

$^{35}\text{S-KSCN}$ 示踪剂的油田井间监测方法

李锦富, 王 刚, 高 媛, 张新红, 潘 群

(中国原子能科学研究院 同位素研究所, 北京 102413)

摘要: 研究了同位素示踪剂 $^{35}\text{S-KSCN}$ 在油田井间示踪测试中的分析方法并将其应用于矿场进行示范试验。条件实验结果显示, 油田水溶液中的微量 $^{35}\text{S-KSCN}$ 在 0.5~2.0 mol/L 的 HCl 体系中与 Zn^{2+} 配合可被磷酸三丁酯(TBP)定量萃取。用液体闪烁计数器测量 ^{35}S 产生的 β 射线, 最小探测下限为 0.02 Bq/L, 该法回收率 >90%, 0.02~5 Bq/L 线性良好, $R^2=0.9995$ 。通过矿场示范试验得到完整数据, 验证了 $^{35}\text{S-KSCN}$ 示踪剂是一种稳定的水驱示踪剂; 同时也表明了该法简便、快速, 适用于油田井间示踪测试。

关键词: $^{35}\text{S-KSCN}$; 同位素示踪剂; 井间示踪技术

中图分类号: R817 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2009)02-0106-04

Inter-well Tracer Test Method for $^{35}\text{S-KSCN}$ Isotope Tracer in Oil Field

LI Jin-fu, WANG Gang, GAO Yuan, ZHANG Xin-hong, PAN Qun

(Department of Isotope, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The isotope tracer $^{35}\text{S-KSCN}$ and its trace test in oil field were described. An extraction method for 1 000 mL $^{35}\text{S-KSCN}$ sample from oil field were investigated. The experiment indicated that the microamount $^{35}\text{S-KSCN}$ could be extracted quantitatively with TBP at the range of 0.5-2.0 mol/L HCl. The activity of $^{35}\text{S-KSCN}$ was determined with a liquid scintillation counter, the minimum detectable limit was 0.02 Bq/L, the recovery rate of this method was more than 90%, the linearity relation from 0.02 Bq/L to 5 Bq/L was good, $R^2=0.9995$. The results showed that the tracer was a steady tracer in water flood reserves. This method is simple and rapid, and it can be used in the inter-well tracer test technology.

Key words: $^{35}\text{S-KSCN}$; isotope tracer; inter-well tracer test technology

当油田由于原始气体或流体静压力下降而使原油减产时, 为了提高原油的采收率, 需要采用注入水、气和聚合物等方式补充开采的能量, 进行二次或多次采油的开发。然而, 目前的技术

还很难预测注入流体在地下的运动规律, 对于多井组注入和多井组开采的油田, 这种不可预测性更为严重。为了解注入流体在地下的运动规律, 为油田开采提供依据, 需要更先进的测试手段。

20 世纪 70 年代以来,井间示踪监测技术已经逐步发展成为“二次采油”以后油田开发研究的重要工程手段之一。然而,在井间示踪监测过程中,选择理想的示踪剂和建立其分析方法是测试成功的关键。

近年来,随着市场的发展,多层位多井组示踪技术的发展越来越多地受到关注,为满足多类示踪剂同时应用的需求,本工作选择 $^{35}\text{S-KSCN}$ 在油田井间监测的分析方法和现场实验作为研究方向。

$^{14}\text{C-KSCN}$ 和化学剂 KSCN 作为合格的水驱示踪剂在油田井间示踪应用国外已有报道^[1-2],其地下稳定性^[1,3]得到广泛研究,被认为是理想的水驱示踪剂。另外 $^{35}\text{S-KSCN}$ 作为同位素示踪剂的半衰期为 87.5 d,适用于监测周期较短的中高渗油藏,且在同一油田区块可重复使用,避免了像 ^3H 和 $^{14}\text{C-KSCN}$ 等示踪剂由于半衰期较长带来环境本底增加的缺点。作为新型示踪剂,其分析方法在国外也有报道,其中包括用三异辛胺(TIOA)和氨水多次萃取后反萃浓缩样品分析,也有用阴离子交换树脂浓集后用高氯酸钠淋洗的方法^[4]。但前者方法回收率低且操作繁琐,后者耗时较长,都难以满足油田矿场应用需要。本工作拟以 $^{35}\text{S-KSCN}$ 作为井间监测示踪剂,研究其分析方法,考察其应用于油田的可行性。

1 实验材料

1.1 主要试剂

磷酸三丁脂(TBP)、盐酸(HCl)、氯化锌(ZnCl_2)、硫氰酸钾(KSCN);北京化学试剂公司产品; $^{35}\text{S-KSCN}$ 标准溶液(1 502.5 kBq/L);原子高科股份有限公司产品。

1.2 主要仪器

1414 WinSpectral 液闪计数器;芬兰 Wallac 公司产品;PHS-25 型 pH 计;上海精密仪器有限公司产品;Mettler AE100 天平;梅特勒-托多利仪器有限公司产品。

2 实验方法

在 1 000 mL 容量瓶中加入约 1 000 mL 油田水(经过滤净化),然后依序加入 6.0 g ZnCl_2 、42 mL 浓 HCl、1 mL 10% 的 KSCN 溶液和 1 mL 已知浓度的 $^{35}\text{S-KSCN}$,混合均匀,最后加入

10 mL TBP。在旋转混合器上摇荡 30 min,静置分层。取上层有机相并记录体积,加入盛有 10 mL 闪烁液的 20 mL 液闪测量瓶中;在另一个盛有 10 mL 闪烁液的液闪测量瓶中加入 1 mL $^{35}\text{S-KSCN}$ 标准溶液。同时用液体闪烁计数器测量其活度,计算萃取率。

3 结果与讨论

3.1 酸度对 $^{35}\text{S-KSCN}$ 萃取的影响

改变实验方法中的酸度,其他条件不变,观察溶液酸度对 $^{35}\text{S-KSCN}$ 萃取的影响,结果示于图 1。

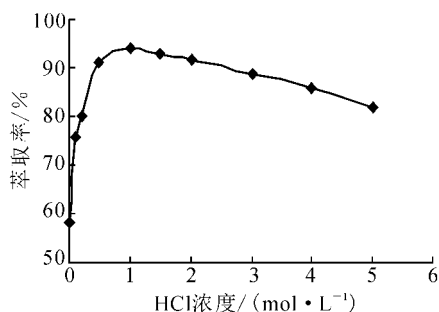


图 1 酸度对 $^{35}\text{S-KSCN}$ 萃取的影响

由图 1 可以看出,当 HCl 浓度达到 0.5~2 mol/L 时, Zn^{2+} 与 SCN^- 在盐酸体系中形成配合物的萃取率大于 90%。最大峰值出现在 1.0 mol/L 处,定量萃取率达到 95%。因此选择 1.0 mol/L 的 HCl 浓度作为样品常规分析方法的酸度条件。

3.2 KSCN 用量对 $^{35}\text{S-KSCN}$ 萃取的影响

在 1.0 mol/L 的 HCl 介质中改变 KSCN 用量,其余条件不变,观察 KSCN 用量对 $^{35}\text{S-KSCN}$ 萃取的影响,结果列于表 1。

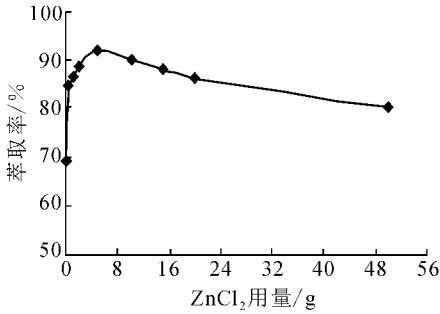
由表 1 可知,在 1 000 mL 油田水中,KSCN 用量约为 0.1~1.0 g 时,萃取率较大;KSCN 用量为 0.1 g 时,定量萃取率最大,达 98%;大于 2.0 g 后,萃取率迅速下降。因此选择 KSCN 用量为 0.1 g/L 作为常规分析方法的条件。

3.3 ZnCl_2 用量对 $^{35}\text{S-KSCN}$ 萃取的影响

在含有 1.0 mol/L 的 HCl 介质中加入 1 mL 10% 的 KSCN,其余按照实验方法,改变 ZnCl_2 用量,用 10 mL TBP 萃取 $^{35}\text{S-KSCN}$,计算 $^{35}\text{S-KSCN}$ 萃取率,结果示于图 2。

表 1 KSCN 用量对³⁵S-KSCN 萃取的影响

KSCN 用量/g	ZnCl ₂ 与 KSCN 浓度比	萃取率/%
0		70
0.1	45	98
1.0	4.5	91
2.0	2.25	80
4.0	1.12	64
8.0	0.56	29
10.0	0.45	3

图 2 ZnCl₂ 浓度对³⁵S-KSCN 萃取的影响

由图 2 可知,在 1 000 mL 油田水中,当加入 ZnCl₂ 的浓度 5.0~10.0 g/L 时,萃取率 > 90%,而当 ZnCl₂ 浓度为 6.0 g/L 时,³⁵S-KSCN 萃取率达到最高值。因此,在样品的常规分析中可采用 6.0 g/L ZnCl₂ 作为萃取条件。

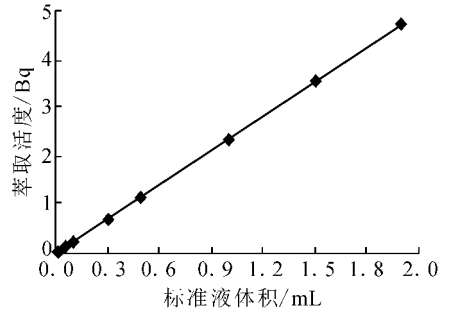
3.4 水与 TBP 体积比对³⁵S-KSCN 萃取的影响

在 1.0 mol/L HCl、6.0 g/L ZnCl₂ 和 1 mL 10% 的 KSCN 溶液中,改变油田水和 TBP 的体积,使水相和有机相的体积比分别为 99、49、19、4、3、1,按第 2 节实验方法进行萃取实验,结果显示,其萃取率分别为 92%、89%、92%、85%、94%和 92%。此结果表明,水相与有机相的体积比对萃取率的影响不大。本工作拟定每 1 000 mL 油田水样用 10 mL TBP 萃取。

3.5 工作曲线

按照上述确定的条件,即在 8 个 1 000 mL 容量瓶中各加入 6.0 g ZnCl₂,然后分别加入 84 mL 浓 HCl,1 mL 10% 的 KSCN 溶液,再加入 2 mL 已知浓度的³⁵S-KSCN,加油田水至刻度,最后加入 10 mL TBP 萃取液,在旋转混合器上摇荡 30 min,静置分层。按实验方法取样测量分析。分别加入 1.5、1.0、0.5、0.3、0.1、0.05 和 0.01 mL 放射性标准样品,同样的方法萃取分析。绘制工作曲线,结果示于图 3。对图 3 用最小二乘法处理,得其回归方程为 $y=0.0235x-$

0.1328,相关系数平方 $R^2=0.9995$ 。由图 3 可知,本方法的灵敏度为 0.02 Bq/L。

图 3 ³⁵S-KSCN 萃取工作曲线

3.6 方法稳定性和标准曲线的精密度

向 1 000 mL 容量瓶中加入 1 mL ³⁵S-KSCN (约 2.5 Bq/mL),然后依次加入 6.0 g ZnCl₂、84 mL 浓 HCl 和 1 mL 10% 的 KSCN 溶液,加油田水至刻度。按照实验方法用 10 mL TBP 萃取测量分析,计算方法萃取效率,结果列于表 2。由表 2 可知,5 个平行样的平均回收率为 90.11%±2.13%,方法的精密度为 2.13%。说明该方法稳定,能满足油田应用需求。

表 2 方法稳定性和标准曲线精密度试验

样品号	有机相体积/mL	萃取时间/min	回收率/%
1	8	30	87.98
2	8	30	91.16
3	8	30	89.04
4	8	30	92.22
5	8	30	90.13
平均			90.11±2.13

4 矿场实验

4.1 测试原理

将³⁵S-KSCN 示踪剂混入注入流体(水),使其通过注入井进入油藏并伴随注入水穿越油藏,最后在采油井采出,通过监测³⁵S-KSCN 示踪剂在采油井生产流体中的浓度,获得示踪剂的采出曲线;最后进行示踪剂响应的数据分析和解释,获得注入井-采油井之间流体运动规律和油藏信息。

4.2 矿场试验过程

试验矿场为山东胜利油田的现河采油厂,注入井是河 11-22 井,周围的观测井分别是河 11-16,河 22-15 和河 22-16 三个井组,具体分布图

示于图 4。油藏岩性以粉砂岩为主,温度约为 85 ℃。

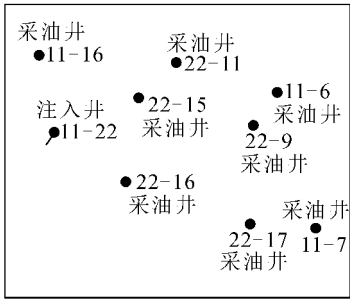


图 4 河 11-22 井组井位示意图

注入采取井口直接投加的方式。

自注入之日起,前 30 d 每口井每天采样 1 次,30 d 后直到试验结束每口井每 2 天采样 1 次。样品分析工作由原子高科股份有限公司工业示踪实验室负责。

4.3 矿场试验结果

试验周期共计为 408 d,按照上述建立的分析方法分析样品。³⁵S-KSCN 示踪剂浓度随时间的响应曲线示于图 5。从监测结果可知,观察井河 11-16 和河 22-15 示踪剂响应明显,河 22-16

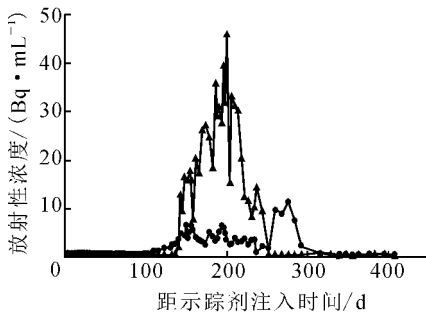


图 5 ³⁵S-KSCN 示踪剂的响应曲线

◆——河 22-15; ▲——河 11-16

没有检测到示踪剂。观测井河 11-16 示踪剂的突破时间为 140 d,示踪剂的最大浓度为 45.84 Bq/L;河 22-15 示踪剂的突破时间为 104 d,示踪剂的最大浓度为 11.35 Bq/L。

5 结 论

通过油田水中微量³⁵S-KSCN 的萃取实验,确定了 1 000 mL 油田水中示踪剂³⁵S-KSCN 的萃取条件。建立了³⁵S-KSCN 在油田井间示踪测试中的分析方法,得知 1 000 mL 油田水中微量的³⁵S-KSCN 在 HCl 体系中与 Zn²⁺ 配合可被磷酸三丁酯(TBP)定量萃取,定量萃取率可达 90% 以上,方法重复性好,分析灵敏度达到 0.02 Bq/L,可满足油田井间示踪测试的要求。

³⁵S-KSCN 作为示踪剂在油田矿场中的成功试验,说明了该示踪剂是合格稳定的水驱示踪剂,也为我国油藏示踪提供了新的示踪剂和分析方法。

参考文献:

- [1] Prabuddha Jain. Trace applications in oil field investigations[C]//International Atomic Energy Agency Regional Cooperative Agreement, India: IAEA/RCA, 2003:36-58.
- [2] Du Y. Inter-well tracer test : Lessons learned from past field studies[C]// 2005 Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Jakarta, 2005.
- [3] 王刚. S-35 标记硫氰酸根的制备及其在油田井间示踪工作中的应用[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2003.
- [4] Bjornstand T, Brendsdal E, Michelsen OB, et al. Analysis of radiolabelled thiocyanate tracer in oil field[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1990, A299: 629-633.