

文章编号:1000-4092(2020)01-165-04

注采液中纳米级聚合物微球的检测方法*

薛芳芳¹, 马波¹, 初立国², 程辰¹, 刘保彻¹, 梁晓静³

(1. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; 2. 中国石油长庆油田分公司第四采油厂, 陕西 榆林 718500; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要:油田注采液中纳米级聚合物微球的检测对纳米级聚合物微球堵水调剖机理研究具有重要意义,但目前关于这方面的报道尚属空白。为了实现油田注采液复杂体系中纳米级聚合物微球含量的快速、高效、准确检测,采用高效液相色谱法,通过选择合适的检测器、色谱柱和流动相条件,实现了油田注采液中纳米级聚合物微球和其它干扰物的先分离后检测,建立了一种简便、快速、准确测定油田注采液中纳米级聚合物微球浓度的方法:选用双羟基亲水色谱柱,250 mg/L NaH₂PO₄水溶液为流动相,绘制纳米级聚合物微球浓度~纳米级聚合物微球色谱峰面积(保留时间1.1 min处)的标准曲线,将得到的保留时间1.1 min处色谱峰面积带入标准曲线即可得到纳米级聚合物微球的浓度。该检测方法的线性范围是10~2000 mg/L,最小检出量为5 mg/L。该方法具有非常好的日内、日间精密度(RSD<5%)和加标回收率(>90%),可用于实际油田注采液中纳米级聚合物微球的快速、准确检测。图4表1参13

关键词:油田注采液;堵水调剖;纳米级聚合物微球;高效液相色谱

中图分类号:TE357.46 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.01.029

0 前言

中国大部分油田已经进入了高含水开发期,水驱提高采收率是目前已开发油田补充地层能量最主要的措施^[1]。但是由于油层非均质性强,注入水会沿着高渗透层形成水窜,造成低渗透层油层难以启动,水驱波及系数降低,从而影响了水驱采收率^[2],因此对油田实施高效的调驱技术是十分重要的^[3-4]。近年来,新型颗粒状聚合物,如预交联颗粒凝胶^[5],微凝胶颗粒^[6],纳米级聚合物微球^[7]等,已经成为提高水驱波及体积和改善吸水剖面的热门驱替剂。其中聚合物微球颗粒,尤其是最常用的纳米

级聚合物微球颗粒,具有性质稳定,大小、软度、弹性可控,水溶性好的特点,克服了常规的交联凝胶在交联时间及交联强度上难以控制的不足,突破了常规凝胶类调驱剂无法在地层深部形成有效封堵的难题,因而表现出优越的深部调剖性能。2010年以来,长庆油田在三叠系长6典型油藏五里湾一区以扩大波及体积为主要目标,开展了纳米级聚合物微球改善水驱效果试验,为了开展纳米级聚合物微球合理浓度设计、调驱机理研究、纳米级聚合物微球地层吸附损耗研究以及其在地层运移规律研究等,需对现场油田注采液中纳米级聚合物微球浓度进行准确检测,但是目前国内外对纳米级聚合物微

* 收稿日期:2019-04-13;修回日期:2019-10-26。

基金项目:国家科技重大专项项目“低渗-超低渗油藏有效开发关键技术”课题五“低渗-超低渗油藏提高储量动用关键工艺技术”(项目编号2017ZX05013-005)。

作者简介:薛芳芳(1985-),女,工程师,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业硕士(2009),从事提高采收率与油田化学方面的研究,电话:029-86590727, E-mail: xff_cq@petrochina.com.cn。梁晓静(1983-),女,副研究员,硕士生导师,中国科学院化学物理研究所分析化学博士(2010),本文通讯联系人,从事油田化学剂性能评价与分析检测方法研究,通讯地址:730000 甘肃省兰州市城关区天水中路18号,电话:0931-4968266, E-mail: xjliang@licp.cas.cn。

球的研究主要集中在纳米级聚合物微球的制备^[8]、理化性能评价^[9-10]以及室内调剖封堵实验等^[11-13],对油田注采液中纳米级聚合物微球浓度的检测尚属于空白。因此非常有必要开发一种能够快速、安全、准确测定油田注采液中纳米级聚合物微球含量的方法。

高效液相色谱法是色谱法的一个重要分支,以液体为流动相,采用高压输液系统将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱,在柱内各成分被分离后,进入检测器进行检测,从而实现对试样的分析。相对于传统的方法,高效液相色谱法具有分离效率高、分析速度快、样品用量少、检测灵敏度高、选择性好以及易于自动化的优点,尤其是色谱法可同时实现对复杂物质的分离和检测。此外,理论上,小于0.45 μm的颗粒都可以进入液相色谱系统进行检测而不至于造成色谱系统的阻塞。长庆油田使用的是粒径为50 nm的聚合物微球,吸水膨胀后粒径约为100 nm,因此液相色谱法能够满足油井采出液中纳米级聚合物微球的精确检测。本文采用高效液相色谱法,首先通过选择合适的色谱柱和流动相条件将油田注采液中纳米级聚合物微球和其它干扰物进行分离,然后对纳米级聚合物微球进行单独检测,实现油田注采液复杂体系中纳米级聚合物微球的定量测定。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

NaCl、CaCl₂、NaH₂PO₄,分析纯,阿拉丁试剂有限公司。流动相用的水为二次蒸馏水,使用前用0.45 μm膜过滤。纳米级聚合物微球由长庆油田提供,粒径为50 nm,加水膨胀后的粒径为100 nm左右。

Agilent 1100液相色谱系统(美国安捷伦公司),20 μL进样器,UV-Vis检测器;Lambda 35紫外可见分光光度计(德国柏琴公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 模拟地层水的配制

向细口瓶中加入950 g的蒸馏水,放入磁力搅拌子后将其置于磁力搅拌器上,开动搅拌器,使溶液形成漩涡,加入3 g CaCl₂待其完全溶解后加入47 g NaCl。用磁力搅拌器搅拌15 min后通过0.45

μm的微孔滤膜过滤待用。

1.2.2 色谱条件

色谱柱:纳米级聚合物微球检测专用色谱柱5 μm(150 × 4.6 mm I.D.)(中科院兰州化学物理研究所制);流动相:250 mmol/L NaH₂PO₄水溶液;流速:1.0 mL/min;检测波长:200 nm;进样量:20 μL。

1.2.3 标准曲线的建立

(1)配制系列已知浓度的纳米级聚合物微球标准溶液:准确称取纳米级聚合物微球注剂2 g,用模拟地层水稀释后转移至1升的容量瓶中,稀释至刻度定容,充分摇匀后得到浓度为2000 mg/L的纳米级聚合物微球标准溶液,以此为母液配制系列不同浓度(10、20、50、100、200、250、500、700和1000 mg/L)的标准溶液,按从小到大的浓度分别进行液相色谱检测。

(2)标准曲线的绘制:以纳米级聚合物微球在保留时间1.1 min处色谱峰面积为纵坐标,以纳米级聚合物微球浓度为横坐标,绘制工作曲线,再对曲线进行一阶线性拟合得到纳米级聚合物微球的标准曲线。

1.2.4 注采液中纳米级聚合物微球含量的测定

将现场水静置过夜后取上层清液直接进行液相色谱检测,将得到的保留时间1.1 min处色谱峰面积带入标准曲线即可得到纳米级聚合物微球的浓度。对于油田注入液,可能要用二次蒸馏水对其进行一定倍数的稀释,然后再进行液相色谱检测。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

首先对纳米级聚合物微球标准溶液进行了紫外扫描,结果如图1所示。纳米级聚合物微球在200 ~ 400 nm之间没有明显的紫外吸收峰,但在190

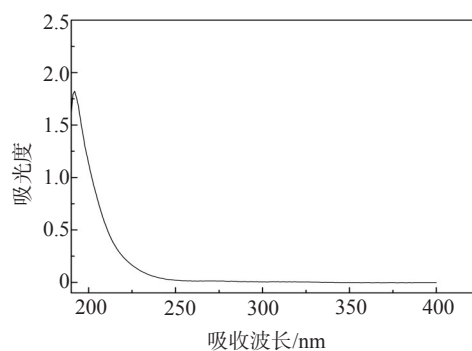


图1 纳米级聚合物微球标准溶液的紫外扫描图

nm 处有较大的紫外吸收峰。考虑到紫外检测器在 190 nm 处基线稳定性不好,干扰物吸收太大,而在 200 nm 处仪器基线稳定性好,且纳米级聚合物微球在 200 nm 处也有一定的吸收,所以最终选择采用紫外检测器在波长 200 nm 处对纳米级聚合物微球浓度进行检测。

2.2 纳米级聚合物微球专用色谱柱的选择

为了简便、灵敏、快速地分离检测油田采出液中纳米级聚合物微球的含量,纳米级聚合物微球需在色谱柱上以单峰洗脱,并与干扰的共存物如高浓度的无机盐以及微量的原油完全分离,因此需要针对纳米级聚合物微球的性质选择合适的色谱柱。采用盐水溶液作流动相,分别考察了纳米级聚合物微球在 C18 疏水色谱柱、阳离子交换色谱柱和双羟基亲水色谱柱 3 种色谱柱上的分离情况。在 C18 疏水色谱柱上纳米级聚合物微球峰和干扰物峰完全重叠,该色谱柱不适用;在阳离子交换色谱柱上纳米级聚合物微球保留太强,很难从色谱柱上洗脱,该色谱柱也不适用;在双羟基亲水色谱柱上纳米级聚合物微球的色谱峰和无机盐的色谱峰部分重叠,有分开的趋势,说明双羟基亲水色谱柱是比较适用于油田采出液中纳米级聚合物微球检测的,但还需要进一步对流动相条件进行优化,使得纳米级聚合物微球和无机盐干扰物完全分开,实现纳米级聚合物微球的无干扰检测。

2.3 流动相条件的优化

采用双羟基亲水色谱柱,影响样品保留行为的最主要因素就是流动相中的盐浓度。流动相 NaH_2PO_4 溶液质量浓度分别为 100 和 250 mg/L 时纳米级聚合物微球溶液的色谱分离图见图 2。从图 2(a)可以看出,当流动相 NaH_2PO_4 溶液质量浓度为 100 mg/L 时,纳米级聚合物微球色谱峰(1.9 min 处)和干扰物色谱峰(2.3 min 处)部分重叠在一起,没有得到完全分离。从图 2(b)可以看出,当流动相 NaH_2PO_4 质量浓度增加到 250 mg/L 时,纳米级聚合物微球色谱峰(1.1 min 处)和干扰物色谱峰(2.0 min 处)完全分离。因此选择 250 mg/L NaH_2PO_4 溶液为流动相。

2.4 标准曲线的建立

纳米级聚合物微球质量浓度—聚合物色谱峰面积的标准曲线见图 3。经过线性拟合后得到线性

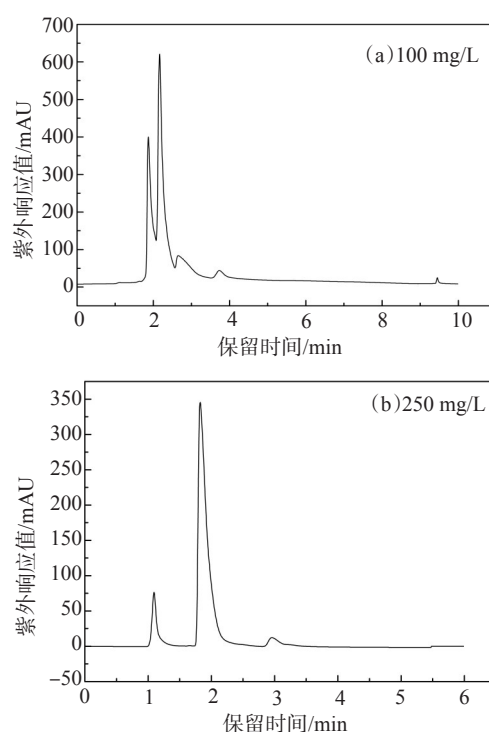


图2 不同流动相 NaH_2PO_4 浓度下纳米级聚合物微球溶液的色谱分离图

方程为: $y=0.1191x-0.8052$, 线性范围为 10 ~ 2000 mg/L, 线性回归系数 $R^2=0.9996$, 最小检出限为 5 mg/L。

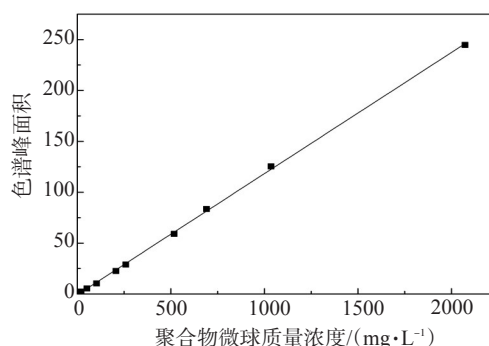


图3 纳米级聚合物微球质量浓度—聚合物色谱峰面积关系曲线

2.5 检测方法的验证

(1) 精密度考察

对质量浓度为 50 mg/L 的纳米级聚合物微球标准溶液,在同一天内连续测定 5 次,对 5 次纳米级聚合物微球的色谱峰面积进行对比,计算相对标准偏差为 0.44%,说明该方法具有非常好的日内精密度。

对质量浓度为 50 mg/L 纳米级聚合物微球标准溶液,每天测定一次,连续测定 5 d,对 5 次纳米级聚合物微球的色谱峰面积进行对比,计算相对标准偏差为 3.48%,说明该方法具有非常好的日间精密度。

(2)加标回收率考察

准确配制质量浓度分别为 95.2 mg/L 和 74.5 mg/L 的纳米级聚合物微球标准样品,在测定样品的同时,于同一样品中准确加入一定量的标准物质进行测定,将其测定结果扣除样品的测定值,以计算回收率,结果见表 1。由表 1 可见,加标回收率均在 90%以上,说明方法具有较好的准确性。

表 1 加标回收率实验结果

样品质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	加标质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	测定总质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	加标回收 率/%
95.2	20	113.6	92.0
	80	171.2	95.0
	150	238.7	95.6
74.5	20	92.8	91.5
	80	150.7	95.2
	150	219.5	96.7

3 结论

采用高效液相色谱法建立了一种可简便、快速、准确测定油田注采液中纳米级聚合物微球浓度的方法:选用双羟基亲水色谱柱,250 mg/L NaH₂PO₄ 水溶液为流动相,通过绘制纳米级聚合物微球浓度~聚合物色谱峰面积(保留时间 1.1 min)的标准曲线,将得到的保留时间 1.1 min 处色谱峰面积带入标准曲线即可得到纳米级聚合物微球的浓度。该方法可以对油田注采液直接进行分析,在 5 min 内就可以实现一个样品的检测,同时该方法具有较宽的线性范围、较低的检出限、较好的精密度和加标回收率,可用于实际油田注采液中纳米级聚合物微球的定量检测。

参考文献:

- [1] 曹毅,张立娟,岳湘安,等.非均质油藏微球乳液调驱物理模拟实验研究[J].西安石油大学学报(自然科学版),2011,26(2):48-51.
- [2] 雷光伦,郑家朋.孔喉尺度纳米级聚合物微球的合成及全程调剖驱油新技术研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2007,31(1):87-90.
- [3] 宋振响,陆建林,周卓明,等.常规油气资源评价方法研究进展与发展方向[J].中国石油勘探,2017,22(3):21-31.
- [4] 王晓超,沈思,王锦林,等.渤海S油田聚合物驱剩余油分布规律研究[J],特种油气藏,2016,23(3):102-105.
- [5] ZHANG J H, WANG Y N, WANG X Y, et al. The performance evaluation of nano-micron microsphere for profile control and displacement agent in low permeability reservoir [J]. IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2016, 40: 12-20.
- [6] ALI A, BAOJUN B, ABDULLAH A. Integrating microgels and low salinity waterflooding to improve conformance control in fractured reservoirs [C]// The Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, 13-16, November, 2017.
- [7] PU Wanfen, ZHAO Shuai, WANG Song, et al. Investigation into the migration of polymer microspheres (PMs) in porous media: Implications for profile control and oil displacement [J]. Colloid Surface A, 2018, 540(3): 265-275.
- [8] 曲文驰,宋考平.低渗油藏超细纳米级聚合物微球的制备及性能评价[J].油田化学,2015,32(2):198-202.
- [9] 林伟民,陈永浩,曹敏,等.深部调剖剂 YG 纳米级聚合物微球性能评价与应用[J].油田化学,2011,28(3):327-330.
- [10] 付欣,刘月亮,李光辉,等.中低渗油藏调驱用纳米级聚合物微球的稳定性能评价[J].2013,30(2):193-197.
- [11] 宋岱锋,贾艳平,于丽,等.孤岛孤岛油田聚驱后纳米级聚合物微球调驱提高采收率研究[J].油田化学,2008,25(2):165-169.
- [12] 黎晓茸,张营,贾玉琴,等.纳米级聚合物微球调驱技术在长庆油田的应用[J].油田化学,2011,28(4):385-389.
- [13] 郑晓宇,张健,孙君,等.交联聚合物微球分散体系性能研究[J],油田化学,2012,29(2):172-175.

Detection Method of Nanoscale Polymer Microspheres in Oilfield Injection and Production Fluids

XUE Fangfang¹, MA Bo¹, CHU Liguang², CHENG Chen¹, LIU Baoche¹, LIANG Xiaojing³

(1. Oil and Gas Technology Research Institute, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710018, P R of China; 2. The fourth oil production plant, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Yulin, Shaanxi 718500, P R of China; 3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, P R of China)

Abstract: The detection of nanoscale polymer microspheres in oilfield injection-production fluids is of great significance to the study of water shutoff and profile control mechanism of nanoscale polymer microspheres. However, there is still no report on this aspect. In this paper, a convenient, rapid, and accurate method for the determination of polymer microspheres in oil field injection

(下转第 177 页。to be continued on p.177)

Research Progress of Foam Profile-controlling and Flooding System

YAO Xue, SUN Ning, LYU Yahui, ZHAO Guang, DAI Caili

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China)

Abstract: Foam profile-controlling and flooding system has the advantages of wide source, low cost, low damage and selective plugging ability, which can effectively improve the heterogeneity and enhance oil recovery. The current foam profile-controlling and flooding system consisted of conventional liquid foam, polymer enhanced foam, gel enhanced foam and particle enhanced foam. The characteristics of different types of foam system, the mechanism of enhancing foam stability and the percolation law of foam in formation were summarized. The field application of foam profile-controlling and flooding system was introduced. The problems and research direction of foam profile-controlling and flooding system were pointed out.

Keywords: foam profile-controlling and flooding system; stability mechanism; percolation law; review

(上接第 158 页。continued from p.158)

Synthesis and Evaluation of Corrosion Inhibitors under High Temperature and High Cl⁻ Conditions

ZHAO Haiyang, SHI Xin, LIU Dongmei, WEI Xiaojing, GAO Qiuying

(Northwest Oilfield Company, China Petroleum & Chemical Corporation, Urumqi, Xinjiang 830000, P R of China)

Abstract: In order to meet the harsh mining conditions of high temperature and high salinity in Northwest China oilfield, a quinoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor QA was synthesized. The structure of the synthesized samples were analyzed by infrared spectroscopy, the corrosion inhibition effect of the corrosion inhibitor QA under high temperature and high Cl⁻ concentration condition was evaluated by high temperature and high pressure dynamic reactor experiment. In addition, the corrosion inhibition mechanism of QA was probed by the molecular dynamics simulations experiments. The results showed that the inhibition efficiency of quinoline quaternary ammonium salt QA on N80 and P110 steels was above 92% at 140°C and Cl⁻ concentration of 30,000 mg/L, exhibiting good corrosion inhibition effect. In addition, molecular dynamics simulations showed that the corrosion inhibitor could replace the Cl⁻ on the metal surface, reduce the contact between the metal and Cl⁻, and delay the corrosion reaction of Cl⁻ on the metal surface. At the same time, the presence of the corrosion inhibitor QA could reduce the adsorption energy of Cl⁻ on the metal surface, so it could delay the Cl⁻ corrosion effect on metal corrosion, as a result, the QA played a higher inhibition effect.

Keywords: corrosion inhibitor; high temperature; high Cl⁻ concentration; molecular dynamics simulation; synthesis

(上接第 168 页。continued from p.168)

and production fluids was developed by using high performance liquid chromatography with carefully selecting appropriate detectors, chromatographic columns and mobile phase conditions. Using a double hydroxyl hydrophilic column and 250 mg/L NaH₂PO₄ aqueous solution as mobile phase, the standard curve of concentration of nanoscale polymer microspheres-peak area of nanoscale polymer microspheres chromatography (retention time at 1.1 min) was drawn. The concentration of nanoscale polymer microspheres could be obtained by substituting the peak area of chromatographic peak at the retention time of 1.1 min into the standard curve. The linear range of the established detection method was 10—2000 mg/L, and the minimum detection quantity was 5 mg/L. The method had very good intraday and daytime precision (RSD<5%) and labeled recovery (>90%), which could be used for the rapid and accurate detection of nanoscale polymer microspheres in the injection and production fluids of actual oil fields.

Keywords: oil field injection and production fluid; water shut-off and profile control; nanoscale polymer microspheres; high performance liquid chromatography