

## Применение трехфазных пен для снижения концентрации дизельного топлива в воде

С.И. Мишина<sup>1</sup>, Н.Г. Вилкова<sup>2</sup>, А.А. Мусеева<sup>1</sup>, А.С. Саакян<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Пензенский государственный университет

<sup>2</sup> Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

**Аннотация:** Исследовано влияние частиц органомодифицированного кремнезема на извлечение растворенного дизельного топлива из воды. Показана зависимость эффективности очистки воды от концентрации и типа твердых частиц, а также концентрации и вида ПАВ. При использовании короткоцепочечного ПАВ для модификации поверхности частиц кремнезема минимальная остаточная концентрация дизельного топлива составила 2,71 мг/л при концентрации 4% Аэросила-380 и гексиламина 57 ммоль/л. Замена короткоцепочечного ПАВ гексиламина на длинноцепочечный СТАМВ привело к улучшению качества очистки воды на 8% из-за увеличения поверхностной активности органического катиона. Использование модифицированных частиц глины для очистки воды от дизельного топлива показало меньшую эффективность по сравнению с частицами Аэросила-380 при аналогичных концентрациях твердой фазы и ПАВ-модификатора.

**Ключевые слова:** пена Пикеринга, пеноэмульсия, дизельное топливо, очистка воды, кремнезем, катионный ПАВ, гексиламин, цетилтриметиламмонийбромид.

В современном мире дизельное топливо по праву занимает важное место, т.к. используется во многих отраслях жизнедеятельности: горючее для транспорта различного назначения: железнодорожная и сельскохозяйственная техника, грузовые автомобили, морские суда, отопительное оборудование. Транспортировка, хранение, применение дизельного топлива приводит к образованию большого количества сточных вод, загрязненных данным нефтепродуктом. После очистки содержание нефтепродуктов в воде не должно превышать норму предельно допустимой концентрации. Наибольшую сложность составляет извлечение из воды растворенного дизельного топлива. Поэтому поиск легкого, быстрого и эффективного способа очистки воды от нефтепродуктов остается и сегодня актуальной задачей.

Целью работы являлась очистка воды от растворенного дизельного топлива с применением пен, стабилизированных твердыми частицами.

Известно, что эффективность процесса флотационного выделения как твердых примесей, так и растворенных и эмульгированных органических жидкостей определяется в значительной мере устойчивостью образующейся пены и свойствами пенных пленок.

Применение трехфазных пен для решения таких проблем обусловлено их высокой устойчивостью, причиной которой является снижение межфазной поверхностной энергии в результате выхода гидрофобизированных частиц на границу раздела [1, 2]. Тонкодисперсные нерастворимые порошки широко используют для повышения устойчивости таких дисперсных систем, в первую очередь эмульсий и пен. Известно, что твердыми стабилизаторами являются: частицы глины, уголь, кремнезем, стекло, оксиды, гидроксиды и нерастворимые соли многих металлов. Частицы твердого стабилизатора адсорбируются на поверхности вода/воздух, образуя межфазный (адсорбционный) слой, защищающий пузыри пены от коалесценции.

Исследование различных факторов на адсорбцию твердой частицы на межфазной поверхности описано в работах [3, 4]. Показана зависимость энергии адсорбции от межфазного натяжения, радиуса частиц и краевого угла их смачивания. Кроме того, устойчивость эмульсионных и пенных пленок зависит и от капиллярного давления  $P_{\sigma}$ , которое возникает в утончающихся пленках [5, 6]. Величина капиллярного давления рассчитывалась различными методами, один из которых предложен в работах Круглякова, Нуштаевой [7, 8]. Влияние структурной составляющей на устойчивость пен рассмотрено в работах [9-11].

Анализ указанных исследований позволяет заключить, что основными факторами, которые определяют стабильность систем Пикеринга, могут быть: адсорбция частиц на поверхности пенных пузырьков или капель масла; капиллярное давление в пенной пленке между слоями твердых частиц;

---

стерическое или электростатическое отталкивание между адсорбционными слоями; механическая прочность и реологические свойства структуры, формируемой частицами в жидкой дисперсионной среде.

В работе [12] изучалось влияние органических веществ на устойчивость пен. Влияние органической жидкости связывалось с адсорбционным вытеснением молекул пенообразователя с поверхности пенной пленки и формированием смешанных адсорбционных слоев, понижающих стабильность дисперсной системы. Дополнительным фактором, снижающим устойчивость пен, является формирование ассиметричных пенных пленок при добавках органической жидкости. В работе [13] были изучены динамические пены, стабилизированные додецилсульфатом натрия и содержащие дизельное топливо (ДТ), и показана зависимость извлечения органической жидкости из водного раствора с помощью таких пен от их устойчивости и кратности. Приведенные результаты коррелируют с данными, описывающими рост содержания пенообразователей и стабилизаторов в пене при ее осушении.

#### *Метод исследования*

К воде, содержащей ДТ (19,4 г/мл), добавляли соответствующее количество твердых части (Аэросил-380 или глина) и ПАВ (гексиламин или СТАМВ). Встряхивали пробирку в течение 30 с для получения устойчивой пены. В отфильтрованном растворе проводили измерение массовой концентрации ДТ на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02» (ПНД Ф 14.1: 2:4.128-98).

Степень модификации поверхности была рассчитана по формуле (2):

$$D_m = \frac{C \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где  $D_m$  – степень модификации поверхности, ммоль/г;  $C$  – концентрация ПАВ, ммоль/л;  $V$  – объем воды, л;  $m$  – масса твердых частиц, г.

---

Степень извлечения ДТ рассчитывалась по формуле (3):

$$\delta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{ост}}$  – начальная и остаточная концентрации ДТ в воде, мг/л.

### *Результаты и обсуждение*

При использовании для очистки воды пены состава 2% Аэросил-380 + гексилламин оказалось, что увеличение концентрации ПАВ приводило к повышению устойчивости пеноэмульсий, но лишь до определенного значения, соответствующего максимальному краевому углу смачивания частиц. Соответственно повышению устойчивости образующейся дисперсной системы возрастала и эффективность извлечения ДТ из воды. Из рисунка 2 видно, что при концентрации гексилламина 49 ммоль/л остаточная концентрация дизельного топлива в воде ( $C_{\text{ост}}$ ) была минимальна, а извлечение ДТ ( $\delta$ , %) было равно 84%. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводило к снижению эффективности очистки воды от ДТ. Это коррелировало с наблюдаемым снижением устойчивости образующихся пеноэмульсий (таблица №1).

Таблица № 1

Очистка воды от ДТ с применением пены 2% Аэросил-380 + гексилламин

$C_{\text{гексилламин}}$ , моль/л	$D_m$ , ммоль/г	$C_{\text{ост}}$ , мг/л	$\Delta C = C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}$	$\delta$ , %
0,027	1,35	4,08	15,32	79
0,038	1,90	3,54	15,86	82
0,049	2,45	3,09	16,31	84
0,061	3,05	3,23	16,17	83
0,072	3,60	3,74	15,66	81

Увеличение концентрации твердых частиц аэросила в исходной суспензии приводило к росту устойчивости образующихся пеноэмульсий в более широком интервале концентраций ПАВ (57ммоль/л -79ммоль/л) и

более эффективному снижению концентраций остаточного нефтепродукта до 2,7 и 2,87, соответственно (рис. 1).

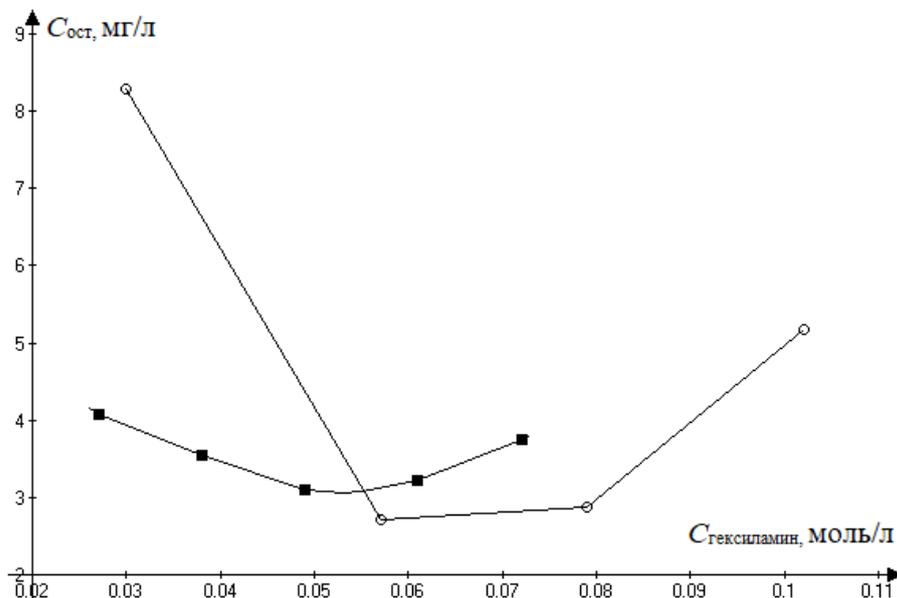


Рис. 2. – График зависимости остаточной концентрации ДТ в воде от концентрации ПАВ: ■ – 2% Аэросил-380; ○ – 4% Аэросил-380

Замена короткоцепочечного ПАВ на длинноцепочечный-цетилтриметиламмоний бромид (СТАМВ) привело к улучшению качества очистки воды из-за увеличения поверхностной активности органического катиона. Так, при концентрации СТАМВ  $10^{-2}$  моль/л остаточная концентрация ДТ в воде составила 1,15 мг/л (таблица 2).

Таблица № 2

Очистка воды от ДТ с применением пены 4% Аэросил 380 + СТАМВ

$C_{\text{СТАМВ}}$ , МОЛЬ/Л	$D_m$ , ММОЛЬ/Г	$C_{\text{ост}}$ , МГ/Л	$\Delta C$ , МГ/Л	$\delta$ , %
$10^{-2}$	0,25	1,15	18,25	94
$10^{-3}$	0,025	3,03	16,37	84

Также было исследовано извлечение ДТ из воды с помощью частиц глины с такой же концентрацией частиц (4%) и СТАМВ. Остаточная

концентрация нефтепродукта была выше представленной в таблице №3, и составила 2,47 мг/л и 4,15 мг/л.

Таблица № 3

Очистка воды от ДТ с применением пены 4% глина + СТАМВ

$C_{\text{СТАМВ}}$ , моль/л	$D_m$ , ммоль/г	$C_{\text{ост}}$ , мг/л	$\Delta C$ , мг/л	$\delta$ , %
$10^{-2}$	0,25	2,47	16,93	87
$10^{-3}$	0,025	4,15	15,25	79

Таким образом, анализ влияния частиц модифицированного кремнезема на извлечение растворенного дизельного топлива из воды показал зависимость эффективности очистки от концентрации твердой фазы и концентрации ПАВ. Минимальная остаточная концентрация дизельного топлива составила 2,71 мг/л при концентрации 4% Аэросила-380 и гексиламина 57 ммоль/л. Замена короткоцепочечного ПАВ гексиламина на длинноцепочечный СТАМВ привело к улучшению качества очистки воды на 8% из-за увеличения поверхностной активности органического катиона.

### Литература

1. Vilkova N.G., Mishina S.I., Shatina E.A. Formation and stability of foams in water containing diesel fuel in the presence of hydrophobized silica // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 6. pp. 54-60.
2. Вилкова Н.Г., Мишина С.И., Мазурин Н.Н., Шумкина А.А. Устойчивость трехфазных пен, стабилизированных частицами и поверхностно-активными веществами различной природы // Инженерный вестник Дона, 2023, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2023/8341.
3. Кругляков П.М., Корецкий А.Ф. О взаимосвязи работы смачивания частиц твердого эмульгатора и устойчивости эмульсий // Изв. сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1971. № 9 (вып. 4). С.16-22.

4. Tadros T.F., Vincent B. Encyclopedia of Emulsion Technology. V. 1. New York: Marcel Dekker, New York-Basel, 1983. 129 p.

5. Kaptay G. Interfacial criteria for stabilization of liquid foams by solid particles // Colloids and Surfaces. A.: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 230. pp. 67-80.

6. Denkov N.D., Ivanov I.B., Kralchevsky P.A. A possible mechanism of stabilization by solid particles // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 50. pp. 585-593.

7. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V., Vilkova N.G. J. Experimental investigation of the capillary pressure influence on breaking of emulsions stabilized by solid particles // Colloid Interf. Sci. 2004. V.276. pp. 465-474.

8. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Phase inversion in emulsions stabilised by solid particles Advances in Colloid Interface Sci. 2004. V. 108-109. pp. 151-158.

9. Binks B.B., Horozov T.S. Aqueous foams stabilised solely by silica nanoparticles // Angew. Chem. 2005. V. 44. pp. 3722-3725.

10. Fujii S., Iddon P.D., Ryan A.J. Aqueous particulate foams stabilized solely with polymer latex particles // Langmuir. 2006. V.22. pp. 7512-7520.

11. Hassander H., Johansson B., Törnell B. The mechanism of emulsion stabilization by small silica (Ludox) particles // Colloid and Surfaces. 1989. V. 40. pp. 93-105.

12. Кругляков П.М. Механизмы пеногасящего действия // Успехи химии. 1994. Т. 63, №6. С. 493–505.

13. Вилкова Н.Г. Влияние свойств пен и пенных пленок на флотационное выделение органической жидкости // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. 2016. №2. С. 22–32.

## References

1. Vilкова N.G., Mishina S.I., Shatina E.A. ChemChemTech. 2023. V. 66. № 6. pp. 54-60.
2. Vilкова N.G., Mishina S.I., Mazurin N.N., Shumkina A.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2023, № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2023/8341](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2023/8341).
3. Kruglyakov P.M., Koreckij A.F. Izv. sib. otd. AN SSSR. Ser. him. nauk. 1971. N 9 (vyp. 4). pp.16-22.
4. Tadros Th.F., Vincent B. Encyclopedia of Emulsion Technology. V. 1. New York: Marcel Dekker, New York-Basel, 1983. 129 p.
5. Kaptay G. Colloids and Surfaces. A.: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 230. pp. 67-80.
6. Denkov N.D., Ivanov I.B., Kralchevsky P.A. J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 50. pp. 585-593.
7. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V., Vilкова N.G. J. Colloid Interf. Sci. 2004. V.276. pp. 465-474.
8. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Advances in Colloid Interface Sci. 2004. V. 108-109. pp. 151-158.
9. Binks B.B., Horozov T.S. Angew. Chem. 2005. V. 44. pp. 3722-3725.
10. Fujii S., Iddon P.D., Ryan A.J. Langmuir. 2006. V.22. pp. 7512-7520.
11. Hassander H., Johansson B. Colloid and Surfaces. 1989. V. 40. pp. 93-105.
12. Kruglyakov P.M. Uspekhi himii 1994. V. 63, № 6. pp. 493–505.
13. Vilкова N.G. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Povolzhskij region. Estestvennye nauki. 2016. № 2. pp. 22–32.

**Дата поступления: 7.03.2024**

**Дата публикации: 18.04.2024**