

真菌硬葡聚糖的生产及在油田上的应用

李冰 张建法* 蒋鹏举

(南京理工大学化工学院生物化工研究室 南京 210094)

摘要: 真菌小核菌 (*Sclerotium* spp.) 产生一种新型非离子型抗盐抗温生物多糖聚合物-硬葡聚糖。综述了该糖的生产, 发酵条件对生产的影响, 及其在油田上的应用。

关键词: 硬葡聚糖的生产, 油田, 应用

中图分类号: Q93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2003) 05-0099-04

PRODUCTION OF FUNGAL SCLEROGLUCAN AND ITS APPLICATION IN THE OIL FIELD

LI Bing ZHANG Jian-Fa JIANG Peng-Ju

(Institute of Biochemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract: Scleroglucan produced by *Sclerotium* spp. is a non-ionic polysaccharide biopolymer which has excellent viscosifying power in a wide variety of reservoir brines shows high shear resistance and possesses good thermal stability. This article reviews the production of Scleroglucan, the influence of the conditions to the fermentation, and the application in the oil field.

Key words: Scleroglucan, Production, Oil field, Application

硬葡聚糖 (Scleroglucan) 是真菌小核菌 (*Sclerotium* spp.) 发酵形成的胞外多糖生物聚合物, 分子主链由 β -1,3-D-吡喃葡萄糖构成, 每隔 3 个葡萄糖单元有一个 β -1,6-吡喃葡萄糖侧链。分子量约 5.4×10^6 , 分子以棒状三螺旋形存在, 具有半刚性, 使其具有很强的增稠能力, 抗温和抗剪切的能力。由于分子总的非离子性, 硬葡萄糖溶液的粘度对盐不敏感, 主要性能优于黄原胶^[1]。这种特性决定了其在工业上的广泛应用, 如造纸业、印染业、食品业、在油田上作为钻井泥浆的增稠剂、堵漏和完井液、特别是在三次采油上有巨大的应用潜力^[2]。

1 硬葡聚糖的生产

硬葡聚糖最初由美国 Pittsburg 公司生产, 后由法国 Sanofi Industrie 公司购买了专利。成为这种生物聚合物的主要生产厂家。Sanofi Industrie 公司采用的菌种为齐整小核菌 (*Sclerotium rolfsii*), 产品有两个牌号: 将发酵液用醇类沉淀, 干燥得到的固体粉状粉末产品 Actigum CS-6, 它含有菌丝体, 硬葡聚糖成分约占 75%; 将发酵液经

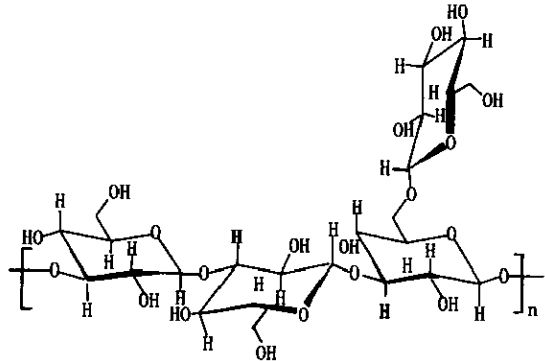


图1 硬葡聚糖的化学结构

* 联系人

收稿日期: 2002-10-17, 修回日期: 2002-11-30

过过滤,除去菌丝体后再沉淀,干燥得到的固体粉状产品 Actigum CS-11,过滤后而未经干燥的发酵液,称为 Actigum CS-11L。

Frank E 等发现了硬葡聚糖这种新型微生物多糖^[3],并于1967年对其生产方法申请了专利。他们以 *Sclerotium* spp. 如 *Sclerotium rolfii*, *Sclerotium glucanum* 等为生产菌株,以 D-木糖,蔗糖, D-甘露糖, D-葡萄糖, D-半乳糖, D-果糖,麦芽糖,纤维二糖, L-鼠李糖,丙三醇,纤维素和木聚糖中的一种或几种为碳源生产硬葡聚糖。他们可利用多种碳水化合物,甚至可用废料作碳源。以下为一曾经使用过的培养基,成分为 H₂O 1000mL, NaNO₃ 3g, KH₂PO₄ 1g, KCl 0.5g, MgSO₄·7H₂O 0.5g, 酵母膏 1g, 一水柠檬酸 0.7g, 蔗糖 30g, 初始 pH 4.5^[4]。

硬葡聚糖的发酵属于生长关联型。一旦在培养基中接入种子液,多糖的分泌便开始了,并以不同的生产速度持续下去,直到碳源被利用完为止。发酵在 20℃~37℃ 范围内均可产生多糖,产糖的最佳温度范围为 25℃~30℃。在最佳培养条件下,在 2~6d 内,均可以得到这种多糖,最高产量达 9.5g/L。

尽管培养基的初始 pH 值不是至关重要的,但仍会对产品的总量和生产速率产生影响。初始 pH 在 2.0~9.0 的范围内均可产生多糖,产糖最佳 pH 在 3.5~5.5 的范围内。

一些研究表明,在发酵的过程中不对 pH 进行控制,发酵液中多糖的浓度将会大幅度降低。而另外一些资料报道,并不必对发酵过程中的 pH 进行控制。Wang Y 等通过在气升式发酵罐中的发酵实验认为,在低通气量时是不必要的,而在高通气量时控制 pH 将提高产量^[5]。

碳源及其浓度:尽管 *Sclerotium* spp. 可以利用多种碳源,但发酵中常用的碳源为葡萄糖和蔗糖,碳源的最佳初始浓度为 3%~15%,但过高的碳源会对菌体的生长产生抑制,并且影响产品的质量^[6]。

在硬葡聚糖的发酵中, *Sclerotium* 可以利用不同的氮源。酵母膏用量对多糖的产量产生显著的影响,其它合适的有机氮源的加入也能提高产品的产量^[7]。在无机氮源中,经常使用的是 NO₃⁻ 和 NH₄⁺,很多学者认为,控制氮源对多糖的形成有显著的影响。而以 NO₃⁻ 作为氮源,真菌的生物量和多糖的产量要高于以 NH₄⁺ 作为氮源的生物量和多糖的产量。生物量的增加随着氮源用量的增加而增加,而多糖的产量也有与此相同的趋势,氮源的起始浓度越高,这种趋势越明显。

控制氮源可以促进真菌中硬葡聚糖的形成,并且这也是发酵控制中一种最常见的形式。发酵过程中控制 PO₄³⁻ 可以提高多糖/生物量,并且效果要优于控制氮源。随着 KH₂PO₄ 的起始浓度用量的增加,最大生物量浓度上升而硬葡聚糖的产量会下降,其最适用量为 0.5g/L^[8]。

一些研究表明,大型发酵罐中的发酵液混合程度在高粘度的发酵中可能会影响发酵的产量,而有效的混合能够提高硬葡聚糖的产量。也有研究表明,在 *Sclerotium* 的发酵中高的剪切力有利于促进硬葡聚糖的形成^[9],搅拌速率可能影响所有这些因素,但在搅拌发酵中,所有这些因素很难相互区别开。生物量和硬葡聚糖浓度随着搅拌速度的增加均会出现一个最大值,超过这个搅拌速度后,发酵液生物量会降低。这可能是因为物理剪切。过高的搅拌速度会降低产品的分子量^[8]。

接种量不是影响硬葡聚糖发酵的主要因素,但是大一些的接种量会在较短的时

间内得到较高的多糖产量。一般来说,其接种量为10%。加入一些合适的无机物的加入也能使明显的提高多糖的产量。Schiling B M对硬葡聚糖的连续培养进行了研究,产量可达7.2g/L/d,是分批发酵的2倍^[10]。

2 产品分散性的改进

在油田上应用的水溶性聚合物,对控制油井中流体的流动性很重要。当溶液在注入时,良好的分散性对避免堵塞油井是必不可少的。许多作者注意到,只有改善硬葡聚糖的可过滤性才能促进其作为流动性调节聚合物的发展前景。已经提出了一些方法改善聚合物水溶液过滤性和分散性的有效方法^[11]。这些方法往往是在聚合物溶液中使用表面活性剂,并且只有当聚合物溶解后才使用。

生化合成工艺和后提取工艺的改进也可提高产品的可过滤性。如对硬葡聚糖溶液进行剪切和热处理。Rosangel P在聚合物制备的过程中加入表面活性剂,硬葡聚糖在以粉末状包装存在时提高其聚合物溶液的分散性和过滤性^[12]。有人在制备的过程中使用了一种新的干燥方法,先用干空气处理一段时间,后瞬时(200ms)减压至真空(50mbar),循环多次,这样得到的产品有较好的分散性^[13]。

3 硬葡聚糖在油田上的应用

硬葡聚糖作为驱油剂目前已经研究出许多种用于提高原油采收率的聚合物,包括黄原胶,水解聚丙烯酰胺,硬葡聚糖,丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物,羟乙基纤维素等,具有商业吸引力的只有两类:聚丙烯酰胺和生物聚合物。而目前比较成熟的抗盐聚合物主要是黄原胶,羟乙基纤维素和硬葡聚糖。

硬葡聚糖的主要优点是热稳定性好,适应温度高,在80℃人造的高矿化度地层水中可维持3个月。在90℃海水中粘度可保持500d。在黄原胶已不适应的高矿化度和高温条件下,硬葡聚糖也可用作提高采收率的流度控制剂,增稠能力强,大约是黄原胶的2倍。随着NaCl浓度的增加,硬葡聚糖的粘度变化比黄原胶小,说明硬葡聚糖比黄原胶更耐盐,该产品pH的适应范围广,最高可达12;在孔隙介质中的流动性能也最佳,而且吸附量低。由此可见,硬葡聚糖是一种优良的抗盐抗高温的聚合物。在类似于北海油藏的高温(90℃)、高矿化度(TDS=3,600mg/L)和高压条件下,硬葡聚糖具有最大的应用潜力^[1]。Krishnaswamy S于1987年用硬葡聚糖作为增稠剂和驱油剂申请了专利^[14]。

硬葡聚糖作为调剖剂在注水波及效率低的油层,由于高渗透层或裂缝,用冻胶调剖剂可以改善注水波及系数,提高采收率。这种冻胶可应用于注水井,也可应用于生产井,进行近井地带或油层深层调剖。最通用的冻胶由交联剂和聚合物交联构成。硬葡聚糖不能直接和 Gr^{3+} 进行交联,重铬酸盐可把硬葡聚糖上的羟基氧化成羧基后,与 Gr^{3+} 交联而形成冻胶^[15]。而钼盐也可与硬葡聚糖交联。Kohler于1992年申请了专利,以钛盐,钼盐或阳离子的 α -羟基聚合物与硬葡聚糖交联成胶,阻止水进入生产井,从而降低产出液的含水量。由于硬葡聚糖具有降低失水量、增粘、抑制黏土膨胀等作用,可应用在恶劣条件的钻井。

我国油田的油藏条件变化较大,既有中温低盐油藏,又有高温中盐、高温高盐油藏。进入20世纪80年代以来,我国东部大部分油田先后进入高含水开发,需要各种稳

产采油措施和3次采油技术。加强对硬葡聚糖等耐温、耐盐生物聚合物的开发,必将促进我国采油工业的发展。

参 考 文 献

- [1] 刘一江, 刘积松, 黄忠桥, 等. 聚合物和二氧化碳驱油技术. 北京: 中国石化出版社, 2001.1~2.
- [2] Wang Y. Crit Rev Biotechnol, 1996, 16: 185~215.
- [3] Frank E H, Minnetonka M. US Patent. 3301848. 1967.
- [4] Farina J I, Santos V E, Perotti N I, *et al.* W J Microb Biotechnol, 1999, 15: 309~316.
- [5] Wang Y, McNeil B. J Tech Biotechnol, 1995, 63: 215~222.
- [6] Tahrhesia S, McNeil B. Enz Microb Technol, 1994, 16 (3): 223~228.
- [7] Haltrich D. Inst Chem Eng Symp, 1994, 6: 4~6.
- [8] Taurhesia S, McNeil B. J Chem Tech Biotechnol, 1994, 59: 157~163.
- [9] Wernau W C. Der Ind Microb, 1985, 26: 263~269.
- [10] Schiling B M. Bioproc Eng, 2000, 22: 57~61.
- [11] Rosangela P, Huet Y, Donche A, *et al.* US Patent. 5224988. 1993.
- [12] Rosangela P, Huet Y, Donche A, *et al.* US Patent. 5323857. 1994.
- [13] Maache R Z, Rezzoug S A. Dry Technol, 2001, 19 (8): 1961~1974.
- [14] Krishnaswamy K. US Patent. 4647312. 1987.
- [15] 史凤琴. 世界石油科学, 1996, (6): 46~54.