

УДК 538.9:548.5

КОНКУРЕНТНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И АМОРФНОЙ ФАЗ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНАТА И НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНАТА КАЛЬЦИЯ

© 2005 г. В. А. Журавлев, Ф. Ф. Чаусов, С. С. Савинский

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 15.01.2004 г.

Рассматривается проблема математического моделирования конкурентного роста кристаллической и аморфной фаз из водного раствора карбоната и нитрилотриметилфосфоната кальция при различных значениях пересыщения раствора и соотношения компонентов. Предложена математическая модель, позволяющая провести анализ действия адсорбционных ингибиторов, в частности органофосфонатов, на образование кристаллической и аморфной фаз. Приводятся экспериментальные данные о содержании кристаллической и аморфной фаз в системе при различных значениях пересыщения раствора и соотношения компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования процессов кристаллизации из пересыщенных водных растворов обусловлена большим значением этих процессов для целого ряда отраслей. Так, в процессах нефтедобычи кристаллизация минеральных солей из высокоминерализованных пластовых вод приводит к снижению проницаемости нефтеносного пласта и дебита скважин, а также эффективности технологического оборудования. Близкие физико-химические закономерности характерны для процессов солеотложения в теплотехническом оборудовании, которое приводит к образованию на поверхностях теплопередачи слоя накипи и резко снижает эффективность и экономичность теплоэнергетических систем.

В качестве эффективных ингибиторов кристаллизации нашли применение [1, 2] оксиэтилидендифосфоновая кислота $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ и нитрилотриметилфосфоновая кислота $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ (НТФ), которые образуют с ионами металлов стойкие соединения (фосфонаты). Однако практическое применение ингибиторов класса органофосфонатов (и, соответственно, эффективность работы нефтепромыслового и теплоэнергетического оборудования) в настоящее время ограничивается нежелательным побочным эффектом – образованием твердых фаз, содержащих, наряду с ионами щелочноземельных металлов, ионы фосфонатов. С эмпирической точки зрения образование таких фаз анализируется в [3, 4]. В настоящей работе предлагается методика математического моделирования динамики конкурентного роста фаз различной структуры из пересыщенных растворов солей щелочноземельных металлов в присутствии ингибиторов.

Считается установленным, что ингибирующее действие фосфонатов на рост кристаллов связано с их способностью адсорбироваться на поверхности кристаллов и препятствовать процессу встраивания структурных единиц кристалла в кристаллическую решетку. В работах [5, 6] установлена критическая степень заполнения поверхности кристалла частицами ингибитора Θ_c , при которой рост кристалла прекращается. Например, в присутствии ионов нитрилотриметилфосфоната кальция $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{CaH}^{3-}$ (НТФК) рост кристаллов карбоната кальция прекращается при $\Theta_c \sim 0.1$, а кристаллов сульфата бария – при $\Theta_c \approx 0.16$. В работе [6] показано, что зависимость скорости роста кристалла $w(C)$ от концентрации C ингибиторов данного класса (в частности, НТФК) может быть описана выражением вида

$$w(C) = \begin{cases} w(0) \exp(-K_i C), & \Theta < \Theta_c, \\ 0, & \Theta \geq \Theta_c, \end{cases} \quad (1)$$

где K_i – коэффициент эффективности ингибирования, который зависит от структуры и потенциальной энергии взаимодействия частиц ингибитора и поверхности кристалла, а также от температуры.

Зависимость (1) теоретически обоснована в работе [7] с точки зрения теории послойного роста кристалла, где также показано, что при значениях относительного пересыщения раствора порядка единицы зависимость вида (1) вытекает из модели континуального ступеней роста на потенциальном рельефе кристалла, который формируется адсорбированными на гранях кристалла частицами ингибитора. При этом статистический характер адсорбции частиц ингибитора приводит к формированию потенциальных барьеров случай-

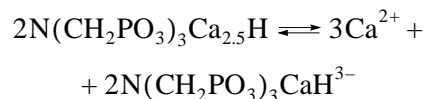
ной высоты; когда доля проницаемой для движущихся ступеней части поверхности кристалла становится меньше 0,5, рост кристалла прекращается. Полученные в работе [7] теоретические выражения для K_i и Θ_c приводят к численным результатам, согласующимся с известными экспериментальными данными.

При значениях относительного пересыщения в несколько десятков единиц теория континуального протекания неприменима, так как радиус критического двумерного зародыша становится сопоставимым с параметром кристаллической решетки. Для данного случая в работе [7] предложена модель протекания на двумерной квадратной решетке. В предложенной модели предполагается, что рост кристалла становится невозможным, когда доля свободных от адсорбированных частиц ингибитора ячеек становится меньше критического значения, равного 0,592. Данная модель приводит к количественным выражениям для критической степени заполнения поверхности, которые согласуются с известными экспериментальными данными.

Вместе с тем, последовательный анализ процесса кристаллизации при высоких (порядка сотен и тысяч) значениях относительного пересыщения раствора, предпринятый в работе [7], приводит к выводу о том, что в этих условиях зародышеобразование приобретает массовый характер и протекает с высокой интенсивностью во всем объеме раствора. В этих условиях торможение роста кристаллов адсорбированными частицами ингибитора должно приводить к образованию частиц твердой фазы размером от величины порядка размеров элементарной ячейки кристаллической решетки до 10^{-6} – 10^{-7} м, поверхность которых покрыта слоем адсорбированных частиц ингибитора. Возможность агрегирования таких частиц приводит к образованию фаз с аморфной структурой.

Образование аморфных фаз в рассматриваемой области значений относительного пересыщения раствора отмечено в работах [3, 4]. При этом в работе [3] отмечено, что твердая фаза, формирующаяся в области высоких значений относительного пересыщения раствора в присутствии ингибитора, имеет приблизительно постоянный химический состав. Например, в пересыщенных растворах солей кальция в присутствии НТФК образуется аморфная фаза, химический состав которой может быть выражен эмпирической формулой $N(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Ca}_{2,5}\text{H}$. В работе [3] указана также растворимость аморфной фазы $N(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Ca}_{2,5}\text{H}$ в воде: так, при температуре 343 К и рН 5,5 растворимость аморфной фазы составляет 174 г/м³. Аморфная фаза является метастабильной и может переходить в кристаллическую фазу того же химического состава, однако скорость такого пре-

вращения мала, и в дальнейшем ею будем пренебрегать. Ионное равновесие между твердой аморфной фазой и водным раствором, содержащим ионы кальция, водорода и ингибитора



удовлетворяет условию

$$(C_{\text{Ca},L})^{1,5}C_{\text{Inh},L} = P_2, \quad (2)$$

где C_{Ca} и C_{Inh} – молярные концентрации ионов, соответственно, кальция и ингибитора (НТФК), $P_2 \approx \text{const}$ (в ограниченной области параметров системы вблизи состояния равновесия). Авторы [4] объясняют природу образующейся твердой фазы химическим взаимодействием ионов щелочноземельных металлов с ионами ингибитора.

В работе [8] предпринята попытка связать процессы фазообразования в системе “вода–карбонат кальция–ингибитор” с молярным соотношением $N_m = C_{\text{Inh}}/C_{\text{Ca}}$. При этом авторы объясняют максимально интенсивное образование твердой фазы в определенном интервале значений N_m влиянием фиктивной турбулентности. Однако попытка связать фазообразование лишь с влиянием величины $N_m = C_{\text{Inh}}/C_{\text{Ca}}$ не проясняет истинной причины возникновения аморфной фазы, возникающей и растущей одновременно с кристаллической фазой кальцита. Привлечение для объяснения процесса формирования аморфной фазы влияния гидродинамических факторов (турбулентности) также представляется весьма произвольным.

Таким образом, необходимо признать, что удовлетворительной модели, объясняющей процесс конкурентного фазообразования, в настоящее время нет. Объяснение немоного характера зависимости количества осадка от количества вводимого ингибитора требует дополнительных экспериментальных исследований и теоретического обоснования. В настоящей работе рассматривается математическая модель и экспериментальные данные о конкурентном росте кристаллической и аморфной фаз в условиях адсорбционного ингибирования кристаллизации на примере системы “вода–карбонат кальция–НТФК”.

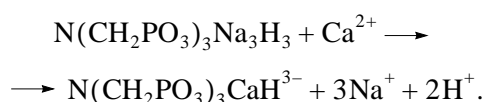
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование распределения ионов кальция между жидкой и твердой фазами проводили путем термической обработки пересыщенного раствора гидрокарбоната кальция, имитирующего типичную жесткую воду нефтеносного пласта. Для приготовления пересыщенного раствора смешивали равные объемы водных растворов, один из которых содержал ионы кальция, а другой – гидрокарбонат-ионы. Перед смешиванием

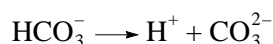
Зависимость коэффициента распределения ионов кальция и сечения твердой фазы от мольного соотношения “НТФК : кальций”

Концентрация НТФК C_{Inh} , моль/м ³	Мольное соотношение N_m	Равновесная концентрация ионов кальция в жидкой фазе	Коэффициент распределения ионов кальция v_{Ca}	Сечение твердой фазы $S \times 10^4$
0.00	0.000	21.2	0.772	4.33
0.13	0.005	24.4	0.886	2.16
0.27	0.010	24.4	0.886	2.16
0.40	0.015	24.4	0.886	2.16
0.53	0.020	24.6	0.895	1.99
0.59	0.022	24.6	0.895	1.99
0.64	0.024	24.6	0.895	1.99
0.70	0.026	24.1	0.877	2.33
0.75	0.028	23.9	0.868	2.49
0.80	0.030	23.9	0.868	2.49
0.93	0.035	23.9	0.868	2.49
1.07	0.040	23.2	0.842	2.99
2.67	0.100	20.5	0.746	4.83
4.00	0.150	15.9	0.579	7.99

растворов в них вводили в различных количествах ингибитор солейотложений “ИОМС-1”, основным компонентом которого является нейтральная натриевая соль НТФ¹, которая может быть описана приближенной формулой $N(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Na}_3\text{H}_3$ и в водной среде взаимодействует с ионами кальция по схеме:



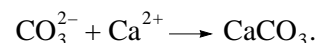
Приготовленные таким образом образцы, имитирующие пластовую воду, имели следующие молярные концентрации основных компонентов: $C_{\text{Ca}} \approx 27.5$ моль/м³, $C_{\text{HCO}_3^-} = 16$ моль/м³, $C_{\text{Inh}} \in [0; 4]$ моль/м³, что соответствует $N_m \in [0; 0.15]$. Эти образцы подвергали нагреванию до температуры 348 К в течение четырех часов с распадом гидрокарбонат-ионов по схеме:



и последующим взаимодействием карбонат-ио-

¹ Дополнительными примесями в составе ингибитора “ИОМС-1” являются соли метилиминодиметилфосфоновой кислоты и соединения ряда аминов.

нов CO_3^{2-} с ионами кальция:



Относительное пересыщение полученного раствора карбоната кальция может быть оценено по формуле $\sigma(T) \approx C_{\text{Ca}} C_{\text{CO}_3^{2-}} / P_{\text{CaCO}_3}(T) \sim 10^5$. При данном значении относительного пересыщения твердая фаза образуется во всем исследованном в настоящей работе интервале значений C_{Inh} и, соответственно, N_m .

После установления фазового равновесия проводился химический анализ, при помощи которого определялась концентрация ионов кальция в жидкой фазе $C_{\text{Ca,L}}$ и вычислялся коэффициент распределения кальция $v_{\text{Ca}} = C_{\text{Ca,L}} / C_{\text{Ca}}$. Сечение твердой фазы вычислялась по формуле $S = (1 - v_{\text{Ca}}) C_{\text{Ca}} / C_{\text{Ca,S}}$, где $C_{\text{Ca,S}}$ – молярная концентрация кальция в твердой фазе, принятая равной 29000 моль/м³.

Полученные в результате серии экспериментов значения $v_{\text{Ca}} = f(N_m)$ и $S = f(N_m)$ представлены в таблице. Таким образом, немонотонный характер исследуемой зависимости объективно подтверждается экспериментом и требует соответствующего теоретического объяснения.

Морфологию образующихся твердых фаз исследовали методом электронной микроскопии, при помощи растрового электронного микроскопа РЭМ-100У в интервале увеличений от $\times 1000$ до $\times 20000$. Фазовый состав образцов контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 в $\text{CoK}\alpha$ -излучении с длиной волны 1.79 Å.

На рис. 1а, 1б приведены электронные микрофотографии образцов твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором, содержащим ионы ингибитора и ионы кальция в мольном соотношении $N_m = 0.01$. Можно видеть, что в этом случае твердая фаза представлена исключительно кристаллическими зернами столбчатого габитуса, которые образуют ростки и друзы. Несмотря на то, что эти зерна не всегда хорошо огранены, их кристаллическое строение не вызывает сомнения. Микрофотография структуры твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором при $N_m = 0.02$, представлена на рис. 1в, 1г. Характерно наличие хорошо ограненных кристаллов таблитчатого и пластинчатого габитусов, наряду с включениями фазы, резко отличающейся по структуре и представленной агломератами зерен округлой формы. Вид этих агломератов позволяет предположить их аморфное строение. Аналогичную структуру имеет твердая фаза, находящаяся в равновесии с раствором при $N_m = 0.04$ (рис. 1д, 1е). В этом случае частицы с выраженным кристаллическим строением обнаружить в твердой фазе не удалось. Таким образом, результаты электронно-микроскопического исследования позволяют предположить, что различный характер зависимости

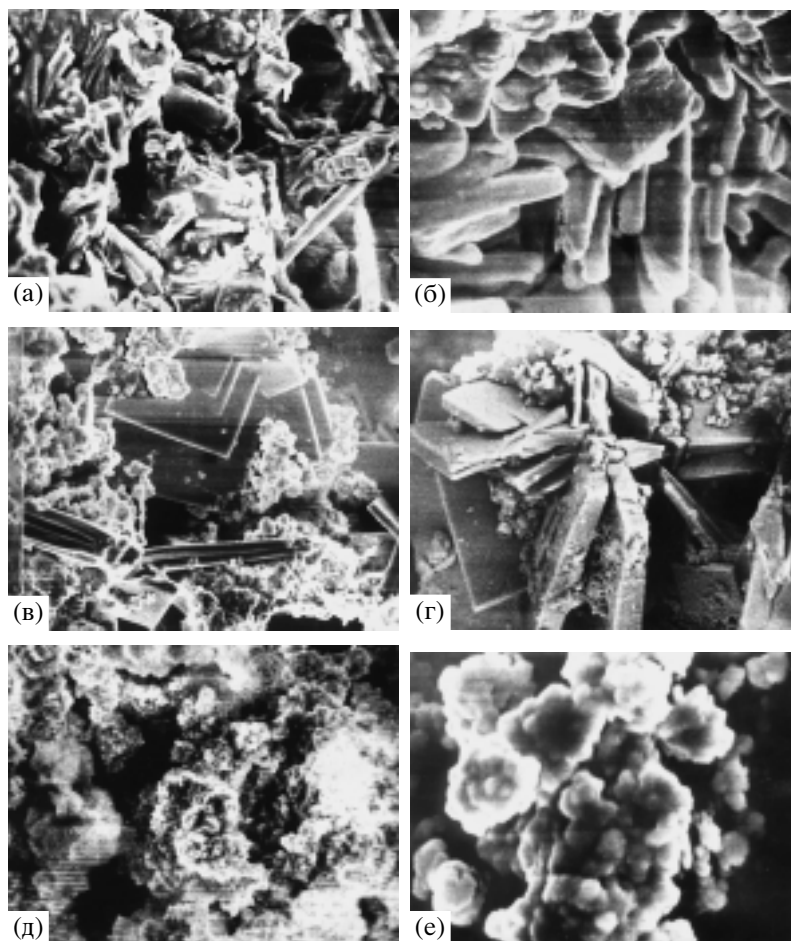


Рис. 1. Электронные микрофотографии твердых фаз, полученных в системе “вода–карбонат кальция–НТФК” при различных значениях мольного соотношения “НТФК : кальций”: а, б – $N_m = 0.01$; в, г – $N_m = 0.02$; д, е – $N_m = 0.04$. Увеличение: а, в, д – $\times 2000$; б, г, е – $\times 5000$.

$S = f(N_m)$ в различных интервалах N_m обусловлен тем, что в равновесии с раствором находятся твердые фазы различной структуры или их механическая смесь.

В целях проверки этой гипотезы были проведены рентгеновские исследования образцов твердой фазы, полученных в экспериментах при значениях $N_m = 0.01$ и $N_m = 0.04$. Полученные рентгеновские дифрактограммы представлены на рис. 2. Можно видеть, что образец твердой фазы, полученный при $N_m = 0.01$ (рис. 2а), имеет ярко выраженную кристаллическую структуру кальцита, что подтверждается наличием на дифрактограмме узких, однозначно индицируемых дифракционных рефлексов. Отметим, что рефлексы хорошо разрешены, в частности, заметно разрешение дублета α_1 – α_2 , что указывает на отсутствие напряжений, вызванных деформациями и дефектами кристаллической решетки. Твердая фаза, образовавшаяся в системе при $N_m = 0.04$ (рис. 2б), имеет рентгеноаморфную структуру. Это может быть обусловлено как полным отсутствием упорядоченного строения, так и малым размером упорядоченных блоков. Таким образом, результаты исследования дифракции рентгеновских лучей подтверждают вывод о различии строения твердых фаз, образующихся при различных значениях мольного соотношения N_m .

рядоченного строения, так и малым размером упорядоченных блоков. Таким образом, результаты исследования дифракции рентгеновских лучей подтверждают вывод о различии строения твердых фаз, образующихся при различных значениях мольного соотношения N_m .

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим систему, включающую жидкую фазу \mathcal{L} , представляющую собой раствор состава “вода–карбонат кальция–НТФК”, и две находящиеся в контакте с ней фазы \mathcal{G}_1 и \mathcal{G}_2 . Фазе \mathcal{G}_1 припишем кристаллическую структуру кальцита CaCO_3 [11], а фазе \mathcal{G}_2 – аморфную структуру соединения с химическим составом $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Ca}_{2.5}\text{H}$ [5]. Сечения фаз \mathcal{L} , \mathcal{G}_1 и \mathcal{G}_2 обозначим через L , S_1 и S_2 ; очевидно, $L + S_1 + S_2 = 1$.

Будем считать, что фазовые переходы происходят между жидкой фазой и каждой из твердых фаз согласно схеме $\mathcal{G}_1 \rightleftharpoons \mathcal{L} \rightleftharpoons \mathcal{G}_2$. Возможностью фазового перехода $\mathcal{G}_1 \rightleftharpoons \mathcal{G}_2$ пренебрежем

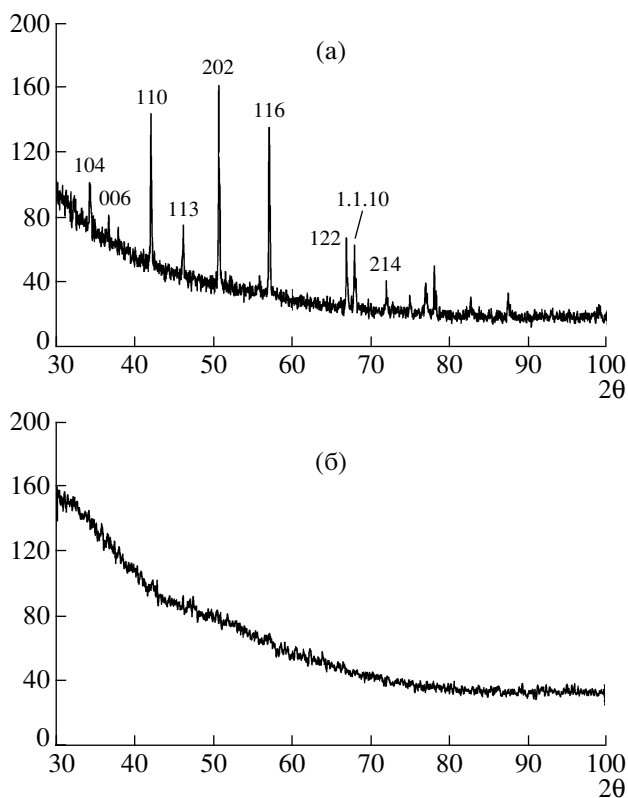


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы твердой фазы, полученной в многокомпонентной системе “вода-карбонат кальция-ингибитор” при мольном соотношении “НТФК : кальций” $N_m = 0.01$ (а) и $N_m = 0.04$ (б).

из-за малой скорости процессов в твердой фазе по сравнению со скоростью фазовых переходов на границах с раствором.

Химический состав твердых фаз будем считать приблизительно постоянным. При этом заметим, что концентрация ионов НТФК в фазе \mathcal{G}_1 не равна нулю из-за адсорбции НТФК на поверхности кристаллических зерен кальцита. Молярные концентрации ионов кальция, ионов НТФК и карбонат-ионов в фазе μ обозначим через $C_{Ca, \mu}$, $C_{Inh, \mu}$ и $C_{CO_3, \mu}$. Концентрации ионов в фазе μ связаны условием электронейтральности:

$$q_{CO_3} C_{CO_3, \mu} + q_{Ca} C_{Ca, \mu} + q_{Inh} C_{Inh, \mu} = 0, \quad (3)$$

где $q_{CO_3} = -2$, $q_{Ca} = +2$, $q_{Inh} = -3$ – заряды соответствующих ионов (выраженные в единицах заряда протона), $\mu \in \{L, S_1, S_2\}$.

В отсутствие процессов массопереноса (что соответствует замкнутой системе с мгновенным идеальным перемешиванием) общее число молей ионов кальция и НТФК в системе единичного объема составит соответственно $N_{Ca} = \sum_{\mu \in \{L, S_1, S_2\}} \mu C_{Ca, \mu} =$

$= \text{const}$ и $N_{Inh} = \sum_{\mu \in \{L, S_1, S_2\}} \mu C_{Inh, \mu} = \text{const}$. Учитывая, что на протяжении всего процесса фазообразования в рассматриваемой системе выполняются условия $S_1 \ll 1$ и $S_2 \ll 1$, можно положить $L \approx 1$ и $dL/dt \approx 0$. Кроме того, приписывая фазам \mathcal{G}_1 и \mathcal{G}_2 постоянный химический состав (что допустимо при небольших отклонениях параметров системы от состояния равновесия), можно положить $dC_{Ca, S_j}/dt \approx 0$; $dC_{Inh, S_j}/dt \approx 0$, где $j \in \{1, 2\}$. С учетом этих допущений условия материального баланса можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Ca, L}}{dt} + \sum_{j \in \{1, 2\}} \frac{dS_j}{dt} C_{Ca, S_j} &= 0, \\ \frac{dC_{Inh, L}}{dt} + \sum_{j \in \{1, 2\}} \frac{dS_j}{dt} C_{Inh, S_j} &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Равновесие $\mathcal{L} \rightarrow \mathcal{G}_1$ описывается условием $C_{Ca, L} C_{CO_3, L} = P_{CaCO_3}(T)$, где $P_{CaCO_3}(T)$ – произведение растворимости карбоната кальция при данной температуре T . Скорость роста или растворения кристалла, согласно экспериментальным данным [6] и теоретическим выкладкам [7], может быть представлена в виде

$$\frac{dS_1}{dt} = \begin{cases} \beta_1 \ln[C_{Ca, L} C_{CO_3, L} / P_{CaCO_3}(T) - 1] \times \\ \times \exp(-K_i C_{Inh, L}), & C_{Inh, L} < C_{Inh, L_c}, \\ 0, & C_{Inh, L} \geq C_{Inh, L_c}, \end{cases} \quad (5)$$

где β_1 – коэффициент скорости роста кристаллической фазы, K_i – коэффициент эффективности ингибирования, учитывающий структуру и потенциальную энергию взаимодействия иона НТФК и поверхности кристалла, а также зависящий от температуры, C_{Inh, L_c} – критическая концентрация ионов НТФК в жидкой фазе, при которой кристаллизация полностью прекращается.

В работе [9] приведено выражение для коэффициента эффективности ингибирования $K_i = 4\alpha v K_A f_{Inh}^{1/2} / kT \ln(\sigma + 1) \pi^{1/2}$, где α – поверхностное натяжение на границе раздела фаз \mathcal{L} и \mathcal{G}_1 , v – объем, приходящийся на одну “формульную единицу” кристалла, K_A – константа адсорбции ионов НТФК на поверхности кристалла, k – константа Больцмана, T – температура, f_{Inh} – площадь проекции адсорбированного иона НТФК на поверхность кристалла.

Условие равновесия $\mathcal{L} \rightarrow \mathcal{G}_2$, согласно [5], может быть принято в виде (2). Для скорости рос-

та или растворения аморфной фазы примем приближенное выражение:

$$\frac{dS_2}{dt} = \beta_2[(C_{Ca,L})^{1.5}C_{Inh,L} - P_2] - \begin{cases} \beta_3(C_{Inh,L} - C_{Ca,L}), & C_{Inh,L} \geq C_{Ca,L}, \\ 0, & C_{Inh,L} < C_{Ca,L}, \end{cases} \quad (6)$$

где β_2, β_3 – коэффициент скорости роста и растворения аморфной фазы. Последний член (6) учитывает описанную в [10] возможность образования растворимого кальциевого комплекса ингибитора при их эквимольном взаимодействии, что приводит к растворению кальцийсодержащей аморфной фазы, вследствие чего при $C_{Inh,L} > C_{Ca,L}$ в выражении (6) решающую роль играет последний член, и знак dS^2/dt всегда отрицателен.

Отметим, что если выражение (5), описывающее кинетику роста и растворения кристалла в окрестности состояния равновесия, выписано с учетом физических закономерностей кристаллизации [10, 11] и [7], то выражение (6) учитывает лишь общий характер зависимости $dS^2/dt = f(C_{Ca,L}, C_{Inh,L})$ и не отражает природы процессов фазообразования. Это объясняется недостаточностью сведений о строении и механизме образования аморфной фазы \mathcal{G}_2 .

Уравнения (4)–(6) образуют замкнутую систему обыкновенных дифференциальных уравнений четвертого порядка. Соображения физического характера требуют присоединить к этой системе ограничения $S_1 \geq 0, S_2 \geq 0$ и $C_{Ca,L} \geq 0, C_{Inh,L} \geq 0, C_{Ca,S_j} \geq 0, C_{Inh,S_j} \geq 0$, где $j \in \{1, 2\}$.

Для решения системы (4)–(6) необходимо задать начальные условия:

$$\begin{aligned} C_{Ca,L}|_{t=0} &= C_{Ca,L}(0), & C_{Inh,L}|_{t=0} &= C_{Inh,L}(0), \\ S_1|_{t=0} &= S_1(0), & S_2|_{t=0} &= S_2(0). \end{aligned} \quad (7)$$

Система уравнений (4)–(6) с начальными условиями (7) представляет собой математическую модель процесса конкурентного роста кристаллической и аморфной фаз в системе “вода–карбонат кальция–НТФК”.

Мы ограничились проведением вычислительных экспериментов для модели (4)–(7) с начальными условиями $S_1(0) = 0, S_2(0) = 0$, то есть система в начальный момент времени считалась однофазной. При этом начальная концентрация ионов кальция варьировалась в интервале $C_{Ca,L}(0) \in [2, 5; 25]$ моль/м³, а начальная концентрация НТФК $C_{Inh,L}(0)$ выбиралась таким образом, чтобы мольное соотношение $N_m = C_{Inh,L}/C_{Ca,L}$ проходило интервал $[0.001; 1]$. Начальная концентрация карбонат-ионов принималась, исходя из условия электро-нейтральности. Наибольшее практическое значе-

ние имеют ситуации, когда мольное соотношение $N_m \ll 1$, или, что то же самое, $C_{Inh,L} \ll C_{Ca,L}$. В этом случае $C_{CO_3,L} \approx C_{Ca,L}$, что дало возможность упростить математическую модель, переписав уравнение (5) в виде

$$\frac{dS_1}{dt} = \begin{cases} \beta_1 \ln[(C_{Ca,L})^2/P_{CaCO_3}(T) - 1] \times \\ \times \exp(-K_i C_{Inh,L}), & C_{Inh,L} < C_{Inh,L_c}, \\ 0, & C_{Inh,L} \geq C_{Inh,L_c}, \end{cases} \quad (8)$$

и исключить из расчетов условия электр-нейтральности.

Параметры математической модели для проведения расчетов в большинстве своем были взяты из [3, 6, 10, 12–14]. В качестве подгоночных параметров были выбраны кинетические коэффициенты β_1, β_2 и β_3 . Для проведения вычислительных экспериментов использовалась ПЭВМ Pentium 4 и пакет прикладных программ Maple 9. Численное интегрирование проводилось методом Рунге–Кутты с автоматическим выбором шага по критерию заданной относительной погрешности $\epsilon \leq 10^{-3}$.

Подгоночные параметры β_1, β_2 и β_3 были уточнены по критерию наилучшей согласия результатов моделирования с экспериментальными данными. Уточненные значения составили $\beta_1 \approx 10^{-9}$, $\beta_2 \approx 10^{-3}$ (моль/дм³)^{-7/2} и $\beta_3 \approx 10^{-3}$ моль/дм³.

Результаты моделирования представлены на рис. 3, где для различных значений $C_{Ca,L}(0)$ приведены графики сечений твердых фаз S_1 и S_2 в зависимости от мольного соотношения “НТФК : кальций” N_m .

Можно видеть, что при всех значениях начальной концентрации ионов кальция в системе зависимость суммарного сечения твердых фаз $S = S_1 + S_2$ имеет бимодальный характер, что в целом подтверждает качественные данные о характере зависимости $S = f(N_m)$, приведенные в работе [8]. Максимум S в области малых значений N_m обусловлен образованием кристаллической фазы из-за недостаточного ингибирования кристаллизации. Минимум S объясняется эффективным ингибированием кристаллизации в этой области значений N_m , в то же время аморфная твердая фаза термодинамически неустойчива из-за невысокой концентрации ионов кальция и НТФК в жидкой фазе. Максимум S в области более высоких значений N_m объясняется термодинамической устойчивостью аморфной фазы в этой области значений концентрации ионов НТФК. При дальнейшем повышении концентрации ионов НТФК равновесие смещается в сторону растворения аморфной твердой фазы за счет образования растворимых соединений кальция с ионами НТФК.

Наиболее важна для практики область значений N_m , в которой значение S минимально или

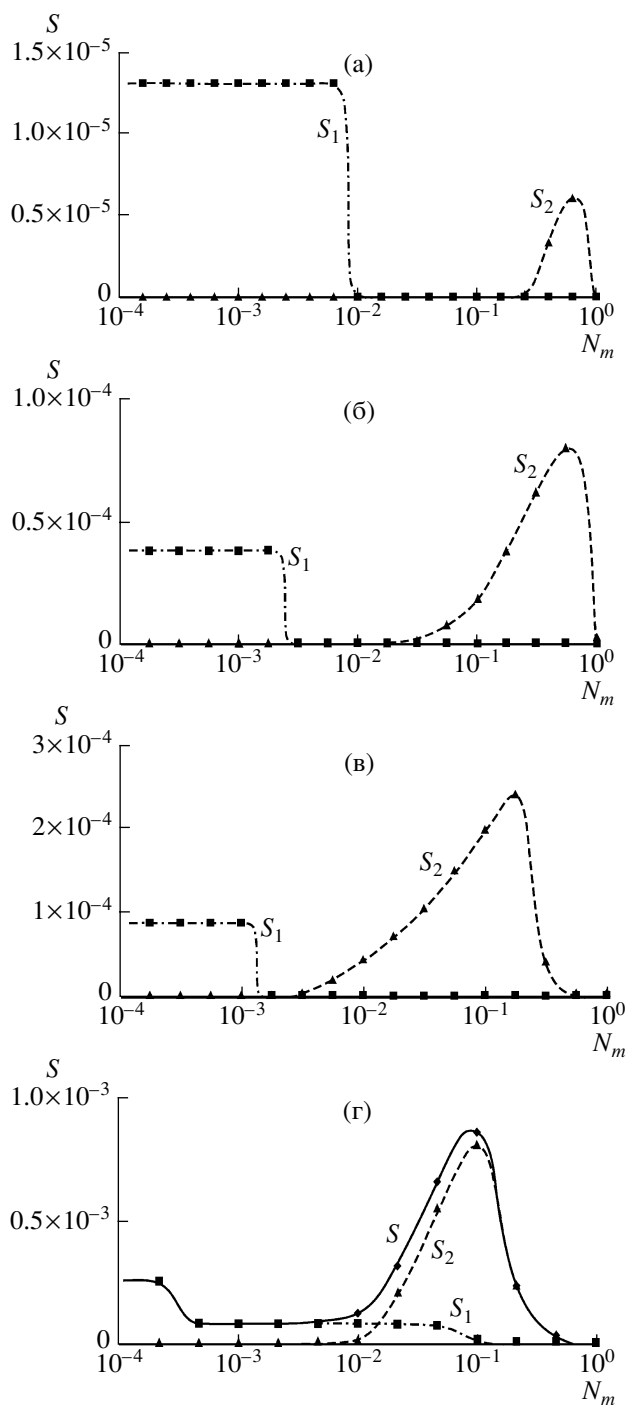


Рис. 3. Результаты численного моделирования фазовых равновесий при различных значениях начальной концентрации кальция $C_{Ca, L}(0)$: а – 1.0 моль/м³; б – 2.0 моль/м³; в – 5.0 моль/м³; г – 25 моль/м³.

близко к минимальному, так как этим обеспечивается наименьшая величина солеотложений в системе. На рис. 3а–3в можно отметить, что при начальной концентрации ионов кальция до 5 моль/м³ минимальное значение сечения твердой фазы S равно нулю, следовательно, в этих случа-

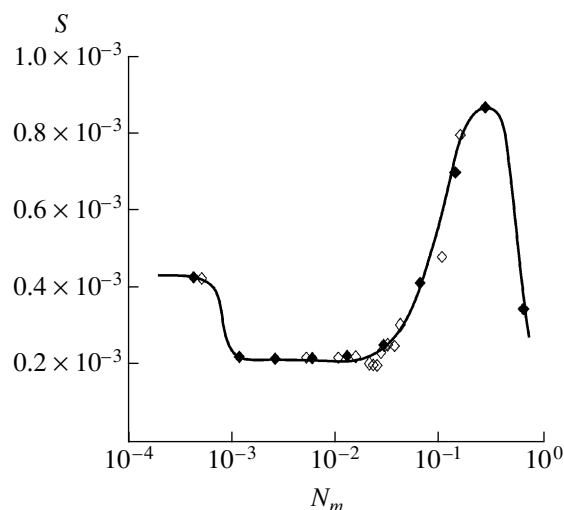


Рис. 4. Результаты численного моделирования фазовых равновесий при исходных данных, соответствующих условиям эксперимента (черные символы), и значения равновесного сечения твердой фазы, полученные в эксперименте (светлые символы).

ях возможно полное ингибирование процесса солеотложения. По мере повышения начальной концентрации ионов кальция от одного до пяти моль/м³ диапазон значений N_m , в котором $S=0$, сужается. При $C_{Ca, L}(0) = 5.0$ моль/м³ интервал оптимальных значений N_m стягивается в точку. При больших значениях начальной концентрации ионов кальция минимальное значение сечения твердой фазы больше нуля, то есть полное ингибирование солеотложения в этом случае невозможно (рис. 3г). Результаты моделирования состояний равновесия и экспериментально полученные данные показаны на рис. 4. Можно отметить, что согласно результатам математического моделирования с результатами эксперимента неплохое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные в целом подтверждают бимодальный характер зависимости равновесного содержания твердой фазы от дозировки ингибитора. Это связано с различным строением твердых фаз, причем при малых концентрациях ионов ингибитора в системе образуется кристаллическая фаза, а при высоких значениях концентрации ионов ингибитора – аморфная фаза. Области существования кристаллической и аморфной фаз могут перекрываться.

На основании теоретических представлений и экспериментальных данных предложена математическая модель конкурентного образования кристаллической и аморфной фаз в условиях адсорбционного ингибирования кристаллизации. Результаты вычислительных экспериментов показывают

согласие с литературными и экспериментальными данными и допускают объяснение с позиций теоретических представлений о механизме и основных закономерностях действия ингибиторов кристаллизации.

Область концентрации ионов кальция, в пределах которой возможно полное ингибирование солеотложения, ограничена. При этом интервал значений концентрации НТФК, в пределах которого достигается полное ингибирование солеотложения, с увеличением концентрации ионов кальция сокращается, поэтому при более высоком содержании кальция в системе необходимо более точное дозирование ингибитора. При больших значениях концентрации ионов кальция полное ингибирование солеотложения невозможно, однако, изменяя концентрацию ионов НТФК, можно менять распределение ионов кальция между кристаллической и аморфной фазами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маргулова Т.Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат, 1986. 280 с.
2. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А. Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. Изд. 2-е, исправленное и дополненное. Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2003. 280 с.
3. Kan A.T., Fu G., Al-Thubaiti M. et al. // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, 2003. P. 165.
4. Кацавцев В.Е., Гаттенбергер Ю.П., Люшин С.Ф. Предупреждение солеобразования при добыче нефти. М.: Недра, 1985. 215 с.
5. Дриккер Б.Н., Смирнов С.В., Цирульникова Н.В. и др. // Матер. конф. "Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования". М.: ГосНИИ "ИРЕА", 2003. С. 6.
6. Tomson M.B., Fu G., Watson M.A. et al. // SPE Scale Symposium. Aberdeen, 2002.
7. Чаусов Ф.Ф. К вопросу о механизме ингибирования кристаллизации органофосфонатами. Препринт / Под ред. С.С. Савинского. Ижевск: Удмуртский НЦ УрО РАН – УдГУ, 2004. 76 с.
8. Рудакова Г.Я., Ларченко В.Е., Цирульникова Н.В. // Матер. конф. "Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования". М.: ГосНИИ "ИРЕА", 2003. С. 11.
9. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии кристаллов. М.: ГЕОС, 2000. 410 с.
10. Чернов А.А. // Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова и др. Т. 2. М.: Сов. энцикл., 1990. С. 496.
11. Современная кристаллография / Под ред. Вайнштейна Б.К. и др. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
12. Nielsen A.E. // J. Crystal Growth. 1984. V. 67. P. 289.
13. Demadis K.D., Katarachia S.D. // "Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements". 2004. № 3. P. 627.
14. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Competitive Growth Of Crystalline And Amorphous Phases In Calcium Carbonate And Calcium Trimethylphosphonate Aqueous Solutions

V. A. Zhuravlyov, F. F. Chausov, S. S. Savinsky

The problem of mathematical modeling of competitive growth of crystalline and amorphous phases from calcium carbonate and calcium trimethylphosphonate aqueous solutions is discussed. A mathematical model, allowing the analysis of the effect of adsorbing inhibitors, e.g. organophosphonates, on both crystalline and amorphous phases formation, is supposed. Experimental data on crystalline and amorphous phase content at different solution relative supersaturations and component ratio are presented.