

砂岩储层中原油微生物降解的模拟实验研究^①

陈传平 梅博文 易绍金 王大华^② 金迪威 张春明

(江汉石油学院, 湖北沙市 434102)

提 要 模拟辽河冷东—雷家地区的砂砾岩储层条件,采用该地区的正常原油,在 30℃ 恒温 and 充氧下以及有营养元素的水溶液中,进行了原油喜氧微生物降解实验。实验表明,经微生物降解后,原油的化学组成发生了较大变化,饱和烃含量下降,沥青质、非烃含量上升;水溶液的 pH 值下降,并在其中检测出了有机酸,可见在微生物的代谢过程中,原油中的烃类分子被部分转化为水溶性含氧酸性产物。降解实验的油样与取自同一地区的两个重质原油饱和烃气相色谱图比较,两者在组成上极其相近,其结果说明辽河油田的重油成因,是原油遭受了喜氧微生物的降解。实验对微生物降解过程的动力学进行了初步研究。微生物对饱和烃馏分中不同化合物的降解序列为:短链正构烷烃、长链正构烷烃、异构烷烃、环状烷烃。但当各组分间的浓度发生较大变化时,降解序列会有所不同。

关键词 生物降解 喜氧微生物 重质原油饱和烃 有机酸 降解反应动力学

分类号 p 593/p 618. 130. 2

第一作者简介 陈传平 男 38岁 讲师 储层地球化学

前 言

重质原油几乎分布在我国所有的油气区内,有着良好的勘探前景。在地质时代和埋藏深度分布上,我国重质油藏大部分属于浅层埋藏,一般在 500~ 2 000 m 以内,而且多分布于生油凹陷的边部,储油物性较好,有利于开发利用^[1]

在成因分类上,次生的,经过氧化、水洗和微生物降解的重质原油要占相当大的比例。据 J M Hunt (1979) 估计,世界上约有 10% 的石油储量被细菌所破坏,另外有 10% 被改造过。

微生物对原油的降解作用已经由许多人进行过研究。在一般情况下,微生物利用烃类物质进行代谢反应的顺序如下:短链正构烷烃 > 长链正构烷烃 > 异构烷烃 > 环状烷烃 > 芳香烃 > 杂环烃 > 沥青质^[3]。微生物对原油的改造能使原油中杂原子 (N O S) 化合物增加,沥青质含量也增加。这种作用可能由于细菌的新陈代谢作用,或者由于细菌选择性消耗了某些烃类,使杂原子化合物残留下来,即相对富集起来^[4,5]。

储集层中发生的原油生物降解作用通常认为是由喜氧微生物引起的,特别是较浅处的储层^[1,5]。在储层条件下,微生物对原油的降解总是发生在油水

界面上,其最佳生长温度范围在 20~ 50℃。氧气是喜氧微生物生存的重要条件。在埋藏较浅的地层水交替带,由于地表水渗入,存在一定数量氧气。事实证明,重质原油往往只是局部地分布在盆地边缘或浅层,古风化壳和侵蚀面附近或古潜山顶部以及开启程度较高的构造边部或张性断裂带上。在这样的构造条件下,油田水与地表水交换活跃,矿化度降低^[6]。在低矿化度的流动水中,溶解氧含量达到 8 ml/L 即能使原油发生生物降解^[2]。在厌氧条件下某些类型的细菌为满足它们对氧的需要而还原硫酸盐类^[7]。

研究微生物对原油降解作用,不仅可以对重油的成因有更深刻的认识,而且可利用生物技术,提高原油采收率 (M EOR),有着极其重要的意义^[3,8]。原油的微生物降解过程中能产生大量有机酸,其它可溶有机化合物及表面活性剂和大量气体^[9]。其中除 H₂S 外,其它产物均有助于克服储层中对原油的束缚力。作为强化采油的一种技术,国外已开展了大量的研究工作,并已应用于现场实践。

我们选取辽河油田冷东—雷家地区几个不同原油模拟砂岩储集条件进行了喜氧微生物对原油的降解实验。

① 中国石油天然气总公司重点项目“次生孔隙成因机制研究 (1991~ 1994) 的部分工作

② 九六届地质系毕业生

收稿日期: 1995- 10- 30

1 样品地质背景

实验样品取自辽河油田冷东—富家地区的发育巨厚—厚层块状砂砾岩储层。储层非均质性强,且泥质隔夹层不发育,断裂发育,将工区划分为17个断块,各断块各层组性质差异较大。储层中原油以高比重、高粘度、高含胶量的重油为主。在平面分布上,原油物性的变化受构造单元控制,呈现出由洼陷→陡坡带的内带、中带、外带,原油物性由好到差的分布序列。表现为:原油比重、粘度、胶质+沥青质含量沿垂直陡坡带方向由洼陷带→陡坡带依次增加,而含脂量、凝固点依次减小。纵向上分布趋势随着埋深增大由差变好。埋深小于1900m,以稠油为主;埋深大于2000m,为正常原油分布带,原油密度小于0.90,介于其间属过渡带。

本区油田水矿化度低,变化大,一般为 $1\ 000\times 10^6\sim 12\ 000\times 10^6$ 。油田水总矿化度在 $2\ 000\times 10^6\sim 4\ 000\times 10^6$,占50%以上。总矿化度的分布,在平面上由洼陷带→陡坡带由大→小,由 $10\ 000\times 10^6\sim 2\ 000\times 10^6$,纵向上随埋深增加,由 $3\ 400\times 10^6\sim 4\ 400\times 10^6$,与原油物性的变化趋势相对应,即矿化度降低,原油物性变差。

实验所用两个原油采自内带的冷35井和冷118井,属正常原油。另外,选取了中至外带的冷37井,冷88井两个重质原油,与实验结果相比较。各原油的物理化学性质列于表1。

2 实验部分

如前所述,发生在较浅处砂岩储层中的原油降解主要由喜氧微生物引起。因此,储层中温度较低,地层水活动相对活跃,矿化度较低,有一定数量游离态氧气补给。模拟实验参照这些条件,选用好氧菌种和较低无机盐浓度的培养基水溶液。整个实验是在较低的温度(30℃)和充氧下进行的。

2.1 微生物学部

1) 合成卤水 与 K. Boseckev (1992)^[10]相同,2000 ml蒸馏水中加入 23.4 g NaCl; 0.75 g KCl; 7.0 g $MgSO_4\cdot 7H_2O$; 0.3 g KH_2PO_4 ; 0.7 g K_2HPO_4 和 1.0 g NH_4NO_3 。所用试剂均为分析纯。用无机酸、碱调节水样 pH值至 7.2左右。

2) 含菌水样 取肥沃土壤 20 g,加入冷35井原油样 2.0 g,混合均匀(称为油污土壤)。于20±1℃生化培养中培养10天。

取合成卤水 50 ml,加入冷35井原油 1.0 g,加入上述油污土壤 2.0 g于玻璃三角瓶中,在摇床(HYAH型)(30±1℃,150rpm)中培养2天。经自然沉淀后取培养上层液 20ml,离心(3000rpm)取沉淀物,用合成水样洗涤3次后,用50 ml合成水样稀释成含菌水样备用。

冷118井原油降解菌种制备同上,所用原油为冷118井原油。

3) 微生物鉴定 取含菌水样和原油生物降解过程中的水样进行涂片染色镜检,可见大量球菌和杆菌。其中以杆菌为主。有革兰氏阳性菌和阴性菌,以阳性菌为主。

1.2 实验步骤

在6个500 ml三角烧瓶中,分别加入合成水样 95.0 ml,含菌水样 5.0 ml,1-3瓶内加入冷35井原油样 2.5 g; 4-6瓶内加入冷118井原油样 2.0 g。塞上棉塞,放在恒温摇床内恒温(30±1℃),充氧(转速160rpm)培养,时间分别为10天,30天,60天。

实验结束后,将降解后的油水混合物转移至分液漏斗进行油水分离。用 $CHCl_3$ 将降解瓶淋洗干净,淋洗液并入对应编号漏斗中,用 $CHCl_3$ 萃取水相中残留有机质。

原油样和各降解油样进行红外光谱分析和硅胶—氧化铝柱层析组成分离分析;饱和烃馏分进行GC,GC-MS分析。

分离水样测定pH值。利用毛细管等速电泳法(ITP)和滴定法测定有机酸总量。

3 结果和讨论

3.1 微生物降解作用对原油化学组成的影响

降解前后的族组成分析结果列于表1。

从表1中可以看出,两个正常原油经实验条件下的微生物降解后,饱和烃的含量急剧下降,而沥青质和非烃均显著增加。实验进行至60天,降解后的油样族组成已接近油田两个重油样品的族组成,饱和烃含量30%~40%,沥青质和胶质含量35%~50%。实验前后芳烃含量有所增加变化较缓慢。这种现象可能是由于微生物优先降解饱和烃,一方面使原油中其它组分相对富集,另一方面,微生物的代谢过程中产生了大量非烃化合物,引起了原油沥青质和非烃化合物的急剧上升,这些化合物正是影

响原油特性的重要物质。

表 1 降解前后各油样族组成分析结果

Table 1 Analytical results of different oil sample groups before and after degradation

样品	深度	比重	饱和烃 (%)	芳香烃 (%)	沥青质 (%)	胶质 (%)
冷 35	3249~ 3323	0. 8708	69. 3	18. 2	6. 2	11. 8
降解 1	10天		44. 6	24. 5	14. 2	20. 4
2	30天		31. 3	18. 5	33. 6	16. 8
3	60天		33. 9	25. 4	16. 3	24. 5
冷 118 (下)	2358~ 2370	0. 8901	57. 4	19. 3	8. 2	17. 7
降解 4	10天		38. 7	21. 3	20. 4	19. 6
5	30天		34. 9	18. 5	26. 0	20. 5
6	60天		35. 3	21. 9	20. 5	22. 3
冷 37	1608		28. 8	18. 8	23. 2	29. 2
冷 88	1357~ 1399		39. 7	25. 4	18. 0	16. 9

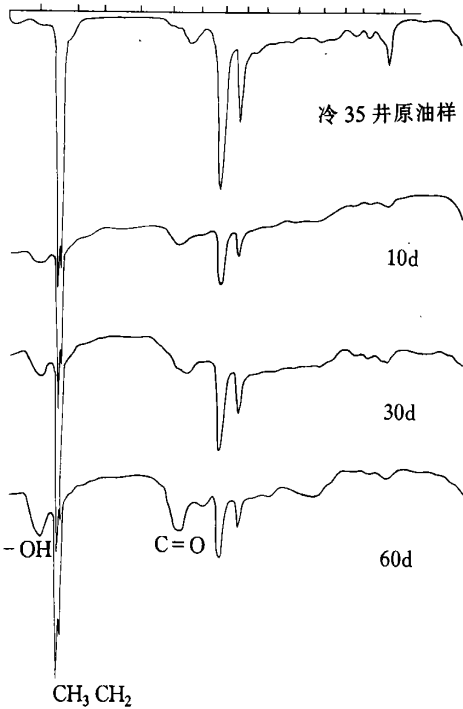


图 1 原油样降解 10d, 30d, 60d后的红外谱图 (以冷 35井原油为例)

Fig. 1 Infrared spectroscopic graph of the crude oil after degradation 10d, 30d and 60d (take the crude oil of well leng 35 tor example)

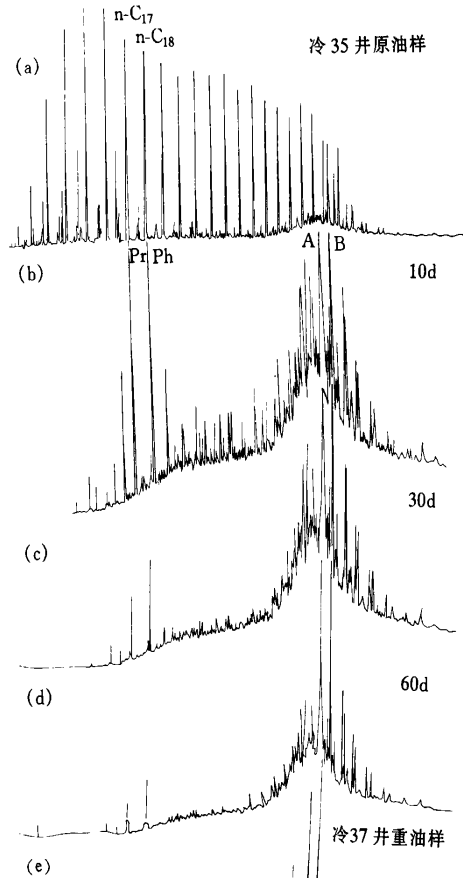


图 2 冷 35 井的油样降解以后的 GC 图 及与冷 37 井重油样的比较

Fig. 2 Comparison between GC graph of the oil sample from well leng 35 after degradation and heavy oil sample from well leng 37

图 2 冷 35井的油样降解以后的 GC图 及与冷 37井重油样的比较

Fig. 2 Comparison between GC graph of the oil sample from well leng 35 after degradation and heavy oil sample from well leng 37

从原油样品降解前后的红外光谱图 (图 1) 可以看出, 随着降解实验的进程, 代表 $C=O$ 基团的 1660 cm^{-1} 和 $-OH$ 基团的 3300 cm^{-1} 等杂原子吸收峰不断增强, 而反映烃类基团的吸收峰 (如 2950 cm^{-1}) 逐渐减弱, 可见杂原子化合物相对于烃类物质在不断增加, 也就是说, 原油中杂原子化合物在不断增多。

微生物的作用使饱和烃馏分中的不同化合物组成也发生了变化。冷 35井原油样降解前后的饱和烃 GC图 (图 2a b)表明原油降解至 60天,正构烷烃几乎消失殆尽,异构烷烃还有所保留,而多环的藿烷、甾烷系列却急剧增加。与冷 37井重油油样的 GC图 (图 2e)相比较,两者分布模式极其相近。

为了定量地反映烃类遭受降解的过程,我们根据梅博文等^[6]提出的两个相关的降解指数 NI

$$NI = \frac{n_{C17} + n_{C18}}{(n_{C17} + n_{C18}) + (i_{C19} + i_{C20})} \times 100 \text{ (面积百分比)}$$

和 IC

$$IC = \frac{i_{C19} + i_{C20}}{(i_{C19} + n_{C20}) + (A + B)} \times 100 \text{ (面积百分比)}$$

计算了各油样的 NI和 IC值,结果列于表 2,式中 A B由 GC-MS定性分别为 α - β -C₂₉, α , β -C₃₀藿烷。表中 IC值随实验进程不断下降,NI值也下降,但在降解 30天后,又出现上升。

表 2 微生物降解前后各油样的气相色谱参数

Table 2 GC parameters of different oil samples before and after bacteria degradation

指标 样品	OEP	CPI	n _{C17} /n _{C18}	Pr/Ph	NI	IC
冷 35	0.98	0.98	1.20	1.06	0.53	0.63
降解 1			0.73	0.63	0.06	0.51
2			0.52	0.61	0.19	0.11
3			1.17	0.65	0.26	0.06
冷 118 (下)	1.14	0.97	1.31	0.98	0.45	0.72
降解 4			0.653	0.49	0.05	0.53
5			0.45	0.46	0.04	0.47
6			0.17	0.28	0.18	0.08
冷 37			0.53	0.53	0.34	0.02
冷 88			0.42	0.77	0.05	0.40

表 2还列出了 n_{C18}/n_{C18}和 Pr/Ph的比值,两者随实验进程基本上都是下降的,说明对同系列的化合物,微生物优先降解较短链的烃类。值得注意的是,微生物作用对 Pr/Ph值是有影响的,因此,在进行与微生物降解有关的地球化学分析时,应考虑这一点。

降解至 60天的油样的气相色谱参数与两个重油样品是相近的。

3. 2 降解反应动力学初步研究

一般来说,微生物对饱和烃的降解遵循下列优先顺序:短链正构烷烃 > 长链正构烷烃 > 异构烷烃 > 环状烷烃^[7]。此外,我们的实验表明,这种优先顺序在原油化合物的组成发生较大改变时会有所不同。图 3反映了原油在微生物降解过程中正构烷烃与异构烷烃含量及其二者的相对含量的变化。

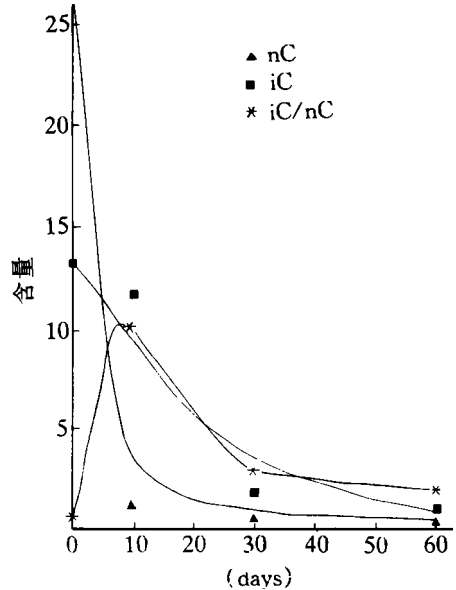


图 3 冷 35井油样中 iC和 nC含量及二者相对含量的变化

Fig. 3 Concentrations of iC and nC in oil samples of well leng 35 and the relative variation between them

实验的前期,尤其是前 10天,正构烷烃含量急剧下降,异构烷烃含量呈缓慢下降趋势,iC/nC比值上升,表明微生物以消耗正构烷烃为主,同时也消耗异构烷烃。降解速率,正构烷烃 > 异构烷烃。10天至 30天中,当原油中正构烷烃含量已经较低时,微生物开始转向消耗异构烷烃。此时,图中的正构烷烃含量变化平缓,异构烷烃下降迅速,iC/nC经过一顶点后,逐渐下降,表明微生物大量消耗异构烷烃,此时的降解速率,异构烷烃 > 正构烷烃。表 2中 NI值开始下降,降解至 30天后又上升就是由于速率的变化而引起的。

实验进行至 60天,两者的含量变化趋势均接近平行于时间坐标的渐近线,即含量都已很低,此时,微生物已难再利用正构烷烃和异构烷烃作为能源了。

3. 3 水溶液 pH的变化

实验结果表明: 微生物对原油的降解能引起与原油共有的水溶液酸度的变化。本组实验中的水溶液 pH 值都有程度不同的降低。我们用数字显示酸度计测定了另外一组与本实验条件相近的实验水溶液 pH 数据, 在 14 天的降解过程中, 溶液的 pH 值呈线性下降, pH 值由起始的 7.8 下降至近 4 (图 4)。

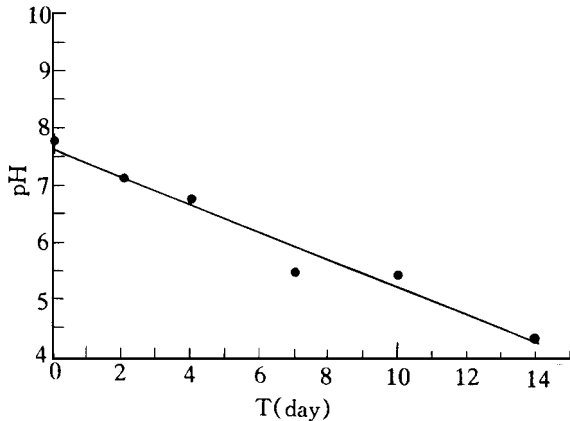


图 4 实验水溶液 pH 随时间的变化
Fig. 4 Variations of the pH value in experimental water solution with time

我们来用毛细管等速电泳法^[11]和滴定法测定了水溶液中有机酸的总量, 表明水中存在有机酸 (表 3)。

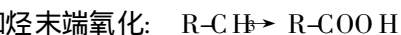
表 3 降解后水溶液中有机酸总量分析
Table 1 Total content of organic acid in water solution after degradation

样 品	1#	2#	3#	4#	+ #	∑
ITP法 (m M/l)	0.59	0.82	2.13	0.85	1.57	1.05
滴定法 (m M/l)	0.63	0.91	2.14	0.92	1.43	1.00

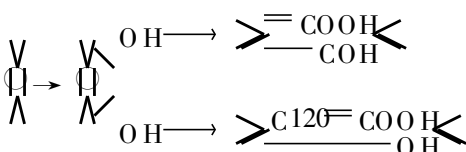
表中有机酸含量以乙酸为标准计量

生物降解过程中能生成有机酸^[12]。以饱和烃和芳烃为例:

饱和烃末端氧化:



苯的氧化:



溶液的 pH 值下降可能部分是由产生了有机酸所致。油样的红外图谱 (图 1) 中 C=O - OH 峰的增强也支持了这一点。

值得一提的是: 流体中有机酸能与储集岩中矿物发生有机-无机反应, 而导致储层物性改变^[13,14]。这一理论有助于解释冷东—雷家地区储层物性良好, 胶结松散的部分成因。

4 结 论

1) 实验条件下, 微生物的代谢使原油族组成发生变化, 饱和烃下降, 胶质+沥青质含量上升, 芳香烃含量略上升。

2) 微生物降解烃类优先序列为: 短链正构烷烃 → 长列正构烷烃 → 异构烷烃 → 环状烷烃。当原油组分发生较大变化时, 这种序列有所不同。由此序列使原油降解后 Pr/Ph 值发生变化。

3) 微生物的降解使水溶液 pH 值下降, 代谢过程中有有机酸产生。

4) 实验样品与对照样品取得了较为一致的结果, 说明了本区重油的重要成因, 是微生物的部分作用。这种分析与地质分析相吻合。

江汉石油学院分析测试中心许多老师和中南民族学院成凤桂副教授参加了样品分析分离工作, 王培荣教授对本文给予了部分指导, 在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] 程克明, 金伟明, 何忠华等. 我国重质油的地球化学特征及成因分类. 中科院兰州地质研究所, 生物气体化学开放研究实验室研究年报, 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1987, 20-29.
- [2] Hunt J M. Petroleum Geochemistry and Geology. 胡伯良译, 石油工业出版社, 1986.
- [3] Yen T F. 微生物提高石油采收率技术发展水平. 金静芷主编译, 中国石油天然气总公司情报研究所, 1988.
- [4] Evans C R, Roger M A and N Bailey. Evolution and Alteration of Petroleum in Western Canada. Chem. Geol., 1971, 8: 147-170.
- [5] N J L Bailey, A M Jobson and M A Rogers. Bacterial Degradation of Crude oil. Chem. Geol. 1973, 11: 204-221.
- [6] 梅博文, 杨绍周, 刘希江. 我国某些重质原油的地球化学特征. 石油地质文集—油气 (6), 地质出版社, 1982, 13-28.
- [7] 易沼金, 梅博文, 陈活平. 硫酸盐还原菌对重晶石的生物还原作用. 江汉石油学院学报, 1992, 14 (2): 107-108.
- [8] S J Nelson, P D Launt. Stripper well production increased with M EOR treatment. Oil and Gas Journal 1981, 89: 114-118.
- [9] 李虞庚, 冯世功编译. 石油微生物学. 上海交通大学出版社,

- 1991.
- [10] K Bosecker, M Teschner and H Wehner Biodegradation of Crude Oils. *Advance in Organic Geochemistry*, 1992, 195-203.
- [11] 柳常青, 马亭, 梅博文等. 油田水中短链有机酸的等速电泳法研究. *分析化学*, 1993, 21 (2): 290-293.
- [12] R M 阿特征拉斯主编. 石油微生物学, 黄第藩, 潭实, 杨文宽等译, 北京: 石油工业出版社, 1991.
- [13] R C Surdam, L J Crossey, E Svenhagen. *Organic-Inorganic Interactions and Sandstone Diagenesis*. AAPG, 73 (1): 1989, 1-23.
- [14] 陈传平, 梅博文, 毛治超. 二元羧酸对硅酸盐矿物溶解的实验初步研究. 1993, *矿物岩石*, 13 (1): 103-107.
- [15] P Sundararaman and R J Hwang. Effect of biodegradation on Vanadylporphyring distribution. *Geochimical et Cosmochimica Acta*. 1989, 57 (10), 2283-2290.

Simulated Experiment Research on Oil Biodegradation in Sand Reservoir

Chen Chuanping Mei Bowen Yi Shaojing Wang Dahua

Jing Diwei and Zhang Chunming

(Janghan Petroleum Institute, Hubei, Shashi 434102)

Abstract

Heavy oils are widely distributed in many oil and gas fields. Most of them are shallow reservoirs. One of the heavy oil origins is aerobic biodegradation, a major process which affected crude oil in reservoirs. In this paper the experiment of crude oil aerobic biodegradation has been carried out under 30°C constant temperature and in aqueous solution containing nutritional elements by simulating sand and gravel reservoir condition in Lengdong-Leija zone, Liaohe Oil Field. The regular oils used for experimental samples were taken from the zone.

The results show that the chemical compositions of oil samples have been changed considerably after biodegradation, in which the contents of saturated hydrocarbons group decreased but both the contents of asphalt group and non-hydrocarbons group increase. In GC graphs of saturated hydrocarbons in oil samples, n-alkanes decrease gradually with experimental days to almost disappeared. The feature absorbed peaks of alkanes in IR graphs weakens but that of oxygen-containing polar radicals strengthens. Comparison between the oil samples under 60 days biodegradation with two heavy oils taken from the same zone, their of groups and GC graphs of saturated hydrocarbons are very similar, which indicates that one of the origins of heavy oils in Liaohe oil field was the result of oil biodegradation. This deduction is in accordance with the geologic background of shallow reservoir in Liaohe in which fresh water was injected and formation water moved actively. As for aqueous solutions, the pH values decrease and several organic acids have been detected in them with isotachopheresis (ITP). These show that hydrocarbons in oil were partially changed into some soluble acidity substances containing oxygen atoms during the metabolism of bacteria. It is notable that the soluble acidity substances could react with minerals in sand reservoir in formation water media under lower pH values, so the property of reservoir altered, which is helpful for explaining the phenomenon of sand-stone becoming loose in reservoir.

Furthermore, the kinetics of biodegradation is probed preliminarily through the experiment. The order of biodegradation on different compounds in saturated hydrocarbons is known to be

Short Chain n-alkanes > Long Chain n-alkanes > i-alkanes > cyclealkanes.

But when the concentrations of the compounds change greatly, the order will be reversed.

Key Words biodegradation aerobic bacteria aeavy oil saturated hydrocarbons organic acids kinetics