

内酯型槐糖脂生物表面活性剂性能评价

潘洪哲¹,包木太^{1*},林军章²,刘涛²,宋永亭²,李希明^{1,2}

(1.中国海洋大学 化学化工学院,山东 青岛 266100; 2.中国石化胜利油田分公司 采油工艺研究院,山东 东营 257000)

摘要:为寻找可应用于三次采油的新型生物表面活性剂,以内酯型槐糖脂生物表面活性剂为驱油剂,系统评价了其临界胶束浓度、表面活性、界面活性、乳化性能及耐温耐盐能力,并通过室内物理模拟驱油实验研究了其驱油效率。结果表明:内酯型槐糖脂生物表面活性剂的临界胶束浓度为100 mg/L,具有良好的表面和界面活性及乳化性能,其乳化性能比石油磺酸盐稳定;具有较强的耐温耐盐能力,适用于高温高盐的油藏环境;内酯型槐糖脂生物表面活性剂的有效驱油质量浓度为10 mg/L,随着其质量浓度的增加,驱油效率成倍增加,当其质量浓度达到10 000 mg/L时,可提高采收率7.15%,具有良好的驱油性能。通过实验还发现石英砂对内酯型槐糖脂生物表面活性剂的吸附量较少,说明其是比较经济的生物表面活性剂。

关键词:生物表面活性剂 内酯型槐糖脂 石油磺酸盐 物理模拟实验 三次采油

中图分类号:TE357.432

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2013)05-0084-04

目前,中国部分油田已进入高含水开发阶段,三次采油技术的应用对于高含水率、开采难度大的油田稳产具有重要意义。现在大多采用化学表面活性剂驱油,常用的有石油磺酸盐和木质素磺酸盐等,但其原料不仅受来源、价格和产品稳定性等因素的影响,而且使用较多的化学表面活性剂还存在成本高和环境污染等问题,导致其在应用和后续处理方面受到限制。生物表面活性剂驱油是一种非常重要的三次采油技术,前期研究^[1-2]表明,利用生物表面活性剂可以显著提高采收率,其不但具有良好的表面活性和乳化性能,还具有低生态毒性和生物可降解性,不会污染环境,因此被认为是一种最具潜力的表面活性剂。

生物表面活性剂的种类很多,其中槐糖脂属于糖脂类表面活性剂的一种,已被广泛应用于很多领域。根据其是否存在内酯化作用^[3],分为酸型槐糖脂和内酯型槐糖脂,目前研究较多的为酸型槐糖脂,对内酯型槐糖脂在驱油方面的系统研究还较少^[4-5]。为了寻找更多有利于提高采收率,并受油藏环境影响较小的生物表面活性剂,笔者以内酯型槐糖脂为研究对象,模拟胜利油区沾3区块油藏条件,对其在不同条件下的界面活性、表面活性、乳化性能和驱油性能等进行了评价,以期三次采油提供

更经济有效的驱油剂。

1 实验器材与评价方法

1.1 实验器材

实验仪器主要包括:QBZY型全自动表面张力测定仪, TX500型旋转界面张力仪,精度为0.1 mg电子天平, CARY50型紫外分光光度计,多位置磁力搅拌器,直径为38 mm、长度为600 mm的高压模型管, P2000型平流泵, HK-4型气测渗透率仪,恒温培养箱和恒温空气振荡器。

实验材料主要包括:实验所用生物表面活性剂是威克酵母的固体产物内酯型槐糖脂;活性成分质量浓度为0.1%的石油磺酸盐溶液;实验用油为胜利油区沾3区块的脱气原油,其密度为0.983 5 g/cm³,粘度为769.2 mPa·s;实验用水为沾3区块地层水,其矿化度为8 000 mg/L;实验用石英砂由30~40, 40~60, 60~80, 80~100, 100~150和150~200目的石英砂按照0.129%, 0.162%, 0.290%, 0.258%, 0.113%和0.048%的比例配制而成;NaCl,分析纯;0号柴油。

1.2 性能评价方法

临界胶束浓度测定方法 利用多位置磁力搅

收稿日期:2013-07-04。

作者简介:潘洪哲,男,在读硕士研究生,从事生物表面活性剂物理模拟驱油方面的研究。联系电话:15725794192, E-mail:panhongzhe23@sina.com。

*通讯作者:包木太,男,教授,博导,从事内源微生物驱油技术研究。联系电话:13553056902, E-mail:mtbao@ouc.edu.cn。

基金项目:中国石化科研攻关项目“提高石油采收率的高效生物表面活性剂的开发”(212089)。

拌器,将固体的内酯型槐糖脂配制成不同质量浓度的溶液,在转速为5 000 r/min、温度为60 ℃的条件下,测其界面张力和表面张力,观察曲线趋势,从所绘制曲线的拐点得到其临界胶束浓度。

表面活性和界面活性测定方法 配制质量浓度为10,100和1 000 mg/L的内酯型槐糖脂溶液,分别测定其表面张力和界面张力。为了更好地评价内酯型槐糖脂的表面和界面活性,选择常用的石油磺酸盐^[6-7]与其进行比较。首先,将石油磺酸盐溶液进行稀释,得到活性成分质量浓度分别为10,100和1 000 mg/L的溶液;然后在转速为5 000 r/min、温度为60 ℃的条件下,测其界面张力和表面张力,比较两者的界面和表面活性。

乳化能力测定方法 首先,将质量浓度为10,100和1 000 mg/L的内酯型槐糖脂溶液及相同质量浓度的石油磺酸盐溶液各取25 mL,分别加入比色管中;然后,分别加入同体积的0号柴油,在60 ℃下恒温约5 min,在旋转界面张力仪上震荡1 min,在60 ℃下再恒温静止5 min,记录各自乳化情况;为了观察其乳化稳定性,继续在恒温箱中静置24 h,再次震荡记录其乳化情况,并计算乳化率。

耐温耐盐能力测定方法 在转速为5 000 r/min条件下,分别测定不同质量浓度下内酯型槐糖脂溶液在不同温度下的界面张力;在转速为5 000 r/min、温度为60 ℃的条件下,测定不同质量浓度下的内酯型槐糖脂溶液在不同盐度下的界面张力。

生物表面活性剂吸附量测定方法 首先将配制好的、质量浓度为100和1 000 mg/L的内酯型槐糖脂溶液各100 mL加入锥形瓶中;然后在锥形瓶中各加入20 g配制好的石英砂,放入温度为60 ℃、转速为180 r/min的恒温空气振荡器中震荡24 h,期间每隔4 h取其上部清液,按照文献[8]计算吸附量。

驱油性能评价方法 利用物理模拟驱油装置研究内酯型槐糖脂的驱油性能。实验步骤包括:①将配制好的石英砂填装在7根岩心中并进行编号,测其气测渗透率;②抽真空,饱和沾3区块地层水,计算岩心孔隙度;③饱和沾3区块脱气原油,计算含油饱和度,老化7 d;④一次水驱,在温度为60 ℃、泵速为1 mL/min的条件下,水驱至含水率达98%以上,计算一次水驱采收率;⑤二次水驱,在温度为60 ℃、泵速为1 mL/min的条件下,1号岩心只注入地层水,2~5号岩心分别注入质量浓度为10,100,1 000和10 000 mg/L的内酯型槐糖脂溶液,6和7号岩心分别注入活性成分质量浓度为10和100 mg/L的石油磺酸盐溶液,当出水口流出0.3倍孔隙体积

的采出水时,开始二次水驱,水驱至含水率达98%以上时,计算生物表面活性剂的采收率。

2 实验结果与分析

2.1 临界胶束浓度

分析图1后发现,随着内酯型槐糖脂质量浓度的增加,溶液的界面张力和表面张力开始迅速下降,当质量浓度大于100 mg/L时,溶液的界面张力和表面张力变化很小。因此,确定其临界胶束浓度为100 mg/L,此时表面张力为37.1 mN/m,界面张力为3.07 mN/m。

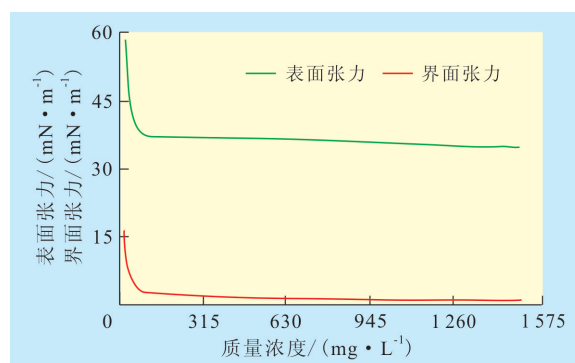


图1 内酯型槐糖脂的临界胶束浓度

2.2 表面活性和界面活性

表面活性和界面活性是衡量驱油剂的重要指标。对比相同浓度下内酯型槐糖脂和石油磺酸盐溶液的表面张力和界面张力(图2)可以看出,内酯型槐糖脂溶液的表面活性较好,而石油磺酸盐的界面活性较好,当内酯型槐糖脂溶液和石油磺酸盐活性成分的质量浓度为1 000 mg/L时,两者界面张力值相近,分别为1.14和0.77 mN/m。结果表明,内酯型槐糖脂相对于石油磺酸盐具有更好的表面活性和一定的界面活性。

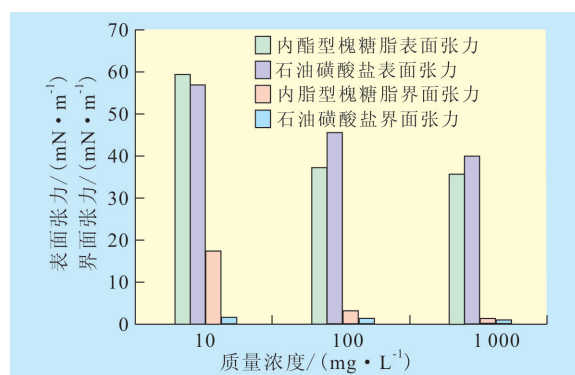


图2 不同质量浓度表面活性剂的界面张力和表面张力

2.3 乳化性能

表面活性剂的乳化性能在驱油过程中起着重

要作用,能够使油更好地分散到水中,有利于提高采收率。通常测定表面活性剂的方法就是将其与柴油作用,观察其乳化情况,从图3可以看出:石油磺酸盐的乳化能力很低,当其活性成分质量浓度达到1 000 mg/L时,乳化率仅为20.98%,而且很不稳定,24 h后乳化率为0;而内酯型槐糖脂则表现出良好的乳化能力,在不同质量浓度下对柴油均有不同程度的乳化现象,当其质量浓度达到100 mg/L时,乳化率为17.99%,乳化效果相对稳定,当质量浓度为1 000 mg/L时,乳化率为52.78%,也较稳定。

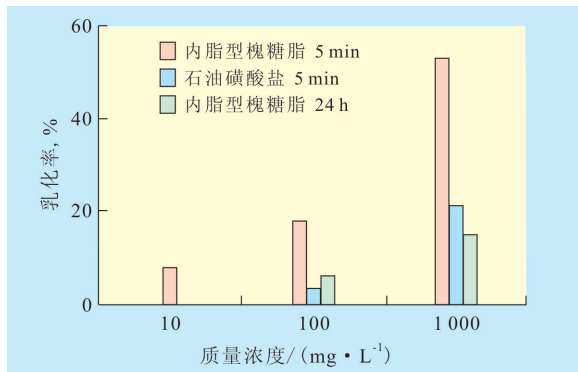


图3 不同质量浓度表面活性剂的乳化率

2.4 耐温耐盐性能

在油藏环境中,温度和盐度是影响表面活性剂活性的重要因素。为了更好地研究内酯型槐糖脂界面活性的稳定性,对其在不同温度和盐度下的界面活性进行了研究。由耐温实验结果(图4a)可以

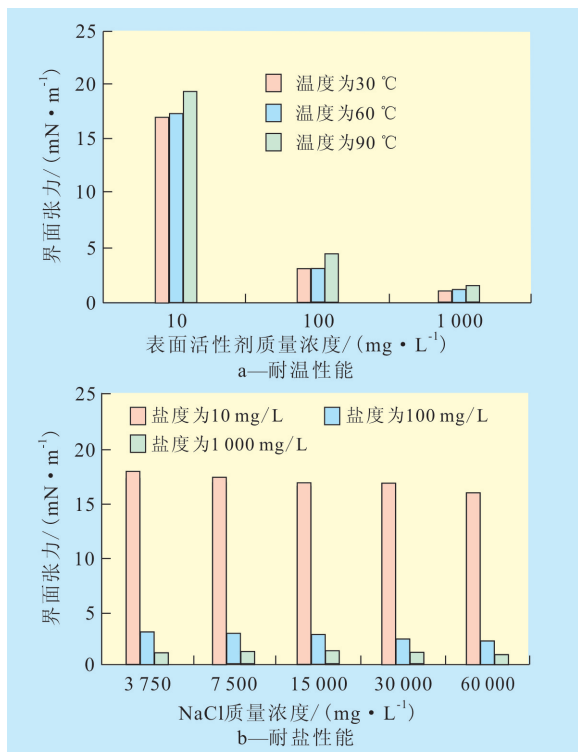


图4 不同质量浓度内酯型槐糖脂的耐温耐盐性能

看出:相同质量浓度的内酯型槐糖脂溶液,温度由30 °C升至90 °C时,界面张力均略有增加;当质量浓度为10, 100和1 000 mg/L时,温度由30 °C升至90 °C时,界面张力的变化幅度分别为2.35, 1.36和0.42 mN/m。结果表明,内酯型槐糖脂具有很好的耐温性能,且溶液质量浓度越高,其界面活性受温度的影响越小。在耐盐实验中,相同质量浓度的内酯型槐糖脂溶液,随着盐度的增加,界面张力均呈降低趋势;当质量浓度为10, 100和1 000 mg/L,盐度由3 750 mg/L升至60 000 mg/L时,界面张力最大降幅分别为1.52, 0.92和0.13 mN/m(图4b),说明内酯型槐糖脂具有很好的耐盐性,且质量浓度越高,受盐度的影响越小。由此表明,内酯型槐糖脂受温度和盐度的影响很小,可以在高温(60~90 °C)和高盐(20 000~60 000 mg/L)的油藏环境下发挥作用。

2.5 吸附量测定结果

生物表面活性剂在岩层孔隙介质运移过程中,由于岩层表面砂粒的吸附、滞留、机械捕集等的作用损耗,导致表面活性剂的质量浓度发生变化,因此,研究内酯型槐糖脂在石英砂上的吸附行为,对研究和优化注入配方意义重大。实验结果(图5)表明,内酯型槐糖脂的质量浓度越大,吸附速度越快,达到吸附平衡时的吸附量越大,当内酯型槐糖脂质量浓度为100和1 000 mg/L时,石英砂对其最大吸附量分别为0.343和0.529 mg/g,由此说明石英砂对内酯型槐糖脂的吸附量较小,可将其应用于三次采油。

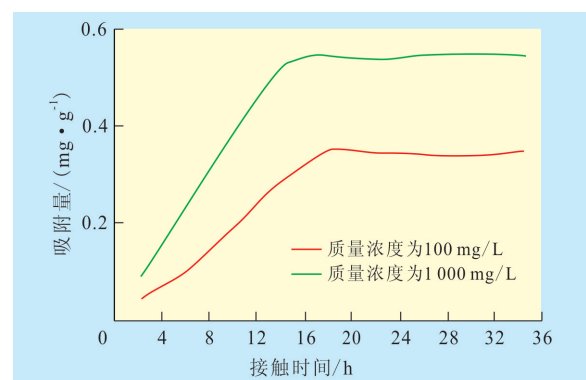


图5 不同接触时间下石英砂对内酯型槐糖脂的吸附量

2.6 物理模拟驱油实验结果

由物理模拟实验^[9-12]驱油结果(表1)可见:随着内酯型槐糖脂质量浓度的增加,驱油效率明显提高;内酯型槐糖脂的有效驱油浓度为10 mg/L,当其质量浓度为10 000 mg/L时,采收率提高了7.15%,总采收率为59.40%,表现出良好的驱油效果。

为了进一步探究内酯型槐糖脂的驱油机理,用

表1 物理模拟驱油实验基本数据及结果

岩心 编号	驱油剂	孔隙 度,%	气测渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$	原始含油 饱和度,%	采 收 率 , %		
					一次水驱	二次水驱提高值	表面活性剂提高值
1	地层水	31.76	1 439	92.60	42.50	2.75	
2	10 mg/L内酯型槐糖脂	27.79	1 351	93.12	42.05	4.26	1.51
3	100 mg/L内酯型槐糖脂	29.55	1 747	94.03	40.21	5.03	2.28
4	1 000 mg/L内酯型槐糖脂	28.38	1 497	93.26	53.17	6.39	3.64
5	10 000 mg/L内酯型槐糖脂	29.45	1 638	92.00	49.50	9.90	7.15
6	10 mg/L石油磺酸盐	31.91	1 104	93.98	41.61	4.45	1.70
7	100 mg/L石油磺酸盐	30.58	1 283	94.26	44.74	5.79	3.04

三次采油中常用的石油磺酸盐化学表面活性剂作为对照,选择其中界面张力与化学表面活性剂体系中相似的不同质量浓度溶液作为对照,即3号岩心与6号岩心对比,4号岩心与7号岩心对比。分析图2和表1可见,与石油磺酸盐相比,虽然内酯型槐糖脂的界面活性较低,但是驱油效率却较高。这是因为,内酯型槐糖脂除了具有一定的界面活性,还具有良好的乳化性能,说明其乳化性能对提高采收率有重要影响。通过对比可以充分说明,在界面张力相同的情况下,化学表面活性剂的驱油效率不一定高于生物表面活性剂的驱油效率;并且内酯型槐糖脂相对于化学表面活性剂,具有无毒、生物可降解、对环境无污染等优点,从长远来看,内酯型槐糖脂在应用于三次采油方面具有一定的潜力。

3 结论

内酯型槐糖脂具有良好的界面活性和表面活性,其临界胶束浓度为100 mg/L,此时表面张力和界面张力分别为37.1和3.07 mN/m;与化学表面活性剂石油磺酸盐相比,内酯型槐糖脂具有较好且相对稳定的乳化性能;内酯型槐糖脂在高温和高盐条件下具有很好的稳定性,可适应于高温高盐的油藏环境;石英砂对内酯型槐糖脂的吸附量很小,从经济方面考虑具有可行性。室内物理模拟实验结果表明,内酯型槐糖脂的有效驱油浓度为10 mg/L,当质量浓度为10 000 mg/L时,驱油效果明显,可提高采收率7.15%,其乳化作用对于驱油效率的提高起着重要作用。

参考文献:

- [1] Vadie A A, Stephens J O, Brown L R. Utilization of indigenous microflora in permeability profile modification of oil bearing formation [Z]. SPE/DOE 35448, 1995: 898-901.
- [2] Banat I M, Franzetti A, Gandolfi I, et al. Microbial biosurfactants production, applications and future potential [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 87(2): 427-444.
- [3] Asmer H J, Lang S, Wagner F, et al. Microbial production, structure elucidation and bioconversion of sophorose lipids [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1988, 65(9): 1 460-1 466.
- [4] 梁吉虎. 槐糖脂的研究进展 [J]. 应用化工, 2011, 40(1): 157-160.
- [5] 刘青芝, 郭学平, 朱希强, 等. 槐糖脂的微生物合成及其应用研究进展 [J]. 食品与药学, 2009, 11(11): 51-55.
- [6] 董玲, 张群志, 李织宏, 等. 表面活性剂-聚合物二元复合体系评价指标探讨 [J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(2): 52-54, 61.
- [7] 李雪松. 超低界面张力胜利石油磺酸盐起泡剂的研制及性能评价 [J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(3): 57-60.
- [8] 王业飞, 张丁涌, 乐小明, 等. 阴离子表面活性剂在油砂和净砂表面的吸附规律 [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2002, 22(3): 59-61.
- [9] 李希明, 栾传振, 肖贤明, 等. 微生物采油技术物理模拟研究现状 [J]. 石油钻采工艺, 2006, 28(1): 32-36.
- [10] 闫宝东, 张晓弟, 倪方天, 等. 微生物驱油物理模拟实验研究 [J]. 西南石油学院学报, 2003, 25(2): 51-54.
- [11] 刘春天, 李星. 驱替体系的主要性质对驱油效率的影响 [J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(1): 66-68.
- [12] 樊西惊. 表面活性剂混合溶液理论及其在油田化学中的应用 [J]. 西安石油学院学报: 自然科学版, 1989, 4(4): 81-88.