

УДК 550.46:556.314

Долін В. В., Бобков В. М.

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

КІНЕТИКА НИЗХІДНОГО ПОТОКУ ВОДИ У НАСИЧЕНИЙ РОЗСІЛ ГАЛІТУ

За допомогою органічного барвника – метилового оранжевого, визначено швидкість дифузії прісної води у насичений розчин кам'яної солі. Співвідношення коефіцієнтів молекулярної дифузії барвника та хлоридів натрію і калію відповідає відношенню їх молекулярних мас. Оцінено кількість прісної води, здатної продифундувати протягом року у нижні шари розсолів Домбровського кар'єру та розчиняти солевмісні породи у його бортах та підошві.

Вступ

Єдиний у світі кар'єр відкритого видобутку калійних солей у м. Калуш Івано-Франківської області (Домбровський) експлуатується з 1967 р. На кар'єрі роботи велись за транспортною системою розробки з транспортуванням автосамоскидами розкривних порід на зовнішні і внутрішні відвали, руди – до дробарного цеху. Розпушення руди і скельних розкривних порід проводилось буро-вибуховим способом.

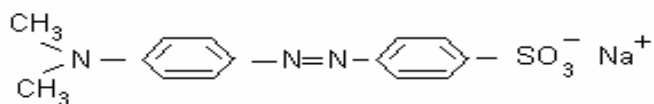
Механізм утворення соляних розсолів у Домбровському кар'єрі – це результат взаємодії атмосферних опадів та підземних вод з соленосними породами. Об'єм утворюваних розсолів залежить від кількості опадів, обсягів розвантаження ґрунтового водоносного горизонту, площі водозбору та тривалості контакту рідкої (водної) і твердої (сольової) фаз. Наразі площа водозбору в межах дренажної траншеї кар'єру становить 180 га. При середній нормі атмосферних опадів 700 мм/рік і коефіцієнті водовіддачі 0,9, об'єм утворюваних розсолів, лише внаслідок інфільтрації атмосферних опадів, становить понад 1 млн. м³ на рік.

За весь період експлуатації з Домбровського кар'єру видобуто 35,4 млн. м³ розкривних порід і 14,7 млн. м³ калійної руди, разом 50,1 млн. м³ гірничої маси [1]. Хімічний склад розсолів формується внаслідок процесів розчинення рудного тіла та вмісних порід, дифузії, конвекції, механічного (хвильового) перемішування поверхневого шару під дією вітру. За даними ДП НДІ «Галургія», в 2010 р. на поверхні розсолу мінералізація становила 124,47 г/л, вміст води – 945,53 г/л, а на глибині 75 м – відповідно 387,67 та 876,33 г/л. В 2013 р. на поверхні мінералізація зменшилась до 73,07 г/л, а вміст води відповідно збільшився до 973,93 г/л, в той час, як на глибині 35 м – концентрація солей та води майже не змінилась (392,3 та 873,7 г/л відповідно). Зважаючи на значну різницю концентрацій води на поверхні та у нижніх шарах тіла наповнення кар'єру, очевидно, що відбувається низхідна дифузія води у напрямку подолання різниці концентрацій. Кінетика зазначеного процесу досі не досліджена.

Метою даної роботи було встановлення швидкості низхідного дифузійного потоку води в товщу розсолу.

Об'єкти та методи досліджень

Візуальна ідентифікація процесу дифузії безбарвної води у водний розсіл досить складна. Для спрощення вивчення зазначеного процесу нами був використаний органічний барвник – метиловий оранжевий (МО). Цей індикатор є доступним, дешевим, стійким у водному середовищі і має достатню розчинність у воді (0,2 г/100 мл при 50°C) [3]. За хімічною будовою МО є натрієва сіль азоарилсульфоїксокислоти, яка у водному середовищі, подібно хлористому натрію, розчиняється з утворенням двох гідратованих йонів.



Фактично, замість води, ми міряємо дифузію МО, який слугує зручним маркером для визначення дифузії самої води. Барвник має сильне поглинання у видимому діапазоні, і тому його концентрацію легко визначати на фоні безбарвного розсолу.

Треба зазначити, що в цьому експерименті водночас відбуваються три незалежні процеси дифузії, які за рахунок теплового броунівського руху призводять до переміщення речовини із зони з більшою концентрацією в зону з меншою концентрацією до тих пір, доки всі концентрації не вирівнюються. Перший – це дифузія МО з верхнього водного шару до нижнього розсолу, де МО немає. Другий процес – це дифузія води також з верхнього водного шару розсолу до нижнього. Він обумовлений різною концентрацією води у верхньому та нижньому шарах. У верхньому шарі знаходиться 99,8 % води та 0,2 % МО, а у нижньому – приблизно 73,5 % води та 26,5 % галіту (розчинність якого у воді становить 35,7 г (10°C) та 39,2 г (100°C) на 100 г води) [6]. Третій процес відбувається у зворотному напрямку – це висхідна дифузія йонів Na^+ та Cl^- з нижніх шарів розсолу.

Методика експерименту. Для приготування розсолу галіту подрібнену наважку 247 г кристалічного галіту заливали 500 мл дистильованої води. Суміш нагрівали до 80 °C і витримували при кімнатній температурі 3 доби. Отриманий таким чином розсіл фільтрували через паперовий фільтр «синя стрічка» від надлишків солі.

Таблиця 1. Залежність оптичної щільності розчину МО від світлофільтра

Поглинання світлофільтру, λ , нм	колір	Оптична щільність, D_λ
490	Синьо-зелений	0.15
540	Зелений	0.26
590	Жовтий	0.44
670	Червоний	0.2
750	Ясно-червоний	1.1

Для приготування розчину метилового оранжевого наважку 91 мг сухого барвника розчиняли в 500 мл дистильованої води. Суміш нагрівали до 50°C і витримували при кімнатній температурі 1 добу. Отриманий розчин, концентрацією 0,182 $\text{мг} \times \text{мл}^{-1}$, фільтрували через паперовий фільтр «синя стрічка».

Визначення екстинкції отриманого розчину проводили за

допомогою фотоколориметра КФК-2. У кварцову кювету, товщиною 1,04 мм, наливали отриманий розчин МО і, послідовно змінюючи світлофільтри, визначали його оптичну щільність (D_λ) (табл. 1).

Як видно з табл. 1, максимальне поглинання МО відбувається у жовтому діапазоні світла із світлофільтром 590 нм.

У мірний циліндр, місткістю 500 мл, наливали 250 мл розсолу, а потім дуже обережно, по краплях, щоб запобігти перемішуванню, додавали 250 мл розчину МО. Отримана таким чином межа між двома розчинами є вузькою, чіткою і проходить на рівні 250 мл мірного циліндру (рис. 1).

Далі, на певних висотах мірного циліндру (0, 125, 240, 260, 375 та 500 мл), тонкою піпеткою акуратно відбирали по 0,5 мл розчину, який заливали у кювету і вимірювали його оптичну щільність через світлофільтр 590 нм.

Перші 6 проб відбирали у день приготування, а потім періодично протягом 161 доби.

Результати досліджень та їх обговорення

Найбільш показово процес дифузії спостерігається трохи нижче межі розділу фаз, тобто на рівні 240 мл (рис. 2). Вже за першу добу відбувається проникнення барвника на цей рівень. Подальша швидкість дифузії добре описується логарифмічною залежністю між оптичною щільністю D_λ та часом експерименту (t) (табл. 2).

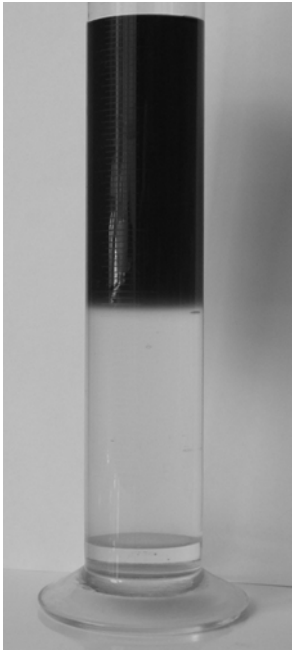


Рис. 1. Постановка експерименту.

На рівень 125 мл барвник починає проникати лише після 30-ої доби, а на дно циліндру, тобто на рівень 0 мл, – після 70-ої доби. Зростання оптичної щільності у цих випадках також може бути описане логарифмічними залежностями (рис. 2, табл. 2).

Вище межі розділу фаз (водна фаза МО) можна було б очікувати поступового зниження оптичної щільності барвника, ймовірно також за логарифмічною залежністю. Але експеримент показав, що у верхніх шарах цього розчину оптична щільність майже не змінюється, а у нижньому (260 мл), який є трохи вищий за межу розділу фаз, оптична щільність зменшується дуже повільно з великим розкидом значень (рис. 2, табл. 2).

Хоча логарифмічна залежність краще описує експериментальні значення, ніж інші залежності, чіткої картини у даному випадку не простежується. Ймовірно, це явище обумовлене різними процесами, що відбуваються у кожній з фаз. У нижню безколірну фазу – розсіл – з верхньої, переходить вода і барвник. Тому цей процес добре

простежується і оцінюється. У верхню фазу – водний розчин МО – переходить, в основному, безбарвна сіль, яка «висолує» барвник із води, що, в свою чергу, призводить до коливань оптичної щільності на цьому рівні. Тому процес дифузії оцінювали лише за переходом води і барвника з верхньої фази у розсіл.

Таблиця 2. Параметри логарифмічної залежності $D_{590} = a + b \times \lg(t)$ зміни оптичної густини розчину від часу експерименту на різних відмітках

Відмітка циліндру, мл	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
500	0.382	0.0629	0.43
375	0.442	0.0350	0.60
260	0.449	—0.0205	0.13
240	0.126	0.129	0.94
125	0.071	0.0817	0.66
0	0.034	0.0331	0.28

Як відомо [2-4], швидкість дифузії розраховується за першим законом

$$\text{Фіка: } q = \frac{m}{St} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (1)$$

де *q* – швидкість дифузії, *m* – маса речовини, яка проходить через поверхню *S* за час *t*, *D* – коефіцієнт дифузії, *dC* – градієнт концентрації, *dx* – градієнт товщини шару

В описаному експерименті *S* – це площа поперечного розрізу мірного циліндра (внутрішній діаметр 48 мм), яка становить 18.1 см², *t* – це час від початку експерименту до відбору проби (кількість діб). Масу барвника *m*, що переходила у розсіл, визначали за

допомогою оптичної щільності *D*₅₉₀ та екстинкції *ε*.

Шар розсолу, через який відбувається дифузія, зверху обмежений рівнем 250 мл (початковою границею розділу фаз), а знизу – рівнем 240 мл (місце, де вимірювались концентрації барвника, коли він продифундував крізь зазначений шар розсолу). Виходячи з того, що висота циліндру від 0 до 500 мл становить 25,9 см, то товщина шару (*x*) між рівнями 250 та 240 мл становить 0,518 см.

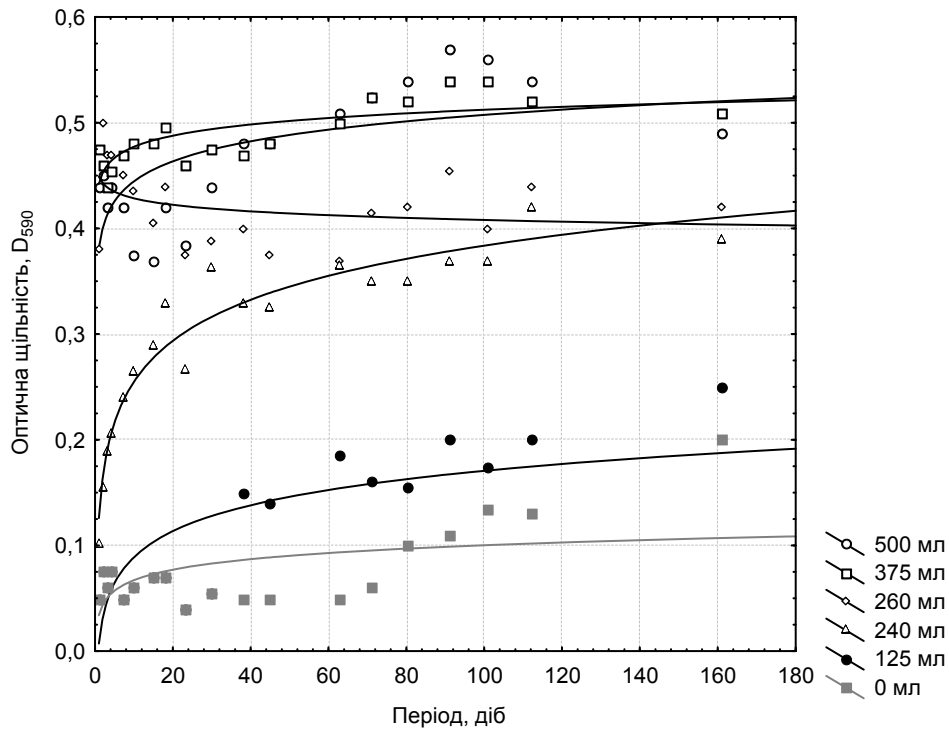


Рис. 2. Розподіл оптичної щільності D_{590} розчину МО по висоті циліндру в залежності від часу дифузії.

Екстинкція барвника ε розраховується згідно закону Буга-Ламберта-Бера: $D_\lambda = \varepsilon CL$, де D_λ – оптична щільність розчину, ε – екстинкція барвника, C – концентрація барвника у розчині, L – товщина кювети.

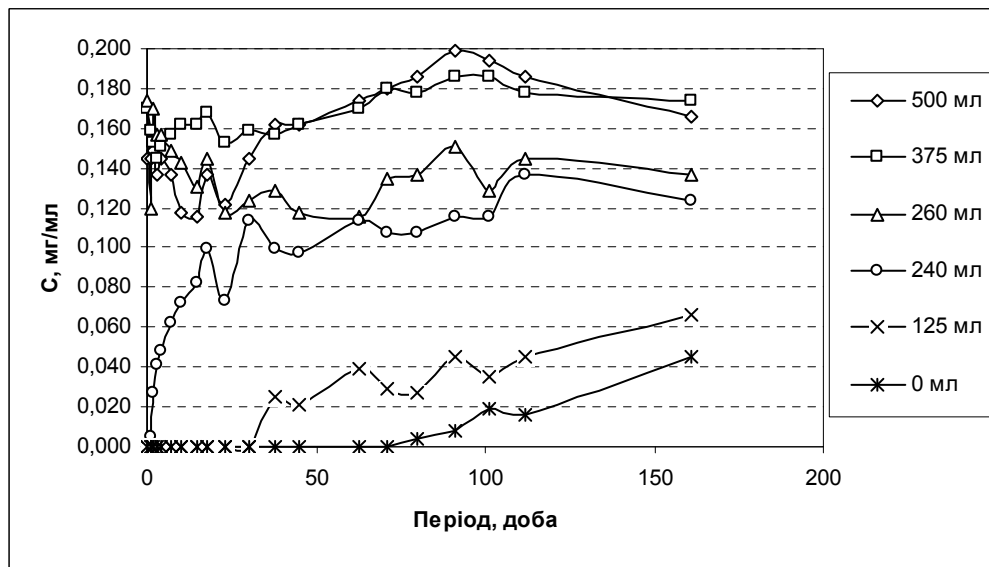


Рис. 3. Розподіл концентрації МО у різних шарах розсолу залежно від часу дифузії.

Концентрація вихідного розчину (C_0) (після розчинення 91 мг МО в 500 мл води) становить $C_0 = 0,182 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$. Його оптична щільність (D_{590}) на світлофільтрі 590 нм становить 0,44 при товщині кювети $L = 1,04 \text{ мм}$. Таким чином, екстинкція барвника становить $\varepsilon = 2.325 \text{ мл} \times \text{мг}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$.

Далі розраховували концентрації МО в кожній відібраній пробі за формулою:

$$C = \frac{D_\lambda}{\varepsilon L} \quad (2)$$

Оскільки розчини розсолу без барвника також мають невелику фонову оптичну щільність ($D_{\lambda\phi}$), в середньому на рівні $D_{\lambda\phi} = 0.09$, то для більш точних розрахунків концентрації використовувались скориговані значення оптичної щільності ($D_{\lambdaск}$), які отримуються шляхом віднімання від експериментального значення ($D_{\lambdaекс.}$) величини оптичної щільності фону $D_{\lambda\phi}$:

$$D_{\lambdaск} = D_{\lambdaекс.} - D_{\lambda\phi}. \quad (3)$$

Динаміку концентрацій МО у пробах з різних шарів проілюстровано на рис. 3.

Далі розраховували кількість МО, яка за певний проміжок часу перейшла у відповідний шар розсолу. У даному експерименті таких шарів три: перший V_1 обмежується рівнями 250 – 240 мл, і його об'єм складає 10 мл. Саме перший шар виконує роль мембрани, через яку дифундує МО, і тому кількість МО у ньому значення не має. Для розрахунків коефіцієнта дифузії (D) важливою є маса МО (m_{MO}), що пройшла крізь перший шар і потрапила до другого. Ця маса складається з двох складових – перша ($m_{240-125}$), що знаходиться у другому шарі V_2 , який обмежується рівнями 240 – 125 мл та має об'єм 115 мл, і друга (m_{125-0}), що знаходиться у третьому шарі V_3 , який обмежується рівнями 125 – 0 мл і має об'єм 125 мл.

Зважаючи на те, що концентрація МО на верхній ($C_в$) та на нижній ($C_н$) межах кожного шару розсолу є різною, для розрахунку загальної кількості барвника в шарі використовували середню концентрацію, яку помножали на об'єм відповідного шару.

$$m = V \frac{(C_в + C_н)}{2}$$

$$m_{MO} = m_{240-125} + m_{125-0}$$

Розраховані кількості МО (m_{MO}), що пройшли через перший шар розсолу в залежності від часу дифузії, наведено на рис. 4.

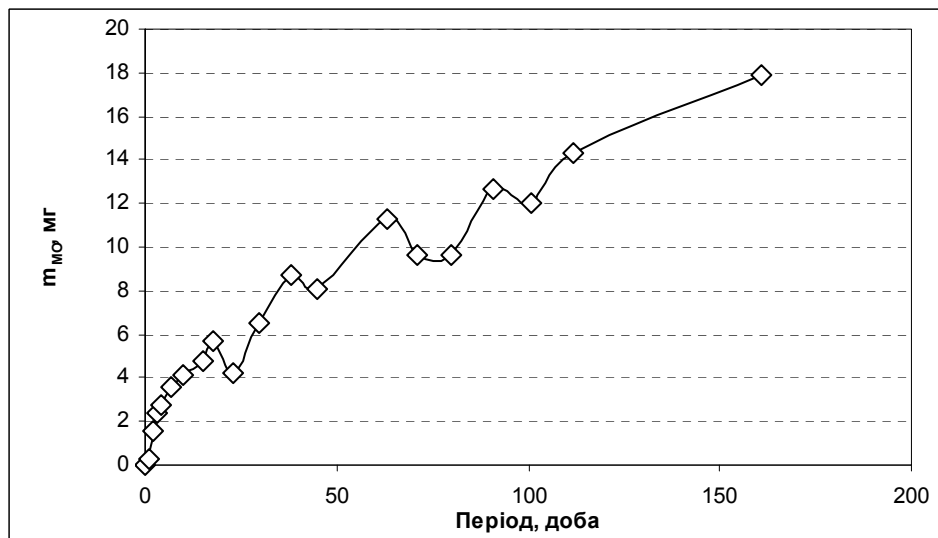


Рис. 4. Розподіл маси МО, що пройшла через перший шар розсолу в залежності від часу дифузії.

Знаючи масу барвника m , який за проміжок часу t пройшов через площу S за рівнянням Фіка (1), розраховуємо швидкість дифузії q у відповідний проміжок часу. По мірі вирівнювання концентрацій барвника зверху і знизу, швидкість дифузії поступово зменшується (рис. 5).

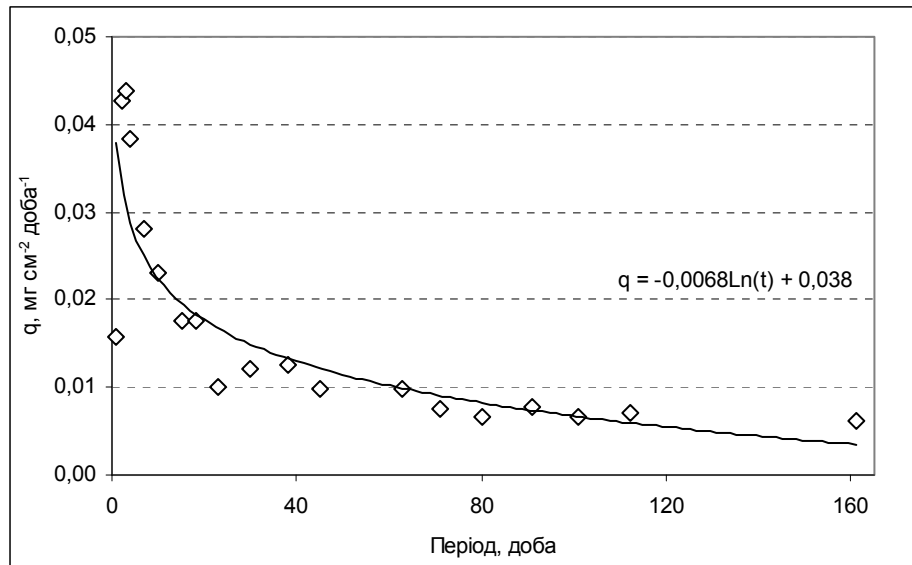


Рис. 5. Залежність швидкості дифузії МО від часу

Для розрахунку коефіцієнта дифузії (D) слід використати другу частину рівняння Фіка (1). Градієнт концентрації dC визначається як різниця концентрацій МО на верхній (250 мл) та нижній (240 мл) межах досліджуваного шару. Для рівня 240 мл брали експериментальні дані (C_{240}), а для рівня 250 мл, де немає експериментальних даних, використовували визначені експериментально концентрації близького з ним рівня 260 мл (C_{260}). Таким чином, $dC = C_{260} - C_{240}$. Як видно з рис. 2, концентрація МО на рівні 260 мл є практично сталою і тому для розрахунків ми використали її незмінне значення $C_{260} = 0,174 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$, яке було на початок експерименту. Градієнт dx – це товщина шару (250 – 240 мл), яка, як розраховано вище, становить 0,518 см. Залежність швидкості дифузії МО (dC/dx) від часу експерименту наведена на рис. 6.

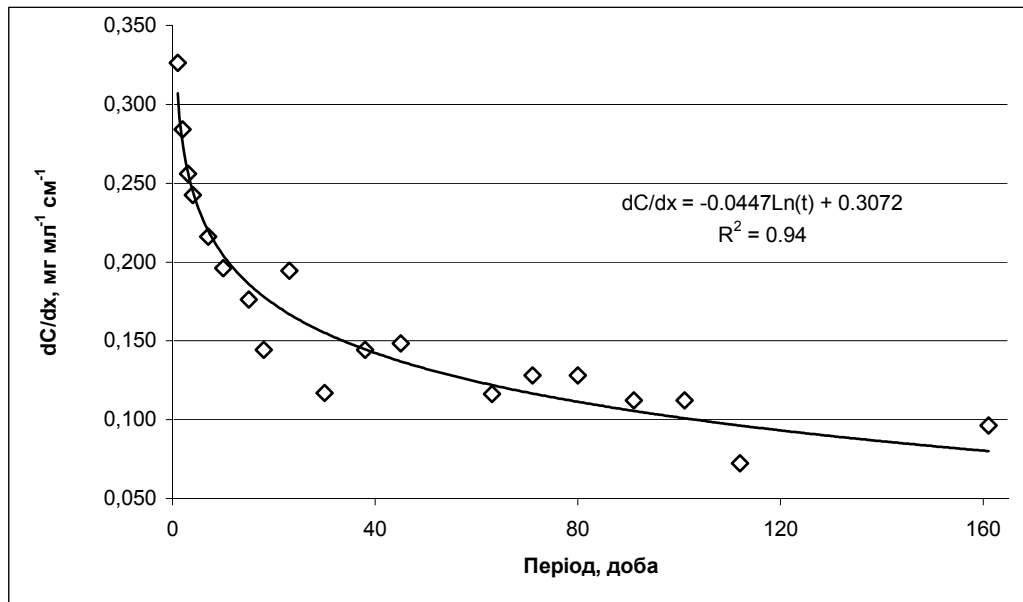


Рис. 6. Залежність швидкості дифузії МО за градієнтом концентрації (dC/dx) від часу експеримента.

Виявлена залежність добре описується логарифмічною моделлю, де швидкість дифузії зменшується з часом. Для того щоб визначити коефіцієнт дифузії D , необхідно побудувати залежність швидкості дифузії, визначену через масу та площу $\frac{m}{St}$, від градієнта концентрації

$\frac{dC}{dx}$. Така залежність має бути лінійною, а тангенс кута нахилу дорівнюватиме коефіцієнту дифузії D (рис. 7).

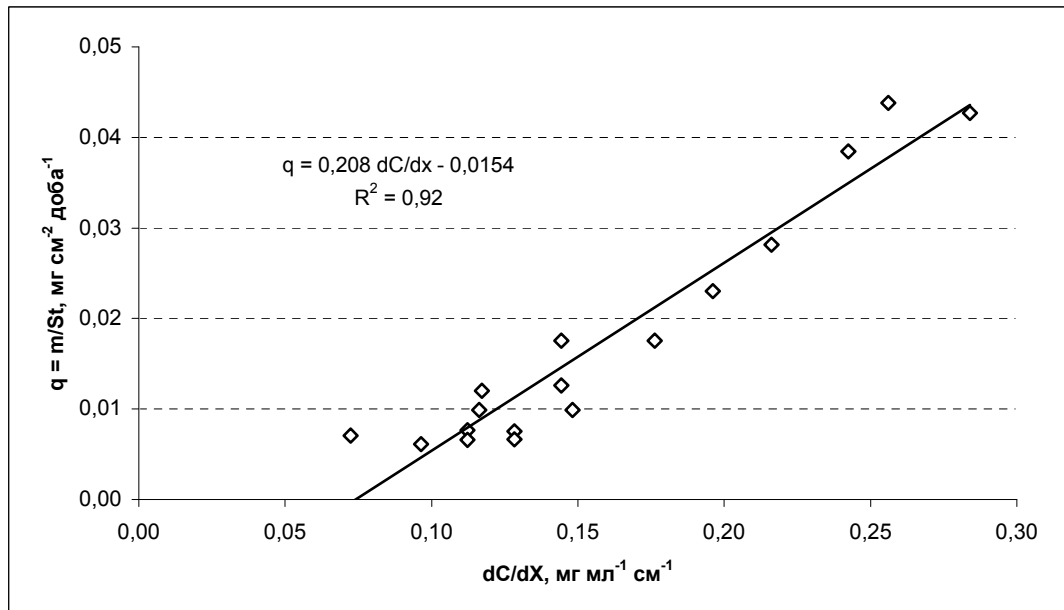


Рис. 7. Залежність швидкості дифузії МО ($\frac{m}{St}$) від градієнта концентрації ($\frac{dC}{dx}$).

Згідно експериментальним даним, коефіцієнт дифузії D гідратованого барвника МО в насичений розсіл галіту становить $2,4 \times 10^{-6}$ см²/с.

Для порівняння, D_{NaCl} у воді становить $1,17 \times 10^{-5}$ см²/с, а D_{KCl} – $1,46 \times 10^{-5}$ см²/с. Коефіцієнт дифузії МО у розсіл у 5—6 разів нижчий. Це може бути обумовлено тим, що проникнення речовини у чисту воду є набагато швидшим, ніж проникнення у концентрований розсіл солі.

З іншого боку, істотно відрізняються розміри молекул. Молярна маса МО (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) 327 г×моль⁻¹, що у 4—6 разів перевищує молярну масу хлоридів калію і натрію та у 18 разів – води. Тобто коефіцієнт дифузії води можна оцінити у $4,3 \times 10^{-5}$ см²/с.

Як відомо, площа Домбровського кар'єру становить 180 га [1], а сумарна концентрація солей на його поверхні, за даними ДП НДІ «Галургія», у жовтні 2013 р. становила 72—77 г/л. Швидкість дифузії води на глибину 10 см розсолу буде становити:

$$q = D \frac{dC}{dx} = 3,23 \times 10^{-4} \frac{см \times г}{м^3 \times с}$$

Маса води, яка за 1 рік продифундує на глибину 10 см через усю площу кар'єра (180 га), буде становити

$$m = qSt = 183924 м.$$

Такий об'єм прісної води здатен розчинити близько 80 тис. т солевмісних порід, які складають борти та підшову кар'єру, що слід враховувати при оцінюванні ерозійних та суфозійних процесів.

Висновки

- Експериментально визначено коефіцієнт дифузії метилового оранжевого в насичений розсіл галіту, який становить $2,4 \times 10^{-6}$ см²/с. Співвідношення визначеної величини D та

коефіцієнтів дифузії KCl і NaCl у воді відповідає співвідношенню молекулярних мас речовин, що дифундують.

- Отримані дані є підставою для оцінки кількості прісної води, яка надходить через поверхню у нижні шари розсолів Домбровського кар'єру. Кількість прісної води, яка може продифундувати протягом 1 року у нижні шари розсолів, становить понад 180 тис. т. з мінералізацією менше 1 г/л, що може розчинити близько 80 тис. т солевмісних порід, які складають борти та подошву кар'єру, що слід враховувати при оцінюванні ерозійно-суфозійних процесів.

1. Долін В.В., Яковлев С.О., Кузьменко Е.Д., Бараненко Б.Т. Прогнозування екогідрогеохімічної ситуації при затопленні Домбровського кар'єру калійних руд // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2010. - № 1. – с. 74-87
2. Рудобаашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1993. – 208 с.
3. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета: пер. с польск. // Под ред. П.Г. Романкова. – М.-Л.: Химия, 1966. – 535 с.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд., перераб., доп. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
5. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача: пер. с англ. / Под ред. В.А. Малюсовой. – М.: Химия, 1982. – 695 с.
6. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. Под ред. Б.Н. Никольского, Второе издание. Том 2. Ленинград: Химия 1964.- 1167 с.

Долін В.В., Бобков В.Н. КИНЕТИКА НИСХОДЯЩЕГО ПОТОКА ВОДЫ В НАСЫЩЕННЫЙ РАССОЛ ГАЛИТА

С помощью органического красителя – метилового оранжевого, определена скорость диффузии пресной воды в насыщенный рассол каменной соли. Соотношение коэффициентов молекулярной диффузии красителя и хлоридов натрия и калия отвечает соотношению их молекулярных масс. Оценено количество пресной воды, способной продиффундировать в течение года в нижние слои рассолов Домбровского карьера, растворять соледержащие породы в его бортах и подошве.

Dolin V.V., Bobkov V.M. THE KINETIC OF WATER DESCENDING STREAM INTO HALITE SATURATED BRINE

The rate of fresh water diffusion into saturated brine of rock-salt was determined utilizing organic colorant methyl orange. The ratio between coefficients of molecular diffusion of colorant and sodium, and potassium chlorides is corresponded to the ratio of molecular weights. The volume of fresh water able to diffuse during a year into lower layers of brines in Dombrovsky pit, and to dissolve saliferous rocks in walls and bottom of the pit, has been assessed.