

油田硫酸盐还原菌酸化腐蚀机制及防治研究进展

庄文^{1,2}, 初立业¹, 邵宏波^{1,3*}

(1. 青岛科技大学生命科学研究所, 青岛 266042 2 枣庄职业学院, 枣庄 277800

3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院、山东省海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003)

摘要: 硫酸盐还原菌 (Sulfate-reducing bacteria, SRB) 是一些厌氧产硫化氢的细菌的统称, 是以有机物为养料的厌氧菌。它们广泛分布于 pH 值 6—9 的土壤、海水、河水、淤泥、地下管道、油气井、港湾及锈层中, 它们生存于好气性硫细菌产生的沉积物下, 其最适宜的生长温度是 20—30°C, 可以在高达 50—60°C 的温度下生存, 与腐蚀相关的最主要的是脱硫脱硫弧菌 (*Desulfovibrio desulfuricans*)。它们是许多腐蚀问题的主因, 例如油田系统金属管路的腐蚀等。在海上油田生产中, 海水常被注入油井用于进行 2 次采油。富含硫酸盐的海水能加速油藏中 SRB 的生长, 随之 H₂S 大量产生, 引起油田水的酸化, H₂S 具有毒性和腐蚀性, 增加石油和天然气中的硫含量, 并可能引起油田堵塞。SRB 引起的腐蚀问题是亟待解决的最主要问题。国内外治理该问题的途径主要有物理杀灭、添加化学杀菌剂等方法, 但是这些方法成本高, 持续效果不显著。近几年来国外学者开始重点关注利用生物竞争排斥技术 (Bio-competitive inhibition technology, BCX) 控制硫酸盐还原菌的生长代谢的方法, 该方法的原理为通过加入特定的药剂, 激活油藏中的本源微生物或加入外源微生物, 使其与 SRB 竞争营养源或产生代谢物抑制 SRB 的生长代谢, 进而抑制 H₂S 的产生。GMT-LATA 的科学家对在厌氧油气储层和开采系统中硝酸盐还原菌的作用进行了最早的研究, 认为该细菌可以抑制硫酸盐还原菌的代谢活动。随后 BCX 技术已经在国外部分油田得到了应用, 国内还没有在海油生产中应用的报道, 但是也有学者对该方法进行了研究。

关键词: 硫酸盐还原菌; 油田; 腐蚀; 生物竞争排斥; 分子生物学

Acid corrosion mechanism of the sulfate-reducing bacteria and protecting studies in oilfield

ZHUANG Wen^{1,2}, CHU Liye¹, SHAO Hongbo^{1,3*}

1 Institute for Life Sciences, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China

2 Zaozhuang Vocational College, Zaozhuang 277800, China

3 CASK Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

Abstract Sulfate-reducing bacteria (SRB) are prokaryotic microorganisms that obtain energy by oxidizing organic compounds or molecular hydrogen H₂ while reducing sulfates to hydrogen sulfide. SRB occur widely in anaerobic environments (e.g. soils, freshwater, marine sediments, underground pipelines, oil and gas wells, and rust layers and harbours) where the pH values range from 6 to 9. *Desulfovibrio desulfuricans* is known as one of the most important members of SRB that are involved in corrosion of metal facilities including alloy oil systems. In practice, sulfate-rich seawater, which is often injected into oil wells for secondary or oil recovery, will favor the growth of SRB, leading to more H₂S production, water acidification in oilfields. As a consequence, quality of oil and natural gas may become worsened and oil blockage may take place. By and large, SRB-caused corrosion represents one of the most serious problems waiting being resolved. So far, more measures have been taken to slow down SRB-caused corrosion, while sustainable approaches with lower cost have to be developed. Among these, Bio-Competitive Inhibition Technology (BCX) is of great potential to

基金项目: 中国科学院百人计划项目; 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目; 中国科学院重要方向性交叉项目 (KSCX2-YW-JC203)

收稿日期: 2009-12-12 修订日期: 2010-09-25

* 通讯作者 Corresponding author E-mail: shaohongbochu@126.com

controlling growth and metabolism of SRB. The principle of this technology is that specific agents, original or activated microbes are added to the systems, and these players then compete with the SRB for source of nutrition, and produce metabolites to inhibit the growth of SRB. In this article, we review many aspects mentioned above, and highlight the future directions in this research field.

Key Words sulfate-reducing bacteria; oilfield; corrosion; bio-competitive inhibition; molecular biology

由于微生物的生命活动而引起或加快材料腐蚀进程的现象统称为微生物腐蚀 (microbiologically influenced corrosion MIC)。1934年,荷兰学者提出硫酸盐还原菌 (sulfate-reducing bacteria 简称 SRB) 参与金属腐蚀的阴极去极化的理论之后,人们对微生物腐蚀开始重视起来,现已证实微生物腐蚀是环境污染的主要因素之一。油田采出水 SRB 含量高将引发一连串严重问题:例如,SRB 在设备、管线中大量繁殖而产生的有腐蚀性产物,悬浮在油水界面,在油田联合站脱水系统中形成黑色过渡层,主要成分为硫化物 (包括硫化亚铁颗粒),随着黑色过渡层厚度逐渐沉积,导致电脱水器运行不稳、跳闸或造成电脱水器极板击穿等事故频繁发生,对油田安全生产构成很大的危害。SRB 还可以降解聚丙烯酰胺等聚合物,导致驱油率大幅度下降。SRB 能明显地加速金属腐蚀,导致输油管线、注水管线和设备的局部腐蚀穿孔,严重影响了油田正常作业。例如低碳钢在含 SRB 海水中的腐蚀电流密度变大,极化电阻减小,腐蚀速度加快;经微生物腐蚀后,低碳钢表面出现大量的腐蚀孔,发生了严重的孔蚀行为^[1]。目前,投加杀菌剂是油田抑制 SRB 最主要的方法,但由于杀菌剂的频繁大量使用,不但费用高,而且促使 SRB 产生耐药性,而且也给环境带来新的污染与破坏。因此开发研制新的高效环保型杀菌剂就显得非常重要。利用微生物间的竞争排斥作用来抑制 SRB 数量和活性,是近 20a 来提出的新思路,已受到了国外科学家和企业的高度重视。由于世界各地油田储层的物理化学性质差别较大,各油藏储层和开采系统的微生物群落差别也比较大,因此目前油田 SRB 生物控制技术还存在着许多问题。在不破坏环境的条件下,针对不同油田的情况,研究协同营养物对油气生产系统中微生物生态系统的作用,研发解决 SRB 导致的腐蚀及硫化物污染问题的新方法,是目前石油行业新技术研究中的一个热点和难点。本文将就传统的抑制硫酸盐还原菌的方法及微生物竞争方法分别进行介绍,并对本领域将来的研究方向与重点提出展望。

1 硫酸盐还原菌引起的腐蚀

1.1 硫酸盐还原菌的简介

SRB 是一些能够把 SO_4^{2-} 还原成 H_2S 而自身获得能量的各种细菌的统称,是一类以有机物为养料的厌氧菌。它们广泛分布于 pH 值 6—9 的土壤、海水、河水、淤泥、地下管道、油气井、港湾及锈层中,常生存在好气性硫细菌的沉积物下面。其在厌氧环境中可以存活很久,直到遇到合适的环境继而大量繁殖。在海上油田生产中,海水常被用于注入油井进行二次采油。富含硫酸盐的海水能加速 SRB 的生长,并伴随着 H_2S 的产生。这种由微生物产生的 H_2S 可以引起油田水的酸化,是石油生产中的主要问题。 H_2S 具有毒性和腐蚀性,增加石油和天然气中的硫含量,并可能引起油田堵塞^[1]。最常见的菌株生存于 25—30°C,一些也能在 60°C 生存。如果在体系中出现了黑色沉淀或者表面沉积物,或者有硫化氢气体的味道,表明体系中存在 SRB^[2]。

1.2 硫酸盐还原菌造成油田腐蚀的现状

SRB 几乎对所有的金属和合金 (钛合金除外) 的腐蚀都能产生影响,其造成的金属腐蚀有 3 个特点:一是发生在厌氧地区,如粘土和有水地区;二是金属的腐蚀趋向于孔洞腐蚀,如铁管的断裂是由于局部的穿孔而不是整体的腐蚀;三是在腐蚀点的金属结构趋向于石墨化,金属离子被移走,管道保持其碳架结构不变。与腐蚀相关的最主要的是脱硫脱弧菌。

SRB 能在厌氧条件下大量繁殖,代谢产生硫化氢及胞外聚合物黏液物质,加速垢的形成、造成注水管道的堵塞,并使管道设施发生局部腐蚀,出现穿孔,给地下管线、海底电缆、工业注水系统等工业设施带来严重危

害,造成经济上的损失。有关试验表明当 SRB 在最佳生长条件下,能将 0.4mm 厚的不锈钢试片在 60—90d 内腐蚀穿孔,腐蚀速率高达 3.75mm/a。SRB 能腐蚀碳钢、铜、铝、镍和不锈钢。有关试验证明,大量滋生的 SRB 也能将合金钢腐蚀穿孔,腐蚀速率达 2mm/a。研究表明 SRB 引起的微生物腐蚀是钢铁加速腐蚀破坏的主要原因之一^[3-5],据 Iverson WP 估计:美国仅油井的腐蚀就有 77% 以上是由硫酸盐还原菌造成的^[6],由于 SRB 的作用,钢的腐蚀速率可增加 15 倍;中国天然气总公司早在 1992 年的统计显示:每年由于腐蚀给油田造成的损失约 2 亿元。而且现在这个数值正在逐年上升,其中 SRB 影响的腐蚀占有相当大的部分^[7]。

2 硫酸盐还原菌造成危害的治理与防护措施

2.1 化学杀灭方法

化学方法是最简单而又行之有效的控制 SRB 腐蚀的方法^[8]。在各大油田中被广泛使用,其主要途径是通过投加杀菌剂杀死 SRB,或投加抑制剂来抑制 SRB 的生长繁殖。虽然这种方法是污染环境的,但因没有更好的抑制方法,该方法仍然是应用最为广泛的技术。

目前,在我国常用的杀菌剂为醛类,包括戊二醛、丙烯醛、甲醛、季胺盐类,杂环类以及它们的复配物,如十二烷基二甲基苄基氯化铵和甲硝唑等。

ClO₂ 杀灭技术也是一种主要的技术,其主要是利用 ClO₂ 优良的杀菌性能,利用它对细胞壁强烈的吸附能力和穿透作用,氧化细胞体内的酶,使细胞蛋白质的氨基酸氧化分解,导致肽键断裂使细菌死亡。同时,利用 ClO₂ 的强氧化性能,氧化 Fe²⁺, FeS 和 H₂S 等。从而消除了 FeS 引起的阻塞,破碎了 FeS 和细菌粘泥与原油混合物形成的沉积物胶团同时也消除了 H₂S 的诱导腐蚀。其效果优于过去油田水处理用的杀菌剂戊二醛。戊二醛,虽然有良好杀菌性能,但缺少 ClO₂ 的强氧化性。即使 Cl₂ 也只及 ClO₂ 氧化能力的 38%, 杀灭的性能也远不及 ClO₂。

目前,油田广泛使用的杀菌剂存在很多的弊端,例如:SRB 常与其他微生物共存于微生物产生的多糖胶中而被保护起来,杀菌剂不易穿透,不能完全杀灭所有的 SRB 群落,由于其处于 H₂S 的还原性环境中,使得一般的氧化型杀菌剂很难起到有效的杀菌效果。长期使用杀菌剂 SRB 最终形成了对杀菌剂的抗药性,同时使杀菌剂的投加浓度逐渐提高,处理成本大大提高。SRB 可以降解和消耗杀生剂,甚至可能起增加 SRB 生长的培养基作用。同时,SRB 可以降解聚丙烯酰胺^[9],降低采油效率。并且杀菌剂的毒性也给环境造成新的污染。

2.2 物理方法

2.2.1 紫外线照射和超声波处理

紫外线具有杀菌作用,利用紫外线处理可以杀灭水油田注水中的 SRB。一般紫外线灯在 260 nm 波长附近有很强的辐射,这个波长恰好可以为核酸所吸收^[10]。因而,紫外线照射一段时间可以杀死 SRB。另外,外加超声波处理也可以抑制 SRB 的生长。当超声波频率在 90—20 kHz/s 以上时,即可以使细菌内容物受到强烈振荡而使 SRB 被破坏^[8],以达到杀死 SRB 的目的。

2.2.2 改变硫酸盐还原菌生长介质

SRB 只有在合适的环境条件下才能生长繁殖,因此可以通过改变环境的物理条件来控制 SRB 的腐蚀。

物理方法因其操作方法等的局限,不太适合于油田现场使用,或者说这些方法仅仅适合于非油田 SRB 细菌,因为油田的 SRB 细菌已经适应了油田的极端环境,形成了耐酸碱、耐高压、嗜热的菌种,所以物理方法已经不能用于油田 SRB 的杀菌。物理方法仅作为杀灭 SRB 的一种方法在此作简单介绍^[9-10]。

2.3 生物竞争抑制硫酸盐还原菌生长代谢的方法

目前生物抑制 SRB 的方法越来越成为研究的重点,在抑制 SRB 数量和活性的各种方法中,利用反硝化微生物 (denitrifying bacteria, 简称 DNB) 的生物竞争排斥技术最为有效。该技术主要是向地层导入低浓度的硝酸盐/亚硝酸盐成分,它将更容易更积极地替代硫酸盐成为电子受体,这可以促使天然存在于油层中的 DNB 迅速增生扩散,并与 SRB 竞争生存空间和基质。Grigoryan 等^[11]的研究结果表明,醋酸、丙酸与丁酸等挥发性脂肪酸为 SRB 与 DNB 共同的电子供体 DNB 优先选择使用油层中的基质,因此可阻止 SRB 获得所需要的营

养物,从而控制 SRB 的代谢活性。

20 世纪 80 年代初,最早由美国 GMT-LATA 公司的科学家对在厌氧油气储层和开采系统中兼性厌氧微生物 DNB 的作用进行了研究^[12]。该研究确认,低成本、不污染环境的硝酸盐基无机化学剂(这些化学剂能够刺激 DNB 活动)将对整个生产生态系统有深远的影响。实质上,把这些系统看作是须经谨慎改变和控制的生物反应器,结果大大加速了有利变化。因此,该技术及其作用与时间有关,与孔隙体积无关,能够快速控制硫化物和增加采油量。直接改变微生物种群的关键是了解微生物生长和新陈代谢机理,包括了解微生物需要利用容易可代谢的碳源以便促进代谢功能。在石油开采系统中能够得到的挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFA)和碳水化合物主要是以水溶醋酸盐、丙酸盐和丁酸盐存在的,且已经证明微生物把大量的 VFA 和碳水化合物用于生长、繁殖和进行生化反应。

它既能阻止油气藏、产出水、地面设施、管道及储气藏中硫化物的产生,又能消除其中的硫化物,同时增加原油采收率。油藏处理新技术原理为通过导入一种无机硝酸盐基成分以强化油藏中存在的有益微生物来置换原有的有害菌群。这些不污染环境的无机盐补充了在储层和采出水中天然出现的 VFA,选择性地刺激并且增加了目标 DNB。BCX 试剂的成分是由硝酸盐、亚硝酸盐的混合物组成,这种混合物可依据不同的油藏特性、水组成以及硫化物的浓度进行调节和修改。实践证明 BCX 的这种特性更适合现场作业的特点,并且在调整 BCX 成分过程中只需改变硝酸盐浓度。BCX 体系的功能就是在油藏中不断地激励原地目标脱氮微生物产生驱油化学剂和物理剂,它就像是位于油藏内部的一个气体化学工厂,在油藏内部其功能得到优化。

该技术可应用于大范围的上游作业中:储层、采油井和注水井、管道、储气藏、采出水地面设备等范围。硝酸盐对油田环境的硫循环的影响见图 1^[13]。

3 利用生物竞争抑制技术治理油田腐蚀的研究进展

3.1 油田环境的分子生物学研究

为了更好的应用微生物竞争排斥技术,必须了解油田中微生物的组成。传统的培养方法已经提供了油田环境中微生物间相互关系的非常有价值的信息。然而,环境样品中只有很少一部分微生物是可以培养出来的,而且即使培养出来,其在群落中所扮演的角色及对生态系统功能的影响也不能反应出来。油田中存在大量的

不可培养微生物,它们不能在人工培养基中被培养出来。同时,微生物不可避免的被接种在偏离其最初的小环境的人工培养基中,这将改变最初的微生物群落结构组成,因此其中微生物的特性将和在初始环境下产生一定偏差,甚至与其最初的基因型相背离。因此,任何打算通过传统的生物学技术正确理解微生物生态系统的设想都会面临着相当大的障碍,大量具有实用价值的微生物资源将被埋没(实际上培养所得到的只是自然环境中菌种的 0.001%—15%^[14]),这使得对微生物多样性和生态特点的研究要滞后于对其他油田生物群落的研究。

由于分子生物学新技术的发展,且适用于大多数主要研究领域,使用不依赖于培养的方法进行微生物群落分析越来越受到重视。分子生物学在整个微生物生态领域都是研究微生物群落的主要方法,包括油田环境。国际上大量研究论文证明使用分子生态学技术来研究微生物,不受其是否可分离培养或是否能在实验室中生存的束缚,因此复杂的微生物结构可以被迅速、真实、准确的分析出来。目前分子生物学研究集中于 16S rRNA 分析、DGGE、T-RFLP 及 FISH 等方法。下面是几类当前主要的分子生物学研究方法及其在油田微生物多样性研究中的应用举例。

3.1.1 16S rRNA 基因序列分析

Orphan 等^[15]在一篇报告中指出,从加利福尼亚州一座高温高硫化物含量的油田水样中提取了总 DNA,

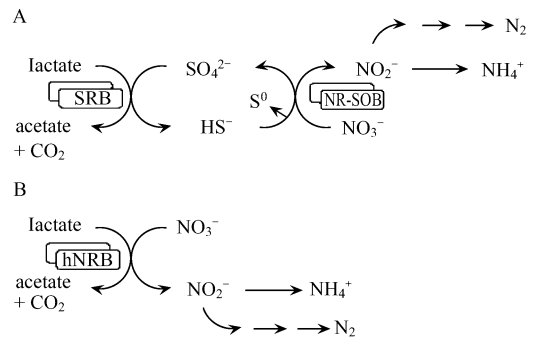


图 1 硝酸盐对油田环境的硫循环的影响^[13]

Fig. 1 Effects of nitrate on sulfide cycle in oilfield

使用了古细菌或细菌通用寡核苷酸引物,建立了两个 16S rRNA 基因文库。结果表明大多数细菌及古细菌都和其他相似环境中已知的细菌高度相近。

Gevertz等^[16]从加拿大的萨斯喀彻温省 Coleville油田生产盐水中分离了两种新型的硝酸盐还原硫化物氧化细菌——CVO与FWKO B。16s rRNA分析表明两者都是 epsilon亚门变形菌纲 (*Proteobacteria*)的成员, CVO与 *Thiomicrospira denitrificans*最相近,而FWKO B最接近弓杆菌属 (*Arcobacter*)。

Shammugam等^[17]从德国北部汉堡附近的一座油田的生产水中分离出一种新型的中等嗜热型硫酸盐还原菌-TeSt^T, 16S rRNA基因序列分析表明其属于脱硫杆菌科 (*Desulfobacteriaceae*), δ 变形杆菌纲 (*Deltaproteobacteria*)。与TeSt^T序列最相近的种为 *Desulfonauticus submarinus* 表明其可能属于脱硫弧菌属 (*Desulfonauticus*)。

Leloup^[18]等人对某水体淤泥沉积层不同深度(20, 110, 280, 500cm)分别建立了 dsrAB gene全长(1900 bp) DNA文库,结果表明接近表层的 dsrAB genes序列与 Desulfobacteraceae比较接近,包括完全或不完全氧化性细菌 *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* 及 *Desulfococcus*。其他3个文库主要组成为革兰氏阳性 SRB。

3.1.2 变性梯度凝胶电泳 (denaturant gradient gel electrophoresis, DGGE)

王军等^[19]用 DGGE的方法研究了微生物促进采油实验中外源菌的变化及内源菌的多样性。DGGE图谱表明外源菌种在生产水样品中重新找到,内源菌种也被检测到。DGGE条带测序分析表明变形菌纲 (*proteobacteria*)是其中占主要组成部分的细菌。他们的研究进一步证明了 DGGE分析是研究促进采油中微生物变化的有效途径。

苏俊杰等^[20]同时使用了 DGGE与 T-RFLP的方法对胜利油田单12区块进行内源微生物分子生态研究,其中 DGGE分析结果表明注入水和单12-4井检测到的条带数各有10条,单12-5井有7条,但是单12-4井、单12-5井优势种群条带数都有6条,大于注入水的4条,表明油藏内源微生物具有十分丰富的多样性,激活剂的注入激活了内源微生物。

3.1.3 荧光原位杂交 (fluorescent in situ hybridization, FISH)

Jutta等^[21]使用 FISH描述了一处 PHC污染含水层中的 SRB群体。他们使用了 indocarbocyanine (Cy3)标记的 16S rRNA寡核苷酸探针,其中 EUB338用来结合细菌, Arch915用于结合古细菌, SRB385加 SRB385-Db用于 SRB, DSV 698加 DSV 1292用于脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*), DSB985用于脱硫杆菌属 (*Desulfobacter*), 探针 660用于脱硫叶菌属 (*Desulfobulbus*)。结果显示大部分悬浮的细菌与 SRB探针 SRB385加 SRB385-Db结合(占细胞总数的1%到24%)。

曾景海^[22]等利用 FISH技术对胜利油田采油厂回注水中硫酸盐还原原核生物 (SRPs)进行检测,结果表明 SRPs在胜利油田回注水中具有极高的种群多样性,广泛分布于4个细菌门和1个古菌门,其中优势菌属为脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*)和脱硫肠状菌属 (*Desulfotomaculum*),同时也检测到了 *Archaeoglobus*属的 SRPs证明了古菌类 SRPs是回注水中一个不容忽视的硫酸盐还原微生物种群。

3.1.4 末端限制性片段长度多态性 (terminal restriction fragment length polymorphism, T-RFLP)

袁三青等^[23]使用 T-RFLP技术分析了胜利油田注水井 (S122ZHU)及3口相关生产井 (S1224, S1225及 S12219)的微生物多样性。基于 T-RFLP图谱的 Shannon-Wiener多样性指数表明细菌与古细菌在注水井中的种类数要比生产井中的高。本论文说明 T-RFLP在分析油田微生物多样性中非常具有应用价值。

3.2 国内外利用 BCX 抑制 SRB的研究进展

20世纪80年代初, GMT-LATA的科学家对在厌氧油气储层和开采系统中硝酸盐还原菌的作用进行了最早的研究,认为该细菌可以抑制硫酸盐还原菌的代谢活动。该研究确认,低成本、不污染环境的硝酸盐基无机化学剂够刺激硝酸盐还原菌活动,将对整个生产生态系统有意义深远和有益的影响。1997年, IATA公司对 Rocky mountain 油田应用微生物竞争抑制技术,对 63-3SX10井进行了试验。结果处理之后硫化氢含量有明显下降。

庄文等人^[24]从绥中36-1油田水样中培养出一株高效反硝化细菌,并用于生物竞争排斥实验,结果表明,

DNB对SRB的生长和硫酸盐还原具有一定的抑制作用,在添加硝酸盐和亚硝酸盐等DNB营养物的条件下, DNB对SRB的还原硫酸盐有较好的抑制作用。而同等浓度的亚硝酸盐的抑制作用要好于硝酸盐的作用, 还较硝酸盐更能明显降低SRB的菌数。另外,通过不投加DNB,只投加亚硝酸盐的试验结果表明,亚硝酸盐对SRB有直接的抑制作用。仅加入少量的钼酸盐也能起到抑制SRB的硫酸盐还原作用,其可能具有直接杀死或抑制SRB生长的作用。

Hitzman等人^[14]认为向油层水中加入硝酸盐刺激了硝酸盐还原菌的生长,它与SRB竞争水中的挥发酸成分,从而抑制了硫化物的产生,由此在硝酸盐改良后的微生物群体中,异养反硝化菌群是主导生物群体,也是控制硫化物产生的主要原因。

Henrik等人^[25]应用硝酸盐去除含油废水和设备中的硫化物,当投加量($S_2^-:NO_3^-$)为1:10—1:40,反应器内停留时间为10—60min时,出水硫化物的去除率达90%以上,反应器运行成功的关键是其中含有大量的硫氧化生物膜。

Giangiacomo等人^[26]测试了几种油层本源细菌减少和去除硫化物的能力,通过向油层注入少量必要的营养,刺激反硝化菌的生长,与SRB竞争油藏中的挥发酸等基质,利用生物竞争排除技术控制了油藏内硫化物的产生。

Eckford^[27]等人研究了来自加拿大西部3个油田的酸化废水在实验室添加硝酸盐处理后的化学和生物学变化。对取来的油田水加入10mmol/L的硝酸盐后,培养38d观察菌群的变化及体系中的化学物质变化。其中两个油田不到4d硫化物浓度就降低了,另一个油田在27d去除了硫化物了。硝酸盐的加入大大地刺激了异养硝酸盐还原菌和硝酸盐还原硫氧化细菌的繁殖,这些数据都表明对油田产液水中硫化物的去除,异养的硝酸盐还原菌起到关键的作用。

Telang和Gevertz等人^[28-29]用翻转基因探针(RsGP)对硝酸盐改良的Coleville油田采出水所进行的微生物群体分析表明,采出水中硫化物的减少伴随着Thiomicrospira sp.菌株CVO,硝酸盐还原菌株,硫氧化菌株的明显增加。

Gevertz等人^[30]报道,在Saskatchewan的Coleville油田采出水加入5mmol/L的 NO_3^- ,促进了采出水中所有硫化物的耗尽。在Wright等人西部德克萨斯州4个油田进行的研究中,他们应用40mmol/L的硝酸盐改良环境来刺激硫化物的去除^[31]。各研究之间所用硝酸盐量的差异与研究系中的SRB菌属组成、所处的代谢阶段、细菌的生长方式、污泥来源和接种量环境条件以及 S^{2-} 浓度等因素有关。

Londry^[32]等人的试验结果也表明硝酸盐处理可以控制硫化物的生成,在油田废水中通过阻止硫化物还原和刺激厌氧硫化物的氧化。他们在实验中首先进行了不同盐度对硝酸盐处理的影响,如淡水、海水或混合废水中,在所有盐度环境下,在乳酸盐降解的培养基中加入50mmol/L硝酸盐阻止硫化物的积累。结果存在50mmol/L硝酸盐下,很少能观察到硫酸盐还原在盐水环境中生长,SRB在淡水环境中可能有更高的活性,或者相反的,硝酸盐还原或硫化物的氧化菌可能有相对高的活性在盐水环境下。然而,盐度不是硝酸盐抑制硫化物产生的限制因素。硝酸盐减少硫酸盐的还原并阻止硫化物在淡水,盐水和海水中的积累。Londry同时进行了实验,比较三种硝酸盐对抑制硫化物的相对作用,分别使用硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙加到培养基中,使其浓度为50mmol/L。结果表明:钠,钾,钙硝酸盐在减少硫化物生成方面同样很有效,16mmol/L硝酸盐就可以阻止硫化物的积累。

4 问题与展望

微生物造成的生产设备腐蚀仍然是油田设备腐蚀的主要原因之一,除了硫酸盐还原菌外,铁细菌、硫细菌、腐生菌等也会对采油产生有害影响,但以硫酸盐还原菌的危害最大。目前化学药剂仍然是油田生产中应用的主要杀菌剂,但其使用成本过高,消耗量大,容易使细菌产生耐药性,因此逐渐成淘汰趋势。目前国际上使用的生物竞争抑制技术基本上都是硝酸盐基微生物处理技术,该技术具有利用油田内源微生物,低成本、不污染环境等优势。异养反硝化细菌与脱氮硫杆菌是目前油田中应用效果最好的两种菌^[33]。

表 1 生物竞争抑制技术与化学杀菌剂效果比较生物竞争抑制技术

Table 1

生物竞争抑制技术 Bio-Competitive inhibition Technology	化学杀菌剂 chemical stability of fungicide
无危险无机盐	有毒、危险的化学剂
选择有益种群培养	试图完全抑制
成本较低	相对昂贵
本源细胞不断生产	稀释可降低生物杀菌的作用
在孔隙基质内发生微生物作用	产生杀菌剂阻抗
穿透油藏	由于吸附有衰竭作用
防止硫化物的产生	能有效的控制部分硫化物
消除硫化物	不能消除硫化物
环保	对环境有害

目前虽然该技术已经在国外某些油田进行了应用,但技术水平尚不成熟,存在着一些问题。因为微生物的种类非常丰富且变异迅速,尚没有一种统一的生物抑菌剂配方对各国油井均具有明显效果,例如 Hitman 等人^[14]等人的研究表明加入硝酸盐可以很好的抑制 SRB 的代谢,但是 Nemati^[34]等人对加拿大西部某油田中 SRB 研究表明,硝酸盐对其抑制作用非常微弱,而亚硝酸盐与钼酸盐的抑制作用较强,这与庄文^[24]等人的研究结果相似。因此,在实际应用当中,需根据各油田实际情况设计抑菌剂的配方。并且根据已知的报道,尚没有一种方法可以根治 SRB 造成的硫化氢腐蚀,包括 BCX 技术,在治理过程中,SRB 仅仅是活性受到了抑制,但并没有被完全杀死,停止加药一段时间后,部分 SRB 重新恢复活性并产生 H₂S 因此需要重新加药。

BCX 技术替代传统的杀菌剂成为治理油田中微生物引起的腐蚀是必然趋势,工作的重点将朝向两个方面:一方面是加入药剂的改进,探求促使 DNB 更快生长,同时能更好的抑制 SRB 并且成本低廉的药剂;另一方面,培育耐高温高压,对 SRB 抑制作用更强的优势菌种,例如优势硝酸盐还原 硫化物氧化细菌,这类细菌不仅可以抑制 SRB 产 H₂S 并且能将 S²⁻重新氧化成单质硫或者硫酸盐。

References

- [1] Myhr S, Lillebø B L, Sunde E, Beeder J, Torsvik T. Inhibition of microbial H₂S production in an oil reservoir model column by nitrate injection. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 58(3): 400-408.
- [2] Lane R A. Under the microscope: Understanding, detecting, and preventing microbiologically influenced corrosion. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2005, 5(5): 1547-7029.
- [3] Videla H A. *Manual of Biocorrosion*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1996, 37-67.
- [4] Jung-Gu K, Yong-wook K. Cathodic protection criteria of themally insulated pipeline buried in soil. *Corrosion Science*, 2001, 43: 2011.
- [5] Wang W, Wang J, Li X B, Xu H B, Wu JH. Influence of biofilms growth on corrosion potential of metals immersed in seawater. *Materials Corrosion Werkstoffe Korrosion*, 2004, 55: 30-35.
- [6] Li Z R. *Coated Metal Surface*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1994.
- [7] Liu J, Hou B L, Zheng J S, Xu L M. Advances on Corrosion caused by sulfate-reducing bacteria. *Materials Protection*, 2001, 34(8): 8-17.
- [8] Zhang X Y, Wang F P, Du Y L, Yang C G. Bacteria Corrosion and protection in oil and gas Industry. *Oil & Gas Chemical Industry*, 1999, 28(1): 53-56.
- [9] Huang F, Lu X Z. Study on bacteria growth condition in alkaline-polymer flooding. *Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural science edition)*, 2002(1): 45-48.
- [10] Lu R H. Industrial circulating cooling water microbiologically influenced corrosion and its control // 1979 Academic Report for Corrosion and Protection Proceedings. Beijing: Science Press, 1982, 358-359.
- [11] Grigoyan A A, Comish S L, Buziak B, Lin S, Cavallaro A, Arensdorff J J, Voordouw G. Competitive oxidation of volatile fatty acids by sulfate and nitrate reducing bacteria from an oil field in Argentina. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74: 4324-4335.
- [12] Reinsel M A, Sears J T, Stewart P S, McInemey M J. Control of microbial souring by nitrate, nitrite or glutaraldehyde injection in a sandstone column. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 1996, 17(5): 128-136.
- [13] Hubert C, Voordouw G. Oil field souring control by nitrate-reducing *Sulfurospirillum* spp. that outcompete sulfate-reducing bacteria for organic electron donors. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73(8): 2644-2652.
- [14] Hitman D Q, Wofford N Q, Sublette K L. New microbial technology for enhanced oil recovery and sulfide prevention and reduction. *Proceedings-SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, 1994, 1: 171-179.

- [15] Orphan V J, Taylor L T, Hafenbadd D, DeLong E F. Culture dependent and culture independent characterization of microbial assemblages associated with high-temperature petroleum reservoirs. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66 (2): 700-711.
- [16] Gevertz D, Telang A J, Voordouw G, Jenneman G E. Isolation and characterization of strains CVO and FWKO B, two novel nitrate-reducing sulfide oxidizing bacteria isolated from oil field brine. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(6): 2491-2501.
- [17] Mayilraj S, Kaksonen A H, Cord-Ruwisch R, Schumann P, Spröer C, Tindall B J, Spring S. *Desulfonauticus autotrophicus* sp. nov., a novel thermophilic sulfate-reducing bacterium isolated from oil production water and amended description of the genus *Desulfonauticus*. *Extremophiles*, 2009, 13(2): 247-255.
- [18] Leloup J, Fossing H, Kohls K, Hohnkvist L, Borowski Cand Jrgensen B B. Sulfate-reducing bacteria in marine sediment (Aarhus Bay, Denmark): abundance and diversity related to geochemical zonation. *Environmental Microbiology*, 2009, 11: 1278-1291.
- [19] Wang J Ma T, Zhao L X, Lu J H, Li G Q, Zhang H, Zhao B, Liang F L, Liu R L. Monitoring exogenous and indigenous bacteria by PCR-DGGE technology during the process of microbial enhanced oil recovery. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2008, 35(6): 619-628.
- [20] Su J J, Gao G J, Song Y T, Zhang J, Wang J, Wang W D. Research on indigenous microemolecule ecology of Dan-12 block in Shengli oilfield. *Oil Drilling & Production Technology*, 2006, 28(1): 37-40.
- [21] Jutta K, Martin H S, William V S, Martina S, Stefano M B, Josef Z. Activity and diversity of sulfate-reducing bacteria in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68(4), 1516-1523.
- [22] Zeng J H, Wu X L, Zhao G F, Qian Y. Detection of SRPs in injection water of Shengli oil field by FISH. *Environmental Science*, 2006, 27(5): 972-976.
- [23] Yuan S Q, Xue Y F, Gao P. Microbial diversity in Shengli petroleum reservoirs analyzed by T-RFLP. *Acta Microbiologica Sinica*, 2007, 47(2): 290-294.
- [24] Zhuang W, Duan J Z, Shao H B, Zhang Y, Yan H Y, Xing S J. Isolation of a nitrate reducing bacteria strain from oil field brine and the inhibition of it with sulfate-reducing bacteria. *Science Technology and Engineering*, 2010, 17(10): 18-23.
- [25] Henrik H O. Method for removing hydrogen sulphide from oil containing water and equipment therefore. *Biotechnology Advances*, 1997, 15(3/4): 806-807.
- [26] Giangiacomo L A, Daniel D M. Field testing of the biocompetitive exclusion process for control of iron and hydrogen sulfides. *SPE Rocky Mountain Regional Meeting Wyoming*, 1997, 125-135.
- [27] Eckford E R, Fedorak P M. Chemical and microbiological changes in laboratory incubations of nitrate amended "sour" produced waters from three western Canadian oil fields. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2002, 29, 243-254.
- [28] Telang A J, Jenneman G E, Gevertz D. The effect of nitrate injection on the microbial community in an oil field as monitored by reverse sample genome probing. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63: 1785-1793.
- [29] Gevertz D. Isolation and characterization of strains CVO and FWKO B, two novel nitrate-reducing sulfide-oxidizing bacteria isolated from oil field brine. *APPI Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66, 2491-2501.
- [30] Kuenen J G. Colorless sulfur bacterial // Holt J, ed. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, Vol 3. Baltimore, MD: Williams and Wilkins, 1989, 1834-1842.
- [31] Wright M, Sperl G T, Sandbeck K A. Effect of nitrate on Sulfide bioscavenging by indigenous bacteria in produced brines from west Texas oil fields // *Proceedings of the 4th International Petroleum Environmental Conference: Environmental Issues and Solutions in Exploration, Production and Refining*. San Antonio, TX (on CD-ROM), 1997.
- [32] Londry K, Sears J T, Stewart P S. Use of nitrate to control sulfide generation by sulfate-reducing bacteria associated with oily waste. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 22: 582-589.
- [33] Wang J, Zhang H M. progress in control by microorganism of corrosion caused by sulfate-reducing bacteria. (2008-01-26) [2009-12-10]. <http://www.docin.com/p/6997080.html>
- [34] Nemati M, Maziniec T J, Jenneman G E, Voordouw G. Control of biogenic H₂S production with nitrite and molybdate. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2001, 26, 350-355.

参考文献:

- [6] 李正仁. 金属表面涂塑. 北京: 冶金工业出版社, 1994.
- [7] 刘靖, 侯宝利, 郑家焱, 许立铭. 硫酸盐还原菌研究进展. *材料保护*, 2001, 34(8): 8-17.
- [8] 张学元, 王凤平, 杜元龙, 杨春光. 油气工业中细菌的腐蚀与防护. *石油与天然气化工*, 1999, 28(1): 53-56.
- [9] 黄峰, 卢献忠. 硫酸盐还原菌在含水解聚丙烯酰胺介质中的生长繁殖. *武汉科技大学学报(自然科学版)*, 2002(1): 45-48.
- [20] 苏俊杰, 高光军, 宋永亭, 张君, 王静, 汪卫东. 胜利油田单 12 区块内源微生物分子生态研究. *石油钻采工艺*, 2006, 28(1): 37-40.
- [22] 曾景海, 吴晓磊, 赵桂芳, 钱易. 油田回注水中硫酸盐还原原核生物的快速检测和群落结构分析. *环境科学*, 2006, 27(5): 972-976.
- [23] 袁三青, 薛燕芬, 高鹏. T-RFLP 技术分析油藏微生物多样性. *微生物学报*, 2007, 47(2): 290-294.
- [24] 庄文, 段继周, 邵宏波, 张颖, 闫化云, 邢四俊. 油田采出液中硝酸盐还原菌的分离培养及对硫酸盐还原菌的抑制研究. *科学技术与工程*, 2010, 17(10): 18-23.
- [33] 王靖, 章厚名. 油田中微生物防治硫酸盐还原菌腐蚀的研究进展. (2008-01-26) [2009-12-10]. <http://www.docin.com/p/6997080.html>