酸盐还原菌恶性繁殖代谢产物。塔中油田水系统各主要环节中硫酸盐还原菌和硫化氢含量与油田水处理工艺特点密切相关,其中塔中油田联合站完全密闭的水处理压力流程是造成该站硫酸盐还原菌恶性繁殖的主要原因。实验表明,前端适度曝氧、添加 H_2O_2 等氧化性杀菌剂和 300 mg/L 冲击式加药等都是抑制硫酸盐还原菌的有效方法。

关键词 硫酸盐还原菌 繁殖机理 危害 防治措施

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 1005-3158(2011)06-0005-03

0 引 言

油田水中的硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)是一类与硫酸盐还原反应相关的细菌总称,在油田生产的各个环节几乎都存在 SRB。目前国内油田已基本进入注水开发阶段,油田水中各种细菌会对油田地质开发、地面设施产生极大的危害^[1]。塔里木油田塔中联合站 SRB 危害严重,一般常规的方法难以控制。

1 SRB 危害分析

在油田生产过程中,给油田生产带来严重危害的细菌主要有硫酸盐还原菌(SRB)、腐生菌(TGB)和铁细菌(IB),其中 SRB 对油田地面系统危害最大。SRB 会腐蚀破坏油田管线设施、结垢堵塞注水管线、地层繁殖伤害油层等,严重危害油田生产。

1.1 对管线设施的腐蚀破坏

SRB 及其代谢产物 H_2S 会对油田地面及井下设施造成严重腐蚀,如细菌腐蚀、 H_2S 的化学与电化学腐蚀等。细菌代谢产物使注水水质严重变坏,造成注水管道和井筒腐蚀穿孔、甚至断裂。SRB 往往直接参与腐蚀反应,在细菌群落下面直接造成金属点蚀;SRB 代谢产生 H_2S ,引起 H_2S 腐蚀,也有可能造成碳钢的硫化物脆性开裂和爆皮^[2]。

塔中油田站外输油管线近几年由于腐蚀穿孔更

换频繁,目前许多管线已经更换为价格昂贵的玻璃钢树脂管,这种管材虽然抗腐蚀,但抗压强度低,施工困难,在很多方面应用受到限制。目前站内管线设施因来液进站时添加了大量缓蚀剂,虽然腐蚀略有减轻,但管线点蚀仍然严重。2009 年塔中联合站三套过滤器全部因腐蚀穿孔而损坏停用,随即投入使用的缓冲罐布水系统管线在使用不到一年就因腐蚀损坏而被迫停工检修更换,其余设施因腐蚀导致的检修也十分频繁。

1.2 使污水水质严重超标

SRB 极易繁殖,对注水水质影响严重,尤其是高含 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 水体,主要生成 FeS,使水质发黑。

塔中联合站污水中 Fe^{2+} 浓度较高,SRB 大量繁殖后产生的 H_2S 与 Fe^{2+} 反应产生 FeS 黑色沉淀。站内污水处理末端悬浮物含量一般在 10~50 mg/L 左右。分析表明,悬浮物中 FeS 占 57.3%、 Fe_2O_3 占 29.6%,水体严重发黑,曝氧后黑色沉淀迅速变为黄棕色沉淀,水质恶化。

1.3 结垢堵塞注水管线

塔中油田注水管线的结垢、地层堵塞造成注水压力上升,一直是影响生产的一个严重问题。垢样分析结果表明,造成注水管线堵塞的主要是 SRB 代谢产物,SRB 代谢产生大量 H_2S ,由于水体本身富含 Fe^{2+} ,加上酸性腐蚀可以生成不同的硫化铁层,不溶

* 塔里木油田重点科研项目:塔里木油田污水处理技术研究,TYjz11200901013

刘清云,1986 年毕业于兰州大学化学专业,副教授,现在长江大学从事油田水处理及油田应用化学研究工作。通信地址:湖北荆南环路一号长江大学化工学院,434023

的硫化铁层是极强的管线及地层堵塞物。代谢产物和腐蚀沉积物随水流注入地层后还会堵塞孔道,使油藏渗透率严重下降。注水管线垢样分析结果见表 1。

表 1 塔中注水管线垢样分析结果 %

成分	塔中注水管 I	塔中注水管 II
NaCl	5.8	4.2
FeS	28.7	29.8
Fe ₂ O ₃	13.6	11.8
CaCO ₃	24.8	23.9
CaSO ₄	21.5	22.1
有机物	4.2	5.7
其它	1.4	2.5

表 1 中,塔中注水管 I、塔中注水管 II 为塔中注水管主干线样品,两次取样部位相隔约 5 km。分析垢样可知,FeS 含量较高,占垢样的 30% 左右,可见水体中 SRB 代谢产物浓度很高,SRB 生长繁殖旺盛。

1.4 在地层繁殖致使油井采出物 H₂S 增加

油层是一个严格密闭的厌氧环境,很适合 SRB 的生长和繁殖。随注入水注入地层的 SRB 会使地层水产生大量 H₂S^[3],因此即使是低含硫酸盐的水体也能维持 SRB 正常的生长繁殖需要,并产生大量 H₂S^[4]。

塔中油田油井采出物普遍富含 H₂S,许多油井的气相 H₂S 含量为每升数千毫克,有些井甚至高达 40000 mg/L。其中有许多是 SRB 的代谢产物。

注入水中 SRB 的控制一直是注水指标中非常重要的一项。地层水中 SRB 在油层条件下将硫酸盐还原成 H₂S,SRB 的活动会使储层的含硫量增加^[2]。一般来说,在确定水质指标时,SRB 的含量必须控制在 25 个/mL 以下。

对于注水水源中的 SRB,目前控制措施主要是在流程中投加大量杀菌剂,或采用物理措施,如紫外线杀菌等,但对于 SRB 的恶性繁殖,各种尝试都收效甚微,还需深入分析研究。

2 SRB 恶性繁殖机理研究

2.1 水处理工艺与水质问题分析

细菌的生长繁殖与其生存环境有关,对于油田 SRB,主要影响因素是水处理工艺与水化学环境。

2.1.1 水化学成分分析

塔里木油田各站点水化学成分比较相似,但因处

理工艺的不同,水质有较大差异。几个典型站点污水处理终端,即注水缓冲罐的水分析数据对比见表 2。

表 2 2008 年底塔里木油田各站点注水水质

分析项目	注水指标*	站点		
		塔中	解东	轮南
SS/(mg/L)	≤2	7.50	5.95	3.13
含油量/(mg/L)	≤10	15.9	5.88	4.41
腐生菌/(个/mL)	≤100	25	6.0	2.5
SRB/(个/mL)	≤10	25	0	0.6
铁细菌/(个/mL)	≤100	25	25	6.0
S ²⁻ /(mg/L)	≤10	0.20	0.019	0.040
Fe ²⁺ /(mg/L)	≤50	22.2	21.9	32.4
SO ₄ ²⁻ /(mg/L)	/	169.8	1098.9	1865.2
pH 值	/	6.7	5.9	5.8
温度/℃	/	47	46	48

* SY/T 5329-94《碎屑岩油藏注入水水质推荐指标及分析方法》和 SY/T 5523-2006《油田水分析方法》

水质与水化学成分分析表明,三个典型站点的水化学成分均有利于 SRB 生长,如水体中富含的 Fe²⁺对 SRB 有激活作用并促进 SRB 的生长^[5],硫酸盐、适宜的温度与 pH 值等也都属有利因素。比较而言,塔中水体并不具备特别有利于 SRB 恶性繁殖的物质优势,且 SRB 生长必需的硫酸盐含量较低。因此塔中水体的水化学成分不是导致 SRB 恶性繁殖的主要原因。

2.1.2 水处理工艺分析

塔中油田的污水回注油层量约 5000 m³/d,注入油层的污水驱油后大部分经过油井采出,进入联合站处理,再注入油层,构成循环。由于塔中联合站为全封闭水处理压力流程,见图 1,只有注水泵前的缓冲罐有曝氧可能,且该罐液面顶部常有油层隔氧。因此塔中油田的污水处理及注水循环系统属无氧系统,适合厌氧的 SRB 繁殖生存。



图 1 塔中油田联合站全封闭水处理压力流程

在临近的轮南油田并没有出现 SRB 恶性繁殖问题,其与塔中联合站的主要区别在于污水处理最前端

是一个敞开的常压 5000 m³ 缓冲除油罐,见图 2,该罐进行收油作业的频次很高,每次收油过程中带入的氧较多,改变了污水循环体系的厌氧环境,溶入的氧抑制了 SRB 的繁殖。因此轮南油田轮一联合站的污水处理及注水循环系统是前端有氧系统,不适合厌氧的 SRB 生存繁殖。

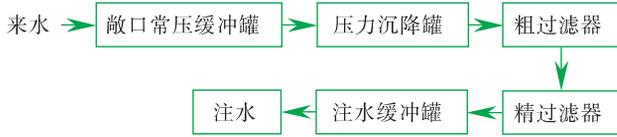


图 2 轮一联合站前端敞开半封闭水处理流程

工艺对比分析说明,SRB 的恶性繁殖与工艺环节中适度曝氧有关,塔中油田全封闭水压力流程比轮一联合站前端敞开半封闭水压力流程更适宜 SRB 的生长繁殖。

2.2 地面流程水体含菌分析

通过生产安全监测发现,塔中作业区各油井、联合站内均有 H₂S,特别是站内污水处理流程,各监测点 H₂S 含量有所不同。为查明 H₂S 来源,对站内各点 H₂S、SRB 含量进行分析,结果见表 3。

表 3 塔中联合站污水细菌分析结果*

地点	SRB 菌数/ (个/mL)	取样口 H ₂ S 含量/ (mg/L)
中古 13(油井)	5	120(水相)
热化学脱水前	5	≤3.0
热化学脱水后	50	≈3.0
缓冲除油罐后	2.5×10 ⁴	22.0
注水缓冲罐前	600	26.0

* 温度:52℃~49℃,时间:2009年1月

塔中联合站污水处理前端为密闭无氧系统,适合细菌生长,由表 3 可知,前段细菌基数较大,环境适宜,繁殖迅速,经过污水处理流程后,增长上百倍。且由于 SRB 的群居、穴居特性,水样并不能完全代表细菌的真实数目,实际菌数往往更多。

轮南油田轮一联合站污水细菌繁殖并不旺盛,特别是前端生长繁殖缓慢,见表 4,这一阶段污水的停留时间长达 30 h 左右,SRB 的增长不到一倍,主要是因为该 5000 m³ 缓冲罐为常压敞开体系,且频繁的收油作业导致水体曝氧,导致水处理前端的厌氧类细菌生长受到抑制。在污水处理后端,随着氧逐渐消耗完毕,后端为密闭隔氧流程,致使厌氧微生物生长迅速。

特别是在过滤器中,虽停留时间较短,但 SRB 生长繁殖明显提速,也验证了轮一联合站污水过滤器腐蚀穿孔导致维修频繁的真正原因是由于 SRB 的腐蚀。

表 4 轮一联污水细菌分析结果*

地点	SRB 菌数/ (个/mL)	H ₂ S 含量/ (mg/L)
5000 m ³ 缓冲罐前	0.5	很低
除油罐前	0.9	很低
过滤器前	25	很低
注水泵前	5	≈3.0

* 温度:49℃~46℃,时间:2009年1月

2.3 塔中油田 SRB 恶性繁殖机理

SRB 是厌氧性细菌,会在密闭无氧的注水系统中大量繁殖,水质恶化,以致设备腐蚀、油层堵塞。采出水中存在的一些还原性物质,也会逐渐反应消耗掉水中的溶解氧,特别是在一些死水区和污垢覆盖物下面,会形成局部的厌氧区,导致 SRB 在有氧的注水系统中也会生长繁殖^[6]。SRB 在生长繁殖过程中会还原水中硫酸根,通过产生阴极去极化作用,释放 H₂S 并产生浓差电池等,加速钢铁腐蚀,使注水系统出现所谓“黑水”现象,恶化水质,堵塞油层。

2.4 SRB 抑制问题研究

针对高含铁、硫酸盐等水化学特征及 SRB 难防难治等严重问题,塔里木油田采取了多项措施。

◆ 使用 H₂O₂ 等氧化性杀菌剂来杀菌和辅助水质净化,对 SRB 控制效果较好;

◆ 前端非密闭的常压缓冲除油工艺对抑制 SRB 繁殖十分有利,特别是频繁的收油作业,使 SRB 抑制效果更好,这与收油时因液体扰动而使水体溶入大量氧有关;

◆ 冲击式杀菌效果良好,目前塔中联合站主要采用冲击式添加杀菌剂,如 3~4 h 以 300 mg/L 的浓度加药一次,间歇运行。药剂在 3~4 个月内能达到良好的 SRB 抑制效果,产生抗性后再更换药剂;

◆ 在即将新建的塔中联合站污水处理新流程中添加前端缓冲除油罐,起缓冲、均质、除油、辅助抑菌的作用。

3 结 论

◆ SRB 对油田生产危害极大,会导致注水管线结垢、地层堵塞甚至伤害油层;

(下转第 21 页)

3.3.4 加热及惰性气体发生橇

加热及惰性气体发生橇上设置加热装置及惰性气体发生装置,主要用来为系统提供有效的热量及惰性气体。加热装置为防爆型燃油锅炉(柴油、原油)。同时可利用锅炉尾部烟气通过降温、降尘、净化,控制氧含量小于3%,使之符合罐清洗惰性气体标准。整个机组装置分装在两个标准的集装箱内,便于现场操作及维修;备双开门、通风窗及安全照明。设置明显的警示标志。吊装采用顶部吊装形式。

3.4 效益分析

◆ **经济效益** 回收原油产生的经济效益,按照处理5000 m³的原油储罐罐底泥核算,原油罐直径为22.8 m,含油污泥沉积厚度平均0.5 m,则罐底泥有204 m³,约255 t。保守估计按含油20%计算,则每罐罐底泥含油约为50 t。原油回收率按95%计算,可从每油罐的底泥中回收原油约47.5 t。

◆ **社会效益** 减少了罐底泥就地排放或外运过程中对环境产生的危害。

4 结束语

◆ 该技术解决了储油罐、事故油罐、油品中间罐、沉降除油罐、污水沉降罐、燃料油罐、污水储罐等难清洗且罐底泥难处理的问题,具有较好的经济效益和社会效益。

◆ 优化出最佳工艺参数:工艺温度80℃、pH值为9~11、调质时间100~180 min;同时优选出合适的化学药剂。

◆ 用热化学调质、旋流粗分、固液分离、油水分离的工艺流程处理油罐清理过程中产生的罐底油泥,最终实现油、泥、水三相分离,可以实现回收95%的原油,污水可以100%回用于清罐工艺流程,污泥实现减量化、资源化和无害化。

◆ 实现了自动清罐与罐底泥处理相结合一体化技术的产业化。

参考文献

- [1] 徐如良,王乐勤,孟庆鹏,等.工业油罐底泥处理现状与试验探索[J].石油化工安全技术,2003,19(3):36-39.
- [2] 徐如良,黄永港.油罐清洗技术综述[J].石油化工环境保护,2003,26(4):54-58.
- [3] 徐如良,张晓方,黄永港.大型油罐底泥自动清理及资源化处理[J].石油化工环境保护,2002,25(4):26-30.
- [4] 李美蓉,孙向东,姜来勇.集输罐底油泥的热碱水清洗气浮分离技术研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2006,30(5):121-124.

(收稿日期 2011-09-27)

(编辑 王薇)

(上接第7页)

◆ 塔中联合站SRB的恶性繁殖与该站水处理工艺密切相关。塔中联合站的密闭厌氧环境是造成SRB恶性繁殖的主要原因,轮南等前端非密闭的常压缓冲除油工艺不仅有利于水处理除油,更有利于抑制SRB的恶性繁殖;

◆ 氧化性杀菌剂和冲击式加药是目前塔中联合站有效的应对措施。

参考文献

- [1] 黄金营,魏红飏,金丹,等.抑制油田生产系统中硫酸盐还原菌的方法[J].石油化工腐蚀与防护,2005,22(6):48-50.

- [2] 何峰,张忠智.大港油田采油装置腐蚀机理研究[J].全面腐蚀控制,2009,4:36-39.
- [3] 王潜.辽河油田油井硫化氢产生机理及防治措施[J].石油勘探与开发,2008,35(3):349-354.
- [4] 冯耀忠.注水“三害”浅说[J].石油钻采工艺,1985,6:69-74.
- [5] 李苗,郭平.油田硫酸盐还原菌的危害与防治[J].石油化工腐蚀与防护,2007,24(2):49-51.
- [6] 胡荣,张立淑.双河油田产出液中硫化物含量升高原因及产生机理分析[J].江汉石油学院学报,2003,25(3):115-116.

(收稿日期 2011-03-28)

(编辑 袁立凡)