

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ АНГИДРИТА В ВОДЕ

А. Л. Лебедев, В. Л. Косоруков, И. В. Авилина

В районах распространения гипса и ангидрита (≈ 7 млн. км² суши [1]) при прогнозных оценках скорости карстообразования, растворении ангидрита и гипсоангидритовых пород в основании инженерных сооружений используются модели массообмена горных пород с подземными водами. Составная часть моделей – уравнение кинетики гетерогенных химических реакций, протекающих на реакционной поверхности минералов (поверхность растворения). В подобных моделях обычно используется уравнение кинетики реакции растворения в виде, наиболее удобном для разрешения относительно C :

$$R_s = dC/d\tau = k_e S (C_m - C)^r / V, \quad (1)$$

где R_s – скорость реакции растворения; k_e – коэффициент скорости растворения; C_m , C – концентрации ионов Ca^{2+} , соответственно, равновесная и на момент времени τ ; V – объем раствора; S – площадь удельной поверхности; r – формальный порядок реакции.

Считается, что ангидрит растворяется гораздо медленнее, чем гипс. В большей части исследований установлено, что в уравнении (1) $r = 2$ [2, 3], в других - $r = 1$ [4, 5]. В этих работах природный ангидрит растворялся в воде (5-25°C) в виде порошка, гранул, отдельных монокристаллов и поверхности стенок круглого канала в блоке породы.

Однако для анализа опытных данных решения уравнения (1) в виде зависимостей $C(\tau)$, считаются недостаточным. Собственно кинетика реакции растворения исследуется на основе уравнений химической кинетики для обратимых реакций.

В предлагаемой работе анализировались опытные данные, в виде зависимостей $C(\tau)$, полученные в результате экспериментальных исследований кинетики растворения ангидрита в воде при 5–25°C и P 0.1 МПа.

Исследования проводились в условиях кинетического режима растворения плоской шероховатой поверхности в ячейке со статическим режимом работы. Термостатированная ячейка цилиндрической формы была выполнена из плексигласа с объемом для раствора 88 мл. На ее дно укладывался диск исследуемой породы диаметром 3.5 см. В крышку ячейки были вмонтированы электроды из нержавеющей стали диаметром 0.2 см, с помощью которых методом кондуктометрии определялось удельное электрическое сопротивление раствора (по четырехэлектродной радиальной схеме). Раствор интенсивно перемешивался погружной мешалкой пропеллерного типа. При проведении опытов в различных экспериментальных условиях (содержание ангидрита в породе, температура раствора и скорость его перемешивания) были получены кинетические кривые в виде $C(\tau)$. Более

подробно экспериментальная установка и методика проведения опытов приводятся в работе [5].

Обработка опытных данных в виде зависимостей $C(\tau)$ показала, что использование уравнения (1), при $r = 2$, для схематизации скорости процесса растворения ангидрита в воде в моделях массопереноса вполне оправдано фактически для всей области реакции ($C/C_m < 0.9$) при температурах раствора от 5 до 25°C.

Предполагается, что при определении реакционного механизма процесса растворения ангидрита и гипсоангидритовых пород в воде могут использоваться, следующие гетерогенные химические реакции:



1. Максимович Г.А. Основы карстоведения. Т. 1. Пермь: Перм. кн. изд-во, 1963, 444 с.
2. Kontrec J., Kralj D., Brecevic L. Transformation of anhydrous calcium sulphate into calcium sulphate dihydrate in aqueous solutions // J. of Crystal Growth, 2002, v. 240, p. 203-211.
3. James A.N., Lupton A.R. Gypsum and anhydrite in foundations of hydraulic structures // Geotechnique, 1978, v. 28(3), p. 249 - 272.
4. Каражанов Н.А. Кинетика растворения сульфатов кальция // Тр. ВНИИГ, 1959, № 36, с. 177 - 188.
5. Mbogoro M.M., Snowden M.E., Edwards M.A., Peruffo M., Unwin R. Intrinsic kinetics of gypsum and calcium sulfate anhydrite dissolution: surface selective studies under hydrodynamic control and the effect of additives // J. Phys.Chem., 2011, v. 115, p. 10147 – 10154.
6. Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде // Геохимия. 2015, № 9, с. 828–841.