



зико-химических свойств растворов, условий проведения процесса и конструкций аппарата.

#### Библиографические ссылки

1. СНиП 2.04.02-84\* Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.
2. Гречухо Т.И. Основные направления освоения морских ресурсов Японией. Современные тенденции в освоении ресурсов Тихого океана. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1985.
3. Гребенюк В.Д. Электродиализ. Киев: Техника, 1976. 160с.
4. Хожайнов Ю.М. Комплексные технологические схемы электродиализного обессоливания и концентрирования промышленных и природных вод // Химическая промышленность, 1995. №9. С. 518-523.
5. Комплексная переработка природных и промышленных вод с целью получения пресной воды/ Ю.М. Хожайнов, В.А. Колесников, Ф. Нейра, С.И. Ильина // Вода: экология и технология. Третий Международный конгресс «ЭКВАТЭК-98»: Тезисы докладов. М., 1998. С. 472.
6. Пилат Б.В. Основы электродиализа. М.: Аввалон, 2004. 456 с.
7. Гнусин Н.П. Электродиффузионный перенос в электродиализной ячейке, работающей в режиме обессоливания и концентрирования солевых растворов. Режим допредельного состояния. Кинетическая задача.// Электрохимия, 1999. 35. № 6. С. 747 – 752.
8. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.

УДК 66.084 : 665.66

С.К. Мясников, А.И. Безукладникова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

#### **УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ БИТУМА ИЗ БИТУМИНОЗНОГО ПЕСКА И МЕЖФАЗНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ В РАЗДЕЛЯЕМОЙ СИСТЕМЕ**

An extreme character of the dependence of the bitumen yield on the concentration of alkaline agents in a working solution during ultrasonic separation of oil sand is found. Surface and interfacial tensions on the boundaries of the working solution with air and bitumen were measured that confirmed the formation of natural surfactants during the process. The minimum yield of bitumen is observed in the region of the ultralow values of interfacial tension, which facilitate the formation of a stable emulsion.

Установлен экстремальный характер зависимости выхода битума от концентрации щелочных агентов в рабочем растворе при ультразвуковом разделении битуминозного песка. Измерены поверхностные и межфазные натяжения на границах рабочего раствора с воз-



духом и битумом, подтвердившие образование естественных ПАВ в ходе процесса. Минимальный выход битума наблюдается в области ультранизких значений межфазного натяжения, способствующих образованию стойкой эмульсии.

Битуминозный песок – это плотная смесь песка, глины, воды и битума, причем содержание последнего достигает 20 %. Начиная с классических работ Кларка [1] и до наших дней широким фронтом (работы Шрамма, Маслиш, Котляр) ведутся исследования влияния природы и состава битуминозного песка, условий его кондиционирования (приготовления суспензии) и проведения процесса разделения на выход битума [2].

Значительно меньше публикаций, посвященных применению ультразвука при разделении битуминозного песка [3,4]. Наиболее обстоятельные работы проведены Садегхи [3]. Возможности и примеры использования мощного ультразвука для реабилитации загрязненной нефтепродуктами почвы рассмотрены в обзорных статьях Мейсона [5].

Таким образом, сведений по ультразвуковым способам извлечения нефти и нефтепродуктов из нефтеносных пород и почв немного и они носят разрозненный характер. Имеющихся данных недостаточно для выявления характера зависимостей кинетических параметров процесса и выхода продуктов от природы и свойств компонентов гетерогенной смеси и условий разделения. В то же время ультразвуковая или комбинированная технология могут быть эффективной альтернативой традиционным процессам.

Цель настоящей работы – исследование кинетики процессов разделения битуминозного песка и механизма взаимодействия его компонентов с промывным раствором в условиях ультразвуковой обработки.

Исследовали влияние состава рабочего раствора на кинетику выхода битума из битуминозного песка. Эксперименты проводили на установке с ультразвуковой ванной. Взвешенную пробу нефтеносного песка массой до 20 г помещали в стеклянную колбу объемом 0.25 л с дистиллированной водой, в которой растворяли навеску необходимого реактива ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  или другую добавку щелочного типа), концентрацию которого изменяли в диапазоне 0.01–12 мас. %. Колбу устанавливали в ультразвуковую ванну (мощность около 100 Вт, амплитуда ультразвуковых колебаний внутренних стенок 5 мкм), заполненную водой, подогреваемой до температуры 65–70°C.

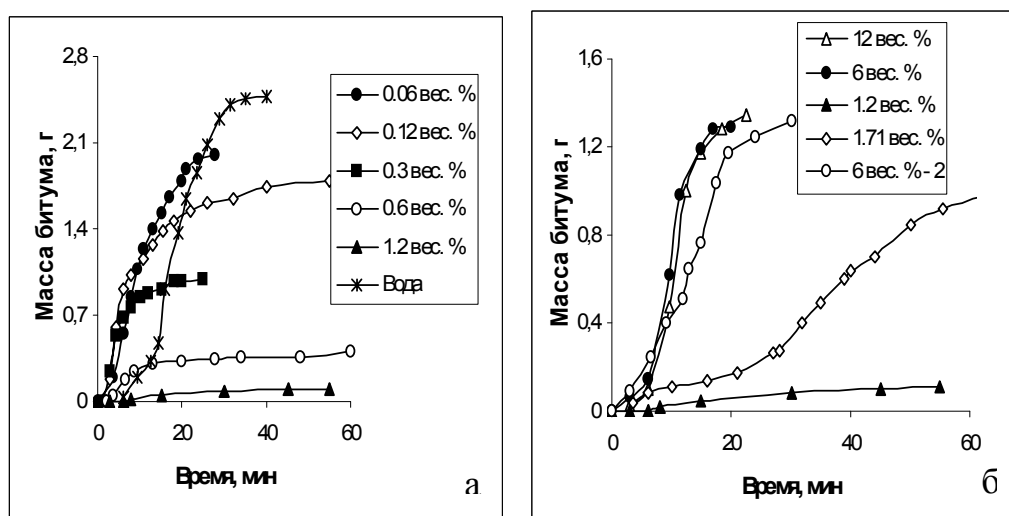
Под действием ультразвука загруженная порода перемешивалась, крупные кусочки разваливались с образованием суспензии, и через небольшой период времени на поверхность рабочего раствора всплывали отдельные капли битума, которые затем сливались в сплошной черный слой.

На рис. 1 показаны графики изменения общей массы всплывающего битума (вместе с захваченными частицами песка и глины) в зависимости от времени обработки при разных концентрациях силиката натрия  $C$ . Видно, что извлечение битума при такой температуре проходит и в отсутствие щелочных добавок, хотя начинается только после 7–8 мин обработки.

Однако отбираемый продукт в таких условиях был очень сильно загрязнен частицами песка и глины – их доля в битуме доходила до 0.55 (этим и объясняется наибольшая масса продукта в опыте с водой без добавок). Небольшая добавка силиката натрия в диапазоне  $C < 0.1$  мас. % благоприятно



сказывается на процессе разделения: выход собственно битума и скорость его извлечения повышаются, а захват твердых частиц снижается. В интервале  $C$  от 0.1 до 1.2 мас. % (рис. 1а) общий выход снижается, а затем опять начинает расти (рис. 1б). Снижение выхода битума вызвано образованием мелкодисперсной эмульсии. Дальнейшее повышение концентрации снижает устойчивость эмульсии и при  $C > 5$  мас. % она расслаивается. Эти процессы можно было наблюдать визуально, поскольку они сопровождались сильным изменением цвета раствора.



**Рис. 1 (а, б).** Кинетика выхода битума из битуминозного песка при различных концентрациях силиката натрия в рабочем растворе.

Установлено, что концентрация раствора влияет на начальную скорость извлечения. В разбавленных растворах (при  $C \approx 0.1$  мас. %) на первых минутах выходит до половины битума, но с большим захватом песчинок – их доля достигает 0.3. В концентрированных растворах (3–6 мас. %) начальная скорость ниже, а средняя скорость за весь процесс выше. Эти результаты свидетельствуют о сложном характере взаимодействия рабочего раствора с битумом в течение ультразвуковой обработки.

Полученные зависимости выхода битума, скорости его извлечения и доли твердых частиц от концентрации силиката натрия указывают на наличие двух рабочих диапазонов, приемлемых для проведения процесса. В первом – при  $C = 0.06–0.12$  мас. %, меньше расход реагента и выше начальная скорость, а во втором – при  $C = 5–10$  мас. %, выше средняя скорость, ниже захват частиц и больше выход битума (94–96 %). Второй диапазон предпочтителен при многократном использовании отработанного раствора. Аналогичный характер влияния концентрации на процесс разделения установлен и для других щелочных добавок (NaOH и  $Na_2CO_3$ ).

Битум – материал сложного состава, компоненты которого сильно различаются по свойствам. Специфическая особенность битума заключается



в том, что он имеет амфотерный характер и содержит много поверхностно-активных компонентов (асфальтены, смолы, карбоксильные кислоты). Эти полярные соединения с ионизируемыми группами определяют межфазные свойства в системе, играющие решающую роль в процессах ее разделения.

Возможные факторы воздействия щелочных добавок: нейтрализация органических кислот с образованием при этом натуральных ПАВ в форме соответствующих растворимых солей, повышение pH среды, ионизация компонентов раствора и изменение электрических зарядов на межфазных поверхностях. При умеренной щелочности положительное влияние этих факторов будет способствовать снижению сил адгезии между битумом и песком, увеличению сил отталкивания и отделению битума от частиц песка.

Резкое снижение выхода битума, сопровождающееся потемнением раствора, свидетельствует об эмульгировании битума. Минимум выхода обычно наблюдается в области концентраций щелочного агента 0.05–0.10 М, когда pH раствора увеличивается до 11–12. Такие значения pH могут способствовать повышению концентрации новых форм ПАВ в растворе, снижению межфазного натяжения, росту сил отталкивания между каплями битума, снижению их размера и повышению устойчивости эмульсии.

Для проверки гипотезы об образовании растворимых ПАВ в щелочной среде были проведены измерения поверхностного и межфазного натяжения на границах рабочего раствора с воздухом и битумом в процессе ультразвуковой обработки битуминозного песка.

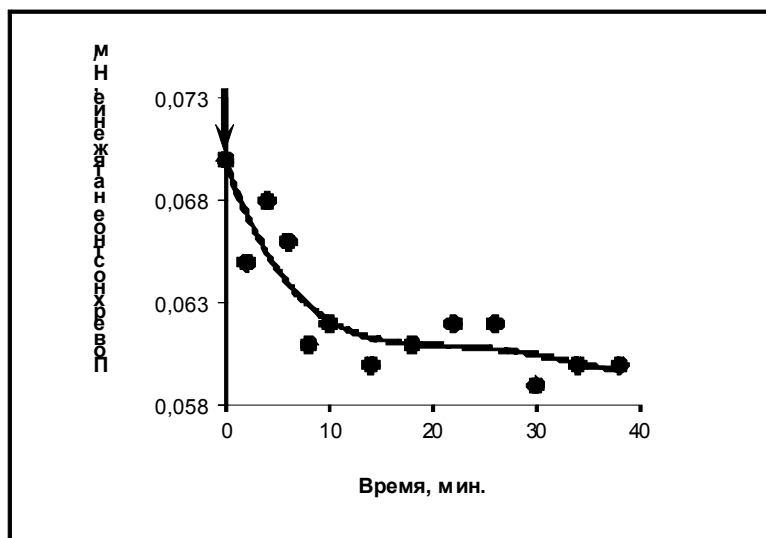


Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения на границе «рабочий раствор – воздух» в течение ультразвуковой обработки,  $C = 1$  мас. %.

Измерение поверхностного натяжения проводили стагмометрическим методом (подсчетом капель). Во время опыта периодически часть рабочего раствора сливали, фильтровали и отбирали пробу шприцем. Подсчитывали число капель при вытекании пробы из шприца с радиусом выходного отверстия 1 мм и определяли их массу взвешиванием. По этим данным



рассчитывали поверхностное натяжение на границе «рабочий раствор – воздух». Результаты измерений, представленные на рис. 2, показывают, что поверхностное натяжение падает в течение ультразвукового воздействия, что свидетельствует об образовании новых ПАВ. Стрелкой на оси Y показано падение поверхностного натяжения еще до начала ультразвуковой обработки – во время нагревания раствора с битуминозным песком.



**Рис. 3. Зависимость межфазного натяжения на границе «нефтепродукт – рабочий раствор» от концентрации силиката натрия в растворе.**

Более важную роль в процессе разделения нефтесодержащих смесей играет межфазное натяжение на границе нефтепродукта с раствором. Для оценки его величины предложена методика, позволяющая измерять диаметр нефтяной капли, выдавливаемой из шприца в раствор. Термостатированный сосуд объемом 15 мл с раствором герметично закрывался пробкой, через которую вводили иглу обогреваемого шприца с нефтепродуктом. В момент отрыва выдавливаемой капли измеряли ее диаметр с помощью катетометра. По диаметру капли и разнице плотностей нефтепродукта и раствора рассчитывали величину межфазного натяжения. Были проведены измерения при трех концентрациях силиката натрия (0.1, 1 и 6 мас. %), результаты которых представлены на рис. 3. Напомним, что самый высокий выход битума отмечен при  $C = 0.1$  и 6 мас. %, а самый низкий – при  $C = 1$  мас. %.

Из рис. 3 видно, что минимум межфазного натяжения соответствует минимальному выходу битума и образованию эмульсии. При  $C < 0.1$  мас. % эмульсия не образуется, а при  $C > 5-6$  мас. % она разрушается. В высокощелочной среде возможности образования растворимых ПАВ уже исчерпаны, и повышаться может только содержание нерастворимых карбоксилатов. Дальнейшее повышение концентрации ионов  $\text{Na}^+$  лишь увеличивает межфазное натяжение и дестабилизирует эмульсию.

Таким образом, результаты измерения поверхностного и межфазного



натяжения подтверждают образование новых форм ПАВ в процессе химико-ультразвуковой обработки нефтесодержащих гетерогенных смесей и хорошо согласуются с экспериментальными данными по кинетике их разделения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00842).*

#### Библиографические ссылки

1. Clark, K.A. Hot Water Separation of Bitumen from Alberta Bituminous Sand / K.A. Clark, D.S. Pasternack // *Industrial and Engineering Chemistry*, 1932. V. 32. P. 1410-1416.
2. Speight, J.G.. Liquid fuels from oil sand // *Handbook of alternative fuel technologies*. S. Lee, J.G. Speight, S.K. Loyalka (Eds.). Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2007. P. 197-222.
3. Sadeghi, K.M. Sonochemical treatment of fossil fuels / K.M. Sadeghi, J.R. Lin, T.F. Yen // *Energy Sources*, 1994. V. 16. P. 439-449.
4. Абрамов, О.В. Ультразвуковые технологии извлечения нефтепродуктов из нефтеносных песков и загрязненных почв / О.В Абрамов., В.О. Абрамов, С.К. Мясников, М.С. Муллакаев // *Химическая технология*. 2008. № 7. С. 301-306.
5. Mason, T.J. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale / T.J. Mason, A. Collings, A. Sumel // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004. V. 11. P. 205-210.

УДК 66.065.2: 66.084.8

А.П. Чипрякова, А.А. Нигматуллина, С.К. Мясников

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

### **ПРИМЕНЕНИЕ БЕНТОНИТА ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ В СОВМЕЩЕННОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННО-АДСОРБЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ С УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИЕЙ**

Sorption of nickel cations on the bentonite was studied. The sorption isotherms were constructed and the quantitative characteristics of the process of sorption were determined. The kinetics of the removal of nickel ions in homogeneous crystallization and combined crystallization-sorption process is investigated. The use of the additives of ultrasonically activated bentonite increased the rate of precipitation and the degree of water purification.

Изучена сорбция катионов никеля на бентонитовой глине. Построены изотермы сорбции и определены количественные характеристики процесса адсорбции. Исследована кинетика удаления ионов никеля при гомогенной кристаллизации и в совмещенном кристаллизационно-адсорбционном процессе. Применение добавок активированного ультразвуком бентонита повысило скорость осаждения и глубину очистки воды.

На сегодняшний день загрязнение сточных вод ионами тяжелых ме-