

大庆油田三元复合驱液与储层矿物反应性研究

殷义栋, 鲁安怀, 李 艳, 丁竑瑞, 王浩然, 杨晓雪

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘 要: 三元复合驱技术能够显著提高石油的采收率,但在生产过程中三元复合注入液易与储层矿物反应,破坏储层并结垢,造成井下堵塞、采收率降低等问题,因此研究三元复合驱液在储层中的溶、运、堵过程及反应机理成为当务之急。本文利用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、场发射环境扫描电镜(ESEM)及X射线能谱仪(EDS)测试手段精细表征了大庆油田储层矿物钾长石、石英、高岭石与强碱三元复合驱液作用的反应过程及变化特征,并通过反应动力学计算得到了相应的Si、Al溶出动力学方程及矿物溶蚀再沉积规律,深入探讨了反应机理。结果显示,钾长石与强碱复合驱液作用60 d后Si溶出量约为Al的3倍,生成三水铝石和硅酸盐沉淀物;石英的Si溶出量呈线性增加,60 d后超过 300×10^{-6} ,表面生成碳酸盐颗粒;高岭石60 d后Al溶出量约为Si的3倍,结晶度下降25.26%,生成水钙沸石;强碱对矿物的溶蚀破坏程度与其浓度呈正相关。

关键词: 大庆油田;三元复合驱;储层矿物;动力学方程;反应机理

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0811-10

A study of the reaction of alkali/surfactant/polymer and reservoir minerals in the Daqing oilfield

YIN Yi-dong, LU An-huai, LI Yan, DING Hong-rui, WANG Hao-ran and YANG Xiao-xue

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The alkali/surfactant/polymer (ASP) flooding technology can significantly enhance oil recovery. Nevertheless, the ASP injection fluid can easily react with reservoir minerals during the productive process which could do harm to reservoir strata and scale, resulting in plugging underground, reduction of the recovery rate and other technical problems. Therefore, the study of dissolution, transportation and plugging process and reaction mechanism of ASP in reservoir becomes a pressing matter of ASP flooding technology. The reaction process of ASP and reservoir minerals including potassium feldspar, quartz and kaolinite and minerals' changing characteristics in the Daqing oilfield were analyzed in detail through some testing means such as X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Field Emission Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The study of alkali dissolution reaction kinetics was conducted. And the Si and Al's dissolution kinetics equations of reservoir minerals indicating ions' dissolution and re-precipitation rules were calculated. Finally the reaction mechanism of ASP and reservoir minerals was analyzed. The results show that the dissolved amount of Si in potassium feldspar is three times that of Al after the interaction with ASP for 60 days. Gibbsite and some kinds of silicates are formed. The dissolved amount of Si in quartz

收稿日期: 2015-03-18; 修订日期: 2015-10-10

基金项目: 大庆油田对外协作计划资助项目(2012-JS-911)

作者简介: 殷义栋(1990-), 男, 在读硕士, 材料及环境矿物学专业, E-mail: tafla999@sina.com; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, 主要从事环境矿物学研究, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

increases linearly and exceeds 300×10^{-6} after the interaction with pure alkali and ASP for 60 days. Carbonate particles are formed on quartz crystals' surfaces. The dissolved amount of Al in kaolinite is three times that of Si and the crystallinity of kaolinite decreases by 25.26% after the interaction with ASP for 60 days. Gismondine is formed. The corrosion and damage extent of reservoir minerals by alkali is positively correlated with alkali's concentration.

Key words: Daqing oilfield; ASP; reservoir mineral; kinetics equation; reaction mechanism

三元复合驱技术是 80 年代中后期在国际上兴起的新型高效驱油技术,是利用碱、表面活性剂和聚合物的溶液作为驱替液来提高油田采收率的一种新型采油技术(孙万成,2011),它通过提高驱替液的粘度,增大波及频率,降低油水界面张力来提高石油采收率(Pardue, 1991; Oddo and Tomson, 1994; 陈仕宇等,2006)。大庆油田在不同井网、井距和不同性质的油藏开展了三元复合驱油试验,在水驱基础上提高采收率 18% 以上(胡淑琼等,2013)。但在生产过程中,三元复合驱注入液中的碱易与储层矿物发生反应,使一些矿物组分溶解并迁移,并和不同 pH 值和硬度的水混相,在近井地带温度、压力、动力学条件变化时便产生铝硅酸盐混合垢,造成卡泵堵塞、采收率降低等问题(Oddo *et al.*, 1991; Sweeney and Cooper, 1993; 贾庆等,2001; 姜伟,2013)。近年来石油科技工作者对三元复合驱液与储层矿物间作用机理进行了大量研究(唐洪明等,2002; Ohen *et al.*, 2004; 葛稚新等,2006; Goto and Okura, 2008; 姜伟等,2013),但这些研究在储层矿物溶出离子量变化及复合驱液与矿物反应机制方面多以一般化学反应原理套用为主,缺乏对复杂矿物变化特征的详细表征,在复合驱液对储层溶蚀伤害方面多以单因素影响关系判断为主,缺乏对多元反应体系的综合分析标识。因此综合深入研究强碱复合驱液在储层中的溶、运、堵规律及反应机理,成为三元复合驱技术必须要解决的当务之急。

大庆油田储油砂岩属下白垩世,分为 5 个油层组,从上到下依次为黑帝庙油层、萨尔图油层、葡萄花油层、高台子油层和扶余油层,其埋藏深度在大庆长垣上为 500~1 800 m,油藏深度 700~1 200 m。地层温度 45.5℃,地层压力 8.66 MPa,属于中高渗透率(渗透率 $\geq 0.3 \mu\text{m}^2$)储层。岩石孔隙度 20%~30%,岩石表面为弱亲油性,地层水总矿化度 6 000~9 000 mg/L,具有微碱性(Gao *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 1996; 李道山等,2000)。岩石类型属陆源碎屑岩,碎屑直径 0.05~0.25 mm,以粗粉砂岩和细

砂岩为主,圆度多次棱角至次圆,分选中到好。按碎屑成分属岩屑质长石砂岩及混杂砂岩,其中石英占 30%~40%、长石(正长石为主,少量酸性斜长石)37%~45%、岩屑(酸性喷发岩为主)20%~35%,含油砂岩中胶结物较少,以粘土矿物为主,约 5%~15%,碳酸盐矿物(方解石、菱铁矿等)较少,常小于 1%(Thornton and Radke, 1988; Wang and Cheng, 2003; 于晓丹,2013)。

本文采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、环境扫描电镜(ESEM)及 X 射线能谱仪(EDS)精细表征了大庆油田储层代表性矿物钾长石、石英和高岭石与强碱复合驱液作用的反应过程及变化特征,并开展了两者反应动力学研究,根据电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测出反应体系 Si、Al 浓度,计算拟合出 Si、Al 溶出动力学方程并分析了矿物溶蚀及再沉积规律,进而深入探讨了反应及结垢机理。这对深入了解碱与储层矿物作用机理和完善三元复合驱油技术,具有实际应用价值,可为摸索出有效的采油工艺技术奠定一定的理论基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用钾长石取自山西省临县,石英购买自北京大学化学学院,高岭石由中国矿业大学能源地质系提供,纯度均超过 90%。3 种矿物原样的 XRD 图谱见图 1(图中面网间距值单位为 Å,下同),结果显示其主要物相分别为中微斜长石、石英、高岭石(PCPDF 号分别为 19-0932、83-0539、80-0886),利用 RIR 值绝热法计算得到其含量百分比分别为 91.2%、99.8%、95.4%。取粒径小于 360 目(约 40 μm)的样品进行后续实验。所用聚合物与表面活性剂由大庆油田勘探开发研究院提供,聚合物为分子量 2.5×10^7 的部分水解聚丙烯酰胺,浓度 $1 800 \times 10^{-6}$,表面活性剂为分子量 430 的烷基苯磺酸盐,质

量分数 50%。所用强碱为氢氧化钠化学试剂,分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司生产。

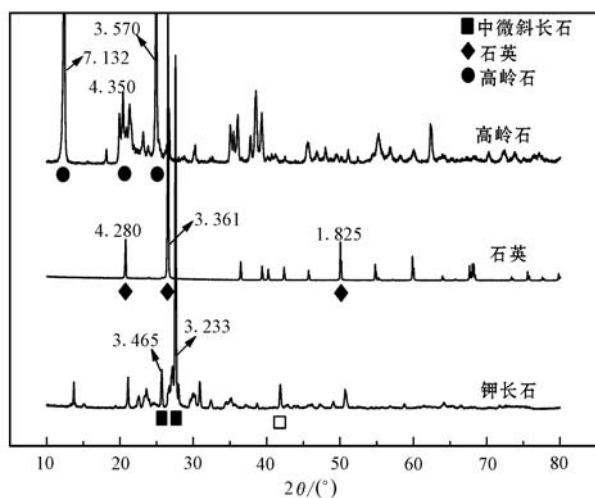


图1 钾长石、石英、高岭石原样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of potassium feldspar, quartz and kaolinite

1.2 实验步骤

(1) 配制 NaOH 浓度分别为 0 M、0.1 M、0.3 M 的强碱复合驱液, 聚合物、表面活性剂浓度分别为 1.8 g/L、3.0 g/L, 配制相同碱浓度梯度的纯强碱, 此碱浓度范围可使三元复合驱液与原油达到超低界面张力 10^{-3} mN/m 数量级(王贤军等, 2003)。矿物粉末投入量为 0.05 g/mL。设置两个空白对照, 三元无矿空白和纯碱无矿空白体系, 碱浓度均为 0.3 M。

(2) 在 PH-140(A)干燥/培养二用箱中, 反应体系放置在 SRT-202 滚轴式混合器上, 45 °C 恒温以模拟储层温度, 混合器转速 75 r/min, 反应进行两个月左右。

(3) 每隔一定时间取样, 离心后取上清液用于 Si、Al 浓度测试; 在反应结束时对整个体系离心, 洗涤并烘干沉淀, 用于后续测试表征。

1.3 测试表征方法

矿物碱溶前后的 X 射线衍射(XRD)分析在北京大学化学学院的 DMAX-2400 型转靶多晶 X 射线衍射仪上完成, 辐射源为 CuK α ($\lambda=0.15418$ nm), 步宽 0.02°, 扫描速度 4°/min, 电压 40 kV, 电流 100 mA。矿物碱溶前后的 X 射线光电子能谱(XPS)分析在北京大学化学学院的 Axis Ultra 型多功能成像电子能谱仪上完成, 能量分辨率 0.10 eV, 电压 15 kV, 电流 15 mA, 分析面积 700 $\mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 。矿物碱溶前后的表面形貌观察在北京大学物理学院的 FEI Quanta

200F 场发射环境扫描电镜(ESEM)上完成, 加速电压 15.0 kV, 电子束流 100 mA, 低真空模式, 将样品的无水乙醇悬浊液滴在硅片上, 干燥后直接观察, 样品的元素组成分析在附带的 X 射线能谱仪(EDS)上完成。

反应体系 Si、Al 浓度测试在北京大学环境科学与工程学院的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)上完成, 灯电流 12 mA, 氧化剂气体压力 160 kPa, 用 3% 稀硝酸作为冲洗液, Si、Al 标准溶液购买自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。

2 结果与讨论

2.1 显微结构构造变化特征

钾长石、石英、高岭石原样及 0.3 M 三元溶后样(指被碱浓度 0.3 M 强碱复合驱液溶 60 d 后样品, 下同)的 ESEM 二次电子像形貌见图 2。钾长石原样表面较平整, 晶形较完整, 三元溶后样表面溶蚀痕迹明显, 伴有溶蚀坑产生, 结晶变差; 石英原样被溶蚀后完整的晶形被破坏, 表面碎屑颗粒增多, 呈球粒状集合体, 颗粒直径 1~2 μm ; 高岭石原样中晶体呈短柱状集合体, 晶形较完整, 碱溶后集合体消失, 碎屑颗粒增多, 样品表面溶蚀痕迹明显, 结晶变差。

2.2 化学成分变化特征

钾长石、石英、高岭石原样及 0.3 M 三元溶后样的 EDS 能谱测试结果(元素重量百分比)见表 1。钾长石碱溶后 Al 含量变小, 溶蚀作用明显, 推测有其它含 Al 沉淀生成, 在高浓度 OH $^{-}$ 条件下推测为 Al(OH) $_3$; 石英碱溶后 Si、O 含量变小, 同时 Al、Ca、Mg 元素出现且含量显著, 因为碱电离的 OH $^{-}$ 与空气中 CO $_2$ 反应极易在溶液中生成 CO $_3^{2-}$ 离子(胡淑琼等, 2013), 结合石英形貌推测碱溶后表面的碎屑颗粒为碳酸盐; 高岭石碱溶后 Si、Al 含量变大, 说明高岭石表面再沉积作用强于溶蚀作用。

钾长石、高岭石原样及 0.3 M 三元溶后样表面 XPS 全谱见图 3, C 元素是校正表面荷电效应所加元素, 已去除其含量(赵欣等, 1993)。钾长石和高岭石三元溶后样表面明显出现 Na、S 元素, 推测两者分别来自复合驱液中 NaOH 和表面活性剂。另外高岭石碱溶后表面 N 元素消失, 原样中 N 元素可能来自样品中有机杂质或空气中氮气。

钾长石原样及 0.3 M 三元溶后样的 Si 2p、Al 2p 能级光电子谱见图 4a, 发现三元样 Si 2p 峰较原样向

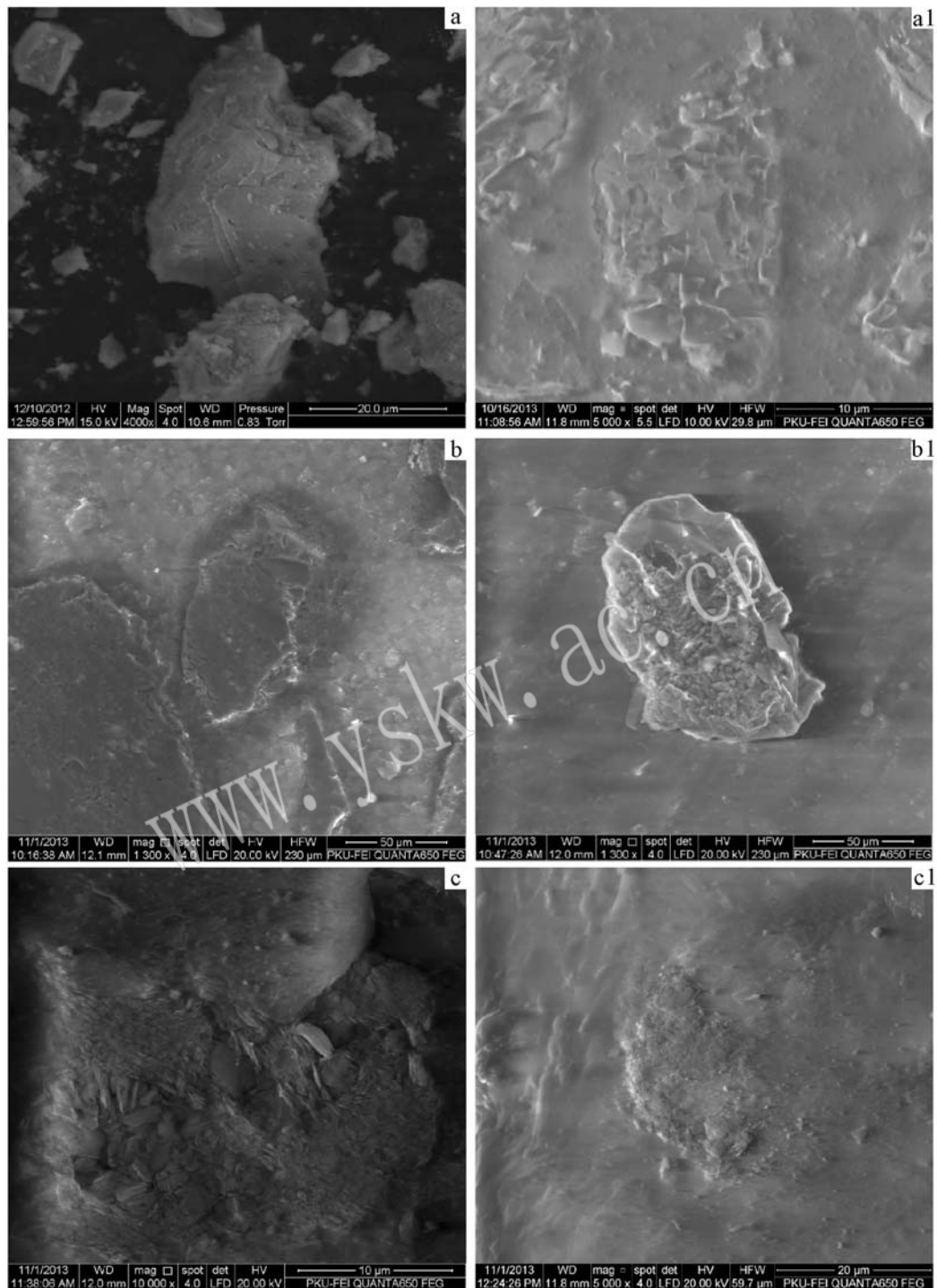


图 2 钾长石(a)、石英(b)、高岭石(c)原样及碱溶后样品的 ESEM 形貌

Fig. 2 ESEM morphologies of potassium feldspar (a), quartz (b), kaolinite (c) and the dissolved sample

低束缚能方向位移 0.4 eV, 说明 Si 原子获得价电子, 即与电负性较高的原子成键减少, 推测硅氧四面体中 Si—O 桥键碱溶后发生断裂(杨杰文等, 2005); 三元样 Al 2p 峰较原样向低束缚能方向位移 0.2

eV, 说明 Al 原子与电负性较高的原子成键减少, 亦推测铝氧四面体中 Al—O 键碱溶后部分断裂, 在高浓度 OH⁻ 溶液中铝离子化学态可能转变为羟基态, 样品表面产生 Al(OH)₃。高岭石 Si 2p、Al 2p 能级光

表 1 钾长石、石英、高岭石原样及三元溶后样能谱数据 $w_B/\%$
Table 1 EDS data of potassium feldspar, quartz and their dissolved samples

元素	钾长石原样	钾长石三元样	石英原样	石英三元样	高岭石原样	高岭石三元样
O	56.44	55.68	63.07	52.52	72.40	62.70
Si	23.11	25.12	36.52	13.00	13.85	18.93
Al	7.94	7.63		6.17	13.14	17.94
K	12.26	11.09				
Ca				21.89		
Mg				5.50		
总计	99.75	99.52	99.59	99.08	99.39	99.57

电子谱见图 4b,发现三元样 Si 2p 峰向低束缚能方向位移 0.2 eV,亦推测 Si—O 桥键碱溶后部分断裂;三元样 Al 2p 峰向低束缚能方向位移 0.2 eV,同样推

测 Al—O 键碱溶后部分断裂。

2.3 物相变化特征

钾长石碱溶前后的 XRD 图谱见图 5a(图中 0.3 M 纯碱溶后样指被碱浓度 0.3 M 纯强碱溶 60 d 后的样品,下同),主要物相均为中微斜长石(KAlSi₃O₈, microcline, intermediate),其 d_{040} 值为 0.323 3 nm,碱溶后未明显出现新的物相;计算发现三元样中钾长石含量较原样下降 4.0%,三水铝石[Al(OH)₃, gibbsite]含量为 3.2%,推测钾长石先发生溶蚀再沉积,生成三水铝石因结晶较差未被检测出;原样及三元样的平均晶粒尺寸分别为 11.3 nm、12.1 nm,即碱溶导致晶粒部分团聚;根据结晶度计算公式(Murthy and Minor, 1990):

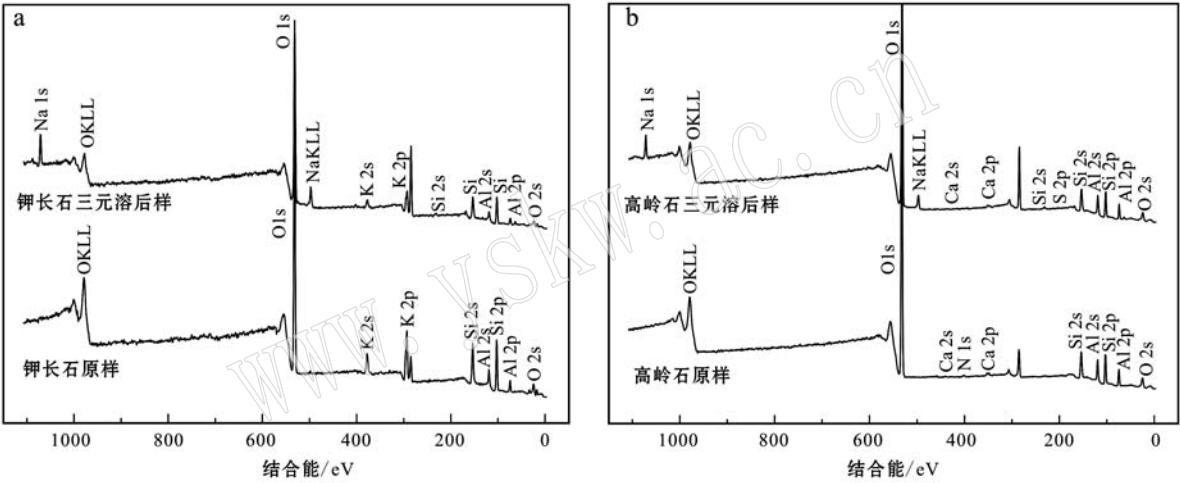


图 3 钾长石(a)、高岭石(b)原样及碱溶后样品 XPS 全谱
Fig. 3 XPS spectra of potassium feldspar (a), kaolinite (b) and their dissolved samples

结晶度 = 衍射峰强度/总强度 $\times 100\%$ (1)
得到平均结晶度分别为 93.63%、68.13%,即碱溶后样品结晶明显变差。石英 XRD 图谱见图 5b,主要物相均为石英(SiO₂, quartz),其 d_{101} 值为 0.336 1 nm,碱溶后未出现新的物相,计算发现三元样中石英含量较原样下降 6.0%;原样及三元样的平均晶粒尺寸分别为 20.6 nm、20.8 nm,平均结晶度为 98.36%、82.05%,即碱溶后晶粒稍有团聚、结晶变差。高岭石 XRD 图谱见图 5c,主要物相均为高岭石[Al₄Si₄O₁₀(OH)₈, kaolinite],其 d_{001} 值为 0.713 2 nm,只是 0.3 M 纯碱溶后样中出现少量水钙沸石[CaAl₂Si₂O₈(H₂O)₄, gismondine],其 d_{240} 值为 0.234 2 nm,计算发现三元样中高岭石含量较原样下降 3.6%,部分转化为同为粘土矿物的地开石

(dickite)和镁绿泥石(amesite);原样及三元样的平均晶粒尺寸分别为 4.7 nm、8.6 nm,平均结晶度为 91.22%、65.96%,即碱溶后晶粒明显团聚、结晶明显变差;高岭石亦先溶蚀再沉积,在复合驱液流速较高地区松散附着的高岭石页片易从其衬基上脱落而移向孔隙喉道(邢顺全等,1987),故推测碱溶后仍以高岭石为主,只是结晶度下降了 25.26%。

2.4 反应规律

储层矿物反应动力学模型可用于定量计算三元复合驱液对矿物的溶蚀量,对预测结垢趋势变化有一定的指导意义。钾长石与强碱复合驱液作用的 Si、Al 浓度变化曲线见图 6(图例中 0、0.1、0.3 M 代表 NaOH 浓度,下同),发现 Si 溶出速率逐渐减小,30 d 后 Si 浓度开始下降,60 d 时下降幅度约为峰值

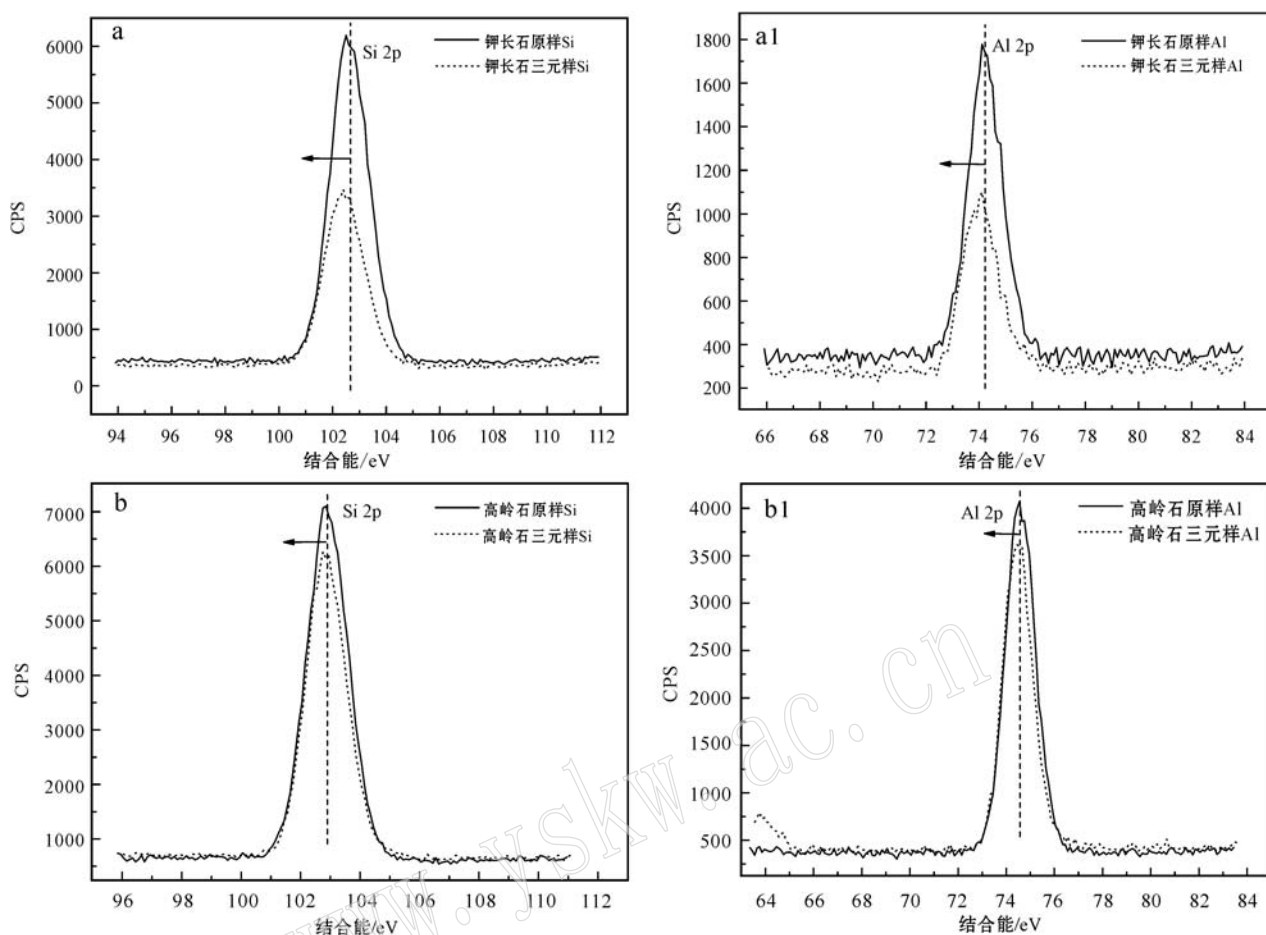


图 4 钾长石(a)、高岭石(b)原样及碱溶后样品 Si 2p、Al 2p 能级光电子谱

Fig. 4 Si 2p and Al 2p core-level XPS spectra of potassium feldspar (a), kaolinite (b) and dissolved sample

的 25%; Al 浓度同样先增大后减小, 60 d 时 Si 溶出量约为 Al 的 3 倍。钾长石 Si、Al 溶出量小于石英、高岭石(见图 7、图 8), 原因是长石中 K^+ 与 NaOH 中 Na^+ 之间的斥力减弱了长石与碱作用程度, 且长石的架状硅酸盐结构较层状硅酸盐结构更稳定。采用 Origin Pro 8.0 软件根据 Si、Al 浓度数据拟合出钾长石 Si、Al 溶出动力学方程微分形式如下(林培滋等, 2000, 2002), C_{Si} (体系 Si 浓度)、 C_{Al} (体系 Al 浓度) 单位为 10^{-6} , C (体系初始碱浓度) 单位为 mol/L, t (反应时间) 单位为 d, 下同。

$$dC_{Si}/dt = -(0.236C + 0.094)t + (12.49C + 1.227) \quad (2)$$

$$dC_{Al}/dt = -(0.02C + 0.032)t + (2.89C + 0.95) \quad (3)$$

石英与纯强碱、强碱复合驱液作用的 Si 浓度变化曲线见图 7。发现 Si 浓度呈线性增加, 60 d 时超过 300×10^{-6} , 故石英在反应全程发生着溶蚀作用,

其以 SiO_2 为主的化学组成决定了其与强碱作用强烈; 相同碱浓度时纯强碱中 Si 溶出量更大。拟合出石英 Si 溶出动力学方程微分形式如下, 属零级反应。

$$\text{纯强碱: } dC_{Si}/dt = 1.5174 \ln C + 9.235 \quad (4)$$

$$\text{复合驱液: } dC_{Si}/dt = 2.3764 C + 2.7496 \quad (5)$$

高岭石与强碱复合驱液作用的 Si、Al 浓度变化曲线见图 11。发现 60 d 时 Al 溶出量约为 Si 的 3 倍, 这与钾长石结果相反, 原因是与钾长石架状结构中被 Al^{3+} 置换了部分 Si^{4+} 的硅氧四面体相比, 高岭石层状结构中铝氧八面体更易被破坏, 且高岭石 Al 元素质量分数高于钾长石。拟合出高岭石 Si、Al 溶出动力学方程微分形式如下:

$$dC_{Si}/dt = -(0.302C + 0.026)t + (11.58C + 0.58) \quad (6)$$

$$dC_{Al}/dt = -(0.652C + 0.045)t - (231.3C^2 - 94.03C + 0.211) \quad (7)$$

钾长石、石英、高岭石与强碱复合驱液作用 60 d

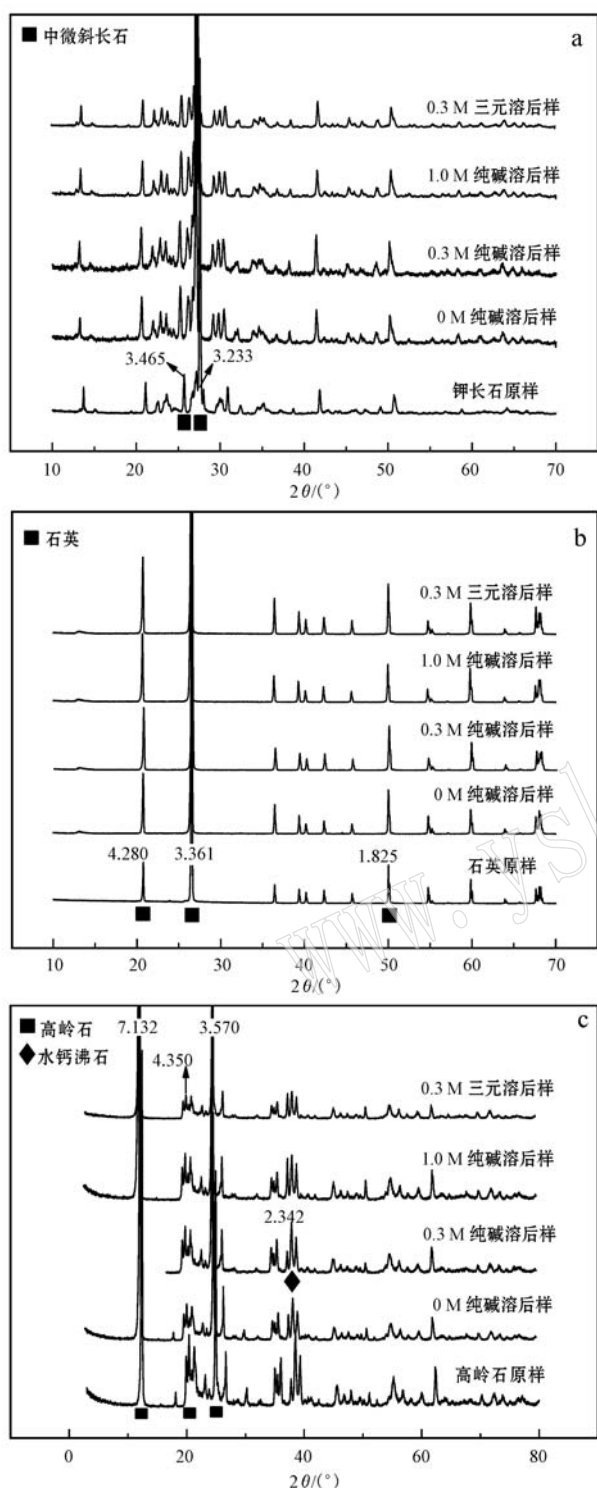


图5 钾长石(a)、石英(b)、高岭石(c)原样及碱溶后样品的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of potassium feldspar (a), quartz (b), kaolinite (c) and dissolved samples

后溶出离子量随体系碱浓度变化的曲线见图9。发现3种矿物溶出离子量随碱浓度的增大而增大,说明

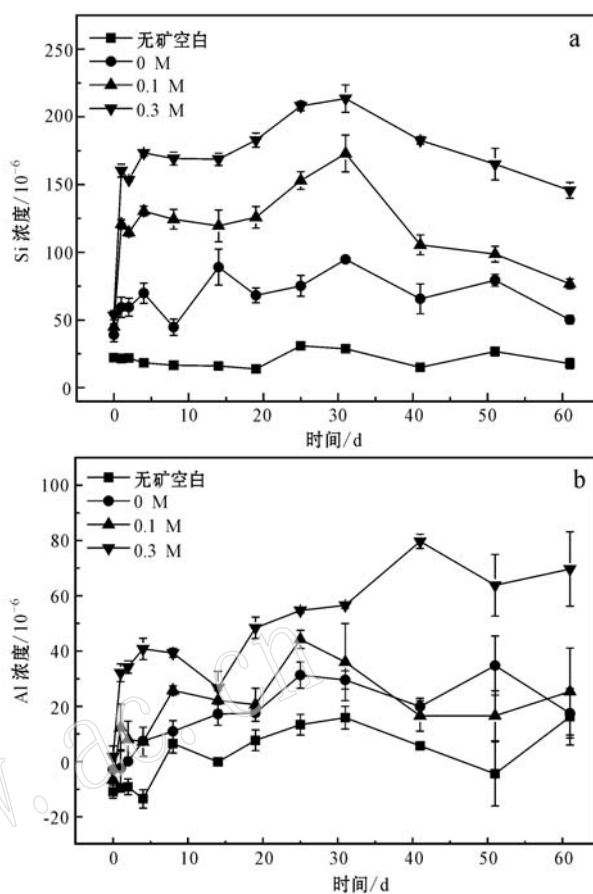


图6 钾长石-强碱复合驱液 Si(a)、Al(b)浓度变化曲线

Fig. 6 Concentration-time curves of Si (a) and Al (b) in ASP with potassium feldspar

碱对矿物的溶蚀程度与其浓度呈正相关;3种矿物溶出离子量占矿物量的质量分数均很小,高岭石在碱浓度1.0 M时的溶出量最大,也只有3.02%。

对纯强碱及强碱复合驱液与储层矿物作用程度及产物的比较总结见表2,其中“碱溶”指 OH^- 作用强弱程度,“复合物”指聚合物和表面活性剂作用强弱程度,“沉淀物”指多种溶蚀作用后形成的新的物相。

2.5 作用机理

强碱复合驱液与长石的反应,一方面 NaOH 电离的 OH^- 会溶蚀长石产生 SiO_3^{2-} 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,另一方面 NaOH 电离的 Na^+ 可与长石中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等发生离子交换,与 SiO_3^{2-} 、 OH^- 反应生成硅酸盐和氢氧化物沉淀。强碱复合驱液与粘土矿物的反应,由于高岭石层状结构中铝氧八面体较硅氧四面体更易被碱破坏,故碱溶后 AlO_2^- 溶出量比 SiO_3^{2-} 多, Na^+ 亦可置换出粘土矿物中的 Ca^{2+} 与 SiO_3^{2-} 和 AlO_2^- 反应生成水钙沸石(12)。强碱复合驱液与石

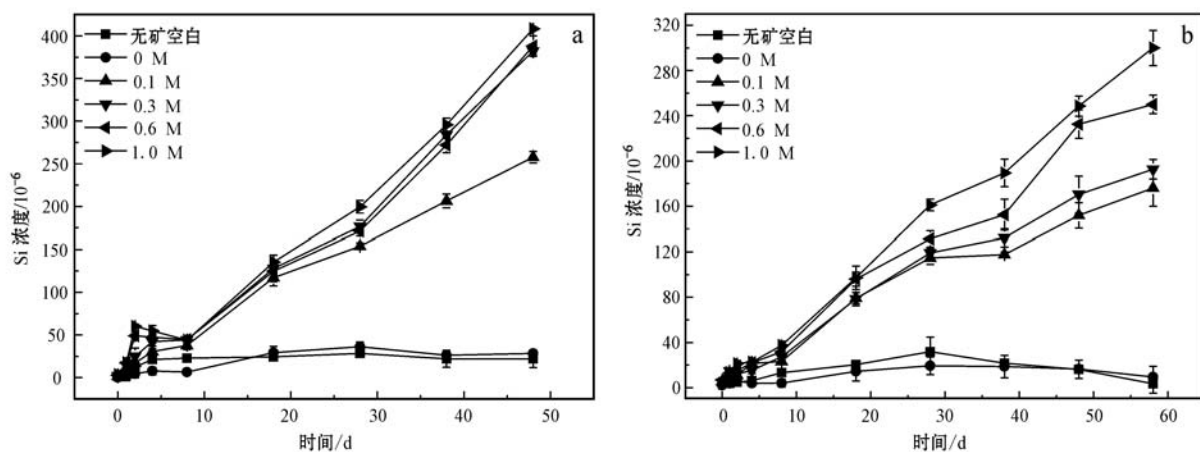


图7 石英-纯强碱(a)、强碱复合驱液(b)Si浓度变化曲线

Fig. 7 Concentration-time curves of Si in pure alkali (a) and ASP (b) with quartz

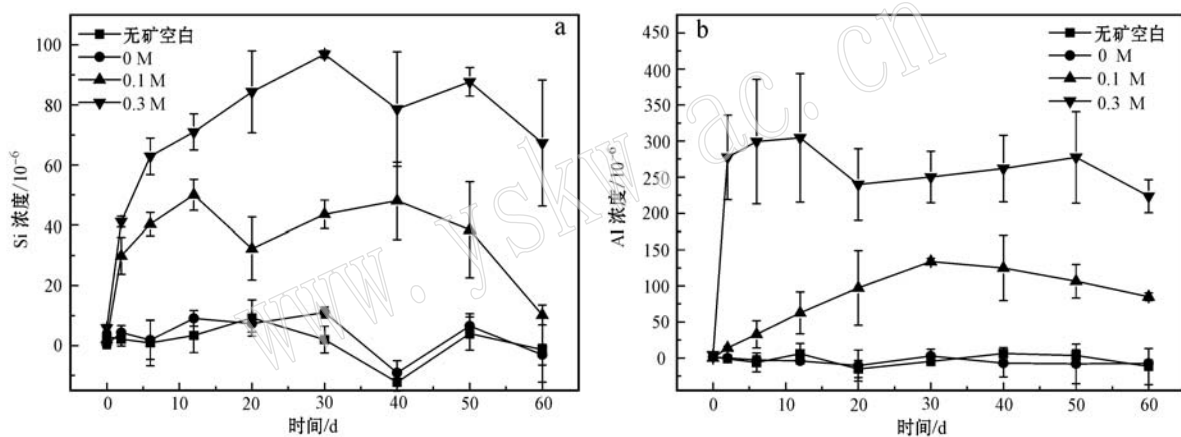


图8 高岭石-强碱复合驱液 Si(a)、Al(b)浓度变化曲线

Fig. 8 Concentration-time curves of Si (a) and Al (b) in ASP with kaolinite

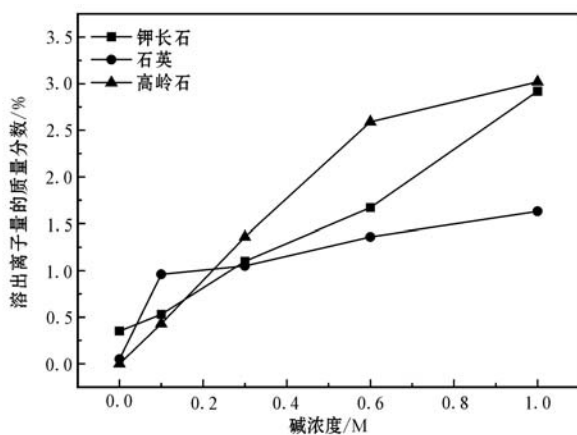
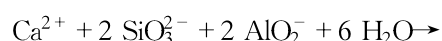
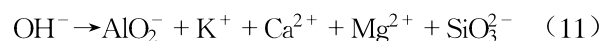
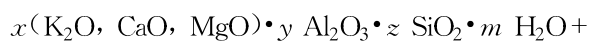
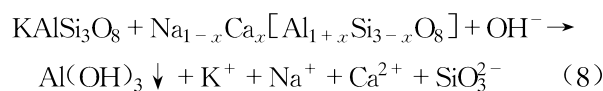


图9 3种矿物溶出离子量随碱浓度变化的曲线

Fig. 9 Ionic dissolution weight-alkali concentration curves of three minerals

英的反应, OH^- 溶蚀出的 SiO_3^{2-} 胶团在摩擦力或温度变化时可积聚形成原硅酸, 进一步脱水形成不溶的晶体 SiO_2 , 这种硅垢可为碳酸盐垢提供晶核, 碳酸盐垢亦可为其提供附着表面, 两者相互促进加速结垢(姜伟, 2013), 故石英碱溶后表面出现碳酸盐颗粒。主要反应如下:



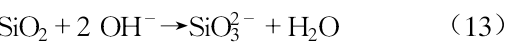


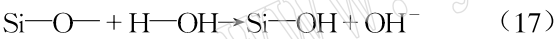
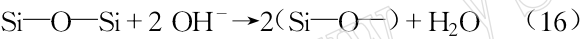
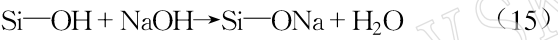
表 2 纯强碱及强碱复合驱液与储层矿物作用程度及产物

Table 2 The extents and products of interaction between pure alkali, ASP and reservoir minerals

体系	纯强碱		强碱复合驱液		
	碱溶	沉淀物	碱溶	复合物	沉淀物
钾长石	较强	三水铝石	中	弱	三水铝石
石英	强	无	强	弱	方解石
高岭石	强	水钙沸石	强	弱	无

注：强：Si、Al 浓度>250×10⁻⁶；中：250×10⁻⁶>Si、Al 浓度>100×10⁻⁶；弱：Si、Al 浓度<100×10⁻⁶。

总之强碱复合驱液中强碱与硅酸盐类岩石表面接触并发生溶蚀，生成可溶性基团进入地层流体(15)；岩石内部硅氧桥键逐渐被破坏，硅不断溶出，岩石结构逐渐解体(16)；断裂的桥键氧与水分子作用又产生 OH⁻，进一步加强碱对岩石矿物的溶蚀破坏作用(17)。



三元复合驱液注入储层后与岩心矿物、地层流体、原油组成复杂体系，一方面碱对储层矿物造成溶蚀，另一方面碱与地层流体间发生离子交换等物理化学作用，这些作用导致采出液中富集成垢离子(SiO₃²⁻、AlO₂⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、OH⁻、CO₃²⁻等)。当采出液流入近井地带时，周围介质环境的温度、压力骤降，动力学条件亦变化，加之不同 pH 值和硬度的地层水与之混相，成垢离子平衡状态被打破，随即出现饱和，持续产生大量的铝硅酸盐、二氧化硅及碳酸盐沉淀，沉积在油井设备附近造成严重的结垢问题。

3 结论

(1) 钾长石与强碱复合驱液作用后生成结晶较差的三水铝石和硅酸盐沉淀物，钾长石与强碱间的金属离子斥力及其稳定的架状结构决定了其与强碱的作用弱于石英、高岭石；石英与强碱复合驱液的化学反应属零级反应，作用后石英表面产生碳酸盐颗粒物，石英以 SiO₂ 为主的化学组成决定了其与强碱作用强烈；高岭石与强碱复合驱液作用后结晶变差，

纯强碱溶后生成水钙沸石沉淀物，高岭石的层状结构尤其铝氧八面体层易被碱破坏决定了其与强碱作用强烈。

(2) 强碱复合驱液对钾长石、石英、高岭石的溶蚀破坏程度与碱浓度呈正相关；强碱通过破坏矿物内部的硅氧桥键使硅不断溶出，导致硅酸盐类岩石结构逐渐解体。

致谢 感谢大庆油田勘探开发研究院采收率二室在制定实验计划、完善实验方法方面给予的建议，特别要感谢采收率二室吴国鹏、伍晓林和侯兆伟三位高级工程师在数据处理和文章撰写过程中给予的指导和帮助。

References

Chen Shiyu, Liu Anfang, Sun Xuena, *et al.* 2006. Analysis of scale and research on scale control technique for weak base ASP flood[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 25: 97~99 (in Chinese).

Gao S T, Li H B and Li H F. 1995. Laboratory investigation of combination of alkaline/surfactant/polymer technology for Daqing EOR [J]. *SPE Reserv Eval Eng.*, 10(3): 194~197.

Ge Zhixin, Liu Weidong and Huang Yanzhang. 2006. A study on formation damage caused by alkali in ASP flooding system[J]. *Oilfield Chemistry*, 23(4): 362~364(in Chinese).

Goto K and Okura T. 2008. Colorimetric determination of silicate in the presence of polymerized silicate[J]. *Japan Analyst*, 4: 175~176.

Hu Shuqiong, Li Xue, Lu Xiangguo, *et al.* 2013. Research on damage of alkali/surfactant/polymer flooding to reservoir rock and their interaction mechanism[J]. *Oilfield Chemistry*, 30(4): 575~580(in Chinese).

Jia Qing, Zhou Bin, Zhang Yanqing, *et al.* 2001. Forming mechanism of silicon scale in three-component complex drive and its affecting elements [J]. *Oil-gasfield Surface Engineering*, 20(1): 31~32(in Chinese).

Jiang Wei. 2013. Research on scaling mechanism and removing technology of ASP flooding oil pipeline[D]. Daqing: Northeast Petroleum University (in Chinese).

Jiang Wei, Yuan Dandan, Dong Jing, *et al.* 2013. Study on oil pipeline scaling of ASP flooding and descaling effect of Daqing No. 6 Oil Production Plant[J]. *Chemical Engineer*, 211(4): 39~41 (in Chinese).

Li Daoshan, Xu Zhengshun and Zheng Fengping. 2000. A laboratory study on ASP flooding in the low permeable oilfield of north Putaohua[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 19 (1): 37~39(in Chinese).

Lin Peizi, Huang Shiyu, Luo Hongyuan, *et al.* 2000. The study of alkali re-

- acting with component containing silicon and alumina in enhancing oil recovery by combined chemical flooding[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 29(5): 252~253(in Chinese).
- Lin Peizi, Zeng Li, He Daiping, *et al.* 2002. Reaction and its kinetics of montmorillonite, quartz with alkaline solution[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 31(3): 144~149(in Chinese).
- Murthy N S and Minor H. 1990. General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers[J]. *Polymer*, 31(6): 996~1 002.
- Oddo J E, Smith J P and Tomson M B. 1991. Analysis of and solutions to the CaCO_3 and CaSO_4 scaling problems encountered in wells off shore Indonesia[A]. *Society of Petroleum Engineers*, 522~528.
- Oddo J E and Tomson M B. 1994. Why scale forms in the oil field and methods to predict it[J]. *SPE Production & Facilities*, 9(1): 47~54.
- Ohen H A, Williams L E, Lynn J D, *et al.* 2004. Assessment and diagnosis of inorganic-scaling potential using near infrared technology for effective treatment[J]. *SPE Production & Facilities*, 19(4): 245~252.
- Pardue J E. 1991. A new inhibitor for scale squeeze applications[A]. *Society of Petroleum Engineers*, 534~539.
- Sun Wancheng. 2011. The study of anti-scaling technology in ASP flooding in Nanwuqu of Sanan oilfield[D]. Daqing: Northeast Petroleum University(in Chinese).
- Sweeney F M and Cooper S D. 1993. The development of a novel scale inhibitor for severe water chemistries[A]. *Society of Petroleum Engineers*, 492~496.
- Tang Hongming, Meng Yingfeng, Chen Zhong, *et al.* 2002. Scale prediction and analysis in ASP combination flooding in Daqing oilfield[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 19(2): 9~12 (in Chinese).
- Thornton S D and Radke C J. 1988. Dissolution and condensation kinetics of silica in alkaline solution[J]. *SPE Reserv Eval Eng.*, 3(2): 743~752.
- Wang D M, Zhang Z H, Cheng J C, *et al.* 1996. Pilot test of alkaline surfactant polymer flooding in Daqing oil field[J]. *SPE Reserv Eval Eng.*, 6: 657~670.
- Wang Xianjun and Wang Qingguo. 2003. An experimental study on rock/water reactions for alkaline/surfactant/polymer flooding solution used at Daqing[J]. *Oilfield Chemistry*, 20(3): 250~253(in Chinese).
- Wang Y P and Cheng J C. 2003. The scaling characteristics and adaptability of mechanical recovery during ASP flooding[J]. *J. Daqing Petrol. Inst.*, 27(2): 20~22.
- Xing Shunquan and Xin Guoqiang. 1987. Study on the autogenous clay minerals in sandstone of Daqing oilfield[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 6(1): 11~17(in Chinese).
- Yang Jiwen, Xu Liangzhu, Jiang Xin, *et al.* 2005. Study on the adsorption of aluminum ions on silica by X-ray Photoelectron Spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 22(3): 666~668(in Chinese).
- Yu Xiaodan. 2013. Numerical simulation study on optimized injection scheme of ASP flooding[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 18: 145~146(in Chinese).
- Zhao Xin, Wei Liansheng, Lin Zhangji, *et al.* 1993. Study of the sorption of elements on the surface of feldspars, muscovite and hornblende by means of XPS II. Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Nd, Sm, Gd [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 15(1): 19~25(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈仕宇, 刘安芳, 孙雪娜, 等. 2006. 弱碱三元复合驱结垢分析及除防垢技术研究[J]. *大庆石油地质与开发*, 25: 97~99.
- 葛稚新, 刘卫东, 黄延章. 2006. 复合驱油体系中碱对地层伤害的研究[J]. *油田化学*, 23(4): 362~364.
- 胡淑琼, 李 雪, 卢祥国, 等. 2013. 三元复合驱对储层伤害及其作用机理研究[J]. *油田化学*, 30(4): 575~580.
- 贾 庆, 周 斌, 张彦庆, 等. 2001. 三元复合驱硅质垢的形成机理及影响因素[J]. *油气田地面工程*, 20(1): 31~32.
- 姜 伟. 2013. 三元复合驱输油管结垢机理及除垢技术研究[D]. 大庆: 东北石油大学.
- 姜 伟, 苑丹丹, 董 晶, 等. 2013. 大庆采油六厂三元复合驱油井输油管道结垢原因及除垢效果研究[J]. *化学工程师*, 211(4): 39~41.
- 李道山, 徐正顺, 郑凤萍. 2000. 葡北低渗透油田三元复合驱室内实验研究[J]. *大庆石油地质与开发*, 19(1): 37~39.
- 林培滋, 黄世煜, 罗洪原, 等. 2000. 化学复合驱强化采油中碱与矿物组分的作用研究[J]. *石油与天然气化工*, 29(5): 252~253.
- 林培滋, 曾 理, 何代平, 等. 2002. 碱与岩石矿物组分(蒙脱石、石英)的相互作用及动力学研究[J]. *石油与天然气化工*, 31(3): 144~149.
- 孙万成. 2011. 萨南开发区南五区三元复合驱举升防垢配套工艺技术研究[D]. 大庆: 东北石油大学.
- 唐洪明, 孟英峰, 陈 忠, 等. 2002. 大庆油田三元复合驱过程中垢预测与垢研究[J]. *钻井液与完井液*, 19(2): 9~12.
- 王贤军, 王庆国. 2003. 大庆油田三元复合驱水岩反应实验研究[J]. *油田化学*, 20(3): 250~253.
- 邢顺全, 辛国强. 1987. 大庆油田砂岩中自生粘土矿物的研究[J]. *大庆石油地质与开发*, 6(1): 11~17.
- 杨杰文, 许良珠, 蒋 新, 等. 2005. 二氧化硅吸附铝离子的 X 射线光电子能谱(XPS)表征[J]. *光谱实验室*, 22(3): 666~668.
- 于晓丹. 2013. 三元复合驱优化注入方案数值模拟研究[J]. *内蒙古石油化工*, 18: 145~146.
- 赵 欣, 魏连生, 林漳基, 等. 1993. 元素在长石、云母、角闪石表面吸附的 XPS 研究 II. 钛、铬、钴、镍、铜、钨、钨、钨[J]. *核化学与放射化学*, 15(1): 19~25.