

# 粘多糖乳化降黏稠油的研究

王 梦 张 鹏 陈毅明 张淑荣 刘长霞 谭天伟 王 芳 刘春巧\*

(北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029)

**摘 要:** 利用本实验室生产的粘多糖 A 对辽河重质稠油进行乳化降黏试验,系统考察油水质量比、多糖浓度、乳化温度、乳化转速和乳化时间对稠油乳化降黏的影响。结果表明:将油水质量比 6:4,多糖质量浓度 150 mg/L 的稠油溶液放入温度 25 ℃、转速 160 r/min 的摇床乳化 6 h,稠油黏度由 87000 mPa·s 降至 310 mPa·s,降黏率达到 99.6%。此外,通过对乳化降黏后稠油破乳处理研究发现,稠油在室温静置 24 h 后即可实现油水分离,且破乳后的多糖水溶液可以重复使用 2 批次,显著降低了多糖乳化剂及后续稠油脱水处理成本。因此,该粘多糖 A 可广泛应用于稠油乳化降黏开采和输送领域。

**关键词:** 稠油; 乳化降黏; 粘多糖; 破乳

**中图分类号:** TE357; TE382 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.02.008

## 引 言

石油是一种非再生能源,经过一次采油和二次采油后,地层中仍有约 50%~60% 的稠油无法开采出来<sup>[1-2]</sup>。随着石油资源日渐减少,开发接近枯竭和地矿比较复杂的老油田油藏中占相当比例的剩余稠油是当今石油工业亟需要解决的问题。乳化降黏法因具有现场实施可操作性强、技术灵活多样、环境适应性强等特点而成为目前开采稠油常用的方法<sup>[3]</sup>。国外对高黏稠油掺水乳化降黏已进行了 30 多年的开发研究<sup>[4-7]</sup>,在利用乳化降黏对稠油进行开采和输送方面取得很大成果,产生了很好的经济效益。我国自 20 世纪 90 年代以来,对胜利、南阳、辽河、大港等油田也相继进行了高黏原油掺活性水开采和输送的试验<sup>[8]</sup>,积累了许多经验,但是也存在一些问题,如采出液污水处理难度大、降黏剂的通用性不够强、能够用于高温和高矿化度油藏条件下的乳化降黏剂还不多且成本较高等<sup>[9]</sup>。

乳化降黏剂从分子结构上大致分为表面活性剂、含极性和非极性官能团的聚合物以及固体颗粒

等几种类型。近年来,国内外学者利用不同的乳化剂对不同性质的稠油进行了乳化降黏试验,取得了一定的成果<sup>[10-13]</sup>。目前常用的乳化降黏剂为化学表面活性剂<sup>[14]</sup>,然而用其进行驱油存在地下水污染、费用较昂贵等不利因素,给相应的稠油乳化降黏技术的大面积推广应用带来一定的限制。利用可生物降解且无毒无害的生物多糖聚合物进行稠油乳化降黏是现代生物技术在采油工程领域中的开拓性应用,在稠油的开采和输送方面有着广阔的应用前景<sup>[15]</sup>。因此,开发具有稠油乳化降黏作用的生物多糖聚合物对稠油开采和输送具有重大的社会效益和经济效益。

本文利用本实验室前期生产的粘多糖 A 对辽河重质稠油进行乳化降黏试验,通过对稠油乳化降黏的影响因素进行考察,确定粘多糖 A 稠油乳化降黏的工艺条件;并对稠油乳化降黏后的破乳处理及其脱出多糖溶液的使用寿命进行研究,评价粘多糖 A 作为降黏剂的性能,为其应用于稠油乳化降黏开采和管路输送奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

#### 1.1.1 实验原料

稠油为辽宁辽河油田出厂的重质稠油,密度 0.9518 g/cm<sup>3</sup> (50 ℃),黏度 87000 mPa·s (25 ℃),含水量 6.25%,胶质 14.99 mPa·s 及沥青质 40.13 mPa·s。

收稿日期: 2017-10-16

基金项目: 教育部双一流建设专项经费 (PY201616); 国家自然科学基金 (21406012); 厦门市科学技术局产学研协同创新及科技合作项目 (3502Z20172019)

第一作者: 女, 1993 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: liucq@mail.buct.edu.cn

粘多糖 A 由本实验室生产,是一种由物质的量比 1:1 的 D-葡萄糖醛酸和 N-乙酰葡萄糖胺单元以  $\beta$ -1,4 糖苷键连接的生物多糖,含有亲水的羧基和羟基以及疏水的烃基等基团,其生产方法及结构解析参见本课题组前期发表的论文<sup>[16-17]</sup>。

### 1.1.2 实验仪器

NDJ-1 旋转黏度计,上海恒平科学仪器有限公司;HZQ-F 型恒温振荡培养箱,哈尔滨东联电子技术开发有限公司;Cary50 紫外可见分光光度计,美国科学仪器有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 粘多糖 A 乳化降黏稠油

**油水质量比** 取 100 mL 锥形瓶,加入 60 g 不同质量比的稠油和去离子水,然后加入 0.15 g 粘多糖 A,在温度 25 ℃、转速 160 r/min 的摇床中乳化降黏 6 h,然后用黏度计在 25 ℃ 下测定石油黏度,考察油水质量比对稠油乳化降黏的影响。

**多糖浓度** 取 100 mL 锥形瓶,加入 36 g 稠油和 24 mL 去离子水,然后加入不同质量的粘多糖 A,在温度 25 ℃、转速 160 r/min 的摇床中乳化降黏 6 h,然后用黏度计在 25 ℃ 下测定石油黏度,考察多糖浓度对稠油乳化降黏的影响。

**乳化温度** 取 100 mL 锥形瓶,加入 36 g 稠油和 24 mL 去离子水,然后加入 0.15 g 粘多糖 A,在不同温度下转速为 160 r/min 的摇床中乳化降黏 6 h,然后用黏度计在 25 ℃ 条件下测定石油黏度,考察乳化温度对稠油乳化降黏的影响。

**乳化转速** 取 100 mL 锥形瓶,加入 36 g 稠油和 24 mL 去离子水,然后加入 0.15 g 的粘多糖 A,在温度 25 ℃、不同转速摇床中乳化降黏 6 h,然后用黏度计在 25 ℃ 下测定石油黏度,考察摇床转速对稠油乳化降黏的影响。

**矿化度** 取 100 mL 锥形瓶,加入 36 g 稠油和 24 mL 含有不同浓度 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 的去离子水,然后加入 0.15 g 的粘多糖 A,在温度 25 ℃、转速 160 r/min 摇床中乳化降黏 6 h,然后用黏度计在 25 ℃ 下测定石油黏度,考察 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 加入量对稠油乳化降黏效果的影响。

**乳化时间** 取 100 mL 锥形瓶,加入 36 g 稠油和 24 mL 去离子水,然后加入 0.15 g 粘多糖 A,在温度 25 ℃、转速 160 r/min 摇床中进行乳化降黏,每 1 h 取一次样,用黏度计在 25 ℃ 条件下测定石油黏度。

### 1.2.2 稠油乳化降黏后破乳处理

将经乳化降黏后的稠油室温放置,每隔 4 h 取样,用分光光度计测量脱出水透光率(检测波长 590 nm),考察稠油乳化降黏后破乳情况。

### 1.2.3 粘多糖 A 使用寿命测定

把经过破乳后的粘多糖水溶液从稠油体系分离出来,继续作为乳化降黏剂(代替之前的去离子水和多糖)直接加入至稠油中,与直接加入 0.15 g 粘多糖 A 乳化降黏剂进行对比,考察多糖乳化降黏稠油的使用寿命。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粘多糖 A 乳化降黏稠油的影响因素

#### 2.1.1 油水质量比

根据最佳密堆积理论<sup>[18-19]</sup>,原油中水的体积分数一般要求为 15% ~ 80%。含水量过高乳化剂耗量大,过低则降黏效果不明显。考察油水质量比为 1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1 时稠油乳化的效果,结果如图 1。由图 1 可知,当油水质量比在 1:9 ~ 6:4 区间时,稠油黏度随着油水质量比的升高而缓慢增大;当油水质量比达到 7:3 后,稠油黏度显著增大,这说明油水比 6:4 时稠油内相体积分数达到密堆积理论界限值。因此稠油乳化降黏最佳油水质量比为 6:4。

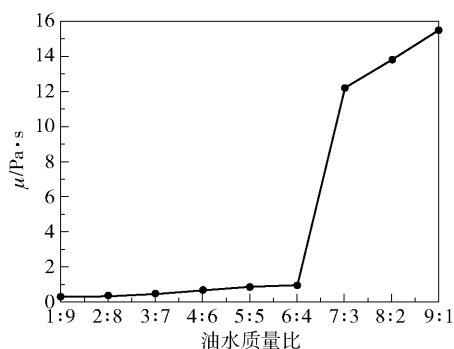


图 1 油水质量比对稠油乳化降黏的影响

Fig. 1 Effect of oil-water mass ratio on heavy oil emulsification and viscosity reduction

#### 2.1.2 多糖浓度

粘多糖 A 属高分子生物聚合物,其黏度大小与浓度成正相关。多糖浓度对稠油乳化降黏的影响见图 2。由图 2 可知,当多糖质量浓度为 30 mg/L 时,稠油即具有较明显的乳化降黏作用,继续增加多糖的浓度,稠油黏度先降低后升高。这是由于多糖浓度较小时,稠油的乳化程度随着多糖浓度的增加而

提高,当多糖质量浓度达到 150 mg/L 时,稠油完全乳化,黏度降至 310 mPa·s;继续增加多糖浓度,则会因多糖本身黏度的增加而导致稠油体系的黏度有所上升。因此,多糖质量浓度选择在 150 mg/L 为宜。

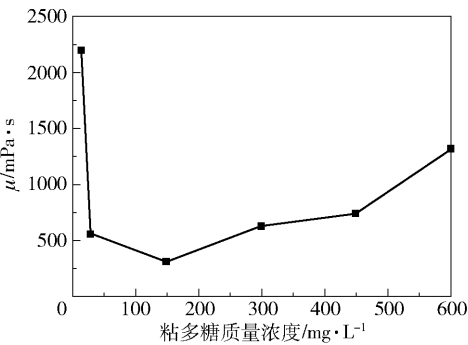


图2 粘多糖质量浓度对稠油乳化降黏的影响

Fig. 2 Effect of mucopolysaccharide concentration on heavy oil emulsification and viscosity reduction

2.1.3 乳化温度

乳化温度对稠油及多糖的黏度均会产生影响。通过研究稠油在 20 ~ 95 ℃ 范围内经多糖作用下黏度的变化情况,来考察温度对稠油乳化降黏的影响(图 3)。由图 3 可知,不同温度下的稠油降黏率基本都在 99.6% 以上,这说明多糖对稠油的乳化降黏几乎不受温度的影响。因此考虑到能耗成本因素,采用本文多糖进行稠油乳化降黏时选择室温即可。

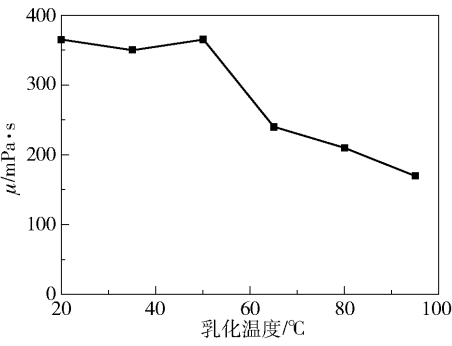


图3 乳化温度对稠油乳化降黏的影响

Fig. 3 Effect of emulsifying temperature on heavy oil emulsification and viscosity reduction

2.1.4 乳化摇床转速

适当的振荡有利于乳化剂与稠油充分接触混合从而充分乳化降黏,摇床转速对稠油降黏的影响如图 4 所示。图 4 结果表明,转速对稠油乳化降黏效果影响并不明显,只要能满足油水充分混合的转速即可。因此,实验选择转速 160 r/min 为宜。

2.1.5 矿化度

水的矿化度对稠油乳状液的类型和稳定性会产

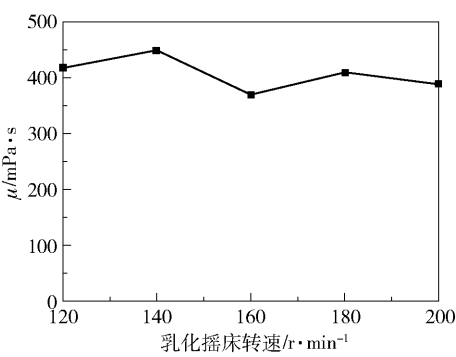


图4 乳化摇床转速对稠油乳化降黏的影响

Fig. 4 Effect of emulsifying agitation speed on heavy oil emulsification and viscosity reduction

生影响,因此在配制用水中加入不同浓度的 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub>,考察不同矿化度条件下粘多糖 A 对稠油乳化降黏的影响(表 1)。由表 1 结果可知,矿化度对稠油乳化降黏的影响并不明显。在试验的盐浓度范围内(NaCl 添加量 0 ~ 110000 mg/L, Ca<sup>2+</sup> 添加量 0 ~ 2200 mg/L),稠油乳化降黏率都能达到 99.5% 以上,说明粘多糖 A 具有耐高矿化度和抗二价阳离子的能力。

表1 不同矿化度下的稠油乳化降黏效果

Table 1 Effect of different salinity of the water on heavy oil emulsification and viscosity reduction

矿化度/ mg·L <sup>-1</sup>	ρ(NaCl)/ mg·L <sup>-1</sup>	ρ(Ca <sup>2+</sup> )/ mg·L <sup>-1</sup>	黏度(25℃)/ mPa·s
0	0	0	289
10200	10000	200	315
30600	30000	600	330
51000	50000	1000	355
71400	70000	1400	368
91800	90000	1800	395
112200	110000	2200	425

2.1.6 乳化时间

稠油的乳化降黏是一个乳化剂与稠油不断接触作用的过程,考察乳化时间对稠油黏度的影响,结果见图 5。实验结果表明,多糖对稠油作用 2 h 后稠油的黏度就有显著的下降,由最初的 87000 mPa·s 降至 1800 mPa·s,降黏率达到 97.9%。继续延长作用时间,黏度进一步下降,直到 6 h 时稠油黏度基本保持稳定,此时稠油黏度下降至 390 mPa·s,降黏率达 99.6%。因此,粘多糖 A 对稠油作用时间以 6 h 为宜。

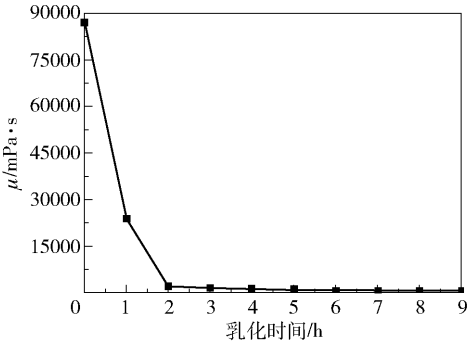


图 5 乳化时间对稠油乳化降黏的影响  
Fig. 5 Effect of emulsifying time on heavy oil emulsification and viscosity reduction

2.2 稠油乳化降黏后的破乳处理

性能优异的稠油乳化降黏剂不但应具有较高的降黏性能,而且形成的乳状液还应具有易破乳性。通过考察稠油乳化降黏后的破乳难易程度可以评价粘多糖 A 作为乳化剂的性能(表 2)。由表 2 可知,经粘多糖 A 乳化降黏的稠油在不添加任何破乳剂及进行其他处理的情况下,室温放置 24 h 后即可实现油水分离,破乳后的稠油含水量为 9.45%。

表 2 稠油破乳情况  
Table 2 Results of heavy oil demulsification

时间/h	分水率/%	脱出水透光度/%
4	75.57	45.5
8	89.56	51.8
12	93.25	55.6
16	94.31	57.3
20	95.12	58.5
24	95.67	59.7

2.3 粘多糖 A 的使用寿命

把经过破乳后的粘多糖 A 水溶液从稠油体系分离出来,继续作为乳化剂直接加入到稠油中,考察多糖乳化降黏剂的使用寿命,结果如图 6。由图 6 可知,多糖水溶液经过 2 次稠油乳化降黏后依然可以保持乳化降黏效果,稠油降黏率可达 99.6%。然而从第 3 批次开始,稠油乳化降黏效果开始下降,稠油降黏率仅为 84.8%。因此粘多糖 A 作为稠油乳化降黏剂可以重复使用 2 批次,这将有效减少多糖乳化剂的使用量及稠油脱出水处理成本,与化学表面活性剂等乳化剂相比具有更低的成本以及更佳的环境友好性。

2.4 粘多糖 A 乳化降黏稠油的作用机理

一般来说,稠油中含有较多的沥青质和胶质等

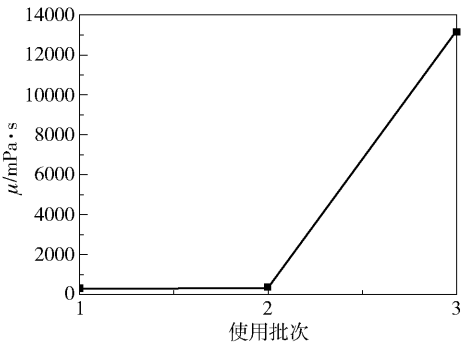


图 6 粘多糖 A 重复使用批次  
Fig. 6 Reusability of mucopolysaccharide A

重组分,从而导致大部分稠油具有高黏度和高密度的特性,给开采和运输带来相当的困难。粘多糖 A 属于高分子生物聚合物,含有亲水的羧基和羟基以及疏水的烃基等基团,亲水基团伸向水相,疏水基团深入油相,从而降低了油水界面张力,把稠油油包水(W/O)形态转变为水包油(O/W)形态,有效阻止了油滴之间的聚并,从而形成稳定的乳状液。此外,粘多糖 A 借助官能团易形成氢键的特性渗透、分散进入稠油中的沥青质和胶质片状分子之间,拆散平面重叠堆砌而成的聚集体,形成片状分子无规则堆砌,结构变松散,有序程度降低,空间延伸度减少,聚集体中包含的胶质、沥青质分子数目亦减少,原油的内聚力降低,从而起到降黏的作用<sup>[20-21]</sup>。因此,粘多糖 A 可通过乳化降黏作用降低油水界面张力,使高黏度的稠油转变为稳定低黏的 O/W 型乳状液,有利于稠油的开采和输送。

3 结论

- (1)利用粘多糖 A 进行辽河重质稠油乳化降黏,在油水质量比 6:4,多糖质量浓度 150 mg/L,温度 25 ℃,转速 160 r/min 的摇床乳化 6 h 的条件下,稠油黏度由 87000 mPa·s 降至 310 mPa·s 左右,降黏率达到 99.6%。
- (2)经粘多糖 A 乳化降黏后的稠油在室温下静置 24 h 后即可实现破乳,且破乳后的多糖水溶液可重复使用 2 批次,有效降低了多糖乳化剂生产及稠油脱出水处理成本。此多糖乳化剂可广泛应用于稠油乳化降黏开采和输送领域。

参考文献:

[1] Bryant R S, Burchfied T E. Review of microbial technology for improving oil recovery[J]. SPE Reservoir Engi-

- neering, 1989, 5:151-154.
- [2] 王付才, 何涛, 曹国民, 等. 稠油乳化降粘剂的研究[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(9):40-44.  
Wang F C, He T, Cao G M, et al. Study on viscosity reducer by emulsification of viscous crude oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2002, 33(9):40-44. (in Chinese)
- [3] 孙月文, 寇杰, 韩云蕊, 等. 胜利油田陈南稠油的乳化降黏研究[J]. 油田化学, 2016, 33(2):333-337.  
Sun Y W, Kou J, Han Y R, et al. Emulsification and viscosity reduction of heavy oil in Chennan Station of Shengli Oilfield[J]. Oilfield Chemistry, 2016, 33(2):333-337. (in Chinese)
- [4] Ahmed N S, Nassar A M, Zaki N N, et al. Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation[J]. Fuel, 1999, 78(5):593-600.
- [5] Abdurahman N H, Rosli Y M, Azhari N H, et al. Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 90/91:139-144.
- [6] Ashrafizadeh S N, Motaee E, Hoshyargar V. Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 86/87:137-143.
- [7] Azodi M, Nazar A R S. Experimental design approach to investigate the effects of operating factors on the surface tension, viscosity, and stability of heavy crude oil-in-water emulsions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2013, 34:273-282.
- [8] 侯钰, 吴运发, 秦冰, 等. 稠油化学降黏技术的研究进展及发展趋势[J]. 兰州石化职业技术学院学报, 2016, 16(1):15-19.  
Hou Y, Wu Y F, Qin B, et al. The research process and development tendency of viscosity reduction technology in thickened oil chemistry[J]. Journal of Lanzhou Petrochemical College of Technology, 2016, 16(1):15-19. (in Chinese)
- [9] 孙慧, 张付生. 稠油化学降粘研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2005, 13(23):16-20.  
Sun H, Zhang F S. Research trends on reducing viscosity of viscous crude oils by chemical methods[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2005, 13(23):16-20. (in Chinese)
- [10] Shigemoto N, Al-Maamari R S, Jibril B Y, et al. Effect of water content and surfactant type on viscosity and stability of emulsified heavy Mukhaizna crude oil[J]. Energy&Fuel, 2007, 21:1014-1018.
- [11] Nedjhioui M, Moulai-Mostefa N, Morsli A, et al. Combined effects of polymer/surfactant/alkali on physical chemical properties[J]. Desalination, 2005, 185(1/2/3):543-550.
- [12] 敬加强, 罗平亚, 游万模. 稠油特性及其输送技术研究[J]. 特种油气藏, 2001, 8(2):53-58.  
Jing J Q, Luo P Y, You W M. Study on heavy oil property and its transmission technology[J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2001, 8(2):53-58. (in Chinese)
- [13] 黄志宇, 张太亮, 鲁红升. 表面及胶体化学[M]. 2版. 北京:石油工业出版社, 2012:68-72.  
Huang Z Y, Zhang T L, Lu H S. Surface colloid chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2012:68-72. (in Chinese)
- [14] 沈钟, 赵振国, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:387-391.  
Shen Z, Zhao Z G, Wang G T. Colloid and surface chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:387-391. (in Chinese)
- [15] 游靖, 李青, 刘洋, 等. 一株高效驱油菌株 HB-2 降解原油活性的研究[J]. 生物技术通报, 2013, 28(11):170-175.  
You J, Li Q, Liu Y, et al. Activities of an oil degrading bacterial strain HB-2[J]. Biotechnology Bulletin, 2013, 28(11):170-175. (in Chinese)
- [16] 丛涛, 徐永斌, 赵晨希, 等. 一种新型粘多糖结构与性能的检测[J]. 微生物学通报, 2011, 38(10):1518-1525.  
Cong T, Xu Y B, Zhao C X, et al. The structure and performance testing of a new kind of mucopolysaccharide[J]. Microbiology China, 2011, 38(10):1518-1525. (in Chinese)
- [17] 武盈, 张淑荣, 蒋博, 等. 一株微生物驱链球菌石油降黏的研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2009, 36(增刊):74-78.  
Wu Y, Zhang S R, Jiang B, et al. An oil reduction study on one microbial enhanced oil recovery (MEOR) streptococcus[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(Suppl):74-78. (in Chinese)
- [18] 赵福麟. 采油化学[M]. 山东 东营:石油大学出版社, 1989:149-152.  
Zhao F L. Oil chemistry[M]. Dongying, Shandong: University of Petroleum Press, 1989:149-152. (in Chinese)
- [19] 贝歇尔 P. 乳状液理论与实践[M]. 北京:科学出版社, 1978:97-98.

- Becher P. Emulsion theory and practice [M]. Beijing: Science Press, 1978:97-98. (in Chinese)
- [20] 朱宗奎, 葛圣松. 稠油乳化降黏剂研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007, 24(6):5-8.
- Zhu Z K, Ge S S. Development of emulsifying viscosity reducer for viscous crude oil[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2007, 24(6):5-8. (in Chinese)
- [21] 陈艳玲, 胡江, 张巧莲. 垦西特稠油化学降粘机理的研究[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 1998, 23(6):605-609.
- Chen Y L, Hu J, Zhang Q L. Studies on mechanisms involved in viscosity reduction of Kenxi crude oil[J]. Earth Science—Journal of China University of Geoscience, 1998, 23(6):605-609. (in Chinese)

## Emulsification and viscosity reduction of heavy oil by mucopolysaccharides

WANG Meng ZHANG Peng CHEN YiMing ZHANG ShuRong LIU ChangXia  
TAN TianWei WANG Fang LIU ChunQiao \*

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The aim of the present study is to develop an efficient and cost-effective method for viscosity reduction of the heavy oil from the Liaohe oilfield by using mucopolysaccharide A as an emulsifier. The effects of varying the oil-water mass ratio, emulsifier concentration, emulsifying temperature, emulsifying agitation speed and emulsifying time on the emulsification and viscosity reduction were investigated. When a 6:4 mass ratio of oil to water and 150 mg/L dosage of emulsifier were shaken at 25 °C at 160 r/min for 6 h, the viscosity of the heavy oil decreased from 87000 mPa·s to 310 mPa·s, giving a viscosity reduction of 99.6%. In addition, the separated water containing the polysaccharide essentially maintained its emulsifying and degreasing effect for two batches, indicating its potential for reducing the cost of emulsifier production and demulsifying treatment. These results suggest that mucopolysaccharide A can be widely used in the mining and transportation of heavy oil.

**Key words:** heavy oil; emulsification and viscosity reduction; mucopolysaccharide; demulsification

(责任编辑: 吴万玲)