

基于嗜蜡菌改善原油流动性能分析

罗超, 张海娟, 王卫强*, 王国付

(辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:在低温环境下输送含蜡原油时,原油中的蜡晶逐渐析出并沉积在管壁上,导致管道输送能力下降。从大庆油田油污土壤中筛选出一株嗜蜡菌,对其优化培养后,利用该菌株对大庆含蜡原油进行除蜡降黏实验,考察其对原油黏度、含蜡质量分数、粒径等参数的影响。实验结果表明,经菌株作用 5 d 后,原油黏度降低 13.8%,除蜡率达到 37.9%,通过聚焦光束反射仪(FBRM)观察菌株处理前后原油的粒径变化发现,含蜡原油大粒径质量分数下降,小粒径质量分数增加。因此,分离菌株对大庆含蜡原油具有一定的除蜡降黏作用,提高了原油流动性能,可降低含蜡原油管输费用,具有较大的应用价值。

关键词:嗜蜡菌;原油;蜡晶;粒径

中图分类号:TE832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0142-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.032

Analysis on improving flow performance of crude oil by wax-degrading bacteria

LUO Chao, ZHANG Hai-juan, WANG Wei-qiang*, WANG Guo-fu

(College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: When waxy crude oil is transported in a cold environment, wax crystals in crude oil precipitates gradually and deposits on the pipe wall, resulting in a decrease in the transportation capacity of pipeline. A strain of wax-degrading bacteria is screened from oil contaminated soil of Daqing Oilfield and is cultured through optimization, and then is used to perform the wax removal and viscosity reduction experiments to Daqing waxy crude oil. Its effects on viscosity, wax content and particle size of crude oil are analyzed. The experimental results show that the viscosity of crude oil decreases 13.8% and the wax removal rate reaches 37.9% after 5 days action by this bacterium. Focused beam reflecting meter (FBRM) is used to observe the particle size changes of crude oil before and after treatment by bacteria. It is found that the mass fraction of large particle size crude oil drops while that of small size increases, representing that this bacterium strain has a certain ability to remove wax and reduce viscosity to Daqing waxy crude oil and can improve the flow performance of crude oil. It can help to cut down the pipeline transportation cost of waxy crude and has great application value.

Key words: wax-degrading bacteria; crude oil; wax crystal; particle size

含蜡原油的主要特点就是随着温度降低,油流中的蜡晶会逐渐析出,导致原油黏度增加,流动性变差;在管输过程中,析出的蜡晶沉积在管壁上,致使管道有效流通面积减小、输送能力下降^[1-3],给管输含蜡原油带来管道堵塞等安全隐患^[4]。因此,为提高输送效率,有必要采取有效措施降低含蜡原油黏度,减少蜡晶析出。目前,传统提高管输含蜡原油流动性方法有降凝输送、加热输送等,但这些方法都具有一定不足。利用微生物对原油中的蜡进行降解,可有效减少原油中的蜡组分,提高管输含蜡原油流动性。

在实验室条件下筛选出一株嗜蜡菌,并对其进行优化培养。通过对比试验,分析含蜡原油黏度、蜡含量、粒径等变化情况,结果表明该菌株对提高含蜡原油流动性能有较大促进作用。

1 材料与方

1.1 实验材料

1.1.1 菌种来源

以石蜡为唯一碳源,从大庆油污土壤中筛选出

1 株具有除蜡降黏作用的菌株(命名为 LC)。

1.1.2 菌种培养基

实验菌种培养基组成成分如表 1 所示。

表 1 菌种培养基成分表

培养基类型	组成成分
菌种筛选培养基	去离子水 1000 mL, NaCl 5 g, (NH ₄) ₂ SO ₄ 1 g, MgSO ₄ ·7H ₂ O 0.25 g, NaNO ₃ 2 g, 液体石蜡 4 mL
LB 固体培养基	去离子水 1000 mL, 酵母浸粉 5 g, 蛋白胨 10 g, NaCl 5 g, 琼脂粉 20 g, pH 7.2
菌种富集培养基	去离子水 1000 mL, 酵母膏 1 g, NaCl 10 g, NH ₄ Cl 1 g, MgSO ₄ ·7H ₂ O 0.25 g, KH ₂ PO ₄ 5 g, NaNO ₃ 2 g, pH 7.0~7.2
烃发酵培养基	去离子水 1000 mL, 蔗糖 1 g, 酵母浸粉 0.5 g, 液体石蜡 4 mL, NaEDTA 0.6 g, KH ₂ PO ₄ 0.2 g, NaNO ₃ 2 g, CaCl ₂ 0.01 g, MgSO ₄ ·7H ₂ O 0.25 g, pH 7.5

1.1.3 实验油样

实验油样来自于大庆油田,含蜡量为 13.7%,

收稿日期:2018-01-02;修回日期:2018-07-10

基金项目:辽宁省科技厅项目(2015020604)

作者简介:罗超(1994-),男,硕士研究生,主要从事油气储运方面的研究,1029303486@qq.com;王卫强(1974-),男,博士,教授,主要从事油气储运方面的研究,通讯联系人,258705955@qq.com。

50℃条件下黏度为 87.22 mPa·s。

1.2 实验方法

1.2.1 嗜蜡菌筛选方法

将油污土壤和去离子水加入锥形瓶中,水浴恒温培养,通过平板划线法得到菌株^[5],将菌株放入基础培养基中培养,得到的菌液接入烃发酵培养基中,观察其乳化效果,判定有效性。

1.2.2 菌种生长曲线测定

将菌液以 3% 接种量接入盛有 75 mL 基础培养基^[6],对该菌株温度、pH、矿化度适应范围进行测定。

(1) 温度适应范围:在 32、37、42、47℃ 条件下震荡培养,通过紫外分光光度计(波长 600 nm)测定菌液的 OD 值。

(2) pH 适应范围:通过 NaOH 和 HCl 将基础培养基 pH 调节为 3~10,OD 值测定方法同(1)。

(3) 矿化度适应范围(以 NaCl 计):通过 NaCl 将基础培养基矿化度调节为 0%~6%,OD 值测定方法同(1)。

1.2.3 LC 菌株对原油降黏作用

称取 100 g 大庆含蜡原油,加入盛有 100 mL 基础培养基的锥形瓶中,以 5% 接菌量接入,同时增设不加菌对照组,在 37℃ 条件下震荡培养 5 d 后,通过 HAAKE 流变仪测定经 LC 菌株处理前后原油的黏度变化。

1.2.4 LC 菌株对含蜡原油粒径分布的影响

将菌株处理前后的含蜡原油高速离心脱水后,放入 200 mL 的烧杯中,在搅拌速率为 200 r/min、数据测量时间间隔为 5 s 条件下,利用聚焦光束反射测量仪(FBRM)测定含蜡原油的粒径分布^[7]、粒径长度变化。

1.2.5 LC 菌株对原油蜡组分的影响

利用差示扫描量热仪(DSC)对经 LC 菌株处理前后原油中蜡组分的质量分数、析蜡点和析蜡高峰点进行测定,得到 DSC 曲线后,在放热峰的内插基线,基线与 DSC 曲线包围的峰面积即蜡晶放热量^[8],对原油蜡质量分数进行计算^[9-11]:

$$\text{蜡质量分数} = \left(\int_{-20}^{T_c} dQ/\bar{Q} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: T_c 为样品 DSC 曲线偏离基线温度,℃; dQ 为 $[-20, T_c]$ 时间段蜡晶放出的热量, J; \bar{Q} 为蜡晶平均结晶热量, 210 J/g。

1.2.6 LC 菌株对原油中蜡晶形态的影响

在 37℃ 下,通过偏光显微镜放大 100 倍观察经菌株处理前后的蜡晶形态变化^[12]。

2 结果和讨论

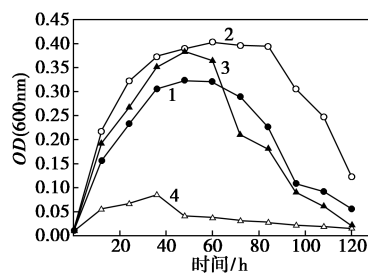
2.1 LC 菌株筛选

菌株在烃发酵培养基中培养 3 d 后,观察其乳化效果,结果表明:未加菌的对照组无明显变化,而添加菌株的烃发酵培养基培养 3 d 后,培养基被消耗且溶液变为乳白色,产生了乳化效果。乳化现象的产生表明,该菌株能以溶液中的蜡为唯一碳源进行代谢,并产生生物表面活性剂与蜡分子发生乳化作用^[13],使细菌与蜡分子的接触面积增加,促进蜡的降解^[14]。

2.2 LC 菌株生长曲线测定

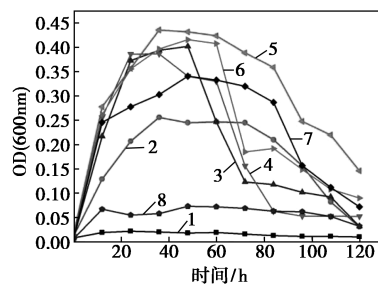
菌种 OD 值大小反映了菌种活性强度的强弱,在不同条件下测定菌种的生长曲线,优化出其最佳生长环境,有利于提高菌种的除蜡降黏能力。通过紫外分光光度计(波长 600 nm)每间隔 12 h 测定该菌株在不同温度、pH、矿化度条件下的 OD 值,并绘制菌株生长特性曲线。

不同温度菌株生长曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,温度直接影响了 LC 菌株的活性强度,在 32、37℃ 下,菌株繁殖较快,活性强度高,继续提高培养温度至 42℃ 时,菌株活性强度大幅度波动,在 47℃ 条件下,菌株生长严重遭到抑制。因此,对比分析菌株在 32、37℃ 下的生长曲线,结果发现,在 37℃ 条件下菌株活性强度高,稳定期波动幅度小,因此选择 37℃ 为最佳培养温度。



1—32℃; 2—37℃; 3—42℃; 4—47℃

图 1 不同温度菌株生长曲线
不同 pH 菌株生长曲线如图 2 所示。从图 2 中

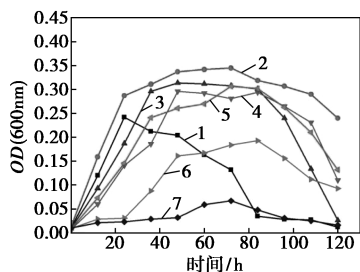


1—pH=3; 2—pH=4; 3—pH=5; 4—pH=6; 5—pH=7;
6—pH=8; 7—pH=9; 8—pH=10

图 2 不同 pH 菌株生长曲线

可以看出,LC 菌株在较大 pH(5~9) 范围内保持着较高活性强度。表明该菌株在酸性和碱性环境下都具有一定的适应能力,通过对比分析不同 pH 下菌株的长势以及作用周期,结果发现,当基础培养基 pH 为 7 时,菌株分裂速度快且其长势平稳,作用周期长,故选取该值为培养基最佳 pH。

不同矿化度菌株生长曲线如图 3 所示。矿化度的大小影响着细胞的渗透压,在一定范围内矿化度越高,对菌株毒害越大,活性强度越低。由图 3 可以看出,LC 菌株在生长矿化度为 1% 下培养时,繁殖速度快,活性强度高,作用周期长,因此选取 1% 为菌株最适矿化度培养值。



1—0%; 2—1%; 3—2%; 4—3%; 5—4%; 6—5%; 7—6%

图 3 不同矿化度菌株生长曲线

2.3 LC 菌株对原油的降黏作用

将 100 g 大庆含蜡原油与 100 mL 基础培养基混合,以 5% 接菌量接入,作用 5 d 后,通过 HAAKE 流变仪在 50℃、100 s⁻¹ 条件下测得原油经菌株作用前后黏度变化,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,未加菌处理的含蜡原油黏度为 87.22 mPa·s,在经细菌处理 5 d 后,含蜡原油黏度为 75.19 mPa·s,降黏率为 13.8%。因此,该菌株具有一定降黏效果,降低了含蜡原油黏度,有效改善了原油流动性能。

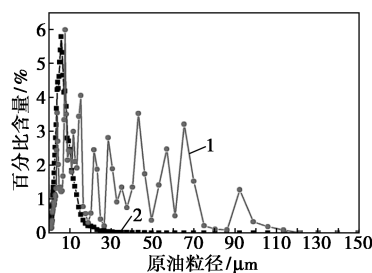
表 2 菌株降黏对比结果

不加菌油样黏度/(mPa·s)	加菌处理后黏度/(mPa·s)	降黏率/%
87.22	75.19	13.79

2.4 含蜡原油降解前后粒径变化情况

通过聚焦光束反射测量仪(FBRM)测定经 LC 菌株处理前后含蜡原油的粒径分布、粒径大小变化,得到原油粒径占比率分布情况,如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,菌株处理前,在 20 μm 内的含蜡原油粒径长度占比率为 68.4%,在 20~75 μm 范围的粒径的占比率达到 28.98%,同时还含有小部分大于 85 μm 的粒径。含蜡原油在经细菌作用 5 d 后,粒径分布产生了巨大变化,细菌处理后



1—菌株处理前;2—菌株处理后

图 4 菌株处理原油前后粒径分布情况

的含蜡原油在 20 μm 内的粒径占比率为 99.27%, 20~75 μm 的粒径占比率为 0.2%。根据以上数据分析可知:含蜡原油在经细菌作用后,其大粒径占比率下降,小粒径占比率上升,尤其是 20~75 μm 区间的占比率下降 28.78%,大粒径被降解,小粒径占比率增加,导致原油黏度下降,说明该菌株对含蜡原油的降黏作用。实践表明原油的粒径长度影响着油水乳状液的稳定性,原油粒径越小,乳状液越容易分离^[15]。

2.5 LC 菌株对原油蜡组分的影响

通过 DSC 对 LC 菌株处理前后原油中蜡组分的质量分数、析蜡点和析蜡高峰点进行测定,结果如图 5、图 6 所示。

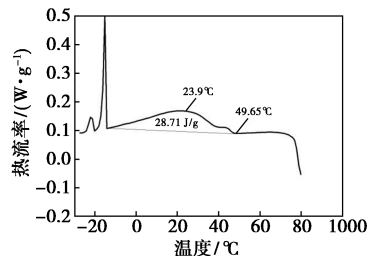


图 5 加菌前原油 DSC 曲线

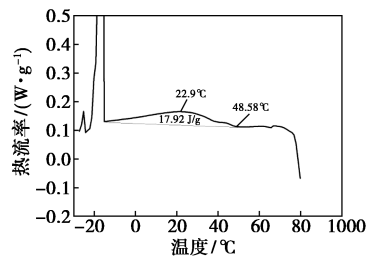


图 6 加菌处理后原油 DSC 曲线

从图 5、图 6 可以看出,含蜡原油中蜡组分在经 LC 菌株处理后产生了较大的变化,菌株处理前原油的析蜡点为 49.65℃,处理后原油析蜡点为 48.58℃,析蜡点下降 1.07℃,析蜡高峰点由 23.9℃ 降低到 22.9℃。细菌处理前油样中的蜡晶放热值为 28.71 J/g,通过计算可知,含蜡质量分数为

13.7%,在经菌株处理后,油样中的蜡晶放热值为17.92 J/g,含蜡质量分数为8.5%,因此,该含蜡原油经菌株处理后含蜡质量分数降低了5.2%,除蜡率为37.9%。从石蜡的组成性质可知,石蜡是碳原子数在16~40的固体烷烃混合物^[16],而经菌株处理后,蜡组分质量分数减少,表明细菌能有效将该区间内的长链烃降解为短链烃,原油中的轻质组分增加,黏度下降^[17-18]。

2.6 LC 菌株对蜡晶形态的影响

通过偏光显微镜观察原油处理前后的蜡晶形态变化,结果如图7、图8所示。从图7中可以看出,加菌前,蜡晶直径大且呈块状聚集、分布密集。而经菌液处理后,蜡晶直径明显减小且分布稀疏,表明细菌能有效降解蜡晶,从而降低原油含蜡质量分数。实验研究结果与文献[19-20]中的结果一致。

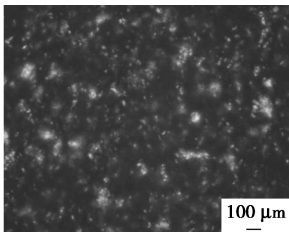


图7 加菌前原油中蜡晶形态

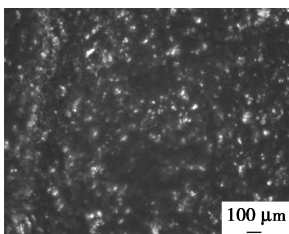


图8 加菌处理后原油中蜡晶形态

3 结论

从大庆石油污水中筛选出1株嗜蜡菌,优化出其最佳培养温度为37℃,最佳培养pH为7,最佳培养矿化度为1%,并以5%接种量将菌液接入含蜡原油中,在37℃、150 r/min条件下与含蜡原油作用5 d。

(1) 含蜡原油黏度由87.22 mPa·s下降到75.19 mPa·s,降黏率为13.8%。

(2) 通过FBRM测得菌株处理后,含蜡原油粒径在20 μm内的粒径占比增加30.87%,在20~75 μm内的粒径减少28.78%。

(3) 通过DSC测得菌株对含蜡原油的除蜡率为37.9%,析蜡点下降1.07℃,析蜡高峰点由23.9℃降低到22.9℃,并利用偏光显微镜观察到蜡晶直径明显减小。

参考文献

- [1] 杨双春,韩颖,王世栋,等.微生物提高原油采收率研究进展[J].现代化工,2016,36(2):37-41.
- [2] Aiyejina A, Chakrabarti D P, Pilgrim A, et al. Wax formation in oil pipelines: A critical review[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2011, 37(7): 671-694.
- [3] Liu J, Jia Y, Xu R. Biodegradation of paraffin in crude oil: Prevention of wax deposition[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(10): 5473-5475.
- [4] Xiao M, Li W H, Lu M, et al. Effect of microbial treatment on the prevention and removal of paraffin deposits on stainless steel surfaces[J]. Bioresource Technology, 2012, 124(11): 227-232.
- [5] 袁姝玲,秦芳玲,刘玉,等.一株嗜蜡微生物的筛选及初步性能评价[J].化学工程师,2010,(12):50-53.
- [6] 王大威,张健,齐义彬,等.稠油降解菌的筛选及其对胶质降解作用[J].微生物学报,2012,52(3):353-359.
- [7] 王卫强,李佳,王国付,等.嗜蜡菌的筛选及其对稠油流变性的影响[J].西南石油大学学报(自然科学版),2017,39(4):176-182.
- [8] 潘竟军,张焱,韩晓强.差示扫描量热法测定原油含蜡量的研究[J].石油天然气学报,2005,(S6):934-936.
- [9] 马冬晨,曾雄飞,陈德恩.对差示扫描量热法测定原油中蜡的质量分数的思考[J].石油天然气学报,2013,35(9):102-104.
- [10] 王卫强,李佳,王国付,等.基于解烃菌的稠油降黏方法研究[J].辽宁石油化工大学学报,2017,37(4):19-22.
- [11] 王卫强,刘焱,王国付,等.嗜蜡菌对含蜡原油除蜡降黏作用的影响[J].工程热物理学报,2017,(9):1906-1910.
- [12] 王文婷.蜡晶形态结构与含蜡原油流变性的研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2013.
- [13] 易绍金,钱爱萍,周慧.微生物清防蜡技术在新疆油田采油二厂的矿场应用[J].石油天然气学报,2012,34(10):129-132.
- [14] Sakthipriya N, Doble M, Sangwai J S. Action of biosurfactant producing thermophilic *Bacillus subtilis*, on waxy crude oil and long chain paraffins[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 105: 168-177.
- [15] 孙春柳,康万利,刘卫东,等.影响原油乳液稳定性的因素研究[J].石油天然气学报,2010,32(2):134-137.
- [16] Zhang J, Xue Q, Gao H, et al. Biodegradation of paraffin wax by crude *Aspergillus* enzyme preparations for potential use in removing paraffin deposits[J]. Journal of Basic Microbiology, 2015, 55(11): 1326.
- [17] Sakthipriya N, Doble M, Sangwai J S. Fast degradation and viscosity reduction of waxy crude oil and model waxy crude oil using *Bacillus subtilis*[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2015, 134: 158-166.
- [18] Zhang Y L, Liu Z, Liu T. Isolation and characterization of a novel paraffin wax-degrading bacterium, *Pseudomonas* sp strain PW-1, from petroleum-contaminated sites[J]. Genetics & Molecular Research Gmr, 2016, 15(2).
- [19] 练迪克.微生物清防蜡菌种开发与应用[D].青岛:中国石油大学(华东),2014.
- [20] Etoumi A. Microbial treatment of waxy crude oils for mitigation of wax precipitation[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2007, 55(1-2): 111-121. ■