

文章编号:1673-5005(2011)05-0143-03

磺酸盐驱油体系在多孔隙砂岩中的滞留与吸附损耗

段友智^{1,2}, 李 阳^{2,3}

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油工程技术研究院, 北京 100101; 2. 中国石油大学 石油工程学院, 山东 青岛 266555;
3. 中国石油化工股份有限公司, 北京 100728)

摘要:采用两相滴定法分别考察磺酸盐驱油剂在砂岩表面的吸附损失及在多孔隙砂岩中的驱动损耗。结果表明:磺酸盐类驱油剂在砂岩表面的吸附损失主要与砂岩的表面积正相关;在驱动过程中,多孔隙介质的孔隙体积及孔喉结构是造成驱油剂滞留损失的主要原因;在砂岩表面的吸附及在多孔隙介质中的滞留都会使驱油剂在溶液中的有效质量浓度急剧减小;通过组分间的增溶作用,增加磺酸盐驱油剂在水相中的溶解性能,减少溶液中游离分子的数量,能够降低磺酸盐驱油剂的损失。

关键词:磺酸盐驱油剂;滞留损失;吸附损失;多孔隙介质;孔喉;地层砂

中图分类号:TE 357.46

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2011.05.027

Retention and adsorption loss of sulfonate displacement system in porous formation sand

DUAN You-zhi^{1,2}, LI Yang^{2,3}

(1. Research Institute of Petroleum Engineering, SINOPEC, Beijing 100101, China;
2. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;
3. Oilfield Exploration & Production Department, SINOPEC, Beijing 100728, China)

Abstract: The adsorption loss on the surface of sand and the retention loss of commixture sulfonates used for oil displacement in porous sand were respectively investigated by using two-phase titration method. The results show that the adsorption loss of sulphonate oil displacement agent is mainly relevant to surface area of sand surface. However, the retention loss caused by the pore volume and the structure of pore throat is the dominant factor in flooding process. The adsorption on sand surface or the retention in porous medium sharply decreases the effective concentration of this kind of oil displacement agent. The dissolution performance of sulphonates oil displacement agent in water phase can be increased by solubilization effect among different compositions, as a result, the amount of free-form molecule reduced, so it is an effective approach to decrease the loss of sulphonates oil displacement agent.

Key words: sulphonates oil displacement agent; retention loss; adsorption loss; porous medium; porous throat; formation sand

石油磺酸盐阴离子表面活性剂^[1-2]作为提高采收率用表面活性剂往往需要进行多种表面活性剂间的复配,利用表面活性剂之间的协同效应,达到提高采收率所需要的超低界面张力^[3-4]。现场应用中驱油剂会受到地层条件的影响,如地层中的矿物质对驱油剂的吸附。多组分混合驱油剂在多孔隙结构中

还会由于发生“色谱分离”,以及多价阳离子与磺酸盐基中的单价阳离子进行离子交换后造成的沉降损失^[5-6]。驱油剂的滞留和损耗都会影响复配体系中表面活性剂的协同效应^[7-9],导致驱油体系在驱替过程中洗油能力降低。笔者考察驱油体系在多孔隙介质中的沉降及吸附损耗。

收稿日期:2010-10-03

基金项目:国家重大专项课题(2011ZX05005-006-004)

作者简介:段友智(1976-),男(汉族),山东沂水人,博士研究生,研究方向为油气田开发工程。

1 实验设备及材料

1.1 主要仪器及设备

电动离心沉淀器(江苏响水医疗器械厂生产),均相反应器(平度仪器厂生产),JY-3型岩心流动实验仪(中国石油大学仪表厂生产),管式模型尺寸为30.0 cm×3.0 cm。实验流程如图1所示。

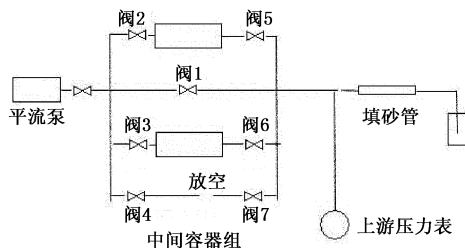


图1 驱替吸附实验流程

Fig.1 Experiment process of displacement adsorption

1.2 化学试剂

Hyamine-1622、Dimidium Bromide、Erioglaucine A(均为瑞士 Fluka AG 化学公司生产);三氯甲烷、浓硫酸(均为分析纯)。

1.3 实验材料

被吸附质为磺酸盐类混合阴离子表面活性剂(胜利石油磺酸盐);吸附质为粒径范围分别为0.12~0.15 mm, 0.15~0.18 mm, 0.18~0.25 mm的孤岛地层砂,用甲苯-乙醇混合溶剂抽提后洗净烘干制得,将制备好的吸附质用玉钵研磨成细粉末,采用X射线衍射法分析吸附质的矿物质组成,结果表明,石英、斜长石、钾长石、高岭石(K)、绿泥石(Ch)、伊利石(I)和混合黏土(伊利石-蒙脱石)的质量分数分别为42.90%、34.05%、21.05%、0.40%、0.20%、0.32%、1.08%。

水相为去离子水及胜利油田孤岛采油厂过滤回注地层水,参照SY5523-92石油天然气行业标准中油田水分析方法进行地层水水质分析,总矿化度为9 199.1 mg/L,CO₃²⁻、HCO₃⁻、Cl⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、K⁺+Na⁺的质量浓度分别为101.8、1 123.6、4 972.2、108.9、42.5、39.6、2 815.4 mg/L,其他实验用水为去离子水。

2 磺酸盐表面活性剂的吸附损失量

2.1 测定吸附损失的方法

参照文献[10]中方法将石油磺酸盐提纯并测定平均相对分子质量,然后通过溶液损耗方法测定该混合磺酸盐表面活性剂的吸附等温线,即配制成系列具有一定浓度梯度变化的原始溶液。每次称取

具有同等质量浓度的表面活性剂溶液200 g×3组作为被吸附质,并将该被吸附质分别与不同粒径的10 g×3组吸附剂(保持液固比为20:1)一起放入均相反应器的容器中,为保持吸附质与被吸附剂充分接触,实验中开电机保持反应器围绕水平中心旋转,恒定转速为5 r/min,实验温度为70℃,24 h后取出反应器放于水平桌面上,静置1 h,用移液管移取上层清液20 mL,用两相滴定法测定浓度^[11]。

2.2 吸附量的计算方法

被吸附质为混合磺酸盐阴离子表面活性剂,通过吸附后溶液与原始溶液的浓度变化来计算吸附量,计算公式^[12]为

$$\Gamma = 200 \times \frac{C_H \times (V_{H_i}/V_{S_i} - V_{H_a}/V_{S_a})}{10 \times D_s M_s}$$

式中, Γ 为各极性组分在吸附质上的吸附量, mol/g; C_H 为滴定液标准 Hyamine-1622 溶液的浓度, mol/L; V_{H_i} 为滴定原始溶液消耗 Hyamine-1622 溶液的体积, L; V_{H_a} 为滴定吸附后溶液消耗 Hyamine-1622 溶液的体积, L; V_{S_i} 为被滴定原始溶液的取样体积, L; V_{S_a} 为被滴定吸附后溶液的取样体积, L; D_s 为各极性组分的平均磺酸基数量; M_s 为吸附质的质量, g。

2.3 结果分析

磺酸盐表面活性剂的吸附结果见图2。由图2可以看出,磺酸盐表面活性剂在不同粒径吸附质上

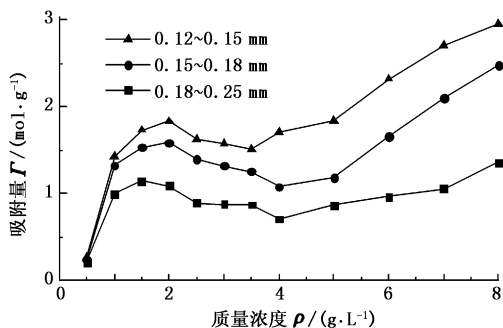


图2 磺酸盐表面活性剂的吸附量

Fig.2 Absorption value of sulphonates surfactant

的吸附量明显不同。对于矿物质类型相同的吸附剂,在质量相同的情况下,其粒径越小,表面积越大,表面具有的吸附位就越多,磺酸盐表面活性剂的吸附量越大。实验中在其临界胶束浓度(ρ_{CMC})附近出现第一个吸附量最大点,在该 ρ_{CMC} 值后吸附量会在一定质量浓度范围内有所降低,说明形成胶束后,对表面活性剂的增溶能力增强,溶液中游离的表面活性剂分子减少,吸附量降低^[13]。随着质量浓度增加到一定程度后,吸附量又不断增加,并且出现吸附量更大值。上述结果表明:①磺酸盐类表面活性剂与

能接触到的砂岩表面吸附位有关,所接触到的吸附位越多,吸附损耗越大;②增加表面活性剂分子在溶液中的分配,从而减少其在固相表面的分配来实现降低该驱油剂的吸附损失是可行的。

3 磺酸盐表面活性剂在多孔隙介质中的滞留

3.1 吸附岩心管的制作

实验中用不同粒径的吸附剂填充 3 组岩心管,为保证各极性组分流动吸附实验的平行性,在同一填砂管中充填吸附质,并用橡皮锤敲击、振实至岩心管的同一位置,用去离子水测定岩心管的基本参数,结果见表 1。

表 1 填砂管的参数

Table 1 Parameters of sand packed tube

编号	吸附剂粒径 <i>d</i> /mm	内径 <i>r</i> /cm	长度 <i>L</i> /cm	孔隙体积 <i>V</i> /mL	填充吸附质 的质量 <i>m</i> /g
1 [#]	0.12~0.15	3.0	30.0	72.6	374.5
2 [#]	0.15~0.18	3.0	30.0	84.3	351.2
3 [#]	0.18~0.25	3.0	30.0	95.3	334.8

3.2 实验方法

通过连续驱动方法测定流动吸附损失(图 1)。首先将重新干燥过的上述岩心管抽真空,压力为 0.1 MPa,先后注入 0.5% 的表面活性剂溶液,流量为 2 mL/min;当有驱替液流出时,在出口处每隔 15 min 收集 5 mL 驱出液,接取的样品均采用两相滴定法测定剩余有效物质含量,结果见图 3。通过在剩余有效浓度未达到原始有效浓度前的时间内测定样品有效浓度变化来对比各组实验总滞留损失量。

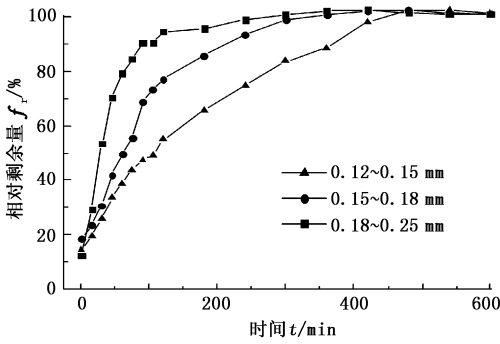


图 3 相对剩余量与时间的关系

Fig.3 Relationship between relatively residual concentration and time

3.3 结果分析

图 3 表明,磺酸盐驱油剂在不同粒径吸附剂填充所得岩心管中的吸附量明显不同,说明岩心的孔隙体积及结构对磺酸盐表面活性剂的吸附具有较大

影响,其中由于较小粒径的填充质填充密实,颗粒之间接触面积大,孔隙体积小,与被吸附质的接触面减小,故而有效吸附位减少,被吸附剂的相对剩余质量浓度本应较高,但是由于其堆积紧密、孔喉较小,被吸附剂通过能力较差,流动速度较差,达到原始有效质量浓度所需的时间反而较长。从吸附位的角度来说,粒径较大的填充质由于孔隙体积大,相对与被吸附质的接触面积较大,有效吸附位较多,被吸附剂在其间吸附量本应较大,相应的剩余相对质量浓度应较低,但是由于其孔喉较大,被吸附剂通过能力好,在填充质中的流动速度较快,达到原始有效质量浓度的时间短,总的滞留损失反而较少。由此可见,相对于在吸附质表面吸附位的吸附损失,岩心的孔隙体积及孔喉结构对驱动中磺酸盐表面活性剂的有效质量浓度的影响更大,这种在多孔隙介质中流动能力的不同是造成混合磺酸盐类表面活性剂“色谱分离”的主要原因。

4 结 论

- (1) 磺酸盐类阴离子表面活性剂在砂岩表面的吸附量与砂岩表面的吸附位呈正相关关系。
- (2) 通过增加磺酸盐类阴离子表面活性剂在液相中的分配,可减少其向砂岩表面的分配,从而减少吸附损失。
- (3) 由于砂岩油藏存在非均质性,混合磺酸盐阴离子表面活性剂在多孔隙介质中流动能力的不同所造成的滞留损失是该类表面活性剂损耗的主要原因。

参考文献:

[1] 祝仰文. 聚合物驱后石油磺酸盐体系提高采收率室内实验研究[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(2): 211-215.
ZHU Yang-wen. A laboratory study of enhancing oil recovery with petroleum sulfonant system after polymer flooding[J]. Petroleum Exploration and Development, 2007, 34(2): 211-215.

[2] 范维玉,张数义,李水平,等. 降膜式磺化工艺合成驱油用石油磺酸盐的研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2007, 31(2): 126-129.
FAN Wei-yu, ZHANG Shu-yi, LI Shui-ping, et al. Synthesis of petroleum sulfonates point naphthene-base VGO NPS by Suizhong low solidification in a film sulfonation reactor[J]. Journal of Chian University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2007, 31(2): 126-129.