

УДК 662.349.5:662.775

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. А. АЛЬТШУЛЕР, В. Д. СИСИН, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

## О ВРЕМЕНАХ ЗАПАЗДЫВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДИФФУЗИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

В последнее время все больший интерес привлекает исследование закономерностей диффузионного извлечения из пористых материалов. Основанные на диффузионном выщелачивании химические методы добычи полезных ископаемых относятся к числу наиболее перспективных (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Как известно, переработка руд с низким содержанием подлежащих извлечению веществ или повторная разработка ранее разрабатывавшихся месторождений сопровождается заземлением содержащихся в порах газов (<sup>2</sup>). Извлечение вещества в этом случае не начинается раньше времени окончания диффузионной стадии пропитки  $t_0(L)$ , которая подчиняется параболическому закону (<sup>3</sup>), где  $L$  — глубина заземленного газа

$$L_t = 2\gamma KRT\sqrt{D_r t}/\pi = \beta t, \quad (1)$$

где  $L_t$  — глубина пропитки за время  $t$ ,  $\gamma = P_k/(P_k + P_0)$ ,  $P_k$  — капиллярное давление,  $P_0$  — атмосферное давление,  $K$  — константа Генри,  $D_r$  — коэффициент диффузии заземленного газа в пропитывающей жидкости.

Однако, как показали проведенные опыты, начало извлечения не совпадает с моментом образования непосредственного контакта между растворителем и извлекаемым веществом. Помимо диффузионной стадии пропитки, началу извлечения вещества из капилляра предшествует «время запаздывания»  $\tau_{df}$ , в течение которого формируется градиент концентрации извлекаемого вещества вдоль участка капилляра, ранее заполненного газом, т. е. время начала извлечения

$$T_0 = t_0(L) + \tau_{df}. \quad (2)$$

В случае заземления в капилляре воздуха или другого труднорастворимого газа  $t_0(L) \gg \tau_{df}$ , так что вместо (2) справедливо  $T_0 = t_0(L)$ . Изменяя физико-химические свойства заземленного газа, можно в широких пределах управлять временем капиллярной пропитки (<sup>4</sup>), а следовательно, и временем  $T_0$ . Однако при этом время начала извлечения не может быть меньше времени запаздывания  $\tau_{df}$ , которое в случае пропитки в атмосфере легкорастворимых газов становится одного порядка и даже больше времени пропитки. Одним из способов интенсификации процесса выщелачивания является предварительное вакуумирование руды (<sup>5</sup>); в этом случае начало извлечения контролируется исключительно временем запаздывания. Поэтому представляет практический интерес изучение зависимости времени запаздывания от условий извлечения. Время  $\tau_{df}$  зависит от коэффициента диффузии  $D$  извлекаемого вещества в растворителе и от глубины газовой подушки  $L$ . Последняя зависимость представляет интерес еще и потому, что время пропитки также зависит от глубины незаполненной извлекаемым веществом части капилляра.

Для определения времени запаздывания нами была решена задача об извлечении вещества из одиночного капилляра частично заполненной твердой растворимой фазой и насыщенным раствором этой фазы на расстоянии  $L$  от устья капилляра (<sup>6</sup>). Полученное распределение концентраций

в капилляре имеет вид

$$C(x, t) = C_0 + M[\operatorname{erf}(\alpha\lambda + L/2\sqrt{D}t) - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D}t)], \quad (3)$$

где

$$M = \frac{C_s - C_0}{\operatorname{erf} \lambda(1 - \alpha) + \operatorname{erf}(\alpha\lambda + L/2\sqrt{D}t)},$$

$C_0$  — концентрация вещества в пропитывающем растворе,  $C_s$  — концентрация насыщения,  $\rho$  — удельный вес извлекаемой твердой фазы,  $\alpha$  — объемная доля твердой фазы. Параметр  $\lambda$  определяется из уравнения

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{M}{\alpha\rho\sqrt{\pi}} \frac{\exp\{-\lambda^2(1-\alpha)^2\}}{2t} - \frac{\lambda}{2t}. \quad (4)$$

Выражение для величины потока вещества из одиночного капилляра с величиной поперечного сечения  $F$

$$j(t) = MF \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[ \exp\left\{-\left(\alpha\lambda + \frac{L}{2\sqrt{D}t}\right)^2\right\} - \frac{C_0}{\rho} \exp\{-\lambda^2(1-\alpha)^2\} \right]. \quad (5)$$

Время запаздывания можно определить из условия равенства нулю потока вещества на выходе капилляра. Из (5) видно, что это возможно лишь при условии

$$\exp\left\{-\left(\alpha\lambda + \frac{L}{2\sqrt{D}\tau_{df}}\right)^2\right\} = \frac{C_0}{\rho} \exp\{-\lambda^2(1-\alpha)^2\}. \quad (6)$$

Прологарифмировав (6) и решив полученное выражение относительно  $\tau_{df}$ , имеем:

$$\tau_{df} = \frac{L^2}{4D(\sqrt{\ln(\rho/C_0)} + \lambda^2(1-\alpha)^2 - \alpha\lambda)^2}. \quad (7)$$

Как и следовало ожидать, время запаздывания не зависит от радиуса капилляра.

Выражение (7) аналогично зависимости «времени запаздывания»  $t_3$  от толщины образца при диффузии вещества в пористых телах (7). При этом термин «время запаздывания» в (7) имеет чисто условный характер. Мы определяем время запаздывания как время после окончания диффузионной пропитки, в течение которого не наблюдается извлечения вещества. Результаты расчетов по формуле (7) для  $\alpha=0,5$  и  $\rho/C_0=1,5 \cdot 10^3$  приведены на рис. 1. Здесь же приведены полученные в (8) данные по извлечению из частично заполненных извлекаемым веществом стеклянных капилляров различных радиусов в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

Хотя  $\lambda=\lambda(L)$  (6), в исследуемом диапазоне значений время запаздывания пропорционально квадрату длины незаполненной части капилляра. Выражение (2) с учетом (1) и (7) можно записать

$$T_0 = kL^2, \quad (8)$$

где

$$k = \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{D_r(\gamma KRT)^2} + \frac{1}{D(\sqrt{\ln(\rho/C_0)} + \lambda^2(1-\alpha)^2 - \alpha\lambda)^2} \right]. \quad (9)$$

Ввиду неодновременности начала извлечения из капилляров с различными значениями  $L$ , извлечение вещества из системы капилляров зависит от функции распределения числа капилляров по длине незаполненной части  $\psi(L)$  (9).

Нами были проведены опыты на системе стеклянных капилляров  $r=3 \cdot 10^{-2}$  см трех фракций, частично заполненных извлекаемым веществом (краситель малахитовый зеленый) в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Извлечение вещества из системы наблюдали при помощи фотоэлектроколориметра ФЭК-60. Результаты эксперимента приведены на рис. 2а. Здесь же для сравнения при-

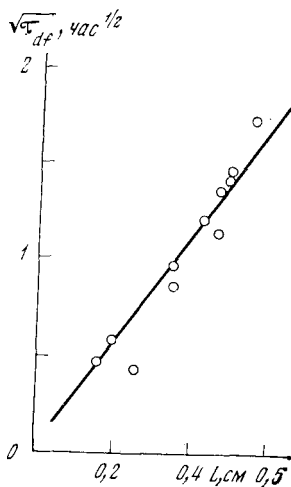


Рис. 1

Рис. 1. Экспериментальная и теоретическая зависимость времени запаздывания от размеров газовой подушки для  $\alpha=0,5$ ,  $\rho/C_0=1,5 \cdot 10^3$

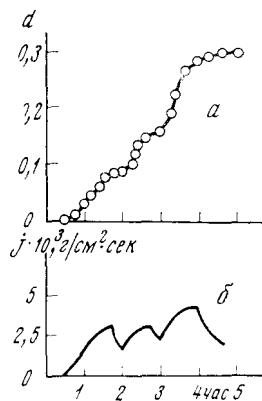


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость от времени оптической плотности  $d$  извлекающей жидкости при извлечении красителя малахитового зеленого ( $a$ ) и потока вещества ( $b$ ) из системы капилляров трех фракций:  $L_1=0,097$ ,  $L_2=0,207$  и  $L_3=0,256$  см

ведены результаты численного расчета величины потока вещества из системы капилляров трех фракций:  $L_1=0,097$  см,  $L_2=0,207$  см и  $L_3=0,256$  см (рис. 2б):

$$G(t) = j_1[t - t_0(L_1)] + j_2[t - t_0(L_2)] + j_3[t - t_0(L_3)], \quad (10)$$

где  $j_i$  определены выражением (5).

В случае пористого тела, для которого функция  $\psi(t)$  известна, поток вещества определяется

$$G(t) = \sum_i \psi(L_i) j_i [t - t_0(L_i)]. \quad (11)$$

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Калабин, Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием, М., 1969. <sup>2</sup> В. Г. Вахуров, С. Г. Вечеркин, И. К. Луценко, Подземное выщелачивание урановых руд, М., 1969. <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, М. А. Альтшулер, ДАН, т. 152, № 3 (1963). <sup>4</sup> М. А. Альтшулер, В. Д. Сисин и др., Сборн. Нефтепереработка и нефтехимия, в. 9, Киев, 1973. <sup>5</sup> А. И. Орлов, Г. И. Копылов, Ю. Д. Магьскин, Сборн. Контроль, автоматизация и интенсификация технологических процессов, ч. 1, Иркутск, 1972, стр. 130. <sup>6</sup> Б. В. Дерягин, М. А. Альтшулер, В. Д. Сисин, ДАН, т. 213, № 3 (1973). <sup>7</sup> Д. П. Тимофеев, Кинетика адсорбции, Изд. АН СССР, 1962. <sup>8</sup> М. А. Альтшулер, Б. В. Дерягин, И. Н. Чистякова, ДАН, т. 214, № 1 (1974). <sup>9</sup> М. А. Альтшулер, В. Д. Сисин, Б. В. Дерягин, ДАН, т. 193, № 2 (1970).