

文章编号:1000-4092(2021)03-492-07

鼠李糖脂/槐糖脂/有机碱复配驱油体系的界面性能及驱油效率*

王哲^{1,2}, 梁生康^{1,2}, 李俊峰³, 宋丹丹^{1,2}, 郑江鹏^{1,2}, 宋永亭⁴

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 3. 青岛科技大学海洋科学与生物工程学院, 山东 青岛 266045; 4. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司石油工程技术研究院, 山东 东营 257000)

摘要:为降低无机碱/表面活性剂二元驱油体系对油藏地层环境的损害,提高驱油体系的生物可降解性,研究了生物表面活性剂鼠李糖脂(RL)、槐糖脂(SL)与乙醇胺(MEA)等有机碱复配体系的界面性能,并通过岩心驱替物模实验评价了复配体系强化胜利油田沾三区块原油的驱替效率。Rubingh规则溶液理论模型计算结果表明生物表面活性剂复配体系中RL和SL分子可在表面吸附层自发吸引,协同降低溶液的表、界面张力;“RL/SL”体系中SL占比小于0.3时,协同效应较强。当表面活性剂质量分数为0.15%(SL占二者质量分数为0.2)、乙醇胺为3.5%时,RL/SL/MEA复配体系可将油水界面张力降低至 9×10^{-3} mN/m,达到超低界面张力数量级范围。岩心驱替物模实验表明,RL/SL/MEA驱油体系可在水驱基础上提高原油采收率24.13%。RL/SL/MEA复配体系在三次采油领域具有一定的应用潜力。图5表1参34

关键词:生物表面活性剂;有机碱;协同效应;超低界面张力;原油采收率

中图分类号:TE357.46 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.020

0 前言

随着我国注水开发的不断深入,许多油田已进入高含水甚至超高含水开发阶段。由于毛细管力的作用,大量不能通过水驱开采的剩余油滞留在油藏孔隙中^[1]。为提高原油采收率,以碱-表面活性剂复配(AS)体系或碱-表面活性剂-聚合物复配(ASP)体系为主的三次采油技术应运而生^[2]。在油田开发过程中,驱替原油流体在地下油藏中的流动主要受几个方面的影响:岩层孔隙结构、驱替体系的润湿性、油水界面张力等。其中,油水超低界面张力(<

10^{-3} mN/m)被广泛认同为筛选驱油用表面活性剂和驱油体系的主要标准^[3-4]。实验室和矿区试验表明,尽管AS复配体系可以有效降低油水界面张力以此提高采收率,但复配体系中通常使用石油磺酸盐类化学合成表面活性剂和氢氧化钠、碳酸钠等无机碱。前者由于毒性高、生物可降解性差等而导致采出废水难以深度处理和排放,后者则易于和地层中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子结合形成沉淀阻塞管道^[5],同时对储层中的黏土施加负电荷增强其分散性,破坏油藏环境^[6-7]。这导致AS复配体系难以获得大规模应用。因此,不仅亟需寻求高效、低毒、易于生物降解

* 收稿日期:2020-07-07;修回日期:2020-11-15。

基金项目:国家自然科学基金“生物表面活性剂增效修复疏水性有机物-重金属复合污染土壤机制研究”(项目编号41371314),山东省重点研发计划“基于生物表面活性剂的环境友好型溢油分散剂的研发”(项目编号2017GHY15117),自然资源部海洋生态环境科学与工程重点实验室开放基金“胶州湾近海粪便指示菌的时空分布特征及其陆源污染输入的指征意义”(项目编号MESE-2019-05)。

作者简介:王哲(1995—),男,中国海洋大学化学工程专业在读硕士研究生(2018—),E-mail: wz@stu.ouc.edu.cn。梁生康(1972—),男,教授,博士生导师,本文通讯联系人,中国海洋大学海洋化学专业博士(2005),通讯地址:266100 山东省青岛市崂山区松岭路238号中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,E-mail: liangsk@ouc.edu.cn。

的表面活性剂替代现有的化学合成类表面活性剂,也需要探索驱油体系中有机碱替代无机碱的可能性。

鼠李糖脂(RL)和槐糖脂(SL)是微生物以可再生的油、糖类为底物发酵获得的生物表面活性剂,较化学表面活性剂具有高界面活性、环境友好等优势^[8]。同其它生物表面活性剂相比,RL和SL不仅具有高表面活性^[9]和增溶能力^[10],且生产原料廉价易得、产量较高,在三次采油领域具有潜力^[11-12]。但单一RL、SL降低油水界面张力的能力并未达到驱油用要求。研究表明,不同类型表面活性剂复配会表现出更高的表/界面活性、更低临界胶束浓度值、更稳定的胶束结构及其在基质上的吸附量减少等特性^[13-14]。郑江鹏^[15]发现,将RL、SL两种不同类型的生物表面活性剂与无机碱碳酸钠复配可以将油水界面张力降至超低数量级范围。

为减小无机碱对地层的损害,Berger等^[16]使用有机碱作为替代碱,发现可解决无机碱在使用过程中带来的弊端,同时在降低油水界面张力方面与无机碱一样有效,为三次采油用驱油体系的发展提供了新思路。Xie等^[17-18]也研究了有机碱驱油体系对储层的影响及其流变性能,发现乙醇胺(MEA)体系较氢氧化钠体系具有更好的波及效率且对储层的损害更小。Wang等^[19]研究发现,有机碱聚醚胺与石油磺酸盐复配能有效降低油水界面张力、乳化原油,提高原油采收率且不产生沉淀。

本文通过研究RL/SL复配体系的表面吸附特点,为不同类型的表面活性剂在最低界面张力下的复配比例提供理论依据;为获得超低界面张力水平的驱油体系且避免无机碱对地层的损害,将MEA与RL、SL复配,考察该驱油体系能否达到超低界面张力要求,并通过岩心驱替实验验证“RL/SL/MEA”体系在实际应用中的潜力。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

鼠李糖脂(RL)和槐糖脂(SL)分别由铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*) O-2-2及球拟假丝酵母菌(*Starmerella bombicola*) O-13-1在实验室发酵制备而成。RL为阴离子型表面活性剂,平均相对分子质量650,临界胶束浓度70.5/L,HLB值11.2;SL

为非离子型表面活性剂,平均相对分子质量688,临界胶束浓度30.1 mg/L,HLB值6~8。RL包含21种由一或两个葡萄糖基连接疏水长链脂肪酸的同系物^[20];SL包含内酯型和酸型两类同系物^[21],其中内酯型同系物占主要部分。RL、SL代表化合物结构如图1。

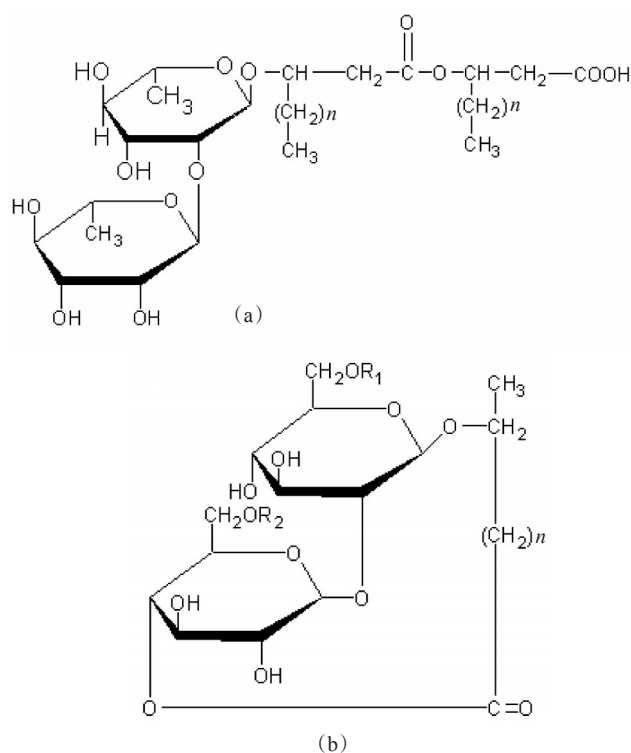


图1 鼠李糖脂(a)和槐糖脂(b)代表化合物的分子结构

实验选用3种有机碱:乙醇胺(纯度 $\geq 99.0\%$)、三甲胺(纯度 $\geq 33.0\%$)、三乙胺(纯度 $\geq 99.0\%$),国药集团化学试剂有限公司;实验用油:取样自胜利油田沾三区块,密度0.987 g/mL,黏度1885 mPa·s;实验用水:依据胜利油田沾三区块注入水组成^[15]配制,矿化度11296 mg/L,主要离子质量浓度(单位mg/L): Ca^{2+} 114、 Mg^{2+} 83、 HCO_3^- 944、 Cl^- 6005、 SO_4^{2-} 127、 K^+ + Na^+ 4023, pH 7.66。

1.2 实验方法

(1) 表面张力的测定

采用JZ-200A型自动界面张力仪在常温下采用吊环法测定SL/RL复配表面活性剂溶液的表面张力。

(2) 临界胶束浓度测定

测定SL摩尔分数(α)分别为0、0.025、0.1、0.3、0.5、0.7、0.8、1的SL/RL复配体系在不同总表面活性

剂浓度下的表面张力,作表面张力与浓度对数曲线,曲线转折点的两侧直线外延的相交点即为SL/RL复配体系的临界胶束浓度。

(3) 界面张力测定

参照中国石油天然气行业标准SY/T 5370—1999《表面及界面张力测定方法》,利用Texas-500型超低界面张力仪,设置旋转转速为8000 r/min、温度为油藏温度60℃。选取乙醇胺(MEA)、三甲胺(TMA)、三乙胺(TEA)3种有机碱,向RL/SL溶液(表面活性剂总质量分数为0.15%,其中SL占二者质量分数为0.2)中分别加入0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%的有机碱,测定RL/SL/有机碱复配体系与原油间的界面张力。

(4) 岩心驱替实验

实验温度设定为油藏温度60℃,油藏渗透率在 $0.7 \sim 1.5 \mu\text{m}^2$,驱替速率为1.5 mL/min。按照中国石油天然气行业标准SY/T 5908—1994《驱油用石油磺酸盐性能测定方法》:先水驱油至出口含水98%停止;然后向注入1.13 PV的“RL/SL/MEA”体系(表面活性剂质量分数为0.15%,其中SL占二者质量分

数 α_{SL} 为0.2,MEA质量分数为3.5%),继续进行二次水驱,直到出口含水率达到98%。

2 结果与讨论

2.1 RL/SL复配体系的表面吸附行为

表面活性剂在溶液表面上的吸附会改变表/界面状态,影响界面性质。表面活性剂的表面吸附特征,是确定表面活性剂合适复配比例的重要基础。依据Gibbs公式计算RL/SL复配体系的表面最大吸附量 $\Gamma_{\text{max}}^{[22]}$:

$$\Gamma_{\text{max}} = - \left(\frac{1 \times 10^{-3}}{2.303nRT} \right) \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \lg c} \right) \quad (1)$$

式中, Γ_{max} —表面最大吸附量, mol/cm^2 ; R —气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); n —常数,根据不同体系取值不同; T —绝对温度, K ; $(\partial \gamma / \partial \lg c)$ —根据 γ - $\lg c$ (γ 为 mN/m , c 为 mol/L)曲线的斜率(图2)求得。

对于二元复配体系,若组分之间理想混合,则平均每个分子占有的理想面积 $A_{\text{min}}(\text{ideal})$ 与平均每个分子占有的最小面积 A_{min} 可分别由式(2)、(3)计算:

$$A_{\text{min}}(\text{ideal}) = x_1^\sigma A_{\text{min},1} + (1 - x_1^\sigma) A_{\text{min},2} \quad (2)$$

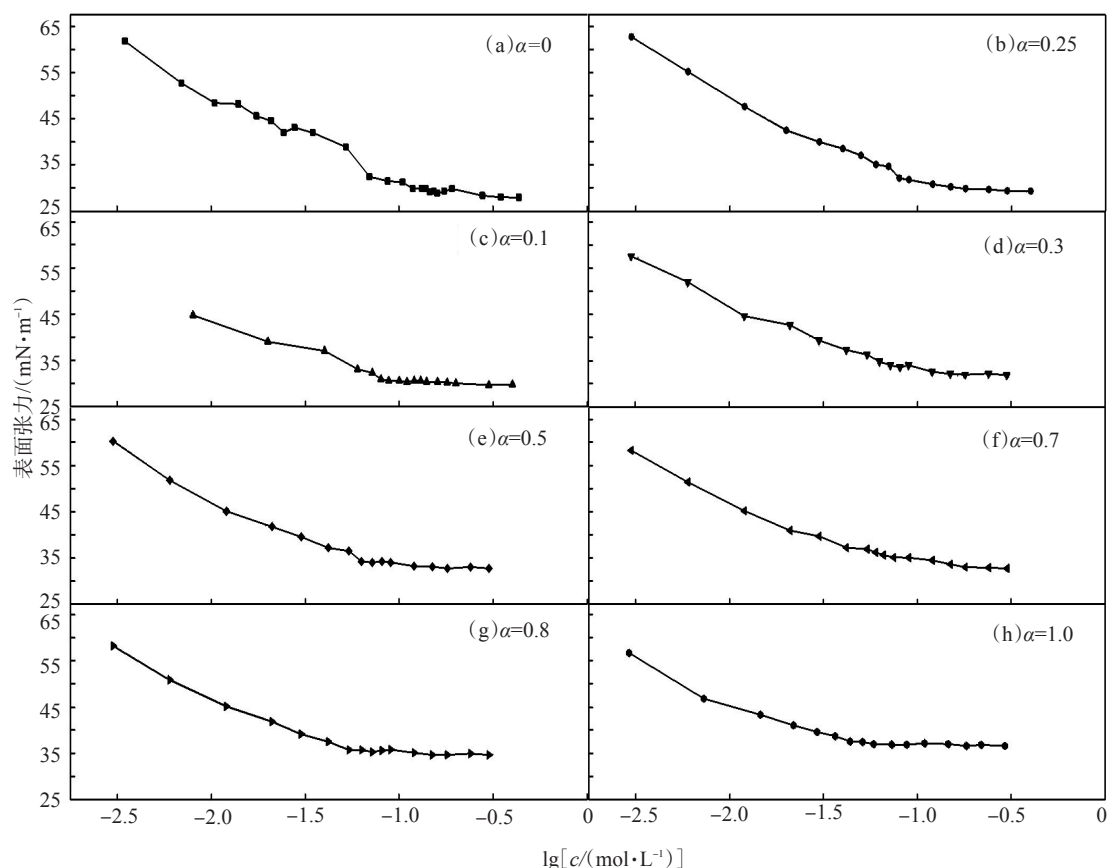


图2 不同比例RL/SL复配体系表面张力(γ)随表面活性剂总浓度($\lg c$)的变化

$$A_{\min} = 10^{20} / N\Gamma_{\max} \quad (3)$$

式中, $A_{\min,1}$ 和 $A_{\min,2}$ 分别为 SL、RL 在表面平均分子占有面积, 单位为 $\text{\AA}^2$; x_1^σ 为 SL 在表面吸附层中的摩尔分数; N 为阿伏伽德罗常数。

SL 和 RL 复配体系的 $\Gamma_{\max}$ 、 $A_{\min}$ 和 $A_{\min}(\text{ideal})$ 如表 1 所示。随着 RL/SL 复配体系中 SL 摩尔分数的增大, RL/SL 复配体系的表面最大吸附量逐渐减小, 同时每个分子平均占有的最小面积不断增大。这也许是由于 SL 的空间体积较 RL 更大导致。随着 SL 不断加入, 其在表面吸附层中占据了较大的吸附面积, 从而使得混合表面活性剂体系的吸附量减少。

表 1 槐糖脂和鼠李糖脂复配体系的表面化学性质 (298.15 K)*

α_{SL}	$c_{\text{SL/RL}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	x_1^σ	$\Gamma_{\max}/(10^{-10} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	$A_{\min}/\text{\AA}^2$	$A_{\min}(\text{ideal})/\text{\AA}^2$	β^σ
0	0.052	—	2.48	66.91	66.91	—
0.025	0.038	0.20	1.26	131.36	92.47	-3.08
0.1	0.02	0.36	0.69	239.28	114.15	-4.58
0.3	0.032	0.43	1.42	116.92	123.28	-1.44
0.5	0.033	0.57	1.34	124.20	140.36	-0.97
0.7	0.035	0.73	1.12	148.54	161.46	-0.55
0.8	0.031	0.76	1.04	159.07	165.47	-1.21
1.0	0.035	—	0.84	196.61	196.61	—

注: α_{SL} —SL 在溶液中的摩尔分数; $c_{\text{RL/SL}}$ —RL/SL 复配体系的临界胶束浓度; x_1^σ —SL 在表面吸附层中的摩尔分数; $\Gamma_{\max}$ —表面最大吸附量; $A_{\min}$ —平均每个分子占有的最小面积; $A_{\min}(\text{ideal})$ —平均每个分子占有的理想横截面积; β^σ —表面吸附层中 RL 与 SL 分子间的相互作用参数。

对于二元表面活性剂混合体系, Rubingh^[23] 提出规则溶液理论模型来描述混合表面活性剂的非理想行为。复配体系表面吸附层中表面活性剂的摩尔分数可由式 (4) 计算得到, 后代入式 (5) 计算相互作用参数 β^σ ^[24, 25]:

$$\frac{x_1^{\sigma^2} \ln[(\alpha_1 c_{12}) / x_1^\sigma c_1^0]}{(1 - x_1^\sigma)^2 \ln[(1 - \alpha_1) c_{12}) / (1 - x_1^\sigma) c_2^0]} = 1 \quad (4)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha_1 c_{12} / x_1^\sigma c_1^0)}{(1 - x_1^\sigma)^2} \quad (5)$$

式中, x_1^σ 、 c_1^0 、 α_1 分别为 SL 在表面吸附层中的摩尔分数、给定表面张力下的摩尔浓度以及溶液中的摩尔分数; β^σ 为 SL 和 RL 表面吸附层中分子间的相互作用参数。

用参数。

由式 (4)、(5) 计算得到的 β^σ 如表 2 所示。根据降低表面张力效率的协同效应判定标准^[26]: $\beta^\sigma < 0$ 、 $|\ln c_1^0 / c_2^0| < |\beta^\sigma|$, 由表 2 可以看出, 复配体系的 β^σ 均为负且 $|\beta^\sigma| > |\ln c_1^0 / c_2^0| = 0.4$, 因此判断 SL 和 RL 复配在降低表面张力作用上有协同效应。当 $\alpha_{\text{SL}} < 0.3$ 时, β^σ 的绝对值更大, 二者在表面吸附层相互吸引作用更强。这可能是由于 RL 作为一种阴离子表面活性剂, 其疏水链间具有静电排斥作用, 而少量 SL 的加入稀释了这种静电作用更有利于表面活性剂的聚集^[27]。同时, 当 SL 在溶液中的摩尔分数 $\alpha_{\text{SL}} \leq 0.7$ 时, SL 在表面吸附层中的摩尔分数 x_1^σ 随其在溶液中的摩尔分数 α_{SL} 的增大而增大, 且 x_1^σ 始终大于 α_{SL} , 表明 SL 在表面吸附层中占优, 即在表面吸附层起主导作用。以上结果表明, 当 SL 占 RL、SL 摩尔分数小于 0.3 时, RL 与 SL 协同降低表面张力的作用更强。本实验室发现^[15], 当 RL/SL 总质量分数为 0.15%, 其中 SL 占二者质量分数为 0.2 时, RL/SL 复配体系与原油间的界面张力最低, 达 0.8231 mN/m, 这与上述实验结果相符。

2.2 RL/SL/有机碱复配体系降低油水界面张力作用

尽管 RL/SL 复配体系表现出优良的界面性能, 但仍未达到超低界面张力水平。研究表明, 碱与表面活性剂间存在协同降低界面张力作用。考虑到实际应用过程中无机碱对地层的损害, 因而将有机碱与 RL/SL 表面活性剂复配, 考察其协同降低油水界面张力的作用。

以乙醇胺 (MEA)、三甲胺 (TMA)、三乙胺 (TEA) 3 种有机碱作为驱油添加剂^[17-18, 28], 考察三者分别与 RL/SL 混合体系 (表面活性剂质量分数为 0.15%, 其中 SL 占二者质量分数为 0.2) 复配后油水界面张力的变化, 结果见图 3。由图 3 可知, 3 种有机碱与 RL/SL 生物表面活性剂复配体系的油水界面张力随有机碱浓度增加而降低。其中, MEA 与 RL/SL 生物表面活性剂复配降低油水界面张力的效果最好。MEA 加量为 2.0% 时, RL/SL/MEA 复配体系与原油间的界面张力快速下降至 0.013 mN/m, 之后随 MEA 浓度增大复配体系与原油间的界面张力缓慢降低。当 MEA 加量为 3.5% 时, RL/SL/MEA 复配体系与原油间的界面张力降至 9×10^{-3} mN/m, 达到

超低界面张力数量级范围。而未加表面活性剂的纯 MEA 体系,在加量为 3.5% 时与原油间的界面张力为 0.5124 mN/m,远大于 RL/SL/MEA 复配体系的,这说明 MEA 与 RL/SL 生物表面活性剂间存在协同降低界面张力的作用。这与 Bai 等^[29]研究的 MEA 与化学表面活性剂的协同效果相符,其将质量分数 0.7% 的 MEA 与 0.065% 的磺酸盐表面活性剂复配,驱油体系与原油间的界面张力可降至 1.84×10^{-3} mN/m,达到超低数量级范围。

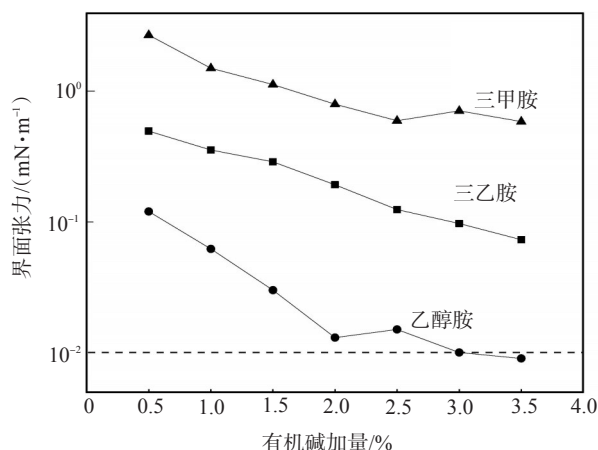


图3 RL/SL/有机碱复配体系与原油间的界面张力随有机碱加量的变化

原油中含有环烷酸、脂肪酸以及杂环化合物的质子酸等组分,加入的有机碱能与酸性原油反应生成少量天然表面活性剂石油皂,其同样具有降低界面张力的作用^[30-32]。杨明庆^[33]发现,石油皂的存在只能使得界面张力出现瞬时的最低值,而最终影响界面张力的原因是石油皂将溶液中离子浓度提高,迫使表面活性剂分子向油水界面移动并排列,最终与石油皂一起形成油水界面膜,将界面张力降至最低。因此,加入 MEA 后发生的界面张力降低的现象可解释为石油皂与生物表面活性剂进行的协同效应。

2.3 RL/SL/MEA 复配体系的驱油效果

研究表明^[34],驱油体系与原油之间形成并保持超低界面张力是决定驱油效率的关键因素。选取能够达到超低界面张力的 RL/SL/MEA 体系(表面活性剂质量分数 0.15%, MEA 质量分数 3.5%)进行岩心驱替实验,考察该复配体系对原油的驱替效果,结果如图 4 所示。

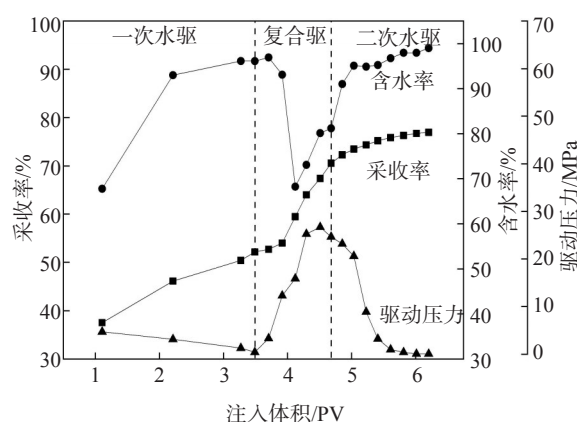


图4 RL/SL/MEA 复配体系原油采收率、含水率及驱动压力随注入体积的变化

一次水驱阶段,向岩心注入 3.72 PV 的胜利油田配制水,在驱油过程中驱替压力一直处于较低水平且呈现下降趋势。一次水驱结束时,体系含水率稳定在 96% 左右,水驱采收率达 52.16%;复合驱阶段,向岩心注入 1 PV 的 RL/SL/MEA 复配体系,随着注入体积的增加,体系含水率逐渐下降,最低下降至 68.25%,同时原油采收率逐渐升高,复合驱阶段结束时达到 70.56%,相较于水驱阶段采收率提高 18.4%。复合驱阶段的驱替压力随注入体积的增加逐渐升高,最高达到 26.71 MPa。这可能是由于随着采收率的提高,洗脱下的原油增加了体系的黏度从而导致了驱替压力的明显升高。二次水驱阶段,继续向岩心注入 1.13 PV 胜利油田配制水,出口含水率逐渐升高至 97.96%,驱替压力降低至与一次水驱时持平,最终采收率达到 76.29%。整体驱替过程原油采收率增幅达到 24.13%。郑江鹏^[15]将相同比例的 RL/SL 体系与 0.8% 的无机碱 Na_2CO_3 复配进行岩心驱替物模实验。结果表明,RL/SL/ Na_2CO_3 驱油体系在水驱基础上提高采收率 32.8%。相比而言,有机碱 MEA 作为无机碱的替代碱在提高采收率方面具有一定可行性,但驱油效果仍不如无机碱理想,该体系仍需进一步优化。

3 结论

槐糖脂和鼠李糖脂同系物复配体系的表面最大吸附量随着槐糖脂摩尔占比的增大而减小,同时分子平均占有的最小面积增大。由 Rubingh 规则溶液理论模型得出复配体系分子间相互作用参数 β^s 均为负且 $\alpha_{\text{SL}} < 0.3$ 时 β^s 绝对值更大。同时根据协同降

低表面张力效率的判定标准,判断出槐糖脂和鼠李糖脂复配具有协同降低表面张力的效应且 $\alpha_{SL}<0.3$ 时协同效应最强。

乙醇胺、三甲胺及三乙胺与槐糖脂/鼠李糖脂的复配体系都可协同降低油-水界面张力。其中,乙醇胺协同降低油水界面张力效果更明显。0.15%RL/SL(SL占二者质量分数为0.2)与3.5%乙醇胺复配可将溶液油水界面张力降至 0.9×10^{-3} mN/m,达到超低数量级范围。岩心驱替物模实验结果表明,该驱油体系的原油采收率较水驱时提高24.13%,说明生物表面活性剂/乙醇胺驱油体系在三次采油领域具有应用潜力。但有机碱用量较高,且对采收率的提升低于无机碱,仍需进一步优化。

参考文献:

- [1] ZHANG G C, GE J J, DING B D, et al. Research on mechanisms of alkaline flooding for heavy oil [J]. *Energ Fuel*, 2010, 24 (12): 6346–6352.
- [2] SHENG J J. A comprehensive review of alkaline-surfactant-polymer (ASP) flooding [J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2014, 9(4): 471–489.
- [3] LU J, GOUDARZI A, CHEN P L, et al. Enhanced oil recovery from high-temperature, high-salinity naturally fractured carbonate reservoirs by surfactant flood [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2014, 124: 122–131.
- [4] SARAFZADEH P, NIAZI A, OBOODI V, et al. Investigating the efficiency of MEOR processes using *Enterobacter cloacae* and *Bacillus stearothermophilus* SUCPM# 14 (biosurfactant-producing strains) in carbonated reservoirs [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2014, 113 (1): 46–53.
- [5] SHARMA H, DUFOUR S, ARACHCHILAGE G, et al. Alternative alkalis for ASP flooding in anhydrite containing oil reservoirs [J]. *Fuel*, 2015, 140: 407–420.
- [6] CHAVALI R V P, VINDULA S K, REDDY P H P, et al. Swelling behavior of kaolinitic clays contaminated with alkali solutions: A micro-level study [J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 135: 575–582.
- [7] FLURY C, AFACAN A, BAKHTIARI M T, et al. Effect of caustic type on bitumen extraction from canadian oil sands [J]. *Energ Fuel*, 2014, 28(1): 431–438.
- [8] DESAI J D, BANAT I M. Microbial production of surfactants and their commercial potential [J]. *Microbiol Mol Biol R*, 1997, 61 (1): 47–64.
- [9] DAVEREY A, PAKSHIRAJAN K. Production, characterization, and properties of sophorolipids from the yeast *Candida bombicola* using a low-cost fermentative medium [J]. *Appl Biochem Biotech*, 2009, 158(3): 663–674.
- [10] WAN J Z, CHAI L N, LU X H, et al. Remediation of hexachlorobenzene contaminated soils by rhamnolipid enhanced soil washing coupled with activated carbon selective adsorption [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 189(1–2): 458–464.
- [11] BANAT I M, FRANZETTI A, GANDOLFI I, et al. Microbial biosurfactants production, applications and future potential [J]. *Appl Microbiol Biot*, 2010, 87(2): 427–444.
- [12] SEN R. Biotechnology in petroleum recovery: the microbial EOR [J]. *Prog Energ Combust*, 2008, 34(6): 714–724.
- [13] HILL H, REISBERG J, STEGEMEIER G. Aqueous surfactant systems for oil recovery [J]. *J Pet Technol*, 1973, 25: 186–194.
- [14] BUBELA B. Chemical and morphological changes in *Bacillus stearothermophilus* induced by copper [J]. *Chem-Biol Interact*, 1970, 2: 107–116.
- [15] 郑江鹏, 梁生康, 石晓勇, 等. 生物表面活性剂/碱复配体系的界面性能及对原油采收率的影响 [J]. *中国海洋大学学报 (自然科学版)*, 2015, 45(6): 72–77.
- [16] BERGER P, LEE C. Improved ASP process using organic alkali [C]//SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, April 22–26, 2006.
- [17] XIE D H, HOU J R, ZHAO F L, et al. The comparison study of IFT and consumption behaviors between organic alkali and inorganic alkali [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2016, 147: 528–535.
- [18] XIE D H, HOU J R, DODA A, et al. Application of organic alkali for heavy-oil enhanced oil recovery (EOR), in comparison with inorganic alkali [J]. *Energ Fuel*, 2016, 30(6): 4583–4595.
- [19] WANG Z, HU R, REN G, et al. Polyetheramine as an alternative alkali for alkali/surfactant/ polymer flooding [J]. *Colloid Surface A*, 2019, 581: 12.
- [20] COSTA S, DEZIEL E, LEPINE F. Characterization of rhamnolipid production by *Burkholderia glumae* [J]. *Lett Appl Microbiol*, 2011, 53(6): 620–627.
- [21] RATSEP P, SHAH V. Identification and quantification of sophorolipid analogs using ultra-fast liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Microbiol Meth*, 2009, 78(3): 354–356.
- [22] LI F, ROSEN M J, SULTHANA S B. Surface properties of cationic gemini surfactants and their interaction with alkylglucoside or -maltoside surfactants [J]. *Langmuir*, 2001, 17 (4): 1037–1042.
- [23] RUBINGH D N. Mixed micelle solutions [M]. New York: Springer, 1979, 1: 337–354.
- [24] TSUBONE K J J O C, SCIENCE I. The interaction of an anionic gemini surfactant with conventional anionic surfactants [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 261(2): 524–528.
- [25] ROSEN M J. Surfactants and interfacial phenomena [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 1989: 393–411.
- [26] 赵国玺. 表面活性剂复配原理 [J]. *石油化工*, 1987(1):

- 45–52.
- [27] ZAPF A, BECK R, PLATZ G, et al. Calcium surfactants: a review[J]. *Adv Colloid Interfac*, 2003, 100: 349–380.
- [28] 李娜, 刘海涛, 刘晓玲, 等. DNPPS-胺复配体系界面张力研究[J]. *油田化学*, 2010, 27(2): 179–182.
- [29] BAI Y, XIONG C, SHANG X, et al. Experimental study on ethanolamine/surfactant flooding for enhanced oil recovery[J]. *Energy Fuel*, 2014, 28: 1829–1837.
- [30] HOSSEINI-NASAB S M, PADALKAR C, BATTISTUTTA E, et al. Mechanistic modeling of the alkaline/surfactant/polymer flooding process under sub-optimum salinity conditions for enhanced oil recovery[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(24): 6875–6888.
- [31] TICHELKAMP T, VU Y, NOURANI M, et al. Interfacial tension between low salinity solutions of sulfonate surfactants and crude and model oils[J]. *Energy Fuel*, 2014, 28(4): 2408–2414.
- [32] TRABELSI S, ARGILLIER J F, DALMAZZONE C, et al. Effect of added surfactants in an enhanced alkaline/heavy oil system[J]. *Energy Fuel*, 2011, 25(4): 1681–1685.
- [33] 杨明庆. 弱碱三元复合驱表面活性剂的研制及碱的动态作用机理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [34] IBRAHIM V. Phase behavior of some nonionics: interfacial tension and HLB at optimum conditions[J]. *Petrol Sci Technol*, 2008, 26(16): 1963–1976.

Interface Performance and Oil Displacement Efficiency of Rhamnolipid/Sophorolipid/Organic Alkali Compound Oil Displacement System

WANG Zhe^{1,2}, LIANG Shengkang^{1,2}, LI Junfeng³, SONG Dandan^{1,2}, ZHENG Jiangpeng^{1,2}, SONG Yongting⁴

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, P R of China; 2. The Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, P R of China; 3. College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266045, P R of China; 4. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Shengli Oilfield Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China)

Abstract: To reduce the damage of the inorganic alkali/ chemical surfactant dual oil displacement system to reservoir formation, improve the biodegradability of the oil displacement system, the interface performance between the biosurfactant rhamnolipid (RL)/ sophorolipid (SL)/monoethanolamine (MEA) or other organic alkali compound oil displacement system and the crude oil was analyzed, and through core displacement model, experimental evaluation of the enhanced oil recovery of RL/ SL/ MEA compound system to Shengli oilfield Zhan 3 block was carried out. The calculation results of Rubingh regular solution theoretical model showed that the RL and SL molecules in the biosurfactant mixed system could spontaneously attract on the surface adsorption layer and synergistically reduce the surface and interfacial tension of the solution. When the ratio of SL to the total surfactants was less than 0.3, the synergistic effect was stronger. The RL/SL/MEA compound system with 0.15% surfactant (SL accounts for 0.2 of both) and 3.5% MEA, could make oil-water interface tension reduce to 9×10^{-3} mN/m, reaching the order of magnitude range of ultra-low interinterface tension. Core displacement model experiments showed that RL/SL/MEA oil displacement system could enhance oil recovery by 24.13% based on the water flooding. The RL/SL/MEA oil displacement system has a certain application potential in enhancing oil recovery of oilfield.

Keywords: biosurfactant; organic alkali; synergistic effect; ultra-low interfacial tension; oil recovery