

细菌对注聚驱采油污水中部分水解聚丙烯酰胺降解作用研究

蒋官澄¹, 包木太², 马先平³, 纪朝凤³, 葛红江³

(1 中国石油大学(北京)石油天然气工程学院 2 中国海洋大学化学化工学院 3 大港油田采油工艺研究院)

蒋官澄等. 细菌对注聚驱采油污水中部分水解聚丙烯酰胺降解作用研究. 钻采工艺, 2009, 32(4): 83-86, 97

摘要: 针对大港油田长期聚合物驱后, 采油污水中含有大量部分水解聚丙烯酰胺, 增加了混合液的黏度和乳化性, 使油水分离难度加大, 采出水含油量严重超标, 外排水对环境的污染也越来越明显, 亟待解决部分水解聚丙烯酰胺的降解问题。文章对硫酸盐还原菌、腐生菌、芽孢杆菌和烃类降解菌在含部分水解聚丙烯酰胺污水中的繁殖情况, 以及对部分水解聚丙烯酰胺的降解规律和最佳降解条件进行了研究, 研究表明: 将这些细菌接入部分水解聚丙烯酰胺溶液中, 能较快地适应环境而快速生长, 并对部分水解聚丙烯酰胺的降解具有较大的贡献, 且腐生菌的贡献略大于硫酸盐还原菌, 其次是芽孢杆菌和烃类降解菌; 菌群对含部分水解聚丙烯酰胺污水进行处理, 7d后部分水解聚丙烯酰胺质量浓度从52.31 mg/L降为2.78 mg/L, 5d后含油量从13.5 mg/L降为0 mg/L, 使污水达到了外排标准。

关键词: 聚合物驱油藏; 含聚合物污水; 水解聚丙烯酰胺; 细菌; 降解

中图分类号: TE 357.46 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-768X.2009.04.029

三次采油是陆上石油可持续发展的重要技术。目前, 用于三次采油的聚合物几乎是部分水解聚丙烯酰胺。注聚驱的采出液中含有大量的部分水解聚丙烯酰胺, 严重影响油水分离, 导致脱水后原油含水、污水含油、污水含悬浮物严重超标^{[1]-[2]}; 同时, 含部分水解聚丙烯酰胺的污水对环境会造成严重的污染^{[3]-[6]}, 因此, 必须对难降解的部分水解聚丙烯酰胺实施降解。目前含部分水解聚丙烯酰胺污水的处理方法很多, 比较各种方法的发展潜力, 采用调节污水营养成分, 利用微生物共代谢是经济和技术上较有竞争力的方法^{[7]-[10]}。

本文利用大港油田聚合物驱采油污水中的细菌, 进行部分水解聚丙烯酰胺降解规律研究, 并得到一组混合菌群, 利用该菌群的共代谢作用, 达到了较好的降解效果。

一、室内实验

1. 实验水质

实验用污水来自大港油田采油四厂联合站聚合物驱采油产出的污水, 矿化度 12 128 mg/L, pH 值 7.8, 含油量 15 ~ 12 mg/L, HPAM 质量浓度

52.31 mg/L。

2. 分析方法

HPAM 含量测定按照大港石油管理局企业标准 Q/DG1170-88《聚合物驱油剂室内评价方法》进行, 矿化度测定按照中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5523-2000《油气田水分析方法》进行, 含油量测定按照中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 0530-93《油田污水中含油量测定方法—分光光度法》进行。

3. 实验仪器

pHS-25 数显 pH 计(雷磁, 上海精密科学仪器有限公司); CARRY50 紫外分光光度计(Made in Varian Australia Pty Ltd)。

二、实验结果及分析

1. 硫酸盐还原菌 SRB 对部分水解聚丙烯酰胺 HPAM 的降解作用

1.1 硫酸盐还原菌 SRB 生长与部分水解聚丙烯酰胺 HPAM 降解之间的相互关系

将 1 000 mg/L 的部分水解聚丙烯酰胺溶液分装在 8 个血清瓶中, 向其中的 7 个加入 1 ml 的活化

收稿日期: 2008-11-21; 修回日期: 2009-06-12

作者简介: 蒋官澄(1966-), 教授, 博士, 博士生导师, 1987年毕业于西南石油学院。研究方向: 油气层损害与保护技术、油田化学。地址: (102249)北京市昌平区中国石油大学(北京)石油天然气工程学院, E-mail: jgc5786@126.com

SRB 菌液 (10^4 cell/ml), 另一个血清瓶留作空白实验, 将装满部分水解聚丙烯酰胺的血清瓶放置在 37°C 的培养箱中静置培养, 每隔 2 h 测定溶液的黏度损失率和 SRB 的数量。从图 1 可以看出, SRB 接入 HPAM 溶液, 4 h 后进入对数生长期, 8 h 后进入生长平稳期; 在 SRB 生长较旺盛时期, HPAM 的降解率上升较快。

1.2 SRB 对不同浓度 HPAM 溶液的降解影响

在 100 mg/L、500 mg/L、1 000 mg/L、1 500 mg/L、2 000 mg/L 一系列不同浓度的 HPAM 溶液中, 接种 10^4 cell/ml 的试验用 SRB 菌液, 并在 37°C 恒温活化培养 7 d 后, 测定部分水解聚丙烯酰胺溶液的降解率。从表 1 可以看出, 低浓度的 HPAM 溶液较适宜 SRB 的生长, 降解率较大。

1.3 SRB 初始接种量对同浓度的 HPAM 降解的影响

取不同菌浓的 SRB 菌液, 分别接种到 1 000 mg/L 的 HPAM 溶液中, 37°C 恒温培养 7 d 后, 测定 HPAM 的降解率。从表 1 可以看出, HPAM 的降解率随接种量的增加而增大, 但当接种量增加到一定程度, 降解率不再有明显的增加。

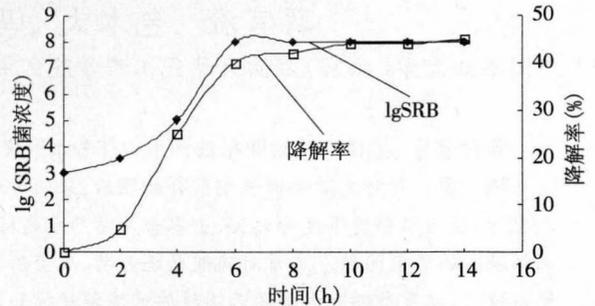


图1 硫酸盐还原菌对HPAM降解的影响因素

表 1 硫酸盐还原菌对 HPAM 降解的影响因素

HPAM 浓度对降解率的影响		初始接种量对降解率的影响		pH 值对降解率的影响		活化次数对降解率的影响	
HPAM 浓度(mg/L)	降解率(%)	lgSRB	降解率(%)	pH	降解率(%)	活化次数	降解率(%)
100	80	6.48	44.72	6.15	17.35	1	15.35
500	40	3.48	34.48	6.65	19.04	2	17.04
1000	27.6	2.48	28.48	7.26	23.46	3	19.46
1500	16.5	1.48	18.24	7.85	22.22	4	21.22
2000	14.3	0.48	16	7.95	20.69	5	22.69
-	-	-	-	9.09	12.36	6	23.36
-	-	-	-	10.84	9.63	7	23.12

1.4 不同 pH 对同浓度的 HPAM 降解的影响

取相同菌浓的 SRB 菌液, 接种到不同 pH 值的 1 000 mg/L HPAM 溶液中, 37°C 恒温培养 7 h 后, 测定 HPAM 的降解率。从表 1 可以看出, 当溶液的 pH 值在 7 左右时, HPAM 的降解率较大, 酸性条件下比碱性条件下的降解率大, 这是因为 pH 值在 7 左右时最有利于 SRB 的繁殖生长, 使 HPAM 降解。

1.5 不同活化次数对相同浓度的 HPAM 降解的影响

取经过不同连续活化次数的相同浓度 SRB 菌液, 按照同样比例接种到 1 000 mg/L 的 HPAM 中, 37°C 恒温培养 48 h 后, 测定 HPAM 的降解率。从表 1 可以看出, HPAM 的降解率随 SRB 的不同活化次数的增加而整体呈现增大的趋势, 可见细菌的连续活化次数对 HPAM 降解具有较大影响。

2. 腐生菌 TGB 对部分水解聚丙烯酰胺 HPAM 的降解作用

2.1 TGB 在 300mg/L 的 HPAM 溶液中的生长曲线

图 2 是 TGB 在 300 mg/L 的 HPAM 溶液中的生长曲线 (37°C), 结果表明 TGB 细菌可在含 HPAM 的溶液中生长, 最高菌浓达到 10^8 数量级以上。

2.2 腐生菌 TGB 对不同浓度的 HPAM 溶液降解率的影响

在 200 mg/L、300 mg/L 的 HPAM 溶液中, 接种 10^4 cell/ml 的 TGB 菌液, 并在 37°C 恒温活化培养 11 h 后, 测定 HPAM 的降解率。从表 2 可知, TGB 的生长对 HPAM 的降解率有较大影响, 到 5 d 后, HPAM 的降解率趋向于平缓。

2.3 TGB 对不同浓度的 HPAM 溶液 pH 的影响

在 200 mg/L、300 mg/L 的 HPAM 溶液中, 接种 10^4 cell/ml 的 TGB 菌液, 37°C 恒温活化培养 11 h 后, 测定溶液 pH 的变化。从表 2 中可以看出, TGB 的生长对 HPAM 溶液的 pH 有较大的影响, 溶液 pH 逐渐下降, 这与细菌对 HPAM 的降解有关。

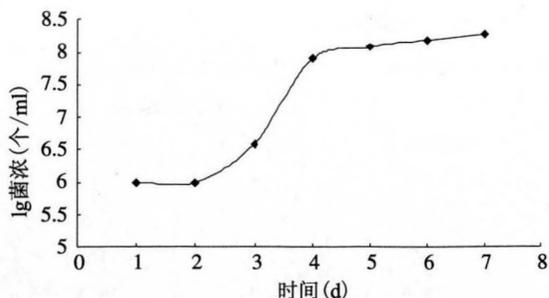


图2 TGB在0.3g/L的HPAM溶液中的生长曲线

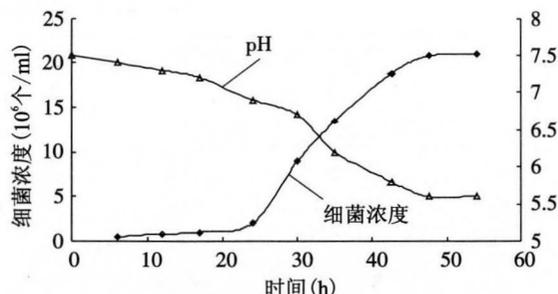


图3 细菌的生长曲线及菌液pH值的变化

表2 影响腐生菌TGB降解HPAM的因素

时间对HPAM降解率的影响			不同降解时间下HPAM溶液pH			活化次数对降解率的影响	
时间 (d)	200mg/L HPAM的降解率 (%)	300mg/L HPAM的降解率 (%)	时间 (d)	200mg/L HPAM溶液pH	300mg/L HPAM溶液pH	活化次数	降解率 (%)
0	18.4	28.2	0	7.51	7.43	1	18.2
1	15.6	24.5	1	7.47	7.34	2	19.06
3	12.8	20.8	3	7.19	7.16	3	21.5
5	4.5	5.5	5	6.63	6.94	4	24.6
7	2.5	3.2	7	6.59	6.79	5	25.5
9	1.7	2	9	6.42	6.7	6	26.14
11	1.68	1.8	11	6.4	6.69	7	25.87

2.4 不同活化次数对同浓度的HPAM黏度损失的影响

取经过不同连续活化次数的相同菌浓的试验用TGB菌液,按照同样比例接种到1000 mg/L的HPAM中,37℃恒温培养48 h后,测定溶液黏度损失的变化。

从表2可以看出,HPAM溶液的黏度损失随TGB的不同活化次数的增加而整体呈现增大的趋势,可见细菌的连续活化次数对HPAM降解的影响较大。对HPAM溶液的黏度损失率要高于SRB。

3. 芽孢杆菌对HPAM的降解作用

3.1 芽孢杆菌的生长及pH值的变化

由图3可知,芽孢杆菌在开始的24 h内几乎没有变化,但24 h之后基本适应了周围的环境并开始迅速生长,即芽孢杆菌能够在含部分水解聚丙烯酰胺的溶液里生长。在芽孢杆菌生长过程中,pH值有所降低,这主要是由于一方面部分水解聚丙烯酰胺含有羧基,另一方面芽孢杆菌新陈代谢过程中产生酸性物质所致。

3.2 生长温度对部分水解聚丙烯酰胺降解率的影响

对不同温度下,500 mg/L的部分水解聚丙烯酰胺溶液的降解率进行了测定(同时作空白实验),并确定了降解实验的最佳温度。由表3可以看出,芽

孢杆菌对部分水解聚丙烯酰胺溶液降解程度较高的温度范围是35℃~40℃。温度高于40℃降解率下降,当温度达到55℃时,部分水解聚丙烯酰胺的降解率仅为7%。

3.3 初始pH值对部分水解聚丙烯酰胺降解率的影响

配置500 mg/L的部分水解聚丙烯酰胺溶液,分别调pH值为4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.5、9.0(同时作空白实验),在其它条件不变的情况下,考查不同pH值对部分水解聚丙烯酰胺的降解情况。从表3可知,初始pH值对部分水解聚丙烯酰胺溶液中的细菌产生了一定的影响。一般的讲,芽孢杆菌生长的最适pH值范围是6.5~7.5,在pH值7.5处降解部分水解聚丙烯酰胺的效果最好,过高或过低的pH值都不利于部分水解聚丙烯酰胺的降解。

3.4 降解时间对部分水解聚丙烯酰胺降解率的影响

配置500 mg/L的部分水解聚丙烯酰胺溶液,每天测定部分水解聚丙烯酰胺的含量,对照空白计算部分水解聚丙烯酰胺的降解率。从表3可知,芽孢杆菌对部分水解聚丙烯酰胺的降解主要是在前5 d内,在之后的时间里,降解率基本稳定。因此,把第5 d作为降解实验的终止时间,降解率最高可达到38.4%。

表 3 影响芽孢杆菌降解 HPAM 的因素

温度对 HPAM 溶液降解率的影响		初始 pH 对 HPAM 溶液降解率的影响		降解时间对 HPAM 溶液降解率的影响	
温度(°C)	降解率(%)	pH	降解率(%)	时间(d)	降解率(%)
15	13	4	7	0	0
20	18	4.5	9	1	2.5
25	25	5	16	2	16
30	30.5	6	28.5	3	26.5
35	38.5	6.5	32.5	4	32.5
40	36	7	35	5	37.5
45	27.5	7.5	36	6	38
50	17.5	8.5	20	7	38.5
55	7	9	11	8	39

表 4 烃类降解菌对降解过程中 HPAM 浓度和 pH 的变化

在不同时间的降解效果		时间对溶液 pH 的影响	
时间(d)	聚合物浓度(mg/ml)	时间(d)	pH
0	58	0	6.7
1	50.5	1	6.49
2	48	2	6.46
3	44.56	4	6.44
4	34	5	6.4
5	24.4	6	6.37
6	21	7	6.32
7	15.96	8	6.28

4. 烃类降解菌对 HPAM 的生物降解作用

4.1 在不同时间的降解效果

从表 4 可知,烃类降解菌对部分水解聚丙烯酰胺具有降解作用,随着时间的增加,降解效果逐渐增大。

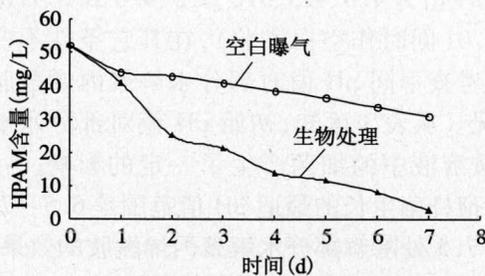


图 4 生物处理含聚污水的 HPAM 含量变化

4.2 部分水解聚丙烯酰胺过程中 pH 值的变化

从表 4 可知,烃类降解菌在对部分水解聚丙烯酰胺进行降解的过程中,溶液的 pH 逐渐降低,pH 由开始时的 6.7 经过 8 d 后逐渐降低到 6.28。

5. 含 HPAM 污水的生物处理效果评价

将聚合物驱采油污水分别加入两组生化池中,并对其中一组池中的采油污水进行杀菌处理后,再

进行空白曝气处理,往另一组池中的采油污水加入经过驯化筛选的一组混合菌群。测定两组池在不同时间下的 HPAM 和原油含量,如图 4、图 5 所示。从图 4 可知,从第 3 d 开始经过生物处理的池中 HPAM 的含量大幅度下降,从处理前的 52.31 mg/L,降至第 7 d 后的 2.78 mg/L;从图 5 可知,从第 2 d 开始经过生物处理的池中含油量大幅度下降,从处理前的 13.5 mg/L,降至第 5 d 后的 0 mg/L。

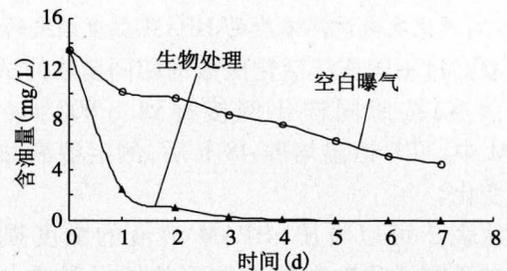


图 5 生物处理含聚污水含油量的变化

三、结论及认识

(1) 硫酸盐还原菌和腐生菌均能对部分水解聚丙烯酰胺的降解起到很好的贡献,其中腐生菌的贡献略大于硫酸盐还原菌。

(2) 以部分水解聚丙烯酰胺为碳源的芽孢杆菌属在温度为 35°C, pH 值为 7.5 的条件下对部分水解聚丙烯酰胺降解 5 d 后,500 mg/L 部分水解聚丙烯酰胺溶液的降解率最高可达到 38.4%。

(3) 以部分水解聚丙烯酰胺为氮源的烃类降解菌类,经过 7 d 培养,HPAM 溶液的 pH 由 6.7 降低到 6.28,部分水解聚丙烯酰胺的浓度总体呈现下降趋势,由开始时的 58 mg/L 降低到 15.96 mg/L。

气田的有效开发。

气井完井与作业工艺技术更加科学化、规范化和系统化,从而有利于加快我国复杂气田的有效开发。

(2)《IRP2006》突出了安全第一的指导思想,是促进安全生产有力工具。当前,安全生产的重要作用、地位已上升到空前的历史高度,重视生产安全,就是重视生命;重视生产安全,就是重视企业与广大员工最根本的利益。

安全生产是石油职工重要、光荣的责任,责任重于泰山。《IRP2006》还设置了2.12 安全一章,规定了一系列含H₂S油气井完井与维护的安全措施,如:①完好无损的井口装置所推荐使用的设备:空呼设备;环境中硫化氢的监测;通信;井场气流监测;井场安全保障。②井口移动时推荐的设备:空呼设备;空气供给呼吸装置;环境中的硫化氢监测系统;租地照明;通信;持续可移动的顺风监视装置;现场气流监测;紧急警报系统;井场安全保障;急救运载工具;其它被推荐的设备;培训机构等。

(3)《IRP2006》体现了建立、完善、科学应用的油气井完井与维护的标准体系,有利于促进三高复杂气田的安全、科学、高效开发。

《IRP2006》不仅是在加拿大阿尔伯特危险酸性井的完井与修井的推荐作法(ARP),经过8年运行,取得显著成果基础上编制而成,而且又是在引用美国石油学会、美国机械工程师协会、国家腐蚀工程师学会等一系列有利于开发高含硫化氢气田的大量著名标准基础上编制而成。

《IRP2006》在应用范围中还明确要求:本部分IRP给操作者提供了行业认可的一些方法,应与现行的加拿大节能局的有关规则和其它的相关标准结合使用。

三、学习应用《IRP2006》的经验

(1) 学习、应用《IRP2006》应和我国国情相结合;

(2) 学习、应用《IRP2006》应和我国相应石油天然气行业标准相结合;

(3) 学习、应用《IRP2006》应和生产实践相结合,在学习、应用《IRP2006》中进一步提高普光气田的完井与作业的技术水平,降低完井和作业风险,促进普光气田的安全、科学、高效开发。

参考文献

- [1] INDUSTRY RECOMMENDED PRACTICE (IRP), COMPLETING AND SERVICING CRITICAL SOUR WELLS[M]. SANCTIONED APRIL, PUBLISHED, JANUARY, 2007.
- [2] API. Bulletin on Performance Properties of Casing, Tubing and Drill Pipe[S]. 20, 3. 31. 1987, Bull. 5C2, Dalls, Texas.
- [3] API. Recommended Practice for Analysis, Design, Installation and Testing of Basic Surface Safety System[S], 2004, Dalls, Texas.
- [4] API. Specification for Wellhead Surface Safety Valves[S], 19, 2004, Dalls, Texas.
- [5] NACE. Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield, Equipment[S], 2004 Editorial Revision, MR - 01 - 75, Houston, Texas.
- [6] NACE. Standard Test Method for Evaluating Elastomeric Materials in Sour Gas Environments[S], TM187 - 88, Houston, Texas.
- [7] ERCB. Gas Well Testing, Theory and Practice[S], ERCB Guide G - 3, 4h, 1979.
- [8] ERCB. Oil Gas Conservation Regulations[S], 1986.

(编辑:黄晓川)

(上接第86页)

(4)通过室内模拟对比试验表明,经过生化曝气处理后,HPAM含量和含油量都有大幅度下降,7d后HPAM的含量由处理前的52.31 mg/L,降至2.78 mg/L;5d后含油量从处理前的13.5 mg/L降至0 mg/L。

参考文献

- [1] 余跃惠,周玲革,舒福昌. 七株聚丙烯酰胺降解菌对PAM的降解性能评价[J]. 生物技术, 2005, 15(5): 63 - 66.
- [2] 程林波,张鸿涛. 废水中聚丙烯酰胺的生物降解试验研究初探[J]. 环境保护, 2004, (1): 20 - 23.
- [3] 韩昌福,李大平. 聚丙烯酰胺生物降解研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2005, 11(5): 648 - 650.

- [4] 张英筠,魏呐,李凤凯,等. 高效复合微生物菌剂对聚丙烯酰胺的无害化降解[J]. 油气田环境保护, 2005, 15(4): 28 - 31, 59.
- [5] 黄峰,卢献忠. 驱油用水解聚丙烯酰胺生物降解性研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2001, 24(1): 34 - 36.
- [6] 李宜强,沈传海,景贵成,等. 微生物降解HPAM的机理及其应用[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(6): 738 - 742.
- [7] 李蔚,刘如林. 一株聚丙烯酰胺降解菌降解聚丙烯酰胺及原油性能研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 1116 - 1121.
- [8] 孙晓君,王志平,刘莉莉,等. 油田驱采出水中聚丙烯酰胺在SBR中的生物降解特性研究[J]. 化学与生物工程, 2005(2): 16 - 17.

(编辑:包丽屏)