

文章编号:1673-9981(2008)02-0148-04

## 腐蚀性细菌对油田注水系统金属腐蚀 和结垢的影响及防治措施\*

韩文静, 孟庆武, 刘丽双

(大庆石油学院材料系, 黑龙江 大庆 163318)

**摘要:**对油田注水系统中存在的硫酸盐还原菌、铁细菌、腐生菌和硫杆菌的特征及其产生腐蚀与结垢的作用机理和防治措施进行了介绍,并指出了腐蚀性细菌的研究方向。

**关键词:**细菌;腐蚀;结垢;注水系统;油田

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A

在油田中,注水系统金属的腐蚀和结垢导致注水压力逐年提高,地层压力逐渐降低,注水井欠注严重,地层能量不足,严重影响了油田的正常生产。而腐蚀性细菌是造成油田注水系统金属腐蚀、结垢的重要因素之一。本文对这些腐蚀性细菌的作用机理及防治措施进行了综合论述。

### 1 注水系统中腐蚀性细菌的影响和作用机理

注水作为保持地层压力和提高采油率的有效手段,被国内外广泛采用。然而注水会引起油层原有的平衡被破坏,导致各种油层伤害问题接踵而至。油层结垢就是注水过程中油层伤害的常见类型。注水一般是先将污水处理后,再将注入水与处理过的浅层清水混合,然后注入地层。清水和污水的性质差异较大,如果先分别处理再混合注入,就会形成严重的“结垢—腐蚀,腐蚀—结垢”互为因果的恶性循环,导致水处理设备、管网、井筒出现结垢和腐蚀以及地层堵塞日趋严重。1972年美国油井发生的77%以上腐蚀是由硫酸盐还原菌(SRB)引起的。1985年美国油井因微生物腐蚀所造成的经济损失达160~170亿美元。

油井污水含有大量的有机物,但因矿化度高,介质与胞体内渗透压差大,不宜滋生细菌。而清水具备形成细菌的条件,但没有营养物质。当清水与污水混合后,细菌就会大量繁殖,产生结膜现象。这是因为:细菌最适宜的生长温度为30~35℃,含油污水温度一般为45℃,清水温度一般约17℃,二者相混后,混合水的温度恰好为细菌适宜生长的温度;含油污水中含有大量的有机物质,为细菌的繁殖提供了营养源。因此,清水与污水混合时要防止混合水的结垢腐蚀和细菌结膜这两大危害<sup>[1]</sup>。

#### 1.1 铁细菌的特征及作用机理

油田水中普遍存在铁细菌(1B)。由铁细菌生成的氢氧化铁可储存在细菌膜鞘的内部或外部。铁细菌是一种好气异养菌。氧化铁细菌或金属沉积微生物普遍被看作是由 Microbiologically influenced Corrosion 造成的,常存在于碳钢和合金钢中。铁细菌能把水中的 $Fe^{2+}$ 氧化成 $Fe^{3+}$ ,而沉积于菌体鞘内或菌体周围,并从中获得能量,同化 $CO_2$ ,形成的胶鞘使菌体成丝状体堵塞管道。有些铁细菌分泌大量的粘性物质而使注水井和过滤器堵塞。有些铁细菌利用荚膜和胶鞘附着在管道壁上,使油井套管受到腐蚀。同时,带胶鞘的1B将硫酸盐还原菌(SRB)包围在其中,为SRB生长创造了厌氧环境,从而产生

收稿日期:2007-11-13

\*资助项目:黑龙江省教育厅科技项目(11511019)

作者简介:韩文静(1985—),女,河南商丘人,硕士研究生。

了好氧菌与厌氧菌共同作用下的腐蚀,并且铁杆菌会生成半球形点状的腐蚀瘤。

铁细菌可在很短的时间内产生大量的铁氧化物沉积。Fe(II)的生物性氧化率大大高于非生物性氧化率。铁细菌的腐蚀是通过缝隙腐蚀而发生作用。氧化铁细菌存在于高浓度氧区、金属表面分成的小阳极点(在致密的铁氢氧化物和生成物下面)及大范围阴极区。铁细菌具有产生铁氢氧化物沉积的能力,其大多数是将 $Fe^{2+}$ 氧化成 $Fe^{3+}$ ,各种类型的铁细菌促使 $Fe(OH)_3$ 沉淀<sup>[2]</sup>。

### 1.2 腐生菌的影响作用

腐生菌也称为粘液形成菌,是一个好氧的混合菌体,常见的有气杆菌、黄杆菌、巨大芽孢菌、荧光假单孢菌和枯草芽孢杆菌等。因为很多油田存在腐生菌生长所需的营养物质,所以油田普遍存在腐生菌。腐生菌是“异养”型的细菌,在一定条件下,它们可从有机物中获得能量,产生粘性物质,并与某些代谢产物累积形成沉淀<sup>[3]</sup>。腐生菌属于中温型细菌,生长温度为 $10\sim 45^{\circ}C$ ,最适宜的生长温度为 $25\sim 30^{\circ}C$ 。它产生的粘液与铁细菌、藻类和原生物等一起附着在管线和设备上,形成生物垢,造成注水井和过滤器堵塞。同时,它还产生浓差电池而引起腐蚀,以及促使硫酸还原菌生长和繁殖。

### 1.3 硫酸盐还原菌的特征及作用机理

硫酸还原菌(SRB)为革兰氏阴性菌,有弧形、短杆状、S形弯曲、微弯曲杆状和螺旋形等形态。在不同的样品中,各形态的SRB所占比例不同。在清水样和原油样中弧形细菌所占比例大,此外还有S形弯曲和螺旋形细菌;在原油与水的混合样中杆状菌所占比例大。SRB是微生物腐蚀中比较重要的细菌,它可引起厌氧腐蚀。SRB在生长代谢过程中局部形成厌氧环境,诱发对碳钢产生腐蚀。SRB会在钢和不锈钢的表面上生成 $FeS$ 黑色沉积物。SRB对不锈钢的腐蚀是形成开口的点蚀坑或圆孔,许多坑内可看到同心环。SRB对镍、高镍合金和钢镍合金的腐蚀是形成同心环或阶梯形的圆锥形坑。SRB的腐蚀通常有如下3种特征:(1)腐蚀坑充满黑色腐蚀产物,用盐酸处理时,释放出硫化氢;(2)腐蚀产物下面的金属表面往往是发亮的;(3)腐蚀坑表面的外形是圆形,其横断面是圆锥形,在坑内呈同心环状。SRB对金属腐蚀的作用机理有阴极去极化机理、浓差电池机理、局部电池机理、代谢产物机理、酸腐蚀

机理和阳极区固定机理等。刘宏芳等人<sup>[4]</sup>利用从江汉油田和吉林油田污水中分离纯化的SRB,在低碳钢上培养出生物膜,并认为膜下SRB代谢产生的有机酸富集及局部环境的差异促成了点蚀的形成。

油田水中SRB的危害主要是对设备造成腐蚀,导致管线穿孔甚至使设备报废。SRB可以进入铁细菌等形成的鞘体的厌氧环境内部,释放 $H_2S$ ;也可以在水中产生 $FeS$ 等物质堵塞和破坏管道,从而对注水管道产生综合性破坏。因此,抑制SRB的繁殖是注水井防腐蚀的一个重要环节<sup>[5]</sup>。SRB的存在会同时造成腐蚀、结垢和阻塞三大危害,它们之间相互关联、相互作用。SRB对PAM的降解作用可能还会导致三次采油工作的失败。SRB导致腐蚀的主要原因是在金属的电化学腐蚀过程中SRB的新陈代谢起到了阴极去极化的作用。结垢是由成垢离子直接在器壁或地层中形成的,或由某些细菌如铁细菌、腐生菌等的分泌物粘附在器壁上形成生物膜垢。而各种垢下的厌氧条件为SRB的代谢创造了生存条件,各种微生物膜的剥落导致堵塞。

### 1.4 硫杆菌腐蚀的特征及作用机理

硫杆菌可分为氧化硫硫杆菌、脱氮硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌,其中脱氮硫杆菌存在于油田污泥、油水中<sup>[6]</sup>。脱氮硫杆菌是严格自养兼厌氧菌,菌细胞为球杆状,革兰氏染色阴性。它们能将许多硫酸盐和硫化物氧化成 $SO_4^{2-}$ ,或将硫化氢氧化成高价态硫化物。硫杆菌在厌氧条件下引起腐蚀需要硝酸盐和溶解气态氮, $NO_3^-$ 作为电子受体被还原成 $N_2$ ,其反应式为:



硫杆菌可将硫或硫化物氧化成硫酸而导致腐蚀。从污水中析出的无机硫化物沉积在管道的内底面上,硫杆菌将这些硫化物氧化成硫酸( $pH < 1$ ),使金属管受到腐蚀,最终导致管道毁坏。在油井环境中硫杆菌的数量一般较少,它们很可能是注水时被带入的。

## 2 防治措施

### 2.1 改变注入水的水性

调整离子就是改变水中离子的组成,去除不稳定的离子,达到热力学和动力学的稳定分布,以控制腐蚀、抑制结垢、杀死细菌、破乳除油及提高水的注

人性能,提高注水效果。

可以采用复合碱和生物综合处理技术来改变水的性质,如选用复合碱代替石灰粉调整污水的酸碱性,使  $\text{pH} > 7$ ,以破坏污水中的化学平衡。利用絮凝剂的网扑作用,使污水中的悬浮颗粒快速沉降,从而去除悬浮物。 $\text{pH}$  升高,一方面形成了不利于 SRB 等细菌生存的水体环境,使腐蚀和结垢受到抑制;另一方面,使氢的去极化减弱,甚至在金属表面形成保护膜,从而使腐蚀速度减缓。如果配合使用其它化学和生物药剂,可使水质的各项指标达标。

铁细菌很容易在酸性环境中生长,所以提高介质  $\text{pH}$  值可抑制铁细菌生长。嘉氏铁柄杆菌是严格自养菌,培养物中含 0.01% 有机物可使其生长大大延缓。对碳钢和铸铁来说,阴极保护电位应控制在  $-0.95\text{V}$  以下(相对电极),这样可造成阴极表面附近的碱性环境,从而抑制细菌的活动。

## 2.2 用杀菌剂防治结垢腐蚀

当达到微生物生存与繁殖的理想温度,并且水中固有的杂质及人为添加的防垢、防蚀药剂成为微生物所需的营养时,微生物就会大量繁殖。常用的杀菌灭藻剂是氯气及其制品,单独使用一种杀菌灭藻剂会使微生物逐渐建立抗药性,甚至刺激某类生物的繁殖。因此,改变杀菌灭藻剂的种类、剂量或适当改变工艺条件可以提高防垢效果<sup>[7]</sup>。

关于防治 SRB 的研究有很多,如用紫外线和超声波、加缓蚀剂和杀菌剂、加防护层和阴极保护、采用耐 SRB 腐蚀材料等方法杀灭 SRB 已被国内外的油田广泛使用,还有人提出了用二氧化氯杀灭 SRB<sup>[8]</sup>、生物竞争排斥技术(BCX)和凝絮剂除菌<sup>[10]</sup>等。目前,采用加入化学杀菌剂或使用紫外线杀菌等方法控制油田回注水中 SRB 的数量<sup>[11]</sup>,以及采用加入硫化物抑制剂方法减少硫化物的危害,均取得了较好效果。

## 3 结 语

腐蚀性细菌引起油田注水系统金属材料腐蚀与结垢的问题,有待深入研究,如碳钢腐蚀中铁细菌的作用机理;SRB 的生长规律及与其他菌种的相互影响;细菌腐蚀机理与腐蚀形貌之间的关系等。缓蚀剂和杀菌剂对微生物腐蚀的发生和发展具有抑制和防止作用,研制新型、高效、对环境友好且性价比高的杀菌剂是未来研究控制细菌腐蚀的方向。

### 参考文献:

- [1] 李化民. 油田含油污水处理[M]. 北京:石油工业出版社,1992:248-250.
- [2] 尹宝俊,赵文珍,史交齐. 金属微生物腐蚀的研究[J]. 四川化工,2004,7(1):30-32.
- [3] 张学元,王凤平,杜元龙,等. 油气工业中细菌的腐蚀和预防[J]. 石油与天然气化工,1998,28(1):53-56.
- [4] 刘宏芳,许立铭. 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):43.
- [5] 史春轩,赵中华,张新杰. 注水管柱腐蚀分析及防护措施的应用[J]. 石油矿场机械,2006,35(3):788-789.
- [6] 黄建新,马艳玲,陈志昕,等. 长庆油田金属管材的腐蚀形细菌分类群研究[J]. 石油大学学报,2002,26(2):66-71.
- [7] 周军,窦照英. 绿色防垢技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:218-220.
- [8] 马兵,周克厚,宋汉华. 二氧化氯在油田污水中的应用[J]. 内蒙古石油化工,2005(3):78-80.
- [9] 刘祖林,燕亚娟,张巨松. 新型硝酸盐基处理技术可控制硫化氢[J]. 国外油田工程,2005,21(7):15-16.
- [10] 赵海晶,孙双立,潘卫东. 油田污水处理中絮凝剂除菌作用[J]. 石化技术与应用,2005,23(5):361-362.
- [11] 陈忠喜,古文革,刘广民. 紫外线杀菌技术处理大庆油田回注水的试验研究[J]. 给水排水,2005,31(9):62-63.

## Influence of corrosive bacteria on metal corrosion and scaling of waterflooding system in oil field and its prevention measures

HAN Wen-jing, MENG Qing-wu, LIU Li-shuang

(Department of Materials Science, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

**Abstract:** The sulfate-reducing bacteria (SRB), iron bacteria (IB), saprophytic bacteria (TGB) and thio-bacillus bacteria in waterflooding system are often found existing in oil field, which would (下转第 154 页)

- [4] WANG J. Underfill of flip-chip on organic substrate: viscosity, surf. tension contact angle microelectron[J]. Reliab, 2002, 42: 293-299.
- [5] WAN J W. Analysis and modeling of underfill flow driven by capillary action in flip-chip packaging[D]. Saskatoon(Canada); University of Saskatchewan, 2005.
- [6] 王永元, 张荣语. 表面张力与接触角变化对封覆晶封装底部填充胶流动的影响[M]. 台湾: 台湾清华大学, 1990: 85-89.
- [7] NGUYEN L, QUENTIN C, FINE P, et al. Underfill of flip chip on laminates: simulation and validation [J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technology, 1999, 22(2): 168-176.
- [6] 王永元, 张荣语. 表面张力与接触角变化对封覆晶封装

## Influencing factors of the fluidity of flip-chip underfill

ZHANG Liang-ming

(Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The influencing factors of the fluidity of flip-chip underfill are discussed. It is pointed out that the surface tension, contact angle and viscosity coefficient are the primary factors if the effect of solder bumps is not taken into account. In contrary, the existent density and edge effect of solder bumps are the most important factors.

**Key words:** flip-chip; underfill; solder bump; surface tension; contact angle



(上接第 150 页) cause the metal corrosion and scaling of waterflood system. The mechanism and features of the corrosion and scaling are reviewed. The present situation of prevention measures to the corrosive bacteria, especially the sulfate-reducing bacteria is discussed. Finally, the research direction of corrosive bacteria is introduced.

**Key words:** bacteria; corrosion; scaling; waterflood system; oil field