

烷基糖苷对 CO₂ 驱泡沫的影响研究

马 涛^{1,2}, 王友启^{1,2}, 齐义彬^{1,2}

(1. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100086; 2. 中国石化海相油气藏开发重点实验室, 北京 100086)

摘要:以起泡体积、半衰期为指标,研究了疏水基链长对烷基糖苷(APG)形成 CO₂ 泡沫的性能。结果表明,APG 的疏水链越长泡沫越稳定,APG0814 的起泡性能优于其他链长 APG。研究了质量浓度对 APG0814 泡沫性能的影响,当 APG0814 的质量浓度为 3 g/L 时,形成的 CO₂ 泡沫最稳定;质量浓度越高,起泡体积越大。通过物理模拟实验研究了气液比、实验压强对 APG0814 形成的 CO₂ 泡沫降低气、水流度的影响,结果表明,气液比为 2:1 时,CO₂、水流度降低幅度最大;实验压强越高,CO₂、水流度降低幅度越大。

关键词:泡沫;烷基糖苷;二氧化碳;半衰期;流度

中图分类号:TQ423.94

文献标识码:A

文章编号:1001-1803(2017)12-0685-04

DOI:10.13218/j.cnki.csd.2017.12.006

Effect of alkyl polyglycoside on foaming performance of CO₂ foam oil – displacing agent

MA Tao^{1,2}, WANG You – qi^{1,2}, QI Yi – bin^{1,2}

(1. Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100086, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Marine Oil & Gas Reservoir Production, Beijing 100086, China)

Abstract: The performance of CO₂ foam formed by alkyl polyglycoside (APG) with different alkyl chain length were studied with foam volume and half – life as the criterion indices. Results indicate that the longer the hydrophobic chain length of APG, the higher stability of the foam. The foaming performance of APG0814 is superior to that of other APGs. The influence of mass concentration of APG0814 on the foaming performance was examined. The CO₂ foam formed by APG0814 at 3 g/L shows the highest stability. The higher mass concentration, the larger foam volume. Physical simulation experiments were carried out to study the influence of the gas – liquid ratio and the experimental pressure to the mobility decreasing of CO₂ and water for the CO₂ foam formed by APG0814. Results indicate that when the gas – liquid ratio is 2:1, the range of mobility reduction of CO₂/water achieves the highest. The amplitude for reduction of CO₂/water mobility increases with the increase of pressure.

Key words: foam; alkyl polyglycoside; carbon dioxide; half – life; mobility

随着温室气体减排的需求越来越强烈以及低渗油藏的开发规模不断加大,CO₂ 驱作为低渗油藏开发的主要技术之一,得到了广泛的关注^[1,2]。但由于 CO₂ 的黏度较水和原油低得多,驱替前缘对黏性指进很敏感,导致注入的 CO₂ 绕过被驱替的原油而过早窜入生产井,降低了 CO₂ 的波及效率。国内外研究^[3-5]及矿场试验表明,CO₂ 泡沫可以有效改善 CO₂ 驱油效果,提高原油采收率。

由于 CO₂ 气体的特殊性,对形成泡沫的表面活性

剂要求较为苛刻,目前常用的有阴离子型、两性离子型表面活性剂等^[6],这些表面活性剂在 CO₂ 中的起泡性能要低于其在空气和 N₂ 中^[7]。烷基糖苷(APG)是一种无毒、性能优异的绿色表面活性剂。1893 年德国的 Fisher^[8]首次报道了 APG 的合成技术,但是直到 20 世纪 80 年代,人们才对其工业化的研究投入更大的关注。由于 APG 价格较常规表面活性剂高,其主要在日化、洗涤及工业清洗等领域得到广泛应用^[9-13]。APG 为非离子表面活性剂,具有耐酸性,在理论上适合用于

收稿日期:2017-08-24;修回日期:2017-11-30

基金项目:国家重大科技专项(2016ZX05048003)

作者简介:马 涛(1978-),男,高级工程师,博士,电话:(010)82315830,E-mail:matao1978_119@163.com。

CO₂ 泡沫,国内外对其用于空气泡沫、N₂ 泡沫均有研究^[14-16],但未见涉及 APG 用于 CO₂ 泡沫的研究报道。基于此,本文通过罗氏泡沫仪和泡沫驱动态评价系统研究 APG 用作 CO₂ 泡沫的性能,为其在油田上的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

烷基糖苷: APG0814 ($w = 50%$, 碳链长度 8 ~ 14)、APG1214 ($w = 50%$, 碳链长度 12 ~ 14)、APG0810 ($w = 50%$, 碳链长度 8 ~ 10), 工业品, 上海发凯化工有限公司; 配制模拟水用无机盐, 均为分析纯, 北京化学试剂公司; 实验用水根据某油藏的水配制而成, 具体组成见表 1。2152 型罗氏泡沫仪(参照专利 201310141634.4《一种 CO₂ 泡沫评价装置及方法》进行改造用于评价 CO₂ 泡沫), 上海隆拓仪器设备有限公司; CFS300 型泡沫驱动态评价系统, 法国万奇公司。

表 1 模拟盐水矿化度组成

Tab. 1 Simulated brine composition

	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂ · 6H ₂ O	NaHCO ₃
$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	23 532	98	6 500	1 730	315

1.2 实验方法

起泡性能测试: 依照 GB/T 7462 - 1994《表面活性剂 发泡力的测定 改进 Ross - Miles 法》进行测定, 实验温度 70 °C。

综合发泡能力(F_q): 综合反映泡沫稳定性和起泡能力的参数, 计算公式如下:

$$F_q = \frac{3}{4} t_{1/2} \cdot q_0 \quad (1)$$

式(1)中, $t_{1/2}$ 为半衰期, min; q_0 为起泡体积, mL。

降低气、水流量性能测试: 岩心模型($\Phi 2.5 \text{ cm} \times 70 \text{ cm}$), 气测渗透率 $8.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 模拟压裂裂缝, 实验温度 70 °C; 在注入速度、岩心长度、直径相同的情况下, CO₂ 流量降低幅度(E_{CO_2})计算公式如下:

$$E_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta p_2 - \Delta p_1}{\Delta p_2} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, Δp_1 为注泡沫前注 CO₂ 在岩心管两端形成的压差; Δp_2 为形成稳定泡沫后注 CO₂ 在岩心管两端形成的压差。

水流量降低幅度(E_w)计算公式如下:

$$E_w = \frac{\Delta p_4 - \Delta p_3}{\Delta p_4} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中, Δp_3 为注泡沫前注水在岩心管两端形成的压差; Δp_4 为形成稳定泡沫后注水在岩心管两端形

成的压差。

2 结果与讨论

2.1 不同烷基糖苷的起泡性能

实验用 3 种 APG 的疏水基链长为 APG1214 > APG0814 > APG0810, 质量浓度均为 2 g/L, 3 种 APG 的起泡性能见表 2。由表 2 可知, 随着 APG 疏水基链长的增加, 起泡性能先增加后降低, 疏水基链长由 8 ~ 10 增加到 8 ~ 14, 起泡体积由 215 mL 增加到 350 mL; 疏水基链长由 8 ~ 14 增加到 12 ~ 14, 起泡体积由 350 mL 降至 170 mL, 这与文献[16]中所述 APG 作为空气泡沫的起泡剂的起泡性能趋势一致。APG 疏水基链长对 CO₂ 泡沫的稳泡性也有较大影响, 实验中 3 种 APG 随疏水基链长增加, 形成泡沫的稳定性越好。同时, 疏水基链长越长 APG 溶液的黏度越大(如 30 °C, 质量浓度为 5 g/L 时, APG1214、APG0814 和 APG0810 的黏度分别为 0.94, 0.93 和 0.91 Pa · s), 可以减缓泡沫中液体的排出速度, 从而有利于泡沫的稳定。

表 2 不同 APG 的起泡性能

Tab. 2 Foaming performance of different APGs

编号	起泡体积/mL	$t_{1/2}/\text{min}$	$F_q / (\text{mL} \cdot \text{min})$
APG1214	170	60.3	7 692
APG0814	350	20.0	5 250
APG0810	215	14.5	2 338

2.2 烷基糖苷质量浓度对起泡性能的影响

选择起泡性和泡沫稳定性均较好的 APG0814 进行研究, 不同质量浓度的 APG0814 水溶液的 CO₂ 泡沫性能见图 1。由图 1 可知, 随着 APG0814 质量浓度的增加, 其水溶液的起泡性能增强, APG0814 质量浓度由 1 g/L 增至 10 g/L 时, 起泡体积由 180 mL 增至 480 mL, 在 APG0814 质量浓度增加初期起泡体积增加的幅度大, 其后质量浓度增加与起泡体积的增加基本呈线性关系。

APG1214、APG0814 和 APG0810 的 cmc 分别为 17.1, 38.7 和 656 mg/L, 疏水基链长越短 cmc 越大, 泡沫评价实验时的起泡剂用量均在 cmc 以上。而泡沫的半衰期随着 APG0814 质量浓度的增加先升高后降低, APG0814 质量浓度为 3 g/L 时的泡沫稳定性最好, 半衰期达到 22.5 min。这是由于^[17]: 当 APG0814 的质量浓度增加超过 cmc 时, 先是形成球状胶束, 随着球状胶束越来越多, 溶液中开始出现棒状胶束, 大量棒状胶束的形成, 使得 APG 在气/液界面形成的吸附层

的致密程度降低,另外大量胶束分布在气/液界面可能导致泡沫的刚性增强,不利于泡沫的稳定。而由起泡体积和半衰期计算得到的综合发泡能力的变化趋势与泡沫半衰期的趋势一致,结果见图 2。

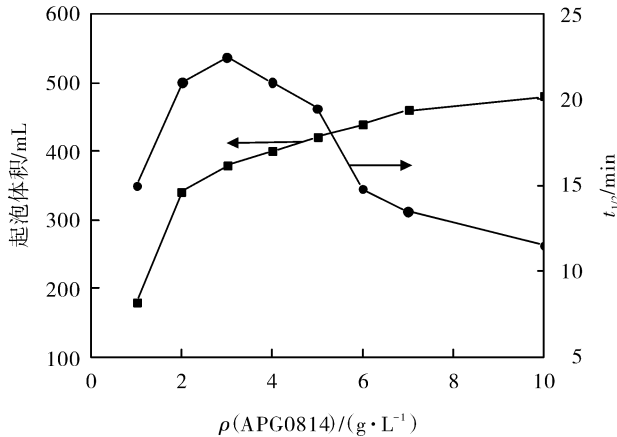


图 1 质量浓度与 APG0814 起泡性能的关系

Fig. 1 Relationship between mass concentration and foaming performance of APG0814

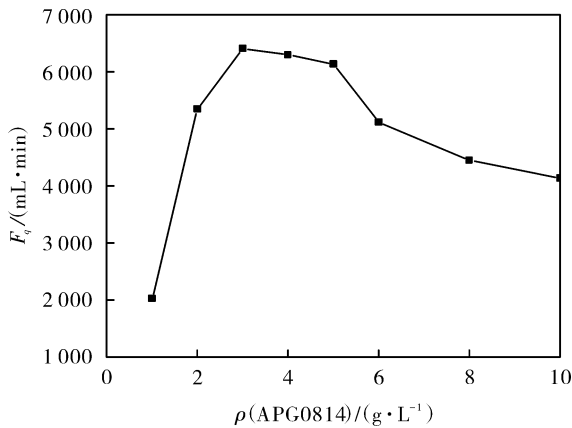


图 2 质量浓度与 APG0814 综合发泡能力的关系

Fig. 2 Relationship between mass concentration and comprehensive foaming capacity of APG0814

2.3 气液比对降低气、水流度的影响

将质量浓度为 3 g/L 的 APG0814 水溶液与 CO₂ 按一定气液体积比交替注入到岩心模型中,回压为 5 MPa,形成稳定泡沫后 CO₂、水流度降低幅度与气液比的关系见图 3。由图 3 可知,注入 CO₂ 泡沫后,CO₂ 气体的流度大幅降低,在实验研究范围内,CO₂ 流度降低幅度均大于 97%。随着气液比的增加,CO₂ 流度降低幅度先升高后降低,气液比为 2:1 时,CO₂ 流度降低幅度最大。形成泡沫对水流度降低幅度的影响与对气的一致,当气液比由 0.5:1 升至 2:1 时,形成的泡沫可使水流度降低幅度由 36.2% 增加至 47.9%;当气液比由 2:1 升至 4:1 时,形成的泡沫可使水流度降低幅度由 47.9% 降至 45.3%。这可能是由于气液比过低时,泡

沫中液相多、气相相对少,泡沫少,所以形成的贾敏效应低;但是气液比过大以后,气相多、液相少,泡沫的半衰期降低,泡沫破裂速度加快,宏观表现为 CO₂ 流度降低幅度下降。

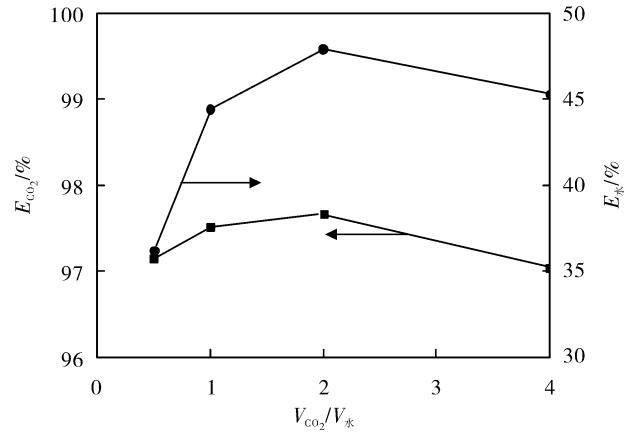


图 3 气液比对降低 CO₂、水流度的影响

Fig. 3 Effect of gas - liquid ratio on mobility reduction of CO₂/water

2.4 压强对降低气、水流度的影响

将 3 g/L 的 APG0814 水溶液与 CO₂ 按气液比为 2:1 交替注入岩心模型中,考察不同压强下形成稳定泡沫后 CO₂、水流度降低幅度,结果见图 4。由图 4 可以看出,随着压强的增加,泡沫对 CO₂、水流度降低的影响增强。压强由 5 MPa 增加至 11 MPa 时,生成泡沫使 CO₂ 流度降低幅度由 97.5% 增至 98.3%,使水流度降低幅度由 44.4% 增至 72.5%。这是因为压强增加,CO₂ 泡沫越稳定,在泡沫气液比一定的条件下,压强越大,泡沫半径越小,泡沫的面积越大,液膜越薄,排液速度越低。同时压强越大,CO₂ 黏度越大,越不利于从液膜中溢出,从而泡沫更稳定。稳定的泡沫产生的贾敏效应更大,因此表现为形成稳定泡沫后 CO₂、水流度降低幅度都增加。

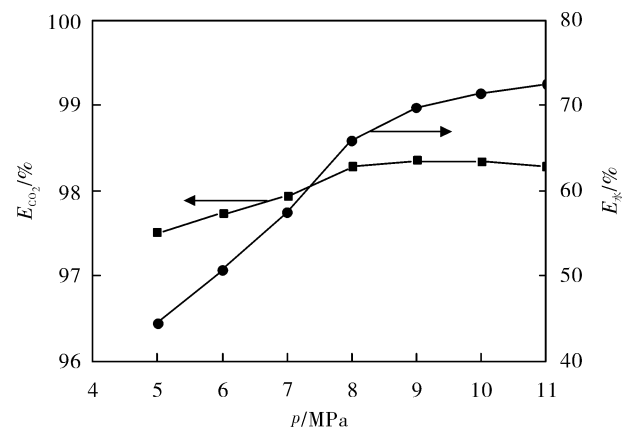


图 4 压强对降低 CO₂、水流度的影响

Fig. 4 Effect of pressure on mobility reduction of CO₂/water

3 结论

1) 对于 APG 形成的 CO₂ 泡沫, APG 的疏水链越长泡沫越稳定, APG0814 的起泡性能优于其他链长 APG。

2) APG0814 质量浓度为 3 g/L 时形成的 CO₂ 泡沫最稳定; 质量浓度越高, 起泡体积越大。

3) 气液比为 2:1 时, APG0814 形成的稳定 CO₂ 泡沫对 CO₂、水流量降低幅度最大; 实验压强越高, CO₂、水流量降低幅度越大。

参考文献:

[1] Samad A, Ahmed A, Al - Dayyini T, et al. Maturing a CO₂ - EOR opportunity from initial screening to field testing - a case study [C]//SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Kuala Lumpur, Malaysia, 2013.

[2] 王璐, 单永卓, 刘花, 等. 低渗透油田 CO₂ 驱泡沫封窜技术研究与应用 [J]. 科学技术与工程, 2013, 13(17) : 4918 - 4921.

[3] Talebian S H, Masoudi R, Tan I M, et al. Foam assisted CO₂ - EOR: concepts, challenges and applications [C]//SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Kuala Lumpur, Malaysia, 2013.

[4] Martin F D, Stevens J E, Harpole K J. CO₂ - foam field test at the East Vacuum Grayburg/San Andres Unit [J]. SPE Reservoir Engineering, 1995, 10(4) : 266 - 272.

[5] 马涛, 吕成远, 吉树鹏, 等. 低渗透油藏泡沫改善 CO₂ 驱油效果研究 [J]. 陕西理工学院学报(自然科学版), 2016, 32(6) : 41 - 46.

[6] 刘新亮, 李泽勤, 林琳, 等. 阴非离子型双子表面活性剂(EGEOS -

3) 的二氧化碳泡沫性能研究 [J]. 中国石油大学胜利学院学报, 2015, 29(2) : 12 - 14.

[7] 吕明明, 王树众. 二氧化碳泡沫稳定性及聚合物对其泡沫性能的影响 [J]. 化工学报, 2014, 65(6) : 2219 - 2224.

[8] Fisher E. Uber die glucoside der alkohole [J]. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1893, 26(3) : 2400 - 2412.

[9] 沈琼霞, 张威. 烷基糖苷与阴离子表面活性剂复配体系的泡沫和润湿性能 [J]. 日用化学品科学, 2016, 39(9) : 15 - 18, 24.

[10] Ei - sukary M M A, Syed N A, Aiad I, et al. Synthesis and characterization of some alkyl polyglycosides surfactants [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2008, 11(2) : 129 - 137.

[11] 张军, 杨秀全, 周媛, 等. 高效液相色谱法测定糖苷类表面活性剂产品中糖类物质的含量 [J]. 日用化学工业, 2017, 47(4) : 232 - 236.

[12] 邢晓平, 梁丽, 赵雪华, 等. 添加剂对醇醚糖苷表面性能的影响 [J]. 日用化学工业, 2017, 47(3) : 133 - 136.

[13] Lglauera S, Wu Y, Shulera P, et al. Alkyl polyglycoside surfactant - alcohol cosolvent formulations for improved oil recovery [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 339(1) : 48 - 59.

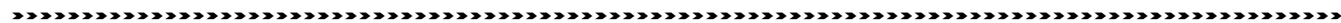
[14] 周雅文, 宋佳, 韩富, 等. 烷基糖苷的泡沫扫描研究 [J]. 精细化工, 2011, 28(7) : 663 - 667, 713.

[15] 张海霞, 刘国霞, 金志杰, 等. 烷基糖苷 - 十二烷基甜菜碱复配性能及无机盐的影响 [J]. 化学通报, 2014, 77(1) : 77 - 81.

[16] 王雪峰, 张建娟. 烷基糖苷系列表面活性剂泡沫性能研究 [J]. 现代纺织技术, 2017, 25(1) : 51 - 55.

[17] 孙勇伟. 烷基糖苷的物化性质及在硅丙乳液聚合中的应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009: 23 - 28.

(编辑: 杨旭)



(上接第 672 页)

[20] Rao Vishal Govind, Ghosh Surajit, Ghatak Chiranjib, et al. Designing a new strategy for the formation of IL - in - oil microemulsions [J]. J Phys Chem B, 2012, 116(9) : 2850 - 2855.

[21] Rao Vishal Govind, Mandal Sarthak, Ghosh Surajit, et al. Ionic liquid - in - oil microemulsions composed of double chain surface active ionic liquid as a surfactant: Temperature dependent solvent and rotational relaxation dynamics of coumarin - 153 in [Py][Tf₂N]/[C(4)MIM][AOT]/benzene microemulsions [J]. J Phys Chem B, 2012, 116(28) : 8210 - 8221.

[22] Rao Vishal Govind, Mandal Sarthak, Ghosh Surajit, et al. Phase boundaries, structural characteristics, and NMR spectra of ionic liquid - in - oil microemulsions containing double chain surface active ionic liquid: A comparative study [J]. J Phys Chem B, 2013, 117(5) : 1480 - 1493.

[23] Rao Vishal Govind, Banerjee Chiranjib, Ghosh Surajit, et al. A step toward the development of high - temperature stable ionic liquid - in - oil microemulsions containing double - chain anionic surface active ionic liquid [J]. J Phys Chem B, 2013, 117(24) : 7472 - 7480.

[24] Banerjee Chiranjib, Mandal Sarthak, Ghosh Surajit, et al. Unique characteristics of ionic liquids comprised of long - chain cations and anions [J]. J Phys Chem B, 2013, 117(14) : 3927 - 3934.

[25] Bai Tingting, Ge Rile, Gao Yanan, et al. The effect of water on the microstructure and properties of benzene/[BMIM][AOT]/[bmim]

[BF₄] microemulsions [J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(44) : 19301 - 19311.

[26] Li Xinwei, Zhang Jin, Dong Bin, et al. Characterization of lyotropic liquid crystals formed in the mixtures of 1 - alkyl - 3 - methylimidazolium bromide/p - xylene/water [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2009, 335: 80 - 87.

[27] Wang Xinge, Chen Haiming, Luo Zhigang, et al. Preparation of starch nanoparticles in water in oil microemulsion system and their drug delivery properties [J]. Carbohydr Polym, 2016, 138: 192 - 200.

[28] Yan Feng, Texter John. Surfactant ionic liquid - based microemulsions for polymerization [J]. Chem Commun, 2006, 25: 2696 - 2698.

[29] Yu Shaomei, Yan Feng, Zhang Xingwang, et al. Polymerization of ionic liquid - based microemulsions: A versatile method for the synthesis of polymer electrolytes [J]. Macromolecules, 2008, 41: 3389 - 3392.

[30] Wang Shubin, Zheng Yan, Zhang Hong, et al. Ionic - liquid - type imidazolium Gemini surfactant based water - in - oil microemulsion for extraction of gold from hydrochloric acid medium [J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55: 2790 - 2797.

[31] Xiang Zeyang, Zheng Yan, Zhang Hong, et al. Effect of spacer length of ionic liquid - type imidazolium gemini surfactant - based water - in - oil microemulsion for the extraction of gold from hydrochloric acid [J]. New J Chem, 2017, 41: 6180 - 6186.

(编辑: 李保林)