

粘弹性颗粒驱油剂质量浓度测定新方法

宋新旺, 刘煜, 张继超

(中国石化胜利油田分公司地质科学研究院, 山东 东营 257015)

摘要: 为了保障以粘弹性颗粒驱油剂(PPG)、聚合物、表面活性剂组成的非均相复合驱的方案设计和矿场实施的顺利进行, 针对现有的聚合物质量浓度测定方法无法直接、准确测定 PPG 质量浓度的问题, 在室内分别采用超声波和离心萃取对单一 PPG 溶液及含原油 PPG 溶液进行预处理, 并根据 PPG 中含氮元素的特性, 采用化学发光定氮法对经过预处理的 PPG 溶液的质量浓度进行了测定, 从而建立了 PPG 质量浓度测定新方法。实验结果表明, 在超声波功率为 500 W, 超声时间为 15 min, 离心机转速为 10 000 r/min, 离心时间为 3 min, 萃取剂为甲苯的条件下, 新建立的测定方法能够有效测试 PPG 质量浓度。测定结果与样品质量浓度的相对误差小于 4.0%, 最低检测界限为 10 mg/L, 能够满足矿场监测的需求。

关键词: 粘弹性颗粒驱油剂 质量浓度测定 超声波 离心萃取 化学发光定氮法

中图分类号: TE357.4

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2014)02-0015-03

粘弹性颗粒驱油剂(PPG)是一种具有部分交联、部分支化结构的新型非均相聚合物, 在多孔介质中主要通过堆积、封堵和变形进行调驱。以其为主剂的非均相复合驱油方法在胜利油区孤岛油田中一区 Ng3 先导试验中取得了良好的矿场应用效果, 极具应用潜力^[1-4], 有利于聚合物驱后油藏采收率的提高^[5-8]。作为油田生产中的一个重要检测指标, 准确测定 PPG 质量浓度对保障非均相复合驱效果具有重要作用, 直接影响非均相复合驱的方案设计和试验结果。由于 PPG 在水中以交联部分为中心形成三维网状结构, 这种特殊的分子结构无法用色谱法直接标定, 而常用的淀粉-碘化镉法、浊度法也均无法直接、准确地测出 PPG 的质量浓度, 且上述方法本身也存在局限性, 易受聚合物相对分子质量、水解度等多种因素影响^[9-10]。因此, 笔者针对 PPG 的特殊结构, 利用化学发光定氮法, 建立了适合于 PPG 的质量浓度测定新方法, 以期为非均相复合驱的顺利实施提供保障。

1 方法原理

根据 PPG 中含氮元素的特性, 采用准确性高、抗干扰性强、对环境无危害的化学发光定氮法测定

PPG 质量浓度。其基本原理^[11]为: 在 1 000 °C 左右、富氧条件下 PPG 中的酰胺基转换成一氧化氮, 一氧化氮与臭氧作用后转变成激发态的二氧化氮, 激发态的二氧化氮回到基态时释放出特定波长的光, 该发射光被光电倍增管接收, 其发光强度(氮积分值表征)与氮质量浓度成正比, 而 PPG 质量浓度与其氮质量浓度亦成正比, 因此 PPG 质量浓度与发光强度也呈正比, 为线性关系。然而, 由于 PPG 交联结构中包裹着含氮基团, 体系粘度大且不均匀, 会对测定结果的准确性产生影响, 因此在对 PPG 质量浓度进行测定前, 首先需要对其进行预处理。

2 实验器材及方法

2.1 实验器材

实验仪器主要包括总氮分析仪、TG-18W 型高速离心机、SCIENTZ-II D 型超声波粉碎机、LP620S 电子天平、AR-2000 流变仪和磁力搅拌器等。实验试剂包括苯、甲苯和四氯化碳, 均为分析纯。

2.2 实验方法

单一 PPG 溶液的预处理 为了准确标定氮质量浓度从而换算出 PPG 的质量浓度, 需要降粘或降低相对分子质量, 采用超声波^[12-13]对 PPG 溶液进行

收稿日期: 2013-12-10。

作者简介: 宋新旺, 男, 教授级高级工程师, 博士, 从事提高油气采收率研究。联系电话: (0546)8716450, E-mail: songxinwang.slyt@sinopec.com。

基金项目: 国家科技重大专项“胜利油田特高含水期提高采收率技术(2011ZX05011)”, 中国石化重大先导试验项目“孤岛中一区 Ng3 聚驱后井网调整非均相复合驱先导试验”。

预处理。由于超声波的机械效应,使得PPG大分子中的交联部分发生强制运动,分子链被撕裂,最终导致交联部分被破坏,含氮基团充分显露;同时由于超声波的空化效应,也可导致大分子链断裂,加强降解和强制分散的作用,从而达到均匀分散的目的,提高质量浓度检测的准确性。

含原油 PPG 溶液的预处理 在非均相复合驱采出液中除含有一定量的驱油剂外,还伴随着原油、悬浮物等物质的采出,从而对驱油剂性能的检测产生一定程度的影响,尤其是原油的存在,会降低后期质量浓度检测的准确性。因此,在室内制备了含原油的 PPG 溶液,考虑利用有机溶剂,采用离心萃取方式对其进行油水分离。

PPG 待测液质量浓度测定方法 采用化学发光定氮法对经过预处理的 PPG 待测液的氮元素质量浓度进行测定,通过换算得到 PPG 的质量浓度。

3 实验结果与分析

3.1 PPG 溶液预处理条件的确定

3.1.1 超声波预处理条件的确定

采用的超声波功率分别为 150 和 500 W,以时间为变量对溶液进行超声波降解,以溶液的粘度来表征降解程度,同时采用化学发光定氮法测定不同超声波条件下 PPG 质量浓度,从而确定出最佳的超声波预处理条件。

在 25 ℃下,经过不同条件的超声波处理后,采用 AR-2000 流变仪测定 PPG 溶液在不同剪切速率下的粘度(图 1)。由图 1 可见,与未经超声波处理的溶液相比,经过超声波处理的溶液粘度随超声时间延长或超声波功率的增大都呈现出明显下降趋势。

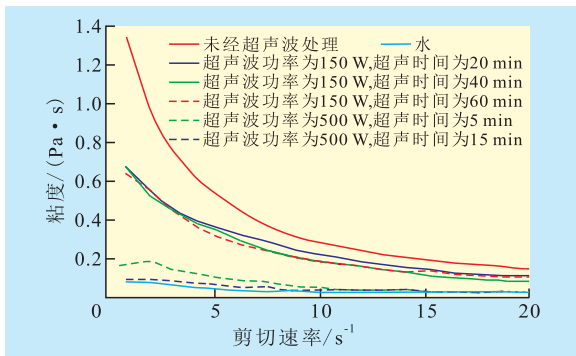


图 1 不同条件超声波处理后 PPG 溶液粘度随剪切速率的变化

经功率为 150 W 的超声波处理后,PPG 溶液的粘度比原来有较大程度的降低,但粘度对切应力和剪切速率仍有依赖性,会随剪切速率的增大而降

低,即仍具有剪切变稀的特征,所以此时的溶液仍为非牛顿流体。因此,经功率为 150 W 的超声波降解后,溶液中仍存在较大的分子片段。同时,由实验过程可见,经 150 W 超声波处理后溶液中还存在着部分交联结构,静置后颗粒会出现明显沉降现象。由表 1 可见,在对经 150 W 超声波处理的溶液进行测定时,相对误差偏大,原因是 150 W 的功率不足以将 PPG 分子完全降解,极易出现取样不均的情况,使颗粒内部包裹的含氮基团不能充分参与反应。

编号	功率/W	超声时间/min	测定质量浓度/(mg·L ⁻¹)	样品质量浓度/(mg·L ⁻¹)	相对误差,%
1	0	0	96.6	100	-3.4
2	150	20	91.1	100	-8.9
3	150	40	92.0	100	-8.0
4	150	60	88.9	100	-11.1
5	500	5	146.0	150	-2.67
6	500	15	152.6	150	1.7

由图 1 和表 1 可见,当功率为 500 W 时,经 15 min 超声波处理后,PPG 溶液的粘度与剪切应力之间没有了依赖关系(如同水一样),且趋于常数,符合牛顿内摩擦定律,表明 PPG 降解溶液已由非牛顿流体转变为牛顿流体。这是因为超声波功率增大,随之产生的机械效应和空化效应增强。由于 PPG 溶液中交联部分的流体力学体积大,整个分子的运动来不及响应质点或链段的运动,因此机械效应的加强会对 PPG 产生巨大的撕裂力,致使交联结构、交联点和分子链等结构发生解聚集、随机断裂降解等现象;而空化效应产生的局部高温、超强冲击波、射流又会增强这种撕裂作用,最终导致 PPG 完全降解为小分子片段。通过对上述溶液进行质量浓度测定发现,实验相对误差较小。这是 PPG 全部降解为小分子片段后,含氮基团能够充分暴露的结果。

3.1.2 离心萃取预处理条件的确定

为了使原油与 PPG 分离,根据相似相溶原理,利用萃取剂以离心方式将原油萃取分离出来。考查了苯、甲苯、四氯化碳 3 种萃取剂在 10 000 r/min 的转速下离心 3 min 后对含原油 PPG 溶液萃取分离的效果,由实验结果(表 2)可以看出,甲苯与其他 2 种萃取剂相比,具有萃取效果好且挥发少的特点。因此实验选择甲苯作为离心萃取的萃取剂。此外,实验在萃取剂为甲苯的条件下,考察了不同离心时间对分离效果的影响,从而确定最佳的离心萃取预

处理条件。由实验结果(表3)可以看出,离心方式分离时间为3 min即可达到良好的分离提纯效果,有助于提高分析效率,因此确定离心时间为3 min。

表2 不同萃取剂对分离效果的影响

萃取剂	离心时间/min	实验现象
苯	3	分离效果好,界面清晰,萃取剂用量较少,挥发性较大
甲苯	3	分离效果好,界面清晰,萃取剂用量较少,有挥发
四氯化碳	3	分离效果一般,沉降颗粒与油层不能很好的分离

表3 不同离心时间对分离效果的影响

离心时间/min	萃取剂	实验现象
1	甲苯	水油界面分层,但不明显
2	甲苯	水油界面分层明显,上层油层为黑色,下层中有颗粒存在
3	甲苯	水油界面分层清晰,上层油层为黑色,下层中有颗粒存在
4	甲苯	水油界面分层清晰,上层油层为黑色,下层中有颗粒存在

实验发现PPG颗粒在离心分离时易沉降,因此为减小颗粒沉降带来的误差,在离心萃取前可先对含原油PPG溶液进行超声波降解处理,从而尽可能地减少后期测试由于取样不均而造成的实验误差。

3.2 PPG质量浓度测定

配制不同质量浓度的PPG溶液,并对其进行预处理,采用化学发光定氮法测定其质量浓度,从而考察测定方法的准确性。由实验结果(表4)可以看出,检测质量浓度的范围为10~240 mg/L,测定结果与样品质量浓度的相对误差小于4.0%,表明采用该

表4 采用化学发光定氮法测定PPG质量浓度

编号	是否含原油	测定质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	样品质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对误差/%
1	否	10.4	10	4.0
2	否	19.5	20	-2.5
3	否	30.8	30	2.7
4	否	38.6	40	-3.5
5	否	49.4	50	-1.2
6	否	60.6	60	1.0
7	否	148.6	150	-0.93
8	否	239.1	240	-0.37
9	是	146.2	150	-2.5
10	是	147.9	150	-1.4

方法测定PPG的质量浓度具有较高的准确性。此外可以看出,在较低的质量浓度下,化学发光定氮法仍具有较高的检测精度。

4 结论

通过质量浓度测定误差分析,确立了超声波降解PPG分子的条件,即超声波功率为500 W,超声时间为15 min。超声波预处理可使PPG中的交联部分充分降解。对于含原油PPG溶液,在进行超声波降解的基础上,采取离心萃取的方式确定了油水分离条件,即离心机转速为10 000 r/min,离心时间为3 min,萃取剂为甲苯。采用化学发光定氮法对经过预处理后的溶液进行PPG质量浓度测定,测定结果与样品质量浓度的相对误差小于4.0%,PPG质量浓度最低检测界限为10 mg/L,具有较高的准确性。

参考文献:

- [1] 陈晓彦.非均相驱油剂应用方法研究[J].石油钻采工艺,2009,31(5):85-88.
- [2] 曹绪龙.非均相复合驱油体系设计与性能研究[J].石油学报:石油加工,2013,29(1):115-121.
- [3] 崔晓红.新型非均相复合驱油方法[J].石油学报,2011,32(1):122-126.
- [4] 陈晓彦.非均相复合驱油体系驱替特征研究[J].精细石油化工进展,2009,10(11):1-4.
- [5] 张以根,元福卿,祝仰文,等.胜利油区化学驱油技术面临的矛盾及对策[J].油气地质与采收率,2003,10(6):53-55.
- [6] 王正波,叶银珠,王继强.聚合物驱后剩余油研究现状及发展方向[J].油气地质与采收率,2010,17(4):37-42.
- [7] 张莉,崔晓红,任韶然.聚合物驱后油藏提高采收率技术研究[J].石油与天然气化工,2010,39(2):144-147.
- [8] 王正波,叶银珠,王强,等.面积劈分——叠加法预测聚合物驱后剩余油分布[J].油气地质与采收率,2012,19(5):57-60.
- [9] 叶鹏,卢祥国,李强,等.色谱分离对聚表剂溶液性能和采出液浓度检测结果的影响[J].油田化学,2011,28(2):158-162.
- [10] 刘文业.聚合物驱油井产出液中聚合物浓度的准确测定方法[J].油气地质与采收率,2006,13(2):91-92.
- [11] 宋守国,侯学志,葛树生,等.三次采油用聚丙烯酰胺浓度的测定:化学发光定氮法[J].石油工业技术监督,2002,18(7):27-29.
- [12] 周万山,李迎环,王玉铃.声波技术在石油开采中的应用[J].特种油气藏,2002,9(2):74-76.
- [13] 许洪星,蒲春生,李燕红.大功率超声波处理近井带聚合物堵塞实验研究[J].油气地质与采收率,2011,18(5):93-96.