

油田污水系统硫化氢的危害及其治理

李景全, 石丽华, 杨彬, 康杰

(河南油田采油一厂, 河南 南阳 474780)

摘要: 油田地面系统因硫酸盐还原菌繁殖导致硫化氢不断增长, 是长期注污水开发的油田所面临的普遍问题。简述了油田污水中硫化氢的危害以及常用的硫化氢去除和增长控制技术, 并重点介绍了河南油田的三个应用实例: 其一, 采用两级普通曝气处理聚合物配制污水, 在气水比(V/V) = 1 : 2 时, 残留硫化氢含量小于 1 mg/L; 其二, 普通曝气与缓蚀杀菌剂结合控制腐蚀, 单级曝气气水比(V/V) = 1 : (7 ~ 10) 的条件下, 硫化氢含量从 50 ~ 60 mg/L 下降到 5 ~ 10 mg/L, 再添加 FH-8 型缓蚀杀菌剂 25 mg/L, 腐蚀率从 1 mm/a 下降到 0.2 mm/a; 其三, 固相催化曝气氧化与生物抑制技术相结合, 实现硫化氢的彻底去除和控制, 用于高温聚合物驱油的污水配制聚合物, 在气水比(V/V) = 1 : 1 时, 硫化氢含量从 25 mg/L 下降到 0.5 mg/L 以下, 生物抑制剂则使沿程硫化氢增长量不超过 0.5 mg/L。催化曝气氧化除硫与普通曝气除硫相比, 具有曝气量小、除硫迅速彻底的优点。对于对硫化氢含量要求严格的系统, 固相催化曝气氧化与生物抑制技术结合, 在技术和经济可行性方面具有明显的优势。

关键词: 油田污水; 硫化氢; 硫酸盐还原菌; 腐蚀; 聚合物降解; 生物抑制

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)02-0065-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.010

Harm of Hydrogen Sulfide and the Ways of Control in Oilfield Produced Water

LI Jing-quan, SHI Li-hua, YANG Bin, KANG Jie

(No. 1 Production Plant, Henan Oilfield, Nanyang 474780, China)

ABSTRACT: The continuous increase of hydrogen sulfide (H_2S) caused by the reproduction of sulfate reducing bacteria in the surface system is a troublesome issue commonly faced by those oilfields carrying out re-injection of produced water. This article gave a sketch of the harm of H_2S and the common ways of removal in oilfields, and emphatically introduced three practical examples in the practice of Henan Oilfield. First, a common 2-stage aeration process, with an air-water ratio(v/v) of 1 : 2, was used in the treatment of the water for polymer preparation. The residual H_2S was less than 1 mg/L. Second, in another system, for the purpose of slowing corrosion, the common 1-stage aeration was used with a corrosion inhibiting bactericide to control corrosion. At an air-water ratio(v/v) of 1 : 7 to 1 : 10, the content of H_2S was reduced from 50 ~ 60 mg/L to 5 ~ 10 mg/L, and the corrosion rate was reduced from 1 mm/a to 0.2 mm/a when the 25 mg/L inhibiting bactericide was added. Third, a new developed technique of solid catalyzed aeration, along with addition of a bacterial inhibitor, was applied to comprehensively remove the H_2S and prevent it from reproduction in the water for polymer preparation. The thickness of H_2S decreased from 25 mg/L to 0.5 mg/L even when the

收稿日期: 2015-11-23; 修订日期: 2015-12-27

Received : 2015-11-23; Revised : 2015-12-27

作者简介: 李景全(1969—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为油气田开发。

Biography: LI Jing-quan (1969—), Male, Senior engineer, Research focus: oil-gasfield development.

air-water ratio(v/v) was lowered to 1 : 1, and the increase of H_2S along the flow was less than 0.5 mg/L with adding of a bacterial inhibitor. As a new sulfide removing technique, solid catalyzed aeration has many advantages over traditional aeration, such as lower air demand, more rapid and more complete removal of H_2S , etc. In systems where H_2S must be strictly limited, the combination of solid catalyzed aeration and bacterial inhibitor is more feasible than other common methods both technically and economically.

KEY WORDS: oilfield produced water; hydrogen sulfide; sulfate reducing bacteria; corrosion; polymer degradation; bacterial inhibition

实施注污水开发的油田,随着注水开发时间的延长,采出液及污水系统中硫化氢含量逐渐增加是非常普遍的现象,增加的原因主要是繁殖的硫酸盐还原菌(SRB)将水中的硫酸根还原成了硫化氢^[1-3]。以河南油田为例,根据双河油田污水中硫化物含量分析资料的统计,注污水初期(1985 年以前)产出液中硫化物含量在 5 mg/L 以内,1994 年增长到 8 ~ 15 mg/L,2000 年已增长到 25 ~ 55 mg/L(双河、江河两个联合站分别为 25 ~ 30 mg/L 和 50 ~ 55 mg/L)。由于硫化氢含量的大幅上升给油田地面系统带来巨大危害,因此各油田对硫化氢增长的原因、规律和控制措施都进行了大量研究。河南油田在 20 世纪 90 年代,通过对油藏变化、原油和伴生气成分变化以及硫酸盐还原菌的作用等多方面进行分析,确定产出液和污水处理系统硫化氢含量的增长都是由于硫酸盐还原菌的繁殖所导致,而含硫化氢污水反复“注入—采出—硫化氢增长—注入”的循环,使得采出液中硫化氢含量不断升高,因此开始在控制硫酸盐还原菌方面采取措施,主要是在注水系统中添加杀菌剂。应用杀菌剂后,虽然注入水的硫酸盐还原菌含量检测表明其繁殖得到一定控制,但系统中硫化氢增长的长期趋势并没有得到明显改善。

1 硫化氢的危害

1.1 增强腐蚀

硫酸盐还原菌繁殖导致硫化氢含量增加,主要从两个方面增加油田污水系统的腐蚀:

一是硫化氢为酸性气体,在水中与普通碳钢具有较强的腐蚀性,并且是管道和设备应力腐蚀开裂的主要诱因。油田开发过程中,污水硫化氢含量不断增加,腐蚀性不断增强,已经成为油田管道和设备腐蚀失效的主要原因^[4-5]。

二是硫酸盐还原菌的繁殖过程会加速腐蚀。硫酸盐还原菌影响腐蚀的机理相当复杂,主要有阴极去极化、局部电池、浓差电池、SRB 阳极区固定等多种理

论^[6-9]。

1.2 导致水质恶化

水中悬浮物的含量是油田注水水质控制的最关键指标。硫化氢与腐蚀产生的 Fe^{2+} 结合生成 FeS 沉淀,使水的悬浮物含量增加,出现“黑水”现象,并且 FeS 沉淀非常细小,难以去除,是注水水质恶化的主要原因。硫酸盐还原菌繁殖导致硫化氢增加的速度非常快,往往经处理达标的污水到达注水井时,悬浮物含量又会大幅超标。同时部分 FeS 的沉积还会形成结垢,导致管线和井筒堵塞。另外,细小的 FeS 沉淀颗粒还是良好的乳化剂,常使脱水设备油水界面形成稳定的乳化层,影响设备稳定性和脱水质量^[10-12]。

1.3 导致聚合物降解

这一危害产生在实施聚合物三次采油的油田。聚合物三次采油是通过向注入水添加水溶性高分子聚合物,增大水的黏度,从而提高驱油效果。驱油常用的超高分子量阴离子聚丙烯酰胺对硫化物非常敏感。河南油田的实验证明,0.5 mg/L 的硫化氢即可使之发生显著降解,使溶液黏度大幅下降。胜利、大庆和河南油田是国内聚合物驱油应用规模最大的三个油田,在这三个油田,硫化氢都是导致污水不能用于聚合物配制的主要原因之一^[13-18],不得不采用清水配制聚合物,否则聚合物用量就要大幅增加。

2 一般治理措施

对于注水开发时间不长,硫化氢含量还未明显上升的系统,需采取措施抑制硫酸盐还原菌的繁殖。对于硫化氢含量已经较高的系统,在抑制硫酸盐还原菌繁殖的同时,还需根据需要采取硫化氢去除措施。

2.1 硫酸盐还原菌的抑制

2.1.1 化学杀菌

采用化学杀菌剂是油田抑制硫酸盐还原菌繁殖最为普遍的方法,具有见效快、效果好、使用方便等优

点。常用的杀菌剂有季铵盐类(典型的有十二烷基二甲基苄基氯化铵等)、季磷盐、异噻唑啉酮、戊二醛、甲醛、二氧化氯、臭氧等^[19-23]及它们的复配制剂。由于多数单一杀菌剂长期应用时,细菌易产生耐药性,导致使用量逐渐上升,效果下降,因此油田一般采取不同类型的杀菌剂交替使用,或高浓度冲击加药的方法来避免。虽然化学杀菌剂杀菌效果可靠,但是很少有油田仅通过杀菌剂使硫酸盐还原菌繁殖、硫化氢增长及由其引起的腐蚀得到彻底控制。原因大致有三点:一是杀菌剂很难穿透到污泥和垢层中,而硫酸盐还原菌主要在这些地方大量繁殖,所以虽然加药后水质检测SRB指标合格,但实际上其繁殖不一定得到了有效控制;二是油田污水系统不同于冷却水系统等闭路循环体系,污水加药后注入地下,采出水需要不断加药,因而药剂用量很大,有时因生产成本控制,导致实际加药量不足,影响了效果;三是目前对硫酸盐还原菌效果优异且经济和技术上都可行的杀菌剂品种并不多,少数药剂长期大量应用后,细菌产生了抗药性^[24-27]。

2.1.2 紫外线杀菌

紫外线杀菌技术在水处理工业中,早期主要用于自来水消毒。河南油田在20世纪80年代末开展了紫外线用于油田污水的杀菌试验,采用国产普通小功率紫外灯管和国外大功率紫外灯管,均取得了较好的效果^[28]。但是由于污水水质较差,国产灯管寿命短且效率低,而进口灯管价格太高等原因,未能在工业上推广。近十几年来,随着国产紫外杀菌灯管和装置技术进步及成本降低,紫外线杀菌技术逐渐在各油田开始应用。目前大庆、胜利、大港等油田都有规模应用的成功案例^[29-31]。

2.1.3 生物竞争抑制

生物竞争抑制技术是通过向系统添加特定的无害微生物和相应的营养素,促进该微生物大量繁殖,形成与硫酸盐还原菌的营养竞争,从而抑制其繁殖的一种技术。其中最主要的是反硝化技术,即利用反硝化菌(硝酸盐还原菌)抑制硫酸盐还原菌的生长。新疆、大庆、江苏等油田都开展了这方面的研究,并且有过部分成功应用,但均未大规模推广^[32-37]。

2.2 硫化氢的去除

抑制硫酸盐还原菌只能使硫化氢停止增长,对于已经存在的硫化氢则必须采取去除措施,特别是对于硫化氢含量很高、腐蚀严重或者严格限制污水硫化氢

含量的用水系统,如污水配制聚合物的油田等。

目前在各工业领域应用的污水除硫技术大致有添加化学氧化剂、化学沉淀、空气曝气、液相催化空气氧化、固相催化空气氧化等^[38-39]。

2.2.1 化学氧化剂除硫技术

投加氧化剂去除硫化物是一种比较传统的污水除硫技术,在污水除硫方面应用较早。该技术的基本原理是利用氧化剂的氧化性,将具有还原性的 S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ 等可溶性离子,这些离子在污水中能够稳定存在,并且对环境和工业用水系统无害^[40]。

该技术由于工艺及设备简单,实施方便,在我国各油田应用较为普遍,但是存在的问题也较多,如药剂用量过大,残余氧化剂增加污水腐蚀性,加药系统自身腐蚀严重等。河南油田江河油矿曾经使用了双氧水除硫,但由于加药量大,效果不稳定,腐蚀设备以及造成过滤器堵塞等原因,最终停止使用。

2.2.2 化学沉淀法除硫技术

化学沉淀法除硫是将能与硫离子结合生成沉淀物的可溶性金属盐加入水中,使硫化氢转化为金属硫化物沉淀而去除,必要时用絮凝剂加速沉淀分离。其化学反应(以二价金属盐为例)为: $M^{2+}+S^{2-}\rightarrow MS\downarrow$ 。

该技术能够相对彻底地去除污水中的硫化物,但是由于加药量较大,污泥生成量大,成本较高,因此在工业领域大规模应用较少。河南油田江河油矿曾经使用了沉淀法除硫,但由于上述原因,最终停止使用^[41-43]。

2.2.3 空气曝气除硫技术

空气曝气除硫是向污水中通入足量空气,依靠空气对硫化氢的吹脱作用和空气中氧的氧化作用去除硫化氢。当硫化氢含量较高、曝气量较大时,以吹脱为主,反之以氧化为主。该技术的主要优点是工艺简单,运行稳定,处理成本低^[44-53],但由于普通条件下氧对水中低浓度硫化物的氧化速度很慢,导致除硫难以彻底,因此主要适用于对出水硫化氢含量要求不严的场合。另外,当原水硫化氢含量较高时,吹脱出的硫化氢会污染环境,大量曝气还会引起水性变化,增加腐蚀和结垢风险。

2.2.4 液相催化空气氧化技术

液相催化空气氧化是空气曝气处理技术的改进,通过向水中加入对氧化反应具有催化作用的可溶性物质,如硫酸锰等,加速空气对硫化氢的氧化,从而提高处理效率。但是,由于催化成本较高,且催化作用

物质需不断加入,用量较大,因此该技术的应用受到限制。

2.2.5 臭氧除硫技术

臭氧除硫是利用臭氧发生器向水中通入臭氧,工艺与曝气法相近。虽然臭氧发生器产生的臭氧浓度并不高,但由于臭氧比氧的氧化性强得多,所以其除硫机理以氧化为主。该技术由于设备投资和运行成本相对较高,大规模应用技术尚不够成熟,所以目前应用并不普遍。

2.2.6 固相催化空气氧化除硫技术

固相催化空气氧化除硫是在普通曝气工艺基础上,在曝气塔内部充填固体催化剂,提高氧化速度。该技术可以大幅度降低曝气量,且除硫迅速、彻底。由于曝气量很低,不仅减少了电能消耗,进一步降低了处理成本,而且残余溶解氧更低,对控制腐蚀更为有利。

3 河南油田污水系统硫化氢增长控制技术实践

河南油田部分老区于 20 世纪 70 年代末投入整装开发,80 年代初开始污水回注。30 多年来,采出液和污水处理、回注系统的硫化氢不断上升,不仅系统内腐蚀愈来愈严重,而且多数老区相继开展聚合物驱三次采油,由于污水中的硫化氢使得聚合物黏度大幅下降,不得不采用清水配制聚合物母液,导致大量污水剩余,出现严重的注采不平衡。为此,相继在下二门、江河和双河三个油矿,针对防腐蚀和注聚合物需求,开展了杀菌、缓蚀和除硫化氢的技术应用,取得了良好的效果。

3.1 曝气除硫技术在下二门油矿的应用

下二门油田经过了 30 多年的开发,有部分稠油,脱水温度较高,硫化氢增长相对较慢,2007 年污水含硫量为 5 ~ 20 mg/L,平均 10 mg/L 左右。该油田采用了聚合物驱油,聚合物配制对水的硫化氢含量要求很严,经常规处理的污水无法用于配制母液。为此,实施了曝气除硫工程,总处理能力为 10 000 m³/d,建设充填塑料填料的曝气除硫塔 3 台,曝气量为气水比 (V/V)=1:2。

工程于 2007 年底建成投运。开始时,除硫塔设置在污水气浮处理装置后、过滤系统前。投运后发现,虽然除硫后,污水中的硫化氢已完全除去,但是到

配聚站时,硫化氢含量又上升到 5 ~ 8 mg/L,根本无法满足配聚要求。经检测发现,主要是由于两级过滤系统内硫酸盐还原菌大量繁殖导致硫化氢增长。经过加药试验证明,药剂针对过滤罐内的硫酸盐还原菌繁殖抑制作用不明显。为此,将除硫塔改到过滤系统之后,避免了除硫污水中硫化氢大量增长,但是在从联合站到配聚站的管线中仍有少量硫化氢增长,因此在配聚站的污水储罐中又设置了一级曝气。

工程正常运行后,对运行效果进行了长期连续监测。结果表明,二级曝气后,污水硫化氢含量小于 1 mg/L,注聚井井口黏度提高了 35.5% ~ 102.6%,平均提高 74.03%。

3.2 曝气除硫和杀菌缓蚀技术在江河油矿的应用

江河油矿是河南油田最早开发的油田之一。开发初期,污水系统硫化氢含量仅为 5 mg/L 左右。到 2008 年,采油井出口污水硫化氢含量达 5 ~ 20 mg/L,原油脱水系统总出水硫化氢含量达到 40 ~ 50 mg/L,注水系统硫化氢含量达到 50 ~ 60 mg/L。整个地面系统,包括产出液集输系统、处理系统和注水系统的腐蚀非常严重,注水井筒挂片腐蚀速率达到 1 mm/a 以上。经过原因分析,证实是由于硫酸盐还原菌繁殖导致腐蚀增强和硫化氢含量上升,并且硫酸盐还原菌繁殖过程和产生的硫化氢都对腐蚀有显著贡献。为此,在江河联合站开展了硫化氢去除和硫酸盐还原菌杀菌的综合治理。

已有硫化氢的去除采用了曝气法。第一期建设 $\phi 4\text{ m} \times 11\text{ m}$ 曝气除硫塔 1 台,处理规模 5000 m³/d,设置在二级过滤罐之后、注水罐之前,曝气量为气水比 (V/V)=1:(7~10)。该工程于 2009 年建成投运。2015 年建成第二期,新建曝气除硫塔 3 台,总处理量达到 20 000 m³/d,全站污水都得到了脱硫处理。建成后的完整污水处理系统流程见图 1。

工程投运后,除硫运行效果为:进水含硫 50 ~ 60 mg/L,出水含硫 5 ~ 10 mg/L。但是对从联合站到注水井的沿程进行硫化氢检测,发现沿程硫化氢含量逐渐上升,到井口时达到 20 mg/L 左右,最高达到 28 mg/L。这说明沿程硫酸盐还原菌繁殖严重。为此又经过试验,最终确定采用化学药剂进行控制。

药剂采用具有杀菌、缓蚀双重作用的缓蚀杀菌剂 FH-8。该药剂经室内评价,在加药 50 mg/L 时对硫酸盐还原菌的杀菌率达到 99.99%,缓蚀率达到 82%。

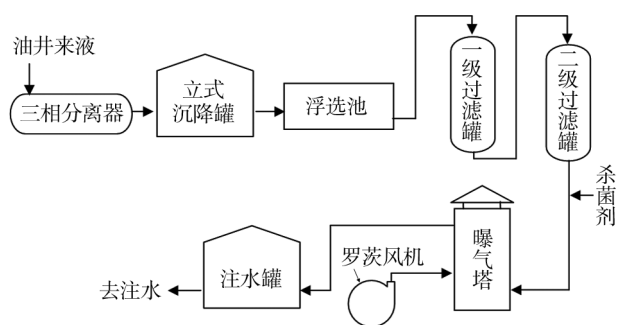


图1 江河联合站污水处理系统流程示意

Fig. 1 Flow diagram of water treatment system in Jianghe multiple station of Henan Oilfield

经过不同浓度的现场实验,最终实施时确定加药量为 25 mg/L,采取连续加药方式。为了避免药剂的吸附损失,加药点设在二级过滤罐出口(见图1)。

跟踪检测结果表明,经过除硫、加药后,注水井口硫酸盐还原菌含量由加药前的 2500 个/mL 下降到 60 个/mL 以下,井筒挂片腐蚀率由以前的 1 mm/a 左右下降到 0.04 ~ 0.2 mm/a。

3.3 固相催化氧化除硫和生物抑制技术在双河油矿的应用

双河油田于 1977 年开发,近年来污水硫化氢含量在 25 mg/L 左右。该油田于 1994 年开始进行聚合物驱油先导试验,1999 年实施大规模聚合物驱油,是国内最早进行聚合物三次采油的油田之一。双河油田是典型的高温油藏,对配制聚合物用水的水质要求更高。尽管下二门油田早已实现污水配制母液,但双河油田迟迟不能成功,主要就是因为污水中的硫化氢采用普通方法去除不够彻底。

为此,2009 年采用处理更彻底的固相催化氧化除硫技术进行了先导试验,建成污水深度氧化处理装置 1 台,处理能力 5000 m³/d,并用处理后的水进行全污水配聚试验,取得了成功。2011 年扩建同规格处理装置 5 台,对全部污水进行除硫处理,总规模达到 30 000 m³/d,系统工艺流程见图 2。在气水比(V/V)=1:1 的条件下,污水处理后的硫化氢含量检测结果小于 0.5 mg/L,大部分为 0(检不出),残余溶解氧为 0.05 ~ 0.1 mg/L。

尽管存量的硫化氢得到彻底去除,但在实际生产中,由于联合站—注聚站—注水井口沿程硫酸盐还原菌的繁殖,井口硫化氢含量又有明显上升,增长量大约在 3 ~ 10 mg/L,为此采用了化学药剂加以控制。

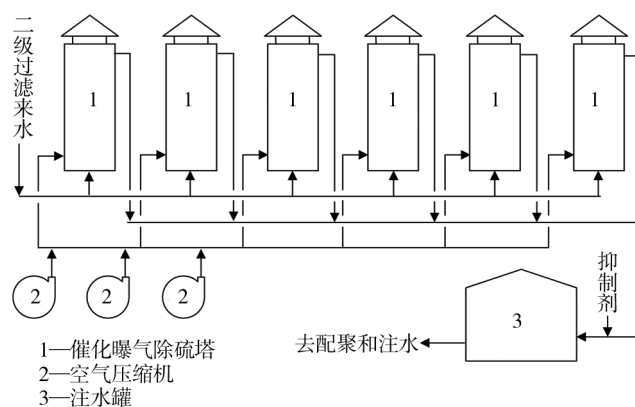


图2 双河联合站污水除硫系统流程示意

Fig. 2 Flow diagram of the sulfide removing system in Shuanghe multiple station

药剂采用了两种:一种是采用生物抑制技术的硫化氢增长抑制剂,其特点是硫化氢抑制效果好,井口增长量小于 0.5 mg/L,配聚效果优异,但缓蚀效果较差;另一种是改进的杀菌缓蚀剂,除了可以控制硫化氢增长,还具有一定的缓蚀作用,但硫化氢控制效果不及抑制剂,井口硫化氢增长量可达 2 ~ 3 mg/L。实际运行中采用两种药剂交替使用的方式,避免了耐药性的产生,总体运行效果稳定。

经过脱硫处理和硫化氢增长控制,双河油田实现了高温聚合物驱油的全污水配制聚合物,与原来的清水配制母液、污水稀释相比,井口黏度不仅没有下降,还平均提高了 20%。

污水除硫后,腐蚀性也有显著下降,现场管道中心挂片腐蚀率由处理前的 1.6 mm/a 降低到 0.27 mm/a(测定结果远高于实际值,分析原因是因为管道中心试片挂在管道中心,处于流速最高区域,高速水流冲刷作用导致测定结果偏高^[54],但处理前后挂片方式相同,结果具有可比性)。

4 结语

总体来讲,国内油田地面系统硫化氢的治理大致经历了三个阶段。第一阶段基本采用杀菌剂对硫酸盐还原菌进行控制,从而抑制硫化氢的增长,对已经含有的硫化氢缺乏治理措施。第二阶段在杀菌剂应用的基础上,开始采取对已有硫化氢的去除措施,但主要是工艺简单、实施方便的药剂除硫方法,由于成本高,效果不够稳定,负面作用较大,因此应用规模受到限制。第三阶段采用了全新的曝气氧化处理工艺,

特别是催化曝气工艺,不仅除硫彻底,并且成本低,适合于大规模应用。

目前,杀菌剂和硫酸盐还原菌生物抑制剂技术仍是控制硫化氢增长必不可少且行之有效的措施,相比之下,硫酸盐还原菌抑制药剂与催化曝气氧化除硫技术相结合是较为理想的技术选择。

参考文献

- [1] 张明文. 陆梁油田集输站硫化氢的产生及治理[J]. 油气田地面工程, 2011(3): 42—43.
ZHANG Ming-wen. The Origin and Control of H_2S in the Gathering Station of Luliang Oilfield[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2011(3): 42—43.
- [2] 马志鑫, 王沛甫, 关文韬, 等. 彭阳油田硫化氢成因与防治对策[J]. 油气田地面工程, 2013(6): 28—29.
MA Zhi-xin, WANG Pei-fu, GUAN Wen-tao, et al. The Origin of H_2S in Pengyang Oilfield and Its Prevention[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2013(6): 28—29.
- [3] 周波. 新肇油田硫酸盐还原菌的产生原因及处理方法探讨[J]. 化学工程与装备, 2012(3): 60—63.
ZHOU Bo. Discussion on the Origin and Control of SRB in Xinzhaio Oilfield[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2012(3): 60—63.
- [4] 黄亮, 刘智勇, 杜翠薇, 等. Q235B 钢含硫污水罐的腐蚀开裂失效分析[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 52—56.
HUANG Liang, LIU Zhi-yong, DU Cui-wei, et al. Stress Corrosion Cracking Failure of Q235B Steel Used for Sulfur-containing Waste Water Tank[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 52—56.
- [5] 李苗, 郭平. 油田硫酸盐还原菌的危害与防治[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007(2): 49—51.
LI Miao, GUO Ping. The Harm of Sulfate Reducing Bacteria and Prevention[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2007(2): 49—51.
- [6] 李林. 油田生产中硫酸盐还原菌的危害及其防治[J]. 化工时刊, 2010(9): 59—62.
LI Lin. Study on the Hazards of Sulphate Reducing Bacteria in Oil Field Production and Their Control[J]. Chemical Industry Times, 2010(9): 59—62.
- [7] 张燕, 林晶, 于贵文. 304 不锈钢的微生物腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 44—45.
ZHANG Yan, LIN Jing, YU Gui-wen. 304 Stainless Steel Microbiological Influenced Corrosion Characteristic Research[J]. Surface Technology, 2009, 38(3): 44—45.
- [8] 曲虎, 刘静, 马梓涵, 等. 油田污水腐蚀影响因素研究[J]. 应用化工, 2011, 40(6): 1062—1065.
QU Hu, LIU Jing, MA Zi-han, et al. Research on Influential Factor of Corrosion of Oil Field Water[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(6): 1062—1065.
- [9] 刘靖, 侯宝利, 郑家桑, 等. 硫酸盐还原菌腐蚀研究进展[J]. 材料保护, 2001(8): 8—11.
LIU Jing, HOU Bao-li, ZHENG Jia-sheng, et al. Research Progress in Corrosion Behavior of SRB[J]. Materials Protection, 2001(8): 8—11.
- [10] 李家俊, 刘玉民, 张香文, 等. 油田回注水中硫酸盐还原菌对金属腐蚀的机理及其防治方法[J]. 工业水处理, 2007(11): 4—7.
LI Jia-jun, LIU Yu-min, ZHANG Xiang-wen, et al. The Mechanism of Corrosion by SRB to Metal and Prevention in Oilfield Reinjection Water[J]. Industrial Water Treatment, 2007(11): 4—7.
- [11] 王丹, 贾星亮, 赵瑞明, 等. 塔河油田硫化氢腐蚀产物及其危害[J]. 新疆地质, 2013(z2): 127—130.
WANG Dan, JIA Xing-liang, ZHAO Rui-ming, et al. Hydrogen Sulfide Corrosion Products and Damage in Tahe Oilfield[J]. Xinjiang Geology, 2013(z2): 127—130.
- [12] 黄飞, 田地, 雷刚, 等. 含硫化氢气田污水结垢机理与阻垢措施[J]. 油气田地面工程, 2014(7): 27—28.
HUANG Fei, TIAN Di, LEI Gang. Scaling Mechanism of H_2S -contained Gasfield Water and Anti-scaling Measures[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2014(7): 27—28.
- [13] 王其伟. S^{2-} 对聚合物黏度的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2011, 35(2): 157—160.
WANG Qi-wei. Effect of S^{2-} Ion on Polymer Viscosity[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011, 35(2): 157—160.
- [14] 汤倩倩, 刘亚男, 王江顺, 等. 油田污水注聚粘度影响及缓蚀剂的增粘作用[J]. 应用化工, 2013, 42(11): 2018—2020.
TANG Qian-qian, LIU Ya-nan, WANG Jiang-shun. Effect Factors of Polymer Viscosity in Oilfield Reinjection Water and Viscosifying Action of Corrosion Inhibitor[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(11): 2018—2020.
- [15] 丁慧. 油田含聚污水的资源化利用[J]. 油气田地面工程, 2013(6): 20—21.
DING Hui. Cyclic Utilization of Polymer-contained Oilfield Water[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2013(6): 20—21.
- [16] 袁长忠, 潘永强, 陈景军, 等. 油田污水配制聚合物的脱硫保粘研究与应用[J]. 石油与天然气化工, 2012(3): 353—356.
YUAN Chang-zhong, PAN Yong-qiang, CHEN Jing-jun, et al. Research on Sulfide Removal to Maintain the Viscosity of Polymer Liquor Prepared with Oilfield Water and the Prac-

- tice[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2012(3): 353—356.
- [17] 丁慧. 胜利油田污水回注处理及资源化利用新技术研究[J]. 油气田环境保护, 2012, 22(4): 37—40.
- DING Hui. Research on the New Technologies of Reinjection Water Treatment and Reuse in Shengli Oilfield[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2012, 22(4): 37—40.
- [18] 汪卫东, 林军章, 耿雪丽, 等. 埕东油田聚合物配注污水处理技术[J]. 油气田地面工程, 2012, 31(2): 19—21.
- WANG Wei-dong, LIN Jun-zhang, GENG Xue-li, et al. Produced Water Treating Technology for Polymer Preparation in Chengdong Oilfield[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2012, 31(2): 19—21.
- [19] 张刚, 黄廷林, 裴润有. 油田采出水中硫酸盐还原菌的臭氧杀灭动力学及试验研究[J]. 给水排水, 2001(3): 54—56.
- ZHANG Gang, HUANG Ting-lin, PEI Run-you. Kinetics of Killing SRB in Oilfield Produced Water by Ozone and the Experiment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2001(3): 54—56.
- [20] 魏利, 马放, 刘广民, 等. 二氧化氯用于油田注水系统杀菌的试验[J]. 给水排水, 2006(4): 51—53.
- WEI Li, MA Fang, LIU Guang-min, et al. Study on Sterilization of Chlorine Dioxide Applied on Oil Field Refilling Water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2006(4): 51—53.
- [21] 刘瑞卿, 韦良霞, 王富华, 等. 稳定性二氧化氯的生产工艺及在油田回注污水中的应用研究[J]. 油田化学, 2004(3): 227—229.
- LIU Rui-qing, WEI Liang-xia, WANG Fu-hua, et al. Stabilized Chlorine Dioxide Solution: Manufacturing and Application in Recycled Oilfield Produced Water for Reservoir Flooding[J]. Oilfield Chemistry, 2004(3): 227—229.
- [22] 黄兵, 魏自广, 彭红波, 等. 二氧化氯在油田污水处理中的应用研究[J]. 化学研究与应用, 2012(8): 1300—1305.
- HUANG Bing, WEI Zi-guang, PENG Hong-bo, et al. Application Studies of Chlorine Dioxide in Sewage Treatment of Oil-field[J]. Chemical Research and Application, 2012(8): 1300—1305.
- [23] 宋臣. 电解盐水杀菌技术[J]. 油气田地面工程, 2014, 33(9): 59.
- SONG Chen. Technology of Sterilization by Salt Solution Electrolysis[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2014, 33(9): 59.
- [24] 黄敏, 聂艳, 史足华, 等. 杀菌剂在油田污水处理中的应用探讨[J]. 油田化学, 2000(3): 249—252.
- HUANG Min, NIE Yan, SHI Zu-hua, et al. Effective and Economic ways of Applying Bactericides to Treating Oilfield Produced Water for Flooding[J]. Oilfield Chemistry, 2000(3): 249—252.
- [25] 金华, 丁建华, 袁润成, 等. 新型污水杀菌技术研究[J]. 油气田地面工程, 2008(9): 16—17.
- JIN Hua, DING Jian-hua, YUAN Run-cheng, et al. Research on New Technologies for Wastewater Sterilization[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2008(9): 16—17.
- [26] 赵彦辉. 辽河油田回注污水杀菌技术[J]. 中国化工贸易, 2014(10): 62—64.
- ZHAO Yan-hui. Sterilization Technologies for Reinjection Water in Liaohe Oilfield[J]. China Chemical Trade, 2014(10): 62—64.
- [27] 郝兰锁, 谢日彬, 李锋, 等. 高硫化氢油田的腐蚀控制实践[J]. 工业水处理, 2011, 31(9): 90—92.
- HAO Lan-suo, XIE Ri-bin, LI Feng, et al. Practice of Corrosion Control over High H_2S Oilfield[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(9): 90—92.
- [28] 罗立新. 紫外线杀菌技术在油田注水处理中的应用研究[J]. 给水排水, 1999(8): 41—44.
- LUO Li-xin. Research on the Application of Ultraviolet in Sterilization of Oilfield Injection Water[J]. Water & Wastewater Engineering, 1999(8): 41—44.
- [29] 黄金营, 魏红彪, 金丹, 等. 抑制油田生产系统中硫酸盐还原菌的方法[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005(6): 48—50.
- HUANG Jin-ying, WEI Hong-biao, JIN Dan, et al. Technique for Inhibiting Sulfate Reducing Bacteria in Oil Field Production System[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2005(6): 48—50.
- [30] 刘德俊, 申龙涉, 刘雨丰. 紫外线-变频技术联合杀菌在油田水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2007(4): 46—49.
- LIU De-jun, SHEN Long-she, LIU Yu-feng. Combinative Application of Ultraviolet and Frequency Conversion in the Sterilization of Oilfield Water[J]. Technology of Water Treatment, 2007(4): 46—49.
- [31] 刘辉, 刘禹峰, 刘岩. 采用物理杀菌装置提高污水水质[J]. 油气田地面工程, 2011(5): 75—76.
- LIU Hui, LIU Yu-feng, LIU Yan. To Improve Water Quality by Using a Physical Sterilizing Device[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2011(5): 75—76.
- [32] 杜春安, 潘永强, 任福建, 等. 生化法处理油田采出水用于配聚保黏的技术研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2013, 28(4): 95—98.
- DU Chun-an, PAN Yong-qiang, REN Fu-jian, et al. Research on Biochemical Treatment of Oilfield Produced Water for Polymer Liquor Viscosity Maintenance[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science), 2013, 28(4): 95—98.

- 95—98.
- [33] 冯英明. 生物除硫技术在含油污水处理站的应用[J]. 油气田地面工程, 2012(10): 60—61.
FENG Ying-ming. Application of Biochemical Technology in the Removal of Sulfides in Oily Wastewater[J]. Oil-Gas-field Surface Engineering, 2012(10): 60—61.
- [34] 陈昊宇, 汪卫东, 杜春安, 等. 生物竞争抑制油田回注水系统微生物腐蚀研究[J]. 工业水处理, 2013(6): 79—81.
CHEN Hao-yu, WANG Wei-dong, DU Chun-an, et al. Research on Biological Competition for Inhibiting Microbiological Corrosion in Oilfield Water Reinjection System[J]. Industrial Water Treatment, 2013(6): 79—81.
- [35] 聂春梅, 方新湘, 陈爱华, 等. 微生物法抑制油田污水中硫酸盐还原菌的研究[J]. 新疆石油天然气, 2013(6): 70—75.
NIE Chun-mei, FANG Xin-xiang, CHEN Ai-hua, et al. Research on the Control of SRB in Oilfield Water by Microbiological Method[J]. Xinjiang Oil & Gas, 2013(6): 70—75.
- [36] 乔丽艳, 叶坚, 刘万丰, 等. 反硝化技术在油田的应用[J]. 石油规划设计, 2014(1): 21—22.
QIAO Li-yan, YE Jian, LIU Wan-feng, et al. Application of Denitrification Technology in Oilfield[J]. Petroleum Planning & Engineering, 2014(1): 21—22.
- [37] 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(2): 40—42.
CHEN Zhong-xi, FENG Ying-ming. Solving the Problem of Sulfide in Oilfield Water Treatment System by Denitrification Technology[J]. Industrial Water & Wastewater, 2011(2): 40—42.
- [38] 赵广胜, 吴晓红. 简谈污水除硫的五项技术[J]. 油气田地面工程, 2013(3): 57—59.
ZHAO Guang-sheng, WU Xiao-hong. Brief Introduction of Five Technologies for Wastewater Sulfide Removal[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2013(3): 57—59.
- [39] 彭勃, 李鹏华, 谢水祥. 含油污水中硫化物的处理技术[J]. 油气田环境保护, 2004(3): 10—11.
PENG Bo, LI Peng-hua, XIE Shui-xiang. Technologies for Treatment of Sulfide in Oily Water[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2004(3): 10—11.
- [40] 袁林, 童倚勤, 许涛. 除硫剂在油田污水中的应用[J]. 复杂油气藏, 2010(3): 84—86.
YUAN Lin, TONG Yi-qin, XU Tao. Application of Sulphide Scavenger in the Oilfield Sewage[J]. Complex Hydrocarbon Reservoirs, 2010(3): 84—86.
- [41] 李杰, 李超. 油田含油污水除硫实验研究[J]. 化工技术与开发, 2015, 44(3): 11—13.
LI Jie, LI Chao. Research on Sulfide Removal in Oil Field Water[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2015, 44(3): 11—13.
- [42] 许涛, 何江, 王彪. 油田污水处理中聚合氯化铝脱硫的研究[J]. 现代化工, 2010, 30(11): 58—60.
XU Tao, HE Jiang, WANG Biao. Study on Desulfurization with Polyaluminium Chloride in the Oilfield Wastewater Treatment[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(11): 58—60.
- [43] 彭森, 丁浩, 李环, 等. 河南油田工业污水达标排放处理技术[J]. 西安石油学院学报(自然科学版), 2000(5): 68—71.
PENG Sen, DING Hao, LI Huan, et al. Industrial Sewage Disposal Technique for Henan Oil Field[J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute(Natural Science Edition), 2000(5): 68—71.
- [44] 刘春丽. 硫化物处理技术现场试验[J]. 油气田地面工程, 2008(4): 18—19.
LIU Chun-li. Field Test of Sulfide Treatment Technology[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2008(4): 18—19.
- [45] 卢卫芸, 路浩. 联合站污水氧化除硫中试实验研究[J]. 油气田地面工程, 2009(5): 26—27.
LU Wei-yun, LU Hao. Pilot Scale Test of Oxidation Removal of Sulfide in the Water of a Combination Station[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2009(5): 26—27.
- [46] 严忠, 庄术艺, 马晓峰, 等. 曝气脱硫技术在新疆油田含油污水处理中的应用[J]. 石油与天然气化工, 2013(5): 540—544.
YAN Zhong, ZHUANG Shu-yi, MA Xiao-feng, et al. Application of Aeration Desulfurization Technology in Oily Wastewater Treatment in Xinjiang Oilfield[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2013(5): 540—544.
- [47] 李亚. 曝气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, 1(6): 11—14.
LI Ya. Research on the Characteristics of the Oil Displacement Agent Prepared with Aerated Oilfield Water[J]. Energy Conservation in Petroleum & Petrochemical Industry, 2011, 1(6): 11—14.
- [48] 魏长清. 利用曝氧工艺提高污水配注聚合物黏度[J]. 油气田地面工程, 2015(8): 85—86.
WEI Chang-qing. Using Aeration Process to Raise the Viscosity of Polymer Liquor Prepared with Produced Water[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2015(8): 85—86.
- [49] 巩翠玉, 刘春波, 侯万国. 微纳气泡法处理采油废水[J]. 环境化学, 2011, 30(6): 33—34.
GONG Cui-yu, LIU Chun-bo, HOU Wan-guo. Micro-Nano Bubble Process to Treat Oil Recovery Wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(6): 33—34.

- on Titanium Alloy[J]. Vacuum, 2006, 81(1): 85—90.
- [4] DUBOIS J M. New Prospects from Potential Applications of Quasicrystalline Materials[J]. Materials Science and Engineering; A, 2000, 294—296: 4—9.
- [5] USTINOV A, POLISHCHUK S, SCORODZIEVSKII V, et al. Structure and Properties of Quasicrystalline and Approximant EBPVD Coatings of Al-based Systems[J]. Zeitschrift für Kristallographie, 2009, 224: 1—2.
- [6] MILMAN Y V, LOTSKO D V, DUB S N, et al. Mechanical Properties of Quasicrystalline Al-Cu-Fe Coatings with Sub-micron-sized Grains[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(12): 5937—5943.
- [7] TSAI A P, INOUE A, MASUMOTO T. A Stable Quasicrystal in Al-Cu-Fe System[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1987, 26: 1505—1507.
- [8] MINEVSKI Z, TENNAKON C L, ANDERSON K C, et al. Electrocodeposited Quasicrystalline Coatings for Non-stick Wear Resistant Cookware[J]. Mrs Online Proceeding Library, 2002, 805: LL10—3.
- [9] http://www.mpc.ameslab.gov/downloads/Full_Brochure.pdf.
- [10] KIM K B, KIM S H, KIM W T, et al. Structural Evolution during Heat Treatment of Mechanically Alloyed Al-Cu-Fe-(Si) Alloys[J]. Materials Science and Engineering; A, 2001, 822: 304—306.
- [11] MOSKALEWICZ T, KOT M, WENDLER B. Microstructure Development and Properties of the AlCuFe Quasicrystalline Coating on Near- α Titanium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 848—859.
- [12] 苏贤涌, 周香林, 崔华, 等. 冷喷涂技术的研究进展[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 71—74.
- SU Xian-yong, ZHOU Xiang-lin, CUI Hua, et al. Research Progress in Cold Gas Dynamic Spray Technology[J]. Surface Technology, 2007, 36(5): 71—74.
- [13] FU Y, PENG T, YANG D, et al. HVOF Sprayed Al-Cu-Cr Quasicrystalline Coatings from Coarse Feedstock Powders[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 252: 29—34.
- [14] 杨洪伟, 栾伟玲, 涂善东, 等. 离子喷涂技术的新进展[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 7—10.
- YANG Hong-wei, LUAN Wei-ling, TU Shan-dong. Recent Development on Plasma Spray Technology[J]. Surface Technology, 2005, 34(6): 7—10.
- [15] SORDELET D J, BESSER M F, ANDERSON I E. Particle Size Effects on Chemistry and Structure of Al-Cu-Fe Quasicrystalline Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1996, 5(2): 161—174.
- [16] 金永吉, 冯莉萍, 邵天敏. 激光熔覆制备 Al-Si-Cu-Fe 准晶态合金涂层的研究[J]. 应用激光, 2004(6): 327—330.
- JIN Yong-ji, FENG Li-ping, SHAO Tian-min. Preparation of Al-Si-Cu-Fe Quasicrystalline Alloy Coatings by Laser Cladding[J]. Applied Laser, 2004(6): 327—330.
- [17] 刘思思, 张朝辉, 何建国, 等. 亲水性微观粗糙表面润湿状态转变性能研究[J]. 物理学报, 2013, 20: 1—9.
- LIU Si-si, ZHANG Chao-hui, HE Jian-guo, et al. Wetting State Transition on Hydrophilic Microscale Rough Surface[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 20: 1—9.

(上接第 72 页)

- [50] 杨向平, 曲虎, 刘静. 氮气气提法去除油田废水中的 H_2S [J]. 化工环保, 2012(1): 35—38.
- YANG Xiang-ping, QU Hu, LIU Jing. Removal of H_2S from Oil Field Wastewater by Nitrogen Stripping[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2012(1): 35—38.
- [51] 杨向平, 曲虎, 刘静, 等. 气提法去除油田污水中二氧化碳气体的实验研究[J]. 现代化工, 2011, 31(10): 31—35.
- YANG Xiang-ping, QU Hu, LIU Jing, et al. Experiment Research on Removal of Carbon Dioxide in Oily Wastewater by Nitrogen Gas Stripping[J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(10): 31—35.
- [52] 周西臣, 曲虎, 刘静, 等. 气提法去除油田污水中 H_2S 的实验研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(1): 66—68.
- ZHOU Xi-chen, QU Hu, LIU Jing, et al. Experimental Research on the Removal of Hydrogen Sulphide in Wastewater from Oilfields by Gas Stripping[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(1): 66—68.
- [53] 史向阳, 陈占芳, 张志勇, 等. 气提法去除油田污水中腐蚀性气体的实验分析[J]. 中国化工贸易, 2013(9): 232.
- SHI Xiang-yang, CHEN Zhan-fang, ZHANG Zhi-yong, et al. Experiment and Analysis on Air-extraction to Remove Corrosive Gas from Oilfield Wastewater[J]. China Chemical Trade, 2013(9): 232.
- [54] 屈撑国, 焦琨, 薛瑾利. 油田污水腐蚀测试方法的评价与改进[J]. 石油工业技术监督, 2014, 30(2): 54—56.
- QU Cheng-tun, JIAO Kun, XUE Jing-li. Evaluation and Improvement of the Corrosion Test Methods for Oilfield Wastewater[J]. Technology Supervision in Petroleum Industry, 2014, 30(2): 54—56.