

酶制剂在采油技术上的应用

大港油田 天津酶制剂厂
河北大学 天津工业微生物研究所

近年来,水基压裂液的应用已成为石油开采中一项重要的增产措施。用水基压裂液时,常用植物树胶(胍胶、皂仁胶、槐仁胶)和纤维素衍生物作增粘剂,以使其携砂能力增强,滤失量减小,达到延展地层裂缝,增加原油产量之目的。但是,高粘水基压裂液在施工结束后必须在预定时间内降粘,否则难以反排出地层。为此常在水基压裂液中加入破胶剂。采用的破胶剂可分化学破胶剂和酶制剂破胶剂两种。由于酶制剂来源广、成本低、使用安全、液化可靠,引起了人们的重视。

酶制剂破胶的优点

酶是一种生物催化剂,它能催化一系列与生命有关的化学反应。同无机催化剂相比,其显著特点是催化效率高,催化作用的专一性强。一般纯酶的催化效率比无机催化剂高 10 万倍到 1 亿倍,工业上用的酶制剂催化效率一般也比无机催化剂高 10—10000 万倍。压裂液常使用的增粘剂胍胶或皂仁胶,可在特定酶的作用下分解,降粘,利于反排出地层。而用酸作催化剂时,处理过程复杂,催化效率低,催化剂量大,压裂效果不一定理想。酶作用的专一性,就是对被催化底物有较严格的选择性。用酶制剂破胶时,可以依胶的种类选择不同的酶制剂进行破胶,酶制剂除与增粘剂作用外,不产生其它副作用,对地层的损害和污染较小。此外,因该酶本身无毒,施工生产操作安全。并且由于酶制剂多以农副产品为原料进行制作,所以压裂施工单位可因地制宜地进行生产。

应用于破胶的主要酶类

迄今所知,应用于压裂液破胶的酶类多为水解酶,如 α -淀粉酶、糖化酶、纤维素酶、半纤维素酶和脂肪酶等。有些油田采用 α -淀粉酶、纤维素酶、糖化酶、脂肪酶的工业制品都获得了不同程度的破胶效果。其中,淀粉酶和糖化酶可对淀粉的糖苷键发生作用,最终把淀粉转化为葡萄糖。纤维素酶则可以把纤维素分解为葡萄

糖,目前用作压裂液增粘剂的几种树胶均不同程度地含有纤维素物质,纤维素酶的破胶作用,很可能与这部分物质被分解有关。半纤维素酶则是木聚糖酶、阿拉伯聚糖酶和甘露聚糖酶等的总称,它们可以将半纤维素的有关成分——木聚糖、阿拉伯聚糖、甘露聚糖等转化为单糖。根据化学分析证明:用作压裂液增粘剂的几种树胶——胍胶、皂仁胶、槐仁胶等,其 80% 左右的组分是半乳甘露聚糖(即半纤维素占绝对优势),因此认为半纤维素酶特别是甘露聚糖酶可能在天然树胶压裂液的破胶水化中起重要作用。

影响酶破胶水化的因素

为了充分发挥酶制剂破胶水化的作用,就必须很好的控制影响破胶水化的各种因素。已知影响酶破胶的因素有温度、酸碱度、酶浓度等。酶反应在一定温度范围内随温度的升高而加速。但因酶本身是蛋白质,温度过高会被钝化,所以各种酶都有其反应的最适温度。酸碱度对酶反应的影响也有同样情况,每一种酶都有它反应的最适 pH 值。用于破胶的几种酶制剂的最适温度和最适 pH 见下表。

几种酶的最适温度和最适 pH 值

酶 名	菌 种	最适 pH	最适温度
糖 化 酶	红 曲 霉	4.5—5.0	45—50℃
”	黑 曲 霉	3.0—5.0	55—60℃
α -淀粉酶	枯 草 杆 菌	5.0—7.0	43—58℃
”	嗜热芽孢杆菌	7.9 左右	65—75℃
纤维素酶	绿 色 木 霉	4.0—5.0	40—55℃

由上表可见,糖化酶破胶时在酸性环境下可能较好,而用 α -淀粉酶破胶时,则中性或偏碱性比较好,在压裂施工过程中应视压裂液的 pH 值选择适宜的酶制剂进行破胶水化。

此外,应注意控制酶反应时的酶浓度。如酶的用量过小,破胶水化慢,甚至不能彻底水化,不利于反排;

(下转第 32 页)

(上接第 24 页)

如酶量过大,破胶水化速度过快,粘度提早下降,达不到施工要求。

酶破胶中有关技术问题的解决途径

水基压裂液加入增粘剂,是为了便于施工初期携砂和延展地层裂缝,破胶是为了使压裂液失去粘性,便于反排和开井生产。因此,就需要使加入的破胶剂——酶在初期作用缓慢,而后又能反应迅速,达到破胶水化。为了适应这种需要,必须采取相应措施,以控制酶的作用。现在已采取的措施有:一是用蜡或油溶性树脂把酶包埋起来,使之初期不能发生作用,一旦进入地层后,蜡和树脂等被原油溶解,酶即可开始破胶,使之解粘、水化。二是利用最适 pH 值偏酸的酶品,在碱

性压裂液内不起作用,一旦压入地层, pH 值降低,酶开始进行破胶作用。三是控制适宜的酶浓度,试验表明,酶浓度适当时,可以得到理想的破胶水化结果。

酶破胶的第二个技术问题是油井温度高于 70℃ 以上,超过了一般酶的温度适应范围。如何提高酶的热稳定性,对于高温油井内用酶破胶水化是十分重要的。用于这方面的措施有:一是筛选耐高温的微生物生产耐高温的酶,也可提高原有菌种对高温的适应性,从而得到在高温条件下活力高的酶。曾有人用 35℃ 和 55℃ 培养凝结芽孢杆菌生产 α -淀粉酶,结果 35℃ 条件下得到的酶在 90℃ 加热 1 小时失活 92%,而在 55℃ 条件下得到的酶仅失活 6%。二是加稳定剂,最常用的有钙离子、氯化钠、淀粉及其降解产物糊精等。此外,用戊二醛、乙二醛等试剂使酶蛋白质交联并与包埋法相结合,也有利于提高酶的热稳定性。