

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 556.332.46: 550.8.014

А.Л. Лебедев¹, И.В. Авилина²

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ГИПСОАНГИДРИТОВ В ВОДЕ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», геологический факультет.
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

Moscow State University, Faculty of Geology. 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Экспериментальные исследования кинетики растворения гипсоангидритов в воде (25 °С, P 0,1 МПа) позволили сформулировать модель процесса, в виде балансового уравнения кинетики растворения гипса, ангидрита (первого и второго порядка соответственно) и кинетики осаждения гипса второго порядка. Обработка опытных данных проводилась на основе решения уравнения Риккати. При учете влияния одноименного иона на растворимость гипса и ангидрита расчетные значения оказались более сопоставимы с опытными.

Ключевые слова: гипс, ангидрит, уравнения Риккати, скорость реакции растворения.

Experimental study of kinetics of dissolution of hypso anhydrites at 25 °C made it possible to formulate model of the process in the form of a balance equation for the kinetics of dissolution of gypsum, anhydrite (first and second orders, respectively) and kinetics of precipitation of gypsum (second order). The processing of the experimental data were carried out on the basis of the solution of the Riccati equation. When taking into account the common-ion effect on the solubility of gypsum and anhydrite, the calculated values turned out to be more comparable with the experimental ones.

Key words: gypsum, anhydrite, Riccati equations, dissolution rate.

Введение. Параметры кинетики растворения гипса и ангидрита в воде используются при решении задач, связанных с оценками скорости карстообразования, засоления и рассоления почв и грунтов и т.д., в виде,

$$\frac{S'R}{V} = \frac{dC}{dt} = \frac{k_e S' (C_m - C)^r}{V} = \frac{k S' (1 - C/C_m)^r}{V}, \quad (1)$$

где R_s — скорость реакции растворения; k_e , k — константы скорости реакции растворения; C_m , C — концентрация ионов Ca^{2+} равновесия и на момент времени t соответственно; V — объем раствора; S' — площадь удельной поверхности; r — формальный порядок реакции. Считается, что ангидрит растворяется гораздо медленнее, чем гипс. В большей части исследований кинетики реакции растворения гипса в воде предлагается, что $r=1$ и $k_e \approx (0,6 \div 1) \cdot 10^{-3}$ см/с (25 °С) [Лебедев, 2015]. При растворении ангидрита $r=2$ и $k \approx (0,39 \div 3,9) \cdot 10^{-6}$ ммоль/(см²·с) [Serafeimidis, Anagnostou, 2013].

Скорость процесса растворения пород *целиком* сложенных гипсом и ангидритом (т.е. гипсоангидритов) практически не изучена. Наиболее часто цитируются результаты исследований скорости

растворения *смешанных* суспензий (25 °С; растворы насыщены относительно гипса) с разным содержанием гипса и ангидрита [Kontrec et al., 2002].

Процесс растворения и гидратации ангидрита обычно представляется в виде 3–5 последовательных стадий [Печеркин, 1986; Sievert et al., 2005]. На первых стадиях происходит диффузия молекул воды в кристаллическую структуру ангидрита и образование в периферийных частях зерен адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , т.е. формируется пленочный раствор, насыщенный относительно гипса. Внутренний край этого слоя перемещается от поверхности частицы к ее центру. Заключительные стадии — образование нуклеусов гипса в этом гелеобразном веществе с последующим образованием гипсового слоя на поверхности ангидрита.

Составить модель этого сложного процесса пока не представляется возможным, так как отсутствуют физико-химические характеристики фактически всех его стадий. Цель нашей работы — определение параметров кинетики реакции растворения гипсоангидритов в воде, т.е. первый шаг в изучении процесса их растворения и гидратации (25 °С). Вопросы терминологии и обоснования

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимосвязи поверхностных и подземных вод, науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: aleb.104a@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, вед./ инженер; e-mail: avili7@yandex.ru

экспериментальных условий исследований кинетики растворения минералов в водных растворах рассмотрены в работе [Лебедев, 2015].

Материалы и методы исследований. Теоретические предпосылки. Взаимодействие поверхности растворения гипсоангидритов с водой удобно представить в рамках трех последовательных этапов. На первом этапе в результате одновременного растворения гипса и ангидрита раствор становится насыщенным относительно гипса ($R_s = \alpha_1(C_{m1} - C) + \alpha_2(C_{m2} - C)^2$). На втором — растворение ангидрита сопровождается осаждением гипса. По мере увеличения степени насыщенности раствора относительно ангидрита скорость процессов растворения ангидрита и осаждения гипса выравниваются и в растворе устанавливается положение устойчивого состояния равновесия ($R_s = \alpha_2(C_{m2} - C)^2 - \alpha_3(C - C_{m1})^2$). На заключительном этапе скорость процесса растворения ангидрита ниже, чем скорость осаждения гипса. На поверхности ангидрита формируется гипсовый слой. Процессы растворения ангидрита и его гидратация прекращаются. Раствор становится насыщенным относительно гипса.

В рамках этих трех этапов, с самых общих позиций, модель кинетики растворения гипсоангидритов в воде представляется в виде балансового уравнения:

$$\frac{SR_s}{V} = \frac{dC}{dt} = \alpha_1(C_{m1} - C) + \alpha_2(C_{m2} - C)^2 - \alpha_3(C - C_{m1})^2, \quad (2)$$

где $\alpha_1 = k_{e1}\xi_1 S_1/V$, $\alpha_2 = k_{e2}\xi_2 S_2/V$, $\alpha_3 = k_{e3}\xi_3 S_1/V$; $k_{e1,2}$ и k_{e3} — константа скорости реакции растворения и осаждения соответственно; ξ — фактор шеро-

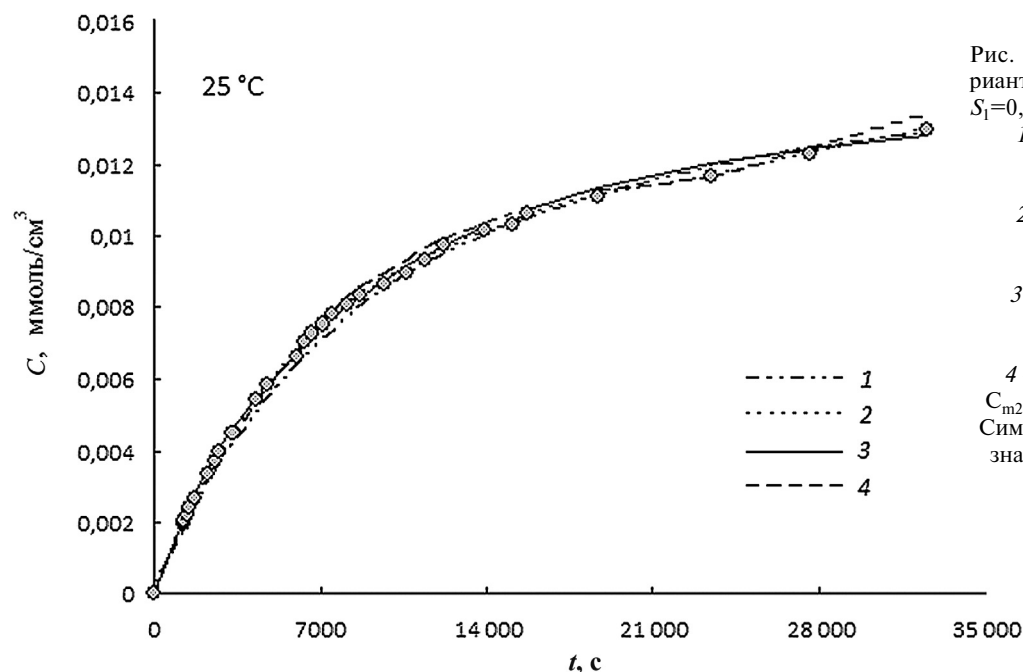
ховатости ($\xi = S/S_0$); S — площадь поверхности минерала (индексы 1–3 характеризуют величины α , C_m , k_e , ξ и S при растворении гипса, ангидрита и осаждении гипса соответственно).

Экспериментальная часть. Опытная установка представляла собой термостатированную ячейку цилиндрической формы со статическим режимом работы. Раствор перемешивался погружной мешалкой. Кинетические кривые регистрировались на самописце КСП-4 с помощью метода кондуктометрии. Образцы для опытов отобраны из прибрежной зоны Камского водохранилища (Р_{1г}, плотная порода бледно-голубого цвета, содержание ангидрита и гипса 96 и 4 масс.% соответственно). Более подробно установка и методика проведения опытов описаны в работе [Лебедев, 2015].

Основой для обработки каждого опыта послужила численная зависимость $C(t)$. Параметры k_{e1} (0,001 см/с), ξ_{1-3} , $S_{1,2}$, $C_{m1,2}$ и V — задавали, а k_{e2} и k_{e3} — рассчитывали. Значения C_{m1} и C_{m2} (25 °С) лежали в диапазонах 0,006–0,0151 и 0,017–0,0194 ммоль/см³ соответственно с учетом возможного влияния на растворимость гипса и ангидрита одноименного иона. Максимальные значения диапазонов — растворимость только гипса и только ангидрита в воде. Значение C_{m2} , равное 0,0194 ммоль/см³, выбрано на основании осреднения данных литературных источников, как и $C_{m1} = 0,0151$ ммоль/см³ из работы [Лебедев, Косоруков, 2017].

Аналитические решения для первого этапа определяли при замене переменных $y = C_{m2} - C$, $\gamma = C_{m2} - C_{m1}$ в первом и втором слагаемых уравнения (2), таким образом, получаем

$$y' = \frac{\partial y}{\partial t} = -\alpha_1 y - \alpha_2 y^2 + \alpha_1 \gamma. \quad (3)$$



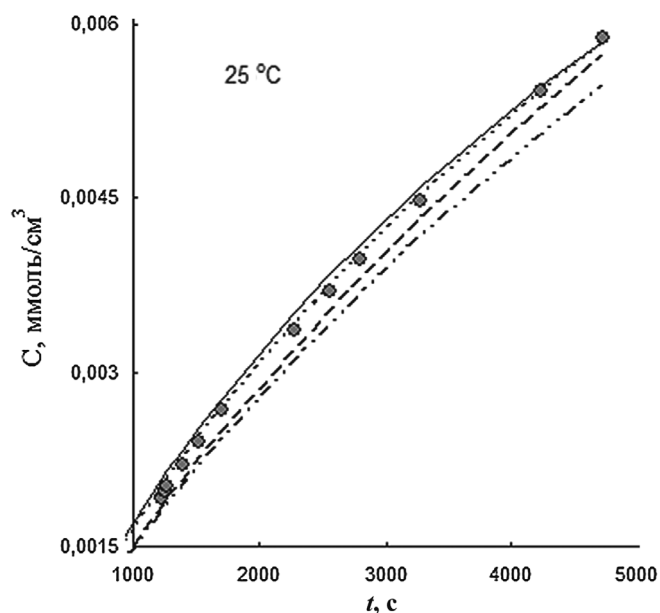


Рис. 2. Зависимость C (вплоть до $0,006$ ммоль/см³) от t . Обозначения см. на рис. 1

Это известное общее уравнение Риккати [Корн, Корн, 1978] иногда упрощается подстановкой $y = \frac{\bar{y}}{\alpha_2 \bar{y}}$, что приводит к однородному линейному дифференциальному уравнению 2-го порядка относительно $\bar{y}(t)$:

$$\bar{y}'' + \alpha_1 \bar{y}' - \alpha_1 \alpha_2 \gamma \times \bar{y} = 0. \quad (4)$$

Это уравнение имеет решение вида

$$\bar{y} = c_1 \exp(s_1 t) + c_2 \exp(s_2 t), \quad (5)$$

$$s_{1,2} = 0,5 \left(-\alpha_1 \pm \alpha_1 \sqrt{1 + 4 \frac{\alpha_2}{\alpha_1 \gamma}} \right) \quad (6)$$

и, соответственно,

$$y = c_2^n - c = \frac{s_1 + \frac{c_2}{c_1} \exp((s_2 - s_1)t)}{1 + \frac{c_2}{c_1} \exp((s_2 - s_1)t)} \times \frac{1}{\alpha_2}, \quad (7)$$

$$\frac{c_2}{c_1} = -\frac{s_1 - \alpha_2 c_2^n}{s_2 - \alpha_2 c_2^n}. \quad (8)$$

Похожие подстановки и решения получены для второго и третьего этапов. Решались прямые и обратные задачи. Прямая задача — определение значений концентрации при заданных значениях параметров C_{m1} , C_{m2} , α_1 , α_2 , α_3 , обратная — определение параметров, соответствующих минимуму функции качества [Шестаков и др., 2007].

Результаты исследований и их обсуждение. Обработка опытных данных в виде зависимостей $C(t)$ показала, что использование уравнения (1)

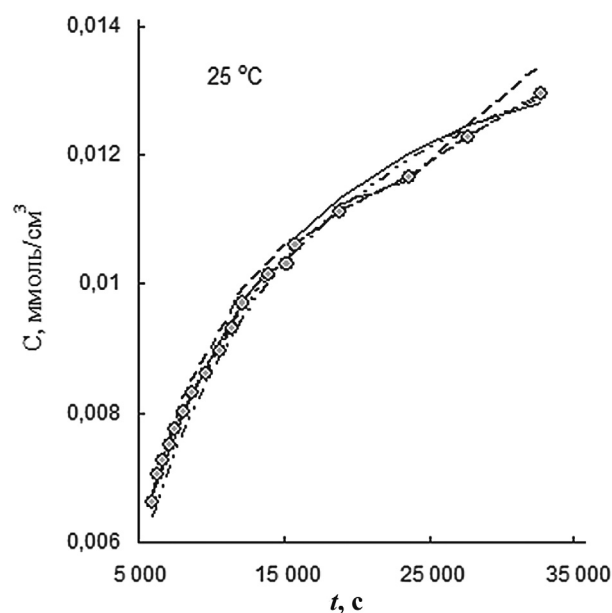


Рис. 3. Зависимость C ($>0,006$ ммоль/см³) от t . Обозначения см. на рис. 1

для модельного представления кинетики растворения гипсоангидритов в воде вполне оправдано (25°C ; $C < 0,67 C_{m2}$, рис. 1). Рассчитанные значения величины C наиболее близки экспериментальным данным в вариантах 2 и 3 ($C_{m1} = 0,006 - 0,01$, $C_{m2} = 0,017 - 0,018$ ммоль/см³, рис. 2, 3), т.е. получены при более низких значениях растворимости гипса ($C_{m1} < 0,0151$ ммоль/см³) и ангидрита ($C_{m2} < 0,0194$ ммоль/см³).

По результатам расчетов вариантов 2 и 3 значения $k_{e2} \approx 0,005$ см⁴/(ммоль·с) и $k_{e3} = (0,5 \div 4) \cdot 10^{-2}$ см⁴/(ммоль·с) оказались сходными с таковыми из работы [Serafeimidis, Anagnostou, 2013], соответственно сходны и диапазоны $(1 \div 10) \cdot 10^{-3}$ и $(1,3 \div 14) \cdot 10^{-3}$ см⁴/(ммоль·с) (с учетом $k_e = k/C_m^2$ в (1)). Значения скорости растворения гипсоангидритовой породы представлены в виде графика в координатах $C - R_s$ на рис. 4.

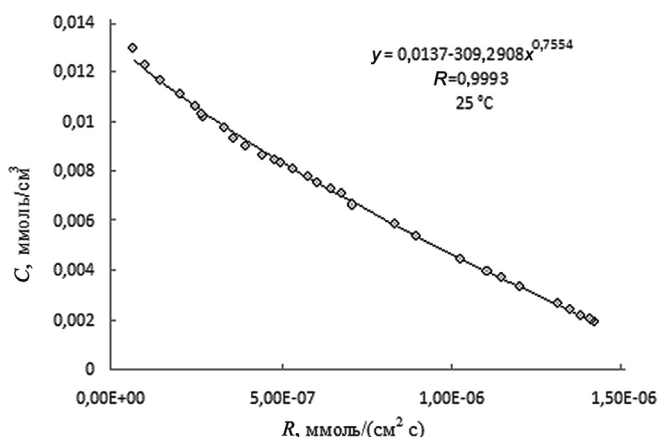


Рис. 4. Зависимость C от R_s

Заключение. Уравнение кинетики растворения гипсоангидритов в воде на границе раздела фаз в области реакции вплоть до $C = 0,67C_{m2}$ имеет вид

$$R_s = k_{e1}(C_{m1} - C) + k_{e2}(C_{m2} - C)^2 - k_{e3}(C - C_{m1})^2.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978. 832 с.

Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде // Геохимия. 2015. № 9. С. 828–841.

Лебедев А.Л., Косоруков В.Л. Растворимость гипса в воде (25 °С) // Геохимия. 2017. № 2. С. 171–177.

Печеркин А.И. Геодинамика сульфатного карста. Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 1986. 172 с.

Шестаков В.М., Невечеря И.К., Авилина И.В. Моделирование контаминации патогенных микроорганизмов в подземных водах. М.: Академкнига, 2007. 95 с.

Расчетные значения больше соответствуют опытным с учетом влияния одноименного иона на растворимость гипса и ангидрита при 25 °С: $k_{e1}=0,001$ см/с, $k_{e2}\approx 0,005$ см⁴/(ммоль·с) и $k_{e3}\approx (0,5\div 4)\cdot 10^{-2}$ см⁴/(ммоль·с).

Kontrec J., Kralj D., Brecevic L. Transformation of anhydrous calcium sulphate into calcium sulphate dihydrate in aqueous solutions // J. Crystal Growth. 2002. Vol. 240. P. 203–211.

Serafeimidis K., Anagnostou G. On the time-development of sulphate hydration in anhydritic swelling rocks // Rock Mech. Rock Eng. 2013. Vol. 46. P. 619–634.

Sievert T., Wolter A., Singh N.B. Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄.II) in a ball mill // Cement and Concrete Res. 2005. Vol. 35. P. 623–630.

Поступила в редакцию 25.10.2018

Поступила с доработки 15.11.2018

Принята к публикации 11.12.2018