

微生物采油技术的研究进展

秦芳玲^{1*}, 樊月¹, 白海涛²

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西省油气田环境污染与储层保护重点实验室, 陕西 西安 710065;
2. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 6100500)

摘要:通过阐述微生物采油技术的作用原理和特点, 主要描述了地面发酵和地下发酵两种工艺方法的原理。重点介绍了近几年国内外微生物采油技术的数值模拟模型和应用研究现状, 并对其今后的发展前景提出展望。

关键词:微生物采油技术; 生物表面活性剂; 数值模拟; 细菌

中图分类号: Q939.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0049-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.01.012

Research progress of microbial enhanced oil recovery technology

QIN Fang-ling^{1*}, FAN Yue¹, BAI Hai-tao²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Key Laboratory of Shaanxi Province for Environmental Pollution Control Technology & Reservoir Protection of Oil Field, Xi'an 710065, China;
2. Institute of Petroleum and Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The working principle and characteristics of microbial enhanced oil recovery (MEOR) technology are described. The principles of surface fermentation and underground fermentation are mainly introduced. The recent progress of the numerical simulation models and their industrial applications related to MEOR at home and abroad are focused. The prospects of MEOR in the future are also proposed.

Key words: microbial enhanced oil recovery technology; biosurfactants; numerical simulation; bacterium

石油是一种不可或缺的基础能源物质, 其采收率不光是石油基础工业, 并且是所有工业界极其重视的问题^[1]。在所有能源资源的开发中, 石油的采收率一直处于较低水平, 这是因为石油矿藏最基本的特征是液体状态, 使它的开发形式相当独特^[2]。所以有来自世界各国许多的油藏专家们竭智尽力地研究一种能够提高石油采收率的方法。现在运用于驱油的技术有聚合物驱油技术、三元复合体系驱油技术、热力采用技术、气体混相驱油技术、物理采油技术、微生物采油技术(MEOR)等^[3]。自20世纪50年代以来至今, 从全世界已进行的MEOR现场试验取得的一系列成果来看, 分子生物学技术快速发展, MEOR技术必会成为油田被废弃前进一步采油且费用低的有效方法。本文中主要针对微生物采油技术进行论述。

1 微生物采油技术原理

MEOR是一种通过由室内人工分离培养的微生物注入地层或者注入油层微生物所需要的营养物质, 从而利用这些微生物以提高石油驱油率的工艺技术^[4]。一方面微生物利用菌体直接对地层石油影响^[5]; 另一方面利用微生物在岩石表面吸附能改

变岩石孔隙表面的润湿性等。同时有些细菌能利用烃类物质作为它的营养成分, 从而能改变烃类支链或破坏主链的结构而降解原油, 使原油黏度和凝固点下降(详见表1)^[6]。

表1 原油降解微生物的代谢产物及其作用机理

产物类型	作用
气体(CO ₂ , CH ₄ , H ₂ , H ₂ S)	溶解石油中的一些重组分如胶质等, 降低石油的不流动性, 溶解孔隙喉道中重质组分, 增加油相渗透率
有机酸	溶解钙质胶结物, 提高岩石渗透率, 能与孔隙度中灰质反应产生CO ₂ , 可降低原油黏度, 分散黏土矿物, 并使黏土运移, 降低渗透率
有机溶剂(丙醇、正(异)丁醇、酮类、醛类)	溶解原油中的蜡质与胶质, 降低原油黏度, 溶解孔隙中重质组分, 增加油相渗透率
生物表面活性剂	降低表面张力, 提高驱油率, 分散乳化原油, 降低原油黏度, 改变岩石润湿性, 降低油相稳定性, 降低岩石憎水性, 祛除岩石孔道壁面中的油膜
生物聚合物	提高驱动相黏度, 改善流动比, 堵塞大孔道, 分流作用, 提高原油分流量, 堵塞大孔道, 分流注水
生物体(细胞)	提高岩石孔隙的润湿性, 降低原油凝固点及黏度, 乳化原油, 降解原油, 黏附烃类

收稿日期: 2015-07-07; 修回日期: 2015-11-03

作者简介: 秦芳玲(1972-), 女, 博士生, 副教授, 研究方向为石油污染物的治理技术及油气田污染物微生物控制与治理技术, 通讯联系人, 029-88382706, 949559258@qq.com。

2 微生物提高采收率工艺方法的分类

使微生物采收率提高的技术主要包括 2 大类,一是在地面发酵,二是在地层发酵。

2.1 地面发酵法

地面发酵法也被称为生物工艺法,是在试验区内建立发酵反应器,在厌氧或有氧的前提下,微生物利用糖、脂类化合物或其他有机物进行生长代谢而产生的物质^[7],例如聚合物、表面活性物质、有机酸、溶剂等,然后将这些物质注入到储层,最终实现石油驱油率的增加。

2.1.1 生物聚合物

生物聚合物是微生物通过代谢作用合成的聚合物,在油田开发过程中,其作用与化学聚合物的作用机理类似,在采油工艺中的应用包括聚合物驱油、聚合物选择性封堵等^[8]。作为油田化学剂的生物聚合物有很多种,例如黄胞胶、小核菌葡聚糖、杂多糖 S-88 等,其中黄胞胶最为常用。

2.1.2 生物表面活性剂

生物表面活性剂是微生物通过代谢作用合成的生物大分子,同一般的表面活性剂相似,具有双亲性。许多类型的表面活性剂,如甘油单脂、甘油三脂、脂肽等物质在微生物培养液中含有,能显示出良好的界面性能^[9]。当发酵液质量分数为 5% 时,它的表面性能最好,界面张力降低率可达 81.5%^[10]。在含盐量高、温度高和 pH 范围较大(2~12)溶液中,其作业机理与一般的表面活性剂类似^[11-12]。因为生物表面活性剂的特定性和它的含杂率在油田工业中要求较低,于是所有的细胞发酵液都可不用处理全部利用。所以为了得到不同的生物表面活性剂来应用于不同地质条件的油储层中,可以通过培养不同类型的菌株或者改变已知菌株的生长环境从而得到所需要的生物表面活性剂。

2.2 地下发酵法

地下发酵法就是把地下油层当作天然的发酵反应器,以油藏条件为反应条件,注入微生物菌液以及营养液激活油层中的本源微生物,利用细菌代谢物或者菌体本身作用于油层,得到增加原油采收率的效果。地下发酵法注入的菌体依据来源分为外源细菌和内源细菌 2 类。

利用外源微生物主要作用^[13]如下。

(1)微生物的单井处理基本原理是利用菌体的代谢产物及本身的作用,使石蜡和重质烃类物质产生裂解,并使原油的流动性能提高,从而提高单井产

量。现场工艺有单井吞吐和多轮次套加,工艺比较见表 2。

表 2 2 种微生物单井处理工艺的比较

处理工艺	单井吞吐	多轮次套管相加
施工压力	高	低或无
微生物用量	多	少
施工轮次	施工一次以上	施工 6 轮次以上
关井时间	关井 3~7 d	不关井
施工成本	较高	低

(2)微生物强化水驱是将含有细菌的发酵液注入到储层,使细菌作用于油层。当处理液通过油层时,细菌在油层中通过代谢作用产生表面活性物质、酸、气体等产物;同时微生物自身也会不断地繁殖^[14]。

(3)微生物酸化压裂是在不低于破裂压力下向油气藏注入产酸的细菌液体,细菌流体流入或“漏失”到与压开裂缝相邻的基质岩石中,酸性的代谢物将基岩溶解出高渗透的侧翼,提高渗透率,从而提高了原油采收率等^[15]。

内源微生物也叫做本源微生物。本源微生物的主要功能如下。

(1)强化水驱,把应用于激活本源细菌的发酵液和营养物随同注水过程一起注入进储层中,对油层中的本源细菌向有利于提高原油驱油率的方向加速生长和繁殖提供有利的条件。利用细菌和它的代谢功能及产生的代谢物通过化学或者物理的性能将覆盖在地层表面及其空隙中的石油采出^[16]。主要分为 2 个阶段:①利用好氧微生物的生长代谢阶段,将激活一些离水驱井井口较近的地方的兼具厌氧性和好氧性烃降解微生物,因为烃类化合物的部分链和官能团被氧化,产生酮、醇等界面活性剂和多糖等其他成分。此类物质可以作为释放原油的溶剂和产甲烷菌及厌氧细菌的发酵液。②利用厌氧微生物的生长代谢阶段,激活在缺氧层中的产甲烷微生物,产生的甲烷和二氧化碳溶于油后,能使流动性增大,使采收率提高。

(2)选择性封堵,该作用类似于微生物强化水驱的作用。将能够产生聚合物的微生物注入地层,使其产生可以起到调节吸水剖面作用的生物聚合物。被黏连在岩石缝隙表面的生物聚合物和微生物菌体有助于对地层孔隙大的位置发挥堵塞作用^[17]。

3 国内外研究进展

3.1 微生物提高采收率数值模拟研究现状

从 20 世纪 80 年代末开始,国外的一些科学研

究者作为先导,对提高 MEOR 开展了数学模型的建立及其计算模型参数^[18],且发展迅速,已有了很大的成就。然而,我国在 MEOR 的数学模型领域与世界相差甚远,其探究始于 20 世纪末期。如邵华开^[19]在微生物提高石油采收率的数学模型一文中介绍了一个一维、三相、多组分数学模型。该模型中引入微生物动力学方程和对流-弥散方程,用以预测在 MEOR 过程中细菌体的生长繁殖、代谢产物的形成、培养基营养物的消耗与利用以及渗透率下降,在实验中所测的实测结果与数值解相比较得出,该模型基本上能模拟在实验室中观察到主要组分的传输现象与微生物动力学。雷光伦等^[20]建立了一个原油降解菌的多组分底物和代谢产生的物质在时间与空间及在油、水、气三相中的 MEOR 理论模型,包括微生物在油层中的生物化学性质及其如何运动方程,产物生成、底物消耗和微生物作用引起的流体与岩石性质变化表达式及在油藏中的浓度变化方程。用该模型可推测细菌驱油提高率及繁殖过程,进行模拟计算细菌采油数值。杨正明等^[21]根据微生物在油藏环境中即细菌种类、油、营养底物、水四组分中相互联系的规律,微生物在驱油过程中的生长与衰亡、沉积、对流弥散和营养物消耗以及微生物对原油的降解、乳化等特性,建立了适合 MEOR 的数学模型。同时对大庆油田中芳 6 断块开展了仿真模拟计算。试验显示,对于油田含油饱和度的提高和驱油率的增加幅度,微生物的作用下比水驱的作用下效果更好。李珂等^[22]在当前科学研究者已获得的研究成果以及对 MEOR 的数值模型的模拟数据钻研的基础上,建立了一个三维三相多组分 MEOR 数学模型,包括营养物、水、油、气、微生物及其代谢产物等。对模型进行了差分应用全隐式方法,并分析了由此得到的有限差分方程组的解法和模型所含参数的获取途径。该模型在一典型油田中开展实例检验,在普通水驱与 MEOR 作用后的数据中对照采出油中含水率以及驱油程度,结果显示,建立的该模型可靠、真实,能具体、实事求是地反映储层中菌株体系代谢、提高油田采收率的程度、运移过程,剖析解决在不同影响因素(菌株浓度、地层渗透率、微生物所需底物的含量等)影响下优化 MEOR 模型参数的问题。2005 年武春彬等^[23]引入了“微生物因子”来描述微生物和它的代谢产物的协同作用,与李珂等对其协同作用的论述相比,前者主要表现在相对渗透率及残余油饱和度的变化上,后者主要体现在提高采收率范围上,两者没有对协同作用进行全面概

述。2006 年武春彬等^[24]通过利用“微生物因子”这一学说描述微生物的特有作用,认为微生物、代谢产物、营养物都溶于水相中,并满足达西定律的条件,且微生物对营养物的利用能立刻完成为基本假设,在室内试验研究的基础上利用运移方程对其进行模拟计算,建立三维三相本源微生物驱油数学模型,对具体算例进行数值求解,并对不同注水时机对采油的影响进行对比。得出的结果为该模型所模拟的结果和实际结果相差不大。修建龙等^[25]通过对土著细菌的激活理论的研究,以细菌的呼吸所需要的环境为起点,创建了一个多场耦合数学模型,且详细阐述了数值模型的求解思路和模型建立的假设过程,以及给出了各个场的重要参数(耦合和可解)。本模型通过对 3 种不同微生物的组分以及代谢物的详细分析,解释了本源微生物驱油主要提高采收率原理及其两步激活理论,土著细菌对于原油的一些重要的影响原理在其渗流方程中也有体现,而且此模型为土著细菌提高采收率的仿真软件的开发与研究奠定了理论基础。张俊等^[26]利用在渤海 SZ36-1 油田的水驱原始微生物群落的特性、油藏性及其水质条件,通过在实验室的试验方法筛选了适应其生长繁殖的营养凝胶的种类,目的是为了达到提高微生物采收率,且评价了筛选出的营养凝胶的配伍性和性能。细菌的营养物质和驱油剂的段塞组合类型分别被选取的计算数值仿真法和岩心驱替试验所优化,并且预测了营养凝胶产生营养成分具有缓释作用,在矿藏中也可以提高细菌驱剂的滞留时间,应用数值模拟优化了注入驱剂体积,且预测降水增油效果将会显著。数值模拟分析与实验结果显示,应用营养凝胶辅助微生物驱油技术在目标试验区中将会有很大的潜力。

3.2 微生物提高采收率的应用现状

2012 年日本学者 Hajime 等^[27]向生产枯井中土著微生物注入外源营养物(酵母提取液),实验结果表明,土著微生物利用酵母提取液可以从已经枯竭的气井中回收到天然气。2012 年 Xia 等^[28]从中国北方的油藏中分离出的菌种,通过利用 16S rRNA 测序方法鉴定为嗜热土芽胞杆菌 H9,该微生物是在高温、高盐并以原油为唯一的碳源的环境下生长的兼性厌氧性微生物,通过实验表明,该微生物的生长代谢可以产生一类在石油工业中能提高采收率的生物表面活性剂。2013 年 Arash 等^[29]从伊朗西南部的一个高盐的油矿中分离出一株阴沟肠杆菌,该菌株生长过程中产生的表面活性剂为 1.53 g/L,

能使油水表面张力降低率达到 56.9% ~ 88.9%。通过润湿性和免疫荧光技术实验,得出在该细菌细胞和生物膜形成的吸附过程中油藏岩石向中性润湿性改变,可以提高油回收效率。2014 年 Khyati 等^[30]从枯草芽孢杆菌的发酵液中提取一种粗环脂肽类物质的表面活性剂,把这种物质应用于采油机中的填充柱上,试验结果显示,该类型的采油机的采收率至少提高了 43%。

4 前景及展望

用微生物对油层作用来提高采收率的方法,优点在于安全、对材料的消耗少、原料来源广、所需设备少等。许多国家都设想 1/3 的石油回收方案将利用微生物采油技术来实现。我国在采油微生物菌种、室内研究及矿场试验等方面已进行了许多研究,取得了一批有价值的成果。然而,整体来看,在微生物采油方面尚未形成全面推广的生产能力和整套技术,其中还包括一系列理论、工艺技术及配套装备的问题,微生物采油技术还没有实质性地进入油田开发中。究其原因,除了目前人们对微生物采油技术的认识问题外,主要存在问题有:①微生物技术本身的复杂性,如菌种的优化、菌种的扩大培养、数学模型的建立等基础研究严重滞后于工业生产的需求,这种局面导致了一些现场试验是在研究工作不充分、方案设计缺乏科学依据的情况下进行的,因而出现了微生物增产效果时高时低的结果。②需进一步解决由细菌自身产生的一些有毒有害的代谢物,因为地层会被细菌在油层内生长繁殖引起封堵现象,将会产生生物降解一些注入到地层的化学剂。油层内的硫酸盐还原菌产生的硫化氢还会腐蚀油井。③需要探究微生物对地层的破坏力与岩石渗透性之间的关系。④还没有研究清楚一些在不同环境下提高原油采收率的机理,以及在油田储藏中具体的运移情况等。

参考文献

[1] Sidsel M Nielsen, Alexander A Shapiro, Michael L Michelsen, *et al.* 1D Simulations for microbial enhanced oil recovery with metabolite partitioning[J]. *Transp Porous Med*, 2010, 85: 785 - 802.

[2] Hossein Amani, Mohammad Hossein Sarrafzadeh, Manouchehr Haghghi, *et al.* Comparative study of biosurfactant producing bacteria in MEOR applications[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010, 75: 209 - 214.

[3] Lewis R Brown. Microbial enhanced oil recovery (MEOR) [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2010, 13: 316 - 320.

[4] Raquel Almeida, Ana P Mucha, Catarina Teixeira, *et al.* Almeida biodegradation of petroleum hydrocarbons in estuarine sediments: Metal influence[J]. *Biodegradation*, 2013, 24: 111 - 123.

[5] 刘华,张宁生,王志伟,等. 低渗透油田提高采收率发展现状[J]. *钻采工艺*, 2004, 27(4): 38 - 40.

[6] 王建伟. 采油微生物的生长及产酸特性研究[D]. 大连:大连工业大学, 2010.

[7] Pavel Spirov, Yanina Ivanova, Svetlana Rudyk. Modelling of microbial enhanced oil recovery application using anaerobic gas-producing bacteria[J]. *Pet Sci*, 2014, 11: 272 - 277.

[8] 计秉玉. 国内外油田提高采收率技术进展与展望[J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(1): 111 - 117.

[9] Zaki S, Farag, Abu Elreesh, *et al.* Characterization of biofloculants produced by bacteria isolated from crude petroleum oil[J]. *Int J Environ Sci Tech*, 2011, 8(4): 831 - 840.

[10] 吕应年,杨世忠,牟伯中. 脂肽类生物表面活性剂的研究进展[J]. *生物技术通报*, 2004, 3(6): 11 - 16.

[11] Jian Li, Jishan Liu, Michael G, *et al.* Interactions of microbial-enhanced oil recovery processes[J]. *Transp Porous Med*, 2011, 87: 77 - 104.

[12] 包木太,崔东阳,梁生康,等. 鼠李糖脂生物表面活性剂在稠油降黏中的应用初探[J]. *现代化工*, 2009, 29(s2): 138 - 140.

[13] Wang Jing, Ji Guang, Tian Jing, *et al.* Functional characterization of a biosurfactant producing thermo tolerant bacteria isolated from an oil reservoir[J]. *Pet Sci*, 2011, 8: 353 - 356.

[14] Li Qingxin, Kang Congbao, Wang Hao, *et al.* Application of microbial enhanced oil recovery technique to Daqing Oilfield[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2002, 11: 197 - 199.

[15] 康宏,郭艾琳,马梦彪,等. 产有机酸采油菌的筛选及产酸情况的分析[J]. *生物技术*, 2011, 21(4): 89 - 93.

[16] 冉海涛. 裂缝性油藏微生物调剖技术研究[J]. *特种油气藏*, 2012, 19(5): 124 - 127, 157.

[17] 程海鹰,王修林,徐登霆,等. 内源微生物提高采收率实验研究[J]. *石油勘探与开发*, 2006, 33(1): 91 - 94, 110.

[18] 覃生高. 微生物驱油数值模拟研究与应用[D]. 大庆:大庆石油学院, 2006.

[19] 邵华开. 微生物提高石油采收率的数学模型[J]. *国外油田工程*, 1994, (6): 4 - 8.

[20] 雷光伦,陈月明. 微生物提高采收率理论模型[J]. *石油勘探与开发*, 2000, 27(3): 47 - 49, 112.

[21] 杨正明,于荣泽,苏致新,等. 特低渗透油藏非线性渗流数值模拟[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(1): 94 - 98.

[22] 李珂,李允. 微生物驱提高采收率数值模拟研究[J]. *西南石油学院学报*, 2006, 28(5): 65 - 68, 112.

[23] 武春彬,单文文,俞理. 本源微生物驱油数值模拟及应用[J]. *辽宁工程技术大学学报:自然科学版*, 2008, 27(5): 709 - 712.

[24] 武春彬,单文文,俞理. 本源微生物驱油数学模型研究[J]. *石油天然气学报(江汉石油学院学报)*, 2006, 28(5): 98 - 100.

[25] 修建龙,俞理,郭英. 本源微生物驱油渗流场—微生物场耦合数学模型[J]. *石油学报*, 2010, 31(6): 989 - 992, 997.

[26] 张俊,黄琴,李云鹏,等. 绥中 36-1 油田堵水稳油技术数值模拟研究及应用[J]. *石油地质与工程*, 2010, 24(5): 84 - 87, 114.

到 1.521%, 并首次被用作储氢材料。Hwang 等^[7]用木棉纤维为模板合成了 ZrO_2 微米管, 木棉纤维表面大量的羟基、羧基等功能基团为吸附金属阳离子提供了重要的条件。

1.3 动物模板

动物模板种类繁多, 结构精细复杂, 这些细微结构也是一种优秀的模板。通过这些模板制备 ZrO_2 的工作也有很多报道。Wang 等^[8]通过将天然蚕丝纤维与无机溶液在高温下烧结, 制备出蚕丝形貌的 ZrO_2 纤维, 由于具有空心结构和吸收红外线的的能力, 这种 ZrO_2 纤维比普通的 ZrO_2 具有更好的隔热性能。Chen 等^[9]用蝴蝶翅膀骨架制备出了长约 2.4 nm、直径约 35 nm、厚度为 12 nm 的 ZrO_2 纳米管, 也是目前用这种方法合成的尺寸最小的纳米材料。为了解决在高温煅烧去模板过程中的收缩问题, 他们以硅作基片, 利用表面张力效应控制收缩的方向。Moafi 等^[10]在羊毛纤维表面包覆氧化锆纳米粒子, 并比较了它对甲基蓝和伊红的光降解能力, 结果表明, 这种材料对甲基蓝具有更好的降解能力。

2 有机模板

用有机模板制备的纳米材料具有结构完整、介孔排列有序、比表面积大等特点, 被广泛应用于氧化锆的制备, 主要包括表面活性剂模板、合成高分子模板、有机小分子模板、微乳液模板、聚苯乙烯模板等。

2.1 表面活性剂模板

表面活性剂是合成中空材料的重要模板, 它作为一种双亲分子, 能够更好地在表面吸附形成稳定的壳层, 并通过形成超分子结构和与无机物之间的相互作用, 制备出具有大比表面积的材料。Chen 等^[11]以吐温-20 为结构导向剂, 通过溶胶-凝胶法制备出介孔 ZrO_2 薄膜。用这种薄膜修饰的碳电极不仅对邻苯二酚和抗坏血酸表现出更好的电化学响

应, 而且具有更好的可逆性、稳定性、可重复性和高的选择性。Liu 等^[12]以十二烷基硫酸钠 (SDS) 作为超分子模板, 通过一种新颖的回流水热法制备出具有热稳定性的 ZrO_2 薄层状晶体。这种方法不仅能够控制氧化锆的成核和生长, 还能使制备出的氧化锆从晶体到薄片再到多层结构都具有很好的热稳定性。利用同样的方法, Ji 等^[13]以月桂酸为超分子模板, 合成了热稳定性的 ZrO_2 薄层晶体。与十二烷基硫酸钠相比, 月桂酸不含硫, 而且更廉价更环保。

2.2 合成高分子模板

合成高分子模板制备简单, 结构设计灵活, 形貌多样, 并能有效控制产物的孔径大小、孔径分布及其连通性。Li 等^[14]以聚丙烯 (PP) 中空纤维为模板制备了 ZrO_2 中空纤维, 这种中空纤维结合气相色谱质谱联用分析手段, 能够快速分析乳制品中的三聚氰胺。用同样的方法, Li 等^[15]又制备了具有三维孔结构 ZrO_2 中空纤维, 可用于快速分析环境中的 N, N -二甲基乙酰胺。Liu 等^[16]以聚甲基丙烯酸 (PMAA) 制备出了空心的无机-有机复合微球。PMAA 表面大量的羧基在 $NH_3 \cdot H_2O$ 存在下离子化生成 $-COO^-$, 同时 NH_4^+ 在静电作用下吸附到表面, 正丁醇锆在其表面水解形成包覆层, 高度溶胀的 PMAA 干燥后分解, 高分子链黏附到氧化硅壳层的内壁上, 形成了空心的 ZrO_2 -PMAA 复合微球, 煅烧后得到 ZrO_2 空心微球。Soo 等^[17]用三嵌段共聚物 Pluronic P123 合成了介孔 ZrO_2 薄膜, 最大比表面积可达 $93.39 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Yao 等^[18]用聚苯乙烯-丙烯酸 (PSA) 与 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 在乙醇溶液中混合, 氨蒸气催化 ZrO_2 前驱体, 形成的 ZrO_2 纳米粒子通过静电引力吸附到 PSA 表面, 煅烧后制备出单分散的 ZrO_2 空心微球。这是首次用 PSA 作为模板制备形貌规则、粒径可控的 ZrO_2 空心微球, 这种方法可被广泛用于无机空心微球的制备。

(上接第 52 页)

- [27] Hajime Kobayashi, Hideo Kawaguchi, Keita Endo, *et al.* Analysis of methane production by microorganisms in digamous to a depleted oil reservoir for application in microbial enhanced oil recovery [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2012, 113(1): 84-87.
- [28] Xia Wenjie, Yu Li, Wang Ping, *et al.* Characterization of a thermophilic and halotolerant *Geobacillus pallidus* H9 and its application in microbial enhanced oil recovery (MEOR) [J]. *Ann Microbiol*, 2012, 62: 1779-1789.

- [29] Arash Rabiei, Milad Sharifinik, Ali Niazi, *et al.* Core flooding tests to investigate the effects of IFT reduction and wettability alteration on oil recovery during MEOR process in an Iranian oil reservoir [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2013, 97: 5979-5991.
- [30] Khyati V Pathak, Hareshkumar Keharia. Application of extracellular lipopeptide biosurfactant produced by endophytic *Bacillus subtilis* K1 isolated from aerial roots of banyan (*Ficus benghalensis*) in microbially enhanced oil recovery (MEOR) [J]. *Biotech*, 2014, 4: 41-48. ■