

УДК 628.3:547.91:532.62

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства*Россия, 440028, г. Пенза,
ул. Германа Титова, д.28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77**Вилкова Наталья Георгиевна,**доктор химических наук, профессор
кафедры «Физика и химия»
E-mail: ngvilkova@mail.ru*Пензенский государственный университет*Россия, 440026, Пенза, ул. Красная, д.40,
тел. (8412) 368209; факс (8412) 368400**Мишина Светлана Ивановна,**кандидат химических наук,
доцент кафедры «Химия и теория
и методика обучения химии»
E-mail: elancv@mail.ru*Институт биофизики клетки Российской академии наук*Россия, 142290, Пушкино, пр. Науки, 3,
тел. (4967) 739125, факс (4967) 739125**Теплов Илья Юрьевич,**кандидат биологических наук,
младший научный сотрудник
E-mail: t.i.y@mail.ru*Penza State University of Architecture and Construction*Russia, 440028, Penza, 28, German Titov St.,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77**Vilkova Natalya Georgievna,**Doctor of Chemical Sciences, Professor of the
department «Physics and Chemistry»
E-mail: ngvilkova@mail.ru*Penza State University*Russia, 440026, Penza, 40, Krasnaya St.,
tel. (8412) 368209; fax (8412) 368400**Mishina Svetlana Ivanovna,**Candidate of Chemical Sciences, Associate
Professor of the department «Chemistry and
Theory and Methodology Teaching
Chemistry»
E-mail: elancv@mail.ru*Institute of Cell Biophysics of Russian Academy of Sciences*Russia, 142290, Pushchino,
3, ScienceProspect,
tel.(4967) 739125, fax (4967) 739125**Teplov Ilya Yurievich,**Candidate of Biological Sciences,
Junior Researcher
E-mail: t.i.y@mail.ru

ПЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОФОБИЗОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ, ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПЛЕНКИ

Н.Г. Вилкова, С.И. Мишина, И.Ю. Теплов

Одной из важных экологических проблем, решение которой основано на применении материалов со значительной удельной поверхностью, является очистка воды от углеводородов, содержащихся как в объемной фазе (в соответствии с растворимостью углеводорода), так и на поверхности воды в виде пленок. Известны способы удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности сточных вод с помощью сорбирующих составов с последующим сбором и утилизацией сорбента. В качестве сорбирующих составов могут быть использованы смеси силикатов щелочных металлов, спирта и хлорида кальция; полые микробаллоны асфальтита; хинин и хитозан; карбонатный порошок; продукт пиролиза твердого осадка бытовых сточных вод и др. Изготовление перечисленных составов для очистки воды сопровождается технологическими сложностями: прокаливанием при высоких температурах ($\geq 1000^\circ\text{C}$), измельчением до дисперсности не менее 1 мм, обработкой перегретым водяным паром. Недостатком полученных сорбентов часто является их невысокая сорбционная емкость. Целью данной работы является получение и определение оптимального количества пен, содержащих твердые гидрофобизованные частицы (гидроксида алюминия и аэросила различной степени дисперсности), для очистки воды от углеводородной пленки. Особенностью предложенного в данной работе метода исследования является контроль эффективности удаления углеводорода. Для этого используют фотосъемку поверхности водной фазы и оценку площади углеводородной пленки с помощью веб-камеры. В работе даны методы получения пен, содержащих гидрофобизованные частицы, и определены их оптимальные количества для удаления пленки толуола с поверхности воды. Наиболее перспективными в

процессах очистки воды от углеводородов являются пены, стабилизированные твердыми частицами гидрофобизованного гидроксида алюминия.

Ключевые слова: пена, получение, гидрофобизация, сорбент, аэросил, гидроксид алюминия

FOAMS CONTAINING HYDROPHOBIZED PARTICLES FOR PURIFICATION OF WATER FROM HYDROCARBON FILM

N.G. Vilkova, S.I. Mishina, I.Yu. Teplov, A.A. Shumkina

One of the important environmental problems, the solution of which is based on the use of materials with a significant specific surface area, is purification of water from hydrocarbons contained both in the bulk phase (in accordance with the solubility of the hydrocarbon) and on the water surface in the form of films. Methods for removing oil and oil products from the surface of wastewater using sorbent compositions, followed by collection and disposal of the sorbent are known. As sorbing compositions, mixtures of silicates of alkali metals, alcohol and calcium chloride, hollow microballoons of asphaltite, quinine and chitosan, carbonate powder, pyrolysis product of solid sludge of domestic wastewater and others can be used. The manufacture of the listed compositions for water purification is accompanied by technological difficulties: calcination at high temperatures ($\geq 1000^\circ\text{C}$), grinding to a fineness of at least 1 mm, and treatment with superheated steam. The disadvantage of the obtained sorbents is often their low sorption capacity. The purpose of this work is to obtain and determine the optimal amount of foams containing solid hydrophobized particles (aluminum hydroxide and aerosil of varying degrees of dispersion) for water purification from a hydrocarbon film. A feature of the research method proposed in this work is the control of the efficiency of hydrocarbon removal. To do this, photographing the surface of the aqueous phase and assessing the area of the hydrocarbon film using a web camera are used. The paper presents methods for producing foams containing hydrophobized particles and determines their optimal amounts for removing a toluene film from the water surface. The most promising in the processes of water purification from hydrocarbons are foams stabilized by solid particles of hydrophobized aluminum hydroxide.

Keywords: foam, obtaining, sorbent, aerosil, aluminum hydroxide, hydrophobization

Интенсивное исследование пен и эмульсий, стабилизированных гидрофобизованными частицами, обусловлено широкими возможностями их технологических приложений. Обычно в качестве наиболее распространенных твердых веществ-стабилизаторов используются глина, уголь, кремнезем, стекло, оксиды и гидроксиды многих металлов. Установлено, что частицы твердого стабилизатора адсорбируются на поверхности вода/воздух, образуя межфазный слой, который замедляет процесс диффузионного переноса газа в пене. Устойчивость пен в присутствии твердой фазы обусловлена [1–8]: адсорбцией частиц и образованием межфазных слоев на поверхности пенных пузырьков и пленок; капиллярным давлением в пенной пленке, содержащей твердую фазу; стерическими или электростатическими взаимодействиями в адсорбционных слоях; механической прочностью и упругостью структур, которые формируются в дисперсионной среде обычно в результате взаимодействия твердых частиц, поверхностно-активных веществ и воды. Известно, что присутствие твердых частиц на границе раздела фаз приводит к снижению как межфазного натяжения на границе раздела жидкость – жидкость [9, 10], так и поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – газ [3, 11]. Показано, что образование плотного слоя стабилизаторов на поверхности газового пузырька или капли определяется энергией адсорбции отдельной частицы на межфазной поверхности [1, 8]. В настоящее время подобные трехфазные дисперсные системы применяют: в области тонкого химического катализа; в качестве темплата для получения микросфер, микрокапсул, используемых для контролируемой адресной доставки лекарственных препаратов; для получения пористых биоматериалов, служащих тканевыми каркасами, пористых проводников, «умных» материалов, реагирующих на изменение условий среды. Одной из важных экологических проблем, решение которой основано на применении материалов со значительной удельной поверхностью, является очистка воды от углеводо-

родов, содержащихся как в объемной фазе (в соответствии с растворимостью углеводорода), так и на поверхности воды в виде пленок.

Известен способ удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности сточных вод с помощью сорбирующих составов с последующим сбором и утилизацией сорбента. В качестве сорбирующих составов могут быть использованы смеси силикатов щелочных металлов, спирта и хлорида кальция, полые микробаллоны асфальтита, хинин и хитозан, модифицированный аэросил, карбонатный порошок, продукт пиролиза твердого осадка бытовых сточных вод, с нагревом до 600–800 °С в течение 2–4 часов, шлам известковой регенерации щелочи, составы на основе торфа и на основе мочевиноформальдегидной смолы, порофора и фурилового спирта.

Отметим, что изготовление перечисленных составов для очистки воды сопровождается технологическими сложностями: прокаливанием при температуре 1000–1250 °С, измельчением до дисперсности не менее 1 мм, обработкой перегретым водяным паром при температуре 105–110 °С без доступа воздуха и одновременным ультрафиолетовым облучением, карбонизацией при температуре 280–340 °С. Недостатком полученных сорбентов часто является их невысокая сорбционная емкость.

Цель данной работы – получение и определение оптимального количества пен, содержащих твердые гидрофобизованные частицы гидроксида алюминия и аэросила различной степени дисперсности, для очистки воды от углеводородной пленки.

Метод получения трехфазных пен – сорбентов

Использовали два вида коллоидного кремнезема: а) Аэросил-380 – порошок с диаметром частиц 12 нм; б) 41 % (в пересчете на SiO₂) золь марки Ludox-HS с диаметром частиц 15 нм. Частицы аэросила агрегированы в исходном состоянии, а полидисперсные агрегаты присутствуют во всех дисперсиях кремнезема. Средний диаметр образующихся агрегированных частиц равен 3–30 мкм.

Пену получали смешиванием определенной навески Аэросила-380 с определённым объёмом дистиллированной воды. К полученной суспензии по каплям добавляли гексиламин до образования устойчивой системы. В табл. 1 представлены массовое содержание аэросила и концентрация гексиламина (при pH = 10,6), используемые для приготовления пены.

Т а б л и ц а 1

Концентрации аэросила и гексиламина, необходимые для приготовления пены
(концентрация NaCl в исходной суспензии 5 ммоль/л)

Аэросил, ω %	0,3	0,5	0,6	1	2	4	6
Гексиламин, ммоль/л	33,5	33,46	41,36	33,3	32,55	54,71	54,72
Гексиламин, ω %,	0,45	0,44	0,54	0,44	0,43	0,72	0,76

Отметим, что для получения пен с малым массовым содержанием твердых частиц (ω < 1 %) необходимы длительное встряхивание и перемешивание суспензии миксером в течение 3 минут после добавления небольших (0,02 мл) порций гексиламина. В случае с более концентрированными суспензиями (2–6 % аэросила) устойчивые пены образуются при добавлении всего объема гексиламина и встряхивании (при перемешивании) в течение 2 минут.

Пены, стабилизированные гидроксидом алюминия, получали смешением 30 мл раствора с массовым содержанием 0,05–3 % сульфата алюминия и определенных количеств масляной кислоты (табл. 2) с последующим добавлением двумолярного раствора гидроксида натрия (до pH = 4,5–5).

Концентрации сульфата алюминия и бутановой кислоты, необходимые для получения твердого сорбента, $pH = 4,5-5$

Массовое содержание $Al_2(SO_4)_3$	0,05	0,1	3	10
Концентрация масляной кислоты, ммоль/л	77,7	32,3–36,7	127–1030	≥ 127
Массовое содержание масляной кислоты, $\omega \%$	0,71	0,29–3,35	1,16–9,41	–

Все полученные пены высушивали на воздухе в течение 1–2 недель до превращения их в твердое тело. Полученную таким образом сухую пену наносили на поверхность углеводородной пленки. Расход сухой пены (в соответствии с принятым в литературе) оценивали в граммах на 1 грамм углеводорода.

Метод удаления углеводородной пленки с поверхности воды

Особенностью предложенного в данной работе метода является контроль эффективности удаления углеводорода. Во всех предложенных в литературе способах наблюдение за качеством очистки водной фазы проводят визуально. В данной методике используют фотосъемку поверхности водной фазы с помощью веб-камеры, что позволяет оценить и площадь углеводородной пленки, и качество очистки поверхности.



Рис. 1. Углеводородная пленка на поверхности воды, содержащая пену, стабилизированную твердыми частицами

Исследование эффективности удаления углеводородной пленки с поверхности воды с помощью стабилизированных пен проводили следующим образом. В стакан наливали воду определённого объёма (35 мл), затем на поверхность воды наносили углеводород (в опытах – толуол) определённого объёма (0,2 мл). Производили фотосъемку поверхности воды с плёнкой углеводорода с помощью веб-камеры Megapixel 10XDigitalZoom $f=3,85$ мм. После этого на углеводородную плёнку наносили определенную навеску сухой пены и повторяли съёмку. Затем углеводородную плёнку с пеной удаляли с помощью перфорированной ложки. Съёмку повторяли для анализа эффективности очистки поверхности. Проводили выбор оптимального количества гидрофобизованной пены для полного удаления пленки.

Изучение сорбционных свойств трехфазной пены, содержащей Аэросил-380

Как показано ранее, полученную определенным образом пену высушивали на воздухе, и изучали свойства полученного сухого образца. В частности, образец 2 (табл. 3) был получен из суспензии, содержащей 6 % Аэросила-380, 93,43 % воды и 0,59 % гидрофобизатора – гексилamina. Исходная углеводородная пленка получена нанесением 0,2 мл толуола на поверхность воды объемом 35 мл. Нанесение на

поверхность пятна пены (образец 2) в количестве 59 мг приводило к полному удалению пленки. Дальнейшие исследования были направлены на эмпирический подбор минимального количества сухой пены, достаточного для удаления пленки. Установлено, что масса сухой пены в количестве 18 мг является достаточной для полного удаления пленки. На рис. 2 представлена поверхность воды, очищенная от углеводородной пленки.



Рис. 2. Поверхность воды без толуола

Расход сухой пены в расчете на 1 грамм углеводорода составляет 0,102 грамма.

Т а б л и ц а 3

Очистка воды пеной, полученной на основе Аэросила-380

№	Состав пены	Объем воды, мл	Масса пены, мг	Объем углеводорода, мл	Степень удаления углеводорода, %
1	Вода – 93,43 % SiO ₂ – 6 % Гексиламин – 0,59 %	35	59	0,2	100
2	Вода – 93,43 % SiO ₂ – 6 % Гексиламин – 0,59 %	35	15	0,2	50
3	Вода – 93,43 % SiO ₂ – 6 % Гексиламин – 0,59 %	35	18	0,2	100

Были проделаны опыты по очистке воды пеной, полученной из золя LudoxHS-40 с исходным нанометрическим размером частиц. Показано, что уменьшение размера частиц позволяет использовать меньшие количества пены для обработки воды. Установлено, что добавление 14 мг пены состава: 20 % LudoxHS-40 + 5 ммоль/л хлорида натрия + 59,4 ммоль/л гексиламина – является достаточным для полного удаления углеводорода. В расчете на 1 г углеводорода расход пены составляет 0,081 г.

Большая гидрофобизация поверхности и увеличение концентрации гексиламина в исходной суспензии до 110 ммоль приводили к некоторому увеличению количества сухой пены для качественной обработки воды.

Установлено, что добавление 6 мг пены состава: 20 % LudoxHS-40 + 5 ммоль/л хлорида натрия + 110 ммоль/л гексиламина – является недостаточным для полного удаления углеводорода. В этом случае остается 1/5 исходной площади. При добавлении 14 мг пены такого же состава остается 1/10 исходной площади. Количество пены, достаточное для полного удаления углеводорода, равно 16 мг, что в пересчете на 1 грамм углеводорода составляет 0,092 г.

Удаление пленки сухой пеной, полученной на основе золя LudoxHS-40

№	Состав пены	Масса пены, мг	Объем углеводорода, мл	Степень удаления углеводорода, %
1	20 % LudoxHS-40 + 5 ммоль/л хлорида натрия + 59,4 ммоль/л гексиламина	14	0,2	100
2	20 % LudoxHS-40 + 5 ммоль/л хлорида натрия + 110 ммоль/л гексиламина	6	0,2	80
3	20 % LudoxHS-40 + 5 ммоль/л хлорида натрия + 110 ммоль/л гексиламина	14	0,2	90
4	20 % LudoxHS-40 + 5 ммоль/л хлорида натрия + 110 ммоль/л гексиламина	16	0,2	100

Полученные результаты позволяют заключить: хотя при увеличении гидрофобности исходных частиц возрастает их смачиваемость исследуемым углеводородом, однако понижение качества очистки, возможно, обусловлено уменьшением удельной поверхности полученного материала на стадии его формирования.

Изучение сорбционных свойств пены, стабилизированной твердыми гидрофобизованными частицами гидроксида алюминия

Особый практический интерес представляет разработка метода очистки воды с помощью пены, стабилизированной твердыми гидрофобизованными частицами гидроксида алюминия. Использование таких пен является перспективным, поскольку сульфат алюминия и образующиеся в процессе гидролиза сложные комплексные соединения, заряд которых зависит от pH среды, традиционно применяют для очистки воды на стадии коагуляции примесей, содержащихся в водной фазе. В данном методе очистки воды использовали пену, полученную из растворов сульфата алюминия (с массовым содержанием 3 %) при добавлении определенных количеств масляной кислоты. Установлено, что количество сухого пенного образца массой 7,8 мг позволяет полностью удалить углеводородную пленку. Опыт с меньшим (3,9 мг) количеством сульфата алюминия представлен на рис. 3. Данная масса пены является достаточной для полной очистки поверхности воды от углеводородной пленки.

Расход сухой пены в расчете на 1 грамм углеводорода составляет 0,022 грамма.



Рис. 3. Пена на основе 3 % сульфата алюминия, нанесенная на поверхность воды

Применение сухой пены, стабилизированной твердыми гидрофобизованными частицами гидроксида алюминия

№	Состав пены	Масса пены, мг	Объем углеводорода, мл	Степень удаления углеводорода, %
1	3 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 5,5 % масляной кислоты 91,5 % воды	7,8	0,2	100
2	3 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 5,5 % масляной кислоты 91,5 % воды	3,9	0,2	100

Таким образом, в работе предложены методы получения пен, содержащих гидрофобизованные частицы, и определены их оптимальные количества для удаления углеводородной пленки. Уменьшение радиуса частиц-стабилизаторов на стадии формирования дисперсной системы позволяет полностью удалить пленку толуола меньшим количеством пены. Наиболее перспективными в процессах очистки воды от углеводородов являются пены, стабилизированные твердыми частицами гидрофобизованного гидроксида алюминия.

Список литературы

1. Aveyard, R. Emulsions stabilized by solely colloidal particles / R. Aveyard, B.P. Binks, J. Clint // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 100–102. – P. 503–546.
2. Binks, B.P. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water / B.P. Binks, R. Murakami // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5. – P. 865–869.
3. Kruglyakov, P.M. About mechanism of foam stabilization by solid particles / P.M. Kruglyakov, S.I. Elaneva, N.G. Vilkova, S.I. Karakashev // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 165, N. 2. – P. 108–116.
4. Vilkova, N.G. Effect of hexylamine concentration on the properties of foams and foam films stabilized by ludox / N.G. Vilkova, S.I. Elaneva, S.I. Karakashev // *Mendelev Communcation*. – 2012. – Vol.22, N 4. – P. 227–228.
5. Вилкова, Н. Г. Влияние гидрофобности частиц кремнезема на устойчивость пен и пенных пленок / Н. Г. Вилкова, С. И. Еланева // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2013. – Т. 56, № 9. – С. 62–66.
6. Kaptey, G. On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams / G. Kaptey // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – Vol.282–283. – P. 387–01.
7. Kruglyakov, P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications / P.M. Kruglyakov. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – 391 p.
8. Vilkova, N.G. Influence of hydrophobized solid particles on the reduction of the interfacial tension or surface tension / N.G. Vilkova, A.V. Nushtaeva // *Mendelev commun.* – 2013. – Vol.23, N 3. – P. 155–156.
9. Emrani, A.S. An experimental study of nanoparticle-polymer-stabilized CO_2 foam / A.S. Emrani, H.A. Nasr-El-Din // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 524. – P. 17–27.
10. Erasov, V.S. Stability and rheology of foams containing microbial polysaccharide and particles of silica and bentonite clay. / V.S. Erasov, M.Y. Pletnev, B.V. Pokidko // *Colloid Journal*. – 2015. – Vol.77, No. 5. – P. 614–621.

11. Saha, M. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles/ M. Saha, M.E. Kabir, S. Jeelani // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – Vol.479. – P. 213–222.

References

1. Aveyard, R. Emulsions stabilized by solely colloidal particles / R. Aveyard, B.P. Binks, J. Clint // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 100–102. – P. 503–546.
2. Binks, B.P. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water / B.P. Binks, R. Murakami // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5. – P. 865–869.
3. Kruglyakov, P.M. About mechanism of foam stabilization by solid particles / P.M. Kruglyakov, S.I. Elaneva, N.G. Vilkova, S.I. Karakashev // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 165, N. 2. – P. 108–116.
4. Vilkova, N.G. Effect of hexylamine concentration on the properties of foams and foam films stabilized by ludox / N.G. Vilkova, S.I. Elaneva, S.I. Karakashev // *Mendelev Communication*. – 2012. – Vol.22, N 4. – P. 227–228.
5. Vilkova, N.G. Influence of hydrophobicity of silica particles on the stability of foams and foam films / N.G. Vilkova, S.I. Elaneva // *Izvestiya vysshikh educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – Vol.56, N. 9. – P. 62–66.
6. Kaptey, G. On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams / G. Kaptey // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – Vol.282–283. – P. 387–01.
7. Kruglyakov, P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications / P.M. Kruglyakov. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – 391 p.
8. Vilkova, N.G. Influence of hydrophobized solid particles on the reduction of the interfacial tension or surface tension / N.G. Vilkova, A.V. Nushtaeva // *Mendelev commun.* – 2013. – Vol.23, N 3. – P. 155–156.
9. Emrani, A.S. An experimental study of nanoparticle-polymer-stabilized CO₂ foam / A.S. Emrani, H.A. Nasr-El-Din // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 524. – P. 17–27.
10. Erasov, V.S. Stability and rheology of foams containing microbial polysaccharide and particles of silica and bentonite clay. / V.S. Erasov, M.Y. Pletnev, B.V. Pokidko // *Colloid Journal*. – 2015. – Vol.77, No. 5. – P. 614–621.
11. Saha, M. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles/ M. Saha, M.E. Kabir, S. Jeelani // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – Vol.479. – P. 213–222.