

油田污水中硫酸盐还原菌的变化规律及其控制技术

汪卫东

(中国石化胜利油田分公司 采油工艺研究院, 山东 东营 257000)

摘要:硫酸盐还原菌引起的油田注水水质沿程恶化和聚合物溶液粘度下降已成为近年来影响油田开发的重要问题。油井产出液、污水站来水、注水站出水及注水井井口的水样分析结果表明,硫酸盐还原菌主要是在地面流程中增生,同一区块污水中硫酸盐还原菌的浓度基本稳定,随时间变化幅度不大,依靠杀菌剂控制硫酸盐还原菌的方法只能起到暂时缓解的作用。对胜利油区44个污水站污水的含油量、悬浮物含量和硫酸盐还原菌浓度等指标进行系统检测,并将检测数据进行相关性分析,结果表明,硫酸盐还原菌的浓度与污水中的含油量和悬浮物含量成正相关,所以要控制硫酸盐还原菌的浓度,需要首先降低污水的含油量和悬浮物含量。据此,提出了开放回注污水的处理系统、尽可能应用空气气浮工艺的技术思路,从降低污水的含油量和悬浮物含量来控制硫酸盐还原菌的危害,以减少杀菌剂的使用。

关键词:油田回注污水 硫酸盐还原菌 沿程恶化 粘度丧失 开放系统 气浮抑制细菌

中图分类号:TE357.61

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2013)06-0061-04

硫酸盐还原菌(简称SRB)是工业生产过程中常见的有害菌,其主要危害是引起生物腐蚀。石油生产过程也不例外,特别是中国大部分油田已进入注水开发阶段,产出液中含水率越来越高,地面的污水处理和污水回注系统日益庞大,其金属罐体和管线不可避免地受到硫酸盐还原菌的影响^[1-2]。多年来,针对硫酸盐还原菌,各油田在杀菌剂、流程材料和污水处理工艺等方面开展了大量研究^[3-7],基本能维持正常生产。然而近年来,由硫酸盐还原菌引起的新问题陆续出现,一是大量低渗透油藏的开发进入注水阶段,硫酸盐还原菌引起水质沿程恶化,影响了正常注水;二是在化学驱过程中,硫酸盐还原菌引起的聚合物溶液浓度下降问题也日益严重^[8-9],加杀菌剂,不仅未能获得理想的效果,反而增加了生产成本。为此,笔者通过分析油田生产流程污水中硫酸盐还原菌的分布状况及其变化规律,提出根据污水的用途不同,使用不同的处理工艺,其中开放处理系统、引入气浮工艺等是解决污水沿程恶化和聚合物溶液粘度下降问题的关键。

1 分布状况及变化规律

油田地面处理工艺流程基本相似。各油井产

出液汇集到联合站,在油站进行油水分离后,污水进入水站,经沉淀和过滤处理后变成回注污水,输送到注水站,最后通过注水井回注到地层中,这实质上是污水在地面和地下循环的过程。污水从油井产出液变成回注污水至注入地层之前,整个过程基本上是在一个密闭系统中进行的,密闭系统为硫酸盐还原菌的滋生提供了条件。

为了掌握硫酸盐还原菌在油田地面处理流程中的变化,对油井产出液、污水站来水和污水站出水中的硫酸盐还原菌存在的情况分别进行了检测分析。

油井产出液 在胜利油区选择了5个整装油藏、8个中高渗透断块油藏,分别从油井井口取样,采用分子生物学技术直接分析产出液中的微生物群落,通过克隆测序,发现这些油藏的产出液中存在丰富的微生物群落,共分析出细菌114个属,古菌14个属,结果在3个油藏检测到3个属的常温硫酸盐还原菌(*Desulfitobacterium*, *Desulfosporosinus* 和 *Desulfotomaculum*)及2个属的高温硫酸盐还原菌(*Thermodesulfobacterium* 和 *Thermodesulfobrevibrio*)。其中,埕东油田东区油藏(62℃)中发现了*Desulfosporosinus*和*Desulfotomaculum*,相对含量达40%;胜坨一区油藏(80℃)发现了*Desulfosporosinus*,相对

收稿日期:2013-08-30。

作者简介:汪卫东,男,教授级高级工程师,博士,从事石油微生物技术的研究和应用。联系电话:(0546)8702014, E-mail:wangweidong168.slyt@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技攻关项目“油田采出水综合处理及回用研究”(309061)。

含量为5%；罗9油藏(91℃)发现了以上5种硫酸盐还原菌，相对含量达40%。

应用MPN方法^[10]先后2 a跟踪测试了孤岛油田中一区Ng3的G1-6井的注入水和相邻的12口油井产出液中的硫酸盐还原菌浓度。结果表明，注入水中硫酸盐还原菌的浓度稳定在450个/mL，而产出液中硫酸盐还原菌的浓度均低于10个/mL，且2 a的分析数据在同一个数量级上，说明油藏产出液中硫酸盐还原菌的浓度较低。

污水站来水 胜利油区油藏类型多种多样，其产出液水质也各不相同。对44个污水站来水的pH值、矿化度、污水温度、硫酸根含量、含油量、悬浮物含量、硫酸盐还原菌浓度和腐蚀率等多项指标进行分析。结果表明，污水站来水均含硫酸盐还原菌，最高含量可达每毫升上万个，说明硫酸盐还原菌在产出液抽提到地面后得到了快速繁殖。

为了寻找相关规律，应用SPSS统计分析软件处理44个污水站污水测试获得的相关数据，将污水站来水中硫酸盐还原菌的浓度分别与污水的含油量、悬浮物含量、硫酸根含量、矿化度和污水温度进行相关性分析。结果(表1)表明：污水中硫酸盐还原菌的浓度与含油量和悬浮物含量均呈正相关，说明污水中的油和悬浮物可促进硫酸盐还原菌繁殖；硫

酸盐还原菌的浓度与矿化度呈负相关，说明较高的矿化度不利于硫酸盐还原菌繁殖；硫酸盐还原菌的浓度与污水温度的非相关概率为0.073，大于0.05，说明两者之间无明显相关性；同样，硫酸盐还原菌的浓度与污水中的硫酸根含量也无相关性，说明只要有硫酸根存在即可，浓度高低不影响硫酸盐还原菌的生长繁殖。由此可见，对于特定的污水，因为其具备一定的物理化学性质，也就注定了要滋生硫酸盐还原菌。也就是说，硫酸盐还原菌的存在可以理解，为是油田污水的特征之一。

表1 胜利油区污水站来水中硫酸盐还原菌的浓度与其他测试指标之间的相关性

相关指标	相关性值	非相关概率	结论
含油量	0.469	0.001	正相关
悬浮物含量	0.552	0	正相关
硫酸根含量	-0.214	0.164	非相关
矿化度	-0.535	0	负相关
污水温度	-0.273	0.073	非相关

将胜利油区44个污水站2008年和2010年来水中硫酸盐还原菌的浓度分析结果进行比较，发现各站硫酸盐还原菌的浓度在这2年变化不大(图1)，这也从一个侧面说明，只要污水的物理化学性质不变，硫酸盐还原菌的浓度就具有一定的稳定性。

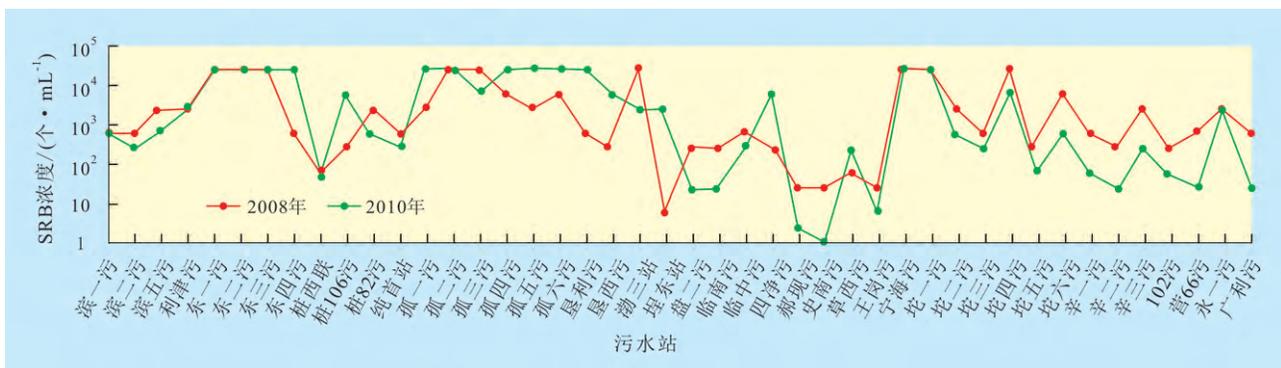


图1 胜利油区44个污水站2008年和2010年来水中硫酸盐还原菌的浓度

污水站出水 污水经站处理后，其含油量、悬浮物含量和硫酸盐还原菌的浓度等指标均会降低，同样，对44个污水站出水水质测试指标的数据进行相关性分析。结果(表2)表明，硫酸盐还原菌的浓度与含油量、悬浮物含量均呈正相关，再次说明污水中的油与悬浮物促进了硫酸盐还原菌的滋生，但与腐蚀率呈非相关。一般认为硫酸盐还原菌会引起腐蚀问题，它们之间应该存在正相关，但由于种种原因其代谢活性不强，因此，不会引起太大的腐蚀危害。例如，胜利油区临中站改性污水中硫酸盐还原菌的浓度达到 $10^2 \sim 10^4$ 个/mL，但其腐

率仅为0.03~0.05 mm/a。

通过对油田地面生产流程各环节进行取样，分

表2 胜利油区污水站出水各项水质分析指标之间的相关性

相关指标	相关性值	非相关概率	结论
SRB浓度—含油量	0.556	0	正相关
SRB浓度—悬浮物含量	0.411	0.006	正相关
SRB浓度—腐蚀率	0.178	0.349	非相关
悬浮物含量—含油量	0.646	0	正相关
腐蚀率—含油量	0.149	0.336	非相关
悬浮物含量—腐蚀率	0.305	0.044	正相关

析硫酸盐还原菌的浓度可以看出,在地面各处理环节,硫酸盐还原菌在污水中的含量一直在变化(图2)。当产出液从油井产出后,由于温度和压力下降,硫酸盐还原菌开始生长繁殖,其浓度迅速增大;进入水站后,经过絮凝沉淀、杀菌和过滤作用,出水中的硫酸盐还原菌的浓度迅速下降;污水在由注水站到水井的过程中,硫酸盐还原菌的浓度又出现一定的回升;当污水注入油藏后,由于油藏高温和多孔介质的过滤作用,在向油井推进过程中硫酸盐还原菌数量越来越少,到达油井时,又开始了下一个新的循环。

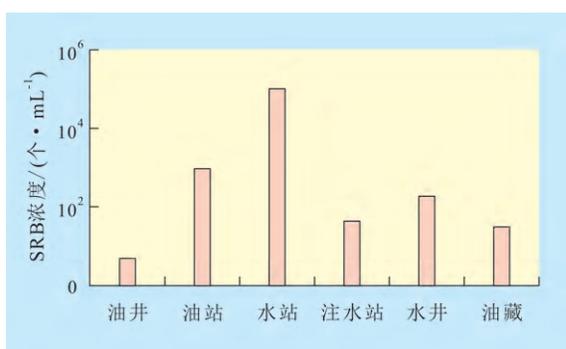


图2 油田生产流程中硫酸盐还原菌浓度的变化趋势

2 控制技术面临的问题

硫酸盐还原菌的危害主要表现在3个方面:引起腐蚀、回注污水的沿程恶化和聚合物溶液粘度的下降,目前两者引起更多的关注。回注污水的沿程恶化是指污水站处理后的污水在输送到注水站、注水井的过程中,由于硫酸盐还原菌滋生导致回注污水悬浮物含量回升,从而引起低渗透地层堵塞、注入压力升高等生产问题。引起聚合物溶液粘度下降的原因是:多数油田聚合物驱采取“清水配,污水注”工艺,由污水中的硫酸盐还原菌产生的硫化氢及通过腐蚀产生的 Fe^{2+} 会破坏聚合物大分子,导致聚合物溶液粘度迅速丧失,影响化学驱的效果。

目前控制硫酸盐还原菌的方法主要有物理法、化学法和生物法。其中物理法是控制pH值、温度、矿化度、溶解氧和紫外线与超声波等。所谓水质改性方法就是通过控制pH值来控制硫酸盐还原菌^[11],由于该工艺产生的污泥太多,只能小规模应用;由于油田污水量太大,所以也不可能通过改变温度、矿化度来控制硫酸盐还原菌;紫外线与超声波的应用效果也不理想^[8],但控制溶解氧的曝气法已有规模化应用^[12]。化学法主要是指加入杀菌剂

法,虽然已开发了多种杀菌剂,但由于技术或成本原因,油田多年来使用的主要还是季胺盐类^[13],这也是目前控制硫酸盐还原菌的主要方法。该方法目前主要存在4方面的问题:①杀菌剂的选择。硫酸盐还原菌不是一种细菌,而是一大类细菌,目前学术界已记载硫酸盐还原菌共分40个属137种,这些细菌能适应多种不同的环境,但有一个共同特征即能还原硫酸盐,产出硫化氢,所以,不同污水的化学性质和不同类型的硫酸盐还原菌,应该选择最合适的杀菌剂类型^[14],但目前杀菌剂的类型比较单一。②用量的确定。杀菌剂用量与污水温度、矿化度、氧化还原电位和细菌浓度等因素有关,应对其进行优化,但目前主要依靠经验来确定用量。③杀菌剂添加位置的选择。硫酸盐还原菌在油站开始大量繁殖,理论上应该在油站加入杀菌剂,从一开始进行控制,但实际操作中不允许在油站加杀菌剂,一切控制工作只能在水站进行,而这时硫酸盐还原菌已经大量繁殖,所以,应根据水站具体情况,在污水站流程中确定添加杀菌剂的最佳位置,才能以最少量的杀菌剂达到最好的硫酸盐还原菌控制效果,但在水站优化的空间有限。④硫酸盐还原菌产生抗药性。油田回注污水在不断循环,连续加杀菌剂可以将硫酸盐还原菌控制在一定水平,但长期使用同一种杀菌剂,硫酸盐还原菌会产生抗药性。另外,杀菌剂只能杀灭游离类型的硫酸盐还原菌,不能杀灭附着型的硫酸盐还原菌,所以,在实际生产过程中只要停止加杀菌剂,硫酸盐还原菌浓度就会迅速回升^[10]。

3 控制技术思路及策略

既然硫酸盐还原菌是油田污水特征之一,现场应用也证实依靠杀菌剂控制硫酸盐还原菌只能暂时解决问题,而且成本较高;其他方法也因技术、适应性或成本等原因难以推广。因此,根据污水特点和用途制订控制技术思路时重点需要关注2个方面:①改变硫酸盐还原菌的生存环境因素。如污水中的油、悬浮物均与硫酸盐还原菌的浓度存在正相关性,如果有效去除油和悬浮物,可在一定程度上抑制硫酸盐还原菌滋生;另外,硫酸盐还原菌需要厌氧环境,人为提供有氧环境也能抑制其繁殖^[15]。②抑制硫酸盐还原菌的活性。硫酸盐还原菌的危害很大程度是其产生的硫化氢造成的,如果能抑制硫酸盐还原菌的活性,使其少产生或不产生硫化

氢,即使有大量硫酸盐还原菌存在,也同样可大幅度降低其危害。如果水质情况较好,即使杀菌剂的浓度很低,也能很好地抑制硫酸盐还原菌产生硫化氢,另外近年来发展起来的生物竞争抑制也可减少硫化氢的产生^[16-18]。实际应用时可根据污水的不同用途,选择最合适的技术工艺。

普通回注污水 回注的地层只要不是低渗透油藏,要求回注水指标只需要达到B级或C级,这种污水不需要对硫酸盐还原菌进行特殊处理,直接回注即可,如果有腐蚀问题,先考虑使用防腐材料,腐蚀特别严重的可选择合适的杀菌剂处理。

回注低渗透油藏的污水 回注低渗透油藏的污水要求达到A级。来水首先要经过空气气浮或多级气浮,以尽量去除其中的油和悬浮物,然后经过多级过滤,最后一级应为超滤。这样处理过的污水,由于有机质含量低,硫酸盐还原菌失去了生长的物质基础,在外输过程中硫酸盐还原菌难以回升,可直接回注;如果仍有沿程恶化的问题,可在超滤后加少量杀菌剂或生物抑制剂。

注聚污水 注聚污水要求与聚合物母液混配后能较好地保持聚合物溶液的粘度。将来水经过空气气浮处理,可大幅度地降低含油量和悬浮物含量,并可提高污水的氧化还原电位,从而抑制硫酸盐还原菌的生长繁殖,同时,气浮过程可吹脱污水中已有的硫化氢,而且由于污水一般温度较高,气浮后污水含氧量不会太高,不会引起氧腐蚀。气浮处理后的污水最好不要在污水罐中停留,立即外输与聚合物母液进行混配注入地下。为了防止地层中的硫酸盐还原菌繁殖,可在气浮后加入少量杀菌剂或抑制硫酸盐还原菌的生物抑制剂,以保持聚合物在地下的粘度,该工艺已有成功应用的先例^[19]。

4 结束语

油田污水中硫酸盐还原菌的控制不能仅依靠加杀菌剂,须系统考虑,从硫酸盐还原菌的生存条件和代谢活性等多方面入手,将其危害降至最低。优先使用物理法,尽可能减少向污水中加入化学剂,以减少污水中有机质,避免把污水成分复杂化。

对于低渗透油藏回注污水和注聚污水,建议开放回注污水的处理系统,使用空气气浮工艺,将罐中处理工艺改为池中处理工艺,不仅能最大程度地回收污水中的原油,降低其中的油和悬浮物含量,还能提高杀菌剂的杀菌效果,同时,还可为生物竞

争技术的应用提供条件。

硫酸盐还原菌检测结果可作为参考数据,而不必作为污水生产管理指标来强制执行,因为硫酸盐还原菌虽然在污水中大量存在,但不一定会产生危害作用。有时硫酸盐还原菌只是存在而无活性,不会产生硫化氢,因此就没有必要杀灭。在生产过程中,要在现场直接监测腐蚀率、聚合物溶液的粘度等指标,以此来判断硫酸盐还原菌的影响程度。

参考文献:

- [1] 刘宏芳,许立铭,郑家遥.SRB生物膜与碳钢腐蚀的关系[J].中国腐蚀与防护学报,2000,20(1):41-46.
- [2] 刘长松,张强德.中原油田套管内腐蚀机理及腐蚀控制技术[J].石油钻采工艺,2007,29(5):107-110.
- [3] 张芹,吴玲华.油田污水杀菌工艺适应性分析[J].试采技术,2005,26(4):47-50.
- [4] 靖朝强,欧天雄.多功能杀菌剂的合成及其性能研究[J].工业水处理,2003,23(10):50-51.
- [5] 刘会友.胜利油田污水处理工艺改造的技术经济性分析[J].油气地质与采收率,2005,12(4):78-80.
- [6] 孙玉海,马天志,张松亭,等.双子表面活性剂对SRB的杀菌性能[J].大连工业大学学报,2010,29(6):452-454.
- [7] 杨森,杜灿敏.杀菌剂现场投加方案优化[J].石油工业技术监督,2011,27(5):5-7.
- [8] 韩玉贵.解决污水配制聚合物溶液粘度问题的方法探讨[J].油气地质与采收率,2008,15(6):68-70.
- [9] 袁斌,韩霞.泡沫复合驱污水配制聚合物溶液粘度损失原因及对策[J].油气地质与采收率,2013,20(2):83-86.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 14643.5—2009工业循环冷却水中菌藻的测定方法第5部分:SRB的测定MPN法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [11] 魏红鹰,张利婧,吴建军,等.SRB的变异及其对杀菌剂敏感性的研究[J].工业水处理,2005,25(4):46-48.
- [12] 张照韩,刘广民,陈忠喜,等.减缓油田回注水中硫化物腐蚀性危害的充氧试验研究[J].给水排水,2007,33(4):63-65.
- [13] 康群,赵世玉,郭永涛,等.杀灭SRB的药剂复配与杀菌效果研究[J].环境科学与技术,2005,28(增刊):14-15.
- [14] 康群,马文臣,鄂国栋.SRB对杀菌剂的敏感性研究[J].油气田环境保护,2004,14(4):29-31.
- [15] 李亚.曝氧油田污水再利用配置驱油剂溶液性质研究[J].石油石化节能,2011,27(6):11-14.
- [16] 姜维东,张可,徐新霞,等.曝氧和厌氧污水聚合物溶液粘度差异及机理分析[J].油气地质与采收率,2007,14(6):69-71.
- [17] 陈忠喜,冯英明.利用反硝化技术解决油田水处理系统中硫化物问题的技术实践[J].工业用水与废水,2011,42(2):40-42.
- [18] 张文.油田污水处理技术现状及发展趋势[J].油气地质与采收率,2010,17(2):108-110.
- [19] 林军章,汪卫东,耿雪丽,等.利用埕东油田西区采油污水配制聚合物溶液研究[J].油气地质与采收率,2011,18(6):104-106.

Wang Weidong. Change rule and control method of sulfate-reducing bacteria in oilfield produced water. *PGRE*, 2013, 20(6): 61-64

Abstract: The correlation between the sulfate-reducing bacteria (SRB) in oilfield produced water and some factors such as oil content or suspended solids is revealed through systematic analysis of the presence of SRB of produced water in the oil production process. The presence of SRB is an inherent feature of the produced water. And, the concentration of SRB always keeps stable in the produced water of a certain reservoir, however, it will vary with each production process. The on-way deterioration of water and viscosity loss of polymer caused by SRB have become the major problems in the development of oilfield. Inhabitation of SRB through adding bactericide can only relieve the deterioration temporarily. For the future oilfield production, some technical ideas and control strategies to the SRB prevention are proposed, the first is to open the treatment systems of re-injected oilfield wastewater, and apply air flotation rather than bactericides as much as possible.

Key words: re-injected oilfield wastewater; sulfate-reducing bacteria; on-way deterioration; viscosity loss; opening treatment system; flotation; control bacteria

Wang Weidong, Oil Production Technology Research Institute, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, 257000, China

Qu Yaguang. Development influence on heterogeneity by in-situ combustion in heavy oil field. *PGRE*, 2013, 20(6): 65-68

Abstract: In-situ combustion is one of the effective methods used for heavy crude oil. The reservoir heterogeneity is bound to affect the development performance. Three kinds of heterogeneous model including permeability, thickness and geometry form are proposed based on the distribution characteristics of the sedimentary micro-facies of certain reservoir. Then, 18 reservoir simulation models are built by applying the method of reservoir numerical simulation. The development effectiveness of injection-production pattern caused by heterogeneity is studied. The research result shows that the initial and cumulative production is different due to different injection-production pattern at the same condition. In order to improve the development effectiveness of in-situ combustion, the injection-production pattern should be optimized. And, the impact of geometry form is the biggest, thickness secondly, then the permeability.

Key words: heavy oil field; heterogeneity; in-situ combustion; injection-production pattern; numerical simulation; development performance

Qu Yaguang, State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, CNOOC Research Institute, Beijing City, 100027, China

Lei Gang, Dong Pingchuan, You Wenhao et al. Water flooding response and its affecting factors in low permeability deformed medium sandstone reservoirs. *PGRE*, 2013, 20(6): 69-72

Abstract: For the threshold pressure gradient and the medium deformation characteristic in low permeability deformed medium sandstone reservoirs, an unsteady-state seepage model, which could predict the flood response time under different affecting factors more accurately, is established on the basis of the flow formula considering threshold pressure gradient and media deformation factor. The average formation pressure in the excited area has been solved by using repeated iteration method. And, the water flooding response calculation model in low permeability deformed medium sandstone reservoirs has also been established according to material balance method. The water flooding response is mainly affected by the well spacing, the average formation pressure in the excited region, the threshold pressure gradient and the media deformation factor. The flood response time sharply increases with the increase of well spacing or excited radius and the increase of water flooding response is getting faster with well spacing's increment. The threshold pressure gradient or the media deformation factor greatly affects the water flooding response, and the greater the threshold pressure gradient or the media deformation factor, the longer the flood response time.

Key words: low permeability sandstone reservoir; deformed media; threshold pressure gradient; excited radius; flood response time

Lei Gang, Key Laboratory of Petroleum Engineering of the Ministry of Education, China University of Petroleum (Beijing), Beijing City, 102249, China

Hu Wei, Yan Chao, Chen Zhengtao et al. Study of reasonable well planning for third infilling in Xing6 Central, Daqing oilfield. *PGRE*, 2013, 20(6): 73-75

Abstract: After forty-three years water flooding development, the reservoir in Xing6 area is in high water cut stage of development, the scatter distribution of remaining oil and the poor development on thin and poor oil layers are present problems. On the basis of elaborate reservoir geological description, and using the skills of comprehensive description of the remaining oil, we analyze the features of remaining oil, as well as all types of layers' washing condition and adjustable sandstone thickness after second infilling in Xing6 area. In response to the sand layers with effective thickness under 0.5 m, the third infilling stage is implemented. Under the "three combinations" policy of optimizing well distribution, and through the adjustment of the well pattern, injection producer distance, well density, water flooding system, etc., the perfect injection and production systems are achieved to fully produce the remaining oil. The good results have been achieved in Xing6 area, and formed the matching infilling techniques.

Key words: poor and thin oil layers; third infilling; well pattern; contingency reserve; middle reservoir of Xing6 area