

- 914
8x

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ПОНИЗОВСКИЙ АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАЛЬЦИТА И ГИПСА В
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНО - СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ ИЗ
ХЛОРИДОВ, СУЛЬФАТОВ, БИКАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ,
МАГНИЯ И НАТРИЯ ПРИ 25°C И 0,02 АТМ СО₂

(02.00.04 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва

1981

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии природных солей ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР и лаборатории биопродуктивности ландшафтов Института агрохимии и почвоведения АН СССР

Научные руководители:

заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор И.Н.Лепешков

член-корреспондент АН СССР, профессор В.А.Ковда

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Н.П.Лужная

доктор химических наук, профессор А.Б.Здановский

Ведущее предприятие - МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Автореферат разослан " ____ " _____ 1981 г.

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 1981 г.

в 10 часов на заседании специализированного Совета по химии и технологии неорганических веществ при с/дена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР /Москва, Ленинский проспект 31/

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: П17071, Москва, В-71, Ленинский проспект 31, ИОНХ АН СССР, ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук



/В.П.Данилов/

Актуальность проблемы. Нахождение растворимости кальцита и гипса в природных водах и рассолах оказывается необходимым для решения многих научно-технических задач, возникающих на современном этапе развития народного хозяйства. Это задачи проектирования мелиоративных систем; прогнозирования и предотвращения солеотложения в оборудовании при нефтедобыче и использовании минерализованных подземных вод; оценки агрессивности природных вод по отношению к строительным материалам на основе кальцита и гипса.

Цель диссертационной работы состояла в исследовании растворимости кальцита и гипса в двух пятикомпонентных системах: $Ca, Na \parallel Cl, SO_4, HCO_3 - H_2O$ и $Ca, Mg \parallel Cl, SO_4, HCO_3 - H_2O$, включая составляющие их трех- и четырехкомпонентные системы, с тем, чтобы получить возможность находить растворимость этих солей в природных водах и рассолах.

Научная новизна. Впервые исследована растворимость кальцита в трех-, четырех- и пятикомпонентных системах из хлоридов, сульфатов, бикарбонатов кальция, магния и натрия, и получены отдельные данные по растворимости кальцита и гипса в шестикомпонентной системе $Ca, Na, Mg \parallel Cl, SO_4, HCO_3 - H_2O$ при $25^\circ C$ и $0,02$ атм CO_2 . Большой объем экспериментального материала по растворимости-около 100 данных - позволил установить основные закономерности явлений высаливания и всаливания бикарбоната кальция в изученных системах. Предложена методика построения аппроксимационных зависимостей для описания растворимости малорастворимых солей в многокомпонентных водно-солевых системах. Применение её для обработки экспериментального материала позволило получить аппроксимационные зависимости для расчета растворимости гипса и кальцита в пяти- и шестикомпонентной системах, соответствующих составам природных вод и рассолов. Показана применимость полученных зависимостей для расчета растворимости кальцита и гипса в почвенных

растворах, водных вытяжках из почв, фильтратах, полученных при промывке монолитов засоленных почв, а также в грунтовых, артезианских и попутных нефтяных водах.

Практическое значение работы. Полученные результаты позволяют решать задачи почвенно-мелиоративного прогнозирования, связанные с поведением солей кальция в почвах, оценивать возможность отложения гипса и кальцита в оборудовании при нефтедобыче и использовании минерализованных подземных вод.

Результаты работы переданы в Башкирский научно-исследовательский и проектный институт нефтяной промышленности, институт "УКРЮЖГИПРОВОДХОЗ" Министерства мелиорации и водного хозяйства СССР, Почвенный институт им. В.В.Докучаева ВАСХНИЛ, институт курортологии и физиотерапии Министерства здравоохранения СССР.

Апробация работы. Положения, изложенные в диссертации, докладывались на научных конференциях ИОНХ АН СССР (Москва, 1978, 1980), конференции молодых ученых ИАП АН СССР (Пушино-на-Оке, 1978), Всесоюзном семинаре по применению математического моделирования и ЭВМ в физико-химическом анализе (Киев, 1980), региональном совещании по физико-химическому анализу гетерогенных систем (Уфа, 1980), региональном совещании "Орошение и мелиорация почв в Поволжье" (Волгоград, 1980).

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, списка литературы и приложения. Она написана на страницах и включает 50 рисунков, 20 таблиц. В списке литературы 196 наименований работ.

Первая глава посвящена обзору литературы по свойствам кальцита и гипса и их растворимости в водных растворах солей. Систематические исследования растворимости кальцита в воде и водных растворах начаты сравнительно давно (Schloesing, 1872; Cameron, Seidell, 1902), однако, до настоящего времени изучены только

системы $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при 25°C и парциальных давлениях CO_2 от 0,0012 атм до I атм.

Определена растворимость кальцита в узловых точках пятикомпонентной системы $\text{Ca, Mg, Na || SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при I атм CO_2 . Растворимость гипса при 25°C исследована в трехкомпонентных и нескольких четырехкомпонентных водных системах, а также в узловых точках и некоторых сечениях пятикомпонентной системы $\text{Ca, Na, Mg || Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Имеющиеся данные не позволяют подойти к решению задачи нахождения растворимости кальцита и гипса в широком интервале концентраций компонентов в многокомпонентных водных системах, соответствующих составам природных вод и рассолов.

Вторая глава - описание методики эксперимента. Исследование растворимости проводили изотермическим методом при $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, парциальном давлении CO_2 0,02 атм (полное давление газа над раствором - I атм) и ионной силе раствора до 2 моль/1000 г H_2O . Эти условия выбраны исходя из анализа литературных данных по составу газовой фазы и температуре некоторых почв юга СССР, а также ряда природных вод.

Для проведения опытов была разработана методика, отличительной особенностью которой является высокая интенсивность перемешивания фаз в сосудах для изучения растворимости за счет использования пропеллерной мешалки, вращающейся со скоростью около 200 об/мин, и барботирования газовой смеси в виде мелких пузырьков. В качестве газовой фазы использовали смесь двуокиси углерода и азота; постоянное содержание компонентов в смеси поддерживали с помощью специальной установки. Для определения состава фаз использовали, кроме химического анализа, такие методы как рентгенофазовый анализ, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрический анализ. Малые количества кальция в присутствии значительных количеств магния и, наоборот, малые концентрации магния на фоне

больших концентраций кальция определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследования растворимости кальцита и гипса в двух пятикомпонентных системах: $\text{Ca, Na} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{O}$, включая составляющие трех- и четырехкомпонентные системы, а также отдельные данные по растворимости этих солей в шестикомпонентной системе $\text{Ca, Na, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{O}$. Получены кинетические кривые растворения кальцита во всех рассмотренных системах, позволяющие определить время достижения равновесия при использовании предлагаемой методики: оно составляет от I до 20 суток в зависимости от состава раствора. Равновесие растворимости гипса наступало существенно быстрее - за время от 30 мин до I-2 суток.

Изотермы растворимости кальцита в трехкомпонентных системах приведены на рис. I. В растворах солей, не содержащих общих ионов с бикарбонатом кальция, растворимость кальцита увеличивается. Наиболее сильно этот эффект проявляется в присутствии сульфата натрия. В растворах хлорида натрия растворимость кальцита внутри исследованного концентрационного интервала имеет максимум. Хлорид магния оказывает на растворимость кальцита большее воздействие, чем хлорид натрия, а сульфат магния - меньшее, чем сульфат натрия. Наиболее эффективным высаливателем бикарбоната кальция является бикарбонат натрия, в меньшей степени проявляется высаливающее действие бикарбоната магния, хлорида и сульфата кальция (при равных концентрациях этих солей в растворе). Следует отметить, что высаливание по катиону оказывается менее выраженным, чем высаливание по аниону. При этом воздействие высаливателей ограничено: с увеличением концентрации каждого из них содержание бикарбоната кальция в равновесном растворе вначале резко снижается до определенного уровня, а затем остается практически неизменным.

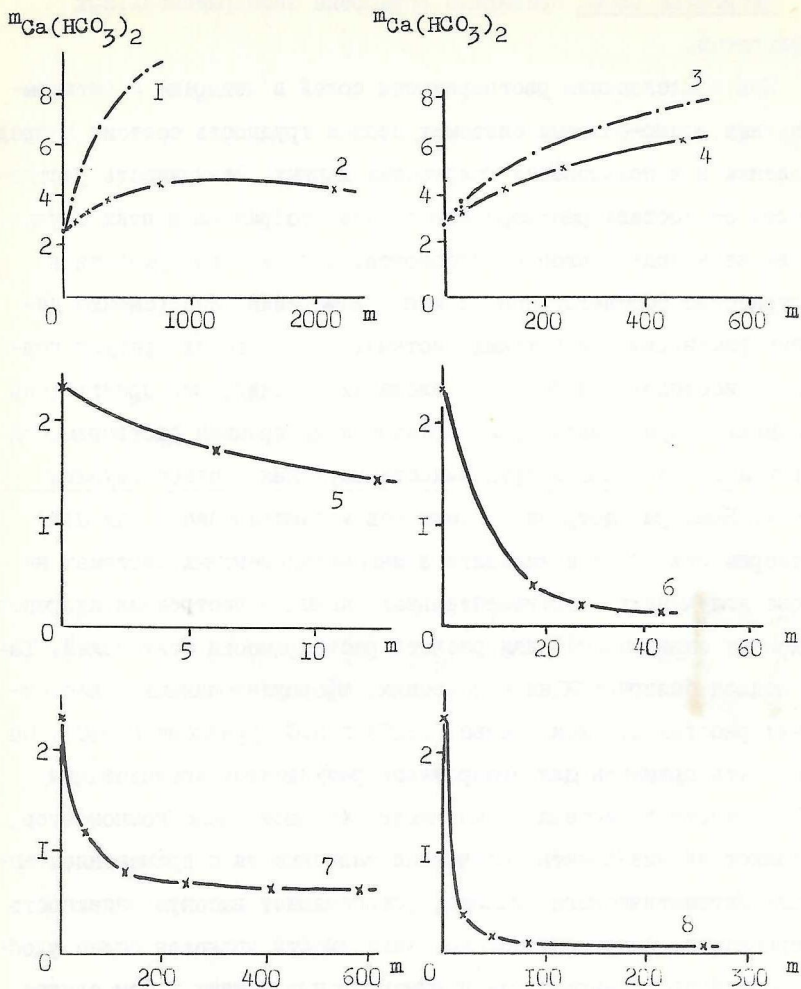


Рис. 1. Растворимость кальцита при 25°C и $0,02$ атм

в трехкомпонентных водно-солевых системах, включающих $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и следующие соли:

1 - Na_2SO_4 , 2 - NaCl , 3 - MgSO_4 , 4 - MgCl_2 ,

5 - CaSO_4 , 6 - $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, 7 - CaCl_2 ,

8 - NaHCO_3 .

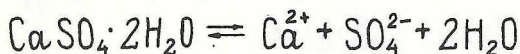
m - концентрация соли, ммоль/100г H_2O .

Четвертая глава посвящена обработке экспериментальных результатов.

При исследовании растворимости солей в четырех- и пятикомпонентных водно-солевых системах особая трудность состоит в представлении и использовании полученных данных. Зависимость растворимости от состава раствора может быть отображена в этих случаях уже не в виде кривой на плоскости, а в виде поверхности в пространстве соответственно 3 или 4 измерений. Изображение диаграмм растворимости в таких системах на плоскости требует подробного исследования большого числа их сечений, что практически невозможно осуществить применительно к диаграммам растворимости кальцита из-за большой трудоемкости изучения соответствующих систем. Нами рассмотрена возможность математического описания растворимости гипса и кальцита в многокомпонентных системах на основе полученных экспериментальных данных - построения аппроксимационных зависимостей для расчета растворимости этих солей. Такой подход базируется на положениях, сформулированных в классических работах Д.И.Менделеева (1887) и Н.С.Курнакова (1940). Он может быть применен для отображения результатов исследования растворимости в системах, включающих большое число компонентов, позволяет анализировать полученные зависимости с применением аппарата математического анализа, обеспечивает высокую надежность интерполяции. Аппроксимационные зависимости являются более удобной формой представления экспериментальных данных в том случае, когда их в дальнейшем используют для научных и технических расчетов, требующих нахождения равновесных составов фаз в системах. Основная трудность на пути к широкому использованию таких зависимостей для описания растворимости солей в многокомпонентных системах - это, по-видимому, отсутствие общего метода их построения. Нами предложен метод, позволивший получить аппроксимацион-

ные зависимости для расчета растворимости малорастворимых солей в многокомпонентных системах.

Разработка метода проведена на примере описания растворимости гипса при 25°C в системе $\text{Ca, Na, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, составляющие которой сравнительно подробно изучены в литературе. В водных растворах, насыщенных по гипсу, имеет место равновесие между растворением и кристаллизацией твердой фазы:



Выражение для термодинамической константы равновесия этих процессов имеет вид:

$$K_{\Gamma} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\Gamma}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad (\text{I})$$

Здесь $a_{\text{Ca}^{2+}}$, $a_{\text{SO}_4^{2-}}$, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ - активности соответственно Ca^{2+} , SO_4^{2-} и воды; $m_{\text{Ca}^{2+}}$, $m_{\text{SO}_4^{2-}}$ - моляльные концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} ; γ_{Γ} - средний ионный коэффициент активности сульфата кальция в растворе. Если будет известна зависимость величины γ_{Γ} и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ от состава раствора, то это уравнение можно рассматривать как заданную неявно зависимость для расчета концентрации Ca^{2+} или SO_4^{2-} в растворах, насыщенных по гипсу.

Для нахождения коэффициентов активности легкорастворимых солей в многокомпонентных растворах иногда используют так называемое правило Харнеда. В соответствии с этим эмпирическим правилом логарифм среднего ионного коэффициента активности соли при постоянной ионной силе линейно зависит от концентраций других компонентов раствора. Лерманом (Lerman, 1967), а затем Вудом (Wood, 1975) установлено, что это правило может быть применено и для концентрированных растворов легкорастворимых солей, причем, требование постоянства ионной силы в этом случае не является обязательным. Однако проведенные нами расчеты показали, что для малорастворимых солей в широком диапазоне концентраций ком-

понентов правило Харнеда не выполняется. В связи с этим нами разработан более общий способ вычисления коэффициентов активности солей в многокомпонентных растворах.

Для удобства математического представления рассматриваемых зависимостей целесообразно а) присвоить каждому компоненту номер; б) состав раствора характеризовать величиной его ионной силы I и вкладом каждого компонента в ионную силу y_j :

$$y_j = \frac{(z_{j+}^2 \nu_{j+} + z_{j-}^2 \nu_{j-}) \cdot m_j}{2 \cdot I}$$

где j - номер компонента; m_j - его моляльная концентрация; z_{j+}, z_{j-} и ν_{j+}, ν_{j-} - соответственно заряды ионов и количества катионов и анионов, образующихся при диссоциации молекулы соли j . Для системы $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ $j = 1$ соответствует CaSO_4 , а $y_1 = 4 \frac{m_1}{I}$; $j = 2$ - MgSO_4 , $y_2 = 4 \frac{m_2}{I}$;

$j = 3$ - Na_2SO_4 , $y_3 = 3 \frac{m_3}{I}$; $j = 4$ - NaCl ; $y_4 = \frac{m_4}{I}$;

$j = 5$ - MgCl_2 ; $y_5 = 3 \frac{m_5}{I}$; $j = 6$ - CaCl_2 , $y_6 = 3 \frac{m_6}{I}$.

Рассмотрим зависимость γ_{Γ} от состава раствора в наиболее общем виде:

$$\lg \gamma_{\Gamma} = \lg \gamma_{\Gamma}^{\circ} + \varphi_{\Gamma}(I, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6) \quad (2)$$

Здесь γ_{Γ}° - коэффициент активности сульфата кальция в бинарном растворе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, а $\varphi_{\Gamma}(I, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6)$ - некоторая функция, обращающаяся в нуль при $y_2 = y_3 = y_4 = y_5 = y_6 = 0$. Для нахождения функции φ_{Γ} воспользуемся её разложением в ряд Тейлора по степеням y в окрестности точки $y_2 = y_3 = y_4 = y_5 = y_6 = 0$:

$$\varphi_{\Gamma}(I, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6) = \sum_{j=2}^6 P_j(I) y_j + \sum_{i=2}^6 \sum_{j=2}^6 Q_{ij}(I) y_i y_j + \dots \quad (3)$$

Чем больше членов разложения будет принято во внимание, тем точнее сумма в правой части приведенного выражения будет аппроксимировать зависимость φ_{Γ} от y_2, y_3, y_4, y_5, y_6 . Однако для нахождения соответствующих коэффициентов в этом случае потребуется

большее количество экспериментальных данных. В связи с этим определение коэффициентов и числа членов разложения φ_r в ряд Тейлора будем проводить по методу последовательных приближений. Вначале попытаемся задать функцию φ_r , ограничившись только первым членом её разложения. Определив его, произведем расчет с помощью выражений (1)-(3) растворимости гипса при тех концентрациях легкорастворимых солей, для которых эта величина определена экспериментально. Если погрешность расчета окажется большой, то перейдем к отысканию второго члена разложения функции φ_r в виде поправки к первому и т.д.

Для вычисления активности воды в растворах использовали уравнение Гиббса-Дюгема; входящие в него коэффициенты активности легкорастворимых солей находили с помощью уравнения Дебая-Хюккеля с линейным поправочным членом. В качестве приближения для расчета коэффициента активности сульфата кальция в бинарном растворе использовали уравнение Дебая-Хюккеля с $\alpha^0 B = 1$ и $\nu = 0$. В первом приближении для трехкомпонентных систем в разложении функции φ_r остается только одно произведение $P_j y_j$. Зависимости $P_j(I)$, вычисленные исходя из имеющихся литературных данных по растворимости гипса в таких системах, показаны на рис.2. Как видно из рисунка, для сравнительно концентрированных растворов они близки к линейным и могут быть аппроксимированы линейными выражениями, коэффициенты которых нашли с помощью метода наименьших квадратов. Погрешность вычисления растворимости гипса в системах с помощью линейного приближения функции φ_r , как оказалось, составляет от 3 до 10%. Для снижения погрешности воспользовались квадратичным приближением φ_r , коэффициенты которого находили по экспериментальным данным в виде поправок к линейным членам. Квадратичного приближения оказалось достаточно для того, чтобы погрешность аппроксимации имеющегося материала по

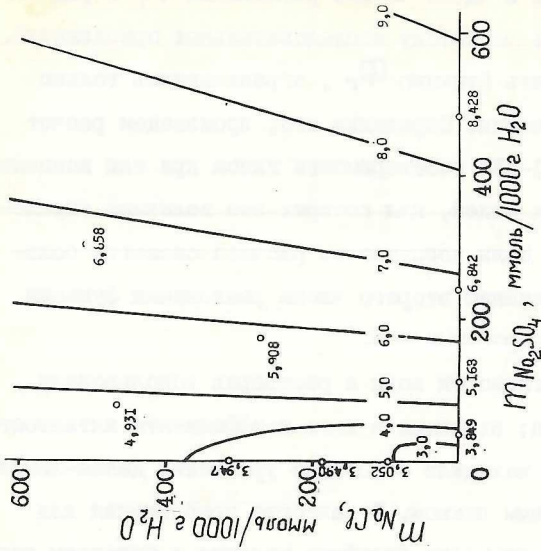


Рис. 3. Изотерма 25°C растворимости кальцита при 0,02 атм CO_2 в системе $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - NaCl - Na_2SO_4 - H_2O , полученная расчетным путем (приведены изолинии равной растворимости кальцита, указанной на поле чертежа, ммоль/1000 г H_2O ; точки - экспериментальные данные).

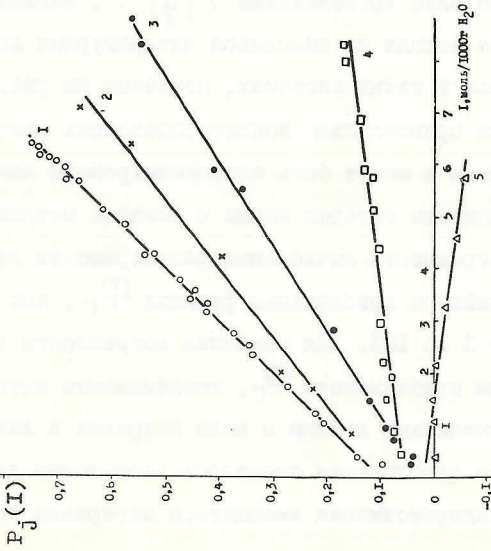
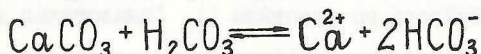


Рис. 2. Зависимости $P_j(I)$ при 25°C для трехкомпонентных водных систем, включающих CaSO_4 и легко растворимые соли: 1 - NaCl , 2 - MgCl_2 , 3 - CaCl_2 , 4 - MgSO_4 , 5 - Na_2SO_4 .

растворимости гипса в трех-, четырех- и пятикомпонентной системе не превышала 1-5%. Такая погрешность уже сопоставима с разбросом экспериментальных данных и поиск последующих приближений нецелесообразен.

Описание растворимости кальцита в многокомпонентных системах представляет собой более сложную задачу, чем описание растворимости гипса. Для её решения был использован полученный нами экспериментальный материал по растворимости в рассматриваемых трех-, четырех- и пятикомпонентных системах и изложенная выше методика построения аппроксимационных зависимостей.

Равновесие процессов растворения-кристаллизации кальцита:



может быть описано с помощью следующего выражения:

$$K'_K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^2}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

Здесь $a_{\text{Ca}^{2+}}$, $a_{\text{HCO}_3^-}$, $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ - соответственно активности Ca^{2+} , HCO_3^- и гидрата двуокиси углерода в растворе; K'_K - константа.

Согласно закону Генри:

$$K_0 = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{f_{\text{CO}_2}}$$

где K_0 - константа, f_{CO_2} - фугитивность CO_2 в газовой фазе. При низких давлениях ($P_{\text{CO}_2} \leq 1$ атм) $f_{\text{CO}_2} \approx P_{\text{CO}_2}$ (Шмулович, Шмонов, 1975).

Тогда

$$K_K = K'_K K_0 = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}^2 \cdot \gamma_K^3}{P_{\text{CO}_2}}$$

где $m_{\text{Ca}^{2+}}$, $m_{\text{HCO}_3^-}$ - моляльные концентрации соответствующих ионов в растворе; γ_K - средний ионный коэффициент активности бикарбоната кальция.

$$\lg K_K = \lg(m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}^2) + 3 \lg \gamma_K - \lg P_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

Если известна зависимость величины γ_K от концентраций растворенных солей, то (4) можно рассматривать как заданную неявно зависимость $m_{\text{Ca}^{2+}}$ (или $m_{\text{HCO}_3^-}$) от состава раствора в растворах, насыщенных по кальциту.

Для нахождения величины γ_K в многокомпонентных растворах рассмотрели возможность использования предложенной выше обобщенной формулировки правила Харнеда. Функцию, описывающую зависимость γ_K от состава раствора, выраженного в долях каждого из компонентов в ионной силе (γ_j), представили в виде ее разложения в ряд Тейлора по степеням γ_j (аналогично выражениям (2)-(3)). Для нахождения коэффициентов разложения использовали экспериментальные данные по растворимости кальцита при 25°C и давлении CO_2 0,02 атм. Оказалось, что при описании функции только первыми, линейными членами разложения среднеквадратичная погрешность расчета растворимости кальцита в системах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - соль j - H_2O не превышает 7%. Квадратичного приближения достаточно для того, чтобы погрешность аппроксимации с помощью полученной зависимости данных по растворимости кальцита в трех-, четырех- и пятикомпонентных системах снизилась до 3%, что сопоставимо с погрешностью экспериментальных данных. Лишь для составляющих систем, включающих $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ совместно с хлоридом или сульфатом магния, такая аппроксимация оказывается неудовлетворительной: погрешности в этих случаях достигают 20-30%. Это можно объяснить образованием на поверхности твердой фазы магниезиально-го кальцита. В качестве примера использования полученных расчетных зависимостей на рис.3 показана изотерма 25°C растворимости кальцита в системе $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - NaCl - Na_2SO_4 - H_2O при 0,02 атм CO_2 , полученная расчетным путем.

Предложенный метод применен и для решения более сложной задачи - построения зависимости для описания растворимости кальцита в шестикомпонентной системе $\text{Ca, Na, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и $0,02$ атм CO_2 . Для такой системы при вычислении коэффициента активности бикарбоната кальция в растворе необходимо рассматривать зависимость этой величины уже от концентраций 9 солей, т.е. аргументами функции φ_k будут ионная сила раствора и доли 9 солей в ионной силе. Коэффициенты линейного приближения и часть коэффициентов квадратичного приближения разложения функции φ_k в ряд Тейлора для всех 9 солей были найдены при построении зависимостей для описания растворимости кальцита в пятикомпонентной системе. Для нахождения недостающих коэффициентов квадратичного приближения исследовали растворимость кальцита в соответствующих трех- и четырехкомпонентных системах. Сравнение результатов расчета со специально полученными данными по растворимости CaCO_3 в шестикомпонентной системе показало, что отклонение вычисленных значений от экспериментальных не превышало 8%, что приемлемо для многих технических расчетов. По аналогичной методике построена и зависимость для описания растворимости гипса в той же шестикомпонентной системе.

Практический интерес представляет нахождение растворимости кальцита в многокомпонентных системах при различных содержаниях CO_2 в газовой фазе. Решение этой задачи оказывается возможным с помощью предлагаемого метода. Выражение (4) можно рассматривать как неявно заданную зависимость $m_{\text{Ca}^{2+}}$ или $m_{\text{HCO}_3^-}$ (в растворах, насыщенных по кальциту) не только от состава раствора, но и от P_{CO_2} , причем величина γ_k в рассматриваемом интервале давлений от P_{CO_2} не зависит. Располагая зависимостью γ_k от состава раствора, с помощью (4) можно рассчитывать растворимость кальцита в многокомпонентных системах при различных значениях P_{CO_2} .

Для нахождения коэффициентов разложения функции φ_K в этом случае привлечен литературный материал по растворимости кальцита при P_{CO_2} до 1 атм (результаты исследования систем $Ca(HCO_3)_2$ - $NaCl$ - H_2O и $Ca(HCO_3)_2$ - $CaSO_4$ - $NaCl$ - H_2O). Однако ^{даже} для наиболее простой - первой из приведенных выше систем - разброс данных различных авторов весьма велик - он составляет при разных концентрациях $NaCl$ от 10 до 25%. Приводимые исследователями описания методик экспериментов не позволяют отдать предпочтение какой-либо одной из групп данных, поэтому для дальнейших построений использован весь имеющийся в литературе материал (за исключением результатов исследования растворимости, полученных при пропускании через исследуемые смеси атмосферного воздуха, в связи с неопределенностью P_{CO_2} для таких экспериментов). В этом случае аппроксимация зависимости коэффициента первого члена разложения φ_K от ионной силы линейным выражением позволила, после постановки его в (4), рассчитывать растворимость кальцита в системе $Ca(HCO_3)_2$ - $NaCl$ - H_2O при 25°C, давлениях CO_2 до 1 атм и ионных силах раствора до 1 моль/1000 г H_2O со среднеквадратичной погрешностью около 3%. В более широком диапазоне ионных сил - до 6 моль/1000 г H_2O среднеквадратичная погрешность вычислений достигла 16%, что сопоставимо с разбросом опытных данных. Растворимость кальцита в многокомпонентных системах при давлении CO_2 , отличном от 0,02 атм, до настоящего времени не исследована. Независимость γ_K от P_{CO_2} при низких P_{CO_2} позволяет для оценки растворимости кальцита в таких системах использовать значения коэффициентов разложения функции φ_K , найденные при 0,02 атм CO_2 .

Для вычисления растворимости кальцита и гипса в рассматриваемых пяти- и шестикомпонентной системах составлены программы для ЭВМ, приведенные в приложении.

Глава пятая посвящена использованию результатов данного исследования для решения некоторых прикладных задач. Первая группа рассмотренных задач связана с прогнозированием возможности отложения гипса и кальцита в оборудовании при нефтедобыче и использовании минерализованных подземных вод. Обработка данных по составам попутных вод нескольких нефтяных месторождений (Капкаева, 1948; Люшин, Хабибуллин, 1975) показала применимость полученных зависимостей для расчета степени насыщенности их ^{по} гипсу. Это позволяет на основе результатов анализа вод заранее прогнозировать, может ли произойти отложение гипса в оборудовании в ходе эксплуатации скважин. Кроме того, с применением разрабатываемого подхода возможно осуществлять выбор водоисточников для заводнения нефтяных пластов с тем, чтобы свести до минимума риск появления солеотложения в оборудовании при нефтедобыче.

Результаты расчета степени насыщенности по кальциту минерализованных хлоридных вод скважины "Апшеронск" Майкопского района позволили сделать вывод о том, что воды становятся насыщенными по кальциту, если парциальное давление CO_2 в контактирующей с ними газовой фазе снижается до 0,2 атм. Иначе говоря, поддерживая в транспортных трубопроводах такое давление CO_2 , можно избежать отложения в них кальцита. Этот результат был проверен на натуральных экспериментах и рекомендован для использования при проектировании оборудования скважин.

Другая группа рассмотренных прикладных задач, связанных с использованием зависимостей для расчета растворимости кальцита и гипса в природных водах, - это задачи почвенно-мелиоративного прогнозирования. Не останавливаясь на всех полученных результатах, можно, в качестве примера, отметить результаты расчета степени насыщенности по гипсу почвенных растворов и водных вы-

тяжек из сероземно-луговых гипсоносных почв, приуроченных к сазово-луговому комплексу южной части Голодной степи, проведенного с использованием данных анализа почвенных растворов и водных вытяжек из 68 почвенных образцов В.С.Муратовой, В.Ю.Маргулиса (1971). Почвенные растворы содержат 6 макрокомпонентов и представляют собой сульфатно-хлоридные натриево-магниевые воды с минерализацией от 8 до 150 г/л. Среднее значение степени насыщенности по гипсу этих растворов (отношения фактической концентрации сульфата кальция в рассматриваемом растворе к концентрации этой соли в насыщенном по гипсу растворе, содержащем те же количества легкорастворимых солей и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), как оказалось, составляет от 1,00 до 1,08 в зависимости от минерализации раствора, причем, дисперсия степени насыщенности во всех случаях не превышает 5-7%. Водные вытяжки из почв до отжатия почвенных растворов и после отжатия в среднем недонасыщены по гипсу на 6%. Анализ данных по составам водных вытяжек из гипсоносных горизонтов различных почв - сероземов (Ковда, 1946; Грабовская, 1962) и черноземов обыкновенных (Быстрицкая, Волкова, 1978) показал, что степень насыщенности вытяжек по гипсу приближается к 1 при содержании гипса в почвах более 3-4%. При промывке засоленных сероземов до тех пор, пока в твердой фазе сохраняются значительные количества $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, степень насыщенности по этой соли последовательных порций фильтратов (данные опытов П.С.Панина, 1968) остается близкой к 1. Расчет показывает, что насыщены по гипсу и грунтовые воды гипсоносных горизонтов почво-грунтов.

Нами получены водные и солевые (0,1N NaCl) вытяжки из содержащих кальцит горизонтов засоленного и незасоленного серозема, а также чернозема при 25°C и 0,02 атм CO_2 . Оказалось, что расчетные значения концентрации бикарбоната кальция в вытяжках достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Из приведенных результатов следует, что полученные зависимости позволяют с достаточно высокой точностью прогнозировать содержание сульфата и бикарбоната кальция в природных водах, почвенных растворах, водных вытяжках из почв, фильтрагах полученных при промывке почв, что необходимо для решения задач почвенно-мелиоративного прогнозирования.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика изучения растворимости кальцита и гипса в многокомпонентных водно-солевых системах при 25°C и низких парциальных давлениях CO_2 , позволяющая достигать равновесия в системах за время от 1 до 20 суток.

2. Исследована растворимость кальцита и гипса в двух пятикомпонентных системах: $\text{Ca, Na} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{O}$ и получены отдельные данные для шестикомпонентной системы $\text{Ca, Na, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3^- \text{H}_2\text{O}$ при 25°C, 0,02 атм CO_2 и значениях ионной силы раствора до 2 моль/1000 г H_2O . Эти условия выбраны для моделирования равновесий, имеющих место в некоторых почвах юга СССР и природных водах.

3. Показано, что эффективность высаливателей бикарбоната кальция при равных концентрациях их в растворе возрастает в ряду $\text{CaSO}_4 < \text{CaCl}_2 < \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 < \text{NaHCO}_3$.

4. В растворах солей, не содержащих с бикарбонатом кальция общих ионов, растворимость кальцита возрастает. Наибольших значений она достигает в присутствии сульфата натрия. В системе $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в диапазоне ионных сил от 0 до 2 моль/1000 г H_2O растворимость кальцита проходит через максимум.

5. Разработана методика получения аппроксимационных зависимостей для описания растворимости малорастворимых солей в многокомпонентных водно-солевых системах в широком диапазоне кон-

центраций входящих в них компонентов. Методика основана на использовании обобщенной формулировки правила Харнеда при вычислении средних ионных коэффициентов активности малорастворимых солей в многокомпонентных системах.

6. С помощью предложенной методики построена аппроксимационная зависимость, описывающая растворимость гипса в пятикомпонентной системе $\text{Ca, Mg, Na} \parallel \text{Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при ионной силе раствора до 7 моль/1000 г H_2O . Среднеквадратичная погрешность расчета растворимости с помощью полученной зависимости составляет для различных составляющих систем от I до 5%.

7. Аналогичный подход позволил обработать результаты экспериментального исследования растворимости кальцита и получить аппроксимационные зависимости для вычисления растворимости CaCO_3 в пятикомпонентных системах $\text{Ca, Na} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Ca, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C и 0,02 атм CO_2 . Среднеквадратичная погрешность расчета при ионной силе раствора до 2 моль/1000 г H_2O составляет 3%. Обнаружен аномальный характер изменения растворимости кальцита в водных системах, включающих бикарбонат магния.

8. Впервые успешно решена задача описания растворимости малорастворимых солей - кальцита и гипса в шестикомпонентной системе $\text{Ca, Mg, Na} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, соответствующей составам природных вод и рассолов, при 25°C и давлениях CO_2 от 0,02 до I атм с помощью разработанной в данной работе методики. Характерно, что для описания растворимости кальцита в пяти- и шестикомпонентных системах на основе предлагаемого подхода достаточно использовать экспериментальные данные, полученные при исследовании составляющих трех- и четырехкомпонентных систем.

9. Показана возможность применения результатов работы (в виде аппроксимационных зависимостей для расчета растворимости со-

лей в системе $Ca, Na, Mg \parallel Cl, SO_4, HCO_3 - H_2O$) для анализа данных по составам попутных нефтяных вод с целью оценки степени пересыщения их по гипсу и прогнозирования условий, в которых возникает опасность солеотложения в нефтедобывающем оборудовании. Полученные зависимости могут быть использованы и для рационального выбора источников вод при заводнении нефтяных пластов.

Ю. Материалы работы использованы для выбора условий эксплуатации артезианских скважин, позволяющих предотвратить отложения кальцита в трубопроводах при добыче и использовании подземных вод. Выводы, сделанные на основе расчета с помощью предлагаемых зависимостей, подтверждаются данными натуральных экспериментов и рекомендованы для использования при проектировании оборудования скважин.

II. Показана применимость результатов исследования для решения одной из важных проблем почвенно-мелиоративного прогнозирования - расчета концентраций сульфата и бикарбоната кальция в почвенных растворах, водных вытяжках, фильтрах, полученных при промывке почв, содержащих гипс и кальцит, что необходимо для определения оросительных и промывных норм при мелиорации засоленных и незасоленных почв.

Публикации. Основные результаты исследования опубликованы в следующих печатных работах:

1. Понизовский А.А., Пачепский Я.А. Определение растворимости гипса в пятикомпонентной водно-солевой системе $Ca, Mg, Na \parallel Cl, SO_4 - H_2O$ при 25°C расчетным методом. - Ж.неорган. химии, 1979, т.24, № 1, с.161-167.

2. Понизовский А.А., Орлова В.Т., Лепешков И.Н. Исследование растворимости кальцита в водных растворах солей при 25°C и давлении CO_2 0,02 атм. - Ж.неорган.химии, 1979, т.24, № 12, с.3364-3367.

3. Познизовский А.А., Лепешков И.Н., Орлова В.Т. Экспериментальное исследование и расчет растворимости кальцита в системах $\text{Ca, Na} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и давлении CO_2 0,02 атм. - Ж.неорган.химии, 1980, т.25, № II, с.3130-3137.

4. Познизовский А.А., Орлова В.Т., Пачепский Я.А. Расчет растворимости кальцита в системе $\text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и парциальных давлениях CO_2 до I атм. - Ж.неорган.химии, 1980, т.25, № II, с.3138-3143.

5. Познизовский А.А., Лепешков И.Н., Орлова В.Т., Пачепский Я.А. О расчете растворимости кальцита в системе $\text{Ca, Na, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и давлении CO_2 0,02 атм. - Фазовые равновесия гетерогенных систем, Уфа, 1980, с.4-5.

6. Пачепский Я.А., Мироненко Е.В., Моргуш Е.Г., Познизовский А.А. Математические модели для описания основных процессов засоления и осолонцевания почв. - В кн.: Моделирование процессов засоления и осолонцевания почв./ Под ред. В.А.Ковды, И.Саболяча. - М.: Наука, 1980, с.158-209.

7. Pachevsky Ya.A., Mironenko E.V., Morgush E.G., Pozizovskiy A.A., Pachevskaya L.B. Mathematical models of soil salinization and alkalization processes. - In: Modelling of soil salinization and alkalization. Budapest, 1979, p. 121-162 (Agrokemia es talajtan, t.28, Supplementum).