

弱碱三元复合驱硅质垢形成影响因素与机理研究

闫雪, 王宝辉, 隋欣, 盖翠萍

(大庆石油学院 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

[摘要] 在弱碱三元复合驱油过程中, 弱碱药剂碳酸钠会导致油层及采出系统中形成硅质垢, 不仅会造成油层伤害, 还会给生产带来极大不便. 因此, 开展弱碱三元复合驱硅质垢形成影响因素与机理研究, 可对现场防垢除垢技术起到理论指导作用, 进一步促进弱碱三元复合驱技术的推广应用. 采用硅钼黄分光光度法, 研究了 pH 值、温度和碳酸盐垢等 3 个主要因素对硅质垢形成的影响. 结果表明, $\text{pH} = 8.2 \sim 10.2$ 随 pH 值增大, 硅成垢趋势减弱; 温度为 $25^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$, 随温度升高, 硅成垢趋势减弱; 碳酸盐垢可促进硅质垢生成, 并且随碳酸盐垢含量的增加, 硅成垢趋势增强. 此外, 依据硅酸聚合经典理论, 详细分析了弱碱三元复合驱中硅质垢的形成机理, 概括为: 单分子硅酸 \rightarrow 多聚硅酸 \rightarrow 硅酸凝胶 \rightarrow 硅质垢.

[关键词] 弱碱三元复合驱, 硅质垢, 影响因素, 硅钼黄分光光度法, 结垢机理, 油层结垢

[中图分类号] TE39 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2009)03-0042-05

Study on Influencing Factors and Mechanism of Silicon Scaling in Weak Base ASP Flooding

Yan Xue Wang Baohui Sui Xin Gai Cui ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Abstract During the weak base alkaline surfactant polymer (ASP) flooding, weak base chemical sodium carbonate may lead to silicon scaling in the reservoir and produced system, which will not only do harm to reservoir and oilfield but also to production. Thus, the paper carried out this research which not only will provide some theoretical guidance for scale control and removal but promote the application and development of weak base ASP flooding. The influence of pH value, temperature and carbonate scale were studied by using of silicomolybdenum yellow spectrophotometry. The results show that in the range of $\text{pH} 8.2 \sim 10.2$ or temperature $25^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$, when pH value or temperature increased, the tendency of silicon scaling decreased respectively; carbonate scale could promote silicon scaling and when carbonate scale increased, the tendency of silicon scaling increased. Moreover, based on the classical theory of silicic acid polymerization, this paper expounded in detail the forming mechanism of silicon scale. It can be summarized as follows: monosilicic acid \rightarrow poly-silicic acid \rightarrow silicic acid gel \rightarrow silicon scale.

Key words weak base ASP flooding, silicon scale, influencing factors, silicomolybdenum yellow spectrophotometry, scaling mechanism, formation scaling

三元复合驱技术已从强化采油技术中脱颖而出, 得到越来越广泛的应用. 根据所用碱剂种类的不同, 三元复合驱可分为强碱三元复合驱和弱碱三元复合驱. 由于后者具备一些前者所无法比拟的优势^[1], 因此, 在三元复合驱技术推广应用时, 弱碱三元复合驱成为更具前景的采油技术. 目前主要使用的弱碱药剂是碳酸钠. 研究表明, 碳酸钠会与岩层组分作用, 将其中的硅溶蚀出来^[2], 在一定的条件下会在油层和采出系统中生成硅质垢. 这些垢结晶会堵塞油层孔隙, 降低采收率, 导致采出系统的管道和设备结垢, 不但影响传质效率, 还会形成垢下腐蚀, 甚至穿孔, 造成不良后果^[3].

目前, 仅有少数文献对弱碱三元复合驱的注入系统结垢机理进行研究, 而对油层以及采出系统中硅质垢形成的影响因素与机理尚不明确. 为此, 本文采用硅钼黄分光光度法, 实验考察 pH 值、温度和碳酸盐垢等 3 个主要因素对弱碱三元复合驱硅质垢形成的影响, 并得出硅质垢的形成机理, 可以为弱碱三元复合驱

收稿日期: 2009-04-23

通讯联系人: 王宝辉, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 油气田应用化学. E-mail: wangbaohui60@163.com

中硅质垢的生成问题提供理论依据,对防垢除垢技术起到一定理论指导,并可进一步促进弱碱三元复合驱技术的推广应用.

1 实验部分

据文献报道,影响硅酸聚合的最重要且具有特性的因素是溶液的 pH 值^[4],而胶体聚沉的另一主要影响因素为温度,前者决定溶液的电化学性质,后者影响胶体粒子的布朗运动.此外,弱碱三元复合驱油过程中,碱不仅能将储层岩石中的硅溶蚀出来,还可将其中的钙、镁等离子溶蚀出来,高浓度的碳酸根会与钙、镁等离子反应生成碳酸盐垢.在自然条件下,硅酸沉淀物可吸附在方解石和氧化物表面,因此如果有碳酸盐垢,则会与之形成混合垢^[5].所以,本实验也拟考察体系中同时有碳酸盐垢和硅质垢生成时,碳酸盐垢对硅质垢形成的影响.综上所述,拟考察的 3 个主要影响因素为 pH 值、温度和碳酸盐垢.

室内模拟了弱碱三元复合驱现场采出液体系,并向其中添加硅酸钠,使其中硅离子初始浓度为 1 000 mg/L,应用 722E 分光光度计,采用硅钼黄分光光度法,分别考察在上述 3 个影响因素下,硅离子浓度随时间的变化规律.在实验研究的时间范围内,当硅离子浓度不再随时间延长而减小时,定义该浓度为硅离子的临界成垢浓度(记为 C_{Si}),低于此浓度时,硅离子将不会成垢,反之则会成垢.若 C_{Si} 越低,说明硅离子越容易成垢.最终,可由各影响因素下的 C_{Si} 得出相应的成垢相图.

2 结果与讨论

2.1 各因素对硅质垢形成的影响及分析

2.1.1 pH 值对硅质垢形成的影响及分析

在 45℃水浴条件下, pH = 8.2~ 10.2 的 5 个溶液体系硅离子成垢相图如图 1 所示. 由图 1 可知, pH = 8.2 的体系最容易成垢,随着 pH 值的增大,体系中硅离子的成垢趋势减弱.当 pH = 8.2~ 9.2 时,随 pH 值增大, C_{Si} 增长缓慢.当 pH = 9.2~ 10.2 时,随 pH 值增大, C_{Si} 增长快速,并且 C_{Si} 在该范围内受 pH 值的影响较大.

2.1.2 温度对硅质垢形成的影响及分析

未调节溶液 pH 值,初始 pH = 11.1(25℃),水浴温度为 25℃ ~ 65℃的 5 个溶液体系硅离子成垢相图如图 2 所示.

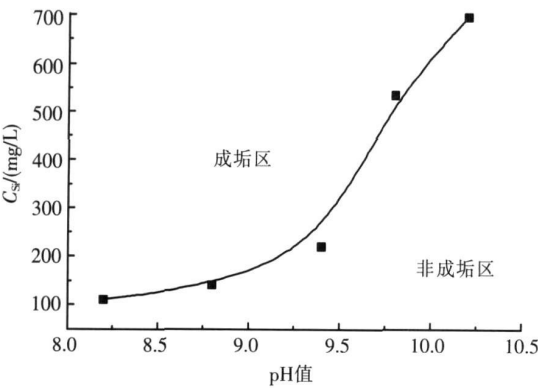


图 1 不同 pH 值下硅离子的成垢相图

Fig.1 Silicon scaling phase diagram of different pH values

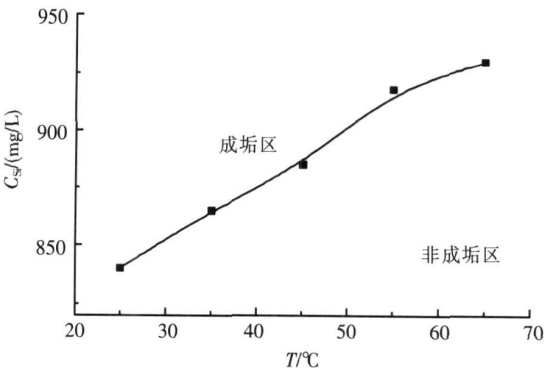


图 2 不同温度下硅离子的成垢相图

Fig.2 Silicon scaling phase diagram of different temperature

由图 2 可知,在 25℃ ~ 65℃温度范围内, C_{Si} 随温度升高而增大. 25℃下 C_{Si} 最低,最容易成垢;而 65℃下 C_{Si} 最高,最不容易成垢.随温度的递增, C_{Si} 几乎呈线性增长.

C_{Si} 随温度升高而增大的主要原因应为,温度升高,硅酸分子的布朗运动加剧,致使硅酸分子之间不容易发生聚合,从而导致 C_{Si} 升高.

2.1.3 碳酸盐垢对硅质垢形成的影响及分析

溶液初始 pH = 11.1(25℃),在 45℃水浴条件下,配制钙离子浓度为 30~ 90mg/L 的 5 个溶液体系,并按照钙、镁浓度比为 3:1 来配制镁离子浓度,由该 5 组体系与未添加钙、镁的空白体系共同绘得硅离子成

垢相图如图 3 所示,横坐标以钙离子浓度表示.

由图 3 可知,随钙、镁离子(亦即碳酸盐垢)含量增加,体系成垢趋势增强.即使在低钙、镁离子浓度(30~10 mg/L)条件下, C_{Si} 也有较为明显地下降,碳酸盐垢的存在促进硅离子的成垢.

分析原因如下:由于体系中含有较高浓度的碳酸根(约 1 800 mg/L),根据溶度积规则计算可知,各体系中所添加的钙、镁离子均可与碳酸根反应生成碳酸钙、碳酸镁沉淀,这些碳酸盐沉淀为硅酸在溶液中的聚合提供了晶核,因而起到促进硅酸聚沉的作用,从而导致 C_{Si} 下降.

2.2 弱碱三元复合驱硅质垢形成机理分析

2.2.1 形成硅质垢的物质来源

研究表明^[2],静态条件下,一定浓度的碳酸钠溶液经一定时间,可将油砂和油层岩芯的主要成分石英(SiO_2)、长石($Na \cdot Al \cdot Si_3O_8$)、高岭土($Al(OH)_4 \cdot Si_2O_3$)及蒙脱土($Al(OH)_2 \cdot Si_4O_{10} \cdot mH_2O$)中的硅溶蚀出来,且碳酸钠对蒙脱土的溶蚀作用最强.由于实际的溶蚀过程是动态的过程,而在动态条件下,溶蚀的化学反应不易达到平衡.因此可以预见,实际的溶蚀作用会更加严重.

由上述研究结果可知,当弱碱三元药剂注入到地层中以后,碳酸钠会与油藏中的岩石矿物质发生反应,将其中的硅溶蚀出来,且地层的较高温度还会加剧这种溶蚀作用,该部分硅为特定条件下垢的形成提供了物源.

2.2.2 弱碱三元复合驱硅质垢形成机理分析

被碳酸钠溶蚀出来的硅,以 SiO_3^{2-} 的形式存在,继而将随三元驱替液在油层中不断运移,并可按如下过程生成硅质垢.

(1) 单分子硅酸的生成过程.

SiO_3^{2-} 在 pH 值不同的水溶液中将会发生不同的水解反应,生成单分子硅酸:



陆庆玮^[6]等人研究表明,当溶液 pH > 13.4 时,发生式 (1) 的反应,体系中的单分子硅酸主要以 $H_2SiO_4^{2-}$ 状态存在;随着溶液 pH 值降低,发生式 (2) 反应,体系中开始生成 $H_3SiO_4^{-}$;当 pH 值降至 10.6 时,开始发生式 (3) 反应,生成 H_4SiO_4 .随着 pH 值继续降低, H_4SiO_4 生成量增加,当 pH = 7~8 时, H_4SiO_4 生成量达到最大值.

综上所述,碱性条件下,单分子硅酸在溶液中存在形式有 $H_2SiO_4^{2-}$ 、 $H_3SiO_4^{-}$ 和 H_4SiO_4 3 种,溶液 pH 值不同,其存在形式就不同.

(2) 多聚硅酸的生成过程.

戴安邦先生所提出的硅酸聚合作用的碱性机制^[4]认为,在碱性较强的溶液中,硅酸存在的形式为 $H_2SiO_4^{2-}$ 和 $H_3SiO_4^{-}$,两者皆带负电荷,故可以认为相互之间不起作用或作用极慢.而在碱性较弱的溶液中,硅酸存在的形式主要为 $H_3SiO_4^{-}$ 和 H_4SiO_4 ,两者相遇即发生聚合作用.

现场的监测数据表明,配制后的三元驱替液初始 pH 值在 10 附近.因此,硅酸在三元驱替液中的主要存在形式为 $H_3SiO_4^{-}$ 和 H_4SiO_4 .根据戴安邦^[7]等人的研究结果,在溶液中可以发生硅酸中性分子(H_4SiO_4)和一价阴离子($H_3SiO_4^{-}$)的氧键合作用,有氢氧根离子释放出来,反应如式 (4) 所示:

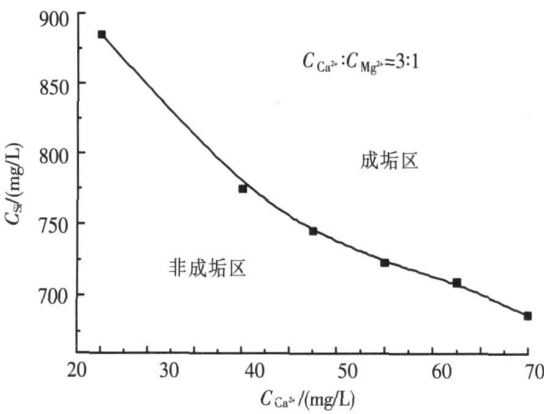
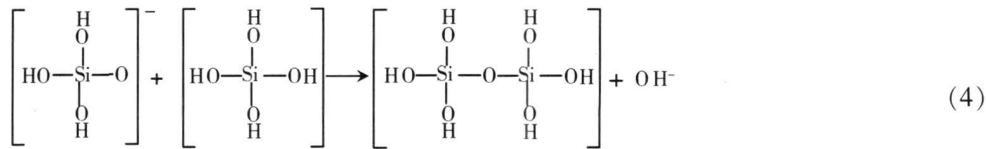
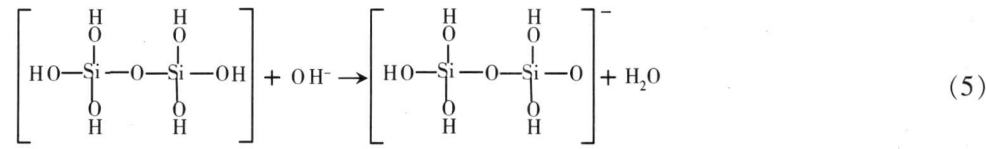


图 3 不同钙、镁离子浓度下的硅离子成垢相图
Fig.3 Silicon scaling phase diagram of different contents of calcium and magnesium ions



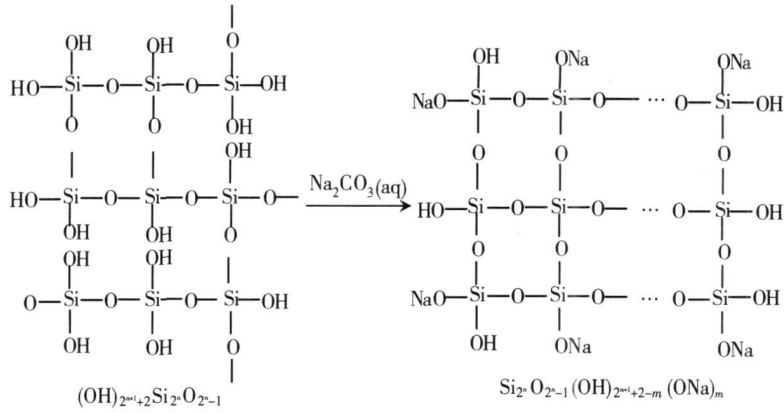
生成的双聚分子也以同样的机制进行聚合,因此,这些中性分子必有一部分与氢氧根离子作用而形成阴离子,反应如式(5)所示.



双聚的硅酸阴离子与中性分子进一步聚合,形成更高聚的硅酸分子,继续按式(4)和式(5)两种反应不断进行,聚合达一定程度后硅酸即进行胶凝.

(3) 硅酸凝胶的生成过程.

多聚硅酸在碱性条件下发生缩合反应生成凝胶 $\text{Si}_2^n\text{O}_{2^n-1}(\text{OH})_{2^{n+1}+2-m}(\text{ONa})_m$, 反应如下:

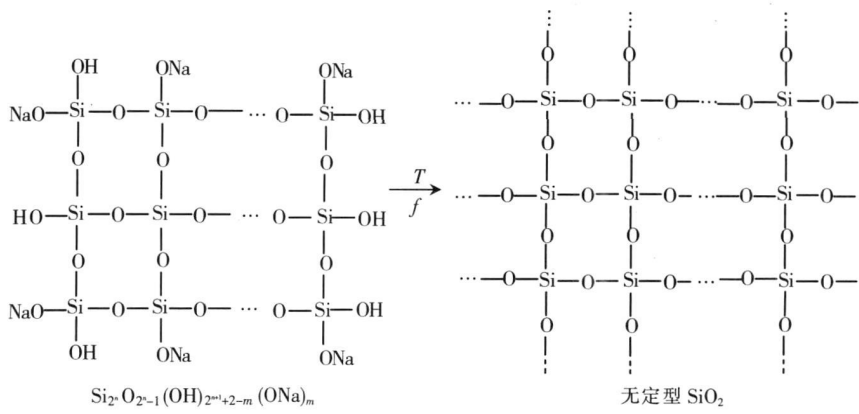


研究表明^[8],与驱油过程相伴存在的一些常见无机盐(如 NaCl、KCl、CaCl₂ 等氯化物以及 Na₂CO₃ 等),可显著缩短硅酸胶凝时间.

(4) 硅质垢的生成过程.

硅酸凝胶将主要由以下两种途径在油层并采出系统中生成硅质垢.

① 在弱碱三元复合驱油过程中,生成的硅酸凝胶由于周围环境的温度、压力及动力学条件等的变化,脱水生成脱水凝胶(即硅胶),脱水凝胶继续脱水,最终生成无定型 SiO₂. 无定型 SiO₂ 由于热力学和动力学的作用,晶体逐渐长大,最终生成坚硬的硅垢.



② 当溶液中含有 Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Fe²⁺ 等阳离子时,硅酸凝胶还可与其形成坚硬的硅酸盐垢. SiO₂

在此过程起着晶核的作用^[9].

3 结论

- (1) $\text{pH} = 8.2 \sim 10.2$ 随着 pH 值的增大, 硅成垢趋势减弱.
- (2) 温度为 $25^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$, 随温度升高, 硅成垢趋势减弱.
- (3) 碳酸盐垢可促进硅质垢的生成, 并且随碳酸盐垢含量的增加, 硅成垢趋势增强.
- (4) 弱碱三元复合驱硅质垢形成过程可简要概括为: 单分子硅酸 \rightarrow 多聚硅酸 \rightarrow 硅酸凝胶 \rightarrow 硅质垢.

[参考文献] (References)

- [1] 赵长久, 赵群, 么世椿. 弱碱三元复合驱与强碱三元复合驱的对比 [J]. 新疆石油地质, 2006, 27(6): 728-730
Zhao Changjiu, Zhao Qun, Mo Shichun. A correlation of weak and strong base ASP flooding processes [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2006, 27(6): 728-730 (in Chinese)
- [2] 葛稚新, 刘卫东, 黄延章. 复合驱油体系中碱对地层伤害的研究 [J]. 油田化学, 2006, 23(4): 362-364
Ge Zhixin, Liu Weidong, Huang Yanzhang. A study on formation damage caused by alkali in ASP flooding system [J]. Oilfield Chemistry, 2006, 23(4): 362-364 (in Chinese)
- [3] 左景荣, 任韶然, 于洪敏. 油田防垢技术研究与应用进展 [J]. 石油工程建设, 2008, 34(2): 7-14
Zuo Jingrong, Ren Shaoran, Yu Hongmin. Research and application advances of scale control methods in oilfield [J]. Petroleum Engineering Construction, 2008, 34(2): 7-14 (in Chinese)
- [4] Tai Anpang. A theory of polymerization of silicic acid [J]. Science in China SerA, 1963, 12(9): 1311-1320
- [5] 马超, 赵林, 占程程, 等. 碱驱过程中硅酸盐垢的形成机理、影响因素及解决途径 [J]. 西部探矿工程, 2006(3): 95-96
Ma Chao, Zhao Lin, Zhan Chengcheng, et al. The forming mechanism, influencing factors and solving ways of silicate deposition during the alkaline drive [J]. West China Exploration Engineering, 2006(3): 95-96 (in Chinese)
- [6] 陆庆玮, 王一兵, 海尔汉. 硅酸凝胶生成条件与机理的探讨 [J]. 内蒙古工业大学学报, 1994, 13(3): 17-21
Lu Qingwei, Wang Yibing, Hai Ehan. A discussion on the formation condition and mechanism of silica gel [J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology, 1994, 13(3): 17-21 (in Chinese)
- [7] 戴安邦, 陈荣三. 硅酸及其盐的研究 VI: 硅酸的聚合和溶液酸度的变化 [J]. 南京大学学报: 自然科学版, 1963(3): 9-18
Dai Anpang, Chen Rongsan. Studies on silicic acid and its salts VI: change of acidity of silicic acid solution during polymerization [J]. Journal of Nanjing University: Natural Sciences Edition, 1963(3): 9-18 (in Chinese)
- [8] 王任芳, 李克华, 童志能. 无机盐对硅酸凝胶形成的影响 [J]. 油田化学, 1999, 16(4): 310-313
Wang Renfang, Li Kehua, Tong Zhineng. Effects of inorganic salts on gelation of silicic acid gel [J]. Oilfield Chemistry, 1999, 16(4): 310-313 (in Chinese)
- [9] 李萍, 程祖锋, 王贤君, 等. 三元复合驱油井中硅垢的形成机理及预测模型 [J]. 石油学报, 2003, 24(5): 63-66
Li Ping, Cheng Zufeng, Wang Xianjun, et al. Forming mechanism and prediction method of silica scaling in oil wells with alkaline surfactant polymer flooding [J]. Acta Petrolei Sinica, 2003, 24(5): 63-66 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]