

В. А. ЖАРИКОВ, Ю. В. АЛЕХИН

ОПЫТЫ ПО ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРОВ ЧЕРЕЗ СРЕЗЫ ГОРНЫХ ПОРОД

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 27 II 1970)

Фильтрационный эффект как явление раздельного перемещения компонентов растворенных солей при просачивании растворов через тонкопористые срезы экспериментально выявлен в ряде исследований (см. обзор⁽²⁾). Однако природа и механизм фильтрационного эффекта, его количественные характеристики нуждаются в разностороннем углубленном изучении. Дискуссионность проблемы состоит в том, что различные исследователи отводят разную роль сорбционным, электрокинетическим и гидродинамическим явлениям, вызывающим изменение концентрации фильтруемых растворов. В связи с этим особый интерес представляют опыты по фильтрации растворов через плотные минеральные фильтры. Предшествующие работы такого рода единичны⁽³⁻⁵⁾ и в связи с малой продолжительностью опытов носят качественный характер.

В настоящей статье изложены результаты опытов по фильтрации $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ М растворов NiCl_2 и CuCl_2 через фильтры из кварцевых песчаников и альбит-амазонитовых гранитов. Опыты проводились в стальных реакторах, футерованных фторопластом. Фильтры представляли собой срезы из горных пород стандартного размера (диаметр 32—34 мм, толщина 5 мм), которые заглавливались в полиэтилен. Обжим и поддержка осуществлялись во фторопластовых обоймах. Температура комнатная. Давление (3—10 атм.) задавалось азотом от баллона и поддерживалось через обычный редуктор. Отбор проб после фильтра производился непрерывно (размер пробы 2—10 мл), над фильтром — периодически через пробоотборник. Скорость фильтрации от нескольких миллиметров до сотых долей миллиметра в час. Продолжительность опытов — от нескольких дней до нескольких месяцев. Аналитические определения: меди — диэтилдитиокарбоматным колориметрическим методом с точностью $\pm 1,6\%$ отн., никеля — диметилглиоксимным колориметрическим с точностью $\pm 1,6\%$ отн., хлора — объемным меркуриметрическим с точностью $\pm 1,2\%$ отн. Каждое определение дублировалось, и систематически повторялись определения исходного раствора.

Для характеристики результатов здесь рассмотрены две серии опытов. Анализ экспериментальных кривых (рис. 1 и 2) показывает, что во всех опытах наблюдается принципиально сходное изменение состава и концентрации раствора. Изменение концентрации существенно различно для катионов и анионов растворенных солей.

При фильтрации через сухой сорбционно ненасыщенный фильтр концентрация катионов (меди или никеля) в первых пробах фильтрата заметно ниже исходной (нередко даже равна нулю). Постепенно концентрация в фильтрате повышается, доходит до определенного уровня (всегда ниже концентрации исходного раствора), и далее осуществляется близкая к стационарной фильтрация обедненного катионом раствора. В случае, когда объем раствора в фильтранте (над фильтром) ограничен (см. опыт № 8 на рис. 2), концентрация катионов в фильтрате к концу опыта может достигать (и даже превосходить) концентрацию в исходном растворе. Од-

пако прибавление новой порции исходного раствора вновь вызывает понижение концентрации катионов в фильтрате. При фильтрации растворов через сорбционно насыщенные фильтры (опыт № 6 на рис. 1) концентрация катионов растворенных солей в фильтрате всегда меньше исходной и лишь незначительно изменяется (повышается) со временем.

Во всех опытах концентрация катионов растворенных солей в фильтрате постепенно возрастает к концу опытов. Опыт № 7 (рис. 2) был остановлен, когда профильтровалось около 300 мл раствора и 100 мл оста-

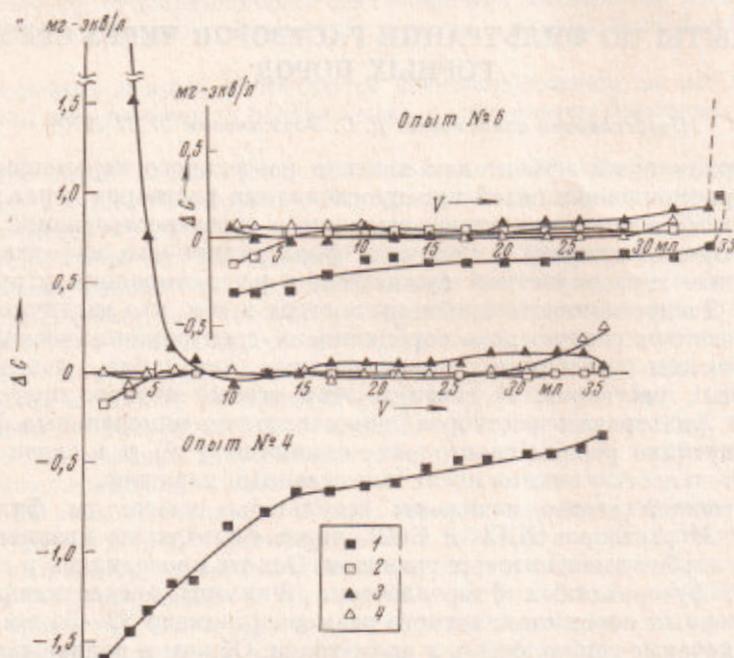


Рис. 1. Фильтрация $10^{-3} M$ раствора $NiCl_2$ (pH 5,5) через фильтр из албит-амазонитового гранита (пористость 1,15%). $P = 3$ атм. $\tau(\Delta P / \Delta l = 6$ атм/см). ΔC — разность концентраций в пробе и исходном растворе, найденная аналитически, V — объем просочившегося раствора. Скорость фильтрации переменная. Опыт № 4 — фильтр сорбционно не насыщен; опыт № 6 — фильтр сорбционно насыщен. 1, 2 — катион в пробе фильтрата (1) и фильтрата (2), 3, 4 — анион в пробе фильтрата (3) и фильтрата (4). Оба опыта заканчивались выдавливанием порового и остаточного раствора (последняя проба)

лось над фильтром. 11 определений на медь дали в фильтрате среднее значение $78,68 \pm 1,54$ $\mu\text{г}/\text{мл}$ при $76,72 \pm 1,63$ в исходном растворе. Величина g -критерия для проверки значимости различия между средними двух выборок равного объема (11 определений) $g = 2(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) / (W_1 + W_2) = 2(78,68 - 76,72) / (1,63 + 1,54) = 1,24$.

Для выборок такого объема ($n = 11$) значения g -критерия следующим образом связаны с вероятностью различия этих двух величин:

P	0,95	0,975	0,99	0,995	0,999	0,9995
g	0,233	0,280	0,340	0,384	0,480	0,520

Таким образом, с вероятностью, очень близкой к единице, в $1/2$ оставшегося над фильтром раствора концентрация возросла на 2,5%. Во всех случаях выдавливание (резким повышением давления) порового раствора и остаточного фильтрата показывает в них значительно более высокую концентрацию катионов растворенных солей по сравнению с исходным раствором (на 10—150%).

Концентрация анионов растворенных солей (хлора) при фильтрации через сухой сорбционно ненасыщенный фильтр всегда выше исходной

в первых пробах, а затем становится близкой к концентрации исходного раствора.

Сопоставляя графики изменения концентрации, легко убедиться в том, что в фильтрате всегда, а в фильтранте в значительные промежутки опытов наблюдаются неэквивалентные содержания катионов и анионов. Это несомненно свидетельствует об их раздельном перемещении, о разной скорости фильтрации их через срезы горных пород. Возникающие при этом неэквивалентные соотношения катионов и анионов растворенных солей

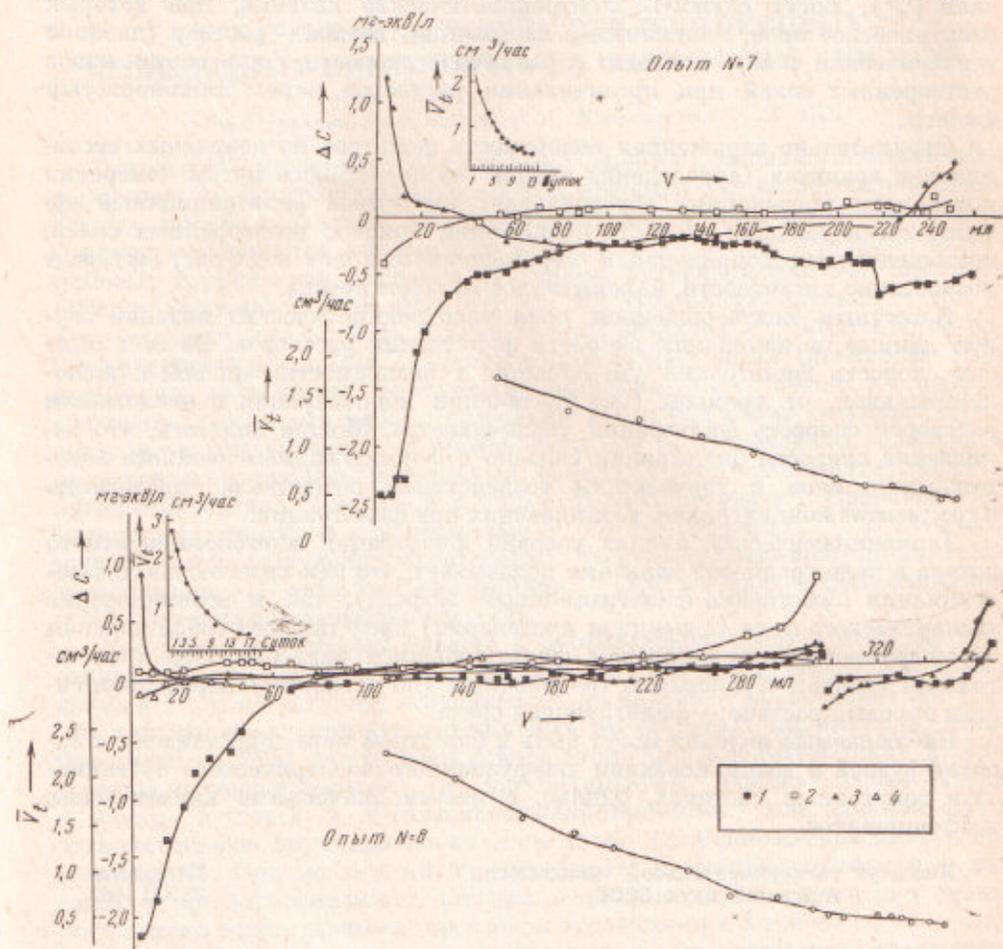


Рис. 2. Длительная фильтрация $1 \cdot 10^{-3} M$ раствора CuCl_2 через фильтр из кварцевого песка (пористость 5,42%). Фильтры сорбционно не насыщены, $P = 5$ атм. ($\Delta P / \Delta l = 10$ атм/см). Скорость переменная (показана), V_t — скорость фильтрации, т. е. объемный расход, t — продолжительность фильтрации. В опыте № 8 в конце было введено дополнительно 90 мл исходного раствора (\downarrow), — это нашло выражение в заметном понижении концентрации в фильтрате

компенсируются, естественно, сопряженным изменением концентрации (и сопряженным перемещением) ионов водорода и гидроксила*, приводя, таким образом, к изменению кислотности фильтрующегося раствора.

Обнаруженное в растворах изменение концентрации компонентов растворенной соли не может быть объяснено явлениями сорбции. Несомненно, конечно, что из первых порций фильтранта происходит сорбция катионов на поверхности полевых шпатов и кварца, вызывая резкое обеднение

* В фильтрате не обнаруживается сколько-нибудь заметного содержания компонентов фильтра.

фильтранта катионами растворенных солей. Однако ряд признаков однозначно указывает на проявление собственно фильтрационного эффекта. К таким признакам относятся: а) изменение концентрации раствора при фильтрации через сорбционно насыщенные фильтры; б) изменение концентрации растворов над фильтром; в) значительное повышение концентрации катионов растворенной соли в поровом растворе, обнаруживаемое резким выдавливанием порового и остаточного раствора.

Причиной кислотно-основного фильтрационного эффекта, как мы отмечали (¹, ²); могут служить электрокинетические явления, при которых электрическое поле, возникающее на границе твердое — раствор (двойной электрический слой), приводит к различной скорости фильтрации ионов растворенных солей при просачивании растворов через тонкопористый фильтр.

Отрицательно заряженная поверхность фильтров из кварцевых песчинок и гранитов (определение заряда осуществлялось путем измерения потенциала протекания) обуславливает кислотный фильтрационный эффект, когда большая скорость фильтрации анионов растворенных солей, компенсируемая сопряженным перемещением ионов водорода, вызывает возрастание кислотности, максимальное во главе потока.

Известным подтверждением роли электрокинетических явлений служат данные по изменению скорости фильтрации растворов. Во всех опытах скорость фильтрации уменьшается в зависимости, близкой к экспоненциальной, от времени. При увеличении концентрации и кислотности растворов скорость фильтрации увеличивается. Можно полагать, что замедление скорости фильтрации связано с формированием двойного электрического слоя и тормозящим воздействием потенциала протекания и градиентов концентрации, возникающих при фильтрации.

Термодинамический анализ условий фильтрации многокомпонентного потока в поле градиента давления показывает, что как химическая дифференциация (собственно фильтрационный эффект), так и возникновение электрического поля (потенциал протекания) представляют собой явления бародифференциации в поровом фильтрующемся растворе. Они в значительной степени обусловлены градиентным (по давлению) характером систем поровый раствор — фильтрующая среда.

Наблюдаемые явления могут быть в известной мере сопоставлены с бародиффузией и возникновением диффузионного электрического потенциала в гомогенных системах, однако, с иными значениями кинетических коэффициентов.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Жариков, Проблемы геохимии, «Наука», 1965, стр. 276. ² В. А. Жариков, Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии, «Наука», 1968, стр. 95. ³ Л. Н. Овчинников, А. С. Шур, Тр. IV сов. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, 2, 1953. ⁴ Л. Н. Овчинников, А. С. Шур, Тр. Инст. геол. рудн. месторожд., петрогр., минерал. и геохим., в. 6, 57 (1956). ⁵ А. С. Шур, Тр. I Уральск. петрографич. совещ., 3, Свердловск, 1963, стр. 391.