

高温高压下水溶液中 方解石溶解的动力学

中国石油天然气总公司
石油勘探开发科学研究院

一九九一年十月

51249



51249

51249/101

概 要

本报告大部内容是以前报告中所讨论的实验结果和技术,因此代表这些工作的一个概要。除了以前提出的结果,在方解石溶解的 plummer 速度定律中,速度常数与温度的关系是利用新资料确定的,这些新资料来自本报告编写期间完成的四个实验。本文表 3 列出了这些和所有其它的实验条件。此外,为了完整起见,本报告附录中列出了所有方解石实验结果,尽管至此我们已获得的资料已允许我们较肯定地确定温度的相关性,但是,我们最近还是在 150℃ 和 210℃ 下弱 HCl 溶液进行了另外两个实验(实验 W40489)。这些结果将更好地确定速度常数 k_1 (参见原文)。



00447621



200390166



高温高压下水溶液中方解石 溶解的动力学

S. J. Talman

B. Wiwchar

摘 要

100℃以下水溶液中方解石的溶解动力学已得到很好地论述,但是,缺乏较高温度的速度数据。在间歇反应器中,在100~210℃之间各种CO₂分压和搅拌速度下,用方解石单晶(冰洲石)来进行溶解实验。从“淬火”测量来计算每个实验温度下水的物质组成。溶解速度取决于搅拌速度、PH和二氧化碳压力。可以用plummer等(1978)提出的低温下方解石溶解的速度定律来拟合我们的数据,具体如下:

$$\frac{d\text{Ca}^{2+}}{dt} = K_1[\text{H}^+] + K_2[\text{H}_2\text{CO}_3] + K_3[\text{H}_2\text{O}] - K_4[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-] \quad (1)$$

式中:K₁取决于搅拌速度,K₄是CO₂压力的函数,括号项代表这些物质的活度。把实验数据代入方程(1)的积分式中,可以计算速度常数。K₁的值不受我们实验的限制,除了在温度100℃转速为500转/分时,K₁=1.6×10⁻²mol/cm²·s,K₂慢慢地随温度变化,在100~150℃之间明显有一个最大值,约10⁻⁶mol/cm²·s。K₃的值可用log(K₃)=-1300/T-5.52来表述,可外推到plummer等(1978)观察到的低温下的关系曲线。

前 言

碱土金属碳酸盐,特别是CaCO₃和MgCa(CO₃)₂是近地表环境中常见的矿物。它们形成于不同地质环境,几乎总是由CO₂水溶液与碱土反应而成。溶解的CO₂控制许多近地表水中PH值,从而也是控制这些水中矿物质的稳定性的重要因素。碳酸盐也是CO₂的一个重要来源。对由碳循环的扰动引起的全球温度效应已作了论述。因而,对低温下碳酸盐矿物的平衡溶解度和相态关系已进行了研究(Freear和Johnston,1929;Mackenzie等,1983)。已经研究了100℃以下不同水溶解度情况下方解石的溶解和沉淀的动力学(参见plummer等,1979,Inskeep和Bloom,1985;Morse,1983的最新评论)。用许多不同的实验装置来研究反应速度,每个实验阐明溶解反应的一个方面。在80℃以下单一Ca-CO₂-H₂O体系中,方解石溶解动力学受PH、P_{CO₂}和反应器中输导条件的影响(plummer等,1978;Herman,1982;Compton和Daly,1984;Rickard和Sjöberg,1983)。在许多复杂的含水体系中,反应动力学可能受许多其它溶解物的影响,已证明磷酸盐、硫酸盐和许多二价金属影响溶解反应动力学(Morse,1983)。许多反应速度定律也用来解释这些数据;House(1981)、Morse(1983)和Compton和

Daly(1987)讨论了这些方程的相对重要性。在单一的碳酸盐体系中,plummer等(1978)提出的速度方程较好,但是,在许多复杂的体系中,经验速度表达式,例如由Morse(1978)或Keir(1982)提出的表达式,可能更有用。

在较高温度条件下,碳酸盐也是重要的。它们是矿藏中常见的脉石矿物(Holland和Malinin,1979),在成岩阶段可以影响孔隙度(Wood,1986),它们也可用作 CO_2 指示剂(Perkins和Cunter,1988)。Holland和Malinin(1979)评述了临界点之下溶液中方解石的溶解性研究,Sharp和Kennedy(1965)和Fein和Walther(1987)求出了超临界溶液中方解石的溶解性。因绝大多数传统的应用都是假设达到了平衡,所以研究高温碳酸盐动力学的动力一直不足。但是,在两个矿物反应的相对速度相近时,如用溶解一再沉淀法“清洁”碳酸盐的情况下,或当溶液所处条件的变化比矿物达到平衡更快时(如洋中脊),动力学因素是很重要的。如果要改善洋中脊过程的计算机模拟(如Bowers和Taylor,1985),就需要这一温度范围内的动力学数据。Helgeson等(1984)和Wood和Walther(1983)提出的速度数据表明,某些硅酸盐的活化能远比我们看到的方解石大,以致到 250°C 时,在酸性溶液中方解石和斜长石的溶解速度相近。工业过程一般比地质过程快很多,因而,在绝大多数温度下,速度数据适用于这些过程的模型。在锅炉中如果加入硬水,就会生成碳酸盐结垢,产油井中由于 CO_2 的损失,也会有碳酸盐沉淀出来。除垢处理是很贵的,并且受动力学控制。许多沥青砂岩在骨架中富含碳酸盐,在蒸汽开采过程中就会溶解。蒸汽和骨架矿物间的相互作用是复杂的,有多种因素可能会影响烃类采收率。在这些反应中释放出的Ca与化学上成熟的粘土矿物(如高岭石)反应形成复杂的膨胀性粘土,导致砂岩渗透率降低,从而影响产量(Kirk等,1987)。碳酸盐溶解过程中释放出的 CO_2 可通过降低烃类的粘度增加流动性,从而提高采收率(Gunter和Bird,1988)。另外,钙可能与加入到蒸汽中的表面活性剂反应,降低其有效性(Kreb等,1987)。以前,热水条件下矿物的动力学资料很少;但是,现在有许多矿物的速度数据可以使用(石英—Rimstidt和Barnes,1980;Bird等,1986;长石—Lagache,1976;萤石—Posey—Dowty等,1986,还有Helgeson等,1984;Wood和Walther,1983)。 80°C 以上溶液中碳酸盐体系的速度数据实际上还没有。本文中我们报导了 100°C 和 210°C 之间蒸汽饱和情况下方解石的溶解度研究的实验结果。

实 验 设 计

将取自墨西哥奇瓦瓦(纽约罗切斯特的保护化学药品)的旋光纯的重为 $1\sim 13$ 克的冰洲石的劈理菱形体,在稀盐酸中稍微溶蚀以使其表面清洁。将样品溶解于酸中,用ICP来分析阳离子(表1)。方解石中最多的杂质是Mg,约100ppm。方解石晶体比表面积在 $1\sim 4\text{cm}^2/\text{g}$ 之间变化。这些比表面积比BET方法的灵敏度低。可以假设表面平整,用菱形几何形态来估算表面积。为了验证这一假设,用SEM来检验方解石晶体(图1)。实验中选用了三个样品:新断裂的晶体,断裂后在 0.01NHCl 中溶蚀5分钟的晶体,及实验中已用过的晶体。断裂而表面粗糙,溶蚀后表面粗糙消失了。溶解实验晶体的表面除了受到灰尘颗粒污染外,与溶蚀晶体没有什么区别。也用Dektak I表面光度计来检查晶体。在几个水平刻度下进行表面线扫描,观察表面粗糙度是否随再溶解而变化(图2)。这些线的外形坡度一般为0.05。观察到最大坡度为0.1。如果晶体表面由这一坡度的平面所围的峰和谷组成,和完全平的表面相比,

表面仅增加1%。因此,没有必要进行粗糙度校正。每个晶体的大小用游标卡尺来测量,精确到0.003cm。假设方解石晶体为角度分别为75℃和105℃的完整菱形体。根据晶体的大小来求晶体的表面积。

表1 冰洲石(黑西哥奇瓦瓦)在酸中溶解后得到的溶液的化学分析

种类	PPM	种类	ppm
锂	<0.004	锰	<0.001
钠	0.18	铁	0.17
钾	<0.02	铝	<0.04
镁	0.75	硅	0.28
钙	2840.00	硼	<0.004
锶	0.26	硫	<0.02
钡	<0.001	磷	0.16

反应器设计(Levenspiel,1972;Rimstidt和Dove,1986;Posey—Dowty等,1986)在动力学研究中是重要的。我们用搅拌釜式反应器,因为它比活塞流动反应器允许的表面积溶质量比低。这种设计更适合于研究更慢的反应。可以用开放式或封闭式搅拌反应器。在封闭式反应器中,让溶液和固体直接反应,同时测定溶液的组成。Plummer等(1978)在接近平衡时做的方解石溶解的“自由移动”实验,也属于这类。Morse(1974)发明了方解石开放体系的实验,它用的是一个“PH静态”反应器,体系对CO₂和H⁺开放,对Ca不开放。Plummer等(1978)也用PH—静态反应器来研究远离平衡的方解石溶解动力学。Chou和Wollast(1984),在开放体系中直接测定了溶解速度。要从用封闭式反应器获得的数据得到溶解速度,必须对溶解数据进行求导,与导数有关的误差比原始数据误差大。但是,如果以速度定律为前提,那么就可以用单个间歇反应器实验的数据来检查它的正确性,因为每个实验提供了不同溶液组成时的速度数据。开放式反应器有许多难点,因为体系的温度在增加。由于缺少可靠的高温PH电极,而不可能在高温下使用PH—静态法,其它开放式体系因需要精确分析“淬火”样品化学成分而复杂化,因为反应速度由输入和输出的溶液的成分差异所决定。处理淬火样品的步骤很可能在确定速度时产生误差。此外,因为许多关于方解石的速度定律都是假设在低温下适用,所以我们可以用我们的数据来检验这些定律,看它们是否有用。因为这些原因,所有实验都使用封闭式间歇反应器。

实验在一个4升Parr带搅拌的不锈钢高压釜中进行,图3为这一装置的示意图。转子的叶片在气液两相中旋转。使用两类晶体托架。最初的实验中使用笼子状托架包住晶体,所以限制了晶体周围溶液的循环。后来的实验中使用由两股不锈钢丝组成的托架,以减少样品周围液体的流动的影响。螺旋装置使高压釜在压力下可以上下移动晶体。高压釜预先充入CO₂,加入2.0kg去离子水。当晶体在蒸气相中时结束实验。溶解实验开始时,晶体下到水中。从浮动活塞样品管中有规律地取出50ml溶液样品。浮动活塞保证了当从高压釜中取样时,垂直的试管中没有大的压力下降,因为不会沸腾。在取样时取出的溶液被其CO₂压力接近高压釜内溶液的起始组成的溶液所替代。除了取样后的瞬间,温降为2℃外,整个实验过

程中温度波动为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。

在实验条件下,用 CO_2 的原始含量难以计算碳酸的浓度,因为在高压釜内蒸气中存在微小的热梯度,使得分配困难而难以预测。因此每次取两个样品,一个样品用 NaOH 碱化,使 CO_2 溶入溶液中,分析总无机碳。另一个样品分成两份。一份酸化后用 ICP 分析阳离子,另一份在 CO_2 损失达到平衡后测量其 PH 值和总无机碳(表2)。两个样品之间总无机碳的差代表未碱化的淬火样品中损失的 CO_2 。用计算机程序 SOLMINEQ.88 (Kharaka等,1988)来定量地滴定损失部分的 CO_2 到未碱化的样品中,校正淬火 PH ,然后升高溶液的温度到实验温度(方法1)。这里,用计算出的物质的分配来计算方解石的饱和度指数($Q=[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{sp}}$)。从 SOLMINEQ.88 数据库中去掉 CaHCO^+ ,因为如果含有 CaHCO_3^+ ,由在我们实验结束时(明显已达到平衡),计算的溶液组成表明方解石还很不饱和。这表明, CaHCO_3^+ 在中性溶液中和在热水温度下是不稳定的。对超临界 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 溶液,Fein和Walther(1987)得到类似的结论。

表2 实验(W150987)溶液的分析结果。实验条件见表3。

14小时后收集的溶液样品对方解石来说是平衡的

取样 时间 (小时)	淬火 PH (25°C)	总无机碳的重量 摩尔浓度		重量摩尔浓度 $\text{Ca} \times 10^4$	重量摩尔浓度 $\text{Fe} \times 10^4$	logSI(方解石)	
		净水	NaOH			方法1	方法2
0.0	4.53	0.0142	0.0394	0.35	0.540	-2.72	-2.82
0.5	4.67	0.0098	0.0373	0.82	0.110	-2.35	-2.18
1.5	4.97	0.0092	0.0371	1.87	0.011	-1.46	-1.38
3.5	5.28	0.0077	0.0367	3.27	0.090	-0.80	-0.64
6.5	5.27	0.0080	0.0372	4.39	0.054	-0.67	-0.37
14.0	5.47	0.0083	0.0366	5.44	0.054	-0.19	-0.11
31.0	5.14	0.0151	0.0377	5.39	0.036	-0.30	-0.14
57.0	5.22	0.0142	0.0354	5.54	0.054	-0.16	-0.06
120.0	5.39	0.0096	0.0374	5.44	0.054	-0.22	-0.12

用另一种方法(方法2)来检查这些计算。单独计算方解石的饱和度,不用淬火 PH 。把碱性样品测量的总无机碳定量地滴定到蒸馏水中,直到 CaCO_3 的量等于酸性样品中钙的量,在实验温度下计算最后所得到的溶液的组成。两类计算方法通常是一致的(例如,饱和指数的对数小于0.15,最后计算的 PH 值都小于0.1)。最大误差是由淬火 PH 测量的误差决定的。对第一种计算方法,测量的淬火 PH 中0.1 PH 单位的误差产生的 $\log(Q)$ 的误差约为0.2。表2中的数据(来自14小时后达到平衡的实验)表明了这一点。6.5小时取出的样品的 $\log(Q)$ 值为-0.67或-0.37,这取决于方法1还是方法2。 $\log(Q)$ 误差0.3相当于淬火 PH 测量误差0.15 PH 单位。如果比较两个相邻的取样时间的饱和指数的正常变化就会发现,误差明

显是由方法 1 引起的。方法 1 中, 在 3.5 小时和 6.5 小时之间计算的 $\log(\Omega)$ 的变化仅是 0.1, 而在 6.5 小时和 14 小时之间为 0.5; 在方法 2 中, 相应的差值分别为 0.3 和 0.2。在后面的实验中, 我们决定只用方法 2 来计算实验条件下溶液的化学组成, 因为方法 1 所用的数据、淬火、样品的 PH 和酸性样品的总无机碳与方法 2 一样。在方法 2 中, 由于未考虑电荷平衡溶液中钙之外的其它阳离子, 可能存在误差, 但是, 在所有样品中, 钙是主要的阳离子。某些原始样品有相对高的铁含量(表 2), 很快就沉淀在高压釜上。

实 验 结 果

在 210、150 和 100℃ 及不同的搅拌速度和 CO_2 压力(表 3)下进行溶解实验。图 4 为这些实验中钙—时间的关系曲线。拟合这些数据的曲线将在后面讨论。不出所料, 水中钙的浓度随时间稳产增加, 达到平衡时最大。已用许多经验速度定律来拟合复杂的水溶液中方解石的数据(见 Morse, 1983)。大多数速度定律以 Ω 为基础, 公式如下:

$$\text{速度} = K(1 - \Omega)^m$$

其中 n 和 m 在 0 和 6 之间。为了检验这一速度定律, 用二次多项式插值对钙含量与时间的曲线进行数值微分, 来确定反应速度。图 5 给出了在 210℃ 时三个不同的 CO_2 压力下的三次实验中速度作为 Ω 的函数。如果速度仅仅与 Ω 有关, 那么所有数据将在同一曲线上, 但明显不是如此, 因此, 任何简单地以 Ω 为基础的速度(参见 Rickard 和 Sjöberg, 1983)都是不合适的。这些曲线表明, CO_2 压力与速度的相关关系不能仅用 Ω 来描述。如果我们画出一系列不同搅拌速度下的实验, 就可以得到同样的结论。许多资料证明, 方解石的溶解速度与搅拌速度有相关关系(Lund, 1975; Compton 和 Daly, 1984; plummer 等, 1978, 1979), 已经证明了在酸性溶液中, 是 H^+ 向表面的传递速度在控制反应的进程。在我们的数据中可以观察到搅拌速度的相关关系(图 4b)。该图表明, 在相似的 CO_2 压力下进行的三次实验中, 钙浓度是时间的函数。上部曲线所用晶体比中部曲线略小, 而搅拌速度较高(实验 W130587 和 W271087)。在实验中这些曲线的分离出现的早, 表明搅拌速度的依赖性是由水合氢离子的交换所造成的。下部曲线来自实验 W11287, 搅拌速度低且稳定, 但是, 这一实验的 CO_2 压力比其它两个实验低, 晶体更小。

据我们所知, plummer 等(1978)是试图区分开 CO_2 压力和 H^+ 对速度影响的唯一研究者。他们得出的速度表达式如下:

$$\frac{d\text{Ca}^{2+}}{dt} = K_1[\text{H}^+] + K_2[\text{H}_2\text{CO}_3] + K_3[\text{H}_2\text{O}] - K_4[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]$$

式中 $K_1 \sim K_3$ 和 K_4 是速度常数, 括号内的项代表溶液中这些物质的活度。这一速度定律是假设方解石溶解过程, 由三个独立的基元反应构成而推导出来的:



表3 方解石实验的原始条件一览表

实验	温度 (℃)	原始总无机碳 毫摩尔/千克	旋转速度 (转/分)	表面积 (cm ²)	晶体重量 (g)	备注
W130578	210	31.	500	4.35	1.014	网状晶体套, 第一晶体
W150987	210	38.	750	3.99	0.895	
W271087	210	39.	750	3.80	0.774	
W011287	210	32.	300	3.6†	0.654	电线晶体套, 第二晶体
W150288	210	36.	500	4.61	1.518	
W250288	210	100.	500	4.40	1.396	
W140388	210	39.	500	2.88	0.4167	第一个晶体
W160588	210	5.0	500	4.09	1.208	第二个晶体
W310588	210	38.	750	3.92	1.145	第三个晶体
W251088	150	7.1	500	17.5	13.243	
W141288	150	7.3	350	17.5	13.042	
W020389	100	0.	500	17.50	12.848	0.002 摩尔 HCl
W200389	100	16.5	500	17.40	12.790	
W040489	100	0.	500	17.31	12.230	

+ 所有实验的溶液重 2.04 克

++ 估算的原始晶体的大小

反应(2)的正反应速度 $K_1(\text{H}^+)$ 受到水合氢离子与方解石表面的交换速度的限制, 因而 K_1 依赖于搅拌速度。随着搅拌速度增加, K_1 也增加, 直到它达到 $K_{\text{eq},1}/K_{-1}$, 其中 $K_{\text{eq},1}$ 是反应(2)的平衡常数, K_{-1} 是逆反应速度常数。plummer 等(1978)把三个逆反应的速度合并成一项, 包含在 K_1 中; 但是, 要这样做他们必须把 CO_2 压力的关系引入 K_1 中。尽管这是不必要的, 因为基元反应的正反应和逆反应速度常数与平衡常数有关(参见 Lasaga, 1981), 但是它便于拟合我们的实验数据。

速度常数的确定

象前面描述的一样, 可以把所获得的溶液组成作为程序 SOLMINEQ. 88 的初值来确定实验条件下溶液的组成。要从间歇反应器数据中得到反应(2)、(3)和(4)的正反应速度常数, 需要对假定的速度表达式积分, 或对实验所确定的浓度变化数据进行数值微分。我们选择积分速度表达式的方法。用浓度数据的数据微分来确定的速度将扩大数据的误差。为便于对表达式进行积分, 需要将速度定律简化。

方程(1)中水溶液的物质(除 Ca^{2+} 以外)在取样时间 t_1 和 t_2 之间的任何时间的活度, 可以用它们的活度线性外推来求, 因此, 方程(1)中各活度项目可写成:

$$a_i(t) = \frac{Q_i(t_1) - a_i(t_2)}{t_1 - t_2}(t - t_1) + a_i(t_1) \quad (5)$$

式中 a_i 是物质 i 的活度, $t_1 < t < t_2$ 。在这种情况下, 方程(1)变成

$$\text{速度} = \frac{d\text{Ca}}{dt} = -(C + Dt)\text{Ca} + A + Bt \quad (6)$$

式中

$$A = K_1[\text{H}^+(t_1) - \frac{\text{H}^+(t_2) - \text{H}^+(t_1)}{t_2 - t_1}] + K_2[\text{H}_2\text{CO}_3(t_1) - \frac{\text{H}_2\text{CO}_3(t_2) - \text{H}_2\text{CO}_3(t_1)}{t_2 - t_1}]$$

$$+ K_3[\text{H}_2\text{O}(t_1) - \frac{\text{H}_2\text{O}(t_2) - \text{H}_2\text{O}(t_1)}{t_2 - t_1}]$$

$$B = K_1 \frac{\text{H}^+(t_2) - \text{H}^+(t_1)}{t_2 - t_1} + K_2 \frac{\text{H}_2\text{CO}_3(t_2) - \text{H}_2\text{CO}_3(t_1)}{t_2 - t_1} + K_3 \frac{\text{H}_2\text{O}(t_2) - \text{H}_2\text{O}(t_1)}{t_2 - t_1}$$

$$C = K_4[\gamma_{\text{Ca}}(t_1)\text{HCO}_3^-(t_1) - \frac{\gamma_{\text{Ca}}(t_2)\text{HCO}_3^-(t_2) - \gamma_{\text{Ca}}(t_1)\text{HCO}_3^-(t_1)}{t_2 - t_1}]$$

$$\text{和 } D = K_4[\frac{\gamma_{\text{Ca}}(t_2)\text{HCO}_3^-(t_2) - \gamma_{\text{Ca}}(t_1)\text{HCO}_3^-(t_1)}{t_2 - t_1}]$$

γ_{Ca} 是单一 Ca^{2+} 离子的活度系数,假设它和拟合的以及实验确定的方解石浓度一样。相对组成而言,活度系数变化相对慢,所以这一复杂性不影响计算。在作出假设后,积分方程(1)得出:

$$\begin{aligned} \text{Ca}(t) = & \exp\left[-\frac{D}{2}(t_1^2 - t^2) + C(t_1 - t)\right] \left[\text{Ca}(t_1) - \frac{B}{D}\right] + \\ & \frac{B}{D} + \sqrt{\frac{2}{D}} \left[A - \frac{BC}{D}\right] \left[D_{\text{aw}} \left[\sqrt{\frac{D}{2}}t + \frac{c}{\sqrt{2D}}\right] - \exp\left[-\frac{D}{2}(t_1^2 - t^2) + C(t_1 - t)\right] D_{\text{aw}} \left[\sqrt{\frac{D}{2}}t_1 + \frac{c}{\sqrt{2D}}\right]\right] \end{aligned} \quad (7)$$

其中 D_{aw} 是 Dawson 的积分

$$D_{\text{aw}}(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(y^2) dy \quad (8)$$

方程(7)将时间 t_{i+1} 时钙的浓度与时间 t_i 时的浓度(可递推到原始浓度)和方程(1)中出现的其它成分的活度联系起来了。它在 A 和 B 中为线性的,在 C 和 D 中为非线性的,因此在 $K_1 \sim K_3$ 三个常数中为线性的,在 K_4 中为非线性的。因为对一给定的 K_4 值,很容易确定 $K_1 \sim K_3$ 的值,只要使表达式 $\sum [\text{Ca}(t_{i+1})' - \text{Ca}(t_{i+1})]^2$ 最小,其中 $\text{Ca}(t_{i+1})'$ 是由方程(7)计算的值。要使 R_4 的误差最小,需要选许多值来试。也可用另外一个常数 $(\text{Ca}(0))$ 来拟合整个曲线,但是,因为已经做过近似解,难以提供较好的拟合。在相同搅拌速度和二氧化碳压力下,不同实验的 K_1 和 K_4 的值一致性好,而 K_2 和 K_3 的值不一致。这是因为对一给定的实验 $[\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 的变化都不是很大,所以在整个实验中这些参数对 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 的微小变化非常敏感(或总无机碳的随机误差)。但是 $(K_1 + K_2[\text{H}_2\text{CO}_3])$ 相对敏感性小些。因此,用不同的碳酸活度 $([\text{H}_2\text{CO}_3])'$ 和 $[\text{H}_2\text{CO}_3])''$ 的配对实验来确定 K_2 和 K_3 的值。新的速度常数 k_2 和 k_3 对用水和碳酸表示的速度 $(k_1 + k_2[\text{H}_2\text{CO}_3])$ 的净贡献与用 $[\text{H}_2\text{CO}_3])'$ 计算的 k_2' 与 k_3' 的贡献及用 $[\text{H}_2\text{CO}_3])''$ 计算的 k_2'' 与 k_3'' 的贡献相同,结果

$$k_1 + k_2[\text{H}_2\text{CO}_3] = k_1' + k_2'[\text{H}_2\text{CO}_3]'$$

$$\text{和 } k_1 + k_2[\text{H}_2\text{CO}_3]'' = k_1'' + k_2''[\text{H}_2\text{CO}_3]''$$

解这些方程求出 k_2 和 k_3 。图 4a 表明,这一方法计算的值与不同 CO_2 压力下实验的速度数据一致。对给定的 K_1, K_2, K_3 和 CO_2 压力值,用 plummer 等(1978)给出的关系可以求出 K_4 , 在考虑了他们所讨论的几个假设之后,公式可变成

$$K_4 = \frac{K_2}{K_{sp}} \left[K'_1 + \frac{1}{a_{H^+(s)}} [K_2 a_{H_2CO_3} + K_3 a_{H_2O}] \right] \quad (9)$$

式中 K_2 是碳酸的第二个溶解度常数, K'_1 是搅拌速度无限大时 K_1 的极限, 下标 (s) 表明它是晶体表面水合氢离子的活度。这可以用体系中 H^+ 的平衡值近似地求得, 它的值一般很小, 保证括号内 K'_1 和第二项相比可以忽略不计。

图 6 表明 210°C 时三个正反应中每个反应的作用, 占主导地位的是溶液的组成。表 4 给出了用来画这张图和图 4 的速度常数。图 6 也给出了不同 CO_2 压力下三次实验中初始和终了组成。可以看出, 至少在每次实验的部分中, 三个速度项起主要作用。速度常数的估算一般与每个区的数据点的数量有关; 最后可以很好地确定速度常数 K_1 。

表 4 这次实验的结果与 plummer 等 (1978) 给出的阿雷尼斯拟合的比较。外推速度常数的公式为 $\log K_1^{**} = -2.802 - 444./T; \log K_2^{**} = -0.16 - 2177/T; K_3^{**} = -4.10 - 1737/T$ 。

T	这次实验的速度常数			从低温外推的速度常数		
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_1^{**}$	$\log K_2^{**}$	$\log K_3^{**}$
373	-4.8	-6.31	-9.0	-3.99	-6.00	-8.75
423	-4.1	-6.21	-8.6	-3.85	-5.31	-8.21
483	-3.3	-7.07	-8.2	-3.72	-4.66	-7.70

为了很好地确定 K_1 的值, 在 100°C 下, 用起始 HCl 浓度为 $2.0 \times 10^{-3} M$ 进行了一次实验。因为起始溶液有腐蚀性, 不可能在其它温度条件下进行这个实验。我们在高压釜内衬上聚四氟乙烯衬里, 可以进行这个实验。这有助于更可靠地确定 k_1 。表 4 中的 k_1 值是以 500 转/分的搅拌速度下获得的数据为基础的。图 4b 中用来产生上部曲线和下部曲线的 $\log(k_1)$ 值不同于表 4 所列的 -0.15 和 -0.58。

在计算机程序中利用速度常数和速度表达式来模拟溶解反应。需要给程序输入原始 Ca 浓度, 对那些具外加 CO_2 压力的实验, 需要输入溶液中总的溶解的碳酸盐 (整个实验中基本上是常数)。对没有外加 CO_2 压力的实验, 总碳酸盐在整个实验过程中发生显著变化, 所以引入参数 β 来模拟溶液和蒸汽之间 CO_2 的分配, 在计算中考虑了碳酸盐的质量平衡。 β 值随实测的总无机碳变化。初始值确定了初始溶液的组成, 根据方程 (1), 也确定了解方石溶解的初始速度。程序利用这一速度值来确定给定时间内要加入多少钙, 然后再计算溶液的组成和溶解速度。这样重复下去, 直到溶液饱和为止。图 4 所画的曲线就是用这种方法计算的。从 SOLMINEQ. 88 数据中取出这些计算所需的平衡常数。除了两个低温实验的某些中间点之外, 曲线和数据一致性很好, 但是, 逆反应速度小的地方拟合好得多。预测值和拟合值之间的偏差可能是逆反应和不正确的表达式造成的。Compton 和 Daly (1987) 在间歇反应器中进行了解方石的溶解实验。和方程 (1) 相比, 他们的数据拟合表明, 在中等饱和度时存在类似的偏差。Busenberg 和 plummer (1986) 和 chow 等 (1989) 用非常类似于方程 (1) 的速度表达式来描述许多单一组分碳酸盐的溶解速度, 但是, 逆反应的速度表达式不同。

温度的相关性

plummer 等(1978)认为,在 0~60℃之间,方解石溶解的动力学是溶液组成的函数。他们用阿雷尼厄斯关系来拟合速度常数与温度的关系,

$$\log K = a - \frac{b}{T} \quad (10)$$

式中 T 是绝对温度。表 4 也给出了 plummer 等(1978)确定的 a 和 b 的值,以及外推出的速度常数。图 7 中的阿雷尼厄斯图显示了这里计算的速度常数和由 plummer 等(1978)所确定的温度之间的关系。我们的 100℃时的速度常数 K_2 和 K_3 的对数比外推的值低 0.25,这一偏差和表面积计算中的误差或密度的差异并不矛盾(schott 等,1989)。chou 等(1989)也发现,他们的方解石溶解速度数据和用 plummer 等(1978)给出的大小相近的速度常数预测的数据间存在偏差。plummer 等(1978)给出的 25℃以上的 K_3 的表达式可相当好地外推到我们的值,但是, K_1 和 K_2 随温度的变化更复杂。100℃时 K_2 值和低温数据共线,但是,曲线的斜率随温度增加而减小,直到 210℃时曲线的斜率小于零为止。这里获得的 K_1 值与温度的关系反常。因上面描述的原因,除了 100℃时的数据外,用我们的实验至少可以很好地确定 K_1 值,即使假设存在表面积或晶体的裂缝造成的偏差增加一倍,这一值也比低温数据拟合的值低得多。plummer 等(1978)发现,改变搅拌速度, K_1 值变化 1.5 倍,我们的实验是在较低的搅拌速度下进行的,但可能更重要的是所用晶体较大。横穿较大晶体表面的流动比低温研究中所用的较小颗粒的紊流小。在较浓的酸性溶液中较高温实验完成前,难以确定 K_1 。但是,我们的结果(图 7a)表明,速度随温度增加比 plummer 等(1978)观察到的快,因为这些值不是很好地确定并且与搅拌速度的依赖关系复杂,所以,难以弄清这些结果的意义。图 7d 画出了这里所确定的 K_1 值和三个实验温度下用方程(10)计算的值。

温度在 150℃以上时, K_2 的表现活化能小于零,很容易被解释成是反应机理的变化。很微小的降低可以由 CO_2 的水合反应平衡常数,随着温度增加而减小所造成的(plummer 和 van Eldik, 1983),但观察到的减小量比可能造成的大得多。另外,压力增加有助于水合反应,这将降低其作用。我们的结果表明,随温度增加,反应(3)的机理将发生变化。如果仅用这里得到的间歇反应器数据,难以可靠地提出这些温度下方解石和碳酸之间反应的新的机理。

我们的资料和 plummer 等(1978)210℃下的速度方程一致,尽管这种一致可能是巧合。如果反应机理从如 plummer 等(1978)提出的受水力边界层内 H_2CO_3 反应速度控制,变为方解石-碳酸表面复合物的分解速度控制的话,这些速度方程(如方程 1)是有效的。在这种情况下,由于和碳酸反应引起的溶解的速度 k_2 可表示为 $k_2 = K_m K_a [\text{H}_2\text{CO}_3]$, 其中 K_m 是表面复合物的分解速度, K_m 是表面复合物形成的平衡常数。如果复合物是在充分放热反应下形成,将反应(3)看作速度控制步骤,得到的表现活化能小于零。

结 论

方解石从常温到 200℃以上的分解速度取决于温度、流动速度和 CO_2 压力, plummer 等(1978)提出的速度定律作了很好的描述。除了在 100℃搅拌速度为 500 转/分,在实验开始

时加入一定量的酸以外, k_1 值很少受到我们实验的限制。可观察到 k_2 有反常的温度关系曲线, 这表明和温度的相关性很小, 在 150°C 附近 k_2 有极大值。这表明尽管用 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 表示的反应速度其线性关系还存在, 但反应机理发生了变化。反应机理怎样变化还不能准确了解, 但这种变化可以解释成由水力边界层内 H_2CO_3 的反应速度控制变为受方解石—碳酸表面复合物的分解速度控制。速度常数 k_3 和 plummer 等外推的 25°C 以上的数据吻合, 活化能为 24.7 千焦/摩尔。

将来的工作计划通过利用加酸或在有聚四氟乙烯衬里的高压釜内进行试验来更好地确定 k_1 和搅拌速度的关系。目前, 正在建立一个扩散模型, 以试图找出决定速度常数的传递现象与可测量物理量之间的关系。

上述报告所依据的数据如下表所示。包括报告中所有描述过的实验中取样时间和溶液的分析结果,所有阳离子用 ICP 分析,PH 和 C_o 是淬火样品的 PH 和总无机碳,C 是碱化样品的总无机碳,用 NaOH 稀释液进行校正。浓度单位是 ppm。最后一个样品是标准样,Ca 为 26ppm。

表 1 实验 W130587 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	K	Na	Si	pH	Cq
W1	0.0	1.4	380.	3.4	0.1	0.4	0.4	0.4	4.39	230.
W3	0.5	3.0	387.	1.7	0.1	0.5	0.4	0.3	4.48	238.
W5	1.5	6.6	395.	0.9	0.1	0.3	0.3	0.3	4.56	243.
W7	3.5	11.2	384.	0.5	0.1	0.5	0.5	0.3	4.83	213.
W9	7.5	16.7	385.	0.4	0.1	0.4	0.3	0.3	4.83	230.
W11	15.5	20.0	381.	0.4	0.2	0.3	0.4	0.3	4.76	217.
W13	31.5	21.2	391.	0.4	0.1	0.5	0.4	0.3	4.80	234.
W15	55.5	21.4	381.	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	4.79	224.
W17	79.5	21.0	375.	0.4	0.2	0.4	0.9	0.3	4.85	216.
W19	101.0	21.0	388.	0.6	0.1	0.4	0.4	0.3	4.81	246.
W23	—	0.2	—	0.1	0.1	0.2	468	6.9	—	—
W21	—	28.4	—	0.1	3.1	8.6	814	0.3	—	—

表 2 实验 W150987 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	K	Na	Si	pH	Cq
W1	0.0	1.4	375.	3.0	0.5	11.3	1.1	0.6	4.53	170.
W3	0.5	3.3	450.	0.6	0.2	13.0	1.4	0.3	4.67	118.
W5	1.5	7.5	448.	0.6	0.2	14.9	0.6	0.3	4.97	110.
W7	3.5	13.1	443.	0.5	0.3	17.9	1.8	0.4	5.28	92.
W9	6.5	17.6	448.	0.3	0.2	15.2	3.0	0.3	5.27	95.
W11	14.0	21.8	441.	0.3	0.3	12.9	1.9	0.4	5.47	99.
W13	31.0	21.6	454.	0.2	0.2	8.3	1.3	0.4	5.14	181.
W15	57.0	22.2	426.	0.3	0.2	10.8	0.8	0.5	5.22	170.
W17	81.3	21.8	450.	0.3	0.3	13.2	1.2	0.5	5.39	115.
W21	—	27.8	—	0.1	3.1	13.7	774	0.4	—	—

表 3 实验 W271087 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	K	Na	pH	Cq
W1	0.0	0.7	464.	0.1	0.3	1.7	4.3	4.54	12. *
W3	0.5	3.6	458.	0.6	0.1	4.5	1.7	4.49	2.04.
W5	1.5	8.0	466.	0.5	0.2	3.3	0.7	4.72	191.
W7	3.5	12.4	474.	0.5	0.2	3.3	1.4	4.89	178.
W9	7.0	17.4	488.	0.5	0.2	3.8	0.6	5.19	139.
W11	15.0	20.2	471.	0.4	0.2	2.7	1.0	5.08	181.
W13	31.0	21.4	472.	0.2	0.2	2.4	0.9	5.04	205.
W15	130.4	21.4	284.	0.2	0.3	6.4	0.6	5.24	187.
W18	—	26.8	—	0.1	3.0	7.7	739	—	
W19	—	0.2	—	0.1	0.1	0.4	419	—	

* 样品凝固——很可能损失了 CO₂。

表 4 实验 W11287 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	Na	Si	pH	Cq
W1	0.0	0.9	390.	1.8	0.2	0.1	1.9	7.02	15.3
W3	0.5	2.1	385.	0.7	0.1	0.1	2.1	7.23	2.7
W5	1.5	4.6	380.	0.4	0.1	0.1	1.2	7.63	15.8
W7	3.5	8.6	386.	0.2	0.1	0.1	0.7	7.71	14.6
W9	7.5	13.7	390.	0.3	0.1	0.1	0.7	7.98	17.3
W11	15.0	18.5	392.	0.1	0.1	0.1	0.8	8.17	19.4
W13	32.0	21.8	396.	0.1	0.1	0.1	0.9	8.26	23.1
W15	55.0	21.6	384.	0.1	0.2	0.2	0.9	8.33	25.8
W17	79.0	21.2	385	0.2	0.1	0.1	1.4	8.23	27.0
W19	103.0	21.4	—	0.2	0.1	0.1	1.3	8.16	13.8
W21	—	28.2	—	0.1	3.1	806	0.7	—	

表 5 实验 W150288 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C _e	Fe	Mg	Na	Si	pH	Cq
W1	0.0	2.2	429.	1.8	0.1	0.1	2.5	7.39	1.7
W3	0.5	4.4	434.	0.4	0.1	0.1	2.1	7.52	2.9
W5	1.5	8.8	354. *	0.3	0.1	0.1	1.2	7.92	5.8
W7	3.5	14.1	350. *	0.2	0.1	0.1	1.5	8.26	12.2
W9	7.5	19.3	427	0.4	0.1	0.1	3.3	8.39	16.2
W11	14.0	21.9	338. *	0.3	0.2	0.1	2.1	8.33	14.3
W13	32.0	22.2	414.	0.3	0.1	0.1	1.8	8.37	16.1
W15	57.0	22.1	396.	0.2	0.1	0.1	0.9	8.30	13.2
W17	128.0	22.1	385.	0.3	0.2	0.1	1.7	8.28	13.2
W21	—	28.5	—	0.0	3.2	804.8	0.8	—	—

* 这些样品凝固很可能引起某些 CO₂ 的损失。

表 6 实验 W250288 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	Na	Si	pH	Cq
W1	0.0	11.2	1140	0.8	0.1	0.1	2.1	8.03	7.4
W3	0.5	14.0	1210	1.3	0.1	0.1	3.3	8.12	8.9
W5	1.5	18.3	1300	0.3	0.1	0.1	2.2	8.22	12.1
W7	3.5	24.8	1300	0.	0.1	0.2	5.0	8.01	4.1
W9	7.5	30.4	1160	0.2	0.1	0.1	2.0	8.00	5.3
W11	15.0	33.2	1220	0.4	0.1	0.1	6.9	8.07	5.9
W13	32.0	32.	1230	0.4	0.2	0.1	8.1	8.01	5.4
W15	56.0	34.4	1230	0.5	0.1	0.1	1.8	8.07	6.5
W17	79.5	33.6	1210	0.5	0.1	0.1	1.2	8.01	5.5
W21	—	27.6	—	0.1	3.1	756	0.8	—	—

表 7 实验 W140388 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	Na	K	Si	pH	Cq
W1	0.0	5.7	469.	0.7	0.2	0.1	0.2	0.8	7.30	1.2
W3	0.5	5.9	419.	0.3	0.1	0.1	0.2	1.5	7.36	1.0
W5	1.5	8.0	403.	0.2	0.1	0.1	0.2	1.6	7.35	1.3
W7	3.5	11.6	397.	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	7.52	2.1
W9	7.5	16.7	393.	0.2	0.1	0.1	0.2	1.0	7.69	3.0
W11	15.0	20.2	399.	0.1	0.3	0.1	0.2	1.7	7.78	3.9
W13	33.5	19.7	408.	0.3	0.1	.2	0.2	0.9	7.62	2.2
W15	—	28.0	—	0.1	3.1	760.	7.6	0.8	—	—
W17 ¹	—	0.1	—	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	—	—
W19 ²	—	0.1	—	0.1	0.	0.1	0.4	0.1	—	—

1—水来自加密测线

2—百分品质因素的水

表 8 实验 W160588 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	K	Na	Si	pH	Cq
W2	0.0	1.2	60.	0.2	0.1	0.2	0.7	0.5	6.82	0.4
W4	0.5	1.8	62.	0.2	0.3	0.2	0.3	7.8	6.92	0.7
W6	1.5	3.6	62.	0.1	0.1	0.2	0.2	0.7	7.24	1.1
W10	3.5	6.6	67.	0.3	0.1	0.2	0.2	3.9	7.41	1.7
W12w14	7.5	9.6	69.	0.3	0.6	0.2	0.3	2.9	7.71	3.5
W16	13.8	11.2	33.*	0.1	0.1	0.2	0.3	1.5	7.66	3.0
W18	24.0	11.6	65.	0.2	0.4	0.2	0.2	5.9	7.68	3.1
W20	48.0	11.3	64.	0.1	0.2	0.2	0.2	0.9	7.74	3.0
W22	72.0	11.7	62.	0.2	0.2	0.2	0.2	1.8	7.71	3.0
	—	27.8	—	0.1	3.1	7.5	785.	0.2	—	—

* 凝固的样品



51249

表 9 实验 W310588 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	Na	Si	pH	Cq
W2	0.0	0.7	453.	0.5	0.7	0.6	1.1	6.88	0.6
W4	0.5	3.7	470.	0.2	0.5	0.5	1.0	7.25	1.2
W6	1.5	8.8	466.	0.3	0.4	0.5	0.9	7.58	2.2
W8	3.5	14.8	460.	0.2	0.5	0.3	3.2	7.75	3.5
W10	7.5	19.4	465.	0.1	0.5	0.3	1.0	7.89	4.6
W12	13.5	21.8	467.	0.2	0.5	0.4	1.0	7.93	5.0
W14	19.8	22.4	474.	0.1	0.6	0.4	0.9	7.92	5.4
W16	30.0	22.4	474.	0.2	0.6	0.5	1.0	7.95	5.6
W18	50.0	22.8	455.	0.1	0.5	0.4	0.8	7.99	6.1

表 10 实验 W290988 的数据

样品	时间 (小时)	Ca	C	Fe	Mg	K	Na	Si
W1	0.0	1.0	1.0	0.1	0.2	0.2	0.2	1.8
W3	0.5	2.9	2.9	0.1	0.2	0.2	0.2	1.3
W5	1.5	4.3	3.9	0.1	0.1	0.2	0.2	1.8
W7	3.5	6.9	5.0	0.1	0.2	0.2	0.3	1.8
W9	6.5	6.8	3.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.7
W11	12.5	7.1	5.7	0.1	0.1	0.2	0.1	0.8
W13	18.5	7.1	8.7	0.1	0.1	0.2	0.2	2.8
W15	36.5	7.5	3.3	0.1	0.1	0.2	0.2	1.0
W17	60.5	7.9	4.8	0.1	0.1	0.2	0.2	0.8
W19	84.5	8.0	7.6	0.1	0.1	0.2	0.2	0.7
W21	108.5	8.5	3.1	0.1	0.1	0.2	0.2	2.6
W23	—	28.0	—	0.1	3.1	5.9	708	0.3