

技术方法

酸化水与方解石石膏反应的模拟计算研究

陈振, 吉龙江, 徐显义, 王学民

(山东省物化探勘查院, 山东 济南 250013)

摘要:利用水文地球化学模拟软件 PHREEQC 对酸化水与方解石、石膏的反应进行了初步的模拟研究,从而了解不同酸度条件下的溶浸液对可溶矿物的溶蚀效果,对试验效果进行理论预测研究,提出了适合室内试验的溶浸液配方。

关键词:水文地球化学;模拟计算;方解石;石膏

中图分类号:P59 **文献标识码:**B

运用水文地球化学模拟软件 PHREEQC 可对水中组分的存在形式和化合物的饱和指数进行模拟计算,几乎能解决水、气、岩土相互作用系统中所有平衡热力学和化学动力学问题。它是进行地球化学模拟,定量研究地球化学作用的一个重要手段^[1,2]。

1 模拟计算的目的及意义

该次模拟计算中,以 HCl 与蒸馏水的混合溶液做为溶浸液,HCl 酸化蒸馏水的 pH 梯度为 3,4,5,6,7;根据样品矿物成分分析数据,运用 PHREEQC 程序,对酸化液与可溶矿物的反应进行模拟计算。

通过对溶浸液与含矿层可溶矿物相互作用的模拟计算,可以了解不同酸度条件下的溶浸液对可溶矿物的溶蚀效果,对试验效果进行理论预测研究,从而提出适合室内试验的溶浸液配方。

2 模拟计算的模型建立

为了计算的简便,将蒸馏水看作纯水,pH 值为 7。模拟的过程中主要是对方解石和石膏 2 种矿物的反应过程进行模拟,黄铁矿会有一定的溶解,但不作为此次模拟的对象。模拟过程中假设反应过程中矿物是足量的,反应温度为 25℃,反应平衡条件是: $SI_{石膏}=0, SI_{方解石}=0$,在此条件的基础上建立“盐酸+蒸馏水+方解石”、“盐酸+蒸馏水+石膏”、“盐酸

+蒸馏水+方解石+石膏”3 种模型来进行模拟计算。

3 模拟计算结果

3.1 盐酸+蒸馏水+方解石

模型为“盐酸+蒸馏水+方解石”平衡完全反应,反应至 $SI_{方解石}=0$ 停止。为了计算的简便,将蒸馏水看作纯水,pH 值为 7,并要求初始方解石的量满足足够完全反应需要。反应初始条件可见表 1。酸化蒸馏水(1 L)与足量方解石在 $SI_{方解石}=0$ 的平衡条件下完全反应后的结果可见表 2。

表 1 酸化蒸馏水与方解石反应的初始条件

pH	溶液体积 (mL)	初始方解石质量(g)	初始 Cl ⁻ 浓度 (mg/L)
7	1000	35.72	0.00355
6	1000	35.72	0.0355
5	1000	35.72	0.355
4	1000	35.72	3.55
3	1000	35.72	35.5

表 2 酸化蒸馏水与方解石平衡反应结果

初始 pH	最终 pH	浓度 (mg/L)				溶蚀量 (mg/L)
		Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	
7	9.92	4.49	4.93	0.00	1.89	11.93
6	9.92	4.50	4.96	0.04	1.88	11.96
5	9.88	4.62	5.18	0.35	1.84	12.26
4	9.55	6.34	8.27	3.55	1.37	16.57
3	7.96	40.31	59.75	35.50	0.28	102.40

注:溶蚀量(方解石)即指达到平衡状态所需要溶蚀的方解石量。

收稿日期:2013-10-25;修订日期:2013-11-05;编辑:陶卫卫

基金项目:国家国防科工局项目

作者简介:陈振(1982—),男,山东菏泽人,工程师,从事水工环方面的研究工作,E-mail:gischenzhen@163.com。

由于酸化溶液对方解石的溶蚀过程中,可以看作是弱碱的水解过程,所以溶液对方解石的溶蚀能力与溶液中的 pH 值密切相关,其过程是:



而在反应后 pH 值范围为 7.96~9.92,所以重碳酸根会进一步发生水解:

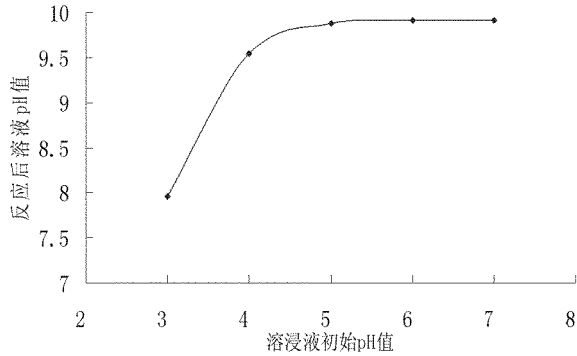


图 1 酸化蒸馏水初始 pH 值与方解石平衡反应后溶液 pH 值关系

从图 1 中可以看出,对应于酸化蒸馏水的初始 pH 值从 5 变化到 7,反应后溶液 pH 值变化范围仅为 9.88~9.92,这主要是由于碳酸体系的水解平衡作用,在弱酸性的溶液中,当初始 pH 较低时,CO₃²⁻结合 H⁺,当 pH 稍高时,HCO₃⁻水解产生 H⁺,这在一定程度上相当于缓冲 pH 的作用。这间接地说明了酸化溶液在 pH=5~7 范围内对方解石的溶蚀能力影响很小,所以以后的试验配方研究中,应对此范围特别注意。

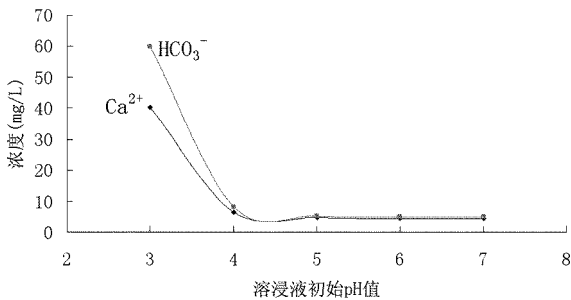


图 2 酸化蒸馏水初始 pH 值与方解石平衡反应后溶液离子成分

从图 2 和图 3 中可以看出,随着酸化蒸馏水 pH 值的升高,溶液中的 Ca²⁺, HCO₃⁻ 离子含量逐渐降低,相对应的,溶蚀的方解石也逐渐减少,特别是酸化蒸馏水的 pH 值自 3 升高至 4 的过程中,方解石矿物的溶蚀能力自 102.40mg/L 降至 16.57mg/L。一般来说,对方解石的溶蚀能力具有影响的主要包

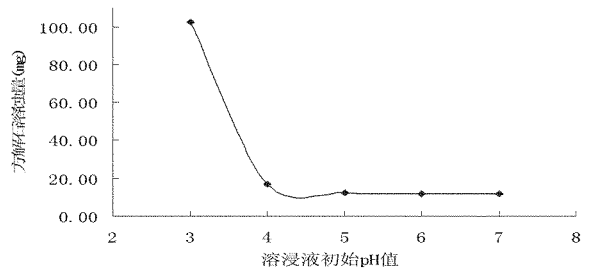


图 3 酸化蒸馏水初始 pH 值与方解石溶蚀量关系图
括 3 种效应:盐效应、酸效应、同离子效应,而蒸馏水中离子浓度可忽略不计,影响酸化蒸馏水方解石溶蚀能力的主要为酸效应,所以方解石的溶蚀量会随 pH 的升高而降低^[3]。而在 pH 值自 4 升高至 7 的过程中,对方解石矿物的溶蚀能力仅从 16.57 mg/L 降至 11.93 mg/L,可见在此 pH 值范围内,酸化程度对溶蚀方解石能力影响不大,主要是由于碳酸体系在弱酸性条件下的缓冲作用。所以在室内柱浸试验的过程中,应尽量避开初始 pH=5~7 的范围或是只在该范围内选取一个梯度即可。

总的来说,当酸化溶液 pH<4 时,酸化蒸馏水对方解石具有较好的溶蚀能力。从溶蚀方解石并进而增大渗透性的角度来讲,在室内柱浸试验使用蒸馏水的过程中,应使酸化蒸馏水的 pH 值不大于 4,以 pH=3 或更低为宜。

3.2 盐酸+蒸馏水+石膏

反应初始条件见表 3。假设石膏量为足量,使得酸化蒸馏水与石膏完全反应,反应平衡条件为 SI_{石膏}=0。平衡反应的结果见表 4。

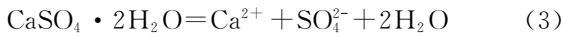
表 3 酸化蒸馏水与石膏反应的初始条件

pH	溶液体积(mL)	初始石膏(g)	初始 Cl ⁻ 浓度(mg/L)
7	1000	5.51	0.00355
6	1000	5.51	0.0355
5	1000	5.51	0.355
4	1000	5.51	3.55
3	1000	5.51	35.5

表 4 酸化蒸馏水与石膏平衡反应结果

初始	最终	浓度(mg/L)			溶蚀量
pH	pH	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	石膏
7	7.07	455.96	1094.30	0.00	2136.56
6	6.25	455.96	1094.30	0.04	2136.56
5	5.26	456.08	1094.21	0.35	2136.83
4	4.25	457.04	1093.44	3.54	2140.23
3	3.24	467.08	1086.24	35.43	2174.64

石膏与溶液的化学反应方程式为：



从图 4 中可以看出,酸化蒸馏水在溶解石膏平衡后的溶液 pH 值与反应前相比升高不大,初始溶液的酸性越强,升高幅度越小,但在中性条件下,溶液的 pH 基本保持不变。表明石膏溶解过程中, SO_4^{2-} 是基本不发生水解的,所以溶液酸度对石膏的溶解能力影响不大。

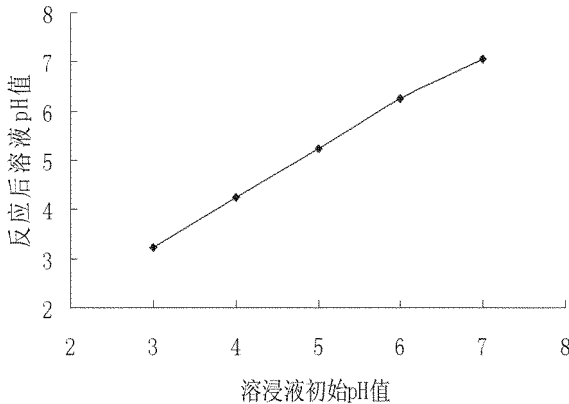


图 4 酸化蒸馏水初始 pH 值与石膏平衡反应后溶液 pH 值关系

从图 5,图 6 中可以看出,酸化蒸馏水在初始溶液中无钙离子、硫酸根离子存在的条件下,对石膏具有极强的溶蚀能力,其溶蚀能力可达 2 174. 64 ~ 2 136. 56 mg/L,且蒸馏水的酸化程度(酸性和中性)对石膏溶蚀能力的影响不大,例如在 pH=3 的条件下,酸化蒸馏水对石膏的溶蚀能力为 2 174. 64 mg/L,在 pH=7 的条件下仅为 2 136. 56 mg/L。表明在加盐酸与不加盐酸条件下,溶液对石膏的溶解能力相差不大。所以单纯从对石膏的溶蚀能力来讲,在室内柱浸试验的过程中可以直接利用蒸馏水进行石膏矿物的浸出,而无需利用盐酸酸化。

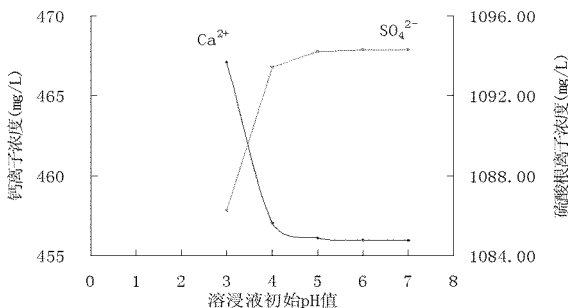


图 5 酸化蒸馏水初始 pH 与石膏平衡反应后溶液离子成分

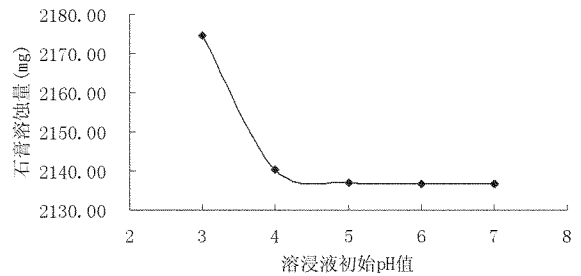


图 6 酸化蒸馏水初始 pH 与石膏溶蚀量关系图

3.3 盐酸+蒸馏水+石膏+方解石

模型“盐酸+蒸馏水+矿物”,其中矿物为方解石和石膏同时存在的情况,酸化蒸馏水的初始条件见表 5,反应过程中假设矿物的质量是足够酸化蒸馏水反应的,平衡反应条件是 $SI_{\text{石膏}} = 0, SI_{\text{方解石}} = 0$,反应结果见表 5。

表 5 酸化蒸馏水与石膏、方解石反应的初始条件及反应结果

反应初始条件				反应后离子浓度(mg/L)	
pH	体积(mL)	方解石(g)	石膏(g)	pH	Ca ²⁺
7	1000	35.724	5.509	9.04	457.14
6	1000	35.724	5.509	9.03	457.42
5	1000	35.724	5.509	8.89	457.54
4	1000	35.724	5.509	8.18	459.43
3	1000	35.724	5.509	7.24	478.91

反应后离子浓度(mg/L)				溶蚀量(mg/L)	
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₂	方解石	石膏
0.00	1094.40	0.07	0.00	2.19	2135.20
0.04	1093.82	0.07	0.00	2.24	2135.74
0.35	1093.54	0.07	0.00	2.78	2135.47
3.54	1090.66	0.07	0.05	10.99	2131.26
35.44	1061.09	0.07	3.88	95.50	2089.50

从图 7 可以看出,溶液与方解石和石膏矿物反应完成后的 pH 值呈现出一定的规律性,即反应后溶液的 pH 值总是要高于溶浸液的 pH 值,这是由于可溶解矿物不断溶解消耗溶液中的 H^+ ,使得浸出液中 H^+ 减少,从而反映为 pH 值不断升高^[4]。

从图 8 可以看出,在溶浸液初始 pH 值较低的环境中,溶浸液与方解石、石膏平衡反应后,溶液中的 Ca^{2+} 离子、 HCO_3^- 离子浓度要相对偏高一点,这是由于在 pH 值较低的环境中,有更多的 H^+ 与矿物发生溶解作用,溶蚀出 Ca^{2+} ,同时也使得溶液中的 HCO_3^- 离子增加。

从图 9 可以看出,在酸化蒸馏水 pH=4.00~7.00 的初始条件下,方解石和石膏的溶蚀量变化不大。而当 pH 值降低至 3 的时候,方解石的溶蚀量有增加的趋势,而溶液对石膏的溶蚀却下降。

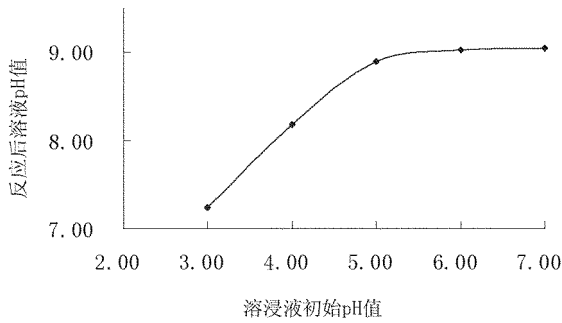


图 7 酸化蒸馏水初始 pH 值与反应后溶液 pH 值的关系

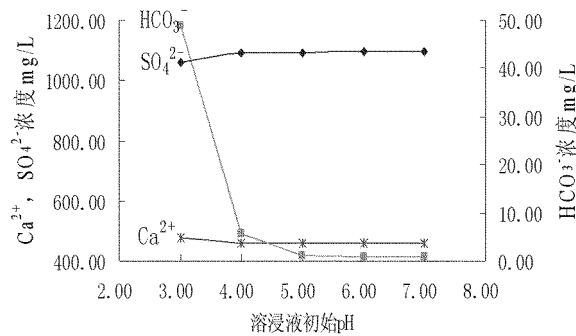


图 8 酸化蒸馏水初始 pH 与方解石、石膏平衡反应后溶液离子成分

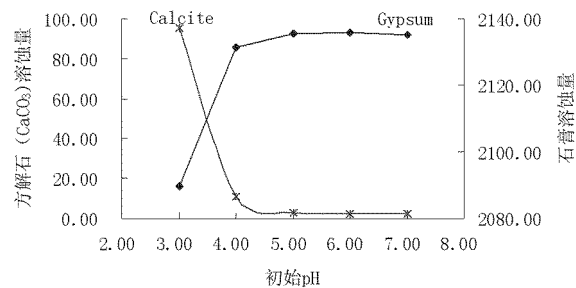


图 9 方解石、石膏平衡条件下的溶浸液溶蚀能力

从图 10 中可以看出,在酸化蒸馏水 pH=4~7 的初始条件下,溶液对矿物的溶蚀能力没有显著的变化,当酸化蒸馏水 pH 值酸化到 3 时,溶液对矿物的溶蚀能力有增加的现象(总溶蚀量为方解石和石膏的溶蚀量总和)。

4 结语

从表 5 中可以看出,利用蒸馏水(将其看作纯水)与盐酸混合后,在设定完全反应后方解石和石膏皆要达到平衡状态条件下,溶蚀的矿物成分以石

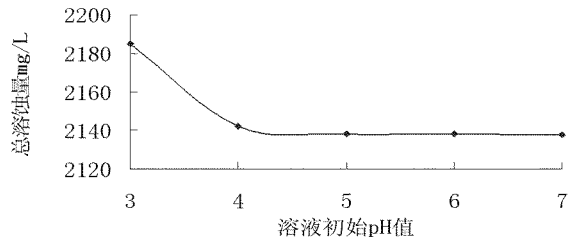


图 10 酸化蒸馏水的总溶蚀能力

膏为主,方解石的溶蚀量很小,特别是在酸化程度较弱的溶液中,在 pH 值从 7 到 4 的范围内,方解石在 1 L 酸化溶液中的溶蚀量仅从 2.19 mg 增加到 10.99 mg,而石膏的溶蚀量自 2 135.20 mg 降低至 2 131.26 mg,变化值基本可以忽略不计,只有在 pH 值降低至 3 的条件下方解石的溶蚀量才明显增高至 95.50 mg/L,而石膏的溶蚀量仍保持为 2 089.50 mg/L。根据这些认识,在实际不断的渗流条件下,石膏应该是早于方解石溶蚀完毕,后期的工作主要以溶蚀方解石为主。在实际的工作中,考虑到试验周期以及试验成本的问题,酸化溶液的 pH 值不宜太低,但当溶浸液 pH 值从 4 变化到 7 时,溶浸液对矿物的溶蚀能力没有明显变化,所以在室内试验中,溶浸液的 pH 值选择范围是 4~7 或只在该范围内选取一个梯度即可。

参考文献:

- [1] 周文斌,史维浚.地球化学模式程序的原理、分类与功能[J]. 铀矿地质,1990,(4):217-222.
- [2] Parkhurst D L,Thorstenson D C,Plummer,L N. PHREEQE - A computer program for geochemical calculations[R]. u. S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 80 - 96,1980(Revised and reprinted August,1990)
- [3] Taylor J R. The influence of calcite dissolution on reservoir porosity in Miocene sandstones, Picaron field, offshore Texas Gulf Coast[J]. Journal of Sedimentary Petrology,1989,60:322-334.
- [4] 殷蓬勃.改善砂岩型铀矿含矿层渗透性的溶液-矿物相互作用模拟研究[D].江西:东华理工大学,2008,13-14
- [5] 闫志为.硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J].中国岩溶,2008,(1):24-31.

(下转第 72 页)