

Извлечение целевых веществ из твердых или дисперсных материалов [1, 2] является одним из распространенных процессов в химической и других отраслях промышленности. Особое значение для повышения их эффективности имеют работы, направленные на определение кинетических закономерностей. Основные трудности, возникающие при разработке моделей, заключаются в наличии многочисленных факторов диффузионного и гидромеханического характера, оказывающих существенное влияние на процесс массопередачи. Характер контакта растворителя с твердыми материалами зависит, прежде всего, от типа этих материалов [3], например, они могут быть: сплошными; пористыми и содержащими на стенках пор извлекаемое вещество; пористыми материалами, способными к набуханию при взаимодействии с растворителем и т.д. При моделировании массообменного процесса экстрагирования вещества из твердого (дисперсного) материала выделяют несколько этапов процесса, так в работе [4] их выделено пять: – прохождение растворителя через поверхностный слой, окружающий частицу; – диффузия растворителя через слой продукта, образовавшегося в поверхностном слое, к поверхности частицы; – взаимодействие растворителя с поверхностью частицы: – диффузия продукта экстрагирования к поверхности частицы; – диффузия продуктов экстрагирования в основной поток растворителя. Данное разделение на этапы необходимо для оценки основных сил, препятствующих массообменному процессу, и следующими задачами являются определение этапа с максимальным сопротивлением и анализ факторов, оказывающих основное влияние на скорость процесса. В работе [5] при исследовании экстрагирования веществ из частиц выделены три основных варианта соотношений диффузионных сопротивлений, оказывающих основное сопротивление процессу: 1) в дисперсионной среде (растворителе); 2) в дисперсной фазе (частице); 3) вышеназванные сопротивления соизмеримы. Для случаев, когда растворимостью частиц самого материала (носителя), можно пренебречь, то процесс экстрагирования можно рассматривать как состоящий из двух основных этапов: 1. этап внутренней диффузии растворенного растворителем вещества из частицы в окружающий ее пограничный слой; 2. этап внешней диффузии вещества из пограничного слоя в ядро потока экстрагента. На скорость диффузионного процесса влияет множество факторов - и точное математическое описание скорости извлечения является весьма сложной задачей. В первых работах, посвященных данной теме [6, 8], представлены численные решения уравнения диффузии из твердых тел, имеющих формы шара, цилиндра и пластины в бесконечно большой объем растворителя. При этом модели данных пористых веществ были изготовлены из стекла и алюминия. Принятые допущения об отсутствии сопротивлений в порах, правильности их форм, в расчетах учтены соответствующими поправками в критерии Фурье, характеризующим нестационарность процесса. Трудностями теоретического описания диффузионных процессов можно объяснить широкое

применение многими исследователями эмпирических и полуэмпирических методов определения коэффициентов диффузии, среди них Рид, Шервуд [9]. При этом при расчете мольных объемов экстрагента и экстрагируемого вещества может быть использован модифицированный метод Шредера [10] – метод Ле Ба [11]. Одним из методов, позволяющим рассчитать плотность потока массы, является метод, основанный на квантованности энтропии с квантом, равным постоянной Больцмана и при этом в расчеты вводится элементарная термодинамическая энергия, на основании того, что постоянная Больцмана связывает данную энергию с температурой [12]. На основе расчетов универсального минимального масштаба времени и элементарной массы, обоснован и определен максимальный микроскопический объем, называемый макроячейкой. С позиций данного подхода, основоположником которого является В.П. Майков, любой переход системы из равновесного в неравновесное состояние проходит скачкообразно и с минимумом производства энтропии. Это позволяет рассчитать плотность потока массы в условиях динамического равновесия. В работе [13] на основе корреляции Вилке–Ченга [14] автором проведен расчет коэффициентов диффузии ряда углеводородов в воде и растворителе. Однако следует отметить, что применение растворителя для очистки нефтезагрязненных вод, является экономически нецелесообразным из-за растворимости некоторой его доли в воде. При разработке технологического процесса для экстрагирования углеводородов из нефтесодержащих грунтов (НСГ) необходимы научно-обоснованные методики для проведения анализа кинетики массообмена между частицами грунта и растворителем. При этом скорость процесса определяется притоком реагента к поверхностям частиц, характером обтекания этих частиц, как было отмечено выше, зависит от их удельной поверхности, пор и других факторов. В настоящее время отсутствуют методы для количественной теоретической оценки коэффициентов диффузии и для их определения применяют различные полуэмпирические методики. В соответствии с методикой, изложенной в работе [14], были проведены соответствующие расчеты и определены значения коэффициентов диффузии ряда углеводородов в органическом растворителе, представленные в виде гистограммы на рис. 1. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии могут служить ориентиром при оценке диффузии из НСГ, в так называемых «стесненных» условиях, когда диффузии углеводородов из дисперсной фазы (НСГ) в дисперсную среду (растворитель) препятствуют различного рода силы, зависящие от пористости, порозности, влажности и других характеристик НСГ. Коэффициенты диффузии углеводородов из НСГ, в силу вышеуказанных причин, имеют меньшие значения, чем коэффициенты диффузии углеводородов в растворителе и их можно определить по результатам проведенных экспериментов. При этом следует отметить, что коэффициент молекулярной диффузии зависит в значительной степени от концентрации диффундирующей

жидкости и для снижения погрешности, определение коэффициента проводят при средней концентрации, равной полусумме минимальной и максимальной концентраций исследуемого интервала концентраций. Кроме молекулярной диффузии, существует и турбулентная диффузия, превышающая ее на порядок и зависящая от степени турбулентности потока растворителя. Однако роль молекулярной диффузии для массообмена между частицами НСГ и растворителем трудно переоценить, т.к. именно молекулярная диффузия лимитирует, в конечном итоге, скорость массообменного процесса в связи с тем, что основное сопротивление диффузии сосредоточено, именно в дисперсной фазе. При этом является известным фактом, что при одинаковых молекулярных массах, наименьшим коэффициентом диффузии обладают алканы, затем следуют циклоалканы, далее арены. В процессе проведения экстракционного процесса частицы (агрегаты частиц) грунта смешиваются с растворителем в экстракторе и подвергаются воздействию различных сил (центробежных, гравитационных и др.). С течением времени происходит уменьшение размеров агрегатов и в ряде случаев до полного их разрушения. Соответственно, что данное обстоятельство, оказывает влияние на кинетику массообменного процесса и является характерной особенностью экстрагирования углеводородов из НСГ. Если рассматривать НСГ, состоящим из трех основных фракций (по Ферре) [15], то наиболее «проблемным», с точки зрения массообмена являются глинистые НСГ (глина, суглинок, супесь), склонные к формированию комков, что вызывает дополнительные трудности при экстрагировании из них углеводородов. Поэтому в качестве материала для проведения экспериментов была выбрана фракция глины, физико-механические характеристики которой были определены на приборе Camsizer Retsch. Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Первоначально из подготовленной нефтесодержащей массы образца глинистого НСГ, с определенной концентрацией нефтяной компоненты была отобрана фракция, состоящая из приблизительно одинаковых по размерам (определялось визуально) комочков глины, количеством не менее 100 шт. Далее в лабораторном экстракторе в течение 2 мин осуществлялся процесс экстрагирования углеводородов и определялось изменение характеристик частиц. Таким образом, были проведены исследования после 4, 6, 8 и 10 мин экстрагирования. На рис. 2 и 3 представлены гистограммы распределения агломератов частиц по размерам. В результате проведенных экспериментов получены результаты, свидетельствующие об изменении в процессе экстракции структурно-механических характеристик агрегатов частиц НСГ, в частности их удельной поверхности, оказывающей значительное влияние на процесс массообмена при экстрагировании из них углеводородов. Результаты измерений, проведенные на приборе Camsizer Retsch, позволяют вносить коррективы в кинетические модели процесса массопередачи между дисперсной фазой и дисперсной средой, с учетом

изменения размеров агрегатов частиц нефтесодержащих грунтов