

钻井泥浆膨润土与染料示踪剂的 吸附性能及机理研究

黄英^{1,2,3}, 马立涛^{1,2,3}, 柳雪青^{1,2,3}, 刘成^{1,2,3}, 李洋冰^{1,2,3}, 姜洋^{1,2,3}, 方洁⁴, 熊艳^{4*}

(1. 中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 300452;
2. 中海油能源发展股份有限公司非常规勘探开发重点实验室, 天津 300452;
3. 海洋油气勘探国家工程研究中心, 天津 300452; 4. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:以新胭脂红 (AR) 和亚甲基蓝 (MB) 染料示踪剂作为研究对象, 研究其与钻井液中膨润土之间的吸附性能, 获得其热力学和动力学作用模型, 并探究 pH 以及矿化度对染料吸附性能的影响。实验结果表明, 膨润土对 MB 具有较强的吸附性能, 其吸附量 (928 mg/g) 远大于膨润土对 AR 的吸附量 (0.73 mg/g); 膨润土对示踪剂的吸附过程更加符合伪二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型; pH 会影响染料示踪剂的紫外吸收, 矿化度对染料示踪剂的紫外吸收几乎不产生影响。Zeta 电位结果表明, AR 主要通过范德华力与膨润土发生作用, 因而吸附较弱; MB 主要通过静电与膨润土中的 Al—O、Si—O 键发生作用, 因而产生较强吸附。

关键词:染料示踪剂; 膨润土; Langmuir 模型; 作用机理

中图分类号: TE19; TQ619

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0132-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.025

Adsorption performance and mechanism of drilling mud bentonite to dye tracers

HUANG Ying^{1,2,3}, MA Li-tao^{1,2,3}, LIU Xue-qing^{1,2,3}, LIU Cheng^{1,2,3},
LI Yang-bing^{1,2,3}, JIANG Yang^{1,2,3}, FANG Jie⁴, XIONG Yan^{4*}

(1. Engineering Technology Branch, CNOOC Energy Technology & Services Ltd., Tianjin 300452, China;
2. Key Laboratory of Unconventional Exploration and Development, CNOOC Energy Technology & Services Ltd.,
Tianjin 300452, China; 3. National Engineering Research Center for Marine Oil and Gas Exploration,
Tianjin 300452, China; 4. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University,
Chengdu 610500, China)

Abstract: New cochineal red (AR) and methylene blue (MB) dye tracers are taken as research objects to study the adsorption properties between dye tracers and bentonite in drilling fluid, to obtain the thermodynamic and kinetic models, and to explore the effects of pH and mineralization on the dye uptake properties. Experimental results show that bentonite has strong adsorption performance for MB, delivering an adsorption amount of 928 mg·g⁻¹ that is much larger than the 0.73 mg·g⁻¹ for AR. The adsorption process of bentonite to dye tracer is more consistent with the pseudo-secondary kinetic model and Langmuir isothermal adsorption model. pH affects the UV absorption of dye tracers, and the mineralization has small impact on the UV absorption of dye tracers. Zeta potential results show that AR interacts with the bentonite mainly through Van der Waals forces and thus generates a weak adsorption. MB mainly interacts with Al-O and Si-O bonds in bentonite through static electricity, which can produce a strong adsorption.

Key words: dye tracer; bentonite; Langmuir model; action mechanism

油田示踪剂 (Oilfield tracer) 是指能够随着流体运动进入油藏, 跟踪流体运动轨迹从而得到流体在储层中的运动方向、运动速度等规律的物质^[1-2]。油田示踪剂具有成本较低、操作简单、技术成熟等优点^[3-4], 能够跟踪注入流体进入油藏内部, 获得定量、直观的认识^[5]。

染料示踪剂属于化学类油田示踪剂, 在研究油层的连通性、储层物性、断层封闭性^[6] 以及注水对储层的影响等方面发挥了重要的作用^[7-8]。染料油

田示踪剂的使用方法之一是将其加入钻井泥浆中, 后续通过检测返排示踪剂的含量来判断其作用过程及性能^[9-10]。膨润土是油田水基钻井泥浆的主要成分, 其作用有增加粘度和切力, 提高井眼净化能力; 形成低渗透率的致密泥饼, 降低滤失量; 对于胶结不良的地层, 可以改善井眼的稳定性^[11-12]。因此, 研究示踪剂与膨润土之间的吸附作用行为及性能, 对于准确获取油田勘探开发所需地质资料, 用以制定合理的勘探开发方案, 具有重要的研究价值及现实

收稿日期: 2024-02-04; 修回日期: 2024-07-01

基金项目: 中海石油 (中国) 有限公司北京研究中心基金项目 (CCL2022RCPS0796RQN); 国家自然科学基金 (51974266); 四川省科技计划 (2022YFG0311)

作者简介: 黄英 (1979-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为石油地质、岩石物理作用, huangying@cnooc.com.cn; 熊艳 (1981-), 女, 博士, 教授, 研究方向为油田化学油岩作用, 通讯联系人, yanxiong207@hotmail.com。

意义。

本研究以2种不同带电性质的染料类油田示踪剂新胭脂红和亚甲基蓝为对象,考察了示踪剂与膨润土之间的动力学吸附以及等温吸附行为,探究pH以及矿化度对示踪剂光谱性能的影响,并对吸附机理进行探讨。新胭脂红结构式及亚甲基蓝结构式见图1。

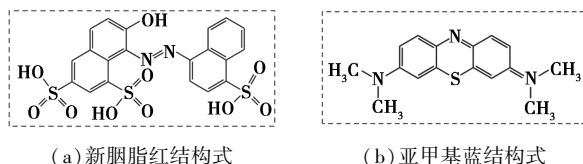


图1 新胭脂红与亚甲基蓝的结构式

1 试剂与仪器

1.1 试剂

新胭脂红、亚甲基蓝购自阿拉丁试剂有限公司;膨润土、邻苯二甲酸氢钾、四硼酸钠购自科龙化工试剂厂;实验中所用试剂均为分析纯,溶液均用纯水配制所得。

1.2 仪器

紫外-可见分光光度计(UV-1800),日本岛津;pH计(LC-pH-4T),湖南力辰仪器科技有限公司;共聚焦显微镜(Ti-E),日本尼康;Zeta电位仪(Zeta-PALS),美国Brookhaven公司;傅里叶变换红外光谱分析仪(Nicolet 6700),美国热电公司;X射线衍射仪(X Pert PRO),荷兰帕纳科公司。

2 实验方法

2.1 染料示踪剂溶液标准曲线的绘制

分别使用分析天平精确称取0.05 g新胭脂红和亚甲基蓝于100 mL纯水中,配得浓度为500 mg/L的新胭脂红和亚甲基蓝储备液100 mL。将配制好的染料示踪剂储备液用纯水稀释,用紫外-可见分光光度计测其吸光度并绘制标准曲线。

2.2 吸附实验

将10 mg膨润土与10 mL染料示踪剂混合,将其置于摇床上振荡,使膨润土与染料示踪剂充分接触。设置温度为室温,固定转速220 r/min。振荡结束后样品静置10 min,将上层清液用0.45 μm滤头过滤,用紫外分光光度计测其吸光度,并利用公式(1)计算其吸附容量。

$$Q_e = [(C_0 - C_e)/m]V \quad (1)$$

式中, Q_e 为平衡时的吸附容量,mg/g; C_e 为染料示

踪剂吸附平衡时溶液浓度,mg/L; C_0 为染料示踪剂初始浓度,mg/L; V 为染料示踪剂溶液的体积,L; m 为吸附剂质量,g。

3 结果与讨论

3.1 膨润土的材料表征

3.1.1 形貌表征

所用膨润土显微镜照片见图2。

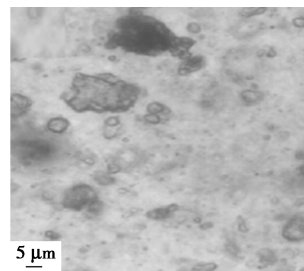
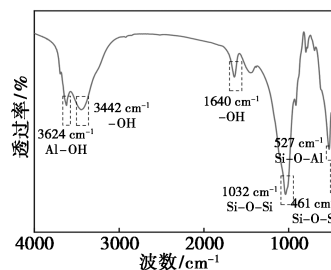


图2 膨润土显微镜照片

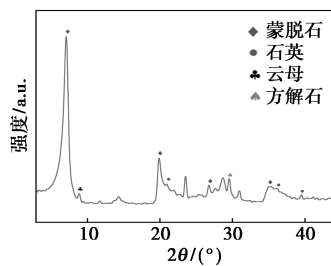
膨润土为土黄色固体粉末,所用膨润土在水溶液中分散性良好,满足水基钻井泥浆的基本要求。由图2可以看出,其粒径分布约为5 μm大小。

3.1.2 FT-IR 和 XRD 表征

膨润土的FT-IR红外光谱图和XRD谱图如图3所示。



(a) 红外光谱图



(b) XRD 谱图

图3 膨润土的红外光谱图和XRD谱图

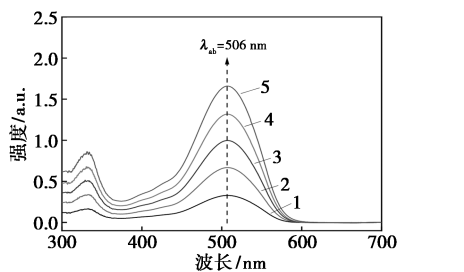
图3(a)膨润土的红外光谱中,3 624 cm⁻¹为Al-OH伸缩振动、3 442 cm⁻¹为吸附水-OH伸缩振动、1 640 cm⁻¹为吸附水-OH弯曲振动、1 032 cm⁻¹为Si-O-Si伸缩振动、527 cm⁻¹为Si-O-Al弯曲振动、461 cm⁻¹为Si-O-Si弯曲振动。上述吸收峰

均为膨润土的特征峰。由图 3(b)膨润土的 XRD 谱图可知,膨润土的主要成分为蒙脱石,另外含有少部分石英、云母和方解石。红外光谱和 XRD 谱图结果基本一致。

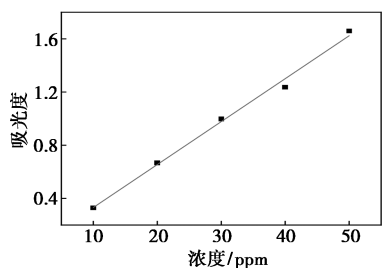
3.2 染料油田示踪剂标准曲线的绘制

3.2.1 新胭脂红标准曲线

新胭脂红紫外-可见吸收光谱图如图 4(a)所示,其最大吸收波长为 $\lambda_{ab} = 506 \text{ nm}$ 。新胭脂红溶液标准曲线如图 4(b)所示。结果表明,新胭脂红在 10 ppm 至 50 ppm 浓度范围具有良好的线性关系,其线性方程为 $y = 0.0323x + 0.0089$, 相关系数为 $R^2 = 0.992$ 。



1—10 ppm; 2—20 ppm; 3—30 ppm; 4—40 ppm; 5—50 ppm
(a) 紫外-可见吸收光谱图

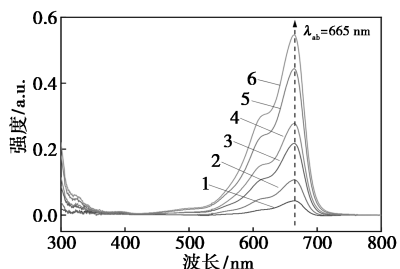


(b) 溶液线性曲线

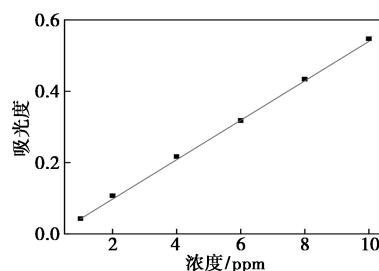
图 4 新胭脂红的紫外-可见吸收光谱图及溶液线性曲线

3.2.2 亚甲基蓝标准曲线

亚甲基蓝紫外-可见吸收光谱图如图 5(a)所示,其最大吸收波长为 $\lambda_{ex} = 665 \text{ nm}$ 。亚甲基蓝标准曲线如图 5(b)所示,结果表明,亚甲基蓝在 2 ppm 至 10 ppm 浓度范围具有良好的线性关系,其线性方程为 $y = 0.0553x - 0.013$, 相关系数为 $R^2 = 0.986$ 。



1—1 ppm; 2—2 ppm; 3—4 ppm; 4—6 ppm; 5—8 ppm; 6—10 ppm
(a) 紫外吸收光谱图



(b) 溶液线性曲线

图 5 亚甲基蓝的紫外吸收光谱图及溶液线性曲线

3.3 染料油田示踪剂与膨润土吸附结果测定

3.3.1 吸附动力学研究

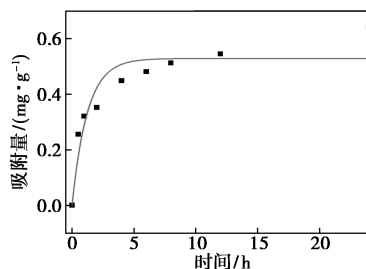
考察了膨润土对染料示踪剂的动力学吸附,测定不同吸附时间的吸附效果(0、0.5、1、2、4、6、8、12、24 h),并结合准一级和准二级动力学模型对吸附数据进行分析。两个动力学方程的具体表达式为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

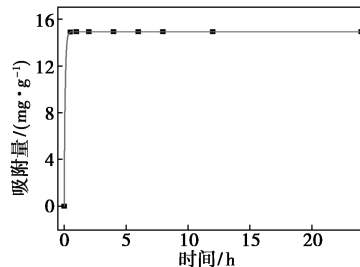
$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

上述计算式(2)和(3)中, q_e 和 q_t 分别为平衡和 t 时刻吸附剂吸附新胭脂红和亚甲基蓝染料溶液的吸附量, mg/g ; k_1 和 k_2 分别为准一级和准二级动力学模型的吸附速率常数, 单位分别为 min^{-1} 和 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。通过拟合拟一级和拟二级动力学模型,可以得到动力学参数,进而用于分析。

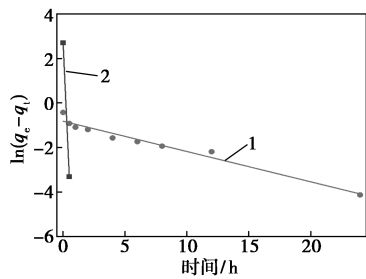
膨润土对新胭脂红和亚甲基蓝的动力学吸附结果分别如图 6(a)和图 6(b)所示。结果表明,膨润土对新胭脂红和亚甲基蓝的吸附在 0.5 h 左右就已经达到吸附平衡。膨润土对 2 种示踪剂染料的拟一级和拟二级动力学拟合模型如图 6(c)和图 6(d)所示,拟合参数列于表 1。



(a) 膨润土对新胭脂红的动力学吸附

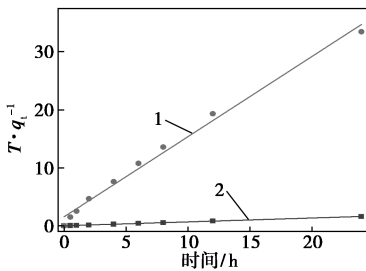


(b) 膨润土对亚甲基蓝的动力学吸附



1—新胭脂红; 2—亚甲基蓝

(c) 膨润土对两种示踪剂染料的拟一级动力学方程模拟



1—新胭脂红; 2—亚甲基蓝

(d) 膨润土对两种示踪剂染料的拟二级动力学方程模拟

图 6 膨润土对新胭脂红、亚甲基蓝的动力学吸附及拟一级动力学方程模拟和拟二级动力学方程模拟

表 1 拟一级动力学和拟二级动力学模型的详细拟合参数

| 染料示踪剂 | 拟一级动力学模型 | | 拟二级动力学模型 | |
|-------|----------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| | 常数 k_1 / min^{-1} | 相关系数 R^2 | 常数 $k_2 / (10^{-3} \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | 相关系数 R^2 |
| 亚甲基蓝 | 12.040 | 1.000 | 0.0029 | 1.000 |
| 新胭脂红 | 0.136 | 0.967 | 1.2230 | 0.991 |

结果表明,膨润土对新胭脂红和亚甲基蓝染料示踪剂的吸附,拟二级模型提供了更好的拟合结果,其相关系数 R^2 接近 1,表明拟二级动力学模型更符合实际结果,拟二级动力学模型表明,化学吸附是主要的吸附过程。

3.3.2 吸附等温线研究

考察了膨润土对染料示踪剂的等温吸附,测定不同初始浓度的吸附效果,新胭脂红的初始浓度为 10~50 ppm,亚甲基蓝的初始浓度为 10~500 ppm,并结合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对吸附数据进行分析。两个吸附等温模型的具体表达式为:

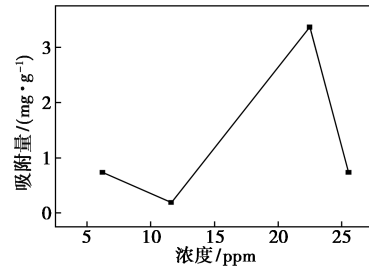
$$q_e = [(K_L C_e) / (1 + K_L C_e)] q_m \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

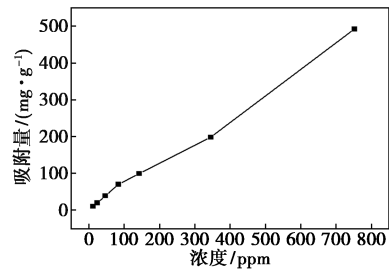
上述公式(4)和公式(5)中, C_e 为染料溶液的平衡浓度, mg/L; q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量 (mg/g) 和理论最大吸附容量 (mg/g); K_L 为吸附速率相关的 Langmuir 常数, mg/g; $1/n$ 为吸附或表面

不均匀性的强度,表示能量相对分布和吸附质位置的不均匀性; K_F 为 Freundlich 常数, mg/g。

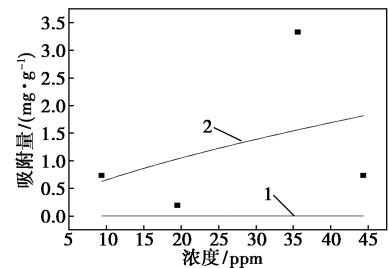
膨润土对新胭脂红和亚甲基蓝的等温吸附结果分别如图 7(a) 和图 7(b) 所示。膨润土对两种示踪剂染料的 Langmuir 和 Freundlich 拟合模型如图 7(c) 和图 7(d) 所示,拟合参数列于表 2。



(a) 新胭脂红

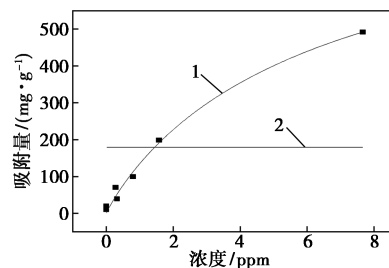


(b) 亚甲基蓝



1—Langmuir 拟合曲线; 2—Freundlich 拟合曲线

(c) 膨润土对新胭脂红的 Langmuir 和 Freundlich 拟合模型



1—Langmuir 拟合曲线; 2—Freundlich 拟合曲线

(d) 膨润土对亚甲基蓝的 Langmuir 和 Freundlich 拟合模型

图 7 膨润土对不同初始浓度新胭脂红和亚甲基蓝的吸附量以及膨润土对新胭脂红和亚甲基蓝的 Langmuir 和 Freundlich 拟合模型曲线

结果表明,膨润土对新胭脂红和亚甲基蓝染料示踪剂的吸附,Langmuir 模型提供了更好的拟合结果,表明 Langmuir 热力学模型更符合实际吸附结

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温模型参数

| 等温模型 | 模型参数 | 亚甲基蓝 | 新胭脂红 |
|------------|-----------------------------|---------|---------|
| Langmuir | R^2 | 0.9927 | 0 |
| | $q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$ | 928.218 | 0.73605 |
| | K_L | 0.17012 | 0 |
| Freundlich | R^2 | 0.2195 | 0.1609 |
| | K_F | 179.737 | 0.13496 |
| | n | -1.7806 | 1.45919 |

果,说明染料示踪剂在膨润土表面是单分子层吸附。同时,依据 Langmuir 热力学模型,推断膨润土对新胭脂红和亚甲基蓝染料示踪剂的最大吸附量分别为 0.736 05 mg/g 和 928.218 mg/g。

3.4 影响因素考察

3.4.1 pH 对染料紫外吸收的影响

考察 pH 值对新胭脂红和亚甲基蓝染料示踪剂溶液的影响,其紫外-可见吸收光谱图结果分别如图 8 所示。图 8(a)表明,新胭脂红溶液随着环境中 pH 值增大其吸光度减小;图 8(b)表明,在弱酸或者弱碱性环境下,亚甲基蓝的吸光度比在中性环境下更大。

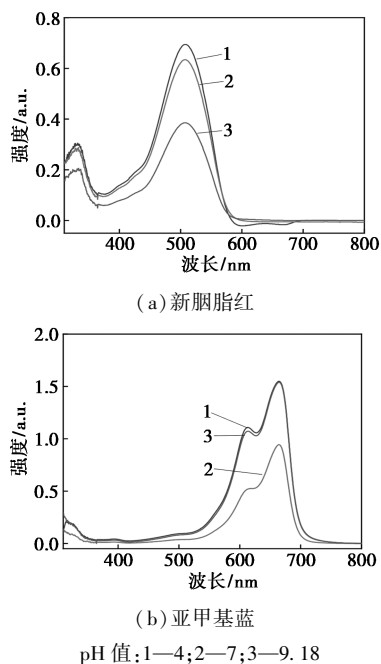


图 8 不同 pH 值时新胭脂红和亚甲基蓝溶液的紫外-可见吸收光谱图

3.4.2 盐度对染料紫外吸收的影响

考察不同 NaCl 浓度 (0 mol/L、0.5 mol/L、1 mol/L) 对新胭脂红和亚甲基蓝染料示踪剂溶液的影响,其紫外-可见吸收光谱图结果分别如图 9(a)和图 9(b)所示。结果表明,不同浓度的 NaCl 溶液对新胭脂红和亚甲基蓝染料示踪剂溶液的吸光度没有明显影响。

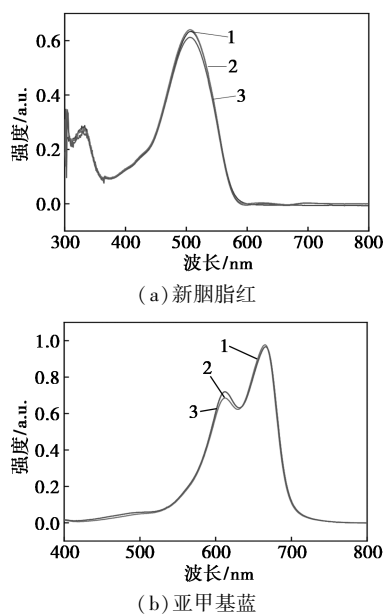


图 9 不同 NaCl 浓度时新胭脂红和亚甲基蓝溶液的紫外-可见吸收光谱图

3.5 吸附机理探讨

通过 zeta 电位表征了膨润土吸附不同浓度的新胭脂红和亚甲基蓝染料示踪剂后,固体颗粒表面电荷状态的改变,结果如图 10 所示。结果表明,膨润土表面带负电荷,zeta 电位约为 -24 mV。

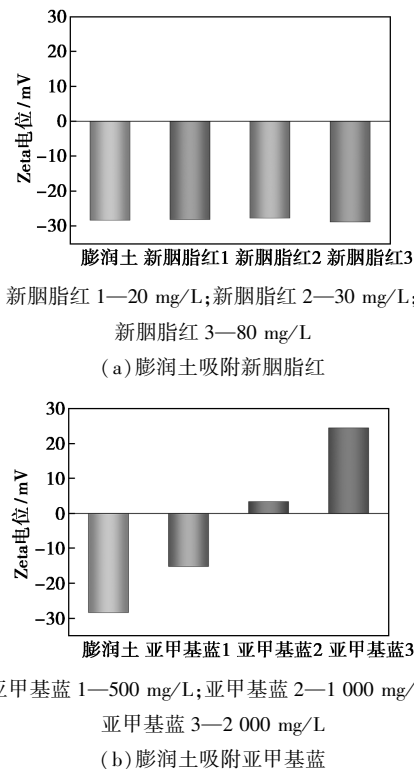


图 10 膨润土吸附不同浓度新胭脂红和亚甲基蓝溶液的 zeta 电位

图 10(a)结果表明,新胭脂红对膨润土表面电荷无明显影响,说明该示踪剂在膨润土表面吸附较小。该结果与前面的吸附热力学和吸附动力学结果一致。推断其主要原因可能是新胭脂红与膨润土之间仅存在较弱的范德华力。

图 10(b)结果表明,亚甲基蓝对膨润土表面电荷会产生明显影响。随着亚甲基蓝浓度的增加,膨润土 zeta 电位从负值变为正值,说明该示踪剂在膨润土表面吸附较强。该结果与前面的吸附热力学和吸附动力学结果一致。推断其主要原因可能是亚甲基蓝与膨润土之间不仅存在较弱的范德华力,而且由于亚甲基蓝分子带正电荷,膨润土表面带负电荷,二者之间还存在较强的静电作用。

4 结论

(1) 吸附结果表明,膨润土对 AR 和 MB 两种染料油田示踪剂的吸附过程均更加符合伪二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,表明膨润土与染料油田示踪剂之间的作用以化学作用为主,并属于单分子层吸附。膨润土对 AR 的吸附较弱,其吸附量约为 0.73 mg/g;膨润土对 MB 具有较强的吸附性能,其吸附量约为 928 mg/g。

(2) FT-IR 光谱和 XRD 测试结果表明,所用膨润土主要成分为蒙脱石及部分石英、云母和方解石。条件考察结果表明,pH 会影响染料示踪剂的紫外吸收,矿化度对染料示踪剂的紫外吸收几乎不产生影响。

(3) Zeta 电位结果及机理分析表明,AR 主要通过范德华力与膨润土发生作用,因而吸附较弱。MB

(上接第 131 页)

3 结论

通过将玉米秸秆进行处理后形成纤维掺入沥青,测试改性后的沥青基本性能,分析植物纤维对沥青软化点、针入度、高低温性能的影响;同时,分析改性沥青混合料的力学性能变化规律,得出主要结论如下:

(1) 将纤维掺入沥青中,随着纤维掺量的增大,纤维改性沥青的软化点会增大,当掺量为 8% 时,增幅为 17.9%;而改性沥青的针入度会降低,掺量为 8% 时,降幅为 37.4%。

(2) 纤维对沥青的高低温性能都有一定程度的改善,其中高温性能增大明显。当掺量增大到 8% 时,车辙因子的增幅为 79.6%,蠕变劲度模量增幅为 36.8%。

主要通过静电引力与膨润土中的 Al—O、Si—O 键发生作用,因而产生较强吸附。

参考文献

- [1] 邢洁正,杨富财.油藏动态监测技术及发展研究[J].中国石油和化工标准与质量,2023,43(16):163-165.
- [2] 汪洋,黄延明,同鑫,等.剩余油研究方法综述[J].特种油气藏,2023,30(1):14-21.
- [3] 中国海洋石油集团有限公司,中海油能源发展股份有限公司.一种利用示踪剂监测油井产量的方法:CN111005714A[P].2020-04-14.
- [4] 翟伟,刘东强,陆路春,等.一种石油示踪剂及其应用,油田示踪的方法:CN202011468879.4[P].2022-01-28.
- [5] 孙晓娜,卫喜辉,谢明英,等.示踪剂技术在海上复杂驱动类型油田开发中的应用[J].石油地质与工程,2022,36(2):62-65.
- [6] Shi X, Yan L, Fan S, et al. Indoor synthesis of carbon quantum dots and its potential applications study as tracers in oilfields [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 213: 110325.
- [7] Serres-Piole C, Preud'Homme H, Moradi-Tehrani N, et al. Water tracers in oilfield applications: Guidelines [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 98: 22-39.
- [8] Sheng S, Duan Y, Wei M, et al. Analysis of interwell connectivity of tracer monitoring in carbonate fracture-vuggy reservoir: Taking T-well group of tahe oilfield as an example [J]. Geofluids, 2021, (1): 5572902.
- [9] 李新丹,王孟江,常国栋,等.分层示踪剂监测技术在河南油田稠油水驱油藏的研究与应用[J].石油地质与工程,2022,36(4):109-112.
- [10] Rong Y, Pu W, Zhao J, et al. Experimental research of the tracer characteristic curves for fracture-cave structures in a carbonate oil and gas reservoir [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 31: 417-427.
- [11] 马承胜,甘牧原,韦振宁,等.膨润土物理性能对生球落下强度的影响[J].烧结球团,2022,47(3):43-50.
- [12] 马旭.膨润土粒径及浓度对钻井液流变性能的影响研究[J].西部探矿工程,2023,35(7):110-112,119. ■

(3) 综合分析沥青混合料的马歇尔稳定性和拉伸强度,提出玉米秸秆纤维的合理掺量为 2%。

参考文献

- [1] 王琨,徐豪,胡朋,等.改性玉米秸秆纤维沥青胶浆路用性能研究[J].武汉理工大学学报,2023,45(4):33-40.
- [2] 李振霞,陈渊召,周建彬,等.玉米秸秆纤维沥青混合料路用性能及机理分析[J].中国公路学报,2019,32(2):47-58.
- [3] 陈飞,张林艳,李先延,等.天然纤维沥青混合料研究与应用进展[J].应用化工,2022,51(5):1472-1479.
- [4] 徐豪,王琨,樊丽然,等.新型沥青混合料掺加料玉米秸秆纤维的制备工艺及改性方法[J].山东交通学院学报,2023,31(2):102-108.
- [5] 梁若翔,孟勇军.玉米秸秆纤维在多空沥青混合料中的应用[J].西部交通科技,2022,(4):7-10,27.
- [6] 黄学文,程菊海,杨阳.秸秆植物草毯在高速公路边坡防护中应用研究[J].公路,2017,62(1):220-225.
- [7] 李旺明.玉米秸秆纤维改良沥青混合料路用性能研究[J].西部交通科技,2020,(12):77-79. ■