

次氯酸钠杀菌解堵增注综合处理新工艺*

王修垣 刘国振 薛燕芬 赵 苓

(中国科学院微生物研究所, 北京 100080)

王明辉 郑 然 郑兴杰

(玉门石油管理局老君庙油矿研究所, 735200)

摘要 用该工艺首次在我国成功地处理了四口注水井。处理后观察到杀菌解堵增注的效果: 注水井井口压力下降, 注水量增加。单井增注水量平均为 1894t, 增注有效期平均 307 天。该工艺施工简便、成本低、成功率高, 便于推广。

关键词 杀菌; 解堵; 注水油层; 次氯酸钠

前文报道, 在老君庙油田注水层, 由于发生了微生物引起的堵塞, 造成注水井吸水能力下降、严重影响油田的注水开发^[1]。为解决此问题, 曾拟定了利用甲醛等作杀菌剂的综合处理工艺。经 30 口井次的现场试验和应用, 证明了该工艺的有效性^[2]。

当时, 该油田的注水水源为祁连山的降水(淡水)。80 年代以来, 该油田改用清水和污水混注, 且未经脱氧和杀菌处理, 导致水质明显变坏, 含氧和含菌量增加。经过 30 多年的注水, 地层水质发生了明显的变化(表 1)。随着国际上注水微生物的不断发展, 已经查明, 细菌的代谢产物, 尤其是蛋白质-多糖复合物(glycocalyxes)是堵塞岩层孔隙的主要因素^[3,4]。而上述工艺采用的杀菌剂只能杀菌, 并不能分解这类复合物。因此, 我们拟定了次氯酸钠杀菌解堵增注综合处理工艺, 并进行了现场试验和应用。现将结果报道如下。

材 料 和 方 法

(一) 取样

以无菌操作手续收集微生物分析用的水样, 带至试验室立即进行分析或置冰箱内在 24 小时内进行分析。

(二) 菌量测定

以 10 级稀释 5 管重复法进行。

(三) 培养基

腐生菌用普通牛肉汁蛋白胨培养基; 液体石蜡氧化菌用 Bushnell-Haas 培养基^[5]; 硫酸盐还原菌用 Starkey 培养基^[6], 接种后注满厌氧管。培养物置 30℃ 恒温箱中培养。

(四) 次氯酸钠杀菌浓度的测定

向接种有得自老君庙油田排出液中的硫酸盐还原菌富集培养物的 Starkey 培养基(菌量 $2.5-8.0 \times 10^4/\text{ml}$)中, 分别加入不同浓度的次氯酸钠, 每种浓度各 10 管, 置 28℃ 恒温箱中培

表 1 老君庙油田注水至今油田水性质的变化

项目 时间	水 型	总 矿 化 度 (mg/L)	Na ⁺ + K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
原始	CaCl ₂	63700	2939—5281	828—3567	191—768	1509—3154	126—520	7771—11680
现在	CaCl ₂	7996	1138—3777	75—393	34—174	3—379	521—926	146—6717

* 在工作中承钟耀明同志大力协助, 谨致谢意。

养两周。观察该菌的生长情况，并以假设单位表示(每生长 1 管为 10%)，从而测得次氯酸钠的有效抑菌浓度。

按上法接种的硫酸盐还原菌培养不同时间，从中分别取 1ml 接入未加次氯酸钠的 Starkey 培养基中培养，重复 10 管，测得无硫酸盐还原菌生长的次氯酸钠浓度，为其杀菌浓度。

(五) 缓蚀剂效果的测定

将曝露面积为 1cm² 的 A3 碳钢分别放入加或不加有缓蚀剂 A 的次氯酸钠介质中。用 HDV-7 型恒电位仪和 PZ-8 型数字电压表测定碳钢在上述溶液中的阳极行为。参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为白金电极，参比电极电位为 +0.244 V(S. H. E)。介质温度 25℃。

结 果

(一) 次氯酸钠的杀菌浓度

长期以来，都把硫酸盐还原菌作为油层的主要危害菌，因为它的代谢产物 H₂S 既污染环境，又腐蚀设备，形成硫化铁沉淀，堵塞地层。而它的伴生菌多半是能利用原油组份为它提供碳源的假单胞菌属(*Pseudomonas*) 的细菌。假单胞菌属的细菌往往能形成蛋白质-多糖复合物严重堵塞地层。所以，我们用硫酸盐还原菌的富集培养物测定次氯酸钠的杀菌浓度。

表 2 结果表明，次氯酸钠的有效抑菌浓度为 1000ppm；在加入后作用 24 小时内能将硫酸盐还原菌的富集培养物全部杀死，其有效杀

表 2 次氯酸钠的抑菌浓度 (ppm)

次氯酸钠浓度	500	750	1000	1500
生长(%)	80—100	10—50	0	0

表 4 处理工艺参数

井号	层 次	厚度 (m)	有效渗透率 (μm ²)	细菌活跃发育半径 (m)	处理半径 (m)	杀菌剂用量 (m ³)	杀菌剂浓度 (%)
E10	L ₁ ¹ L _{1.1} ¹	7.1	0.756	8.1	2.5	40	2.5
I231	L ₁ ¹ , L _{1.1} ¹ , L _{1.2} ¹	2.86		2.5	3.0	30	5.0
110	L _{1.2} , L _{1.3} , L _{1.4} , L _{1.5}	20.1	0.52—0.47	2.8	2.0	60	4.0
F10	L ₁ ¹ , L _{1.1} ¹ , L _{1.2} ¹ , L _{1.3} ¹	7.1	0.756	3.0	4	85	2.5

表 3 次氯酸钠的杀菌浓度 (ppm)

浓度 生长 测定时间	500	750	1000	1500
8	100	100	90	0
12	100	100	10—20	0
24	100	0—10	0	0

菌浓度为 1000—1500ppm(表 3)。据此，可将注入杀菌剂后的关井作用时间定为 24 小时，以免关井时间长，既延长施工时间，也影响生产。

(二) 缓蚀剂的效果

次氯酸钠是一种强氧化剂，在氧化过程中自身被还原，产生氯离子，将在金属管道内引起腐蚀。因此，需选择一种缓蚀剂与它配伍使用。我们选用一种无机盐 A 作缓蚀剂，预先使金属表面形成钝化膜层，阻止氯离子的化学腐蚀作

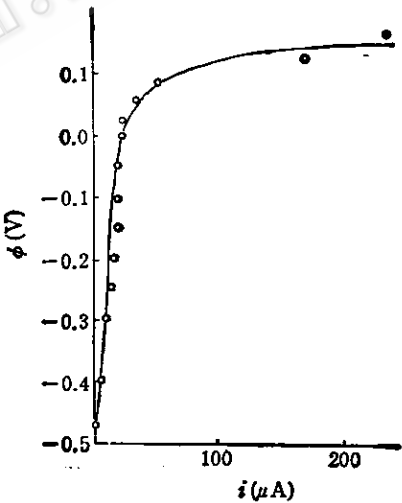


图 1 碳钢 A3 在次氯酸钠 (1000ppm) 溶液中的阳极极化曲线

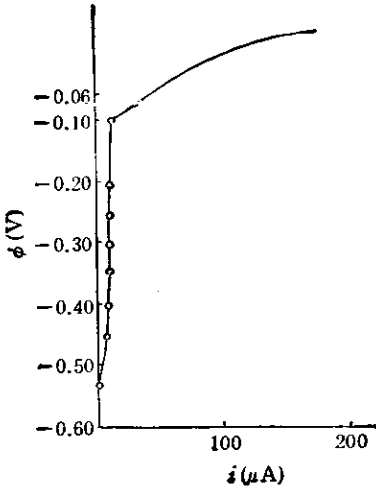


图2 碳钢 A3 在次氯酸钠 (1000ppm) + 缓蚀剂 A (1000ppm) 溶液中的阳极极化曲线

用。碳钢 A3 在次氯酸钠及其配伍缓蚀剂 A 溶液中的阳极行为的测定结果表明, 碳钢 A3 在次氯酸钠溶液中有自钝化现象 (图 1), 但成膜不快, 并与其表面光洁度有关。加入缓蚀剂 A, 腐蚀电位 (图 2) 负移 0.06V, 维钝电流很小, 为 12—18 μA 。根据此结果, 若现场管线对地电流不大, 在 μA 级, 缓蚀剂 A 可缓解腐蚀; 在 mA 级, 则需阴极保护。

(三) 油田试验

1. 施工工艺: 包括排液取样, 定量分析各生理菌群的菌量变化等, 求得细菌活泼发育半径; 注入表面活性剂; 注入杀菌剂和配伍缓蚀剂; 关井反应 24 小时, 排液检查杀菌效果, 恢复注水等步骤。

2. 处理效果: 用该工艺在老君庙油田处理了四口注水井。处理工艺参数见表 4。从处理效果 (表 5) 可以看出, 处理后压力下降, 日注水量增加。在 E10 井, 硫酸盐还原菌菌量由处理前的 $2.5 \times 10^2/\text{ml}$ 降低到 $1.5 \times 10^0/\text{ml}$, 其他两类菌全部致死。处理效果还表现在增注水量有效期的长短。这四口井的有效期最短的 120 天 (110 井), 最长的达 403 天 (E10 井第二次处理), 共增注水量 7575 M^3 。该油田每注 7 m^3 水可采出 1t 原油。按此计算, 共增产油 1083t, 经济效益很显著。

E10 井在 1989 年 10 月处理见效后, 经过

表 5 次氯酸钠杀菌剂配伍缓蚀剂处理效果

试验井号	处理日期	处理前		处理后		处理前菌量 (ml)			处理后菌量 (ml)			有效期 (d)	增注量 (m^3)
		油压/套压 (mPa)	日注 (m^3)	油压/套压 (mPa)	日注 (m^3)	腐生菌	石蜡氧化菌	硫酸盐还原菌	腐生菌	石蜡氧化菌	硫酸盐还原菌		
E10	89.10.25	11.6/11.7	18	11.2/11.3	30~36	3.5×10^3	3.5×10^3	2.5×10^2	0	0	1.5×10^0	238	1847
1231	90.6.17	8.0/死	20/0	8.0/8.9	20/10	2.5×10^3	2.5×10^3	2.0×10^2				360	3206
110	90.7.19	14.2/14.2	7	13.0/13.1	20							120	440
E10	90.7.20	11.6/11.8	18	11.0/11.2	30							403	2082

238 天注水后失效, 又用此工艺进行了第二次处理, 效果也很好。此结果表明, 该工艺可在同一口井上重复使用。

应该指出, 从进货到施工的时间间隔较长, 次氯酸钠会有不同程度的失效, 处理液总量也不够, 对处理效果会发生不利的影响。尽管如此, 这四口井的现场施工有力地证明了该工艺的有效性, 而且成功率高。次氯酸钠价格便宜, 也容易生产。最好就地生产, 就地使用, 效果更好。

讨 论

关于微生物堵塞注水油层孔隙的问题, 大量的研究工作是用死细胞进行的。由于死细胞不能产生大量粘液和沉淀等物质, 所观察到的堵塞只是由细菌细胞本身所起的微粒堵塞作用所致。Gruesbeck 和 Collins^[7] 的研究结果表明, 当岩心孔隙喉道的大小与微粒直径之比大于 13 时, 看不到有意义的堵塞, 虽然微粒能成层地吸附在整个砂柱的砂粒表面上。当其比例为 4—6 时, 可看到表面吸附和孔隙喉道中由“木材梗塞”效应而产生的堵塞。而当其比例小于 2.6 时, 微粒在入口面上可形成滤饼堵塞。因此, Kalish 等^[8] 从未看到微生物细胞将岩心的渗透率降低到零。

细菌在注水井周围地层中堵塞的过程大致如下。在水中游离的细菌吸附到岩石的表面上, 开始形成附着的微菌落。细胞在其中被他们形成的蛋白质-多糖复合物包裹着和保护着。这类物质是一种水合度很高的阴离子聚合物^[9], 以离子交换的方式结合带电荷的有机物和无机物^[10]。菌落逐渐增大而形成生物膜, 使岩心渗透率下降 99%, 甚至堵死。生物膜中的细胞能被杀菌剂杀死, 但蛋白质-多糖复合物仍然存

在, 并堵塞着岩心的孔隙。而用 5% 次氯酸钠处理, 不仅杀死了细菌, 还分解了胞外多糖生物膜基块, 使堵塞的玻璃珠岩心渗透率从 1.6% 恢复到 39%。当恢复注水时, 所增加的渗透率至少可以持续到注入 242 倍孔隙体积之时^[4]。此法已在洛杉矶盆地的 400 口注水井中采用。

应该指出, 次氯酸钠作为油田注水杀菌剂的现场试验在 1968 年就有成功的报道^[11], 而它能解除堵塞的机理却是 80 年代中期用扫描电镜查明的, 因而得以更大规模的应用。我国在 70 年代也用它作过杀菌解堵的室内模型试验, 证明了它的可用性^[12]。我们在文献中未见报道缓蚀剂的情况下, 采用缓蚀剂 A 与次氯酸钠配伍, 首次成功地在我国应用于油田注水井处理, 见到了明显效果, 为进一步完善和应用这一工艺奠定了良好的基础。

参 考 文 献

1. 王修垣等: 生态学报, 1(1): 22—29, 1981.
2. 王修垣等: 微生物学通报, 9(6): 259—261, 1982.
3. Jack T R et al.: Microbial plugging in enhanced oil recovery. In "Microbial Enhanced Oil Recovery" ed. by E. C. Donaldson et al., Elsevier, Amsterdam, pp. 125—150, 1989.
4. Shaw J C: Appl. Environmental Microbiol., 49: 693—701, 1985.
5. Bushnell L D and H F Haas: J. Bact., 41(5): 653—673, 1941.
6. Starkey R L: Arch. Mikrobiologie, 9: 268—304, 1938.
7. Gruesbeck C and R E Collins: Soc. Pet. Eng. J., 22: 847—856, 1982.
8. Kalish P I et al.: J. Pet. Technol., 16: 805—814, 1964.
9. Sutherland I. W.: In "Microbial Adhesion to Surfaces", ed. by R C W Berkeley et al., Ellis Horwood, Ltd., Chichester, England, pp. 329—338, 1980.
10. Hart R T et al.: Can. Min. Metall. Bull., 53: 495—501, 1960.
11. Crowe C W: Producers Monthly, 32(8): 2—8, 1968.
12. 周培瑾、王先极: 微生物学通报, 10(1): 18—21, 1983.

A COMBINATION PROCESS OF STERILIZING, DEPLUG AND FLOOD-INCREASING PROCESS WITH SODIUM HYPOCHLORITE

Wang Xiuyuan Liu Guozhen Xue Yanfen Zhao Ling

(Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing 100080)

Wang Minghui Zhen Ran Zhen Xingjie

(The Research Institute of Laojunmiao Oil Field, Yumen. 735200)

A new combination process of sterilizing, deplug and waterflood-increasing with sodium hypochlorite in waterflooding horizons has been developed. Its applicability was certified by 4 treatments of injection wells. After treatments the water-intake capacity of injection wells was increased, the pressure at well head was decreased, and the average duration of stability water injection was 307 days.

Key words Sodium hypochlorite; Sterilizing; Deplug; Waterflooding horizon