

УДК 548.5+539.376

ЗАМЕДЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КАЛЬЦИТА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ ХЛОРИДА

© 2019 г. Я. И. Симонов¹, З. Н. Скворцова¹, *, В. Ю. Траскин¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zskvor@yahoo.com

Поступила в редакцию 18.03.2019 г.

После доработки 21.03.2019 г.

Принята к публикации 25.03.2019 г.

Исследовано влияние водного раствора катионного поверхностно-активного вещества – цетилпиридиния хлорида – на скорость деформации порошка кальцита. Доказано, что замедление скорости ползучести происходит в результате адсорбции этого поверхностно-активного вещества на поверхности кальцита.

DOI: 10.1134/S0023291219050148

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные свойства карбоната кальция интенсивно изучаются в связи с использованием строительных материалов на его основе, при разработке карбонатных нефтяных коллекторов и т.д. При этом необходимо учитывать не только исходные механические характеристики карбонатных материалов, но и разнообразные проявления воздействия водных сред, присутствующих на поверхности или в структурных дефектах мрамора, известняка или мела. Наиболее радикальные последствия наблюдаются в условиях рекристаллизационной ползучести (РП), то есть в тех случаях, когда приложенные или остаточные механические напряжения способствуют ускоренному растворению кальцита в воде с последующим его переотложением, наблюдаемым, если ранее было достигнуто насыщение раствора [1–3].

Современные методы повышения устойчивости архитектурных и скульптурных памятников из мрамора чаще всего базируются на использовании полимерных гидрофобных покрытий, которые должны подчиняться строгим требованиям: прежде всего, обладать хорошей адгезией и не портить внешний вид сооружения. В последние годы часто обсуждаются преимущества хелатирующих агентов [4, 5]; специфика физико-химического действия хелатантов в сочетании с механическими факторами рассмотрена в работе [6].

Эксплуатация карбонатных нефтяных коллекторов также требует детального изучения процессов, протекающих под действием воды, поступающей в пласт при его заводнении.

На возникающую при этом опасность нарушения проницаемости породы вследствие деформаций по механизму РП было указано лишь недавно [7]. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), широко применяемые в нефтедобывающей промышленности, в принципе могут замедлять растворение карбонатов, адсорбируясь на их поверхности, однако исследования РП в подобных системах до сих пор не проводились.

Цель данной работы состояла в выяснении возможного влияния адсорбции N-цетилпиридиния хлорида (ЦПХ) на скорость РП порошкообразного кальцита. Выбор данного адсорбционно-активного вещества был сделан с учетом ряда преимуществ, которыми обладают катионные ПАВ при нефтедобыче (в частности, при кислотной обработке пласта).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали карбонат кальция в виде порошка марки “ч.” с массовой долей основного вещества 98% и размером зерен 25 ± 8 мкм, а также в виде монокристаллов – выколотых по спайности пластинок из самородного исландского шпата (Якутия). Методом рентгеновской дифракции было показано, что порошок и монокристалл состоят полностью из кальцита (без примеси арагонита и ватерита).

Раствор ЦПХ (ИРЕА 2000, Россия) готовили растворением ПАВ в насыщенном водном растворе карбоната кальция (рН 8.2). Исходная концентрация ЦПХ составляла 10^{-2} М; далее после-

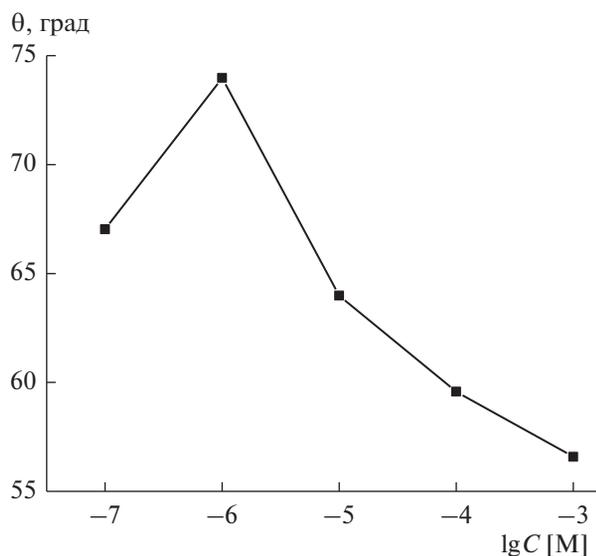


Рис. 1. Концентрационная зависимость угла смачивания монокристалла кальцита растворами ЦПХ.

довательными разбавлениями готовили растворы с концентрацией C от 10^{-3} до 10^{-7} М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение адсорбции ЦПХ проводили на порошке кальцита с удельной поверхностью $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Количество адсорбированного ПАВ определяли по разности его исходной и равновесной концентрации в растворе после выдерживания над адсорбентом в течение суток. Концентрацию ПАВ определяли спектрофотометрически по изменению величины пика поглощения при 248 нм на спектрофотометре Agilent.

Углы смачивания θ измеряли по видеоизображению сидящей капли (программа Promer). Свежевыколотую пластинку исландского шпата промывали последовательно в ацетоне и в дистиллированной воде, затем сушили при температуре 100°C . Вычисляли среднее значение краевого угла θ , образованного каплями раствора ЦПХ, по результатам не менее 6 измерений. Разброс значений θ не превышал 2° .

Дзета-потенциал частиц кальцита измеряли на приборе Zetatrac Microtrac (США). Исследовали суспензию 0.5 г кальцита после выдерживания в 25 мл насыщенного раствора CaCO_3 при рН 8.2 с добавками ЦПХ (от 0 до 10^{-2} М) в течение 20 ч (первые 3 ч при непрерывном встряхивании).

Поверхностное натяжение растворов ЦПХ σ_{LG} измеряли методом максимального давления пузырька.

Механические испытания проводили на приборе ИЗВ-1, позволяющем регистрировать сте-

пень уплотнения порошка кальцита под действием одноосной сжимающей нагрузки F . Порошок испытывали в цилиндрической стальной матрице с радиусом поршня $r = 4 \text{ мм}$ при комнатной температуре. В матрицу помещали 1 г порошка; добавляемый раствор полностью пропитывал порошок. Вакуумная смазка защищала смоченный порошок от контакта с воздухом. Датчик перемещений ЛИР-15 позволял фиксировать смещение поршня Δh с точностью до 0.1 мкм с заданной частотой регистрации и проводить автоматическую запись деформации. Относительную деформацию рассчитывали как $\Delta h/h_0$, где h_0 — исходная высота образца; номинальное напряжение, прикладываемое к образцу, рассчитывалось как $P = F/\pi r^2$. На первом этапе в течение 30 мин задавалась нагрузка, соответствующая напряжению 1.5 МПа , после чего нагрузку частично сбрасывали и продолжали фиксировать уплотнение образца под напряжением 0.56 МПа . Постоянство скорости деформации, наблюдаемое на этом этапе в течение 2–3 ч, обусловлено практически постоянной площадью контактов между частицами, сформированных при больших напряжениях; в дальнейшем происходит постепенное замедление деформации. Скорость рассчитывали на участке постоянной деформации. Среднее значение скорости компактирования для каждого состава раствора, рассчитанное на участке стационарной деформации, определяли по результатам 5–10 испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Краевые углы θ , образуемые каплями растворов ЦПХ на монокристаллическом кальците, возрастают при увеличении концентрации ПАВ вплоть до $C = 10^{-6}$ М (рис. 1).

Принимая для исходной межфазной свободной энергии σ_{SL} на границе кальцит–насыщенный водный раствор CaCO_3 значение около $150 \text{ мДж}/\text{м}^2$ [8] и зная σ_{LG} и θ , можно оценить гидрофобизацию кальцита вследствие адсорбции ЦПХ из растворов как возрастание σ_{SL} на величину, достигающую до $20 \text{ мДж}/\text{м}^2$. При $C > 10^{-6}$ М значения θ начинают уменьшаться. Подобное немонотонное изменение краевых углов наблюдалось при адсорбции из разбавленных растворов бромида цетилтриметиламмония на кальците [9], а также ряда анионных ПАВ на оксиде алюминия [10]. Авторы объясняют это тем, что с увеличением концентрации ПАВ гидрофобные взаимодействия приводят к формированию отдельных бислойных “островков” ПАВ, поверхность которых образована полярными группами, ориентированными в сторону жидкой фазы. Дальнейший рост островков может привести к образованию на поверхности адсорбента “гемимицелл” [11, 12], что

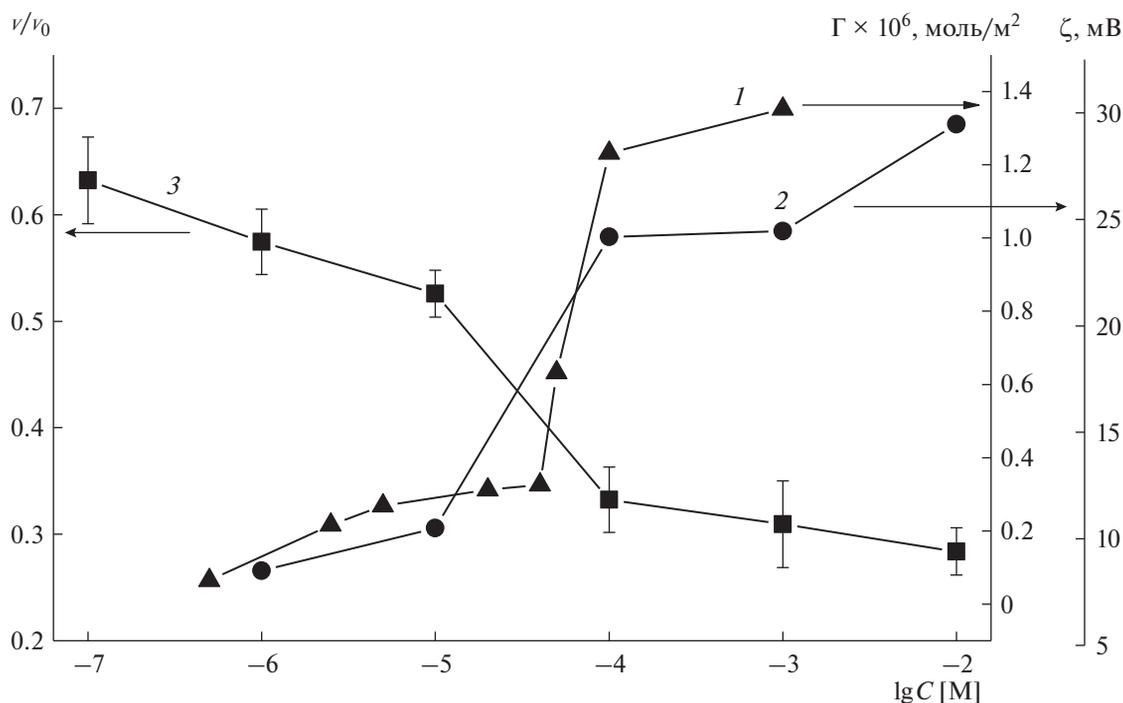


Рис. 2. Зависимости адсорбции ЦПХ на поверхности порошка кальцита (1), дзета-потенциала поверхности (2) и относительной скорости ползучести v/v_0 порошка (3) от концентрации ПАВ.

было подтверждено, в частности, для адсорбции катионных ПАВ на поверхности кальцита методом молекулярной динамики [13]. Возможно, это объясняет резкое возрастание адсорбции ЦПХ (рис. 2, кривая 1), начиная с $C = 3 \times 10^{-5}$ М. Дзета-потенциал кальцита, измеренный при pH 8.2, в отсутствие ПАВ равен примерно 5 мВ (что близко к данным [13, 14]) и особенно заметно возрастает, начиная с того же значения C (рис. 2, кривая 2).

В той же области концентраций ЦПХ наблюдается резкое замедление деформации порошка кальцита (рис. 2, кривая 3). Это может быть следствием уменьшения скорости растворения CaCO_3 , как было показано при параллельных измерениях скоростей растворения и ползучести кальцита в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) [6].

Ранее было найдено, что растворы цетилпиридиния бромид [15] и ОЭДФ [16] замедляют растворение кальцита, не находящегося под действием механических напряжений, пропорционально доле его поверхности ϕ , занятой адсорбированными молекулами. Для растворов ЦПХ значение ϕ было нами получено как из измерений адсорбции (с учетом ее бислойного характера [9] и величины посадочной площадки молекулы ЦПХ, равной 0.46 nm^2 [17]), так и из данных об относительном уменьшении скорости деформации при увеличении C : $\phi = 1 - (v/v_0)$ (рис. 3).

Сходство представленных концентрационных зависимостей подтверждает роль растворения напряженных участков кальцита как процесса, ответственного за его деформацию. Вместе с тем, значительное различие значений ϕ , рассчитанных по адсорбции на единицу поверхности по-

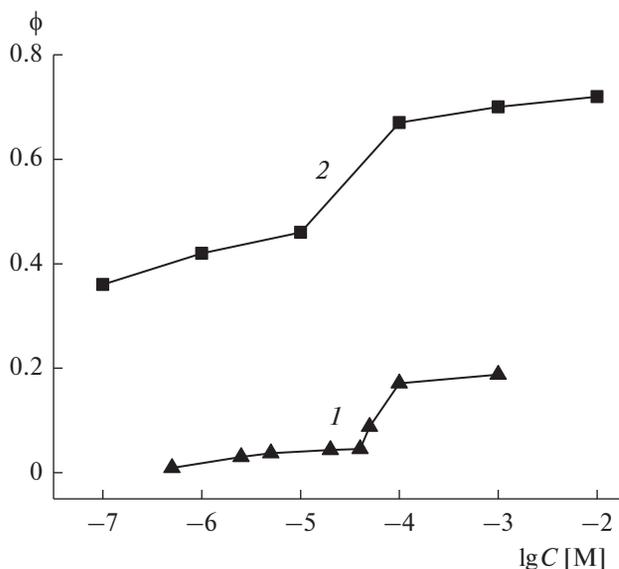


Рис. 3. Доля поверхности ϕ , занятая адсорбированными молекулами ЦПХ, рассчитанная из измерений адсорбции (1) и по степени замедления ползучести (2).

рошка и по скорости ползучести, позволяет оценить сравнительно малую долю поверхности, занятую активными центрами (выходами дислокаций, перегибами на ступенях роста и т.д.). Адсорбционная блокировка этих центров может играть решающую роль в подавлении рекристаллизационной ползучести кальцита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А16-116030250108-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gratier J.-P., Dysthe D.K., Renard F.* // *Adv. Geophys.* 2013. V. 54. P. 47.
2. *Zhang X., Spiers C.J.* // *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 2005. V. 42. P. 950.
3. *Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Породенко Е.В., Симонов Я.И.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 3.
4. *Spanos N., Kanellopoulou D., Koutsoukos P.* // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 2074.
5. *Ruiz-Agudo E., Di Tommaso D., Putnis C.V., de Leeuw N.H., Putnis A.* // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 10. P. 3022.
6. *Traskine V., Skvortsova Z., Badun G., Chernysheva M., Simonov Ya, Gazizullin I.* // *J. Mater. Eng. Perform.* 2018. V. 27. P. 5018.
7. *Sathar S., Worden R.H., Faulkner D.R., Smalley P.C.* // *J. Sediment. Res.* 2012. V. 82. P. 571.
8. *Røyne A., Bisschop J., Dysthe D.K.* // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. B04204.
9. *Ivanova N.I., Volchkova I.L., Shchukin E.D.* // *Colloids Surf. A.* 1995. V. 101. P. 239.
10. *Somasundaran P.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 256. P. 3.
11. *Somasundaran P., Zhang L.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2006. V. 52. P. 198.
12. *Somasundaran P., Fuerstenau D.W.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 90.
13. *Durán-Álvarez A., Maldonado-Domínguez M., González-Antonio O., Durán-Valencia C., Romero-Ávila M., Barragán-Aroche F., López-Ramírez S.* // *Langmuir.* 2016. V. 32. P. 2608.
14. *Ma K., Cui L., Dong Y., Wang T., Da C., Hirasaki G.J., Biswal S.L.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 408. P. 164.
15. *Иванова Н.И., Вакар Н.Г., Перцов Н.В.* // *Журн. прикл. химии.* 1987. Т. 60. С. 1504.
16. *Xyla A., Koutsoukos P.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1987. V. 83. P. 1477.
17. *Должикова В.Д., Сумм Б.Д.* // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 1998. Т. 39. С. 408.