

乌尔禾油田采出水中SRB生长规律研究

谭向东¹ 严忠² 张蕾蕾² 刘鹏飞² 斯绍雄²

摘要：以新疆油田乌尔禾稀油污水处理站回注水为研究对象，通过控制单因子变量法，分别研究了温度、pH值、矿化度、常见离子（包括 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} ）浓度变化对SRB生长规律的影响。室内研究表明：油田回注水中SRB对温度、pH值的适应范围较广，30℃是SRB的最佳生长温度，温度超过70℃时，SRB基本不能存活，其最佳生长的pH值为8.0；在实验浓度范围内， Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度的增加对SRB的生长具有一定促进作用，较高浓度的 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 对SRB的生长没有抑制作用；较高的矿化度在一定程度上能够抑制SRB的正常生长。

关键词：油田回注水；硫酸盐还原菌；腐蚀；生长因子；浓度

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.7.008

Study on the Growth Rule of SRB in Wuerhe Oilfield Produced Water

Tan Xiangdong, Yan Zhong, Zhang Leilei, Liu Pengfei, Si Shaoxiong

Abstract: Viewing the Xinjiang oilfield Wuerhe oil sewage as the research object, we studied sulfate reducing bacteria growth rules respectively from the temperature, pH value, mineralization degree, common ions (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-}) concentration by controlling variables. The study showed that SRB of reinjection water could adapt to a wide range to temperature and pH value, 30℃ was the optimum growth temperature of sulfate reducing bacteria. When the temperature exceeded 70℃, SRB couldn't survive. Its optimum growth pH value was 8.0. In the experimental concentration range, the increase of SO_4^{2-} and Mg^{2+} had a certain promotion effect on the growth of SRB. The high concentrations of Mg^{2+} and SO_4^{2-} had no inhibitory effect on the growth of SRB. The high concentration of mineralization could inhibit the growth of SRB in a certain extent.

Key words: oilfield reinjection water; sulfate reducing bacteria; corrosion; growth factor; concentration

硫酸盐还原菌（Sulfate Reducing Bacteria，以下简称SRB）在无氧或极少氧条件下，能够利用附着于金属表面的有机物作为碳源，并利用细菌生物膜内产生的氢，将硫酸盐还原成硫化氢，从氧化还原反应中获得生存的能量。这种代谢过程还可以通过腐蚀微电池产生氢，从而引起腐蚀原电池的阴极去极化，导致腐蚀的加速^[1]。

SRB引发的油田注水井管腐蚀一直是长期困扰新疆油田的难题，以往采用曝气、酸化、投加化学试剂及投加生物抑制剂的方法来抑制SRB生长^[2-3]，但由于这些方法存在成本高或技术不成熟等问题使其

应用受到限制。尤其是较为常用的投加各种杀菌剂方法，长期使用后会使得SRB普遍产生抗药性，导致杀菌剂的投加量增加，成本上升^[4]。为克服以上弊端，寻找一条长期、高效、经济、环保的抑菌途径很有必要。本文从微生物与其周围环境中诸因素的关系出发，以新疆油田回注水为研究对象，通过控制单因子变量法，分别研究了温度、pH值、常见离子（包括 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} ）浓度等对SRB生长规律的影响，这对于解决通过改变生长环境来治理油田SRB腐蚀问题能够起到一定的指导作用。

¹中国石油大学（北京） ²中国石油新疆油田分公司实验检测研究院

1 室内实验

1.1 水质指标分析方法

取乌尔禾稀油污水处理站污水1桶,密封保存。为保证测量数据准确,分别用比色分析试管对S、O、Fe²⁺、总铁含量进行现场测定;按照《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法(SY/T 5329—2012)》测定各离子浓度以及含油和悬浮物含量;用Zeta电位测定仪测定Zeta电位;用台式酸度计测量pH值。

1.2 细菌测试实验

采用《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法(SY/T 5329—2012)》中绝迹稀释法^[5],将欲测定的水样用无菌注射器逐级注入到SRB测试瓶中进行接种稀释,然后放入恒温培养箱中培养,温度控制在现场水温的±5℃以内,根据细菌瓶中阳性反应读取水样中细菌的数目。

1.3 生长的环境因素调节

(1) 温度。把原水样注入细菌测试瓶中,置于20~70℃、间隔为10℃的恒温培养箱中培养7d,每天测定各水样中SRB的数量。

(2) pH值。用一定浓度的HCl和NaOH溶液调节原水的pH值,使其分别为5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0,分别注入细菌测试瓶中,置于设置为现场水样温度(28℃)的恒温培养箱中培养7d,每天测定各水样中SRB的数量。

(3) 矿化度。水样用离子树脂处理后,以化学纯NaCl调节水样的矿化度,把调节好的水样分别注入细菌测试瓶中,置于设置为现场水样温度(28℃)的恒温培养箱中培养7d,每天测定各水样中SRB的数量。

(4) 常见离子。水样用离子树脂处理后,根据污水基本性质表,分别用化学纯药剂将离子的浓度调节为原水样离子浓度(需验证的离子除外),然后调节实验验证的离子浓度,把调节好的水样分别注入细菌测试瓶中,置于设置为现场水样温度(28℃)的恒温培养箱中培养7d,每天测定各水样中SRB的数量。

2 结果与讨论

2.1 主要水质指标分析

分析乌尔禾稀油污水处理站污水的基本性质可以发现,系统水硫、铁含量低,过滤出水透明、清亮,pH值在8左右,水温28℃左右,水型为NaHCO₃型,在系统后端观察有轻微结垢现象。含

油及悬浮物含量指标达标率良好,悬浮物总含量没有超标,但注水进入地层后依旧存在堵塞地层的可能性,而且悬浮物粒径中值仍不达标。

2.2 温度的影响

研究油田回注水的温度对SRB的影响具有重要的生产实践意义。由表1可知,油田回注水中,SRB生长温度范围较广,20~70℃温度范围均发现SRB的存在。温度(20~70℃)的升高对SRB的生长起到先促进后抑制的作用,当温度在30℃左右时,对SRB的生长较为有利,SRB数量达到1.3×10 mL⁻¹;温度超过40℃时细菌生长受到显著抑制,但仍能检测出SRB的存在;温度超过70℃时SRB基本不能存活。本实验中,原处理工艺中处理站整个流程的水温都在28℃左右,接近SRB的最适宜生长温度。

表1 温度对SRB生长的影响

温度/ ℃	细菌数量/mL ⁻¹						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
20	0	60	250	2 500	2 500	2 500	2 500
30	0	2.5	250	6 000	6 000	13 000	13 000
40	0	2.5	250	2 500	2 500	2 500	2 500
50	0	2.5	25	25	600	600	600
60	0	2.5	2.5	600	600	600	600
70	0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

2.3 pH值的影响

微生物的生命活动与其周围环境的pH值息息相关,pH值是微生物生长因子中不可或缺的重要因素。由表2可知,新疆油田回注水SRB有较广的pH值生长范围,pH值在5.0~11.0之间均发现有SRB的存在;pH值6.0~8.0是细菌最佳生长区间,在此范围之外,随着pH值降低或升高,SRB的菌量都减少。由表2可以看出,SRB生长的最佳pH值为8,且其在第四天即可达到细菌数量最大值(6 000 mL⁻¹)。本实验中,原处理工艺中处理站流程的pH测量值为7.81,接近SRB生长的最佳pH值。

表2 pH值对SRB生长的影响

pH值	细菌数量/mL ⁻¹						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
5.00	0	25	60	60	60	60	60
6.00	0	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
7.00	0	600	1 300	2 500	2 500	2 500	2 500
7.81	0	600	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
8.00	0	1 000	2 500	6 000	6 000	6 000	6 000
9.00	0	25	60	60	60	60	60
10.00	0	25	25	25	25	25	25
11.00	0	13	25	25	25	25	25

2.4 矿化度的影响

矿化度对细菌的影响是通过引起水中渗透压变

化而影响细菌的物质运输过程。由表3可知，当矿化度在0~8 000 mg/L范围内变化时，SRB菌数量基本没有变化，可见在此浓度范围内矿化度对SRB生长影响甚微；当矿化度大于8 000 mg/L时SRB菌数量开始下降，矿化度为20 000 mg/L时菌数量达到最低。由此可以看出，较高矿化度在一定程度上能够抑制SRB的正常生长。

表3 矿化度对SRB生长的影响

矿化度/ (mg · L ⁻¹)	细菌数量/mL ⁻¹						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
0	600	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
1 000	600	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
3 000	600	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
5 000	600	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
8 000	250	700	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
10 000	250	700	1 300	1 300	1 300	1 300	1 300
12 000	250	600	1 100	1 100	1 100	1 100	1 100
15 000	25	600	600	600	600	600	600
20 000	6	250	250	250	250	250	250

2.5 常见离子的影响

(1) Mg²⁺。Mg²⁺是生物体内某些酶的活性成分，对微生物细胞中某些细胞结构（如核糖体、细胞膜等）的稳定起重要作用；提高Mg²⁺浓度，对保持膜的硬度、提高细胞壁合成酶的活性极为重要^[6]。由表4可知，Mg²⁺的浓度在0~600 mg/L范围变化时，SRB的菌量整体呈上升趋势。其中Mg²⁺浓度在100~400 mg/L范围变化时，7天后SRB菌量变化甚微，在实验浓度范围内，Mg²⁺只是改变了菌数量达到最大值的时间，即Mg²⁺越大，菌数量达到最大值的时间就越短，其对菌数量达到的最大值并没有影响；Mg²⁺浓度在400~600 mg/L范围变化时，SRB菌量明显增大，可见在这个浓度范围内，Mg²⁺对SRB的促进作用较为显著。

表4 Mg²⁺对SRB生长的影响

Mg ²⁺ 浓度/ (mg · L ⁻¹)	细菌数量/mL ⁻¹						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
0	600	1 100	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
100	1 100	1 100	2 500	6 000	6 000	6 000	6 000
200	2 500	2 500	2 500	6 000	6 000	6 000	6 000
300	2 500	2 500	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000
400	2 500	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000
500	6 000	11 000	11 000	11 000	11 000	11 000	11 000
600	6 000	13 000	13 000	13 000	13 000	13 000	13 000

(2) Fe²⁺。Fe²⁺是硫酸盐还原菌细胞中各种酶（如细胞色素C₃、铁还原酶、红素还原酶、过氧化氢酶等）的活性基成分，在细胞内部通过自身价态相互转化（Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺）实现所在酶传递电子的作

用^[6]，故Fe²⁺浓度可能成为影响SRB生长的因素。由表5可知，不同Fe²⁺浓度影响下SRB生长期较长，第四天达到了菌数量最大值；环境中Fe²⁺浓度增大时，SRB数量由10² mL⁻¹增加到10⁵ mL⁻¹，菌数量显著增加。在实验浓度范围，Fe²⁺浓度的增加确实能够在某种程度上促进SRB的生长。

表5 Fe²⁺对SRB生长的影响

Fe ²⁺ 浓度/ (mg · L ⁻¹)	细菌数量/mL ⁻¹						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
0	0	250	250	250	250	250	250
2	0	250	250	250	250	250	250
4	0	13	13	600	600	600	600
6	0	0	25	600	600	600	600
8	0	0	2.5	2 500	2 500	2 500	2 500
10	0	0	2.5	6 000	6 000	6 000	6 000
12	0	0	6	25 000	25 000	25 000	25 000

(3) Fe³⁺。Fe³⁺是微生物细胞内过氧化氢酶、过氧化物酶、细胞色素与细胞色素氧化酶的组成元素^[7]。由表6可知，Fe³⁺对新疆油田回注水中SRB生长有一定促进作用，但并不是随着Fe³⁺浓度的增加呈现递增的趋势。其原因可能是：一方面因为铁离子可以在细胞体内实现价态相互转化，且存在SRB代谢产生的H₂S与Fe³⁺发生氧化还原反应的可能性，这两种途径都会在一定程度上增加Fe²⁺的含量，Fe²⁺浓度增加会促进SRB的生长；另一方面，Fe³⁺浓度的增加可能会影响到SRB对Fe²⁺的吸收利用，会抑制SRB的生长。以上两个方面，在不同Fe³⁺浓度下共同影响着SRB的生长，可能在某个浓度下，某一方面所起的作用较大。

表6 Fe³⁺对SRB生长的影响

Fe ³⁺ 浓度/ (mg · L ⁻¹)	细菌数量/mL ⁻¹						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
0	0	12	12	60	60	60	60
2	0	6 000	13 000	13 000	13 000	13 000	13 000
4	0	2 500	2 500	6 000	6 000	6 000	6 000
6	0	6 000	13 000	13 000	13 000	13 000	13 000
8	0	2 500	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000
10	0.6	2 500	2 500	7 000	7 000	7 000	7 000

(4) Ca²⁺。Ca²⁺是微生物细胞内一种重要的二价阳离子，它是某些酶（如蛋白酶）的激活剂，各种水溶性钙盐通常是微生物的钙素来源^[8]；但过高的钙会降低水中可溶性磷的含量，从而影响细菌生长。由表7可知：Ca²⁺浓度在0~300 mg/L时，随着Ca²⁺浓度增加，SRB数量在一定程度上有所增加，在Ca²⁺浓度300 mg/L时，SRB达到最佳生长状态，此浓度为SRB的最佳生长浓度，在此浓度下，SRB数量第一天就可达到生长的最大值；当Ca²⁺浓度继

续提高时, 其对SRB的生长表现出一定的抑制作用。

表7 Ca²⁺对SRB生长的影响

Ca ²⁺ 浓度/ (mg · L ⁻¹)	细菌数量/mL ⁻¹						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
0	250	250	250	250	250	250	250
100	200	200	2500	2500	2500	2500	200
200	250	250	2500	2500	2500	2500	250
300	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000
400	600	600	600	600	600	600	600
500	250	250	250	250	250	250	250

(5) SO₄²⁻。硫是某些氨基酸组成元素之一, 是组成蛋白质元素不可或缺的部分, 另外硫也是一些生理代谢活性物质的组成部分, 因此硫在机体内的物质代谢上起着重要作用。微生物生长所需要的硫主要是从含硫的无机物或含硫的有机物中得到^[9]。由表8可看出, 随着SO₄²⁻浓度(0~500 mg/L)的增加, SRB菌数量整体呈上升趋势, 在200~400 mg/L内, 数量变化不大; SO₄²⁻浓度为500 mg/L时菌数量增加显著, 此浓度下生长较迅速, 第二天即可达到生长最大值。因此, SO₄²⁻浓度在0~500 mg/L范围内, 随着离子浓度的增加, 表现出对SRB生长具有一定的促进作用。

表8 SO₄²⁻对SRB生长的影响

SO ₄ ²⁻ 浓度/ (mg · L)	细菌数量/mL ⁻¹						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
0	0	250	250	600	600	600	600
100	2.5	600	2 500	2 500	2 500	2 500	2 500
200	0	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000
300	2.5	600	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000
400	0	1 300	6 000	6 000	6 000	6 000	6 000
500	0	13 000	13 000	13 000	13 000	13 000	13 000

3 结论

(1) 乌尔禾油田回注水中SRB对温度的适应范围较广, 温度在20~70℃时SRB都能够存活。当温度为30℃左右时, 对硫酸盐还原菌的生长较为有利; 温度超过40℃时, 其生长受到抑制; 温度超过70℃时, SRB基本不能存活。

(2) 乌尔禾油田回注水中SRB对pH值的适应范围较广, pH值在5.0~11.0范围内都能发现SRB的存在, SRB最佳生长的pH值为8.0, 高于或低于此pH值, SRB的生长都会受到抑制。

(3) 矿化度在0~8 000 mg/L范围内变化时, 对SRB的影响效果甚微; 较高的矿化度在一定程度上能够抑制SRB的正常生长。

(4) Mg²⁺浓度在0~600 mg/L范围内, 随Mg²⁺浓度的增加, 对SRB的生长具有一定促进作用, 尤

其是在400~600 mg/L浓度范围内其促进效果更加显著, 较高浓度的Mg²⁺对SRB的生长没有抑制作用。

(5) Fe²⁺浓度在0~12 mg/L时, 随Fe²⁺浓度的增加, 可能在某种程度上会促进SRB的生长。

(6) Fe³⁺在浓度为0~12 mg/L时, Fe³⁺对乌尔禾油田回注水中SRB生长有一定促进作用, 但并不是随着Fe³⁺浓度的增加, SRB含量呈现单调递增的趋势。

(7) Ca²⁺浓度在0~300 mg/L时, Ca²⁺浓度的增加对SRB的生长具有一定促进作用, 而较高的Ca²⁺对SRB的生长表现出一定的抑制作用。

(8) SO₄²⁻浓度在0~500 mg/L时, 随着SO₄²⁻浓度的增加, 表现出对SRB生长具有一定的促进作用。

参考文献

- [1] 刘广志. 环氧涂层钢筋[J]. 探矿工程, 1998 (2): 14-16.
- [2] TANAKA S, LEE Y H. Control of sulfate reduction by molybdate in anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 1997, 36 (12): 143-150.
- [3] ISA M H, ANDERSON G. Molybdate inhibition of sulphate reduction in two-phase anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 2005, 40 (6): 143-150.
- [4] 刘鹤霞, 赵景茂. CT10-1新型杀菌剂的研究与应用[J]. 腐蚀与防护, 1990 (6): 315-317.
- [5] SARIN P, SNOEYINK V L, BEBEEB J, et al. Physico-Chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes [J]. Water Research, 2001, 35 (12): 2 961-2 969.
- [6] 康群, 罗永明, 赵世玉, 等. 江汉油区硫酸盐还原菌的生长规律研究[J]. 江汉石油职工大学学报, 2005, 18 (4): 79-81.
- [7] 郦和生, 王崇, 张春原, 等. 污水回用时常见离子对细菌生长及控制的影响[J]. 工业水处理, 2002, 22 (7): 24-27.
- [8] 郦和生, 刘士永, 张春原, 等. 石油化工再生水回用时微生物的控制[J]. 石油化工环境保护, 1997 (4): 56-60.
- [9] 孟章进, 吴伟林, 祁建杭, 等. 井筒环境因素对SRB生长及腐蚀影响分析[J]. 石油化工应用, 2015, 34 (1): 13-15.

作者简介

谭向东: 中国石油大学(北京)在读硕士研究生, 研究方向为油田水处理, 13031398489, hellotanxiangdong@163.com, 北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京), 102249.

收稿日期 2016-03-07

(栏目编辑 杨军)