

Р. Ш. Суфиянов

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ГРУНТОВ

Ключевые слова: диффузия углеводородов, нефтесодержащий грунт, прибор Camsizer Retsch.

Рассмотрены вопросы процесса диффузии углеводородов из нефтесодержащих грунтов. Приведены результаты определения размеров агрегатов частиц грунта на приборе Camsizer Retsch.

Keywords: diffusion of hydrocarbons, oily soil, the device Camsizer Retsch.

The problems of the diffusion of hydrocarbons from oil-contaminated soils. The results of determining the aggregate size of the soil particles on the device Camsizer Retsch.

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 соизмери-

мы.

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 K и при этом в расчеты вводится элементарная термодинамическая энергия KT , 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

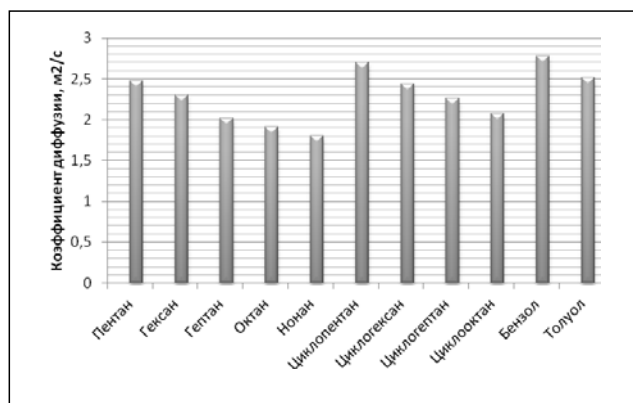


Рис. 1 - Коэффициенты диффузии углеводородов в органическом растворителе

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 ко-

эффициента 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 агрегатов 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

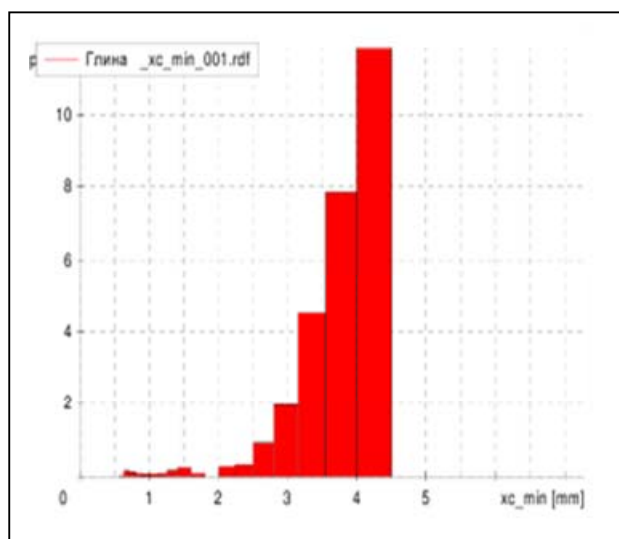


Рис. 2 – Гистограмма распределения частиц перед началом экстрагирования

Retsch, позволяют вносить коррективы в кинетиче-

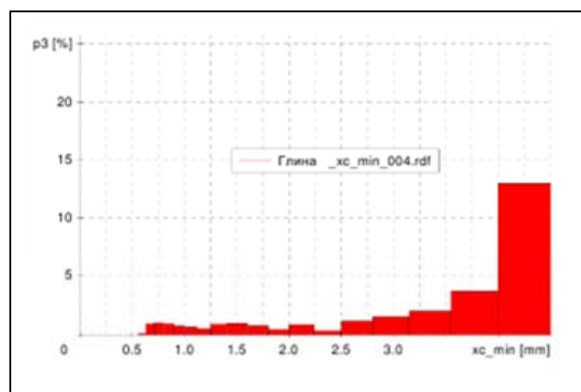


Рис. 3 – Гистограмма распределения частиц после экстрагирования в течение 10 мин

ские модели процесса массопередачи между дисперсной фазой и дисперсной средой, с учетом изменения размеров агрегатов частиц нефтесодержащих грунтов.

Литература

1. Мухтаров, Я.С. Исследование процесса экстрагирования углеводородов из нефтесодержащих грунтов /Я.С.

- Мухтаров, Р.Ш. Суфиянов //Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 14. – С. 190-192.
2. Мухтаров, Я.С. Моделирование обращения с нефтезагрязненными грунтами /Я.С. Мухтаров, Р.Ш. Суфиянов, Н.И. Гданский, В.А. Лашков //Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 11. – С. 201-204.
3. Романков, П.Г., Экстрагирование из твердых материалов /П.Г. Романков, М.И. Курочкина – Л.: Химия, 1983. – 256с.
4. Белоглазов, И.Н., Кинетические закономерности процесса выщелачивания /И.Н. Белоглазов, Е.Е. Жмарин – М.: Руда и металлы, 1999. – 35с.
5. Плановский, А.Н., Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии: Учебник для вузов. – 3-е из., перераб. и доп. /А.Н. Плановский, П.И. Николаев – М.: Химия, 1987. – 496 с.
6. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах /А.В. Лыков – М.: Гостехиздат, 1965. – 265 с.
7. Newman A.B. – Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 1931, v.27, p. 310–316.
8. King, C.O. /C.O. King, D.L. Katz, J.C. Brier //Trans. Am. Inst. Chem. Eng. – 1944. – V. 40. – № 5. – P. 533-556.
9. Reid, R.C. The Properties of Gases and Liquids /R.C. Reid, T.K. Sherwood – New York: McGraw-Hill Book Company Inc, 1958. – 569 p.
10. Partington, J. An Advanced Treatise on Physical Chemistry: V. I. Fundamental Principles. The Properties of Gases /J. Partington. – New York: Longmans, Green, 1949. – 564 p.
11. Le Bas, G. The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds /G. Le Bas. – New York: Longmans, Green, 1915. – 685 p.
12. Майков, В.П. Расширенная версия термодинамики – физика дискретного пространства – времени /В.П. Майков. – М.: МГУИЭ, 1997. – 160 с.
13. Иванов Д.А. Моделирование процесса экстракции нефтепродуктов из воды органическим растворителем в смесительно-отстойном экстракторе с механическим перемешиванием фаз // Экологические проблемы индустриальных мегаполисов: Тезисы докладов IV Междунар. научно-практич. конф. – М.: МГУИЭ, 2007. – С. 45-48.
14. Willke, C. /C. Willke, P. Chang //AIChE Journal. – 1955. – № 1. – P. 264.
15. Гончаров, В.М. Агрофизика /В.М. Гончаров, Е.В. Шейн. – М.: Феникс, 2006 – 400 с.