

硅钼黄光度法测定油田产出水中低聚硅

隋 欣, 王宝辉, 邵丽英, 盖翠萍

(大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

[摘要] 建立了一种硅钼黄光度法测定三元复合驱产出水中低聚硅(单硅及一、二聚硅)的方法,研究了复杂体系三元复合驱产出水中低聚硅的定量分析.在 pH 值为 1~2 波长在 400 nm 处测定,硅含量在 0~250 mg·L⁻¹ 范围内呈良好的线性关系.此硅钼黄光度法简单易行,测定范围宽,具有一定的实用价值.

[关键词] 三元复合驱, 产出水, 硅, 硅钼黄光度法

[中图分类号] TE357.46 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)02-0078-04

SiMo Spectrophotometry of Silicon-Oligomer in Produced Water by Oilfield

Sui Xin, Wang Baohui, Shao Liying, Gai Cuiping

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

Abstract The method was established for determination of Silicon-Oligomer (Silicon and dimeric silicon) in the produced water by SiMo Spectrophotometry. It has a good linear relationship in the pH 1~2, wavelength of 400 nm, silicon 0~250 mg·L⁻¹ range. This simple method has practical value in some aspects.

Key words alkaline/surfactant/polymer produced water, silicon, SiMo Spectrophotometry

三元复合驱产出水中的硅酸及其盐类以多种形式存在: 一般包括单体硅酸盐分子或离子, 低聚分子或离子, 高聚物或溶胶, 胶状沉淀以及各种形式的固体硅酸盐悬浮碎屑等等^[1]. 目前, 三元复合驱产出水中出现的硅酸盐垢影响了油田的正常生产, 此硅酸盐沉淀主要包括溶液中的高聚物或溶胶, 胶状沉淀以及各种形式的固体硅酸盐悬浮碎屑, 还有最关键的一部分是由溶液中的单体硅酸盐分子或离子、低聚分子或离子继续聚合而形成的高聚物沉淀. 三元复合驱产出水由地层中采出时, 主要是单体硅酸盐分子或离子、低聚分子或离子, 当到达地层表面时, 由于温度、压力以及物理化学条件的改变, 致使溶液中的单体硅酸盐分子或离子、低聚分子或离子继续聚合而形成的高聚物沉淀析出, 对油田生产造成影响. 因此, 为了准确判断三元复合驱产出水何时会出现硅酸盐沉淀, 首先需要明确溶液中单体硅酸盐分子或离子、低聚分子或离子的浓度, 当溶液中单体硅酸盐分子或离子、低聚分子或离子的浓度低于一定值时, 三元复合驱产出水就不会出现结垢现象^[2].

传统的测定三元复合驱产出水中硅离子浓度的方法是硅钼蓝法^[3], 由于硅钼蓝法测定的是溶液中所有形式的硅浓度, 无法准确判断出三元复合驱产出水何时会出现结垢现象, 并且硅钼蓝法测定时间需要 30 min 以上, 较费时. 因此, 本文建立了一种新的测定三元复合驱产出水中硅含量的方法—硅钼黄法, 此方法在 5 min 内显色, 测出的硅酸盐含量基本上只包括真溶液状态的硅酸盐, 而不包括胶态硅酸盐. 此硅钼黄法操作简便、快速、准确.

硅酸的一个重要性质是它的聚合作用, 硅酸及其盐类在溶液中以多种形式存在: 包括单体硅酸盐分子或离子, 低聚分子或离子, 高聚物或溶胶, 胶状沉淀以及各种形式的固体硅酸盐悬浮碎屑等等. 这些形式之

收稿日期: 2008-04-30

基金项目: 中国石油天然气集团公司科技攻关 (07B41603) 资助项目.

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

间的关系如何? 各种形式之间能否发生转换?

1 硅酸的聚合性质

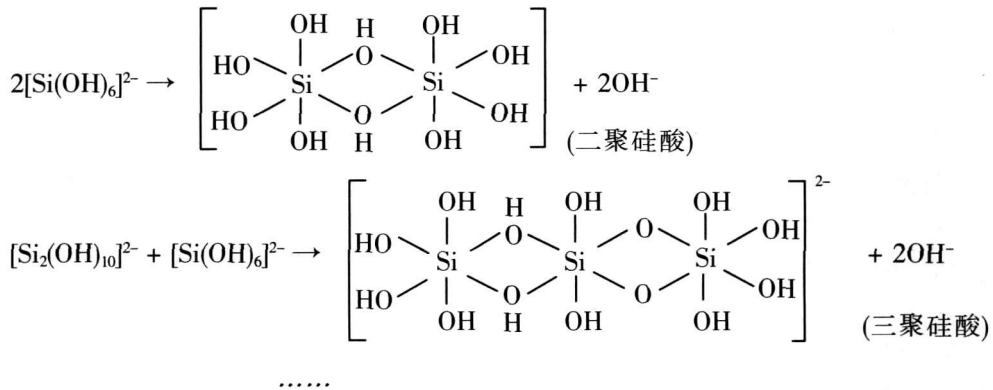
1.1 硅酸的生成



在强碱体系中, 当 $\text{pH} > 13.4$ 时, 发生如 (1) 式的反应, 体系中的硅主要以 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 存在; 随着溶液 pH 值降低, 发生 (2) 式反应, 体系中 $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 增大, 当 $\text{pH} = 10.6$ 时开始发生 (3) 式反应, 生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$; 随 pH 降低, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 生成量增加. 单分子硅酸存在形式有 3 种: $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 且 pH 值不同时, 其存在形式就不同.

1.2 多聚硅酸的生成

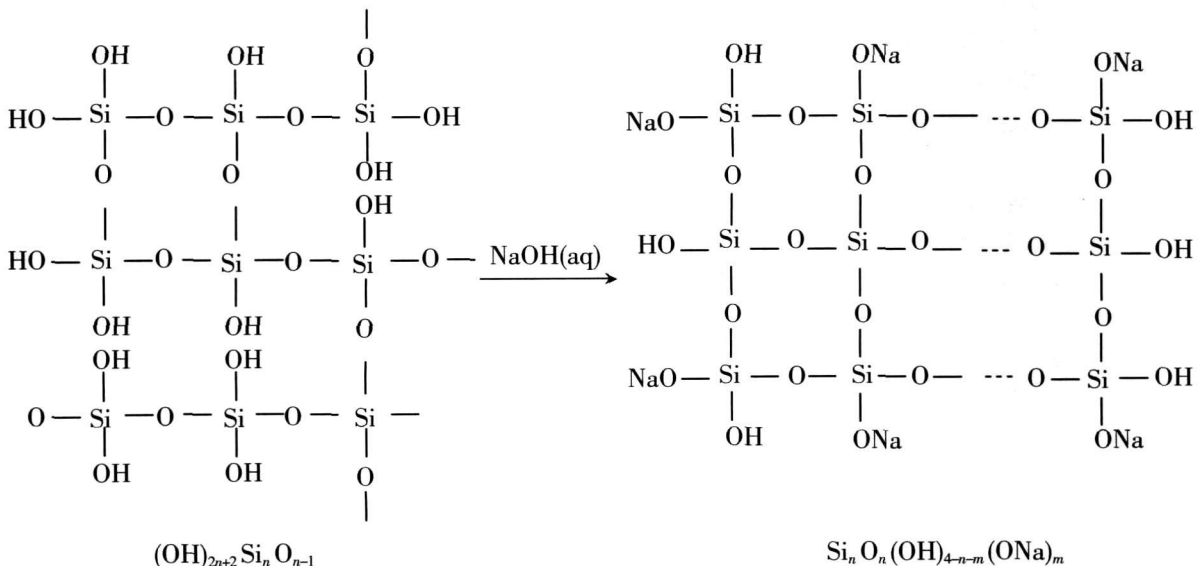
硅酸很不稳定, 在碱性条件下分子内通过缩合形成多硅酸, 形成过程为:



聚合反应继续进行, 形成多聚硅酸 $(\text{OH})_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{n-1}$ 的球形颗粒.

1.3 凝胶的生成

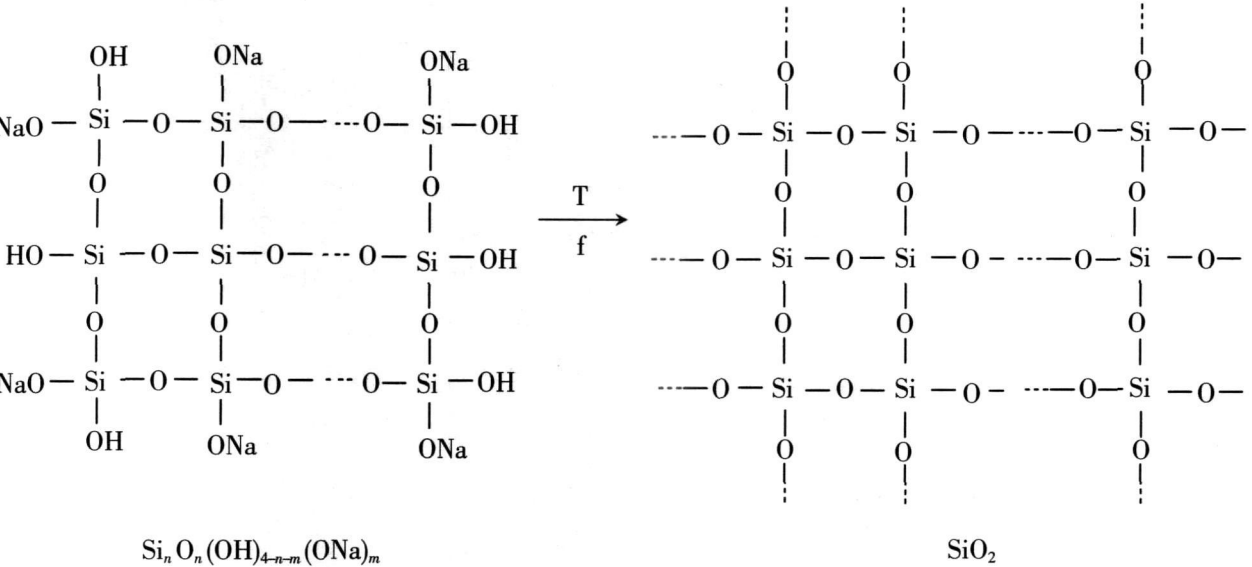
硅酸凝胶的生成就是多聚硅酸的缩合过程. 多聚硅酸在碱性条件下发生缩合反应生成凝胶 Si_nO_n $(\text{OH})_{4-n-m}(\text{ONa})_m$, 反应如下:



1.4 无定型二氧化硅的生成

凝胶由于温度、摩擦力等的作用, 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 无定型二氧化硅由于热力学、动力学的作用, 晶体逐渐长大, 最终生成坚硬的晶体二氧化硅.



2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

- (1) Si(IV)标准溶液: 精确称取 10.1554 g 分析纯硅酸钠 (Na₂SiO₃ · 9H₂O), 溶于新煮沸冷却的蒸馏水中, 稀释到 1000 mL, 储存于塑料瓶中即 1000 mg · L⁻¹, 使用时再进行酸化并稀释为 50 mg · L⁻¹.
- (2) 盐酸: 1:1 (体积比).
- (3) 钼酸钠溶液: 10%.
- (4) 722E 型可见光分光光度计 (上海光谱仪器有限公司).

2.2 实验方法

2.2.1 标准曲线的绘制

移取 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL 的浓度为 50 mg · L⁻¹ 的硅标液, 加入到 25 mL 比色管中, 加水稀释至 12.5 mL, 再加入 1:1 的 HCl 适量 (使试液 pH 为 1 左右), 然后加水定容至 25 mL, 摇匀; 加入钼酸钠显色剂 3 mL, 迅速混合, 在室温下放置 5 min, 以空气为空白, 在波长为 400 nm 处, 用 1 cm 比色皿测定溶液的吸光度, 并绘制标准曲线, 见图 1.

所得曲线的线性回归方程为: $A = 0.07219 + 0.00355C$, 相关系数 R 为 0.99997 (式中 A 为吸光度, C 为硅离子浓度, 在 0~250 mg · L⁻¹ 的范围内, 吸光度与浓度成线性关系).

2.2.2 样品分析

此实验方法主要应用于油田三元复合驱产出水 (组成见表 1) 中低聚硅的测定, 由于驱油过程中使用了大量的聚合物和表面活性剂, 因此需要在测定前进行样品的预处理, 分别用丙酮和氯仿对产出水进行萃取^[3], 消除聚合物和表面活性剂的影响. 然后, 根据样品的硅含量进行稀释, 使硅含量为 50~200 mg · L⁻¹, 吸取稀释后的样品 1 mL, 加到 25 mL 比色管中, 同 2.2.1 步骤操作. 根据样品的吸光度值从标准曲线上查出试液的硅含量.

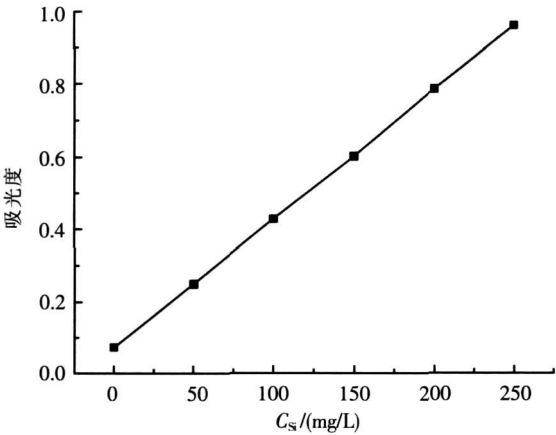


图 1 标准曲线

Fig.1 Standard curve

表 1 油田产出水中各离子浓度 (mg/L)
Table 1 Concentrations of ions in oilfield produced water (mg/L)

N aOH	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	总矿化度	黏度	pH
934	1 322	1 075	1 372	27	0	0	3 092	7 822	6.8	10.1

三元复合驱体系中存在: 单体硅酸盐分子或离子, 低聚分子或离子, 高聚物或溶胶, 胶状沉淀等. 应用 72E 分光光度计, 采用此硅钼黄比色法测定体系中单体和二聚体硅含量.

3 结果与讨论

3.1 实验条件的确定

由于本实验采用的是硅钼黄比色法测定体系中单体和二聚体硅含量, 因此, 显色条件的控制及选择非常重要. 显色条件主要有酸度、温度和显色时间.

3.1.1 稳定条件的选择

稳定条件包括温度和显色时间的影响. 其它测定硅浓度的方法^[3-5]中要求各比色管置于 25℃水浴恒温. 经过大量实验发现, 该硅钼黄比色法对温度要求并不十分严格, 在平常室温条件下即可满足分析要求. 因此, 本实验选择室温 (15~ 20℃) 下显色, 以简化实验操作. 在室温下, 考察显色时间的影响. 按照实验方法 2.2.1, 绘制不同显色时间下的标准曲线, 见图 2

由图 2 可以看出, 显色时间为 2m in 时, 吸光度值较低, 说明此时, 显色剂未与单体和二聚体硅完全反应; 当显色时间为 5m in 和 10m in 时, 吸光度值达到最大, 且二者基本一致, 因此确定显色时间为 5m in

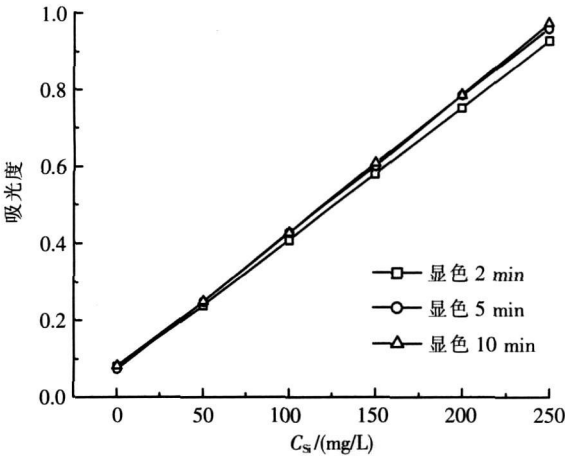


图 2 不同显色时间下的标准曲线
Fig.2 Standard curve for different time

3.2 酸度和矿化度对测定的影响及消除

溶液中 α 型硅钼黄比 β 型硅钼黄更稳定, 测定更准确, 而当 pH > 2 时, 硅钼黄的主要存在形式是 α 型, β 型向 α 型转化不完全^[6], 因此, 本方法控制 pH 在 1~ 2 之间, 使吸光度达到最大. 由于在测定过程中用盐酸调节 pH 值, 因此溶液中的碱浓度对测定结果无影响.

通过配制模拟矿化水考察矿化度对测定结果的影响. 实验结果表明, 矿化度对测定结果无显著影响.

3.3 准确度和精密度试验

3.3.1 准确度试验

在 4 个 30 mL 的水样中, 分别加入硅标准溶液 (1 g/L) 0.5、1.0、1.5 mL, 用纯水定容至 50 mL, 测其加标回收率. 结果见表 2

可见, 改进方法的回收率为 99.5% ~ 104.4% 之间, 平均回收率为 102.3%.

3.3.2 精密度试验

分别配制加标量为 0.5、1.0、1.5 mg 的 3 个不同浓度的水样, 每个样品作 5 个平行样. 结果见表 3. 由表 3 可见, 方法的标准差在 0.0083 ~ 0.01 之间, 平均标准差为 0.0095, 变异系数在 0.38% ~ 1.02% 之间, 平均变异系数为 0.64%.

表 2 准确度试验
Table 2 Testing for the accuracy

本底值 /mg	加标量 /mg	测定平均值 /mg	回收率 /%
0.60	0	0.597	99.5
0.60	0.5	1.132	102.9
0.60	1.0	1.670	104.4
0.60	1.5	2.155	102.6

[22] 郑崇辉,王君,孙炜岩,等. 二维层状磁性镁铝水滑石的制备与表征 [J]. 动能材料, 2006, 11(37): 1 712-1 715

[23] 俞卫华,倪哲明,王力耕,等. 镁铝水滑石的制备和脱硝性能的研究 [J]. 科技通报, 2003, 19(4): 330-333

[24] 谢晖,矫庆泽,段雪. 镁铝型水滑石水热合成 [J]. 应用化学, 2001, 18(1): 70-72

[25] 杨飘萍,吴通好. 水滑石的结构性质、合成及催化应用 [J]. 石化技术与应用, 2005, 23(1): 60-66

[26] 韩小伟,王英. 水滑石及类水滑石材料的合成及应用新进展 [J]. 江苏化工, 2003, 31(2): 26-31

[27] 范杰,许昭怡,郑寿荣,等. Mg_2Al 型水滑石对水溶液中 F^- 的吸附 [J]. 环境化学, 2006, 25(4): 425-428

[28] Li Shu-Ping The dynamic process in the formation of Tyr/LDH nanohybrids[J]. Colloids and Surfaces A, 2006, 290, 56-61

[29] 黄铮,赵宇培. 水滑石类材料的合成及其在污染控制中的应用 [J]. 江苏环境科技, 2005, 18, 136-138

[30] 姚铭,杜丽珍,王凯雄. 水滑石类材料在大气环境污染治理中的应用研究 [J]. 贵州环保科技, 2004, 10(4): 7-11

[31] 杜亚丽,谢鲜梅,吴旭,等. TG- DTA 技术在类水滑石化合物热分解研究中的应用 [J]. 应用化工, 2005, 34(9): 527-530

[32] Li Shu-ping, Zhou Zhi-ping. Synthesis and characterization of the mixed Mg/Al hydrotalcite-like compounds[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2006, 27(8): 1 079-1 084

[33] 刘媛. 层状双金属氢氧化物的合成与应用 [J]. 化工时刊, 2005, 19(12): 59-62

[34] 余谟鑫,徐建昌,李雪辉,等. 类水滑石复合氧化物在烟道气脱 SO_2 和 NO_x 中的应用 [J]. 工业催化, 2004, 12(10): 1-4

[35] Li Shu-ping, Juan Xu-jing, Zhao Ge, et al. Influence of molar ratio of Zn/Al /Tyr on the formation of Tyr/ $Zn-Al$ - LDH nanohybrids[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2005, 23 (10), 1 343-1 347.

[36] Li Shu-ping, Zhao Ge, Chen Hong-yuan. Influence of pH on the formation of Tyr/LDH nanohybrids[J]. Journal of Dispersion Sci and Tech, 2005, 26(4): 429-433

[37] 刘洁翔,侯忠德,谢鲜梅. 类水滑石化合物的合成及催化应用 [J]. 太原理工大学学报, 2000, 131(16): 628-632

[38] 李淑萍. 合成温度对 Tyr/LDH 纳米复合物性质的影响 [J]. 2006, 64(23): 2 301-2 304

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 81 页)

表 3 精密度试验
Table 3 Testing for the exactitude

标准含量 /mg		测定值 /mg				平均值 /mg	标准差 /mg	变异系数 /%
1.1	1.13	1.14	1.15	1.16	1.13	1.14	0.012	1.02
1.6	1.67	1.67	1.69	1.66	1.67	1.67	0.008 7	0.52
2.1	2.15	2.15	2.16	2.16	2.17	2.16	0.008 3	0.39

4 结语

综上所述,本文建立了测定三元复合驱产出水中低聚硅含量的分光光度法, 该法具有简便、快速、准确的特点. 其线性范围宽, 在 $0\sim 250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 本法可以准确测得三元复合驱产出水中的低聚硅含量, 进而可以判断三元复合驱出水何时会出现结垢现象, 因此, 对油田的实际生产具有重大的意义.

[参考文献]

[1] 李法西,吴瑜端,王隆发,等. 河口硅酸盐物理化学过程研究 [J]. 海洋与湖沼, 1964, 6(4): 311-322

[2] 隋欣. 三元复合驱硅垢形成规律与主要控制因素研究 [D]. 大庆: 大庆石油学院化学化工学院, 2006

[3] 杨付林,张建,李俊刚. 三元复合驱采出液中微量硅的定量分析 [J]. 大庆石油地质与开发, 2002, 21(3): 63-64

[4] 黄兴荣. 温度和酸度对有效硅测定的影响初探 [J]. 贵州化工, 1999(2): 39-40

[5] 吴春山. 硅钼蓝光度法测定水中可溶性硅的改进 [J]. 环境监测, 2007(6): 114-115.

[6] 王改发,陈金身. α - 硅钼黄吸光光度法测定陶瓷粉笔中高含量硅 [J]. 中国陶瓷, 2006, 42(4): 55-57.

[责任编辑: 顾晓天]