

# 沥青老化条件对油砂热碱水分离效率的影响研究

季淑环<sup>1,2</sup>, 王鹏<sup>1,2</sup>, 吴亮亮<sup>1</sup>, 耿安松<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 在油砂热碱水分离外部影响因素研究的基础上, 通过一系列的人工配比油砂沥青老化模拟实验, 探讨油砂润湿性和沥青老化时间(沥青与矿物颗粒之间相互作用的时间)对油砂热碱水分离效率的影响。通过分析模拟油砂样品的热碱水分离实验数据, 明确了沥青老化室内模拟实验的合理老化时间在 20 天左右, 而且油砂润湿性严重影响油砂热碱水分离效率。实验结果为今后研究岩性因素以及沥青性质对沥青回收率的影响优选了实验条件。

**关键词:** 油砂; 沥青老化; 老化时间; 热碱水分离

中图分类号: P593 文章编号: 1007-2802(2017)04-0660-08 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.04.018

## Effect of Bitumen Aging Conditions on the Efficiency of Hot Alkaline Water-Based Separation for Oil Sand Bitumen

Ji Shu-huan<sup>1,2</sup>, Wang Peng<sup>1,2</sup>, Wu Liang-liang<sup>1</sup>, Geng An-song<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Artificial laboratory simulation is commonly conducted to modeling the natural process of asphalt aging. The effect of oil sand wettability and asphalt aging time (the time of interaction between asphalt and mineral grains) on the recovery efficiency of bitumen through hot alkaline water-based separation were both investigated. The results show that the optimal time of bitumen aging for simulation experiment in laboratory was about 20 days and oil sand wettability had an influence on the recovery efficiency of bitumen. The results of this study are much helpful for further research on investigating the influence of lithology and bitumen properties on the recovery efficiency of bitumen.

**Key words:** oil sand; bitumen aging; aging time; hot alkaline water-based separation

随着世界常规石油资源的逐渐消耗, 能源紧张问题日趋严重, 迫切需要寻找新的替代能源。油砂作为一种非常规石油资源, 勘探开发和综合利用的前景非常广阔, 有望作为常规油气资源的一种补充, 在今后的能源结构中占有非常重要的位置。目前全球油砂可采资源量约为  $891.5 \times 10^8$  t, 占世界油气资源可采总量的 32%。根据 2007 年油气资源评价的结果, 中国油砂资源量丰富, 地质资源量为  $59.7 \times 10^8$  t, 可采资源量  $22.58 \times 10^8$  t, 在世界上位居第 5 位(贾承造, 2007)。

中国的油砂资源广泛分布于新疆、青海、内蒙古、四川、西藏等大型盆地中, 呈现“点多、面广、含

油率低”的特点。不同地区的油砂, 其资源量大小、油砂品位及岩性特征均有所差异, 开采方法也不一样(贾承造, 2007)。根据油砂矿藏的埋深和厚度, 油砂开采技术可分为露天开采法(埋深小于 75 m)和就地开采法(埋深大于 75 m)(郑德温等, 2008)。露天开采法是比较成熟的方法, 在加拿大已经得到大规模的工业应用(接维强和魏春光, 2005)。加拿大作为油砂资源大国在油砂沥青萃取和油砂开发利用上走在世界的前列。中国的油砂开采技术尚处于起步阶段, 国内的部分油砂矿目前已开展了一些小规模现场开发试验, 例如吉林套堡油田和内蒙古图牧吉油砂矿(贾承造, 2007)。

收稿日期: 2016-09-20 收到, 2017-03-09 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41272148)

第一作者简介: 季淑环(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 有机地球化学。E-mail: jishuhuan@gig.ac.cn.

\* 通讯作者简介: 耿安松(1958-), 男, 研究员, 研究方向: 有机地球化学。E-mail: asgeng@gzb.ac.cn.

油砂资源开采的关键问题是沥青的回收,即沥青与矿物的分离。根据沥青和矿物颗粒之间是否存在水膜,可以将油砂分为2种类型:水润性油砂(砂颗粒与沥青间存在水膜)和油润性油砂(砂颗粒与沥青间没有水膜)。对于油润性油砂,目前通常采用溶剂萃取法或热解干馏法回收沥青(Darcovich *et al.*, 1989; 何泽能等, 2006; 许修强等, 2008)。而对于水润性油砂,热碱水萃取分离技术是目前最常用的方法(Masliyah *et al.*, 2004; 接维强和魏春光, 2005)。热碱水萃取分离技术的主要原理是将油砂放置在热水中,加入表面活性剂、碱、破乳剂等试剂,并在通入空气的条件下搅拌,使油砂中沥青与固体矿物分离,从而达到回收利用油砂资源的目的(Masliyah *et al.*, 2004; 郭燕君, 2014; 罗茂, 2010; 许耀辉等, 2012; 严格, 2005)。

大量研究(Dai and Chung, 1996; Kasongo *et al.*, 2000; Basu *et al.*, 2004; Masliyah *et al.*, 2004; Zhao *et al.*, 2006; Long *et al.*, 2007; 罗茂等, 2011)表明,油砂热碱水分离技术受萃取水的温度、油砂矿浆的pH值、多价阳离子、添加助剂和通气量等外部因素的影响。油砂沥青分离过程中,油砂中粒度在44  $\mu\text{m}$ 以下的细粒矿尘的含量也会影响沥青的分离(Chong *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2004; Masliyah *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2005; Long *et al.*, 2006; Wik *et al.*, 2008)。也有研究(何嘉健等, 2015)指出岩性特征,特别是矿物成分、胶结程度以及矿物粒径等内部因素对油砂热碱水分离存在显著影响。

目前世界上油砂开采技术最成熟的是加拿大,而加拿大油砂矿物组成主要为石英,黏土矿物含量非常少,几乎没有长石,矿物成分单一,而中国油砂的矿物组成比较复杂,黏土矿物含量非常高(贾承造, 2007),这可能大大影响了沥青的回收率。国内外关于沥青与砂颗粒之间的相互作用研究主要是探讨沥青与石英之间的相互作用(Basu *et al.*, 1996; Basu *et al.*, 1998; 段秋者, 2001; Guo *et al.*, 2002),缺乏对长石以及黏土矿物的研究。然而,由于缺乏不同类型的天然油砂样品,为研究矿物组成、矿物粒度以及沥青性质等因素对油砂热碱水分离效率的影响,需要进行一系列的不同类型、粒径、组成等的矿物配比油砂老化模拟实验及后续的热碱水分离实验。基于此,为排除沥青老化时间(矿物颗粒与沥青相互作用的时间)的不同对实验结果的影响,本研究是在进行不同矿物配比的油砂老化模拟实验之前,先通过室内模拟自然油砂沥青老化,将不同老化时间下的模拟油砂的热碱水分离结果与

自然油砂样品的热碱水分离效果对比,进而确定油砂室内模拟的最佳老化实验条件,为今后研究岩性因素以及沥青性质对油砂热碱水分离效率的影响打下基础。

## 1 样品与实验

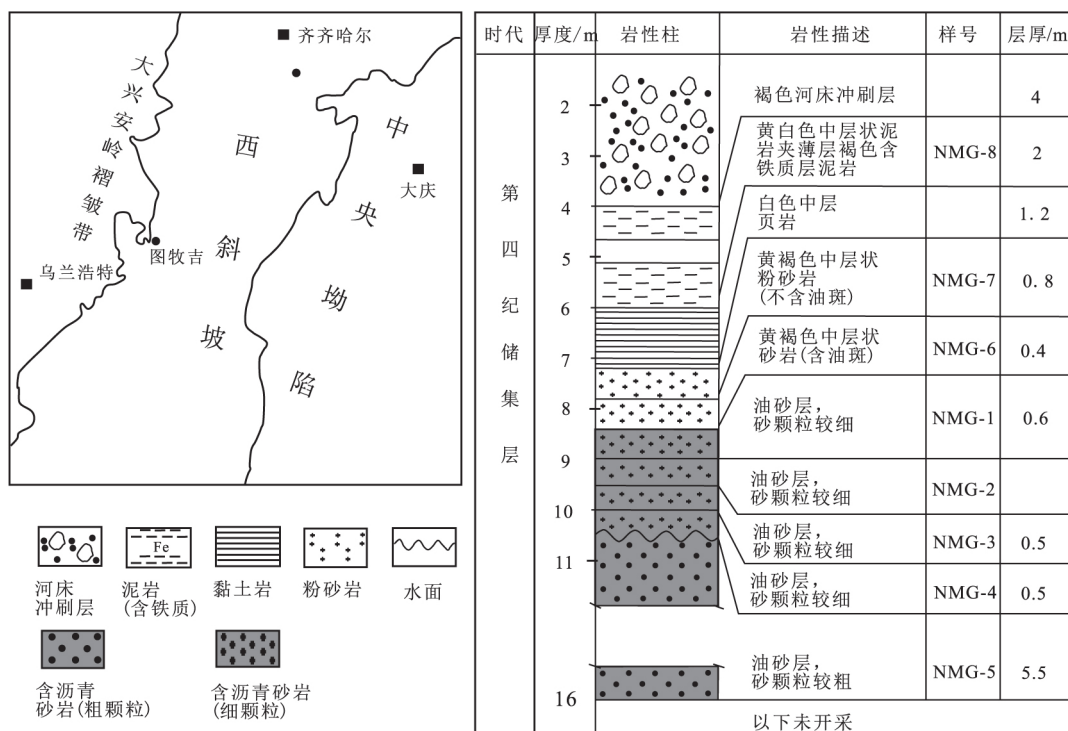
### 1.1 样品

本次研究中的沥青样品来自于内蒙古扎赉特旗图牧吉油砂矿,内蒙古扎赉特旗油砂矿位于松辽盆地西部地区(图1a)。该区油砂埋藏浅,油砂层稳定,含油率高(5%~17%),大多在10%以上,剖面上从上到下油砂层含油率逐渐增加(图1右)。油砂样品中固体矿物成分含量复杂,主要为石英,长石和蒙脱石,黏土矿物的含量非常高(何嘉健, 2014; 罗茂, 2010)。此外,图牧吉油砂普遍含水,属于水润性油砂(贾承造, 2007)。

根据样品的数量、含油率以及矿物成分等,老化实验将按照内蒙古扎赉特旗图牧吉油砂五号样品(NMG-5)的含油率以及实测矿物成分进行模拟油砂样品的配比。NMG-5油砂样品含油率为14.13%,实测矿物成分石英含量48.8%,钾长石3%,钠长石43.4%,蒙脱石4.8%(何嘉健, 2014; 罗茂, 2010)。沥青采用NMG-5油砂样品经索氏抽提72 h后得到的氯仿沥青A。矿物采用购买的纯度为99.8%的石英、长石,纯度为90%的蒙脱石单矿物,由于无法获得纯度高的钠长石和钙长石单矿物,实验采用购买的长石矿物代替钠长石和钙长石,长石矿物的含量按照46.4%计算。单矿物粒径大小分别为:石英:500~1000  $\mu\text{m}$ (30~15目),长石:150~300  $\mu\text{m}$ (100~50目),蒙脱石:75  $\mu\text{m}$ (200目)。

### 1.2 实验

根据油砂中沥青和矿物颗粒之间是否存在水膜,将实验分为有水老化实验和无水老化实验2种。为排除矿物表面水分对实验结果的影响,实验之前将单矿物颗粒放入烘箱中65 $^{\circ}\text{C}$ 加热4 h,除去矿物表面水分。实验选取6个老化时间,分别为4 d、10 d、20 d、30 d、90 d、180 d。首先根据沥青重量,按比例称取适量的不同单矿物,混合均匀。然后,无水老化实验直接将混合均匀的矿物加入到恒重后的沥青中,并利用二氯 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 将矿物与沥青搅拌均匀,密封并置于常温环境中,开始计时。有水老化实验中含水率按照2%计算,将矿物混合均匀后,加入一定量的超纯水,使矿物颗粒与水充分接触,后续步骤与无水老化实验相同。最后,达到相应的老化时间后,取出约100 g油砂,按照前期油砂热碱



据罗茂(2010)

图1 内蒙古图牧吉油砂矿位置及油砂样品采集纵向剖面图

Fig.1 Sample location of the oil sands and stratigraphic profile of Quaternary Strata at Tumuji, Inner Mongolia

水分离制约因素研究中(罗茂, 2010; 何嘉健, 2014)的实验参数进行分离实验。选择的分离参数为,超纯水550 mL, 碱(NaOH)3.6 g, HPAM(聚丙烯酰胺)0.2 g, MIBC(甲基异丁基甲醇)0.2 g, 温度为80℃。仪器以及分离实验操作步骤见何嘉健等(2014)。后期油砂分离取样过程中容器内壁可能会有沥青残留, 为排除该过程对实验结果的影响, 在分离之前取破碎后的油砂样品10 g左右经索氏抽提72 h, 重新计算含油率。

## 2 结果与讨论

油砂热碱水分离实验中, 沥青1指的是实验过程中上浮到矿浆水表面萃取得到的沥青, 称为浮选沥青; 沥青2是指分离实验结束后矿浆水中的两相组分(油水表面活性剂组分)沥青, 离心萃取得到, 称为乳化沥青; 沥青3指的是矿浆水中处于分散状和悬浮的沥青, 与沥青1的差别是没有上浮到矿浆水表面, 离心萃取得到, 称为分散状和悬浮状沥青(罗茂, 2010)。在实际应用中, 沥青1才具有工业意义。但在实验室条件下, 为研究各种因素对热碱水分离效果的影响, 需要综合考虑沥青1、沥青2、沥青3以及总回收率的大小。从12个模拟油砂样品的热碱水分离结果来看(表1, 表2), 有水老化实验

的沥青回收率普遍较高, 而无水老化实验的沥青回收率则相对较低。

### 2.1 无水老化实验

从无水老化时间与沥青回收率关系图(图2)可以看出, 随老化时间的延长, 沥青1和总沥青回收率先增后减, 在20 d左右回收率达到最高; 沥青2回收率变化不大; 沥青3回收率呈递减趋势。与相同分离条件下内蒙古扎赉特旗油砂样品分离实验的结果(何嘉健, 2014)(图4, 80℃)相比较, 沥青1、沥青3和总回收率都过低。

内蒙古扎赉特旗油砂为水润性油砂, 沥青与矿物颗粒之间存在一层水膜。而无水老化实验中, 模拟油砂中沥青与矿物颗粒之间没有水膜, 为油润性油砂, 油润性油砂不适合使用热碱水萃取分离方法(贾承造, 2007; 何泽能等, 2006; 许修强等, 2009), 无水老化实验中沥青1、沥青3和总回收率过低的结果再次验证了这一点。

### 2.2 有水老化实验

从有水老化时间与沥青回收率的关系(图3)可以看出, 随老化时间的延长, 沥青1和总回收率的变化趋势一致, 先增后减, 在20 d左右时, 沥青1和总回收率达到最大值。沥青2变化不明显, 沥青3的回收率在90 d左右达到最大值。与相同分离参数

表 1 无水老化油砂热碱水分离实验结果

Table 1 The data of hot alkaline water-based separation for aging bitumen without water film

| 序号 | 老化时间/d | 油砂质量/g | 加碱量/g   | MIBC/g | HPAM/g | 水/ml | 温度/℃ | 含油率/% | 沥青1/g  | 沥青2/g  | 沥青3/g  | 总沥青/g  | 沥青1/% | 沥青2/% | 沥青3/% | 总回收率/% |
|----|--------|--------|---------|--------|--------|------|------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|
| 1  | 4      | 99.9   | 3.65    | 0.2    | 0.2013 | 550  | 80   | 10.00 | 1.9865 | 0.1507 | 1.6196 | 3.7568 | 19.88 | 1.51  | 16.21 | 37.61  |
| 2  | 10     | 100.06 | 3.6088  | 0.2    | 0.2016 | 550  | 80   | 10.00 | 2.4943 | 0.2814 | 1.1706 | 3.9463 | 24.93 | 2.81  | 11.70 | 39.44  |
| 3  | 20     | 100.2  | 3.6086  | 0.2    | 0.1986 | 550  | 80   | 10.00 | 3.0108 | 0.4489 | 1.0252 | 4.4849 | 30.05 | 4.48  | 10.23 | 44.76  |
| 4  | 30     | 98.89  | 3.58    | 0.2    | 0.1997 | 550  | 80   | 10.00 | 2.8112 | 0.4073 | 0.9043 | 4.1228 | 28.43 | 4.12  | 9.14  | 41.69  |
| 5  | 90     | 100.89 | 3.647   | 0.2    | 0.2024 | 550  | 80   | 13.79 | 3.2279 | 0.0269 | 0.605  | 3.8598 | 23.20 | 0.19  | 4.35  | 27.74  |
| 6  | 180    | 100.35 | 3.05973 | 0.2    | 0.2094 | 550  | 80   | 13.79 | 2.998  | 0.0512 | 0.575  | 3.6242 | 21.66 | 0.37  | 4.16  | 26.19  |

表 2 有水老化油砂热碱水分离实验结果

Table 2 The data of hot alkaline water-based separation for aging bitumen with water film

| 序号 | 老化时间/d | 油砂质量/g | 加碱量/g  | MIBC/g | HPAM/g | 水/ml | 温度/℃ | 含油率/% | 沥青1/g  | 沥青2/g  | 沥青3/g  | 总沥青/g   | 沥青1/% | 沥青2/% | 沥青3/% | 总回收率/% |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|------|------|-------|--------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|--------|
| 1  | 4      | 100.49 | 3.6204 | 0.2    | 0.2066 | 550  | 80   | 12.83 | 6.7181 | 0.2340 | 0.5513 | 7.5034  | 52.11 | 1.81  | 4.28  | 58.20  |
| 2  | 10     | 100.30 | 3.5958 | 0.2    | 0.2088 | 550  | 80   | 12.83 | 8.0137 | 0.3741 | 1.8473 | 10.2351 | 62.27 | 2.91  | 14.36 | 79.54  |
| 3  | 20     | 100.08 | 3.6018 | 0.2    | 0.2028 | 550  | 80   | 12.83 | 8.9038 | 0.6445 | 1.9626 | 11.5109 | 69.34 | 5.02  | 15.28 | 89.65  |
| 4  | 30     | 100.04 | 3.6001 | 0.2    | 0.2074 | 550  | 80   | 12.83 | 6.9044 | 0.6328 | 2.9948 | 10.532  | 53.79 | 4.93  | 23.33 | 82.06  |
| 5  | 90     | 100.08 | 3.6014 | 0.2    | 0.2025 | 550  | 80   | 12.83 | 5.0101 | 0.6312 | 3.771  | 9.4123  | 39.02 | 4.92  | 29.37 | 73.30  |
| 6  | 180    | 100.73 | 3.6067 | 0.2    | 0.2009 | 550  | 80   | 12.83 | 2.598  | 0.1736 | 2.694  | 5.4656  | 20.10 | 1.34  | 20.85 | 42.29  |

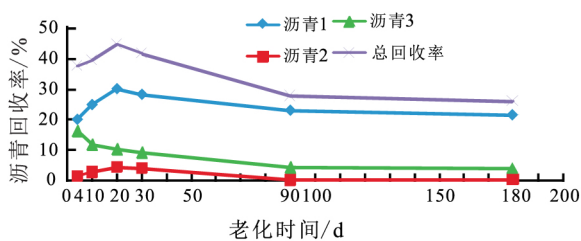


图 2 老化时间与沥青回收率关系图(无水)  
Fig.2 The relationship between aging time and bitumen recovery (without water film)

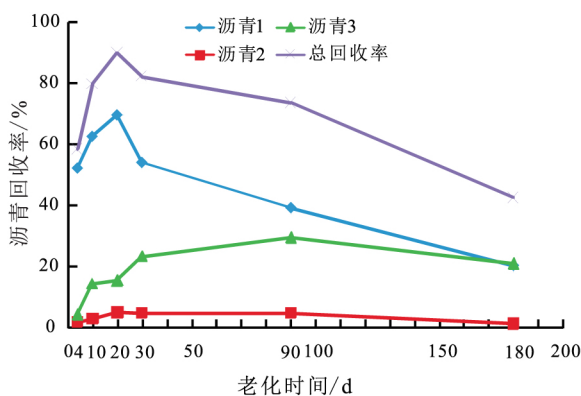


图 3 老化时间与沥青回收率关系图(有水)  
Fig.3 The relationship between aging time and bitumen recovery rate (with water film)

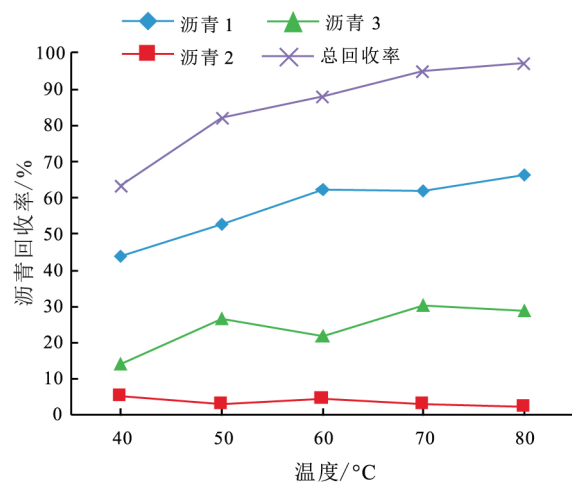


图 4 内蒙古自然油砂样品各组分回收率和总回收率随温度变化的示意图

Fig.4 The relationship of bitumen recovery with the temperature of oil sand ,Inner Mongolia

条件下内蒙古扎赉特旗自然油砂样品分离实验的结果(图 4, 80℃)相比较,沥青 3 的回收率差别较

大,沥青 1 的回收率略高于自然油砂样品,但总回收率略低于自然油砂样品。整体看来,除沥青 3 的回收率差别较大外,沥青 1、沥青 2 和总回收率的差别不大。

将抽提过的自然油砂样品和模拟油砂样品固体矿物颗粒,分别制成薄片,在相同放大倍数的正交偏光显微镜下观察,对比发现,自然油砂样品中矿物颗粒粒径较模拟油砂样品的粒径要小,自然油

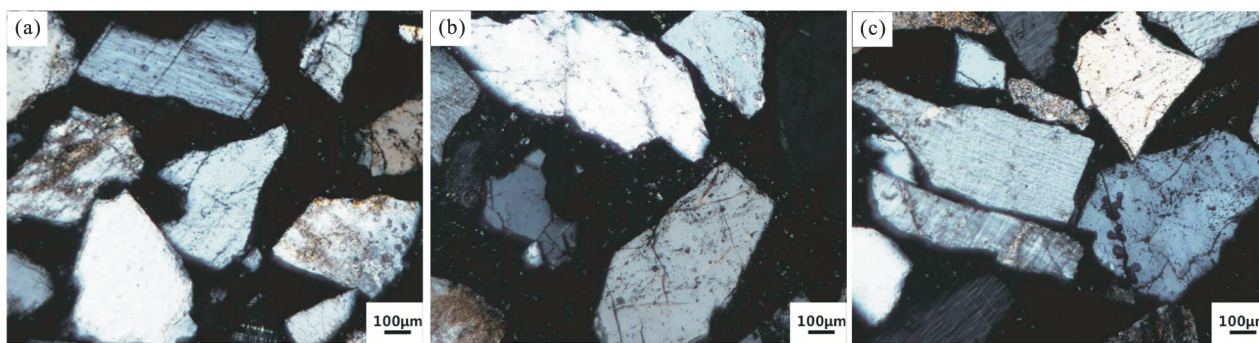


图5 模拟油砂样品矿物颗粒正交偏光镜下图

Fig.5 Photographs of the simulative oil sands mineral grains (cross polarized)

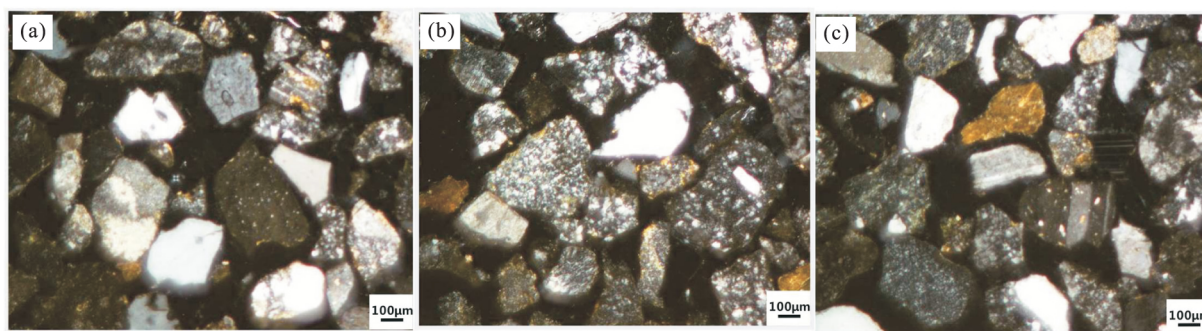


图6 内蒙古扎赉特旗自然油砂样品矿物颗粒正交偏光镜下图(NMG-5)

Fig.6 Cross-polarized light images of mineral grains of oil sands from inner Mongolia (NMG-5)

砂样品中石英颗粒的粒径范围在 100~500  $\mu\text{m}$  (150~30 目),长石颗粒的粒径大小也在 100  $\mu\text{m}$  (150 目)左右(图 5),而模拟油砂样品的石英颗粒粒径大小为 500~1000  $\mu\text{m}$  (30~15 目),长石粒径大小为 150~300  $\mu\text{m}$  (100~50 目)(图 6)。为研究粒径大小对油砂热碱水分离效果的影响,结合有水老化实验的结果,选用单一的石英矿物进行模拟实验,根据实验结果(图 7)可发现随矿物颗粒的减小,沥青总回收率变化不大,沥青 1 回收率逐渐降低,沥青 3 的回收率逐渐增大。在老化时间为 20 d 的有水老化实验中,沥青总回收率为 89.65%,达到最高,沥青 1 的回收率为 69.34%,沥青 3 的回收率为 15.28%,与自然油砂样品沥青回收率(沥青 1 为 66.3%;沥青 3 为 28.7%;总回收率为 97.1%)相比较,沥青 1 的回收率增高,沥青 3 的回收率明显降低。这与粒度变化对分离效果的影响相一致,所以老化实验中矿物颗粒粒度大小的变化是模拟油砂样品中沥青 1 与沥青 3 的回收率与自然油砂样品的回收率存在差别的主要原因。此外,也不能排除由于老化实验所使用的水和矿物的性质与自然条件下的地层水和矿物的性质的差异而导致的上述老化实验与自然样品热碱水回收率的不同。

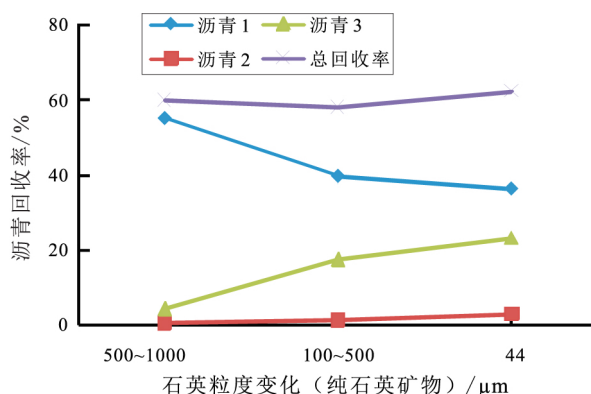


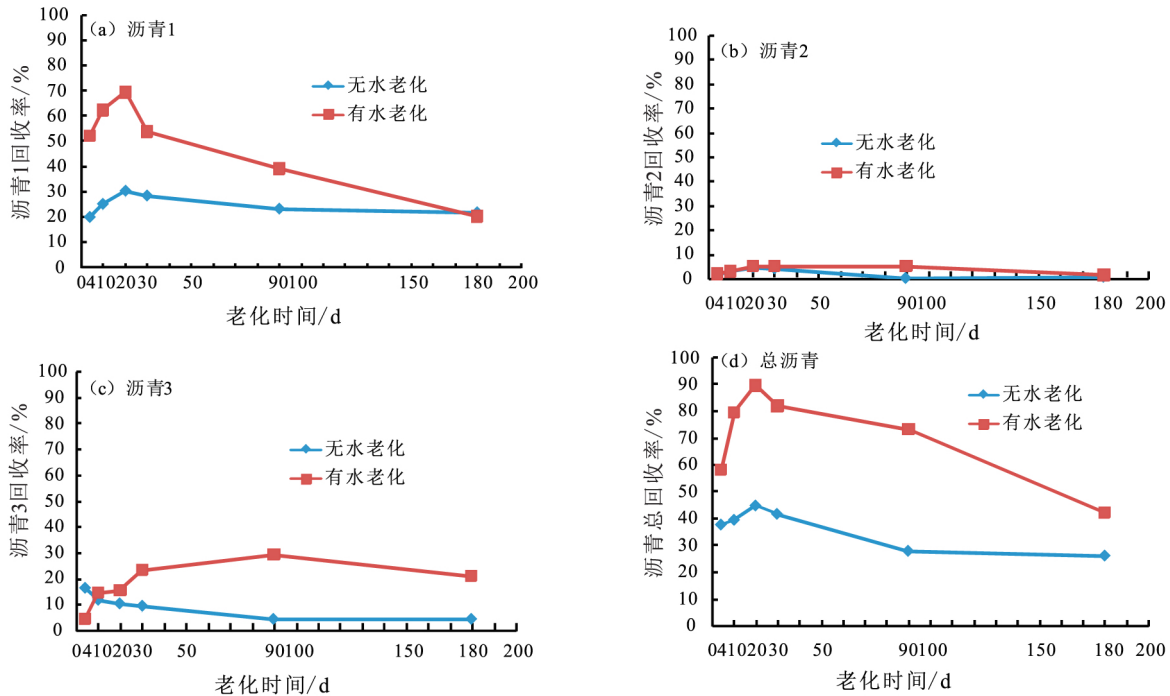
图7 石英粒度变化与沥青回收率关系图

Fig.7 The relationship between the bitumen recovery rate and quartz grain size

通常地质条件下,地层水是普遍存在的,地层水中含有一些阴阳离子,如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等,已有研究(Dai and Chung, 1996; Masliyah *et al.*, 2004; Wik *et al.*, 2008)表明这些离子的存在对沥青在砂颗粒上的吸附有很大的影响,盐水膜的存在会大大减少沥青在矿物表面的吸附。段秋者曾指出不同浓度  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  水膜的石英砂吸附沥青后的 Amott 润湿指数不同(表 4),而 Amott 指数是判断岩

表3 Amott 润湿指数评价表(据段秋者 2001)  
Table 3 Evaluation of Amott wettability( after Duan Qiuzhe 2010)

| 岩样润湿性 | 强亲油                   | 亲油                     | 中间润湿                   |                          |                      | 亲水                   | 强亲水                 |
|-------|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
|       |                       |                        | 弱亲油                    | 中性                       | 弱亲水                  |                      |                     |
| I     | $-1.0 \leq I < -0.70$ | $-0.70 \leq I < -0.30$ | $-0.30 \leq I < -0.10$ | $-0.10 \leq I \leq 0.10$ | $0.10 < I \leq 0.30$ | $0.30 < I \leq 0.70$ | $0.70 < I \leq 1.0$ |



(a) 有水与无水老化沥青 1 回收率对比图; (b) 有水与无水老化沥青 2 回收率对比图;  
(c) 有水与无水老化沥青 3 回收率对比图; (d) 有水与无水老化沥青总回收率对比图

图 8 有水老化与无水老化实验中各沥青回收率对比图

Fig.8 Comparison of bitumen recovery between bitumen aging with and without water film

样润湿性的关键参数(表3)。从表4中可以看出  $Ca^{2+}$  比  $Na^+$  更能使石英砂的润湿性变化大。模拟实验过程中使用的水为超纯水,不含有这些可能影响沥青在砂颗粒上吸附的离子。其次,地质条件下地层水普遍存在,在水润性油砂的形成过程中,油砂含水率是一个动态的变化过程。模拟油砂样品是通过室内加水模拟了地质条件水膜的形成过程,但其水膜形成的数量和质量跟地质条件肯定是有所不同。这也是室内有水老化实验的沥青回收率与自然油砂样品分离实验结果存在一定差别的原因。

模拟实验过程中所使用的矿物均为纯净矿物,性质未发生变化,尤其是黏土矿物为纯度较高的蒙脱石,且蒙脱石性质未受影响。在与沥青混合过程中,沥青与蒙脱石矿物的相互作用较强(李倩, 2008);而实际地质过程中的蒙脱石可能因其他条件的影响使其性质发生了一些变化,导致蒙脱石与沥青之间相互作用的强度发生了改变。另外一方面,实验过程中只考虑了岩性以及水膜的存在等主

表4 不同浓度 NaCl、CaCl<sub>2</sub> 水膜的石英砂吸附沥青后的 Amott 润湿指数(据段秋者 2001)

Table 4 The Amott of quartz with variable NaCl、CaCl<sub>2</sub> water film after the adsorption of bitumen( after Duan Qiuzhe 2001)

| 浓度 /mol               | 自吸水排油量 $Q_{o1}$ /ml | 水驱排油 $Q_{o2}$ /ml | 自吸油排水 $Q_{w1}$ /ml | 油驱排水 $Q_{w1}$ /ml | 水润湿指数 $W_w$ | 油润湿指数 $W_w$ | Amott 指数 I |
|-----------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------|-------------|------------|
| 0.09NaCl              | 5.50                | 1.2               | 0                  | 1                 | 0.82        | 0           | 0.82       |
| 0.72NaCl              | 2.14                | 0.3               | 0.01               | 4                 | 0.88        | 0.01        | 0.87       |
| 0.72CaCl <sub>2</sub> | 6.30                | 1.5               | 0.11               | 4                 | 0.81        | 0.03        | 0.78       |
| 0.45CaCl <sub>2</sub> | 4.73                | 0                 | 0.55               | 1                 | 1           | 0.36        | 0.64       |

要因素的影响,而实际地质过程中的影响因素远比实验条件复杂的多,所以模拟样品与自然样品沥青回收率有所不同是不足为怪的。

### 2.3 无水老化与有水老化实验结果对比

通过对有水老化与无水老化实验结果的对比(图2,图3)发现,水膜的存在对油砂分离的效果有

很大影响,即油砂的润湿性影响油砂热碱水分离效果。这是由于当矿物表面存在水膜时,因为水分子是有极性的,而且沥青也是极性非常强的物质,二者之间存在极性差,导致了沥青在矿物表面的吸附力减小,吸附程度降低,沥青比较容易从矿物表面分离,回收率也因此增高。通过对比沥青1、沥青2、沥青3的回收率(图8)发现,水膜的存在主要影响沥青1的回收,有水膜存在时沥青1的回收率明显增加(图8a),说明水膜的存在会降低沥青的吸附,但不能完全阻止沥青的吸附,水膜可能改变沥青具体的吸附机理,使沥青更容易从矿物表面分离,从而上浮到矿浆水表面。

此外,在老化时间为20 d时,无水老化与有水老化实验的沥青回收率均达到最大值。段秋者的结果曾表明沥青在石英砂上的吸附,一般3周前吸附的较多,3周后便逐渐达到平衡。这可能是由于沥青在矿物表面的吸附是一个逐渐饱和的过程,在20 d时沥青与矿物颗粒的吸附将达到饱和。由于20 d前沥青在矿物颗粒上的吸附逐渐增加,但尚未达到饱和状态,沥青回收率也逐渐增加;20 d左右时沥青在矿物颗粒上的吸附达到饱和,此时沥青回收率达到最大值;而20 d以后,随着老化时间的增加,沥青质的含量增加(耿九光,2009),极性变大导致沥青与矿物之间的相互作用力增强,因此沥青回收率有所下降。此外,有水老化和无水老化实验中沥青1的回收率在180 d左右时基本相同,说明随着老化时间逐渐变长,沥青与矿物颗粒间的水膜可能也会逐渐的挥发,从而改变老化沥青的润湿性,这也将一定程度上影响老化沥青的热碱水回收率。

### 3 结论

(1) 油砂主要矿物成分粒径的差异会对热碱水分离的沥青1(浮选沥青)回收率造成影响,但对沥青总回收率的影响并不大。因此,为了有效地研究不同岩性对油砂热碱水效率的影响,应该选取固定粒径的不同矿物,以排除粒径对实验结果的影响。

(2) 沥青老化室内模拟实验的合理老化时间在20 d左右,此时老化实验样品中沥青与矿物之间的吸附达到饱和,且老化过程对沥青的性质和矿物表面的水润性的影响也最小。这可作为今后研究岩性因素以及沥青性质对油砂热碱水分离效果的影响的优选实验条件之一。

(3) 水膜的存在影响沥青在矿物表面的吸附性能,有利于沥青从矿物颗粒上分离,进而影响沥青的回收率。水膜的质量和数量以及水膜中所含的

离子也会影响油砂热碱水分离的效果。因此对于不同润湿性的油砂应采用不同的分离方法,水润性油砂适合采用油砂热碱水分离方法。

**致谢:** 中国科学院广州地球化学研究所的廖泽文研究员、罗茂完成了野外采样工作,在此表示感谢。

### 参考文献 (References):

- Basu S, Kanda W C, Nandakumar K, Masliyah J H. 1998. Effect of hydrophobic and hydrophilic clays on bitumen displacement by water on a glass surface. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (3): 959-965
- Basu S, Nandakumar K, Lawrence S, Masliyah J H. 2004. Effect of calcium ion and montmorillonite clay on bitumen displacement by water on a glass surface. *Fuel*, 83: 17-22
- Basu S, Nandakumar K, Masliyah J H. 1996. A Study of Oil Displacement on Model Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 182: 82-94
- Chong J, Ng S, Chung K H, Sparks B D, Kotlyar L S. 2003. Impact of fines content on a warm slurry extraction process using model oil sands. *Fuel*, 82: 425-438
- Dai Q, Chung K H. 1996. Hot water extraction process mechanism using model oil sands. *Fuel*, 16(2): 220-226
- Guo Z, Xu Z, Nandakumar K, Masliyah J H. 2002. Influence of water-soluble and water-insoluble natural surface active composition on the stability of water-in-toluence-diluted bitumen emulsion. *Fule*, 81: 1859-1869
- Kasongo T, Zhou Z, Xu Z, Masliyah J H. 2000. Effect of Calcium Ions and Fine Clays on Bitumen Extraction from Athabasca Oil Sands Using Flotation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78 (4): 674-681
- Liu J, Long J, Xu Z, Masliyah J H. 2005. Processability of oil sand ores in Alberta. *Energy and Fuels*, 19(5): 2056-2063
- Liu J, Xu Z, Masliyah J H. 2004. Role of fine clays in bitumen extraction from oil sands. *AIChE Journal*, 50(8): 1917-1927
- Long J, Drelich J, Xu Zhenghe, Masliyah J H. 2007. Effect of operating temperature on waterbased oil sands processing. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85(5): 726-738
- Long J, Li H, Xu Z, Masliyah J H. 2006. Role of colloidal interactions in oil sand tailings treatment. *AIChE Journal*, 52(1): 371-383
- Long J, Xu Z, Masliyah J H. 2005. On the Role of Temperature in Oil Sands Processing. *Energy and Fuels*, 19(4): 1440-1446
- Masliyah J H, Zhou Z, Xu Z, Czarneccki J, Hamza H. 2004. Understanding Water-Based Bitumen Extraction from Athabasca Oil Sands. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 82: 628-654
- Wik S, Sparks B D, Ng S, Tu Y, Li Z, Chung K H, Kotlyar L S. 2008. Effect of process water chemistry and particulate mineralogy on model oil sands separation using a warm slurry extraction process simulation. *Fuel*, 87(7): 1394-1412

- pact chemistry of methanol: Implications for volatile evolution on icy satellites and dwarf planets, and cometary delivery to the Moon. *Icarus*, 243: 39-47
- Shearer C K, Hess P C, Wieczorek M A, Pritchard M E, Parmentier E M, Borg L E, Longhi J, Elkins-Tanton L T, Neal C R, Antonenko I, Canup R M, Halliday A N, Grove T L, Hager B H, Lee D C, Wiechert U. 2006. Thermal and magmatic evolution of the Moon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 60(1): 365-518
- Shukolyukov A, Lugmair G W, Macisaac C. 1998. Chromium in the Cretaceous-Tertiary boundary layer: First isotopic evidence for an impactor and its type. *Meteoritics and Planetary Science*, 33: A144-A145
- Shukolyukov A, Lugmair G W. 1998. Isotopic evidence for the Cretaceous-Tertiary impactor and its type. *Science*, 282(5390): 927-930
- Touboul M, Kleine T, Bourdon B, Palme H, Wieler R. 2007. Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals. *Nature*, 450(7173): 1206-1209
- Touma J, Wisdom J. 1994. Evolution of the Earth-Moon system. *The Astronomical Journal*, 108(5): 1943-1961
- Wada K, Kokubo E, Makino J. 2006. High-resolution simulations of a Moon-forming impact and post-impact evolution. *The Astrophysical Journal*, 638: 1180-1186
- Ward W R, Canup R M. 2000. Origin of the Moon's orbital inclination from resonant disk interactions. *Nature*, 403(6771): 741-743
- Ward W R, Canup R M. 2010. Circumplanetary disk formation. *Astronomical Journal*, 140(5): 1168-1193
- Ward W R, Canup R M. 2013. The evection resonance and the angular momentum of the Earth-Moon system. In: 44th Lunar and Planetary Science Conference. The Woodlands, Texas, 1719: 3029
- Wiechert U, Halliday A N, Lee D C, Snyder G A, Taylor L A, Rumble D. 2001. Oxygen isotopes and the Moon-forming giant impact. *Science*, 294(5541): 345-348
- Wisdom J, Tian Z L. 2015. Early evolution of the Earth-Moon system with a fast-spinning Earth. *Icarus*, 256: 138-146
- Yonezawa T, Genda H, Koumoto K. 2003. Cationic Silver Nanoparticles Dispersed in Water Prepared from Insoluble Salts. *Chemistry Letters*, 32(2): 194-195
- Young E D, Kohl I E, Warren P H, Rubie D C, Jacobson S A, Morbidelli A. 2016. Oxygen isotopic evidence for vigorous mixing during the Moon-forming giant impact. *Science*, 351(6272): 493-496
- Zhang JJ, Dauphas N, Davis A M, Leya I, Fedkin A. 2012. The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geoscience*, 5(4): 251-255
- 林杨挺. 2010. 月球形成和演化的关键科学问题. *地球化学*, 39(1): 1-10
- 欧阳自远, 刘建忠. 2014. 月球形成演化与月球地质图编研. *地学前缘*, 21(6): 1-6
- 许英奎, 朱丹, 王世杰, 刘耘. 2012. 月球起源研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 31(5): 516-521

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)

## (上接第 666 页)

- Zhao H, Long J, Masliyah J H, Xu Z. 2006. Effect of divalent cations and surfactants on silica-bitumen interactions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45: 7482-7490
- 段秋者. 2001. 沥青在石英砂上的吸附、润湿性以及微观驱替动态和机理. 成都: 西南石油学院. 学位论文
- 耿九光. 2009. 沥青老化机理及再生技术研究. 西安: 长安大学. 学位论文
- 郭燕君. 2014. 热碱水洗法分离油砂油的研究. 沈阳: 沈阳建筑大学. 学位论文
- 何嘉健. 2014. 内蒙古油砂热碱水分离的岩性制约及工艺优化研究. 北京: 中国科学院大学. 学位论文
- 何嘉健, 耿安松, 吴亮亮. 2015. 岩性因素对油砂热碱水分离效率的影响: 以四川厚坝及内蒙古图牧吉油砂为例. *矿物岩石地球化学通报*, 34(2): 386-389
- 何泽能, 李振山, 籍国东. 2006. 沥青砂开采方法综述. *特种油气藏*, 13(1): 1-14
- 贾承造. 2007. 油砂资源状况与储量评估方法. 北京: 石油工业出版社, 1-157
- 接维强, 魏春光. 2005. 加拿大油砂资源利用的主要技术及投资效益. *石油科技论坛*, (12): 39-42
- 李倩. 2008. 新型阳离子聚合物/膨润土复合吸附材料的制备、表征及其吸附性能研究. 济南: 山东大学. 学位论文
- 罗茂. 2010. 内蒙古扎赉特旗和四川厚坝地区油砂地球化学特征及其沥青萃取分离实验研究. 北京: 中国科学院大学. 学位论文
- 罗茂, 耿安松, 廖泽文. 2011. 油砂沥青热碱水萃取分离技术现状. *矿物岩石地球化学通报*, 30(1): 113-118
- 罗茂, 耿安松, 廖泽文. 2011. 油砂中沥青的热碱水萃取分离及其影响因素. *油气地质与采收率*, 18(3): 94-97
- 许修强, 王红岩, 郑德温, 曹祖宾. 2009. 溶剂抽提法处理油砂的研究. *石油炼制与化工*, (04): 57-60
- 许修强, 王红岩, 郑德温, 方朝合. 2008. 热解干馏法测定油砂的含油率. *石油炼制与化工*, (12): 51-54
- 许耀辉, 李云, 曹祖斌, 李丹东. 2012. 青海油砂山油砂水洗实验研究. *特种油气藏*, (03): 121-123
- 严格. 2005. 内蒙古油砂热水洗分离实验研究. *油田化学*, 22(4): 375-377
- 郑德温, 方朝合, 李剑, 葛稚新, 王义凤. 2008. 油砂开采技术和方法综述. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 补上卷(6): 105-108+212

(本文责任编辑: 郝秀娟, 龚超颖; 英文审校: 高剑峰)