

表面活性剂驱油体系中 各种化学剂测定方法的研究

陈立仁· 蒋生祥 刘 霞

(中国科学院兰州化学物理研究所)

孙峰玉 赵明方

(玉门石油管理局勘探开发研究院)

提 要

建立了一套比较完整的测定强化采油中表面活性剂驱油用油田化学剂的技术。用单柱离子色谱法,测定油田水中的碱金属离子 Na^+ 、 K^+ 和碱土金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,可分别在 20min 和 10min 之内完成;动态吸附试验中石油磺酸盐含量的测定,可用短柱快速离子交换色谱法,进样量为 $1\mu\text{l}$,每小时可完成 40 次分析;用多维高效液相色谱法测定采出液中的微量石油磺酸盐时,可在 20min 内将原油与单磺酸盐和双磺酸盐石油磺酸盐很好地分离,并可对后者分别进行定性定量分析;用流动注射分析法测定聚丙烯酰胺的浓度时,以新洁尔灭作为反应试剂,最小检出浓度为 25mg/L ,每小时可分析 60 个样品;驱油体系中的聚丙烯酰胺,也可用凝胶渗透色谱法进行测定,5min 内完成一次分析,最小可检出浓度为 1mg/L ;采用毛细管气相色谱法测定助剂醇的浓度时,最小检出浓度为 10mg/L 。

主题词 表面活性剂 驱油剂 化学剂 检测 分析方法

1 前 言

在强化采油中,表面活性剂驱油是提高采收率幅度较大、适用范围较广、发展潜力较大的一种方法。驱油的基本模型可表示如下:



预冲洗液是含有一定盐度的水溶液或其它溶液。其作用是使地层水的盐度调整到一定的数值,以便使驱油剂发挥最佳效能。驱油剂即微乳,由石油磺酸盐、助剂醇、烃类及无机盐的水溶液配制而成。微乳与地层残余油之间呈现超低界面张力,可有效地驱油。缓冲液通常是由部分水解聚丙烯酰胺或其它聚合物调配成的稠化水,具有一定的粘度。可防止其后注入的驱动水窜入昂贵的微乳,破坏它的有效性,同时还可提高波及系数。

然而,在实际驱油过程中,由于各溶液之间的互溶性,会产生不同程度的相互渗透。而且,

• 陈立仁,1937 年 8 月生。1962 年毕业于西北大学化学系。现任中国科学院兰州化学物理研究所分析化学研究室副主任、研究员。通讯处:甘肃省兰州市。邮政编码:730000。

随着行程的增大,这种渗透会变得更为严重。因此,在驱油过程中,需要对各种化学剂的浓度随时进行监测。以便为研究驱油机理、选择良好的配方和工艺条件提供依据。

由上述可知,表面活性剂驱油体系的组成十分复杂。要在如此复杂的体系中,准确无误的测定出某一微量组分,一般的分析方法是难以胜任的。我们选用分离和鉴定同时进行的色谱法,成功地解决了这一难题。

2 测定方法

2.1 油田地层水质分析

表面活性剂驱油体系对油田地层水的水质有一定的要求。适当的含盐度是形成微乳、产生超低界面张力的必要条件。但含盐量过高,特别是二价金属离子的存在,阴离子表面活性剂将与阳离子发生沉淀反应^[1]。这种作用,不但消耗了表面活性剂,而且还会堵塞地层孔道。因此,准确地测定地层水中金属离子的含量,对表面活性剂驱油十分重要。

我们曾建立了测定地层水中无机离子的方法^[2],但用于测定二价金属离子时,手续较为繁杂,且不能测定一价金属离子。为此,我们建立了分析油田地层水中金属离子的单柱离子色谱法(SCIC)。

2.1.1 色谱条件

色谱仪为我所与四川分析仪器厂共同研制的SY-221型离子色谱仪,带有电导检测器;色谱柱为150×4.5mm不锈钢管,内装硅基键合阳离子柱填料;分析一价金属离子时,所用流动相为1.0mmol/L硝酸、流速为2.0ml/min。分析二价金属离子时,流动相为各1.5mmol/L的乙二醇和草酸,流速为1.5ml/min。

在上述条件下,28min内,一价金属离子Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs能够得到很好的分离。而碱土金属离子Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺则在10min内能得到良好的分离。

2.1.2 实样分析

用建立的单柱阳离子色谱法(SCIC),对玉门油田和长庆油田地层水中的金属离子进行了测定,并与常用于测定金属含量的电感耦合等离子发射光谱法(ICP)的结果作了比较。表1表明,两种分析方法的结果基本一致。

表1 油田地层水中Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的测定结果
Table 1 Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ contents in oil field water

水 样	Na ⁺ (mg/L)		Mg ²⁺ (mg/L)		Ca ²⁺ (mg/L)	
	SCIC 法	ICP 法	SCIC 法	ICP 法	SCIC 法	ICP 法
玉门油田地层水	1.98×10 ³	2.26×10 ³	77.4	72.5	55.6	46.2
长庆油田地层水	1.04×10 ⁴	1.02×10 ⁴	178	189	2.16×10 ⁴	2.23×10 ⁴

2.2 石油磺酸盐的浓度分析

石油磺酸盐是强化采油中常用的一种表面活性剂。在驱油试验、吸附试验、配方研究和采

出液中,都需要对它的浓度进行测定。驱油试验中石油磺酸盐的测定方法已有报导^[3,4]。我们也已建立了测定驱油用石油磺酸盐的高效液相色谱法^[5]。这里主要介绍测定动态吸附过程中的和大量原油存在下的石油磺酸盐的测定方法。

2.2.1 动态吸附试验中石油磺酸盐的测定

进行动态吸附试验时,可供分析的样品量极少,一般为 100 μ l 左右。要求分析的样品数目多,通常 3~5min 就需要分析一个样品。采用一般的分析方法,显然难以满足上述要求。我们建立了使用短柱、单一组成流动相的快速高效液相色谱法。该方法由于采用紫外检测器在 254nm 波长下检测,驱油体系中的无机盐、助剂醇和聚丙烯酰胺均无响应信号,故不干扰石油磺酸盐的测定。样品中的油含量低于 20% 时,可与石油磺酸盐很好地分离,不干扰石油磺酸盐的测定。

(1) 色谱条件 色谱柱:50 $\times$ 4.6mm 阴离子交换柱;流动相:甲醇/0.125M NaH₂PO₄ (60/40);流速:1.0ml/min;检测器:紫外,检测波长为 254nm;进样量:1 μ l。

(2) 吸附试验 对中国科学院大连化学物理研究所提供的九种吸附试验中的 100 多个样品进行了分析。其中之一的吸附条件为:吸附柱:140 $\times$ 8mm;填充玉门油砂 10.0g;吸附液:1.0% 石油磺酸盐(中国科学院新疆化学研究所合成),4.0% 尿素水溶液;流速:0.15ml/min。

(3) 分析结果 试验开始后 30min 有液体流出。开始定时取样分析,每次取样两滴,直到流出液中石油磺酸盐的浓度达到恒定为止。不同时间石油磺酸盐的浓度测定结果见表 2。

表 2 不同时间流出液中石油磺酸盐的浓度

Table 2 Petroleum sulfonates concentrations in effluents at different times

取样时间(min)	30	33	35	38	41	44	47	50	55	60	65	70	75	80	95
浓 度(mg/L)	0	0	0	0	434	1179	2316	2983	5258	7375	8865	9336	9552	9552	9650

2.2.2 原油中微量石油磺酸盐的测定

强化采油时,若使用含有石油磺酸盐的驱油体系,采出的原油中会含有一定量的石油磺酸盐。测定出它的含量,可为评价采出原油的质量及对原油的进一步加工提供依据。

大量原油的存在,会给石油磺酸盐的测定带来困难。若用通常采用的两相滴定法^[6],因难以判断终点而带来较大的误差。若用已建立的高效液相色谱法^[3~5],大量原油会“掩盖”石油磺酸盐的色谱峰,干扰它的测定。为此,我们建立了多维高效液相色谱法。

(1) 装置和原理 色谱流程如图 1 所示。系统中有 C₁₈反相柱和阴离子交换两根色谱柱。进样后,用水和甲醇作为流动相时,绝大部分原油保留在反相柱上,而离子型的石油磺酸盐则在反相柱 3 上不保留,直接进入阴离子交换柱 6,从而使原油和石油磺酸盐得到分离。然后将流动相更换成 NaH₂PO₄ 溶液,同时切换阀 2 和 5,使流动相经旁路 4 进入阴离子交换柱,达到分析石油磺酸盐的目的。

(2) 色谱条件 反相柱:50 $\times$ 4.6mm 不锈钢管,内装 C₁₈-硅胶键合相;阴离子交换柱:150 $\times$ 4.6mm 不锈钢管,内装阴离子交换剂;流动相:A 液为甲醇/水=60/40;B 液为甲醇/0.125M NaH₂PO₄=60/40;流速:1.0ml/min;切换阀时间:进样后 1min;冲洗方式:线性梯度冲洗。起始液为 A 液,冲洗 4min 后开始梯度,梯度时为 4min,达到终止液为 98% 的 B 液,再冲洗 6min;检测器:UV-254nm。

在上述条件下,20min 内可完成原油、单磺酸盐、双磺酸盐的分离。结果见图 2。

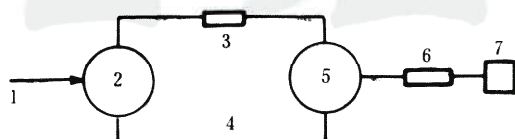


图1 多维色谱流程图

1—流动相;2、5—三通阀;3—反相柱;4—旁路;
5—阴离子交换柱;7—检测器

Fig.1 Schematic diagram of
multi-dimensional HPLC

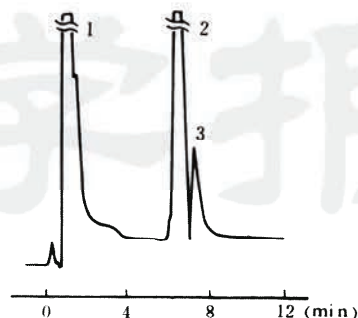


图2 原油与石油磺酸盐的分离

1—原油;2—单磺酸盐;3—双磺酸盐

Fig.2 Separation of petroleum
sulfonates from crude oil

(3) 实样分析 为了给玉门油田表面活性剂驱油的数值模拟提供数据,对山东大学和玉门石油勘探开发研究院配制的14个样品的水相、微乳相和油相中的单、双磺酸盐石油磺酸盐的含量分别进行了测定。表3为对玉门石油勘探开发研究院样品分析的结果。回收率为96%~109%。表明结果良好。

表3 驱油体系中石油磺酸盐的测定结果

Table 3 Quantitative determination of petroleum sulfonate in flooding systems

样加入	上				中				下				总量	相对	回收		
品 量	相	体积	单磺	双磺	总浓度	相	体积	单磺	双磺	总浓度	相	体积	单磺	双磺	总浓度	误差	率
号 (g)	(ml)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(ml)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(ml)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(g)	(%)	(%)
1 0.428	3.2	1.9×10 ³	48	1.9×10 ³	5.4	7.3×10 ⁴	975	7.4×10 ⁴	1.4	4.0×10 ³	410	4.4×10 ³	0.412	-3.7	96.3		
2 0.428	3.2	1.9×10 ³	58	1.9×10 ³	5.4	7.6×10 ⁴	945	7.7×10 ⁴	1.4	4.1×10 ³	476	4.6×10 ³	0.418	-2.3	98		
3 0.428	3.0	8.3×10 ³	108	8.4×10 ³	5.6	7.5×10 ⁴	1040	7.6×10 ⁴	1.4	4.0×10 ³	448	4.5×10 ³	0.447	4	104		
4 0.343	3.5	1.5×10 ⁴	318	1.5×10 ⁴	4.6	6.6×10 ⁴	795	6.7×10 ⁴	1.9	3.7×10 ³	297	4.0×10 ³	0.376	9	109		
5 0.343	3.4	2.3×10 ⁴	523	2.3×10 ⁴	4.6	5.9×10 ⁴	635	6.0×10 ⁴	2.0	3.3×10 ³	336	3.6×10 ³	0.361	5	105		
6 0.30	3.4	4.2×10 ³	67	4.3×10 ³	4.4	6.1×10 ⁴	659	6.2×10 ⁴	2.2	3.5×10 ³	345	3.8×10 ³	0.293	-2.3	98		

2.3 聚丙烯酰胺的测定

如前所述,在驱油体系中,聚丙烯酰胺的稠化水在驱油剂和驱动水之间起着“段塞”作用。驱油过程中,要求聚丙烯酰胺水溶液具有一定的粘度,否则驱动水会窜入驱油剂,使它遭到破坏,驱油效能降低,甚至消失。因此,在驱油过程中,定时测定不同部位的聚丙烯酰胺浓度就十分必要。

2.3.1 流动注射分析法

流动注射分析法(FIA)是在高效液相色谱法的基础上发展起来的一种简便、快速的分析

方法。它可以用于单一组分的定量分析,也可通过化学反应,对混合物中某一特定组分进行测定。

用流动注射分析法测定聚丙烯酰胺的工作国外已有报导^[7],使用的反应试剂是 Hyamine1622。这种试剂价格昂贵,且国内尚无商品。我们选用价格低廉的新洁尔灭作为反应试剂,得到了同样满意的结果。

所用流动注射分析法的装置由输液泵、进样阀、反应管、紫外/可见分光光度检测器和记录器组成(图 3)。

聚丙烯酰胺与新洁尔灭发生反应

时,生成白色沉淀使溶液变浑浊。用分光光度检测器在 600nm 波长下测定浊度,便可得到被测试样中聚丙烯酰胺的浓度。由图 4 看出,该法重复性好,分析速度快,每小时可分析 60 个样品,在 30~200mg/L 浓度范围内呈现出良好的线性关系。

2.3.2 凝胶渗透色谱法

如果油田水中含有硫化物,采用流动注射分析法测定其中的聚丙烯酰胺,会使分析结果偏高。凝胶渗透色谱法是将大分子的聚丙烯酰胺与小分子的干扰物分离后再进行测定,因而是一种更为理想的方法^[8,9]。现将我们用自己合成的双羟基键合相为柱填料,测定化学驱油体

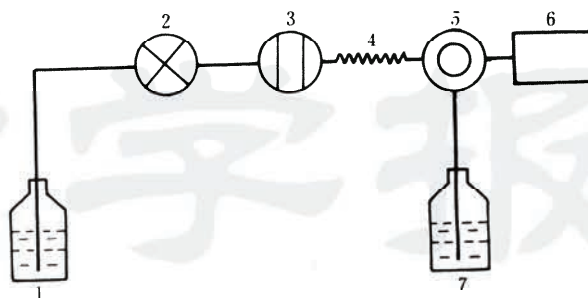


图 3 流动注射分析装置示意图

1—反应液;2—输液泵;3—进样器;4—反应管;
5—检测器;6—记录器;7—废液

Fig. 3 Schematic diagram of flow injection analysis equipment

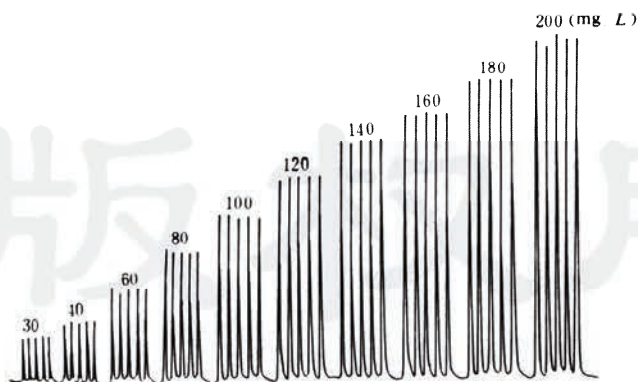


图 4 聚丙烯酰胺的流动注射分析图

Fig. 4 Plot of polyacrylamide flow injection analysis



图 5 聚丙烯酰胺与石油、醇、无机盐的分离

1—聚丙烯酰胺;2—石油+正丁醇+氧化钠

Fig. 5 Separation of polyacrylamide from petroleum, alcohol and inorganic salt

系中聚丙烯酰胺的凝胶渗透色谱法作一介绍。

(1) 色谱条件 色谱柱:150×4.6mm 不锈钢管,内装硅基双羟基键合相柱填料,粒度为5 μ m,孔径为200Å;流动相:甲醇/0.5M NaH₂PO₄=40/60;流速:1.0ml/min;检测器:UV-213nm;进样体积:10 μ l。

在上述条件下,聚丙烯酰胺与驱油体系中的石油磺酸盐、原油、醇及无机盐都能得到良好的分离。结果见图5。而且,当石油磺酸盐、原油、异丙醇、氯化钠、六偏磷酸盐在试样中的浓度分别高至1000、1000、6000、20000、10000mg/L时,仍不干扰聚丙烯酰胺的测定。

最小可检出浓度为1mg/L;线性范围为1~150mg/L;回收率在97.3%~100.5%之间。

(2) 实样分析 对吸附试验中聚丙烯酰胺的浓度进行了测定。结果列在表4中。

表4 吸附试验中聚丙烯酰胺的测定结果

Table 4 Quantitative determination of polyacrylamide in adsorption test

油 砂	聚丙烯酰胺浓度(mg/L.)			吸 附 量			相对误差
	吸附前	吸 附 后		(mg/g 油砂)			
		A	B	A	B	平 均	
(g)							(%)
2. 0000	100	33	35	0. 34	0. 33	0. 335	1. 5
	500	152	150	1. 74	1. 75	1. 745	0. 29
	1000	640	670	1. 80	1. 65	1. 725	4. 3
	1500	1045	1080	2. 20	2. 10	2. 190	4. 1
	2000	1390	1340	3. 05	3. 30	3. 175	3. 9

表中A、B是不同操作者分别对两次吸附试验测定的结果。相对误差在4.3%之内,表明该方法有良好的可靠性。

2.4 助剂醇的浓度测定

醇是表面活性剂驱油体系中另一重要组分。与聚合物和无机盐不同,它可分配在三个相中。我们建立了测定驱油体系中醇浓度的毛细管气相色谱法,对水相中的醇可直接进行测定。测定微乳相和油相中的醇时,为了消除原油中轻组分的干扰,先用水萃取若干次,然后进行测定。水中溶解的石油磺酸盐、无机盐、聚丙烯酰胺等可能的干扰物,在选定的条件下不汽化,所以不干扰助剂醇的测定。

2.4.1 操作步骤

在准确称取的样品中加入10ml水,充分摇动,使之完全混合。加入一定量的NaCl破乳,静置分层,用分液漏斗分出水相。重复上述操作5~6次,合并水相并称重。加入一定量的内标物,进行色谱分析。

2.4.2 色谱条件

色谱柱:SE-54 石英 SCOT 柱,0.26mm×44m;温度:汽化室150℃,柱温140℃,检测器200℃;载气:N₂,15cm/s;检测器:FID;进样体积:1 μ l;内标:测定正丁醇时为正己醇。

2.4.3 定量分析

测定结果按下式计算: $C_i = \frac{A_i}{A_{内}} \times C_{内}$ 式中, C_i 为被测醇的浓度; A_i 为被测醇的峰面积;

$A_{\text{内}}$ 为内标的峰面积; $C_{\text{内}}$ 为内标的浓度。

2.4.4 实样分析

为给数值模拟提供数据,对山东大学和玉门石油勘探开发研究院配制的两组样品进行了分析。其中玉门样品的分析结果列入表 5 中。回收率为 90.0%~99.8%,相对误差在 3%以内。

表 5 驱油体系中聚丙烯酰胺的测定

Table 5 Quantitative determination of polyacrylamide in flooding systems

样品号	正丁	水中	上 相			中 相			下 相			测得	相对
	醇加入量 (mg)	含盐度 ($\mu\text{g/ml}$)	相体 积 (ml)	醇浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	含醇 量 (mg)	相体 积 (ml)	醇浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	含醇 量 (mg)	相体 积 (ml)	醇浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	含醇 量 (mg)	醇总量 (mg)	误差 (%)
1	500	7000	3.2	1.47×10^4	47	5.4	6.54×10^4	353	1.4	3.57×10^4	50	450	-10
2	450	7000	3.2	1.34×10^4	43	5.4	6.74×10^4	364	1.4	2.14×10^4	30	437	-2.9
3	400	7000	3.0	1.70×10^4	51	5.6	5.41×10^4	303	1.4	2.79×10^4	39	393	-1.8
4	400	7000	3.5	1.77×10^4	62	4.6	5.89×10^4	271	1.9	3.47×10^4	66	399	-0.3
5	350	7000	3.4	2.50×10^4	85	4.6	4.35×10^4	200	2.0	3.00×10^4	60	345	-1.4
6	350	7000	3.4	2.79×10^4	95	4.4	4.16×10^4	183	2.2	2.91×10^4	64	342	-2.3

3 结 论

结合我国表面活性剂驱油研究的需要,建立了分析油田地层水中金属离子、驱油体系中石油磺酸盐、聚丙烯酰胺和醇浓度的分析方法。这些方法具有快速、灵敏、可靠、用样量少等优点。已在室内研究和现场试验中得到成功的应用,发挥了一定的作用。当然,随着表面活性剂驱油研究的深入发展,需要建立新的分析方法,并对已有的方法加以改进和完善。

参 考 文 献

- [1] 杨承志. 化学驱油过程中表面活性剂损失的机理及抑制途径 1. 损失机理. 油田化学, 1985, 2(1): 9~20.
- [2] 刘霞, 樊立民, 陈立仁. 用离子色谱法分析油田水中的无机离子. 油田化学, 1989, 6(3): 251~255.
- [3] Zornes DR, Willhite GP, Michnick MJ. An experimental investigation into the use of high pressure liquid chromatography for the determination of petroleum sulfonates. SPE 6595, 1977.
- [4] Suffridge FE, Taggart DL. Chemical movement in micellar flooding; Determination of sulfonates and polymers by liquid chromatography. SPE 6596, 1977.
- [5] 刘有邦, 赵亮, 陈立仁, 易斐, 赵明方. 高效液相色谱法快速分析驱油用石油磺酸盐. 油田化学, 1987, 4(4): 305~311.
- [6] 李之平, 巩效牧, 李庆莹. 用百里酚蓝——次甲基蓝混合试剂测定阴离子表面活性剂. 分析化学, 1984, 12(12): 1058~1061.
- [7] Allison JD, Wimberley JW, Ely TC. Automated and manual method for the determination of polyacrylamide and other anionic polymers. SPE 13589, 1985.
- [8] Beazley PM. Quantitative determination of partially hydrolyzed polyacrylamide polymers in oil field production water. Anal. Chem., 1985, 57(11): 2098~2101.
- [9] Gharfeh SG, Ahmad MA. Determination of anionic high molecular weight water soluble polymers by size exclusion chromatography. J. Chromatogr., 1986, 366: 343~350.

A STUDY ON THE ANALYTICAL METHODS FOR CHEMICALS IN A SURFACTANT FLOODING SYSTEM

Chen Liren Jiang Shengxiang Liu Xia

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences)

Sun Fengyu Zhao Mingfang

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Yumen Oil Field)

Abstract

A series of methods to determine oilfield chemicals used in oil recovery were set up. The alkali metal and alkali earth metal cations in the oilfield water can be separated in 20 and 10 minutes respectively by single column ion chromatography. The petroleum sulfonate concentration for dynamic adsorption test can be determined by high speed liquid chromatography with a short column. Only one μl of sample is required for each analysis and 40 samples can be run in one hour. Petroleum sulfonate in crude oil are measured by multi-dimensional HPLC. Crude oil, mono- and di-sulfonates can be separated in 40 minutes. The polyacrylamide is analyzed by flow injection analysis, using benzalkonium bromide (N-dodecyl-N,N-dimethyl benzylammonium bromide) as a reaction agent, its minimum detectable concentration is 25 mg/L and 60 samples can be analyzed in one hour. The polyacrylamide could also be determined by GPC. It takes only 5 minutes for each analysis and the minimum detectable concentration is 1 mg/L. The alcohol can be determined by capillary gas chromatography. The minimum detectable concentration is 10 mg/L.

Key words surfactant oil displacement agent chemical agent
monitoring analysis method

(本文收到日期 1992-06-30)

(修改稿收到日期 1993-06-05)

(编辑 杨 茁)