

# КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ГИПСОАНГИДРИТОВ В ВОДЕ ПРИ 25° С. I. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ НА ОСНОВАНИИ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ РИККАТИ

А. Л. Лебедев, И. В. Авилина

В районах распространения гипса и ангидрита выделяются два типа массивов: целиком сложенные гипсоангидритовыми породами и содержащие переслаивающиеся пласты гипсоангидритовых, нерастворимых, и плохорастворимых пород [1]. В подобных условиях при прогнозных оценках скорости карстообразования и растворения минералов в основании инженерных сооружений обычно используются модели массообмена, *только*, гипса или ангидрита с подземными водами. Скорость процесса растворения пород *целиком* сложенных гипсом и ангидритом практически не изучалась [1]. Кинетика растворения гипса и ангидрита в воде обсуждается в работах, соответственно [2] и [3].

В докладе рассматривается модель скорости растворения гипсоангидритов в воде. Предполагалось, что в результате одновременного растворения гипса ангидрита (I этап) раствор становится насыщенным относительно гипса, и его осаждение сопровождается дальнейшим растворением ангидрита (II этап). По результатам предыдущих исследований и анализа литературных источников считалось, что скорость растворения гипса соответствует реакции 1 порядка, а скорости растворения ангидрита и осаждения гипса – реакции 2 порядка. Баланс вещества в растворе и твердой фазе подчиняется уравнению:

$$R = \frac{dc}{dt} = \alpha_1(c_1^n - c) + \alpha_2(c_2^n - c)^2 - \alpha_3(c - c_1^n)^2 \quad (1)$$

где  $R$  – скорость общей реакции растворения;  $c$  – концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе на момент времени  $t$ ;  $c_1^n$ ,  $c_2^n$  – концентрация насыщения раствора соответственно, относительно гипса и ангидрита;  $\alpha_1 = k_1 \xi_1 S_1 / V$ ,  $\alpha_2 = k_2 \xi_2 S_2 / V$ ,  $\alpha_3 = k_3 \xi_3 S_3 / V$  и  $k$  – константа скорости реакции,  $\xi$  – фактор шероховатости [2],  $S$  – площадь поверхности образца,  $V$  – объем воды (нижние индексы 1-3 характеризуют величины  $k$ ,  $\xi$  и  $S$ , соответственно при растворении гипса, ангидрита и осаждении гипса).  $k_1 = 0.001$  см/с и  $\xi_{1,2} \approx 10$  – по данным в работе [2].

*Методика* [2]. Использовались опытные данные, в виде зависимостей  $c(t)$ , полученные в результате экспериментальных исследований кинетики растворения гипсоангидритов в воде при 25°С и  $P$  0.1 МПа. Кинетические кривые были получены в условиях кинетического режима растворения плоской шероховатой поверхности в ячейке со статическим режимом работы.

Аналитические решения, для I<sup>-ого</sup> этапа определялись при замене переменных  $y = c_2^n - c, \gamma = c_2^n - c_1^n$  в уравнении (1) получим:  $y' = \frac{\partial y}{\partial t} = -\alpha_1 y - \alpha_2 y^2 + \alpha_1 \gamma$ . Это известное

общее уравнение Риккати [4] иногда упрощается подстановкой  $y = \frac{\bar{y}'}{\alpha_2 \bar{y}}$ , что приводит к

однородному линейному дифференциальному уравнению 2 порядка относительно  $\bar{y}(t)$ :  $\bar{y}'' + \alpha_1 \bar{y}' - \alpha_1 \alpha_2 \gamma \times \bar{y} = 0$ . Это уравнение имеет решение вида

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

Аналогичные замены переменных проводились и для II<sup>-ого</sup> этапа. Решались прямые и обратные задачи. Прямая задача - определение концентраций при заданных значениях параметров  $-c_1^n, c_2^n, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ . Обратная - определение параметров, соответствующих минимуму функции качества ( $f$ ). В программе Авилиной И. В. реализован поиск величины  $f$  методом Розенброка.

*Результаты.* Обработка опытных данных в виде зависимостей  $c(t)$  показала, что использование уравнения (1), для модельного представления кинетики растворения гипсоангидритов в воде вполне оправдано фактически для всей области реакции, при температуре раствора 25°C и содержании гипса и ангидрита в породе (min÷max), соответственно 4÷76 и 21÷95 мас.%. Результаты исследования указывают на линейный характер графиков в координатах  $R - F$  и  $\sqrt{R} - c$  (где,  $F = \alpha_1 (c_1^n - c) + \alpha_2 (c_2^n - c)^2 - \alpha_3 (c - c_1^n)^2$ ). Рассчитанное значение величины  $k_2 \approx 4 \times 10^{-3} \text{ см}^4/(\text{ммоль} \cdot \text{с})$  оказалось сходным с данными [5] ( $4.5 \times 10^{-3} \text{ см}^4/(\text{ммоль} \cdot \text{с})$ ; 23°C; при скорости потока в круглом канале 0.15 м/с), а значение  $k_3 \approx (5 \div 6) \times 10^{-3} \text{ см}^4/(\text{ммоль} \cdot \text{с})$ .

1. Печеркин А.И. Геодинамика сульфатного карста. Иркутск: Иркут. гос.ун-т, 1986, 172 с.
2. Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде // Геохимия. 2015, № 9, с. 828–841.
3. Лебедев А. Л., Косоруков В. Л., Авилина И. В. Экспериментальное исследование скорости растворения ангидрита в воде // Ломоносовские чтения, МГУ, 2017, <https://conf.msu.ru/rus/event/4305/>.
4. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., Наука, 1978.
5. James A.N., Lupton A.R. Gypsum and anhydrite in foundations of hydraulic structures // Geotechnique, 1978, v. 28(3), p. 249 - 272.