

文章编号: 0253-2697(2003)06-0059-05

以部分水解聚丙烯酰胺和原油为营养源的 微生物筛选及性能评价

廖广志 石 梅 李 蔚 侯兆伟 韩培慧 杨振宇

(大庆油田有限责任公司勘探开发研究院 黑龙江大庆 163712)

摘要: 在大庆油田,聚合物驱工业化推广应用取得了显著的经济效果,比水驱提高采收率 10% 以上,目前产油量已突破 10^7 t/a,成为油田可持续发展的重大技术措施。尽管如此,聚合物驱后油层中仍有 50% 的原油未被采出。针对大庆油田聚合物驱后油层的物化环境,筛选出了以聚合物和原油为营养源增油的菌种。并对其性能进行了系统的评价。物理模拟驱油实验结果表明,聚合物驱后单独微生物驱可提高采收率 5%,微生物驱与化学驱结合可提高采收率 16%。

关键词: 聚合物驱;微生物驱;部分水解聚丙烯酰胺;物理模拟驱油实验;菌种;性能评价;提高采收率

中图分类号: TE357

文献标识码: A

Selection and evaluation of microorganisms taking partially hydrolyzed polyacrylamide and crude oil as nutritional source

LIAO Guang-zhi SHI Mei LI Wei HOU Zhao-wei HAN Pei-hui YANG Zhen-yu

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Daqing Oilfield, Daqing 163712, China)

Abstract: A good economic benefit in the industrialized application of polymer flooding has been achieved in Daqing Oilfield. The oil recovery of polymer flooding increased by 10 percent of original oil in-place (OOIP) more than that of water flooding. The polymer flooding has become the most important step to maintain the continuous development of oilfield. However, there is still about 50 percent of remaining oil in the oil-bearing formation after polymer flooding. It is important to deal with the remaining oil while developing Daqing Oilfield. According to the special physical and chemical environment of the reservoir after polymer flooding in Daqing Oilfield, the microorganisms that can grow with partially hydrolyzed polyacrylamide (PHPA) and take crude oil as the nutritional source were selected. At the same time, the characteristics of the microorganisms were evaluated. Physical simulation flooding experiments showed that oil recovery could increase by 5 percent of OOIP using microbial flooding and by 16 percent of OOIP with combined microbial-chemical flooding after polymer flooding.

Key words: polymer flooding; microbial flooding; partially hydrolyzed polyacrylamide; physical simulation flooding test; microorganisms; characteristics evaluation; enhancing oil recovery

大庆油田聚合物驱自 1996 年投入工业化应用以来,已投入聚合物驱工业化区块 25 个,面积 237.93km^2 ,动用地质储量 $4.053 \times 10^8\text{t}$ 。如何经济有效地开发聚合物驱后的剩余油,对油田的可持续发展至关重要。微生物采油技术是一项行之有效的三次或四次采油技术,其主要特点是成本低、适应性强、施工方便、不伤害油层、不污染环境,特别对于枯竭或接近枯竭的油藏更显示其强大的作用。

聚合物驱后油层不仅有 50% 的剩余油,还有部分聚合物被吸附和滞留在岩石孔隙及表面上^[1],储层滞

留聚合物达 $801.64 \sim 1603.29\text{kg}/\text{m}^3$ ^[2],为此,开展了聚合物驱后利用微生物进一步提高采收率的探索性研究。

聚合物驱后油层中不仅有油、水,还有滞留的部分聚合物^[3],因此采用以聚合物和原油为碳源的菌种进行驱油。美国 1984 年的专利 US4450908 介绍了在生物聚合物驱后注入各种微生物的实验结果^[3];中国大港油田 1995 年在港西四区的聚合物驱后井组进行了微生物驱的先导性矿场试验^①。本文着重介绍适应聚合物驱后油藏环境菌种的各种生理生化性能和提高采收率效果的评价。

基金项目: 国家“九五”重点科技攻关项目(96-121-06-09)部分成果。

作者简介: 廖广志,男,1965 年 1 月生,1998 年从大庆油田博士后工作站出站,现任大庆石油勘探开发研究院总工程师,教授级高工。

① 刘金峰. 大港油田微生物驱油探索研究项目进展. 大港油田集团有限公司,1997.

1 菌种的筛选

从大庆油田各采油厂聚合物区块筛选优化出能在聚合物和原油存在的条件下生长繁殖、代谢产生有机酸、活性物质、降解原油提高采收率的 SHB、MRT、P178、PHL、gwn 等菌种 5 株。菌种的大小为 $0.8 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ，形态有棒状、节杆等，属兼性厌氧菌。

2 菌种性能评价

2.1 菌种发酵液界面张力

为了检验菌种发酵液中活性物质的界面活性，检测了各菌种发酵液的界面张力，结果见表 1。

表 1 细菌发酵液及原油的界面张力检测结果
Table 1 Initial interface tension data of crude oil and microorganism system

序号	菌名	密度差 $/(g \cdot mL^{-1})$	界面张力 $/(mN \cdot m^{-1})$	降低率 /%
1	空白样	0.146	35.38	—
2	SHB	0.152	5.73	83.80
3	gwn	0.144	8.14	76.99
4	MRT	0.160	10.43	70.52
5	P178	0.146	11.71	66.90
6	PHL	0.146	11.89	66.39
7	配伍菌 PW	0.178	3.84	89.15

表 2 细菌作用后原油全烃色谱分析参数

Table 2 Chromatogram analysis parameters for fermented crude oil by bacteria

编号	样品	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}	Pr/Ph	OEP	$\frac{\sum C_{21}^-}{\sum C_{22}^+}$	增加率 /%	$\frac{C_{21} + C_{22}}{C_{28} + C_{29}}$	增加率 /%
1	空白样	0.21	0.17	1.23	1.06	0.81	—	1.48	—
2	gwn	0.33	0.25	1.34	0.99	1.07	32.1	1.74	17.6
3	P178	0.20	0.17	1.28	1.12	1.28	58.0	2.01	35.8
4	SHB	0.23	0.18	1.30	1.13	1.29	59.3	1.85	25.0
5	MRT	0.20	0.18	1.16	1.10	1.14	40.7	1.97	33.2
6	PHL	0.44	0.29	1.37	1.12	1.08	33.3	2.20	48.6
7	PW	0.35	0.27	1.31	1.14	1.31	61.7	2.38	60.8

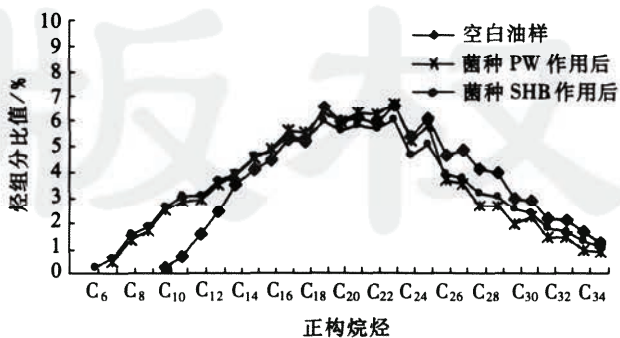


图 1 菌种作用前后正烷烃碳数分布情况

Fig. 1 The distribution of n -alkane carbon of treated crude oil and non-treated crude oil by bacteria

2.2 菌种发酵液产生有机酸

菌种在发酵时产生了不同含量的有机酸，浓度由 300mg/L 至 8020mg/L 。其中，SHB 菌种发酵时产生有机酸浓度为 6400mg/L ，gwn 菌种发酵时产生有机酸浓度为 1725mg/L ，P178 菌种发酵时产生有机酸浓度为 895mg/L ，PW 菌种发酵时产生有机酸浓度为 8020mg/L ，PHL 菌种发酵时产生有机酸浓度为 300mg/L ，MRT 菌种发酵时产生有机酸浓度为 659mg/L 。

2.3 菌种对原油烷烃的作用

将菌种作用前后的原油进行全烃色谱分析。姥鲛烷 (nC_{17})、植烷 (nC_{18}) 是衡量生物降解原油的参数。从生油学角度常把 Pr/ nC_{17} 和 Ph/ nC_{18} 的值作为生物降解原油因子的重要指标，可判别原油降解的程度，结果见表 2。

2.4 菌种作用后原油正烷烃碳数的变化

在正构烷烃参数中， $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 值和 $(C_{21} + C_{22}) / (C_{28} + C_{29})$ 值是描述油气运移的参数。并确定 C_{21}^- 以前为轻组分， C_{22}^+ 以后为重组分，如果 $\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$ 和 $(C_{21} + C_{22}) / (C_{28} + C_{29})$ 的值增加，表明菌种作用后原油的轻组份增加。结果见微生物作用前后原油色谱曲线图 1。

2.5 菌种作用前后原油物性的变化

菌种作用后原油的物性发生了变化，菌种作用前原油的凝固点是 41°C ，作用后是 27°C 。另外，恩氏蒸馏实验数据表明，菌种作用前后原油的初馏点由 180°C 降低到 100°C ，其结果见表 3。

同时从柱色谱法检测数据表 4 中看出，菌种作用后原油的含蜡、含胶量都有所降低。菌种作用后的原油酸值增加(见表 5)。

微生物作用后原油的化学结构也发生了变化，菌种 P178 作用后的原油有氧化物产生，对饱和烃的质谱分析发现，在保留时间 428min 后产生了丙酸 $\text{CH}_3 \cdot$

CH₂·COOH,在保留时间 373min 后产生了十八碳二烯酸 C₁₇H₃₁·COOH,在保留时间 328min 后产生了十六烷酸 C₁₅H₃₁·COOH^[4],同时分析出了降解聚合物中

表 3 菌种作用前后原油恩氏蒸馏数据

Table 3 The data of Engler distillation of non-treated crude oil and treated crude oil

温度 /℃	作用前馏份体积 /%	作用后馏份体积 /%	增加馏份体积 /%
100	—	0.6	0.6
120	—	1.6	1.6
140	—	2.4	2.4
160	—	3.1	3.1
180	0.4	4.7	4.3
200	2.0	6.3	4.3
220	4.5	7.5	3.0
240	7.1	8.9	1.8
260	10.0	11.0	1.0
280	12.8	13.4	0.6
300	17.5	17.8	0.3
总馏量	20.4	21.3	0.9

表 4 菌种作用前后原油含蜡含胶数据

Table 4 The data of gel content and paraffin content of treated crude oil and non-treated crude oil by bacteria

	含蜡量 /%	降低率 /%	含胶量 /%	降低率 /%
作用前	24.5	—	作用前 34.1	—
作用后 gwn	22.8	6.94	作用后 32.7	4.11
作用后 P178	13.1	46.5	作用后 32.4	4.99
作用后 SHB	14.9	39.2	作用后 33.7	1.17
配伍菌 PW	12.6	48.6	作用后 30.8	9.68

表 5 酸值的测定数据

Table 5 The determined acid values of fermentation liquid

编号	样品名称	酸值 [KOH]/(mg·g ⁻¹)
1	空白原油	0.015
2	gwn	0.243
3	SHB	0.135
4	P178	0.073
5	MRT	0.573
6	PHL	0.465
7	PW	0.983

的乙酰胺 CH₃CONH₃。对芳烃的色质分析表明,在保留时间 868min 产生了环己二烯 1,4 二酮 C₁₄·H₂O·O₂,在保留时间 898min 出现了 3a,7-产烷生物,在保留时间 978min 产生了碳酸 C₆H₅OH。

微生物作用后原油族组成也发生了很大的变化。饱和烃含量相对增加,芳烃、非烃、沥青含量相对减少,说明微生物可改变原油的各项组份,分析结果见表 6。

表 6 菌种作用前后原油族组成检验数据

Table 6 The group composition analysis of crude oil treated and non-treated by bacteria

编号	样品名称	饱和烃 /%	芳烃 /%	非烃 /%	沥青质 /%
1	空白原油	61.57	17.82	17.00	3.62
2	gwn	67.26	16.42	12.42	0.90
3	SHB	63.76	16.32	11.92	3.01
4	P178	78.06	13.32	8.07	0.55
5	PHL	72.64	15.79	10.78	0.79
6	MRT	69.22	17.09	10.84	0.85

2.6 菌种作用后原油提高采收率指数

表 7 数据说明, gwn、SHB、P178、MRT、PW 等菌种作用后原油的牛顿指数、粘度变化量和提高采收率指数增加,表明提高采收率潜力较大。由图 2 看出,微

表 7 牛顿指数、粘度变化量、提高采收率指数各项参数

Table 7 The parameter about Newtonian Index, Delta viscosity Index and EOR Index

编号	名称	牛顿指数	粘度变化量	提高采收率指数
1	原油	1	0.00	1
2	gwn	4.05	0.67	3.03
3	SHB	4.8	0.72	3.57
4	P178	4.09	0.68	3.13
5	PHL	1.76	0.21	1.26
6	MRT	4.17	0.70	3.30
7	PW	6.00	0.81	5.26

生物作用后原油粘度得到改善,原油粘度随剪切速率的增大趋向于直线关系,原油由假塑性流体向牛顿流体转化。

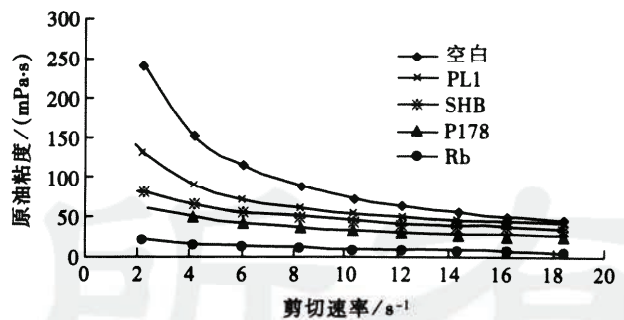


图 2 微生物作用前后原油粘度曲线

Fig. 2 The rheological curves of crude oil before or after treatment by bacteria

2.7 菌种的 pH 值及与本源菌的兼容性

将筛选的菌种与油层内的本源菌做兼容性实验,活菌数一般达到 10⁸~10⁹ 个/ml,因为筛选分离得到的菌种都是来自油层产出水中。菌种最佳的生长 pH 值是 4~9(油田水的 pH 值是 8~9),实验结果见表 8。

表8 菌种与地层水的配伍性实验数据

Table 8 The experimental analysis of compatibility between microorganisms and formation water

序号	水样产地	本源菌数 (个·mL ⁻¹)	地层水 pH 值	目的菌数 (个·mL ⁻¹)	地层水矿化度 (g·L ⁻¹)	目的菌 pH 值
1	大庆采油一厂	10 ²	8~9	SHTB 10 ⁹	3.965	6
2	大庆采油二厂	10 ²	11~12	P178 10 ⁸	4.968	8~9
3	大庆采油三厂	10 ²	8	P24 10 ⁸	3.722	5.5
4	大庆采油四厂	10 ²	8	MRT 10 ⁹	3.509	6.0
5	大庆采油六厂	10 ²	8	gwn 10 ⁸	3.610	5

2.8 菌种能降低聚合物的粘度

菌种以聚合物为食物链,将高分子结构破坏,发生

链分解,从而造成粘度下降^[5]。由表9可以看出,菌种

SHB、gwn 等将聚合物溶液的粘度由初始的 18.6mPa·s

表9 微生物对聚合物粘度的影响

Table 9 The effect of microorganisms on HPAM solution

菌种 名称	接入前		接入后							
	粘度 (mPa·s)	菌数 (个·mL ⁻¹)	7d		15d		22d		30d	
			粘度 (mPa·s)	菌数 (个·mL ⁻¹)	粘度 (mPa·s)	菌数 (个·mL ⁻¹)	粘度 (mPa·s)	菌数 (个·mL ⁻¹)	粘度 (mPa·s)	菌数 (个·mL ⁻¹)
SHB	18.6	—	3.02	1.2×10 ⁸	2.10	0.8×10 ⁸	2.50	5.4×10 ⁷	1.00	5.1×10 ⁷
QWN	18.6	—	2.45	0.8×10 ⁸	2.40	0.3×10 ⁸	1.80	7.1×10 ⁷	1.10	8.4×10 ⁶
P178	18.6	—	6.50	1.6×10 ⁹	6.80	3.1×10 ⁹	3.40	2.5×10 ⁹	2.10	5.5×10 ⁸
PHL	18.6	—	1.80	5.3×10 ⁸	1.50	8.2×10 ⁸	1.20	7.3×10 ⁷	1.00	2.0×10 ⁷
MRT	18.6	—	14.8	3.6×10 ⁴	14.4	2.2×10 ⁵	13.3	4.3×10 ⁷	1.05	7.0×10 ⁸
空白样	18.6	—	17.2	—	19.1	—	15.4	—	16.7	—

下降到 30d 后的 1.0mPa·s(聚合物溶液浓度为 500 mg/L)。同时观察了微生物作用聚合物后其分子结构的变化,发现微生物作用前的聚合物结构像链状一样排列有序,结构连接得很均匀。但是微生物作用后的聚合物结构像树干一样交叉杂乱无张,有序的链状结构消失。

2.9 微生物能降低聚合物的分子量

图3~图4表明,由于微生物的作用加速了聚合

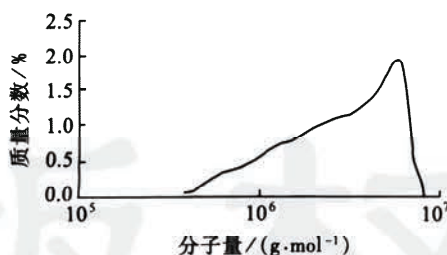


图3 聚合物分子量分布

Fig. 3 Curves of molecular weight distribution of HPAM non-treated by bacteria

物的水解和降解,较大分子聚合物的分子量明显降低,聚合物的分子量分布宽度也相对变窄,峰值向低分子量方向偏移。微生物作用后聚合物分子量分布从(10⁶~10⁷)g/mol 变为(10⁵~10⁶)g/mol。

2.10 微生物对聚合物结构及 pH 值的影响

微生物作用后聚合物溶液 pH 值从 9.62 降为

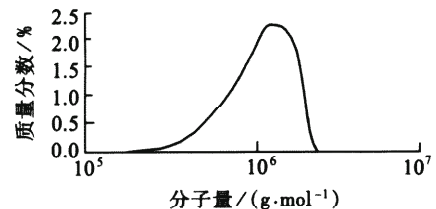


图4 微生物作用后聚合物分子量分布

Fig. 4 Curves of molecular weight distribution of HPAM treated by bacteria

7.35,这是由于部分酰胺基水解生成羧基,导致溶液 pH 值降低。红外光谱分析表明,聚合物伯酰胺的 V_{C-N}在 1413.82cm⁻¹有比较强的吸收峰(图5),微生

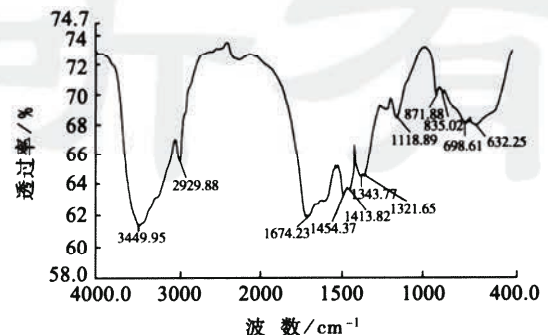


图5 不加微生物的聚合物红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrogram of HPAM non-treated by bacteria

物作用后 V_{CN} 在 1413.82cm^{-1} 处无吸收峰。由于微生物使聚合物分子链上的酰胺基水解成羧酸,在 2856.08cm^{-1} 有一个强的吸收峰(图6),且是羧基上的—OH的吸收峰,这说明聚合物分子中除了羧酸盐之外,还新生成了羧酸。

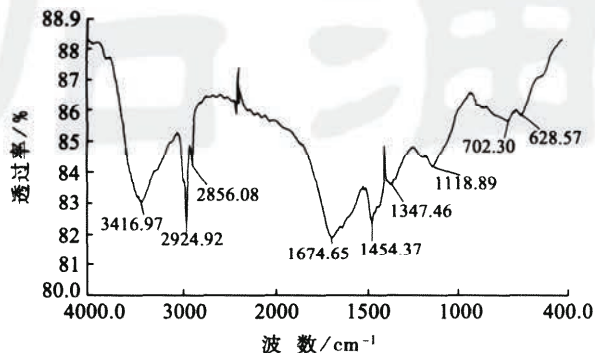


图6 加入微生物的聚合物红外光谱图

Fig.6 Infrared spectrogram of HPAM treated by bacterin

3 岩心驱油实验

(1) 实验条件 实验用水取自聚合物配制站;聚合物: 14×10^6 聚丙烯酰胺;碱:氢氧化钠;表面活性剂:烷基苯磺酸盐。

(2) 物理模型及实验步骤 采用人造二维纵向非均质物理模型,模型尺寸为 $3.6\text{cm} \times 3.6\text{cm} \times 30\text{cm}$,渗透率变异系数 V_k 为 0.72。

实验步骤是:水驱(综合含水率 98%) + 聚合物驱(注入浓度为 570mg/L 的聚合物溶液) + 水驱(综合含水率为 98%) + 微生物驱 + 化学驱 + 后续水驱(综合含水率 98%)。

(3) 实验结果

实验详细结果见表10,其中表10中编号1~2号模拟实验为聚合物驱后注入孔隙体积倍数为0.2的微生物菌液,提高采收率4.8%~5.51%;编号3~4号

表10 聚合物驱后微生物驱油模型数据

Table 10 The data of MEOR after polymer flooding in core displacement test

编号	菌液配方	孔隙体积 /mL	孔隙度 /%	渗透率 /($10^{-3}\mu\text{m}^2$)	含油饱和度 /%	水驱采收率 /%	聚合物 EOR /%	MEOR /%
1	配伍菌	90.18	23.36	1164	67.64	43.44	14.75	4.80
2	配伍菌	90.01	23.32	1195	77.76	36.57	14.28	5.51
3	配伍菌	92.01	23.14	1281	73.6	38.97	11.02	7.35
4	配伍菌	94.00	23.98	1326	73.4	41.30	10.14	6.95
5	配伍菌	75.30	19.26	1317	67.07	41.58	10.89	16.83
6	配伍菌	95.01	24.46	1328	73.68	40.17	9.29	16.43

模拟实验为聚合物驱后注入孔隙体积倍数为0.2的微生物菌液+孔隙体积倍数为0.2的聚合物保护段塞,后续水驱提高采收率6.95%~7.35%;编号5~6号模拟实验为聚合物驱后注入0.2的微生物菌液+孔隙体积倍数为0.3的(ASP)溶液+孔隙体积倍数为0.2的聚合物,后续水驱提高采收率16.43%~16.83%,模型实验表现出较好的重复性。

4 结论

(1) 筛选出了以原油和聚合物为碳源的兼性厌氧菌5株,并能在油层条件下生长、繁殖及产生活性物质。

(2) 微生物作用后原油性质发生了变化,初馏点、凝固点、含蜡量、含胶量下降,轻组份、酸值增加,油-水界面张力降低,牛顿指数、粘度变化量和提高采收率指数提高。

(3) 微生物作用后聚合物分子量和粘度下降,分子结构发生了变化。

(4) 模型驱油实验结果表明,聚合物驱后单独进行微生物驱可进一步提高采收率约5%;若后加聚合物保护段塞可提高采收率约7%;若微生物驱与三元复合驱结合进行可提高采收率16%左右,但用量过大,配方尚须进一步优化。

参 考 文 献

- [1] 郭尚平,田根林,王芳,等. 聚合物驱后进一步提高采收率的四次采油问题[J]. 石油学报,1997,18(4):49-53.
- [2] 史权. 微生物提高原油采收率技术的发展及应用[J]. 世界石油工业,1997,4(10):38-42.
- [3] Hitzman O Donald. Enhanced oil recovery process using microorganisms[P]. 美国专利:US4 450 908,1984.
- [4] R M 阿特拉斯. 石油微生物学[M]. 黄第藩,等译. 北京:石油工业出版社,1991:6-9.
- [5] Grula M M. Interactions of polyacrylamides with certain soil pseudomonads[J]. Dev. Ind. Microbiol, 1981, 22(3): 451-457.

(收稿日期 2003-02-15 改回日期 2003-04-07 编辑 孟伟铭)