

钙镁硅酸盐溶度积常数的测定

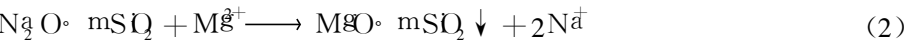
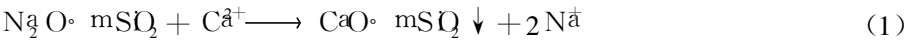
由 庆* 赵福麟 王业飞 戴彩丽 穆丽娜 何 龙
(中国石油大学石油工程学院 东营 257061)

摘 要 借助高频等离子体发射光谱分别测定了一定温度下钙镁硅酸盐(CaO·mSiO₂、MgO·mSiO₂, 其中 m 为模数)饱和溶液中 Ca²⁺、Mg²⁺的平衡浓度, 从而计算该温度下钙镁硅酸盐的溶度积常数, 并研究了温度及水玻璃模数对钙镁硅酸盐溶度积常数的影响。结果表明, 在同一温度下钙硅酸盐溶度积常数比镁硅酸盐溶度积常数小, 在 30℃下, 水玻璃模数 m 为 3.29 时, 钙硅酸盐的溶度积常数为 1.14×10⁻⁸; 而镁硅酸盐的溶度积常数为 2.29×10⁻⁵; 随着温度升高钙镁硅酸盐溶度积常数减小, 当温度升高至 90℃时, 钙硅酸盐的溶度积常数减小至 0.92×10⁻⁸, 而镁硅酸盐的溶度积常数减小至 1.68×10⁻⁵; 在同一温度下随着水玻璃模数的增加, 与其对应钙镁硅酸盐溶度积常数减小, 由于模数的增加使沉淀中硅酸根离子直径变大, 与钙镁离子反应生成钙镁硅酸盐晶体更易于沉淀, 且更不易溶解, 从而使钙镁硅酸盐的溶度积常数减小。

关键词 钙镁硅酸盐, 溶度积常数, 水玻璃

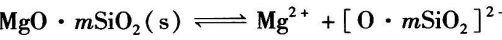
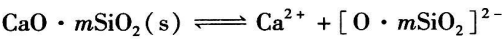
中图分类号: O657.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2007)12-1464-03

油田上常采用水玻璃(Na₂O·mSiO₂, m 为模数)在地层与钙镁离子反应生成钙镁硅酸盐沉淀型堵剂(CaO·mSiO₂、MgO·mSiO₂), 反应见式(1)和式(2), 达到堵塞地层, 改善波及系数, 提高采收率的目的^[1]。该沉淀型堵剂的优点是耐温、耐盐, 工作液的腐蚀性很低, 能封堵离井眼不同距离的地层, 特别适合高温、高盐油藏的堵水调剖, 因而备受关注^[2]。该沉淀型堵剂析出条件是上述反应的离子浓度乘积是否达到或超过其溶度积常数(K_{sp})。目前, 未见有关钙镁硅酸盐溶度积常数的文献报道, 本文采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定了一定温度下钙镁硅酸盐饱和溶液中 Ca²⁺、Mg²⁺的平衡浓度, 从而计算出该温度下钙镁硅酸盐的溶度积常数, 不仅对高温高盐油藏油田进一步提高采收率有理论指导作用, 而且是对钙镁难溶盐溶度积常数的扩展, 并且为钙镁硅酸盐热力学函数的测定奠定基础。



无水氯化钙、氯化镁和硝酸银均为分析纯试剂; 3 种水玻璃(模数分别为 1.22、2.26 和 3.29)均为工业品。CPS-1000 M 型高频等离子体发射光谱仪(日本岛津仪器公司)。

在一定温度下, 利用等摩尔浓度、等体积氯化钙或氯化镁溶液与水玻璃溶液生成钙镁硅酸盐饱和溶液, 从而测定钙镁硅酸盐的溶度积常数^[3~8]。



$$K_{sp}(CaO \cdot mSiO_2) = a_{[Ca^{2+}]} \cdot a_{[O \cdot mSiO_2]^{2-}} = c_{[Ca^{2+}]} \cdot f_{[Ca^{2+}]} \cdot c_{[O \cdot mSiO_2]^{2-}} \cdot f_{[O \cdot mSiO_2]^{2-}}$$

$$K_{sp}(MgO \cdot mSiO_2) = a_{[Mg^{2+}]} \cdot a_{[O \cdot mSiO_2]^{2-}} = c_{[Mg^{2+}]} \cdot f_{[Mg^{2+}]} \cdot c_{[O \cdot mSiO_2]^{2-}} \cdot f_{[O \cdot mSiO_2]^{2-}}$$

因为钙镁硅酸盐的溶度积常数比较小, 其饱和溶液中的离子强度很小, 对应的活度系数近似等于 1, 此时溶度积可以按下式计算:

$$K_{sp}(CaO \cdot mSiO_2) = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{[O \cdot mSiO_2]^{2-}} = \gamma_{Ca^{2+}}^2 \tag{3}$$

$$K_{sp}(MgO \cdot mSiO_2) = \gamma_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{[O \cdot mSiO_2]^{2-}} = \gamma_{Mg^{2+}}^2 \tag{4}$$

由此可知, 测定钙镁硅酸盐饱和溶液中钙离子和镁离子的平衡浓度, 再根据式(3)和式(4)可以计算该温度下钙镁硅酸盐的溶度积常数。

2006-12-20 收稿, 2007-05-05 修回
通讯联系人: 由庆, 男, 博士研究生; E-mail: youqing_dan@163.com; 研究方向: 提高采收率及油田化学

在一定温度下, 将 25 mL 0.1 mol/L CaCl_2 溶液 (或 25 mL 0.1 mol/L MgCl_2 溶液) 与 25 mL 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ ($m=3.29$) 溶液在加热电磁搅拌中均匀搅拌 12 h 静止陈化 12 h 后将陈化后的上层清液弃去, 用蒸馏水洗涤至无 Cl^- 为止^[3] (可用 0.01 mol/L 硝酸银溶液检验), 从而得到了纯净的钙镁硅酸盐沉淀, 待用。然后将钙镁硅酸盐沉淀分别置于 100 mL 干净的烧杯中, 加入 50 mL 蒸馏水, 均匀搅拌 12 h 静止后上层清液即为钙镁硅酸盐的饱和溶液。

用 0.3 μm 滤膜的针筒式微孔过滤器, 从钙镁硅酸盐的饱和溶液中吸取钙镁硅酸盐饱和溶液各 10 mL, 目的是除去饱和溶液中微小的沉淀颗粒, 防止沉淀颗粒中钙镁元素对饱和溶液中钙镁离子平衡浓度的影响。然后放入 100 mL 容量瓶中并定容。最后用高频等离子体发射光谱仪分析其中钙镁离子的平衡浓度。

结果与讨论

在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下, 将待用的钙镁硅酸盐沉淀真空干燥至恒重, 分别测得沉淀质量, 并与相对应钙镁硅酸盐沉淀量的理论值进行了对比, 其结果见表 1。表中可见, 生成钙镁硅酸盐沉淀量的实际值与按式 (1) 和式 (2) 反应的理论值一致。由此可知, 生成钙镁硅酸盐沉淀中 m 值与反应物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ 中的值一致, 仍为 3.29。

表 1 钙镁硅酸盐沉淀的分析
Table 1 Analysis of calcium silicate and magnesium silicate

	Measured value/g				Theoretical value/g
	1 st	2nd	3rd	average	
Calcium silicate	0.633 8	0.634 0	0.634 1	0.634 0	0.633 5
Magnesium silicate	0.593 6	0.593 7	0.594 1	0.593 8	0.593 5

在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, 用高频等离子体发射光谱仪分别测定钙镁硅酸钙饱和溶液中钙镁离子的平衡浓度, 测得 3 次平均值 $\bar{c}_{\text{Ca}^{2+}}$ 为 1.068×10^{-4} mol/L, 再根据式 (3), 得出硅酸钙溶度积 $K_{\text{sp}}=1.14 \times 10^{-8}$ 。同样, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, $\bar{c}_{\text{Mg}^{2+}}$ 为 4.785×10^{-3} mol/L, 根据式 (4), 硅酸镁的溶度积常数 $K_{\text{sp}}=2.29 \times 10^{-5}$ 。

在同一温度下, 钙硅酸盐的溶度积常数远远小于镁硅酸盐的溶度积常数。钙镁属同一主族, 与镁离子相比, 钙离子的质量较大, 对硅酸根离子有较大的静电引力, 具有较大的晶格能, 且生成的沉淀不易溶解, 因此钙硅酸盐更易生成沉淀, 溶度积常数较小。

目前, 绝大多数难溶盐的溶度积常数随着温度的升高而降低, 因此也研究了温度对钙镁硅酸盐溶度积常数的影响, 测定结果见表 2。从表 2 可以看出, 随着温度的升高, 钙镁硅酸盐溶度积常数皆下降。温度升高, 反应物的碰撞频率增加, 加快了反应速度, 更易容易反应生成沉淀。

水玻璃的模数不同, 相应生成的钙镁硅酸盐沉淀中的模数也不同, 因此考察了在同一温度下, 水玻璃的模数对钙镁硅酸盐溶度积常数的影响, 结果见图 1、图 2。

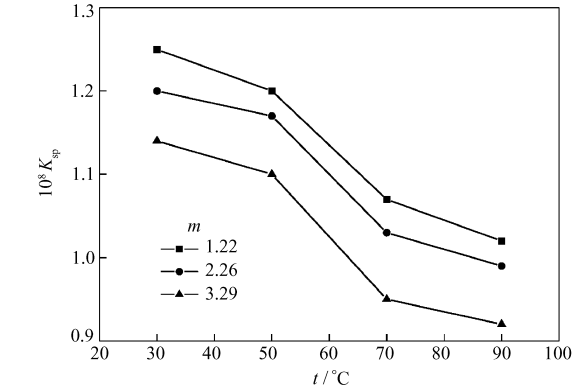


图 1 水玻璃的模数不同对钙硅酸盐溶度积常数的影响
Fig 1 Effects of moduli of water glass on solubility product of calcium silicate

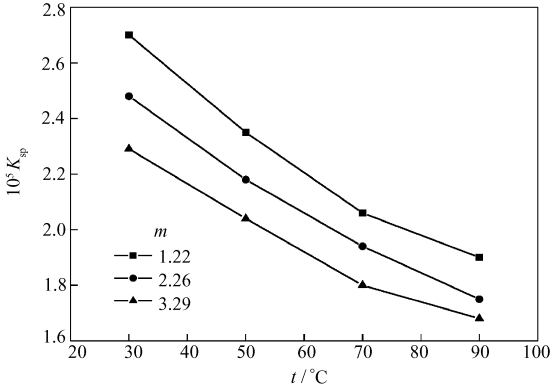


图 2 水玻璃的模数不同对镁硅酸盐溶度积常数的影响
Fig 2 Effects of moduli of water glass on solubility product of magnesium silicate

表 2 钙镁硅酸盐在不同温度下的溶度积常数
Table 2 Solubility products of calcium silicate and magnesium silicate at different temperatures

$t/^{\circ}\text{C}$	$10^8 K_{\text{sp}}(\text{CaO} \cdot \text{mSiO}_2)$	$10^5 K_{\text{sp}}(\text{MgO} \cdot \text{mSiO}_2)$	$t/^{\circ}\text{C}$	$10^8 K_{\text{sp}}(\text{CaO} \cdot \text{mSiO}_2)$	$10^5 K_{\text{sp}}(\text{MgO} \cdot \text{mSiO}_2)$
30	1.14	2.29	70	0.95	1.80
50	1.10	2.04	90	0.92	1.68

The modulus is 3.29

从图 1 和图 2 可知,随着水玻璃的模数增加,与其对应钙镁硅酸盐的溶度积常数相应减小。模数的增加使沉淀中硅酸根离子直径变大,与钙镁离子反应生成钙镁硅酸盐晶体更易于沉淀,且更不易溶解,从而使钙镁硅酸盐的溶度积常数减小。

参 考 文 献

1 ZHAO Fu-Lin(赵福麟)Chief-Ed(主编). Oil Production Chemicals(采油用剂)[M], Chap.t 2(第 2 章). Shandong Dongying(山东东营): University of Petroleum Press (石油大学出版社), 1997

2 ZHAO Fu-Lin(赵福麟)Chief-Ed(主编). Oilfield Chemistry(油田化学)[M], Chap.t 5(第 5 章). Shandong Dongying(山东东营): University of Petroleum Press (石油大学出版社), 2000

3 YANG Yong-Bin(杨永彬), NI Chun-Lin(倪春林). J Huanggang Norm Univ 黄冈师专学报[J], 1995 15(3): 43

4 MA Wen-Lian(马文莲), ZHANG Yan-Jie(张彦杰), ZHANG Ya-Qiu(张亚秋). J Jinzhou Medical College 锦州医学院学报[J], 2000 21(1): 7

5 SONG Ling-Ying(宋龄瑛), LIANG Shu-Fen(梁淑芬), JIANG Du-Xiao(蒋笃孝), WU Liu-Ying(吴柳英), WANG Qian(王倩). Guangdong Chem Ind 广东化工[J], 2006 33(11): 28

6 LIU Ya-Fen(刘亚芬). J Chem Education(化学教育)[J], 2006 27(8): 62

7 Donald Langmuir, John Mahoney, John Rowson. Geochimica et Cosmochimica Acta[J], 2006 70(12): 2942

8 Zhao H K, Tang C, Zhang D S, Li R R, Wang Y Q, Xu W L. CalPhad[J], 2007 31(2): 281

Determination of Solubility Product of Calcium
and Magnesium Silicate

YOU Qing*, ZHAO Fu-Lin, WANG Ye-Fei, DAI Cai-Li, MU Li-Na, HE Long
(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Dongying 257061)

Abstract The equilibrium concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} in a calcium and magnesium silicate ($\text{CaO} \cdot \text{mSiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{mSiO}_2$, m is the modulus) saturated solution was determined with an CPS-1000 IV high frequency plasma emission spectrograph at a certain temperature. The solubility product of calcium and magnesium silicate was calculated, and the effects of temperature and water glass modulus on the solubility product were also studied in this article. The results indicate that the solubility product of calcium silicate is smaller than that of the magnesium silicate. When the temperature is 30°C and the water glass modulus is 3.29, the solubility product of calcium silicate is 1.14×10^{-8} , while the solubility product of magnesium silicate is 2.29×10^{-5} . At the same temperature, the solubility product of the corresponding calcium and magnesium silicate decreases with the increase in the water glass modulus. Since the increase in the modulus causes the silicate ionic diameter to become bigger, the calcium and magnesium silicate crystal is easier to precipitate, which makes the solubility product of both calcium and magnesium silicate decrease.

Keywords calcium and magnesium silicate; solubility product; water glass