

三元复合驱体系各组分静态吸附规律

张丽波¹, 蔡红岩², 王强², 范洪富¹, 唐蒙¹, 陈海汇¹

(1.中国地质大学(北京)能源学院,北京 100083; 2.中国石油勘探开发研究院提高石油采收率国家重点实验室,北京 100083)

摘要:当三元复合驱体系各组分流经地下多孔性油藏时,与岩石基质长时间作用会引起各组分吸附损失,甚至使各组分脱离最佳配比,影响驱油效率。为了尽量减少吸附损失,提高驱油效率,研究了一元、二元、三元体系中各组分在苏丹油田油砂上的吸附量,比较了同一化学剂在不同体系中吸附量的差别,并分析了各组分间相互作用对吸附量的影响。结果表明:对于一元体系,石油磺酸盐和碳酸钠在砂粒表面的最大吸附量分别为4.82和1.50 mg/g;而在石油磺酸盐质量分数为0.1%的表面活性剂—聚合物二元体系中,石油磺酸盐在砂粒表面的吸附量降至3.55 mg/g;在三元体系中,碳酸钠在砂粒表面的吸附量增至1.70 mg/g,且当碱的质量分数超过1.0%后,表面活性剂和聚合物的吸附量均持续上升。在各组分之间的综合作用中,当碱的质量分数小于1.0%时,聚合物降低扩散速率居于主导地位,而大于1.0%后,聚合物的水解作用占主导地位。

关键词:三元复合驱 表面活性剂 碱 聚合物 静态吸附 苏丹油田

中图分类号: TE357.43

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2014)02-0032-03

三元复合驱在油田的实验研究中取得了良好的效果,逐渐成为三次采油研究的重点。它发挥了表面活性剂、碱、聚合物的协同效应,通过提高驱油效率和波及系数,使原油采收率大幅度提高^[1-5]。当三元复合驱体系各组分通过多孔性油藏时,由于与岩石基质的长时间作用,如岩石的吸附、热作用和细菌作用等,使各组分的浓度相应降低,甚至会导致各组分偏离最佳配方^[6-9],从而影响驱油效果和经济成本。了解各组分综合作用引起的吸附规律可用以指导并调节配方体系各组分比例,从而提高驱油效率。目前对表面活性剂、聚合物等单组分的吸附规律研究较多,而对于三元复合驱体系中表面活性剂、碱、聚合物综合作用造成的吸附规律研究较少。为此,笔者研究了苏丹油田三元复合驱体系中各组分综合作用造成的静态吸附量变化规律。

1 实验器材与实验步骤

实验试剂包括:石油磺酸盐 A2;聚丙烯酰胺,平均相对分子质量约为 $3\ 500 \times 10^4$;碳酸钠,分析纯;油砂,由苏丹油田地层岩心粉碎后,筛选出80~100目的供使用;苏丹油田地层模拟水,组分包括CaCl₂, MgCl₂·6H₂O, KCl, NaHCO₃和NaCl,各组分质量浓度

分别为13.3, 6.5, 18.3, 779.1和433.5 mg/L。实验仪器包括:PL403-1 C电子天平、UFE500烘箱、岩心粉碎机、ZD-85A气浴恒温振荡器、HJ-6A多头磁力加热搅拌器、P/SPLUS-CC粘度仪、酸碱滴定器和TU-1901紫外可见分光光度计。

实验步骤为:①用苏丹油田地层模拟水配制一元、二元、三元体系溶液,其中石油磺酸盐质量分数为0.05%~0.3%,碳酸钠质量分数为0.60%~1.20%,聚丙烯酰胺质量浓度为600~1 400 mg/L;②将油砂与溶液按质量比为1:9混合均匀后放入ZD-85A气浴恒温振荡器中(实验温度为80℃),振荡12 h使其充分接触^[10];③采用海明1622^[5]两相滴定法绘制石油磺酸盐标准曲线备用,测定吸附前后分别消耗的海明1622溶液体积,在标准曲线上查出其质量,从而计算吸附量,确定石油磺酸盐在不同条件下的吸附量变化规律;④采用酸碱滴定法测定吸附前后碳酸钠在不同条件下的吸附量变化规律;⑤采用淀粉—碘化镉光度法^[11]绘制聚丙烯酰胺的标准曲线备用,分别测定吸附前后溶液的吸光度,在标准曲线上查出其质量浓度,从而计算聚丙烯酰胺的吸附量,确定聚合物在不同条件下吸附量变化规律。

石油磺酸盐标准曲线绘制方法:①分别量取1, 2, 5, 10和15 mL石油磺酸盐参比样品溶液倒入100

收稿日期:2014-01-15。

作者简介:张丽波,女,在读硕士研究生,从事油气田开发研究。联系电话:18810547808, E-mail:314991649@qq.com。

基金项目:中国石油天然气股份有限公司重大科技专项课题“苏丹油砂油藏稳油控水及提高采收率技术研究与应用”(2011E-2507)。

mL具塞量筒中;②加入5 mL混合指示剂(由450 mL百里香酚蓝和60 mL亚甲基蓝溶液混合,用蒸馏水稀释至1 000 mL配制而成),5 mL硫酸钠酸性溶液,加入蒸馏水使水相保持30 mL,加入15 mL三氯甲烷,摇匀;③用海明1622溶液滴定,下层由无色变成淡绿色为滴定终点,上层(参考)由粉红色变为无色或淡绿色,记录消耗海明1622溶液的体积(V_1),以该值为横坐标,石油磺酸盐参比样品质量为纵坐标,绘制标准曲线,计算斜率,将其作为所测样品的计算因子(A_1);④用相同的方法滴定待测样品,记录消耗的海明1622溶液的体积(V_2),在标准曲线上查出样品的质量。

聚丙烯酰胺标准曲线绘制方法:①用苏丹油田地层模拟水配制质量浓度为1 000 mg/L的聚丙烯酰胺溶液备用;②用苏丹油田地层模拟水稀释成质量浓度分别为10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90和100 mg/L的标准溶液;③在最佳实验条件(最佳波长为590 nm)下,分别取2 mL不同质量浓度的标准溶液,采用淀粉—碘化镉法测其吸光度,以该值为横坐标,聚丙烯酰胺质量浓度为纵坐标,绘制标准曲线,计算斜率,将其作为所测样品的计算因子(A_2);④测定样品的吸光度,在标准曲线上查出其质量浓度。

2 实验结果分析

2.1 标准曲线

由实验结果(图1)可见,滴定消耗的海明1622溶液的体积与石油磺酸盐的质量呈线性相关关系,

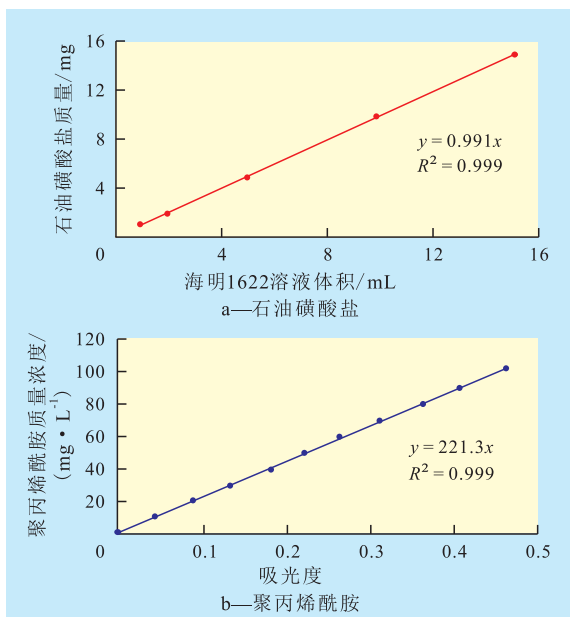


图1 石油磺酸盐和聚丙烯酰胺标准曲线

A_1 为0.991;聚丙烯酰胺的质量浓度与其吸光度亦呈线性相关关系, A_2 为221.3。

2.2 石油磺酸盐静态吸附量变化规律

在一元体系中,石油磺酸盐的质量分数分别为0.05%,0.1%,0.2%和0.3%,其在砂粒表面的吸附量分别为0.80,2.32,4.82和4.64 mg/g。结果表明,石油磺酸盐的吸附规律可以分为2段:随着石油磺酸盐质量分数的增大,吸附量快速增加;达到一定质量分数后,吸附量缓慢减小,其在砂粒表面的最大吸附量为4.82 mg/g。I段符合Henry定律,表面活性剂的吸附量与其质量分数成正比,吸附主要由静电引力引起且烷烃链与矿物表面有较强的作用,以单层吸附状态存在;II段吸附量随质量分数的增加而减小,固体表面的最佳吸附位已被完全占据形成双层吸附,由于第2吸附层表面负电荷的存在开始出现表面排斥作用,造成少量吸附颗粒脱落,因此有缓慢降低趋势^[9]。

在石油磺酸盐质量分数为0.1%的表面活性剂—聚合物二元体系中,聚丙烯酰胺质量浓度从600 mg/L增大到1 400 mg/L时,石油磺酸盐在砂粒表面的吸附量从4.05 mg/g逐渐降低到3.55 mg/g;在聚丙烯酰胺质量浓度为1 200 mg/L时,其吸附量达到稳定,为3.55 mg/g,其原因是聚合物一方面与表面活性剂发生竞争吸附,另一方面会增大体系粘度,降低体系的扩散速度,从而在一定程度上降低了表面活性剂的吸附量^[12]。而在石油磺酸盐质量分数为0.1%的碱—表面活性剂二元体系中,当碳酸钠的质量分数分别为0.6%,0.8%,1.0%和1.2%时,石油磺酸盐在砂粒表面的吸附量分别为1.34,2.50,2.57和3.94 mg/g。结果表明,随着碱质量分数增加,表面活性剂的吸附量持续增加,其原因是虽然碱与地层作用消耗一部分正电荷,降低了表面活性剂的吸附量,但是随着碱质量分数的增大,岩石表面的扩散双电层被压缩,减少了电荷斥力,使表面活性剂吸附量增大^[13-14],且该作用处于主导地位。

当聚丙烯酰胺的质量浓度为1 000 mg/L时,在三元体系中石油磺酸盐的吸附量随碳酸钠质量分数的增加逐渐降低,当碳酸钠的质量分数为0.8%时达到最低值,石油磺酸盐的质量分数为0.05%~0.3%时,其在砂粒表面的吸附量为0.80~3.92 mg/g,之后随着碳酸钠质量分数的增加吸附量持续上升(图2)。在三元体系中各组分间的相互作用比较复杂,比较一元、二元及三元体系中石油磺酸盐的吸附量可以看出,当碱质量分数小于0.8%时,聚合物

的作用比较明显,一定程度上可以降低表面活性剂的吸附量;而当碱的质量分数大于0.8%时,碱的作用居于主导地位,碱一方面与聚合物发生水解降低聚合物在体系中的作用,另一方面压缩双电子层降低静电斥力,而造成表面活性剂吸附量持续上升。

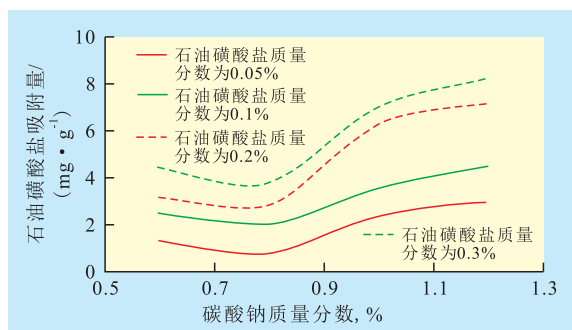


图2 三元体系中石油磺酸盐吸附量的变化

2.3 碳酸钠静态吸附量变化规律

在一元体系中碳酸钠的质量分数分别为0.6%, 0.8%, 1.0%, 1.2%时,其在砂粒表面吸附量分别为0.95, 1.42, 1.50, 1.50 mg/g。结果表明,随着碱质量分数的增加其吸附量先逐渐增加后趋于稳定,其最终吸附量稳定为1.50 mg/g。由于碱一方面会与地层岩石发生离子交换,另一方面与地层中的酸性物质发生化学溶蚀反应^[15-17],造成碱的吸附量逐渐增加,随着各种反应的平衡其损耗量逐渐趋于稳定。

在碳酸钠的质量分数为0.8%的碱—表面活性剂二元体系中,石油磺酸盐的质量分数从0.05%增大到0.3%时,碳酸钠在砂粒表面的吸附量从1.41 mg/g逐渐降低到1.24 mg/g。在石油磺酸盐质量分数达到0.2%以后,碳酸钠的吸附量趋于稳定,其稳定吸附量为1.24 mg/g。这主要是由于表面活性剂与碱存在竞争吸附,使得二元体系碱的吸附量小于一元体系碱的吸附量。在碳酸钠的质量分数为0.8%的碱—聚合物二元体系中,碳酸钠的吸附规律可分为3个阶段:Ⅰ段随着聚丙烯酰胺质量浓度的增加碳酸钠的吸附量逐渐降低,在聚丙烯酰胺的质量浓度为800 mg/L时达到最低值,其吸附量为1.35 mg/g;Ⅱ段随着聚丙烯酰胺质量浓度的增加碳酸钠的吸附量持续增加,在聚丙烯酰胺质量浓度为1 100 mg/L时达到最大吸附量,为1.60 mg/g;Ⅲ段随着聚丙烯酰胺质量浓度的增加,碳酸钠的吸附量基本不再发生变化。Ⅰ段由于聚合物对体系扩散速度的降低使得组分的吸附量降低;Ⅱ段随着聚合物质量浓度的升高,碱与聚合物之间的水解作用居于主导地位,使得碱的吸附量持续增加;Ⅲ段随着各种作用的平衡,使得碱的吸附量也趋于稳定。

在聚丙烯酰胺质量浓度为1 000 mg/L的三元体

系中,随着碳酸钠质量分数的增加,碳酸钠在砂粒表面的吸附量先逐渐增加后达到稳定状态,其最终稳定值为1.7 mg/g(图3)。由此可见,在三元体系中表面活性剂对碱损耗量的影响很小,当碱质量分数小于1.0%时,随碱质量分数的增加碱的吸附量快速增加,这主要是碱与聚合物的水解作用引起的;而当碱质量分数大于1.0%后,碱与聚合物之间的反应达到平衡,碱的吸附量不再变化。在各组分间的作用中,碱与聚合物之间的水解作用居于主导作用。

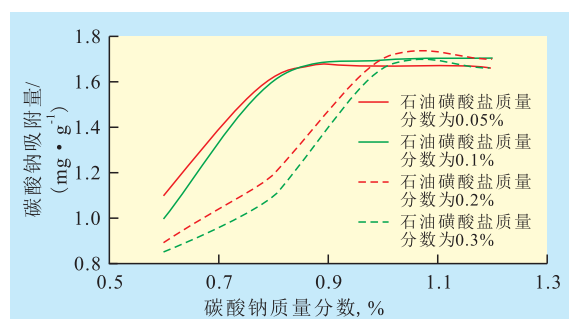


图3 三元体系中碳酸钠吸附量的变化

2.4 聚丙烯酰胺静态吸附量变化规律

在聚丙烯酰胺质量浓度为1 000 mg/L的三元体系中,当碳酸钠的质量分数小于1.0%时,随着碳酸钠质量分数的增加,聚丙烯酰胺的损耗量基本保持不变,但当碳酸钠的质量分数达到1.0%后,随着碳酸钠质量分数的增加,聚丙烯酰胺的损耗量持续上升(图4),这主要是碱与聚合物的水解作用导致的,在三元体系中表面活性剂对聚合物的影响较小。

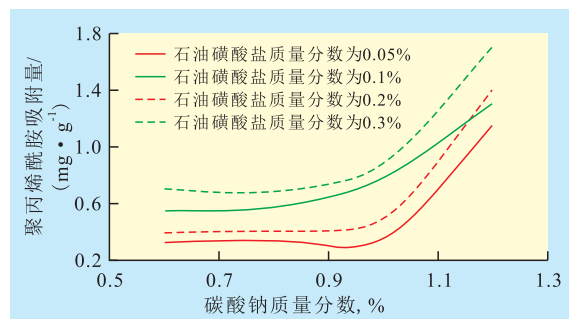


图4 三元体系中聚丙烯酰胺吸附量的变化

3 结论

以苏丹油田三元复合驱体系为例,进行了各组分综合作用造成静态吸附量变化的研究,结果表明,聚合物可以有效降低表面活性剂的吸附量,加入聚合物后,表面活性剂在砂粒表面的吸附量从4.82 mg/g降低到3.55 mg/g。聚合物和碱之间的相互作用较明显,随着碱质量分数的增加,聚合物和

(下转第50页)