

Russian). 3. *Koji I.* Getting apatite hydrothermal ceramic hot pressing / *I. Koji* // *Ceram. Jap.* – 1991. – Vol. 26, № 1. – P. 214 – 215. 4. *Takeo H.* Preparation of hydroxyapatite powder using a freeze-drying method / *H. Takeo, I. Hirashi, S. Kenichi* // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1987. – Vol. 95, № 8. – P. 825 – 827. 5. *Heughebaert J.* Bioceramiques constitues de phosphates de calcium / *J. Heughebaert* // *Silicat ind.* – 1988. – Vol. 53, № 3 – 4. – P. 37– 41.

Поступила (Received) 07.07.15

УДК 666.9.015

С.М. ЛОГВИНКОВ, д-р техн. наук, проф., ХНЭУ, Харьков,
В.Г. КОБЗИН, канд. техн. наук, ХНЭУ, Харьков,
Г.Н. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, глав. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,
Е.В. ХРИСТИЧ, канд. техн. наук, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ»

МЕТОДИКА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО КОЛИЧЕСТВА ФАЗ ПРИ СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

В статье приведен способ определения начальных концентраций реагентов твердофазных реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ по заданному оксидному составу шихты для синтеза материалов. Предложена методика расчета параметра λ -координат твердофазных реакций, протекающих при синтезе материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Рассчитанные для заданного оксидного состава шихты значения координат твердофазных реакций полностью определяют равновесные концентрации фаз при прогнозируемых температурах синтеза материалов.

Ключевые слова: система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, твердофазные реакции, координата реакций, методика расчета, равновесный состав фаз, изменение концентраций.

Введение. Современные отрасли промышленности широко применяют значительный ассортимент материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$: различных классов огнеупоров (динасовых, корундовых, периклазовых, форстеритовых, алюмосиликатных), электро- и термостойкой керамики (кварцевой, кордиеритовой, клиноэнстатитовой, шпинельной), композитов и конструкционных материалов [1 – 6]. Для получения материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ используют как природные, так и заранее синтезированные сырьевые ингредиенты. При этом главная технологическая задача – прогнозирование качественного и количественного состава фаз в синтезируемых материалах на основе количественного содержания исходных оксидов в сырьевой шихте.

© С.М. Логвинков, В.Г. Кобзин, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Е.В. Христоч, 2015

Именно качественный и количественный состав фаз задают микроструктуру и физико-механические свойства синтезируемых материалов.

Качественный равновесный состав фаз отображает субсолидусное строение диаграммы состояния, а количественное соотношение фаз определяют графическим методом на триангулированной диаграмме состояния.

Однако, субсолидусное строение диаграммы состояния системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ изменяется с температурой, триангуляция не остается постоянной из-за перестройки коннод, обусловленной протеканием твердофазных реакций обмена [7 – 8].

Эти обстоятельства существенно затрудняют прогнозирование качественного и определение количественного состава фаз в синтезируемых материалах системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Из-за практической значимости системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ ее диаграмма состояния исследуется давно [9] и в настоящее время установлены механизмы твердофазных химических реакций, определяющих перестройку коннод в субсолидусном строении при изменении температуры [10].

Механизмы взаимодействия сложные, имеют самоорганизующийся характер и реализуются с участием не только стехиометрических соединений, но и с участием сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов, что обобщено в монографии [11].

Для расчетов равновесных количеств фаз в синтезируемых материалах системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ (далее использованы сокращения: $M - MgO$, $A - Al_2O_3$, $S - SiO_2$) можно применять упрощенный механизм взаимодействия с учетом только стехиометрических соединений [12]:



Если просуммировать (2) + (3) = (4):



Если просуммировать (1) + (2) = (5):



Если просуммировать $4(1) + (3) = (6)$:



Если просуммировать $(5)+(6)\equiv 5(1)+(2)+(3)\equiv 5(1)+(4)\equiv(7)$:



Значения изменений энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры (T) для всех реакций рассчитаны и представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения $\Delta G = f(T)$ для реакций (1) – (7)

№	ΔG , (кДж/моль) при T (K)						$T_{обр}(K)$
	800	1000	1200	1400	1600	1800	
1	-32	-23	-14	-5	5	14	1501
2	-23	-5	17	41	69	98	1047
3	91	49	3	-46	-99	-153	1213
4	67	44	20	-5	-30	-55	1360
5	-55	-28	3	37	73	113	1183
6	-37	-43	-53	-65	-80	-96	-
7	-92	-71	-50	-29	-7	16	1658

Отметим, что реакции (1) – (3) можно полагать независимыми и «элементарными» для реакций (4) – (7), которые отображены линейными комбинациями реакций (1) – (3) в соответствии со знаком тождества (\equiv) в алгебраических выражениях справа от реакций.

Термодинамическая вероятность протекания реакций тем выше, чем выше отрицательное значение ΔG . За исключением реакции (6) все другие твердофазные реакции являются обратимыми в технологически значимом интервале температур (температуры обратимости ($T_{обр.}$) указаны в таблице 1).

Термодинамический запрет на развитие до 1213 К «элементарной» реакции (3) позволяет для начальных условий рассматривать лишь исходные соединения реакций (1) и (2). В таком случае исходные концентрации этих соединений (обозначим их: $x(A_3S_2)$, $y(M_2S)$, $z(MA)$ и $k(MS)$) заданы содержанием оксидов в шихте (M, A и S). Для определения значений x , y , z и k достаточно воспользоваться условием нормировки исходных оксидов в системе к 100 % или к единице (8), а также балансовыми уравнениями ((9) – (11)):

$$M + A + S = 1 \quad (8),$$

$$M = 4y + 4z + 4k \quad (9),$$

$$A = 3x + 4z, \quad (10),$$

$$S = 2x + 2y + 4k \quad (11).$$

Система из четырех линейных уравнений с четырьмя неизвестными решается обычными алгебраическими методами:

$$x = 1 - 2M \quad (12),$$

$$y = 2(1 - 2M) \quad (13),$$

$$z = 0,25[A - 3(1 - 2M)] \quad (14),$$

$$k = 0,25[S - 6(1 - 2M)] \quad (15).$$

Начальные условия (значения x , y , z и k , рассчитанные по технологической рецептуре шихты – из содержания в ней простых оксидов магния, алюминия и кремния) ограничивают на диаграмме состояния области допустимых концентраций, в вершинах которой находятся составы A_3S_2 , MA , M_2S и MS . Фактически «неохвачены» расчетом оказываются высококремнеземистая, высокопериклазовая и высокоглиноземистая концентрационные области системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$.

При необходимости проведения расчетов для составов, принадлежащих указанным областям, уравнения реакций (1) – (7) следует дополнить соответствующим оксидом, в качестве избыточного, учтя его содержание и в числе реагентов и в числе продуктов взаимодействия. Соответственно, изменятся и значения начальных условий. Твердофазные реакции имеют ряд особенностей, но общие химические закономерности взаимодействия сохраняют для них справедливость [13]. В случае протекания в системе одной реакции, например (1), можно принять изменение концентрации A_3S_2 за α . Тогда, с учетом стехиометрических коэффициентов, а также при условии равенства нулю начальных концентраций продуктов взаимодействия, равновесные концентрации запишутся: $[A_3S_2]_0 - \alpha$; $[M_2S]_0 - 2\alpha$; 3α ; и 4α для реагентов и продуктов реакции (1). Квадратными скобками с индексом «ноль» обозначены начальные концентрации реагентов, которые можно полагать заданными, т.к. их можно рассчитать из исходного состава шихты, по аналогии с выше приведенным способом. Учитывая, что при протекании реакции в прямом направлении до состояния равновесия происходит уменьшение концентрации реагентов и увеличение концентрации продуктов реакции, можно записать

выражение закона действующих масс:

$$K_c = \frac{[A]^3 \cdot [MS]}{[A_3S_2] \cdot [M_2S]^2} = \frac{[3\alpha]^2 \cdot 4\alpha}{([A_3S_2]_0 - \alpha) \cdot ([M_2S]_0 - 2\alpha)^2} \quad (16),$$

где K_c – константа равновесия:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_c \quad (17),$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Степенное уравнение (16) имеет одно неизвестное и решается с учетом того, что отрицательные корни не имеют физического смысла, а убыль концентрации исходных веществ не может быть больше величины текущей концентрации (начальная концентрация не может быть меньше равновесной концентрации веществ). При этом значение K_c рассчитывается для различных температур в соответствии со значениями $\Delta G_{(\text{табл.})}$, а рассчитанные значения α будут однозначно определять равновесные концентрации: $([A_3S_2]_0 - \alpha)$ – для муллита, $([M_2S]_0 - 2\alpha)$ – для форстерита, 3α – для глинозема (А) и 4α – для энстатита (MS).

Подобный расчет можно выполнить и для других реакций (1) – (7), но результаты нельзя будет считать адекватными из-за их протекания с неизвестными скоростями в одно и то же время. Из реакций (1) – (7) независимыми, «элементарными» являются лишь реакции (1) – (3) и это позволяет воспользоваться для расчета равновесных концентраций параметром λ – координата реакции [13]:

$$dn_1/\nu_1 = dn_2/\nu_2 = \dots = dn_r/\nu_r = d\lambda, \quad (18),$$

где dn_i – изменение количества молей веществ, участвующих в реакции; ν – число веществ, в реакции; ν_i – стехиометрические коэффициенты (положительные для продуктов взаимодействия и отрицательные для реагентов).

При протекании в синтезируемом материале реакций (1) – (7) имеем семь неизвестных: $n_{A_3S_2}$, n_{M_2S} , n_A , n_{MS} , n_{MA} , $n_{M_4A_4S_2}$, $n_{M_2A_2S_5}$. Уравнения материального баланса (для Al_2O_3 , MgO и SiO_2) и условие нормировки простых оксидов в системе к 1, дают четыре уравнения и требуются еще три, которые можно получить из уравнений независимых реакций (1) – (3). Если

обозначить через λ_1 , λ_2 и λ_3 координаты реакций (1), (2) и (3), то для моля реакционной смеси можно записать:

$$n_{A_3S_2} = [A_3S_2]_0 - \lambda_1 \quad (19),$$

$$n_{M_2S} = [M_2S]_0 - \lambda_1 + 2\lambda_2 + 8\lambda_3 \quad (20),$$

$$n_A = \lambda_1 \quad (21),$$

$$n_{MS} = [MS]_0 + 4\lambda_1 - 4\lambda_2 - 16\lambda_3 \quad (22),$$

$$n_{MA} = [MA]_0 - \lambda_2 \quad (23),$$

$$n_{M_4A_4S_2} = \lambda_2 - \lambda_3 \quad (24),$$

$$n_{M_2A_2S_5} = 2\lambda_3. \quad (25).$$

Знаки перед членами λ_i в (19) – (25) необходимо согласовывать с направлением протекания реакций (1) – (7) по значениям $\Delta G_{\text{(табл.)}}$.

Значение λ_1 , λ_2 , и λ_3 при конкретных температурах определяются решением системы из трех уравнений для констант равновесия (K_{C_1} , K_{C_2} и K_{C_3} предварительно рассчитываются по (17) и данным для ΔG из таблицы):

$$K_{C_1} = \frac{\lambda_1^3 \cdot ([MS]_0 + 4\lambda_1 - 4\lambda_2 - 16\lambda_3)^4}{([A_3S_2]_0 - \lambda_1) \cdot ([M_2S]_0 - \lambda_1 + 2\lambda_2 + 8\lambda_3)^2} \quad (26),$$

$$K_{C_2} = \frac{([M_2S]_0 - \lambda_1 + 2\lambda_2 + 8\lambda_3)^2 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)}{([MA]_0 - \lambda_2)^4 \cdot ([MS]_0 + 4\lambda_1 - 4\lambda_2 - 16\lambda_3)^4} \quad (27),$$

$$K_{C_3} = \frac{([M_2S]_0 - \lambda_1 + 2\lambda_2 + 8\lambda_3)^8 \cdot (2\lambda_3)^2}{(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot ([MS]_0 + 4\lambda_1 - 4\lambda_2 - 16\lambda_3)^{16}} \quad (28).$$

Решение системы уравнений (26) – (28) целесообразно проводить с применением автоматизированных компьютерных программ (например, MathCad), что существенно упрощает процедуру вычисления значений λ_1 , λ_2 и λ_3 , которые полностью определяют в соответствии с уравнениями (19) – (25) равновесные концентрации всех фаз при синтезе материалов системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ при различных температурах.

Список литературы: 1. *Кащеев И.Д.* Производство огнеупоров / *И.Д. Кащеев.* – М.: Металлургия, 1993. – 256 с. 2. *Масленникова Г.Н.* Керамические материалы / [*Г.Н. Масленникова, Р.А. Мамаладзе, С. Мидзута, К. Коумото*]; под ред. *Г.Н. Масленниковой.* – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с. 3. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков / *К. Окадзаки.* – [пер. с яп. *М.М. Богачихин, Л.Р. Зайонец*]. – М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с. 4. *Эванс А.Г.* Конструкционная керамика / *А.Г. Эванс, Т.Г. Ленгдон.* – М.: Металлургия, 1980. – 256 с. 5. *Бакунов В.С.* Оксидная керамика: спекание и ползучесть / [*В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов*]; под ред. *В.С. Бакунова.* – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 584 с. 6. *Авакумов Е.Г.* Кордиерит – перспективный керамический материал / *Е.Г. Авакумов, А.А. Гусев.* – Новосибирск: Изд. СО РАН, 1999. – 166 с. 7. *Foster W.R.* Synthetic Sapphirine and its Stability Relations in the System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / *W.R. Foster* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1950. – Vol. 3. – P. 73 – 84. 8. *Логвинков С.М.* Перестройка коннод диаграммы состояния системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и ее технологические перспективы / *С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева* // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 1996. – № 11. – С. 4 – 8. 9. *Rankin G.A.* The Ternary System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / *G.A. Rankin, H.E. Mervin* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1918. – Vol. 4. – № 45. – P. 301 – 325. 10. *Логвинков С.М.* О механизмах обратимых твердофазных химических реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / *С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева* // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 1998. – № 8. – С. 29 – 34. 11. *Логвинков С.М.* Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография / *С.М. Логвинков.* – Х.: Изд. ХНЭУ, 2013. – 248 с. 12. *Логвинков С.М.* Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / *С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева* // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2001. – № 12. – С. 9 – 15. 13. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов / *К. Люпис*; под ред. *Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина*; [пер. с англ. *А.Ф. Майоровой, О.И. Островского, Ю.И. Уточкина, Т.В. Пахомовой*]. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.

References: 1. *Kascheev I.D.* Proizvodstvo ogneuporov (Production of refractories) / *I.D. Kascheev.* – Moscow: Metallurgiya, 1993. – 256 p. (in Russian). 2. *Maslennikova G.N.* Keramicheskie materialy (Ceramic materials) / [*G.N. Maslennikova, R.A. Mamaladze, S. Midzuta, K. Koumoto*]; pod red. *G.N. Maslennikovoy.* – Moscow: Stroyizdat, 1991. – 320 p. (in Russian) 3. *Okadzaki K.* Tehnologiya keramicheskikh dielektrikov (Technology ceramic dielectrics) / *K. Okadzaki.* – [per. s yap. *M.M. Bogachihin, L.R. Zayonets*]. – Moscow: Energoizdat, 1982. – 328 p. (in Russian). 4. *Evans A.G.* Konstruktsionnaya keramika (Structural ceramics) / *A.G. Evans, T.G. Lengdon.* – Moscow: Metallurgiya, 1980. – 256 p. (in Russian). 5. *Bakunov V.S.* Oksidnaya keramika: spekanie i polzuchest (Oxide ceramics: sintering and creep) / [*V.S. Bakunov, A.V. Belyakov, E.S. Lukin, U.Sh. Shayahmetov*]; pod. red. *V.S. Bakunova.* – Moscow: RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2007. – 584 p. (in Russian). 6. *Avakumov E.G.* Kordierit – perspektivnyy keramicheskiy material (Cordierite – promising ceramic material) / *E.G. Avakumov, A.A. Gusev.* – Novosibirsk: Izd. SO RAN, 1999. – 166 p. (in Russian). 7. *Foster W.R.* Synthetic Sapphirine and its Stability Relations in the System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / *W.R. Foster* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1950. – Vol. 3. – P. 73 – 84. 8. *Logvinkov S.M.* Rearrangement of Conodes of the Phase Diagram of the $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ System and its Technological Prospects / *S.M. Logvinkov, G.D. Semchenko, D.A. Kobyzheva* // *Refractories and Industrial Ceramics.* – 1996. – Vol. 37, Iss. 11. – P. 378 – 381. 9. *Rankin G.A.* The Ternary System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / *G.A. Rankin, H.E. Mervin* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1918. – № 45. – P. 301 – 325. 10. *Logvinkov S.M.* On the Mechanisms of Solid-Phase Reversible Chemical Reactions in the $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ System / *S.M. Logvinkov, G.D. Semchenko, D.A. Kobyzheva* // *Refractories and Industrial Ceramics.* – 1998. – Vol. 39, Iss. 7-8. – P. 291 – 296. 11. *Logvinkov S.M.* Tverdogfaznyie reaktsii obmena v tehnologii keramiki: monografiya (Solid-phase exchange reaction in the technology of

ceramics : monograph) / *S.M. Logvinkov*. – Kharkov: Izd. HNEU, 2013. – 248 p. (in Ukrainian). **12.** *Logvinkov S.M. Thermodynamics of Phase Relations in Subsolidus MgO – Al₂O₃ – SiO₂ System / S.M. Logvinkov, G.D. Semchenko, D.A. Kobyizeva / Refractories and Industrial Ceramics. – 2001. – Vol. 42, Iss. 11-12. – P. 434 – 439. 13.* *Lupis C.H.P. Chemical Thermodynamics of materials / C.H.P. Lupis. – New York: North Holland, 1983. – 581 p.*

Поступила (Received) 23.10.15

УДК 622.276

Т.В. МЕЛЬНИК, канд. истор. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В статье представлены современные технологии, применяемые при разработке нефтеносных пластов на нефтегазовых месторождениях, которые находятся на их конечной стадии разработки. Рассмотрены основные методы интенсификации добычи нефти, а также способы повышения нефтеотдачи пластов и усовершенствования изучаемых технологических процессов. Проведены лабораторные исследования отложений кристаллических солей в насосно-компрессорных трубах и определен их количественный состав. Предложены дальнейшие пути исследований.

Ключевые слова: нефтеносные пласты, отложения солей, кислотные обработки, оборудование нефтегазовых скважин, насосно-компрессорные трубы, пластовое давление

Введение. Нефтегазовые и газоконденсатные месторождения, находящиеся в настоящее время на конечной стадии разработки, требуют к себе повышенного внимания. Как правило, их эксплуатация началась в 1960 – 1970-е годы, когда требования по охране окружающей среды не были столь жесткими, чем в настоящее время. Вследствие этого территория и зона свободного водообмена таких месторождений существенно загрязнены радионуклидами, нефтепродуктами и тяжелыми металлами. На конечной стадии разработки нефтяных месторождений добываемая продукция сильно обводнена, а минерализованные воды являются именно той агрессивной средой, которая приводит к образованию солевых отложений, к коррозии и разрушению насосно-компрессорных труб и трубопроводов.

Ухудшение эксплуатационных характеристик и остановка скважин

© Т.В. Мельник, 2015