

文章编号:1673-5005(2008)04-0132-04

高矿化度油田采出水中的碳酸钙结垢动力学

曹宗仑¹, 陈进富¹, 何绍群², 刘 亚¹, 卢春喜¹

(1. 中国石油大学 化学科学与工程学院, 北京 102249; 2. 中石化胜利油田分公司 采油工艺研究院, 山东 东营 257000)

摘要: CaCO_3 是油田采出水中常见的结垢物质, NaCl 是其中常见的矿物质。采用 pH 法研究 NaCl 溶液中 CaCO_3 结垢动力学, 利用 PHRQPITZ 程序将实验测得的 pH 值-时间($\phi_{\text{pH}} \sim t$) 数据转换为钙离子浓度-时间($c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$) 数据, 采用 DJ 方程来表征 CaCO_3 结垢动力学, 考察了 NaCl 浓度对 CaCO_3 结垢过程中的反应速率常数和反应级数的影响, 给出了反应速率常数、反应级数与体系离子强度的经验关系式。结果表明, NaCl 对 CaCO_3 结垢过程起阻滞作用。

关键词: 高矿化度; 油田采出水; 碳酸钙; 结垢动力学

中图分类号: TE 133.1

文献标识码: A

CaCO_3 precipitation kinetics in highly mineralized oilfield produced water

CAO Zong-lun¹, CHEN Jin-fu¹, HE Shao-qun², LIU Ya¹, LU Chun-xi¹

(1. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. Research Institute of Oil Production Technology in Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257000, Shandong Province, China)

Abstract: CaCO_3 is an important scale component, and NaCl is the most common mineral in oilfield produced water. CaCO_3 precipitation kinetics in NaCl solution was studied by pH measuring method. PHRQPITZ program was used to convert the original pH-t data to $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ data, and DJ equation was used to process experimental data. The influences of concentration of NaCl on the reaction rate constant and reaction order were revealed, and experience equations of reaction rate constant, reaction order and ionic strength were established. Experiment results show that NaCl plays retarding role in CaCO_3 precipitation.

Key words: high mineralization; oilfield produced water; calcium carbonate; precipitation kinetics

CaCO_3 是油田采出水中常见的结垢物质^[1,2], 研究其结垢过程对控制油田采出水 CaCO_3 的结垢具有重要意义。冯国强等^[3,4]从热力学方面研究了油田采出水中的 CaCO_3 结垢趋势, 林培滋等^[5,6]采用电导率法研究了蒸馏水体系中低矿化度下 CaCO_3 结垢动力学, 获得了动力学方程。蒋伟等^[7,8]的研究表明, NaCl 是高矿化度油田采出水中的特征矿物质, 它的存在影响了 CaCO_3 的溶解度和结垢动力学。笔者用 0~4 mol/L 的 NaCl 溶液为基液, 研究 NaCl 浓度对 CaCO_3 结垢过程的影响, 计算不同 NaCl 含量时 CaCO_3 结垢过程的速率常数和反应级数。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。以三口烧瓶为反应容

器, 分别放入温度计、pH 复合电极、搅拌装置并密封, 三口烧瓶置于恒温水浴中保持恒定的反应温度。

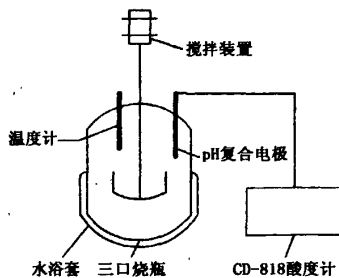


图1 pH 法研究 CaCO_3 结垢动力学实验装置

1.2 实验方法

1.2.1 混合溶液的制备

用分析天平准确称取一定量的分析纯 NaCl , CaCl_2 , Na_2CO_3 , 然后分别配制成一定浓度的溶液; 再

收稿日期: 2008-04-01

作者简介: 曹宗仑(1977-), 男(汉族), 河北海兴人, 博士研究生, 主要从事油田采出水析盐结垢及油田水处理方面的研究。

取适量的 CaCl_2 , Na_2CO_3 溶液, 分别加入一定量的 NaCl 溶液中, 配制成本实验所需的 NaCl , CaCl_2 混合溶液及 NaCl , Na_2CO_3 混合溶液。

1.2.2 pH 值-时间实验数据

上述两种混合溶液按一定比例在三口瓶中均匀混合, 制成 CaCO_3 过饱和溶液, 然后迅速密闭反应容器, 在恒定的搅拌速度和一定的温度下反应, 同时连续监测体系 pH 值随反应时间 t 的变化。

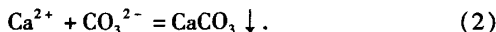
1.2.3 数据处理方法

CaCO_3 结垢过程是 CaCO_3 从过饱和溶液中结晶的过程。过饱和度为溶液中难溶盐离子活度积与其溶度积的比值, CaCO_3 过饱和度可以直接体现其结垢过程的推动力, 因此采用以过饱和度为自变量的 Davies and Jones (DJ) 速率方程关联^[9] CaCO_3 结垢动力学实验数据:

$$R_A = -\frac{dc(\text{Ca}^{2+})}{dt} = k_p(S^{1/2} - 1)^n. \quad (1)$$

式中, R_A 为 CaCO_3 结垢速率, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$; t 为 CaCO_3 结垢过程反应时间, min ; k_p 为 CaCO_3 结垢过程反应速率常数, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$; S 为 CaCO_3 过饱和度; n 为反应级数。

CaCO_3 结垢过程可简单表示为



由式 (2) 可知, 计算 CaCO_3 结垢动力学参数, 需要知道反应物质 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 浓度随时间的变化。对于密闭反应体系, pH 值仅与 CaCO_3 结垢过程有关, 体系 pH 值 (ϕ_{pH}) 变化揭示了 CaCO_3 过饱和和溶液结垢反应过程中 Ca^{2+} , CO_3^{2-} 浓度的变化。因此, 可以用体系结垢过程中的 $\phi_{\text{pH}} \sim t$ 关系通过数据转换来表征 $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ 的变化。数据转换过程中需要考虑碳酸体系的电离平衡并采用 Pitzer 方程^[10] 计算该体系的离子活度系数。

借助 PHRQPITZ^[11] 程序实现这种数据转换。以 NaCl , CaCl_2 混合溶液和 NaCl , Na_2CO_3 混合溶液中各离子浓度为初始条件, 编制输入程序模拟两溶液混合而未发生沉淀时的溶液状态 (此状态下的溶液记为 solution1), 并得到初始过饱和度; 再以 solution1 为初始反应溶液, 以溶液过饱和度为变量, 模拟 solution1 过饱和度不断减小即 CaCO_3 垢不断生成的过程, 即可得到反应体系在不同过饱和度下的 pH 值, 从而得到该反应体系中的 $c(\text{Ca}^{2+}) \sim \phi_{\text{pH}}$ 关系。

利用实验中测定同一反应体系的 $\phi_{\text{pH}} \sim t$ 数据即可得到该反应体系的 $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ 数据, $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ 数据的关联式为

$$c(\text{Ca}^{2+}) = A \exp(-bt) + B. \quad (3)$$

式中, A, B 为常数项; b 为衰减系数。

为减少方程参数个数, 定义反应体系中初始 $c(\text{Ca}^{2+})$ 为 c_0 , 反应达到平衡时 $c(\text{Ca}^{2+})$ 为 c_{eq} , 则有边界条件: 当 $t=0$ 时, $c(\text{Ca}^{2+}) = c_0$ 及当 $t = \infty$ 时, $c(\text{Ca}^{2+}) = c_{\text{eq}}$, 将以上边界条件代入式 (3) 得到

$$A = c_0 - c_{\text{eq}}, B = c_{\text{eq}}.$$

c_0 对一定反应体系为已知数值, b 值及 c_{eq} 由 $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ 数据回归求得。

将 A, B 值代入式 (3), 微分得到 $t=0$ 时的初始反应速率:

$$R_{A0} = -\left(\frac{dc}{dt}\right)_0 = (c_0 - c_{\text{eq}})b. \quad (4)$$

由式 (4) 可计算出每一反应体系的初始反应速率 R_{A0} , 并结合对应的初始过饱和度 S_0 , 作 $\ln R_{A0} \sim \ln(S_0^{1/2} - 1)$ 图, 由式 (1) 可知, 该图的直线斜率为反应级数 n , 截距为 $\ln k_p$ 。

2 结果分析

2.1 NaCl 浓度对 CaCO_3 结垢过程的影响

取适量 NaCl 与 CaCl_2 的混合溶液和 NaCl 与 Na_2CO_3 的混合溶液, 将两种混合溶液均匀混合并反应, 保持混合后的溶液中初始 CaCl_2 和 Na_2CO_3 的浓度均为 7.5 mmol/L 。图 2 为在不同 NaCl 浓度下结垢过程中测定的 $\phi_{\text{pH}} \sim t$ 曲线, 经转换得到 $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ 曲线如图 3 所示。

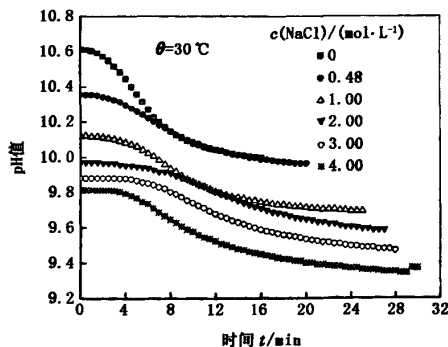


图2 NaCl 溶液中 CaCO_3 结垢过程 $\phi_{\text{pH}} \sim t$ 关系

从图 2, 3 可以看出, 反应体系的 $\phi_{\text{pH}} \sim t$ 曲线与 $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ 曲线形状相似。溶液混合后首先经历诱导期, 这段时间内体系 pH 值及 $c(\text{Ca}^{2+})$ 基本不变; 之后进入快速反应期, pH 值及 $c(\text{Ca}^{2+})$ 快速下降; 最后趋于平衡。对比图 2, 3 可以发现, NaCl 浓度为 0 时, 反应最容易发生, 也最快达到平衡。反应体系中存在 NaCl 时, 曲线上的平台区即诱导期较

长,同时反应达到平衡所需时间也较长。可见 NaCl 对 CaCO_3 结垢过程有一定的抑制作用。其原因在于:NaCl 溶液中离子强度较高, Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 活度系数较小,导致 CaCO_3 溶解度相比纯水中要大,从而使其在 NaCl 溶液中的结垢推动力有所减小;从反应的角度看, CaCO_3 结垢过程要发生,首先需要 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 发生碰撞并结合,而大量 Na^+ 和 Cl^- 的存在,使得 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的碰撞几率减小。

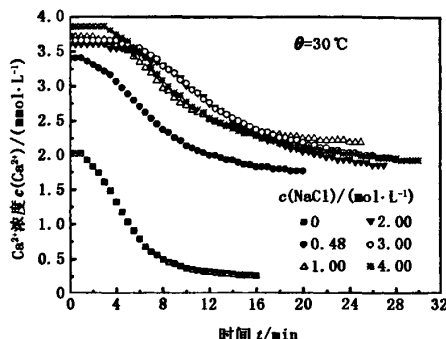


图3 NaCl 溶液中 CaCO_3 结垢过程 $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ 关系

2.2 NaCl 浓度对 CaCO_3 结垢反应级数与速率常数的影响

按式 (3) 和式 (4) 对 $c(\text{Ca}^{2+}) \sim t$ 数据进行处理,得到不同 NaCl 浓度下的反应级数、结垢速率常数及体系初始反应速率,结果如表 1 所示。

表 1 反应速率常数及反应级数的计算结果 ($\theta = 30\text{ }^\circ\text{C}$)

$c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	反应级数 n	反应速率常数 k_p	$\ln k_p$	$\ln R_{A0}^*$
0	2.77	5.79×10^{-8}	-16.664	-8.976
0.086	2.75	5.39×10^{-8}	-16.736	-9.932
0.48	3.54	3.77×10^{-8}	-17.093	-10.052
1.00	4.00	2.62×10^{-8}	-17.459	-10.318
2.00	3.50	2.02×10^{-7}	-15.415	-9.391
3.00	2.23	1.64×10^{-6}	-13.322	-9.250
4.00	1.55	5.62×10^{-6}	-12.089	-9.165

注: R_{A0}^* 表示一定 NaCl 浓度下, CaCl_2 和 Na_2CO_3 初始浓度均为 7.5 mmol/L 时的初始反应速率。

从 $\ln R_{A0}^*$ 的变化可以看出:对于 CaCl_2 和 Na_2CO_3 初始浓度相同的反应体系,NaCl 浓度为 0 时,初始反应速率最大;当 NaCl 浓度变化时,初始反应速率先减小后增大,在 NaCl 浓度约为 1.00 mol/L 时达到最小值。分析反应级数和速率常数的变化可以发现:溶液浓度小于 1.00 mol/L 时,反应级数随着 NaCl 溶液浓度的升高而增加, CaCO_3 结垢速率常数持续减小,即 CaCO_3 结垢反应越来越不易发生;溶液浓度大于 1.00 mol/L 时,NaCl 溶液浓度增加,反应级数不增加反而减小, CaCO_3 结垢速率常数也开

始变大,结垢反应越来越易发生。在研究 NaCl 含量对 CaCO_3 的溶解度的影响^[12] 时发现, CaCO_3 在 NaCl 溶液中的溶解度随着 NaCl 溶液浓度的升高先增加后减小,存在一个最佳促溶解浓度 (2.00 mol/L),此浓度下 CaCO_3 溶解度最大。溶解与沉淀互为逆反应,NaCl 浓度对 CaCO_3 结垢反应存在类似影响,从而出现上述现象。应该注意的是尽管影响规律相似,但最佳促溶浓度为 2.00 mol/L 左右,动力学上最佳阻垢浓度约为 1.00 mol/L,两者存在一定差异。

定量探讨了 NaCl 溶液中 CaCO_3 的结垢速率常数、反应级数与离子强度 I_s 的关系,结果见图 4 和图 5。图中分别以 $I_s = 1.0\text{ mol/L}$ 为分界线,线性回归了 $\ln k_p$ 和 n 与 I_s 的关系。

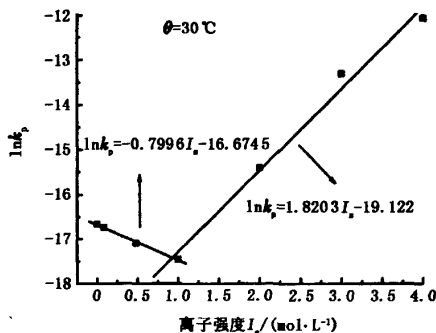


图4 NaCl 溶液中 CaCO_3 结垢速率常数与离子强度的关系

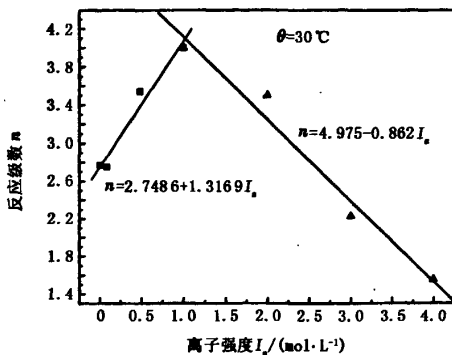


图5 NaCl 溶液中 CaCO_3 结垢反应级数与离子强度的关系

由图 4 及图 5 可知,当 $I_s \leq 1.0\text{ mol/L}$ 时,

$$\ln k_p = -0.7996 I_s - 16.6745; \quad (6)$$

$$n = 2.7486 + 1.3169 I_s. \quad (7)$$

当 $I_s \geq 1.0\text{ mol/L}$ 时,

$$\ln k_p = 1.8203 I_s - 19.122; \quad (8)$$

$$n = 4.975 - 0.86 I_s. \quad (9)$$

3 结 论

(1) NaCl 浓度对 CaCO_3 结垢过程有明显的影响, NaCl 浓度为 0 mol/L 时, 初始反应速率最大; NaCl 浓度变化时, 初始反应速率先减小后增大, 在 NaCl 浓度约为 1.00 mol/L 时达到最小值。相比蒸馏水体系, NaCl 溶液中 CaCO_3 结垢诱导期更长, 结垢速率更小, NaCl 有阻碍 CaCO_3 结垢的作用。

(2) NaCl 溶液中 CaCO_3 结垢反应速率常数、反应级数随体系离子强度的变化而改变。在体系离子强度 $I_s \leq 1.00$ mol/L 时, NaCl 浓度越高, 结垢反应速率常数越小, 反应级数越大; 当体系离子强度 $I_s \geq 1.00$ mol/L 后, NaCl 浓度增加却会起到完全相反的作用。

(3) NaCl 溶液中 CaCO_3 结垢反应动力学可按式 $R_A = k_p(S^{1/2} - 1)^n$ 表征。 $I_s = 1.0$ mol/L 为分界线, 前、后的反应速率常数 k_p 和反应级数 n 与 I_s 间具有不同的关系。

参考文献:

- [1] DYER S J, GRAHAM G M. The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2002, 35(1-2): 95-107.
- [2] 路遥, 陈立滇. 油田水结垢问题[J]. 油田化学, 1995, 12(3): 281-286.
LU Yao, CHEN Li-dian. Water-formed scale deposits in oil fields[J]. Oilfield Chemistry, 1995, 12(3): 281-286.
- [3] 冯国强, 俞敦义, 金名惠. 中原油田水碳酸钙结垢倾向预测软件及应用[J]. 油田化学, 2000, 17(3): 212-214.
FENG Guo-qiang, YU Dun-yi, JIN Ming-hui. A computer software for CaCO_3 scaling tendency prediction and its application to highly mineralized produced waters in Zhongyuan oilfields[J]. Oilfield Chemistry, 2000, 17(3): 212-214.
- [4] ODDO J E, TOMSON M B. Why scale forms and how to predict it[R]. SPE 21710, 1994.
- [5] 林培滋, 黄世煜, 初惠萍. 温度对碳酸钙结垢过程的影响[J]. 石油与天然气化工, 1999, 28(2): 128-129.
- [6] 张小霓, 于萍, 罗运柏. 溶液电导率法对碳酸钙结晶动力学研究[J]. 应用化学, 2004, 21(2): 187-191.
ZHANG Xiao-ni, YU Ping, LUO Yun-bai. Study on kinetics of formation of CaCO_3 crystal by solution conductivity measurement[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(2): 187-191.
- [7] 蒋伟, 郑云萍, 梁光川, 等. 陆梁油田作业区生产系统结垢机理研究[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(6): 516-519.
JIANG Wei, ZHENG Yun-ping, LIANG Guang-chuan, et al. A research of scale deposit mechanism on production system, job region of Luliang oilfield[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2005, 34(6): 516-519.
- [8] 尹先清, 伍家忠, 王正良. 油田注入水碳酸钙结垢机理分析与结垢预测[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(3): 85-87.
YIN Xian-qing, WU Jia-zhong, WANG Zheng-liang. Analysis and prediction of scaling mechanism of the CaCO_3 from oilfield injection water[J]. Petroleum Exploration and Development, 2002, 29(3): 85-87.
- [9] DAVIES C W, JOHNES A L. The precipitation of silver-chloride from aqueous solutions: part 2—kinetics of growth of seed crystals[J]. Trans Faraday, 1955, 51: 812-817.
- [10] 李以圭, 陆九芳. 电解质溶液理论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 79-97.
- [11] PLUMMER L N, PARKHURST D L, FLEMING G W, et al. A computer program incorporating Pitzer's equation for calculation of geochemical reactions in brine[EB/OL]. http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phrqpitz/index.html, 1988.
- [12] 曹宗仑, 陈进富, 刘亚, 等. 油田采出水中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度预测[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(5): 407-409.
CAO Zong-lun, CHEN Jin-fu, LIU Ya, et al. Prediction of solubility of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in oilfield produced water with high ionic strength at 25 °C[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2006, 35(5): 407-409.

(编辑 刘为清)