МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВНИИСПТнефть

МЕТОДИКА
КОНТРОЛЯ ЗАРАЖЕННОСТИ СУЛЬФАТВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ, ЗАКАЧИВАЕМЫХ В ПРОДУКТИВНЫЕ ПЛАСТЫ ВОД И ДОБЫВАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ
РД 39-1-163-79

Уфа - 1979

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной промышленности

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПО СБОРУ, ПОДГОТОВКЕ И ТРАНСПОРТУ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ "ВНИИСПТнефть"

МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ЗАРАЖЕННОСТИ СУЛЬФАТВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ, ЗАКАЧИВАЕМЫХ В ПРОДУКТИВНЫЕ ПЛАСТЫ ВОД И ДОБЫВАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

РД 39 - I - I63 - 79

1979

В настоящей методике отражены вопросы контроля зараженности нефтяных пластов сульфатвосстанавливающими бактериями и сероводородом и указаны методы их определения. Даны условия, которым должны отвечать нагнетательные и эксплуатационные скважины, выбранные для контроля, способы отбора проб воды, нефти и газа и методы их анализа.

Методика разработана с учетом замечаний и предложений институтов : ТатНИПИнефть, СибНИПИнефть, БашНИПИнефть.

Методика составлена в лаборатории защиты нефтепромыслового оборудования и магистральных трубопроводов от коррозии ВНИИСПТнефть старшими научными сотрудниками Липович Р.Н., Кильдибековым И.Г. и к.т.н. Асфандияровым Ф.А.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ЗАРАЖЕННОСТИ СУЛЬФАТВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ, ЗАКАЧИВАЕМЫХ В ПРОДУКТИВНЫЕ ПЛАСТЫ ВОД И ДОБЫВАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

РД 39-I-I63-79

Приказом Министерства нефтяной промышленности № 287 от 29.05.79

Срок введения установлен с 0I.I0.79

Данный документ устанавливает методы контроля и обнаружения сульфатвосстанавливающих бактерий в нефтяных пластах и источниках водоснабжения, используемых для заводнения нефтяных месторождений.

Методика предназначена для использования в научно-исследовательских и производственных организациях, занимающихся вопросами контроля и оценки зараженности нефтяных месторождений сульфатвосстанавливающими бактериями и сероводородом.

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Заводнение нефтяных пластов поверхностными водами, применяемое с целью поддержания пластового давления и интенсификации добычи нефти, сопровождается на ряде месторождений страны появлением сероводорода в добываемой продукции.

Установлено, что причиной образования сероводорода в продуктивных пластах является деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), превращающих сульфаты в сероводород.

СВБ заносятся в пласт вместе с нагнетаемой водой и особенно интенсивно развиваются в призабойной зоне нагнетательных скважин, где складываются наиболее благоприятные условия для формирования биоценоза. Продвигаясь с закачиваемой водой по пласту, образующийся сероводород попадает в добываемую продукцию, что приводит к значительному ухудшению качества нефти и газа, осложняет их переработку, затрудняет эксплуатацию месторождения, резко усиливает коррозию нефтепромыслового оборудования. Увеличивается опасность загрязнения окружающей среды в результате аварий, приводящих к неконтролируемому разливу нефти и соленой воды.

Активная деятельность СВБ сопровождается резким увеличением количества жизнеспособных форм бактерий, изменением физико-химического состава воды: появляется и растет во времени содержание сероводорода, снижается количество сульфат-ионов. С течением времени могут измениться и другие показатели – pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh и т.д.

Для предотвращения развития СВБ в продуктивных пластах, своевременного обнаружения зараженности призабойной зоны нагнетательных скважин, где создаются условия наиболее благоприятные для деятельности СВБ, необходимо осуществлять постоянный микробиологический и химический контроль закачиваемых в пласт вод и добываемой продукции.

Активность процесса сульфатредукции носит сезонный характер, что определяет периодичность контроля.

2. КОНТРОЛЬ ИСТОЧНИКОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЗАВОДНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ

2.I. Отбор проб воды для микробиологического и химического анализа производится на водозаборах из всех, используемых на данном месторождении источников водоснабжения (речные, озерные, морские, подземные, сточные воды).

2.2. Периодичность отбора проб - 4 раза в год (зимой, весной, летом, осенью).

2.3. В воде определяют: температуру, наличие и количественное содержание сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), сероводорода - H_2S, сульфатов - $SO_4^{=}$ - это основные показатели.

Кроме того, один раз в год проводят полный химический анализ каждого водоисточника, определяя: pH, окислительно-восстановительный потенциал, содержание ионов хлора - Cl, гидрокарбонатов - HCO_3^-, кальция - Ca^{++}, магния - Mg^{++}, железа - Fe.

2.3.I. Отбор проб воды, их консервирование для проведения химических анализов производится по общеизвестным методам.

2.3.2. Для предотвращения поглощения сульфатов сульфатвосстанавливающими бактериями пробу, предназначенную для анализа сульфатов, консервируют подкислением I0% HCl до pH не более 4 и непосредственно перед определением фильтруют через бумажный фильтр.

2.4. Обнаружение СВБ. Для выявления зараженности источников заводнения СВБ необходимо приготовить специальную питательную среду, оборудование, отобрать пробы и оценить зараженность по содержанию жизнеспособных клеток и количеству образо-

вавшегося сероводорода.

2.4.I. Приготовление питательной среды

Для приготовления питательной среды необходимо следующее оборудование и реактивы:

Оборудование:

- автоклав АГ-I или АВ-I
- термостат суховоздушный
- микроскоп МБИ-I, МБР-I (или другой марки, обеспечивающий увеличение не менее I500)
- сушильный шкаф
- стерилизатор
- шприцы медицинские на I-2 мл
- колбы, емкостью I; 0,5; 0,I л
- пипетки разные
- пробирки
- пробки резиновые
- предметные стекла
- покровные стекла
- бутылочки пенициллиновые с плоскими резиновыми пробками.

Реактивы, необходимые для приготовления I литра питательной среды:

- калий фосфорнокислый однозамещенный (KH_2PO_4) - 0,5 г;
- аммоний хлористый (NH_4Cl) - I,0 г;
- натрий сернокислый (Na_2SO_4) - 4,0 г;
- кальций хлористый ($CaCl_2.6H_2O$) - 0,06 г;
- магний сернокислый ($MgSO_4.7H_2O$) - 0,06 г;
- натрий молочнокислый ($C_3H_5O_3Na$) - 6,0 г;
- натрий хлористый ($NaCl$) - 5,0 г;

- натрий лимоннокислый ($C_6H_5O_7Na_3.5,5H_2O$) - 0,3 г;
- добавки (добавляют перед употреблением);
- железо сернокислое закисное ($FeSO_4.7H_2O$) - 0,I г;
  (готовится в виде 5% раствора в 2% HCl);
- дрожжевой экстракт (готовят в 50 мл.воды) - I-2 г;
- натрий двууглекислый ($NaHCO_3$) I% водный раствор;
- соляная кислота - I% раствор;
- аскорбиновая кислота 0,I г в виде I% водного раствора;
- агар-агар - 0,08 г.

Все реактивы, кроме добавок, растворяют в I литре водопроводной воды. Добавки готовят отдельно и приливают перед употреблением. Питательную среду и добавки стерилизуют отдельно.

2.4.2. Стерилизация питательных сред и посуды

- Подготовка посуды к стерилизации: посуда перед стерилизацией должна быть тщательно вымыта и завернута в бумагу для сохранения стерильности после прогревания. Колбы и пробирки закрывают ватными пробками, обернутыми в марлю. Пипетки подготавливают следующим образом - в концы пипеток вставляют ватные тампоны и заворачивают в длинные полоски бумаги шириной 4-5 см, резиновые пробки заворачивают в бумагу.

Пенициллиновые бутылочки моют водой и выдерживают сутки в хромовой смеси (I0 частей серной кислоты, I часть двухромовокислого калия), затем тщательно промывают водой. Плоские резиновые пробки моют горячей водой с добавкой соды.

Предметные стекла моют хромовой смесью, промывают водой, высушивают и хранят под слоем этилового спирта.

- стерилизация посуды производится горячим воздухом в сушильном шкафу при I65-I70°С в течение 2-х часов.

- стерилизация питательных сред, добавок и других жидкос-

тей производится нагреванием насыщенным водяным паром при давлении выше атмосферного в специально предназначенных для этого автоклавах[x]. Среды наливают не выше, чем на половину высоты сосуда и закрывают ватными пробками. Стерилизацию проводят при I ати, температура I20-I2I°С, время - 30 минут. Резиновые пробки стерилизуют в автоклаве.

При отсутствии автоклава можно осуществлять стерилизацию сред обработкой паром (дробная стерилизация). Для этого используют металлический сосуд цилиндрической формы с крышкой. Внутри сосуда находится сетчатая подставка на ножках, куда помещают стерилизуемый материал. На дно сосуда наливают воду так, чтобы уровень ее не доходил до дна подставки. Сосуд закрывают крышкой с отверстием для выхода пара и нагревают на электроплитке. Обработку проводят 3 раза по 30-40 минут. В промежутках между нагреванием среды помещают на сутки в термостат при температуре 30-35°С. Этот метод требует большой затраты времени (3 суток).

2.4.3. Составление питательной среды.

После стерилизации всех жидкостей к раствору реактивов приливают I0% стерилизованной пластовой воды, смесь нагревают до кипения и быстро охлаждают под струей холодной воды - для удаления кислорода. Затем приливают добавки-дрожжевой экстракт, раствор сернокислого железа, аскорбиновую кислоту и устанавливают pH до 7-7,5, добавляя по каплям стерильный раствор

---

x) Установка автоклава и работа с ним производится при строгом и точном выполнении правил, указанных в прилагаемой к аппарату инструкции. К работе допускаются только подготовленные лица. Периодический контроль за автоклавом осуществляется котлонадзором.

$NaHCO_3$ и (если нужно) I% раствор HCI. Величину pH проверяют по универсальной индикаторной бумаге.

Все манипуляции производятся над пламенем горелки (спиртовки, газовой горелки). Горлышки колб, пробки, концы пипеток обжигают в пламени.

2.4.4. Отбор проб

Подготовленной питательной средой заполняют пенициллиновые бутылочки, оставляя минимальное количество воздуха, закрывают плоскими резиновыми пробками, заворачивают горлышко пробкой полиэтиленовой пленкой и закрепляют резинкой.

Все процедуры производят у пламени горелки, бутылочки маркируются. (Флаконы с питательной средой могут быть подготовлены в специализированном предприятии).

Воду из емкостей (резервуары, отстойники) отбирают из пробоотборного крана шприцем из струи. Пробку пенициллиновой бутылочки, закрытую полиэтиленовой пленкой, протирают спиртом, впрыскивают через пробку I мл исследуемой воды и тщательно перемешивают.

При отборе проб из эксплуатационных скважин, магистральных нефтепроводов или других систем, где вода не отделяется в виде свободной фазы, эмульсию наливают в стерильную делительную воронку, приливают несколько капель 1% раствора деэмульгатора (типа дисольвана), перемешивают и оставляют до отделения водного слоя. Сливают воду в стерильный сосуд, быстро отбирают шприцем I мл пробы и вышеуказанным способом вводят в бутылочку с питательной средой.

С каждой точки отбирают 3-4 пробы.

Для проведения лабораторных исследований воду отбирают в стерилизованные бутылки, заполняя их полностью, тщательно

закрывают резиновой пробкой без пузырька воздуха.

2.4.5. Обнаружение СВБ

Бутылочки с питательной средой сразу же после отбора пробы помещают в термостат при температуре 30-35°С и выдерживают I5 дней. В случае выделения СВБ из среды обитания, отличающихся более высокой температурой (40-55°С), пробы следует выдерживать в соответствующих условиях.

Для контроля стерильности в каждом случае термостатируют в тех же условиях 2-3 бутылочки с питательной средой без добавки исследуемой воды.

Присутствие СВБ в исследуемых водах отмечают по следующим показателям:

- появление темного осадка на дне бутылочки;
- образование сероводорода;
- наличие живых форм СВБ;

- появление темного осадка - сульфида железа при взаимодействии сероводорода, образующегося в результате жизнедеятельности СВБ, с солями железа, содержащимися в питательной среде, характеризует скорость развития СВБ. Эта скорость оценивается во времени "индексом активности".

При почернении пробы на I сутки "индекс активности" принимают за I00 единиц, за 2 суток - 50 единиц и т.д.

- образование сероводорода. Оценивается количественно после I5 дневной выдержки. Для этого содержимое бутылочки быстро переносят в колбу, куда предварительно добавлено определенное количество титрованного раствора йода, приливают I-2 мл I0% соляной кислоты, перемешивают и выдерживают 5 минут. Избыток йода титруют раствором тиосульфата до светло-желтой окраски. Прибавляют крахмал и дотитровывают до обесцвечивания.

Одновременно, таким же образом, определяют объем раствора тиосульфата, расходуемый на контрольную пробу, в которой нет развития СВБ (содержимое бутылочки, выдержанной в холодильнике или с добавкой бактерицида), количество образовавшегося сероводорода рассчитывают по формуле:

$$H_2S \text{ мг/л} = \frac{(a-в)K \cdot N \cdot I7 \cdot I000}{V} \qquad (I)$$

где а – объем раствора тиосульфата, расходуемого на титрование контрольной пробы, мл;

в – объем раствора тиосульфата, израсходованный на титрование избытка йода, мл;

К – поправочный коэффициент раствора тиосульфата;

N – нормальность раствора тиосульфата;

I7 – эквивалентный вес H_2S ;

V – объем пробы (содержимое бутылочки), мл.

Наличие живых форм СВБ

Определяется микроскопированием пробы, взятой после образования темного осадка в бутылочке с питательной средой. На тщательно вымытое сухое предметное стекло наносят каплю пробы, взятую шприцем из бутылочки. Каплю прижимают покровным стеклом так, чтобы избыток жидкости не выступал из-под краев. Приготовленный препарат "раздавленная капля" помещают на предметный столик микроскопа. На середину покровного стекла наносят каплю иммерсионного масла и рассматривают препарат через иммерсионный объектив при увеличении не менее I500-I600. СВБ – быстродвижущиеся в различных направлениях изогнутые спиралловидные

микроорганизмы или неподвижные веретенообразные клетки.

2.4.6. Определение количества клеток СВБ

Разведение и посев. Отбирают 1 мл анализируемой воды стерильным шприцем и вводят в 1-ю бутылочку с питательной средой. Перемешивают и новым стерильным шприцем отбирают из этой бутылочки 1 мл и вводят во 2-ю бутылочку с питательной средой – – это разведение 1:10. Таким же образом готовят и последующие разведения 1:100; 1:1000; 1:10000 и т.д. Все бутылочки термостатируют при 32-35°С и наблюдают до 15 суток. Появление темного осадка свидетельствует о наличии СВБ в данном разведении.

Подсчет количества клеток СВБ. Зараженность выражают обычно количеством клеток микроорганизмов в 1 мл исходной воды (единицы, десятки, сотни и т.д.).

Подсчет количества клеток СВБ в исследуемой воде производится с учетом разбавления по формуле:

$$M = \frac{10^{(n-1)}}{У}, \qquad (2)$$

где: М – количество клеток СВБ в исследуемой воде;

п – порядковый номер последней бутылочки, где отмечен рост СВБ;

У – объем пробы воды, взятой для определения, мл.

3. КОНТРОЛЬ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ НАГНЕТАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИН

3.1. Количество контрольных нагнетательных скважин: по 2 для каждого ряда.

3.2. Периодичность исследований – 3 раза в год (весной,

летом, осенью).

3.3. Нагнетательные скважины, выбранные для контрольных замеров, должны соответствовать следующим требованиям:

- находиться в зоне, где наблюдается наиболее интенсивная коррозия нефтепромыслового оборудования и коммуникаций;

- располагаться в зоне площадного или внутриконтурного заводнения;

- иметь избыточное буферное давление на устье при остановке скважины - не менее 50 ат; продолжительность закачки воды не менее 2 лет;

- иметь достаточно высокую приемистость (не менее 300 м3 сутки);

- схема обвязки и подсоединения скважины к кустовой насосной станции (КНС) должна позволять проводить исследования без опасности загрязнения окружающей среды.

Для этого в линию нагнетания до отсекающей задвижки устанавливают задвижку с патрубком, куда подключают агрегат АН-700, с помощью которого изливаемая из скважины вода, предварительно собранная в емкость, откачивается на распределительную гребенку КНС:

- устье скважины должно быть оборудовано пробоотборным краном и счетчиком - водомером типа "Турбоквант".

3.4. Для отбора проб скважины останавливают и пускают на излив.

3.4.I. Расчет общего количества дренируемой воды производят по формуле:

$$Q = У_{кол} + У^{I} \qquad (3)$$

$$У_{кол} = 0{,}785\ Д^{2} L \qquad (4)$$

где $У_{кол}$ - объем эксплуатационной колонны или НКТ, $м^3$;

$У^I$ - объем жидкости, при котором наблюдается максимальное содержание H_2S в контрольной пробе, $м^3$;

Д - внутренний диаметр эксплуатационной колонны или НКТ, м;

L - глубина залегания кровли продуктивного пласта, м.

3.4.2. В процессе излива замеряют дебит и периодически отбирают пробы для микробиологического и химического анализа с интервалом 20-30 $м^3$ изливаемой воды.

В пробах воды определяют: содержание СВБ и химический состав по п.2.3 и 2.4 настоящей методики.

4. КОНТРОЛЬ ПЛАСТОВЫХ ВОД И ГАЗА

4.I. Пробы для контроля пластовых вод отбирают из эксплуатационных скважин.

4.I.I. Количество скважин по 2, расположенных в первом ряду от каждого нагнетательного ряда.

Примечание. В случае обнаружения СВБ и сероводорода в контрольных эксплуатационных скважинах необходимо провести дополнительное обследование 2-х скважин последующего ряда.

4.I.2. Эксплуатационные скважины, выбранные для контроля должны соответствовать следующим требованиям:

- гидродинамически быть связанными с контролируемыми нагнетательными скважинами;

- обводненность добываемой продукции должна быть не менее 60-70%.

4.2. Отбор проб, их консервирование, химический и микро-

биологический анализ производится в соответствии с п.п.2.3, 2.3.I, 2.3.2, 2.4.

4.2.I. Периодичность отбора проб - 4 раза в год.

4.3. Пробы попутного газа отбирают для качественного и количественного определения содержания сероводорода по ГОСТ II382-76.

4.3.I. Отбор проб газа для анализа производится на групповых установках.

4.3.2. Периодичность отбора газа 2 раза в год (зимой, летом).

5. КОНТРОЛЬ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД

5.I. Пробы сточной воды отбирают:

- с резервуара предварительного отстоя;
- после очистных сооружений, с выкида насосов;
- с выкида насосов кустовой насосной станции.

5.I.I. Отбор проб, консервирование, химический и микробиологический анализ производят в соответствии с п.п. 2.3, 2.4.

5.2. Периодичность отбора проб сточной воды - 4 раза в год.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОНТРОЛЯ

6.I. Обнаружение в водоисточнике жизнеспособных клеток СВБ свидетельствует о его зараженности.

6.2. Обнаружение в пробах воды, отобранных при изливе нагнетательных скважин, СВБ и прогрессирующий рост количества сероводорода, свидетельствует об активном развитии биоценоза СВБ в призабойной зоне.

6.3. Появление H_2S в добываемой продукции, в первую оче-

редь, в газе, свидетельствует о заражении СВБ продуктивных пластов.

6.4. Рост индекса активности и количества СВБ в сточных водах по сравнению с теми же параметрами пластовых вод свидетельствует о наличии в системе утилизации сточных вод условий, стимулирующих процесс сульфатредукции.

М Е Т О Д И К А

КОНТРОЛЯ ЗАРАЖЕННОСТИ СУЛЬФАТВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ, ЗАКАЧИВАЕМЫХ В ПРОДУКТИВНЫЕ ПЛАСТЫ ВОД И ДОБЫВАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

РД 39-1-163-79

ВНИИСПТнефть
450055, г.Уфа- пр.Октября,144/3
Редактор Л.Д.Чернышева

Подписано к печати 20.08.79г. П03462
Формат 60х90 1/16. Уч.-изд.л. 0,8. Тираж 150 экз.
Заказ 151

Ротапринт ВНИИСПТнефти

gost.e-ecolog.ru