

受酸腐蚀砂岩的物理化学性质及反应动力学模型研究

霍润科^{1,2},熊爱华¹,李曙光^{1,2,3,4},王博⁵

(1. 西安建筑科技大学土木工程学院,陕西 西安 710055;2. 陕西省岩土与地下空间工程重点实验室,陕西 西安 710055;3. 中铁二十局集团有限公司博士后科研工作站,陕西 西安 710016;
4. 中铁二十局集团有限公司高原隧道施工技术装备研发中心,陕西 西安 710016;
5. 中交第一公路勘察设计研究院有限公司,陕西 西安 710000)

摘要 目的 研究受酸腐蚀砂岩的物理化学性质,建立酸岩反应动力学模型,为酸性环境下的工程耐久性评价提供参考。方法 通过室内长期加速腐蚀试验,监测不同浸泡时段岩样的质量变化和浸泡溶液的 pH 值及 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子浓度的变化。结果 反应初期(0~90 d)阳离子的溶蚀速率较高,随着腐蚀时间的延长,化学反应速率降低,阳离子的溶蚀速率延缓,反应后期溶蚀速率又逐渐增大;随着腐蚀时间的延长,烘干岩样的质量损失率不断增大,而湿岩样的质量增长率呈先增大而后减小的趋势;各阶段硫酸溶液 pH 值总体呈增大趋势。结论 受酸腐蚀岩样质量、浸泡溶液 pH 值以及阳离子浓度的变化具有明显的阶段性劣化特征;反应由扩散和化学反应共同作用,其中化学反应为烘干岩样主导作用,扩散作用为湿岩样前期主导作用,后期化学反应和内扩散共同主导;酸岩反应动力学模型较准确地表达了硫酸溶液腐蚀下岩样质量与时间的变化关系。

关键词 砂岩;溶蚀速率;质量变化率;pH;动力学模型

中图分类号 TU458

文献标志码 A

Physico-Chemical Properties and a Reaction Kinetic Model of Acid-Corroded Sandstone

HUO Runke^{1,2}, XIONG Aihua¹, LI Shuguang^{1,2,3,4}, WANG Bo⁵

(1. School of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, China, 710055; 2. Shanxi Key Lab of Geotechnical and Underground Space Engineering (XAUAT), Xi'an, China, 710055; 3. Post-doctoral Research Workstation, China Railway 20th Bureau Group Co. Ltd., Xi'an, China, 710016; 4. R&D Center of Plateau Tunnel Construction Technology and Equipment, China Railway 20th Bureau Group Co. Ltd., Xi'an, China,

收稿日期:2020-04-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51578447);中铁二十局集团有限公司2020年度科技研发项目(YF2000SD01A);中国博士后科学基金项目(2020M673525)

作者简介:霍润科(1963—),男,教授,博士,主要从事环境岩土工程、隧道与地下工程等方面研究。

710016;5. China Jiaotong No. 1 Highway Survey and Design Research Institute Co. Ltd., Xi'an, China, 710000)

Abstract: In this paper, the physico-chemical properties of the acid-corroded sandstone are studied, and an acid-rock reaction kinetic model is established, which can provide a reference for engineering durability evaluation in an acidic environment. Based on the long-term accelerated corrosion tests, the mass of the dried and wet sandstone samples, changes of the pH value and the concentration of Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} of the soaking solution were obtained at every period of time. The test results indicate that the dissolution rate of the aforementioned cations is fast in the initial periods(0 ~ 90 d). The chemical reaction rate decreases with increasing time, yet it increases gradually in the later periods. With increasing the soaking time, mass loss of the dried samples increases continuously, while it increases first and then decrease for the wet samples. The pH values of the acid solution take an increasing trend. The mass of the acid corroded samples, the pH value and the concentration of cations in the soaking solution hold obvious damage characteristics. The acid-rock reaction is dominated by diffusion and chemical action. For the dried rock sample, the chemical reaction is dominant. For the wet rock sample, the early period is dominated by diffusion, and the later period is dominated by diffusion and chemical reaction. The acid-rock reaction kinetic model can express the mass variation of the acid corroded rock accurately.

Key words: sandstone; dissolution rate; mass change rate; pH values; kinetic model

近年来,随着人类工程活动规模的不断扩大和工业化进程的快速发展,环境污染日益严重,进而引发的酸雨问题已成为环境岩土工程领域新兴的研究热点. J. Wakim 等^[1]的研究表明水化学溶液对页岩在饱水条件下的溶胀和剪缩有很大影响. K. B. Min 等^[2]提出了裂隙岩体的力学化学耦合模型. A. S. Wahid 等^[3-4]以高岭石为研究对象,重点关注化学与力学的耦合作用效应,给出了化学溶液腐蚀与高岭石的微观结构和力学参数的具体关系. J. F. Shao 等^[5]考虑水-岩相互作用后岩石饱和及非饱和状态条件下的力学性质,基于弹塑性损伤理论建立了其本构模型. 刘杰等^[6]开展了酸性环境下砂岩的腐蚀试验研究,论证了利用强酸加速腐蚀试验模拟弱酸长期腐蚀的可行性. 李震等^[7]通过干湿循环、冻融循环和酸雨循环试验模拟砂岩的风化过程,结果表明水对砂岩的腐蚀是由表及里的,且酸雨循环对砂岩的破坏最严重. 于爽等^[8]分析了酸雨环境下碳酸盐岩的溶蚀速率及其表面的微形态,结果表明酸雨的浓度影响岩样表面的微形态特征,且其溶蚀能力与作用

时间有关. 刘永胜等^[9]模拟酸性环境并分析了围岩的腐蚀情况,基于损伤理论建立了化学腐蚀作用下岩石的动态本构模型. 黄宏伟等^[10]对泥岩遇水软化后的细观结构和矿物成分进行了分析,得出软岩软化崩解是因为破坏了泥岩的内部结构. 霍润科等^[11-16]通过酸性环境下室内的长期加速腐蚀试验,得到受酸腐蚀砂岩及砂浆的物理、化学及力学特性的演化规律,建立了酸溶液中砂岩的本构模型关系. 李曙光等^[17-18]基于腐蚀砂岩的 CT 数推导了受酸腐蚀砂岩双峰型损伤的损伤变量,为构建受酸腐蚀砂岩的统计损伤本构模型提供依据. 姜立春等^[19]基于对酸性矿山排泄水砂岩力学性质的分析,建立了 AMD(acid mine drainage)蚀化砂岩损伤本构模型. 申林方等^[20]将应力作用下的溶解-迁移过程描述为以下 3 个阶段:①外部酸性溶液发生对流或扩散等物理运动,将参与反应的分子或离子送至砂岩固相表面;②送达的分子或离子与砂岩外表面矿物发生溶解、沉淀等化学反应,生成各种游离态的离子或沉淀;③游离态离子通过扩散或对流等作用进入到外部酸性溶液中.

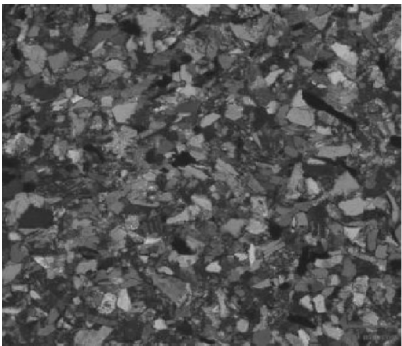
K. M. Verma 等^[21]研究了酸腐蚀作用下建筑材料的磨损行为. M. O. Ciantia 等^[22]对钙屑灰岩的溶液侵蚀性进行了试验研究,揭示了溶液侵蚀岩石的复杂过程. P. Vazquez 等^[23]将组成和质地不同的六种石材暴露于不同的四种强酸性气体中,通过对石材质量、颜色、粗糙度和显微镜观察评估其表观变化. 结果表明,暴露于由 HNO_3 形成的酸性气体几乎不影响石材,而由 H_2SO_3 形成的酸性气体使石材发生了明显的改变. 上述研究主要集中在酸性环境下岩石的物理化学性质及机理分析,而对酸岩反应动力学模型的研究相对较少.

在现有研究的基础上,笔者通过模拟室内长期加速腐蚀试验,监测不同腐蚀阶段岩样的质量变化和浸泡溶液的 pH 值以及 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的浓度变化,定量分析了 $\text{pH} = 2$ 的硫酸溶液对砂岩物理化学性质影响的规律,通过初步建立酸岩反应动力学模型,定量表达了酸性溶液中砂岩岩样质量随时间的变化关系,为酸性环境下工程的耐久性评价提供参考.

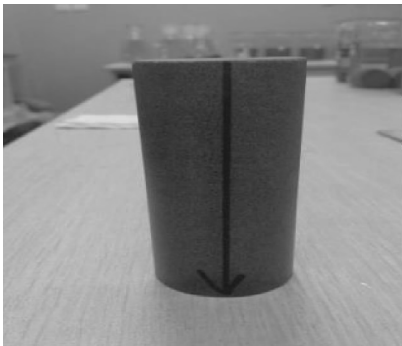
表 1 岩样的矿物成分及质量分数

Table 1 Mineral composition and content of rock samples

矿物成分	质量分数/%	矿物成分	质量分数/%	矿物成分	质量分数/%
石英	65	黑云母	5	硅质和铁质胶结物	3
方解石	9	白云母	5	粘土质	3
长石	5	绿泥石	3	岩屑	4



(a)岩样的微观结构图



(b)砂岩岩样

图 1 砂岩显微结构图及砂岩岩样图

Fig. 1 Diagram of sandstone sample and its microstructure

1 试验过程及方法

1.1 岩样的制备及选取

试验所用砂岩岩样取自陕西省某水利工程,由同层微风化岩块加工制作而成. 砂岩岩样为高 100 mm,直径 50 mm 的圆柱体. 试验前对砂岩岩样的物理指标进行测试,具体参数为:岩样的天然密度为 $2.62 \sim 2.65 \text{ g/cm}^3$,孔隙率为 $1.93\% \sim 2.16\%$,质量为 $512.34 \sim 519.17 \text{ g}$,体积为 196.25 cm^3 . 同时为保证试验结果的可靠性,对岩样进行波速测试,剔除差异较大的岩样. 将初始密度和纵波波速相近的砂岩岩样进行分组,每 3 个岩样 1 组,共分为 4 组,预留 1 组备用.

经薄片鉴定可知:砂岩岩样为深灰色微粒含钙岩屑长石砂岩,碎屑粒径为 $0.04 \sim 0.3 \text{ mm}$,其中以 $0.05 \sim 0.1 \text{ mm}$ 为主,形状主要为棱角一次棱角状,少量呈次圆状;碎屑矿物成分主要为石英、方解石、长石、云母、绿泥石以及硅质岩屑、灰岩岩屑,其成分含量如表 1 所示. 砂岩岩样微观结构图及试验选用的砂岩岩样如图 1 所示.

1.2 酸性溶液的配制及试验过程

通过对岩土体工程所遭受的酸性环境相关资料进行调研分析,表明常见的腐蚀性离子主要有 H^+ 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 等,因此,本试验配置 $pH=2$ 的硫酸溶液,在常温常压下采用全浸法浸泡砂岩岩样. 实验容器采用同一型号磨口玻璃烧杯,杯口用玻璃盖板密封,防止尘土及其他杂物落入. 试验共分为 9 个阶段(0~30 d, 30~60 d, 60~90 d, 90~120 d, 120~150 d, 150~180 d, 180~210 d, 210~240 d, 240~270 d),为了加快腐蚀,每阶段(30 d)更换一次同体积(3 L)溶液. 更换溶液之前,先对原溶液取样,使用 792Basic IC 阳离子色谱仪量测溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的浓度; 试验期间用雷磁 PHS-3C 酸度计监测溶液的 pH 值变化,前 4 个阶段中每隔一天进行量测,后 5 个阶段中每隔 5 天进行量测;每个阶段结束时从硫酸溶液中取出浸泡的砂岩岩样(湿岩样),用 JA12002 型号电子天平(分度值 0.01 g)称量湿岩样的质量,并记录保存,然后将其放入 WGL-30B 型烘箱(控温范围:室温 +5~300 $^{\circ}C$),在 105 $^{\circ}C$ 恒温下烘干岩样 24 h 以上,直至其质量不再发生变化,最后称量烘干岩样的质量并记录.

2 实验结果及分析

2.1 阳离子溶蚀速率变化规律

为了解砂岩岩样内部矿物成分被腐蚀速度的快慢,定义阳离子的溶蚀速率为

$$A = \frac{C_t - C_0}{\Delta t} \cdot V. \tag{1}$$

式中: C_0 为阳离子的初始质量浓度, mg/L ; C_t 为 t 阶段阳离子的质量浓度, mg/L ; V 为硫酸溶液的体积, L ; Δt 为腐蚀反应前后的时间差, d .

不同时段 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 溶蚀速率变化如图 2 所示. 从图 2 可以看出, Ca^{2+} 的溶蚀速率明显超过其他三种离子, 总体呈逐渐下降的趋势, 30 d 后溶蚀速率最大, 为

2.4 mg/d , 150 d 其值最小, 为 1.55 mg/d , 相差 1.55 倍, 实验后期 Ca^{2+} 的溶蚀速率变化不大, 由 1.77 mg/d 缓慢减小至 1.64 mg/d ; Mg^{2+} 的溶蚀速率整体(1~9 阶段)表现为先减小后增大, 最小值和最大值分别为 0.25 mg/d 和 0.79 mg/d , 各出现在 150 d 和 180 d, 其值相差近 3 倍; 浸泡的前五个阶段 K^+ 的溶蚀速率变化较平稳, 180 d 后出现最大值为 0.61 mg/d , 210 d 后出现最小值为 0.16 mg/d , 此后溶蚀速率再次增长, 最大值为 0.48 mg/d ; Na^+ 的溶蚀速率在前 4 个阶段逐渐降低, 最大值和最小值分别出现在 30 d 和 120 d, 其值分别为 1.25 mg/d 和 0.29 mg/d , 而在后 5 个阶段中溶解速率出现逐渐增大的现象.

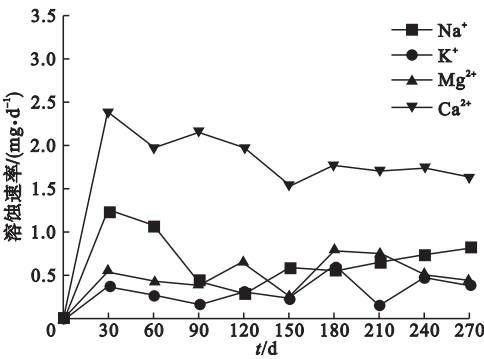


图2 不同时段 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 溶蚀速率
Fig. 2 Dissolution rates of Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} in different periods of time

反应初期(0~90 d) $pH=2$ 的硫酸溶液对砂岩岩样的腐蚀影响较为剧烈, 溶液中涌现大量阳离子, 随着腐蚀时间的增加, 化学反应速率降低, 溶液中阳离子的溶蚀速率逐渐变得缓慢. 反应后期 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的溶蚀速率均发生或增大或减小的波动, 这表明酸腐蚀化学反应伴随有明显的阶段性特征, 反应过程受水岩化学反应作用和扩散作用的共同影响, 并且两者在不同阶段会有所侧重.

2.2 砂岩岩样质量变化规律

为了定量的表达水-岩作用下砂岩质量

的变化程度,定义了质量变化率 W . 将各个时段量测的干、湿岩样的质量数据代入式(2)得到图 3,其中 W 为正号表示质量增长率,反之为质量损失率.

$$W = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100\% . \tag{2}$$

式中: M_0 为砂岩岩样初始质量, g; M_t 为 t 阶段结束后砂岩岩样的质量, g.

在不同浸泡时间下,受 pH=2 硫酸溶液腐蚀的砂岩岩样的质量变化率曲线如图 3 所示.

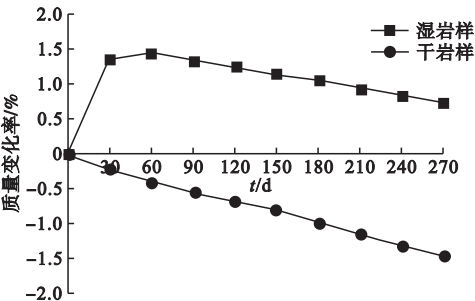


图 3 各浸泡时段干、湿岩样的质量变化率

Fig.3 Mass change rate of the dry and wet samples in each period

从图 3 可看出:①烘干岩样的质量损失率随着腐蚀时间的延长而增大,变化范围为 0.21% ~ 1.46%. 浸泡的前两个阶段(0 ~ 60 d)质量损失率增长速度最快,涨幅为 0.33%;中间三阶段(60 ~ 150 d)质量损失率增长减慢,涨幅为 0.26%;后 4 个阶段(150 ~ 270 d)岩样质量损失率增长速度又逐渐加大.②湿岩样的质量增长速率随着浸泡时间的延长呈现先增大后减小的趋势,变化范围为 0.73% ~ 1.44%,最大值出现在第二阶段(30 ~ 60 d),后期质量增长率跌幅基本相同,为 0.10%.

上述试验结果表明:硫酸溶液对砂岩岩样的化学腐蚀具有明显的时间阶段性,受到水岩化学反应作用和扩散作用的共同制约,并且两者之间在不同阶段会有所侧重.在水-岩化学反应的初始阶段(0 ~ 60 d),以扩散作用为主,化学反应发生在岩样的表面,酸液填充内部孔隙,表现为烘干岩样的质量

损失率和湿岩样的质量增长率涨幅明显.随着腐蚀时间的延长,后期转化为以化学反应作用为主,由于岩样内部渗透路径不断加长以及化学反应产生的阳离子和胶体不断塞堵内部孔隙,导致矿物溶解速率逐渐减慢,表现为岩样的质量变化率涨幅减缓.

2.3 析出硫酸钙的质量变化规律

由于岩样主要矿物组分之一的方解石(CaCO_3)与硫酸溶液反应生成的硫酸钙具有微溶性,以 Ca^{2+} 和灰白色絮状物的形式存在于溶液中,为了解化学反应过程中砂岩试样的腐蚀情况,监测了各个浸泡阶段硫酸钙的质量变化.

各个腐蚀时段溶液中析出硫酸钙的质量变化如图 4 所示.纵坐标 m_c 为硫酸钙质量.从图 4 中可以看出,除了在 60 d 和 180 d 出现明显波动外,硫酸钙的质量变化整体表现出逐渐减少的趋势,变化范围为 0.06 ~ 0.098 g,最大值和最小值各自出现在第一阶段(0 ~ 30 d)和第六阶段(150 ~ 180 d).主要是由于随着腐蚀阶段的加长,析出的硫酸钙附着在岩样表面阻止反应的进一步进行,造成后期硫酸钙生成质量减小,而且在硫酸溶液腐蚀砂岩岩样过程中,还受到水-岩化学反应作用和扩散作用的共同制约,具有明显的时间效应.

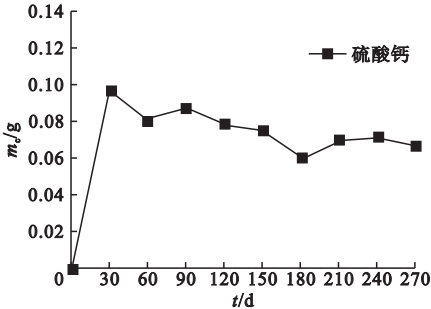


图 4 不同时段析出硫酸钙的质量变化曲线

Fig.4 Mass curves of precipitated calcium sulfate in different periods of time

2.4 硫酸溶液 pH 值变化规律

图 5 及图 6 分别为前 4 个阶段和后 5 个阶段浸泡溶液 pH 变化曲线.

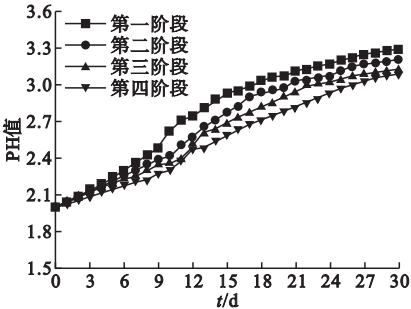


图5 前4阶段溶液 pH 值变化曲线
Fig. 5 The pH value curves of solution in the first four stages

由图5可知:在化学腐蚀的前4个阶段,硫酸溶液中 pH 值的变化规律基本一致,总体呈现逐渐增大的趋势,但其变动幅度在逐渐减小,分别为 2~3.29、2~3.21、2~3.12 和 2~3.09。随着腐蚀时间的延长,硫酸溶液与岩样矿物组分反应的剧烈程度逐渐减弱。溶液 pH 值的增长在前四阶段中表现出明显的阶段性特征,随着腐蚀时间的延长,孔隙被化学反应产生的胶结物堵塞,阻碍硫酸溶液进一步向内渗透,化学反应滞缓,导致溶液 pH 值增长幅度明显减慢。

在后5个浸泡阶段中硫酸溶液 pH 值的变化曲线如图6所示。从图6可以看出,仅在第五阶段(120~150 d)的后20天中,硫酸溶液 pH 值的生长明显延缓并小于第六阶段的同期时段,其余各个阶段中硫酸溶液 pH 值的变化规律基本一致,总体呈现逐渐增大的趋势,且其变动幅度相差不大,分别为 2~2.97、2~3.02、2~2.95、2~2.92 和

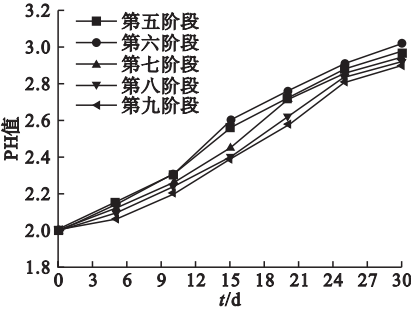


图6 后5阶段溶液 pH 值变化曲线
Fig. 6 The pH value curves of solution in the last five stages

2~2.9,说明硫酸溶液对砂岩岩样的腐蚀作用到达一定阶段后将趋于稳定。

3 酸岩反应动力学与质量变化率分析

3.1 酸岩反应动力学模型

酸岩反应化学方程式为

$$MB + aH^+ \leftrightarrow M^{a+} + H_aB. \tag{3}$$

砂岩岩样与硫酸溶液的反应属于酸岩复相反应,该反应的主要特点是在整个过程中存在反应界面将岩样分隔为残物层与未反应区,其概化模型^[24-25]如图7所示。以下给出在硫酸溶液中岩样损失量和时间的关系式,在公式推导前,作如下规定:①酸岩非均相反应过程是拟稳态过程;②近似地将反应过程中的 H^+ 有效传质系数看作常数;③岩样的直径在反应的过程中均匀缩小;④酸性介质的扩散沿径向发展;⑤酸岩反应的反应级数为一级。

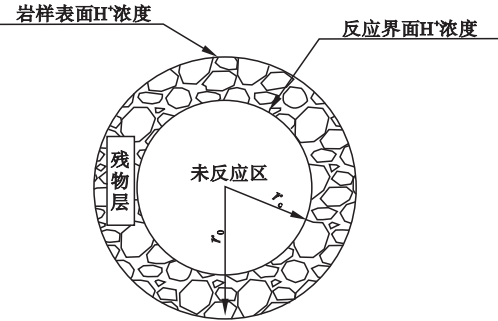


图7 酸岩反应概化模型
Fig. 7 Generalized model of acid-rock reaction

假定酸岩非均相反应过程是稳态过程,由 Fick 第一定律可得 H^+ 通过残物层的扩散通量为

$$J = \frac{\Delta M}{A \Delta t} = - \frac{D \partial c}{\partial x}. \tag{4}$$

式中: J 为扩散通量, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; $\partial c/\partial x$ 为浓度梯度, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm})$; D 为扩散系数, cm^2/s ;负号表示扩散从高浓度到低浓度。

反应物 H^+ 通过残物层的扩散速度为

$$J(H^+) = - D 2 \pi h r \frac{dC(H^+)}{dr}. \tag{5}$$

式中: h 为岩样的高度, mm; $C(\text{H}^+)$ 为酸液的浓度, mol/L; $J(\text{H}^+)$ 为单位时间 H^+ 从岩样表面渗透到内部的物质的量, mol/s.

边界条件:

$$C(\text{H}^+) = C_0(\text{H}^+), \quad r = r_0. \quad (6)$$

$$C(\text{H}^+) = C_c(\text{H}^+), \quad r = r_c. \quad (7)$$

由式(5)求得:

$$C_0(\text{H}^+) - C_c(\text{H}^+) = \frac{J(\text{H}^+)}{2\pi h D} \ln \frac{r_c}{r_0}. \quad (8)$$

式中: $C_0(\text{H}^+)$ 为 t 阶段岩样表面上 H^+ 的浓度, mol/L; $C_c(\text{H}^+)$ 为 t 阶段岩样反应界面上 H^+ 的浓度, mol/L; r_c 为未反应区岩样的半径, mm; r_0 为初始岩样的半径, mm.

根据质量作用定律: 当温度、压力恒定时的化学反应速度与反应物浓度的适当次方的乘积成正比, 前面假定酸岩反应的反应级数为一级, 故分隔残物层与未反应区间的反应界面上的反应速率为

$$-\frac{dG(\text{H}^+)}{dt} = KAC_c(\text{H}^+) = 2K\pi r_c h C_c(\text{H}^+). \quad (9)$$

式中: K 为反应速率常数, s^{-1} .

认为酸岩非均相反应过程是拟稳态过程, 故酸岩反应速率等于 H^+ 通过残物层的扩散速度, 联立式(5)和式(9), 有

$$J(\text{H}^+) = 2K\pi r_c h C_c(\text{H}^+). \quad (10)$$

联立式(8)和式(10), 消去 $J(\text{H}^+)$, 得

$$C_c(\text{H}^+) = \frac{D}{D + Kr_c(\ln r_c - \ln r_0)} C_0(\text{H}^+). \quad (11)$$

由式(3)的化学计量系数可得

$$\frac{dG(\text{H}^+)}{dt} = a \frac{dG_m}{dt} = -\frac{a\rho_0 h}{M_m} 2\pi r_c \frac{dr_c}{dt}. \quad (12)$$

式中: $G(\text{H}^+)$ 为通过残物层的 H^+ 的物质的量, mol; G_m 为岩样矿物成分损失的物质的量, mol; a 为酸岩反应系数; M_m 为损失矿物成分的相对分子量, g/mol; ρ_0 为初始岩样的密度, g/cm³.

将在浸泡过程中岩样的损失率用 x_m 表示, 则有

$$C_0(\text{H}^+) = C_0(1 - x_m). \quad (13)$$

式中: C_0 为阳离子的初始浓度, mol/L.

损失量为

$$x_m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^2. \quad (14)$$

式中: m_0 为岩样初始质量, g; m_t 为浸泡阶段 t 后岩样的质量, g; r_0 为初始岩样的半径, mm.

联立式(9)和(12)得

$$\frac{a\rho_0}{M_m} \cdot \frac{dr_c}{dt} = KC_c(\text{H}^+). \quad (15)$$

联立式(11)和(15), 消去 $C_c(\text{H}^+)$, 得

$$\frac{a\rho_0}{M_m} \cdot \frac{dr_c}{dt} = \frac{KD}{D + Kr_c(\ln r_c - \ln r_0)} C_0(\text{H}^+). \quad (16)$$

利用式(13)和(14)对式(16)积分, 得

$$t = -\frac{a\rho_0 r_0}{KC_0 M_m} (1 - x_m)^{-1/2} + \frac{a\rho_0 r_0^2}{2DC_0 M_m} \ln^2 (1 - x_m)^{1/2}. \quad (17)$$

定义:

$$A = -\frac{a\rho_0 r_0}{KC_0 M_m}. \quad (18)$$

$$B = \frac{a\rho_0 r_0^2}{2DC_0 M_m}. \quad (19)$$

式(17)即为岩样质量变化率 x_m 与时间 t 的关系式. 其中, A 、 B 分别为化学反应作用和扩散作用的贡献率.

3.2 模型参数拟合

利用 OriginPro 软件, 分别以 $(1 - x_m)^{-1/2}$ 、 $\ln^2(1 - x_m)^{1/2}$ 和 t 为 X 、 Y 、 Z 轴绘制三维图, 干、湿岩样反应动力学参数曲线如图 8 所示.

从图 8 中看出, 烘干岩样参数曲线 t 的增长速率先快后慢再增大, 湿岩样参数曲线 t 的增长速率先快后慢, 与前文干、湿岩样质量变化率的分析结果相一致.

根据图 3 中岩样质量变化率与时间的对应关系, 按式(17)对参数 A 、 B 进行回归分

析,结果如表2所示.

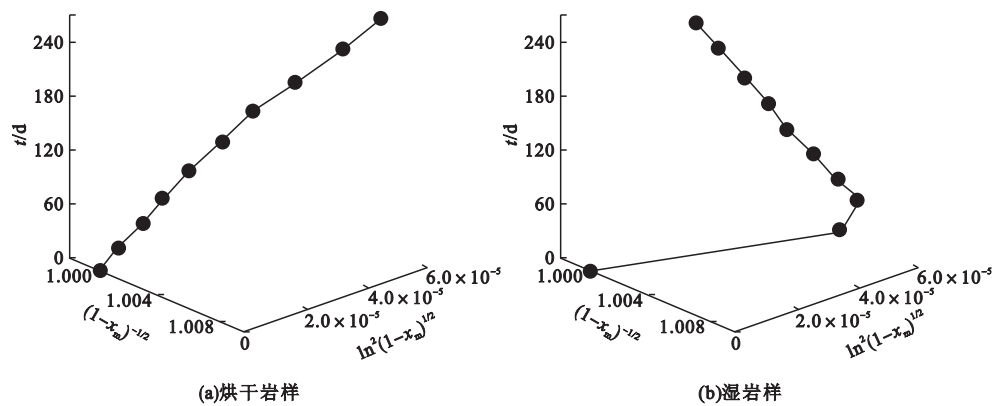


图8 反应动力学参数曲线

Fig. 8 Curves of reaction kinetics parameters

表2 反应动力学参数拟合

Table 2 Regression of kinetics parameter

t/d	烘干岩样				湿岩样			
	A	B	与 t 的相关性		A	B	与 t 的相关性	
			r(A)	r(B)			r(A)	r(B)
30	0	2.681×10^7			0	1.029×10^6		
60	6.393	1.331×10^7	0.962 6	-0.915 3	-8.007	1.488×10^6	0.785 3	-0.900 1
90	8.596	1.148×10^7			43.808	1.528×10^6		
120	12.317	9.793×10^6			131.119	1.097×10^6		
150	19.487	7.767×10^6	0.988 9	-0.975 1	163.400	3.751×10^5	0.9962	-0.993 8
180	23.698	6.885×10^6			195.249	-6.919×10^5		
210	29.752	5.966×10^6			224.072	-1.808×10^6		
240	36.512	5.181×10^6	0.993 8	-0.987 0	248.216	-2.947×10^6	0.997 3	-0.999 7
270	41.084	4.742×10^6			279.388	-3.989×10^6		

从表2可以看出干、湿岩样的参数A与时间t均呈正相关,参数B与时间t均呈负相关.整个试验过程中,干、湿岩样的参数A与时间t的相关系数r(A)以及参数B与时间t的相关系数r(B)均逐渐增大,且烘干岩样的r(A)始终大于r(B)的绝对值.

对比干、湿岩样参数拟合结果,说明对于烘干岩样而言化学反应起主导作用,而湿岩样则是酸腐蚀前期扩散作用主导,后期化学反应和内扩散共同主导.

分别考虑烘干岩样和湿岩样,对前文推

导的动力学模型进行验证.结合参数A、B的拟合结果、式(17)以及图3中的实验数据得到了反映质量变化率和时间关系的拟合曲线,拟合曲线和实验数据的对比结果如图9所示.从图中可以看出,烘干岩样和湿岩样的拟合曲线与实验数据均较为接近,相关系数 $R^2_{干} = 0.983$, $R^2_{湿} = 0.916$,误差较小.这说明拟合曲线与实验数据具有较好的相关性,可以用式(17)来表述酸岩反应过程,进而得到砂岩的变化量与时间的具体关系式(见图9).

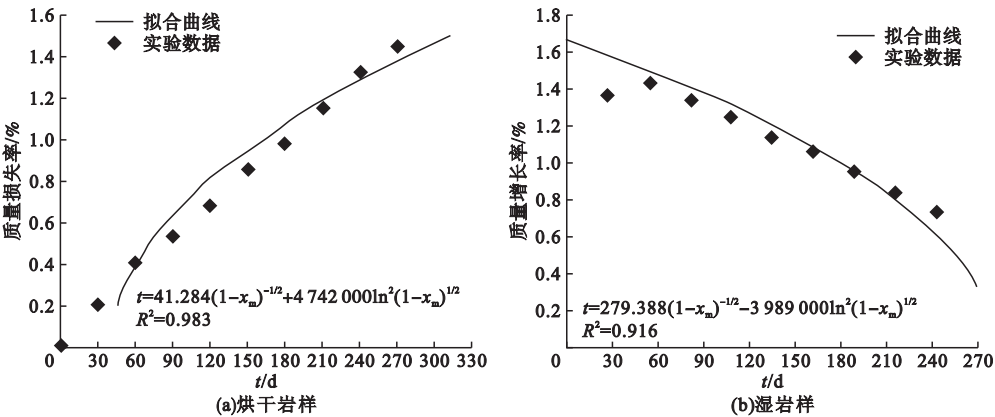


图9 受硫酸溶液腐蚀砂岩的动力学模型拟合曲线

Fig.9 Kinetic model regression curve of sandstone corroded by sulfuric acid solution

4 结 论

(1) 整个腐蚀阶段(0 ~ 270 d),Ca²⁺ 的溶蚀速率呈逐渐减小趋势;Mg²⁺ 的溶蚀速率呈先减小后增大的趋势;K⁺ 的溶蚀速率表现为先小幅度波动而后逐渐升高;Na⁺ 的溶蚀速率呈先下降后升高的趋势。

(2) 烘干岩样的质量损失率随着腐蚀时间的延长逐渐增大;湿岩样的质量增长率随浸泡时间的延长表现为先升高后降低的趋势。

(3) 各阶段硫酸溶液 pH 值总体呈逐渐增大的趋势,且其变动幅度逐渐减小,直至达到某一值后基本保持不变。

(4) 硫酸溶液对砂岩岩样的化学腐蚀具有明显的时间阶段性,该过程受到水岩化学反应作用和扩散作用的共同制约,对烘干岩样而言,整个试验过程中化学反应起主导作用,而湿岩样则是酸腐蚀前期扩散作用主导,后期化学反应和内扩散共同主导。

(5) 建立了以质量变化率为参数的反应动力学模型,推导了硫酸溶液腐蚀过程中岩样质量随时间的变化关系,并与试验监测结果进行了对比分析,两者具有较好的一致性。

参考文献

[1] WAKIM J,HADJ-HASSEN F,DE WINDT L. Effect of aqueous solution chemistry on the

swelling and shrinkage of the tournemire shale [J]. International journal of rock mechanics and mining sciences,2009,46(8): 1378 - 1382.

[2] MIN K B, RUTQVIST J, ELSWORTH D. Chemically and mechanically mediated influences on the transport and mechanical characteristics of rock fractures [J]. International journal of rock mechanics and mining sciences,2009,46(1): 80 - 89.

[3] WAHID A S, GAJO A, DI MAGGIO R. Chemo-mechanical effects in kaolinite. part 1: prepared samples [J]. Géotechnique, 2011, 61 (6): 439 - 447.

[4] WAHID A S, GAJO A, DI MAGGIO R. Chemo-mechanical effects in kaolinite. part 2: exposed samples and chemical and phase analyses [J]. Géotechnique, 2011, 61 (6): 449.

[5] SHAO J F, ZHOU H, CHAU K T. Coupling between anisotropic damage and permeability variation in brittle rocks [J]. International journal for numerical and analytical methods in geomechanics, 2005, 29 (12): 1231 - 1247.

[6] 刘杰,李建林,张玉灯,等. 宜昌砂岩不同 pH 值酸性溶液浸泡下时间比尺及强度模型研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29 (11): 2319 - 2327.

(LIU Jie, LI Jianlin, ZHANG Yudeng, et al. Study of time scale and strength model of Yichang sandstone under different pH values of acidic solution immersion [J]. Chinese journal of rock mechanics and engineering, 2010, 29 (11): 2319 - 2328.)

[7] 李震,张景科,刘盾,等. 大足石刻小佛湾造像砂岩室内模拟劣化试验研究 [J]. 岩土工程学报, 2019, 41 (8): 1513 - 1521.

(LI Zhen, ZHANG Jingke, LIU Dun, et al. Experimental study on indoor simulated deterioration of sandstone of Xiaofowan statues at Dazu Rock Carvings [J]. Chinese journal of geotechnical engineering, 2019, 41 (8): 1513 - 1521.)

[8] 于爽,李幼玲,林玉石,等. 酸雨对碳酸盐岩的溶蚀能力及溶蚀表面微形态 [J]. 桂林理工

- 大学学报,2012,32(1):48-54.
(YU Shi, LI Youling, LIN Yushi, et al. Carbonate rock acid rain dissolution capacity and surface dissolution micromorphology[J]. Journal of Guilin university of technology, 2012,32(1):48-54.)
- [9] 刘永胜,刘旺,董新玉. 化学腐蚀作用下岩石的动态性能及本构模型研究[J]. 长江科学院院报,2015,32(5):72-75.
(LIU Yongsheng, LIU Wang, DONG Xinyu. Dynamic mechanical properties and constitutive model of rock under chemical corrosion[J]. Journal of Yangtze river scientific research institute, 2015,32(5):72-75.)
- [10] 黄宏伟,车平. 泥岩遇水软化微观机理研究[J]. 同济大学学报(自然科学版),2007,35(7):866-870.
(HUANG Hongwei, CHE Ping. Research on micro mechanism of softening and argillitization of mudstone[J]. Journal of tongji university(natural science edition), 2007, 35(7):866-870.)
- [11] 霍润科,王强,闫计瑞,等. 基于超声波检测的砂岩冻融循环破坏过程[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2016,32(1):17-24.
(HUO Runke, WANG Qiang, YAN Jirui, et al. Study on the failure mechanism of sandstone under freeze-thaw cycles based on the ultrasonic test[J]. Journal of Shenyang jianzhu university(natural science), 2016, 32(1):17-24.)
- [12] 霍润科. 酸性环境下砂浆、砂岩材料的受酸腐蚀过程及其基本特性劣化规律的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报,2007,26(3):647.
(HUO Runke. Experimental study on sandstone by acid etching process and the basic laws property degradation of sandstone material under acidic environments[J]. Chinese journal of rock mechanics and engineering, 2007, 26(3):647.)
- [13] 霍润科,韩飞,李曙光,等. 受酸腐蚀砂岩物理化学及力学性质的试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2019,51(1):21-26.
(HUO Runke, HAN Fei, LI Shuguang, et al. Experimental study on physicochemical and mechanical properties of acid-corroded sandstone[J]. Journal of Xi'an university of architecture & technology(natural science edition), 2019, 51(1):21-26.)
- [14] HUO Runke, LI Shuguang, HAN Fei, et al. Experimental study on the characteristics of sandstone subjected to acid corrosion[J]. IOP conference series earth and environmental science, 2018, 153(2):022031.
- [15] HUO Runke, LI Shuguang, HAN Fei, et al. CT analysis on mesoscopic structure of sandstone under acidic environment[J]. Indian journal of geo-marine sciences, 2018, 47(5):962-971.
- [16] HUO Runke, LI Shuguang, DING Yu. Experimental study on physicochemical and mechanical properties of mortar subjected to acid corrosion[J]. Advances in materials science and engineering, 2018, 2018:1-11.
- [17] LI Shuguang, HUO Runke, YOSHIKI F, et al. Effect of acid-temperature-pressure on the damage characteristics of sandstone[J]. International journal of rock mechanics and mining sciences, 2019, 122:104079.
- [18] LI Shuguang, HUO Runke, WANG Bo, et al. Experimental study on physicochemical properties of sandstone under acidic environment[J]. Advances in civil engineering, 2018, 2018(PT.3):1-15.
- [19] 姜立春,温勇. AMD 蚀化下砂岩的损伤本构模型[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(11):3502-3506.
(JIANG Lichun, WEN Yong. Damage constitutive model of sandstone during corrosion by AMD[J]. Journal of central south university(science and technology), 2011, 42(11):3502-3506.)
- [20] 申林方,冯夏庭,潘鹏志,等. 应力作用下岩石的化学动力学溶解机制研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(5):1320-1326.
(SHEN Linfang, FENG Xiating, PAN Pengzhi, et al. Chemical kinetics dissolution mechanism of rock under stress[J]. Rock and soil mechanics, 2011, 32(5):1320-1326.)
- [21] VERMA K M, GHOSH H, PATTAIAK K C, et al. Corrosion-erosion characteristics of rock phosphate in the manufacture of wet process phosphoric acid[J]. British corrosion journal, 2013, 17(2):71-74.
- [22] CIANTIA M O, CASTELLANZA R, PRISCO C D. Experimental study on the water-induced weakening of calcarenites[J]. Rock mechanics and rock engineering, 2015, 48(2):441-461.
- [23] VAZQUEZ P, CARRIZO L, THOMACHOT-SCHNEIDER C, et al. Influence of surface finish and composition on the deterioration of building stones exposed to acid atmospheres[J]. Construction and building materials, 2016, 106:392-403.
- [24] 刘德新,岳湘安,汪龙梅,等. 河砂颗粒与缓速土酸的反应动力学模型[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2006, 21(4):68-71.
(LIU Dexin, YUE Xiang'an, WANG Longmei, et al. Reaction kinetics model of river sand particles with retarded mud acid[J]. Journal of Xi'an shiyou university(natural science edition), 2006, 21(4):68-71.)
- [25] 艾纯明,吴爱祥,王贻明,等. 高硫矿石细菌脱硫及其反应动力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5):1345-1354.
(AI Chunming, WU Aixiang, WANG Yiming, et al. Bacterial desulfurization of sulfide ores and its reaction kinetics analysis[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(5):1345-1354.)