

УДК 544.77.054.6:665.776

**В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, О. В. Перлова**

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, хімічний факультет,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026,  
Україна

## **ФЛОТАЦІЙНЕ ВИДІЛЕННЯ ТОНКОЕМУЛЬГОВАНИХ НАФТЕНОВИХ КИСЛОТ**

Показана можливість ефективного флотаційного виділення тонкоемульгованих нафтових кислот. Кінетика процесу флотації описується рівнянням, аналогічним рівнянню реакції першого порядку. Найефективніше процес флотаційного виділення нафтових кислот відбувається в лужній області (рН 8 – 12), а також при значеннях рН 6 – 7, які відповідають ізоелектричному стану крапель емульсії. Ступінь флотаційного виділення нафтових кислот зменшується, якщо флотаційній обробці піддаються емульсії не чистих нафтових кислот, а їх розчини у гасі та бензолі.

**Ключові слова:** нафтові кислоти, емульсія, флотація, кінетика.

Висока вартість екстрагентів, які застосовують у цей час, і значні витрати на поповнення їх збитків, обумовлених розчинністю і краплинним виносом, обмежує застосування такого ефективного процесу як екстракція, виробництвом і очищенням металів, одержання яких у світовому масштабі не перевищує  $10^4$  т на рік [1].

Втрати екстрагентів, збільшуючи вартість екстракційних переділів і у ряді випадків порушуючи наступне протікання технологічного процесу, приводять, крім того, до забруднення стічних вод підприємств токсичними речовинами, що обумовлює необхідність їх очищення до встановлених санітарних норм перед скиданням у відкриті водоймища.

Очищення розчинів і стічних вод від екстрагентів здійснюють звичайно методами відстоювання, сорбції на активованому вугіллі [2, 3], екстракції придатними розчинниками [4]. Знання про використання для цієї мети флотації нечисленні, хоча вона добре зарекомендувала себе при очищенні ряду виробничих стічних вод, забруднених органічними речовинами [5].

У даній роботі наведені результати досліджень, спрямованих на вивчення фізико-хімічних закономірностей флотаційного виділення тонкоемульгованих нафтових кислот, які використовують у практиці екстракційного виділення і розділення кобальту, нікелю, цинку, міді, галію та інших рідкісних металів. Характерною особливістю нафтових кислот є їх низька розчинність у воді і добра розчинність солей (сполук, що екстрагуються) в органічній фазі [6].

Об'єктами дослідження служили 0,05% емульсії нафтових кислот, що являють собою окремі висококиплячі фракції з середньою молекулярною масою 197 (фракція А)\*, 211 (фракція В) і 252 (фракція С). В якості розріджувачів нафтових кислот використовували бензол кваліфікації "х. ч." і гас авіаційний Т-1.

---

\* Позначення фракцій є умовним.

Емульсії одержували шляхом ультразвукового диспергування в дистильованій воді нафтових кислот та їх розчинів у бензолі та гасі. Диспергування здійснювали на установці УЗДН-2Т з робочою частотою стриктора 22 кГц при інтенсивності випромінювання 4 Вт/см<sup>2</sup>.

Флотаційне виділення дисперсної фази емульсій здійснювали на установці для флотації шляхом пропускання крізь емульсію диспергованого пористим матеріалом повітря. Основною частиною установки була скляна колонка діаметром 4,5 і висотою 12 см. Дном колонки і одночасно диспергатором повітря служила пориста платівка – фільтр Шотта №4. Об'єм емульсії, який заливався до колонки, дорівнював 100 см<sup>3</sup>, витрата повітря – 0,037 см<sup>3</sup>/с на 1 см<sup>2</sup> пористої платівки, час флотації (за винятком спеціально зазначених випадків) – 15 хв.

Радіус крапель емульсій, визначений мікроскопічно [7], коливався у межах 0,5 – 4,0 мкм, а електрокінетичний ( $\xi$ ) потенціал, визначений мікroeлектрофоретично [7], дорівнював –52 (фракція А), –38 (фракція В) і –24 мВ (фракція С). Завдяки високому ступеню дисперсності та досить великому значенню величини  $\xi$ -потенціалу емульсії були стійкі і не розшаровувалися протягом доби.

Значення рН емульсій контролювали іономером ЕВ-74 з скляним електродом і змінювали 0,1 М розчинами НСІ і КОН.

Про ефективність процесу флотації судили за ступенем виділення нафтової кислоти з емульсії  $\alpha = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0$ . Концентрацію кислоти до ( $C_0$ ) і після ( $C$ ) флотації визначали нефелометрично [7] за допомогою нефелометра типу НФМ.

Проведені дослідження показали, що флотаційним методом тонкоемульговані нафтові кислоти можуть бути виділені на 70 – 93%.

Час, необхідний для досягнення максимального (за даних умов дослідів) ступеня флотаційного виділення нафтових кислот ( $\alpha_{\max}$ ), не перевищує 40 хв. За цей час вони виділяються на 67 – 89%, причому більша частина нафтових кислот (67 – 84% від  $\alpha_{\max}$ ) виділяється за перші 15 хв (рис.1).

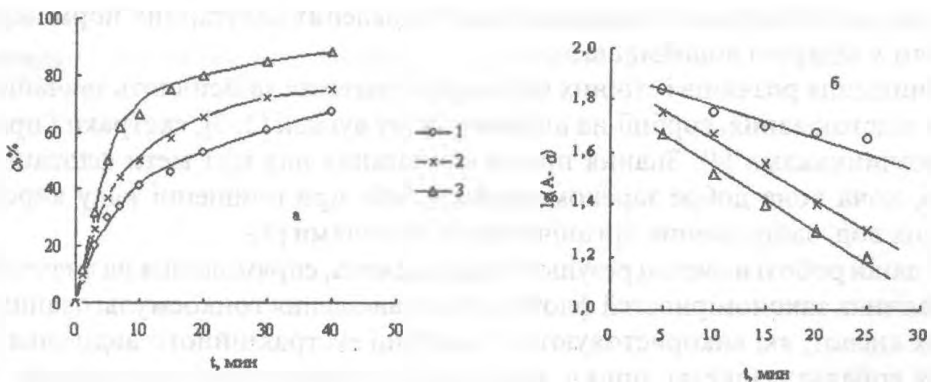


Рис. 1. Кінетика процесу флотаційного виділення дисперсної фази емульсій нафтових кислот фракцій: А – (1), В – (2) і С – (3).

Кінетика процесу флотаційного виділення нафтових кислот описується рівнянням, аналогічним рівнянню реакції першого порядку:

$$\lg(A - \alpha) = \lg A - \frac{K}{2,3} \cdot t, \quad (1)$$

де  $A$  – максимальна кількість кислоти, що може бути виділена з емульсії за даних умов досліду;  $\alpha$  – кількість кислоти, виділена за час  $t$  (%);  $K$  – константа швидкості флотаційного процесу ( $\text{хв}^{-1}$ ).

Константи швидкості процесу флотаційного виділення нафтових кислот фракцій А, В і С, знайдені шляхом графічного розв'язання рівняння (1), рівні відповідно 0,023, 0,014 і 0,065  $\text{хв}^{-1}$ .

Значний вплив на процес флотаційного виділення тонкоемульгованих нафтових кислот оказує рН емульсії (рис. 2). Останнє легко пояснити, якщо врахувати, що можливість і повнота флотаційного виділення емульгованих органічних рідин у значній мірі визначається величиною їх електрокінетичного потенціалу, який, в свою чергу, є [8] функцією концентрації йонів водню.

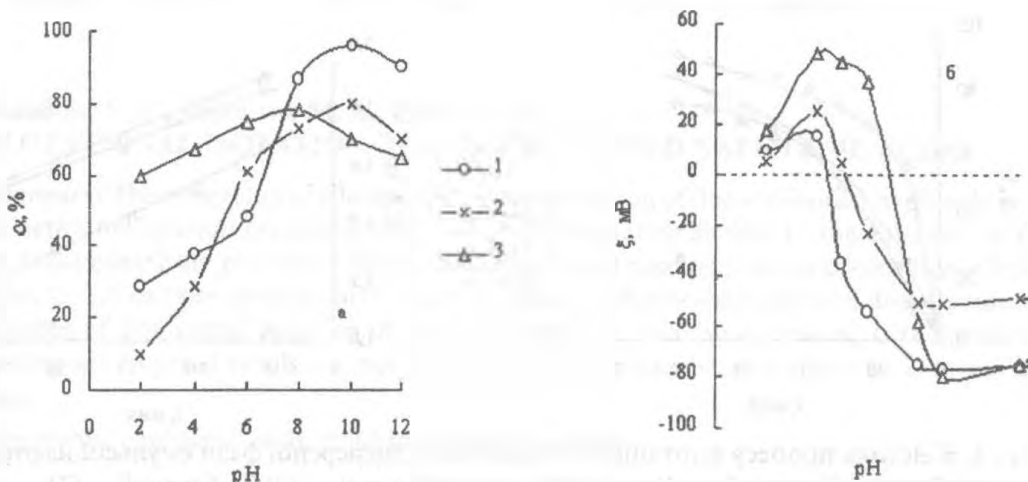


Рис. 2. Вплив значення рН середовища на: а – ступінь ( $\alpha$ ) флотаційного виділення і б – електрокінетичний ( $\xi$ ) потенціал крапель дисперсної фази емульсій нафтових кислот фракцій: А — (1), В — (2) і С — (3).

Проведені дослідження показали (рис. 2), що зі збільшенням значення рН від 2 до 12 ступінь флотаційного виділення дисперсної фази емульсій нафтових кислот фракцій А і В спочатку (до рН 10) збільшується, а потім зменшується. В той же час, ступінь флотаційного виділення крапель емульсій нафтової кислоти фракції С в інтервалі рН 2 – 12 змінюється мало. Найбільш ефективно процес флотаційного виділення нафтових кислот відбувається в лужній області (рН 8 – 12). Це можна пояснити утворенням, внаслідок гідролізу нафтових кислот, добре розчинних у воді високоповерхнево-активних нафтенатів калію. Процес флотації в лужній області відбувається в режимі пінної сепарації [9]. На поверхні рідини утворюється шар піни, стабілізованої плівками неомилених нафтових кислот. Піна, зібрана з поверхні, після руйнування утворює концентрат, збагачений речовиною, що виділяється. Досить високий ступінь виділення спостерігається також при значеннях рН, відповідаючих ізоелектричному стану крапель емульгованих нафтових кислот (рис. 2). У рамках гетерокоагуляційної моделі флотаційного процесу [9] це пояснюється зменшенням електростатичної та структурної складових розклинювального тиску, що приводить до зменшення енерге-

тичного бар'єра відштовхування, перешкоджаючого контакту крапель емульсій і бульбашок повітря.

Можливість ефективного флотаційного виділення нафтових кислот із середовищ, близьких до нейтральних, є істотною обставиною, оскільки із-за технологічних труднощів, пов'язаних з корозією обладнання, очищення кислих стічних вод флотацією практично не проводять.

Ступінь флотаційного виділення нафтових кислот зменшується, якщо флотуються емульсії не чистих нафтових кислот, а їх розчини у газі та бензолі (рис. 3). При цьому константи швидкості зменшуються (наприклад, для кислоти фракції С – від 0,065 (чиста кислота) до 0,042 (розчин кислоти в газі) і 0,039 хв<sup>-1</sup> (розчин кислоти в бензолі)).

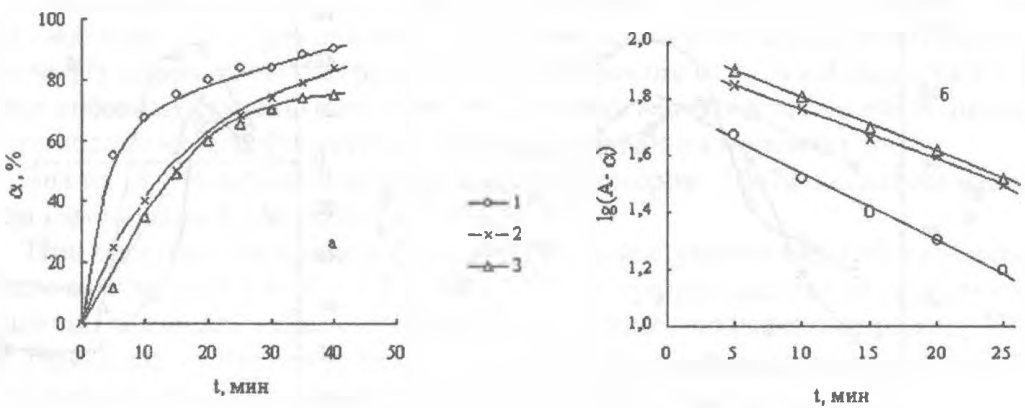


Рис. 3. Кінетика процесу флотаційного виділення дисперсної фази емульсій нафтової кислоти фракції С: чистої — (1); розчинів кислоти в газі — (2) і в бензолі — (3).

На закінчення зазначимо, що флотоконденсати, виділені в процесі флотаційної обробки емульсій нафтових кислот, можуть бути приєднані до основних екстрактів і разом з ними піддані подальшій переробці.

## Література

1. Ежовска-Триєбятівська Б., Копач С., Микульський Т. Редкие элементы. – М.: Мир, 1979. – 369 с.
2. Изучение процесса очистки технологических растворов от ТБФ /Б. Е. Михлин, В. Н. Никонов, Н. Н. Триодина, Г. Л. Вакс //Научн. тр. гос. н. — и. и. проект. ин-та редкомет. пром-сти (ГИРЕДМЕТ). – 1981. – Вып. 104. – С. 33 – 37.
3. Очистка промышленных сточных вод после жидкостной экстракции от органических примесей /А. А. Палант, В. А. Резниченко, А. В. Степанов и др.//Научно-техн. бюлл. Цветная металлургия. – 1973. – №12. – С. 15 – 19.
4. Очистка производственных сточных вод /Под ред. Ю. И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
5. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка производственных сточных вод химической промышленности – Л.: Химия, 1977. – 463 с.
6. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского – М.: Химия, 1986. – 216 с.
8. Скрылев Л. Д., Небеснова Т. В., Сазонова В. Ф. Гетерокоагуляционная модель флотационного выделения тонкоэмульгированных растительных масел //Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1997. – №4. – С. 59 – 63.
9. Кузькин С. Ф., Гольман А. М. Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 133с.

**Сазонова В. Ф., Кожемяк М. А., Перлова О. В.**

**ФЛОТАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННЫХ  
НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ**

**Резюме:** Показана возможность эффективного флотационного выделения тонкоэмульгированных нафтовых кислот. Кинетика процесса флотации описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка. Наиболее эффективно процесс флотационного выделения нафтовых кислот протекает в щелочной области (рН 8 – 12), а также при значениях рН 6 – 7, соответствующих изоэлектрическому состоянию капель эмульсий. Степень флотационного выделения нафтовых кислот незначительно уменьшается, если флотационной обработке подвергаются эмульсии не чистых нафтовых кислот, а их растворы в керосине и бензоле.

**Ключевые слова:** нафтовые кислоты, эмульсия, флотация, кинетика.

**Sazonova V. F., Kojemyak M. A., Perlova O. V.**

**FLOTATIONAL ISOLATION OF FINE-EMULSIFIED NAPHTENIC ACIDS**

**Summary:** The possibility of effective flotational isolation of fine-emulsified naphthenic acids. The kinetics of flotation process is described by the equation similar to the equation of first order. Most effectively process of flotational isolation of naphthenic acids proceeds in alkaline area (pH 8 – 12) and also at values pH 6 – 7 appropriate isoelectrical condition of drops emulsions. The degree of flotational isolation of naphthenic acids a little bit decreases, if to flotational processing are expored emulsions not pure naphthenic acids, their solutions in kerosene and benzene.

**Key words:** naphthenic acids, emulsion, flotation, kinetic.