

ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНОГО ПЕСКА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДО-НЕФТЯНЫХ СМЕСЕЙ

М.Р. Камалдинова^{1,2*}, Н. Рахымжан¹, М. Нажипкызы^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан

²КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

Дата поступления:

2 ноября 2020

Принято на печать:

7 декабря 2020

Доступно онлайн:

28 декабря 2020

УДК:

АННОТАЦИЯ

В данной работе одностадийным пламенным методом были синтезированы гидрофобные углеродные слои на поверхности речного песка. Полученный одностадийным методом песок является супергидрофобным с углом смачивания свыше 140°. Созданный супергидрофобный песок, покрытый сажей обладающей гидрофобными свойствами был исследован физико-химическими методами, такими как, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС). Гидрофобные свойства углеродных отложений были количественно оценены путем измерения угла смачивания капли воды, нанесенных на поверхность углеродной пленки. Для изучения свойств смачиваемости гидрофобных углеродных слоев было проведено капельное испытание воды. Полученный песок использован для отделения нефти от воды.

Ключевые слова: гидрофобность, супергидрофобный песок, угол смачивания, горение, сорбент.

Введение

Основные механизмы смачивания на структурированных твердых поверхностях изучались десятилетиями. В 1936 году Венцель [1] пришел к выводу, что смачиваемость твердой подложки должна быть прямо пропорциональна физическому состоянию (шероховатости) смачиваемой поверхности. В 1944 году в фундаментальной работе Кэсси и Бакстера была представлена связь между смачиваемостью гидрофобных поверхностей и шероховатостью и пористостью поверхности, в частности, сравнение тех, которые встречаются в природе, с теми, которые искусственные или ненатуральные [2]. Кэсси и Бакстер предположили, что “водоотталкивающая способность утки обусловлена структурой ее перьев”, а не природным водоотталкивающим агентом или химией поверхности (например, природным маслом и т.д.). Известно, что ультрагидрофобность, проявляемая листом лотоса, обусловлена наличием на его поверхности нано-

микромасштабных архитектур, которые способствуют шероховатости, тем самым усиливая его гидрофобность [3]. Были предложены два основных типа гидрофобности, а следовательно, и две модели [4]. Первая модель относится к гидрофобной поверхности, в которой капля воды смачивает поверхность и закрепляется. Эта модель известна как равновесное состояние Венцеля и возникает, когда микроскопические зазоры поверхностной структуры достаточно велики, чтобы поверхностное натяжение капли воды было нарушено под ее собственным весом. Другая модель – это равновесное состояние Кэсси-Бакстера, в котором поверхностное натяжение капли воды не нарушается. Вместо этого капля опирается на микроскопические структуры, образующие поверхность, создавая под каплей границу раздела твердое тело-воздух-жидкость. Состояние смачивания Кэсси-Бакстера – это уникальное физическое свойство, которое предлагает широкий спектр новых и захватывающих применений (например, самоочище-

*Ответственный автор

E-mail: marzhan.kamaldinova@mail.ru (М. Камалдинова).

ние, защита от пятен, коррозионная стойкость и т.д.). Фундаментальные свойства смачивания, постулированные Кэсси-Бакстером и Венцелем, были исследованы для проектирования и разработки различных типов гидрофобных поверхностей для широкого спектра применений. В настоящее время продукты с гидрофобными поверхностями пользуются большим спросом и могут быть найдены в широком спектре применений от повседневных товаров (например, пятновыводители в одежде, анти-запотевание и антиобледенение) до более сложных систем. Применение гидрофобных поверхностей может значительно помочь подавить недостатки, обнаруживаемые в настоящее время в сложных системах, таких как обледенение или обледенение, теплообменники, сопротивление, загрязнение в трубах, запотевание и многие другие [5-9].

В настоящее время супергидрофобность является предметом значительных исследований для широкого спектра применений, таких как самоочищающиеся поверхности, микрофлюидика, водонепроницаемые и защищающие от дождя ткани, отделение воды от масла, туман, снижение трения, антибактериальные покрытия, антиобледенительные покрытия и т.п. [2-9]. Кроме того, гидрофобные покрытия привлекают интерес в областях коррозии и защиты. Повышая гидрофобность покрытия, ограничивая контакт с агрессивной средой, такой как вода, можно снизить скорость коррозии металлов [10].

Смачиваемость-это растекаемость воды по твердой поверхности. На плоской поверхности угол контакта фиксирован и определяется поверхностной свободной энергией в соответствии с уравнением Юнга [11].

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

где θ_0 - угол контакта твердой поверхности, а $\gamma_{т-г}$, $\gamma_{т-ж}$ и $\gamma_{ж-г}$ - межфазное натяжение твердого тела-газа, твердого тела-жидкости и жидкости-газа, соответственно. На шероховатой поверхности обычно наблюдаются два супергидрофобных состояния: состояние Венцеля и состояние Касси [12-16]. В состоянии Венцеля капли воды прижимаются к поверхности в режиме мокрого контакта, и в результате наблюдается высокий гистерезис угла контакта. Поскольку капли воды не могут скользить по поверхности, угол скольжения не является хорошей мерой гистерезиса высокого угла контакта. В отличие от этого, в состоянии Касси капли воды принимают режим «non-wet-contact» на твердых поверхностях и могут легко катиться благодаря своей низкой силе сцепления. Здесь угол скольжения может отражать гистерезис угла контакта.

Листья лотоса являются примерами супергидрофобных поверхностей в состоянии Касси и проявляют высокий угол контакта и очень низкий гистерезис, что приводит к наблюдаемому эффекту самоочищения [17-20].

В настоящее время предложено множество методов синтеза этих покрытий, таких как химическое осаждение, золь-гель метод, анодирование и др. [21]. Однако эти методы представляются сложными и требуют модификации дорогостоящими кремнийфторсодержащими гидрофобными молекулами [22]. Еще одним недостатком известных гидрофобных покрытий является их низкая механическая стабильность. Одним из способов решения этой задачи является получение нанокompозитного покрытия, состоящего из полимерной матрицы, заполненной наночастицами графена и оксида цинка [23].

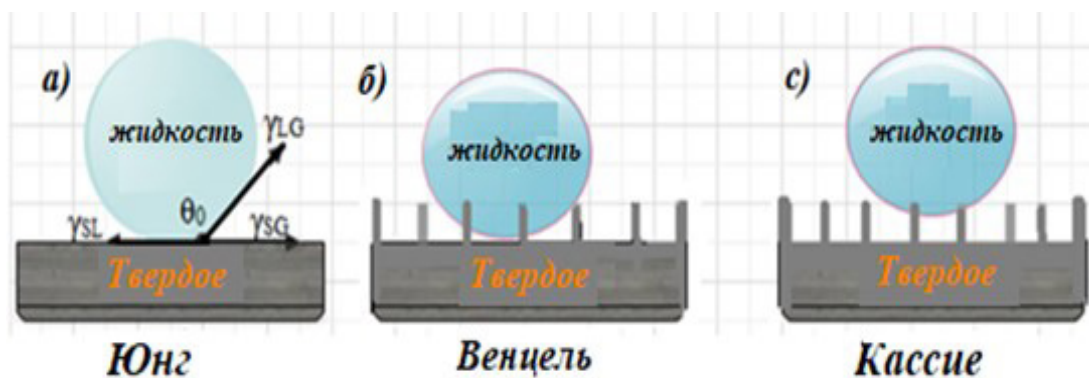


Рис. 1. Угол контакта воды.

В Институте проблем горения ранее проводились исследования по синтезу сажи с гидрофобными свойствами в режиме горения [24-27] и установлено образование сажевых частиц диаметром 20-40 нм с углами контакта 130-170°.

Экспериментальная часть

Для создания супергидрофобного песка просеивали речной песок через лабораторное сито. Просеянный песок тщательно промывался дистиллированной водой и этанолом. Затем песок сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 2 часов.

Определенное количество песка подвергалось воздействию пламени горелки с пропаном в качестве топлива в течение 10 мин, для осаждения углеродного слоя на поверхности песка. Расход пропана составлял 170 см³/мин, расход воздуха варьировалась от 50 до 100 см³/мин. На рисунке 2 приведена фотография пламенного метода нанесения углеродного гидрофобного слоя (сажи) на поверхность речного песка.

Морфология осажденных углеродных слоев (сажевых частиц) на поверхность песка были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Элементный анализ образцов исследован на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре. Для определения структуры осажденного углеродного слоя (сажи) на поверхности песка применялась метод Рамановской спектроскопии. Угол смачивания созданного гидрофоб-

ного песка измеряли анализатором KRUSS при комнатной температуре.

Количество адсорбированного масла определялось по методу описанной в работе [28]. Нефть капали на поверхность воды с помощью дозатора, затем созданный супергидрофобный песок (далее сорбент) распределяли от 1 до 2 г. Адсорбционную способность сорбента определяли по следующему уравнению:

$$q = (m_{mc} - m_c) / m_c$$

где, q – адсорбционная емкость сорбента (г/г), m_{mc} – масса сорбента и адсорбированного масла (г), m_c – начальная масса сорбента (г).

Результаты и обсуждения

В таблицах 1-3 приведены результаты адсорбционной способности сорбента при различных расходах кислорода (50 см³/мин, 70 см³/мин, 100 см³/мин).

Из результатов видно, что изменение расхода кислорода не оказывает существенное влияние на адсорбционную способность сорбента.

На рисунке 3, (а-г) представлены фотографии процесса очистки водной поверхности от нефтяных остатков.

Из рисунка 3 очевидно, то, что полученный песок не тонет на дно емкости с водой, так как имеет гидрофобное свойство. Кроме того, хорошо очищает поверхность от нефтяных отходов.



Рис. 2. Фотография пламенного метода нанесения углеродного гидрофобного слоя.

Таблица 1Результаты адсорбционной способности сорбента при C_3H_8 (170 см³/мин)/ O_2 (100 см³/мин)

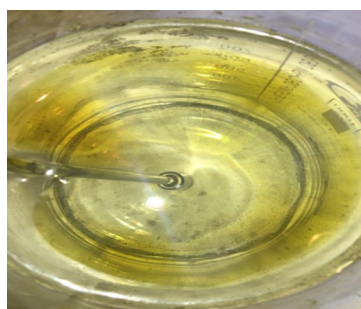
$C_3H_8(170 \text{ см}^3/\text{мин})/O_2(70 \text{ см}^3/\text{мин})$			
Масса сорбента, г	Количество капель	$m_{\text{мсл}}$, г	q , г /г
1.0	10	1.65	0.65
1.5	15	2.46	0.64
2.0	20	3.10	0.55

Таблица 2Результаты адсорбционной способности сорбента при C_3H_8 (170 см³/мин)/ O_2 (70 см³/мин)

$C_3H_8(170 \text{ см}^3/\text{мин})/O_2(70 \text{ см}^3/\text{мин})$			
Масса сорбента, г	Количество капель	$m_{\text{мсл}}$, г	q , г /г
1.0	10	1.69	0.69
1.5	15	2.34	0.56
2.0	20	2.95	0.48

Таблица 3Результаты адсорбционной способности сорбента при C_3H_8 (170 см³/мин)/ O_2 (70 см³/мин)

$C_3H_8(170 \text{ см}^3/\text{мин})/O_2(70 \text{ см}^3/\text{мин})$			
Масса сорбента, г	Количество капель	$m_{\text{мсл}}$, г	q , г /г
1.0	10	1.69	0.64
1.5	15	2.47	0.65
2.0	20	2.95	0.48



(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3. Процесс очистки водной поверхности от нефтяных остатков: (а) – масло на поверхности воды; (б) – распределение сорбента; (в) – процесс сорбции; (г) – очищенная поверхность воды.

Для установления полной информации о структуре и свойствах образовавшейся сажи на поверхности песка были проведены исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния, рисунок 4 (а-в).

Результаты Рамановской спектроскопии показали, что в полученных образцах песка на поверхностном сажистом слое наблюдаются наличие двух пиков 1354 см^{-1} (D - аморфный) и 1608 см^{-1} (G - графитовый), что соответствует фазе аморфного углерода.

Угол контакта воды созданного гидрофобного песка измеряли KRUSS анализатором при комнатной температуре (рисунок 5).

Из рисунка 5 видно, что угол контакта выше $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе JOL - 100CX с рабочим напряжением $U = 100\text{ кВ}$. Препараты готовились методом сухого препарирования на медно-палладированных сеточках (рисунок б).

Из СЭМ снимков видно, что при увеличении расхода воздуха, диаметр сажевых частиц, ко-

торые обволакивают частицы песка меняются, например, диаметр частицы сажевого образца полученной при расходе воздуха $100\text{ см}^3/\text{мин}$ составляет от $582,8\text{ нм}$ до $3,07\text{ микрон}$.

Элементный анализ образцов показало, что все образцы состоят в основном из С, О, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe. Однако, наблюдается, что при увеличении расхода воздуха до $100\text{ см}^3/\text{мин}$ содержание углерода возрастает до $28,58\%$, так как, при расходе воздуха $50\text{ см}^3/\text{мин}$ содержание углерода - $17,42\%$; при расходе воздуха $70\text{ см}^3/\text{мин}$ содержание углерода - $23,44\%$.

Заключение

Таким образом, создан супергидрофобный песок на основе сажи обладающей супергидрофобными свойствами. Созданный песок был исследован различными физико-химическими методами, такими как, сканирующая электронная микроскопия, энергодиспер-

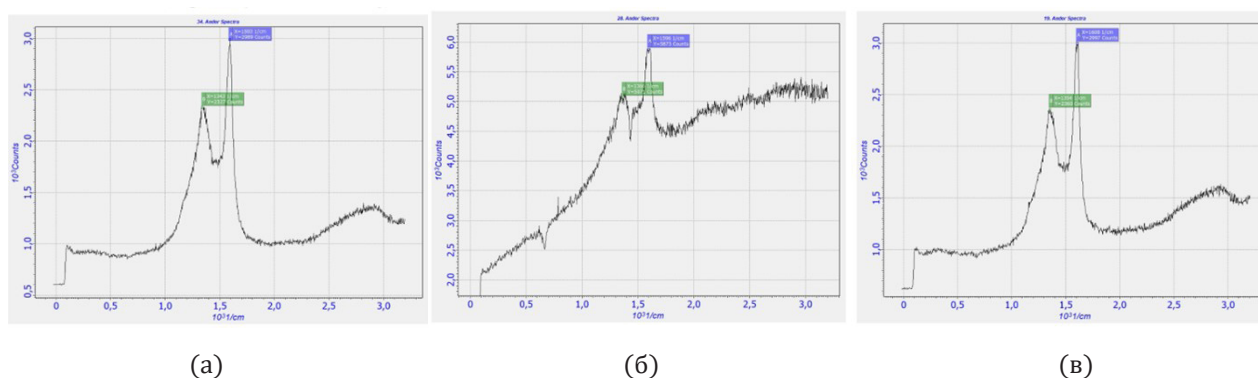


Рис. 4. Рамановская спектроскопия полученного супергидрофобного песка при различных соотношениях воздуха: (а) – $50\text{ см}^3/\text{мин}$; (б) – $70\text{ см}^3/\text{мин}$; (в) – $100\text{ см}^3/\text{мин}$.

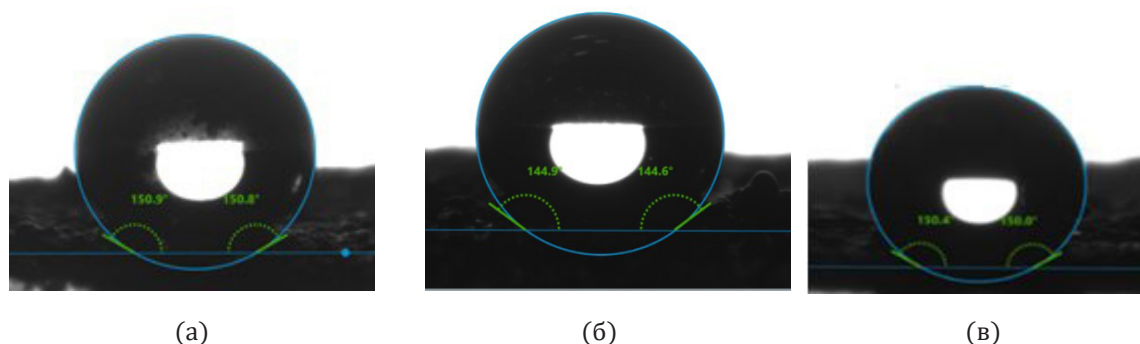


Рис. 5. Фото капли воды на поверхности супергидрофобного песка при различных расходах воздуха: (а) – $100\text{ см}^3/\text{мин}$; (б) – $70\text{ см}^3/\text{мин}$; (в) – $50\text{ см}^3/\text{мин}$.

сионно рентгеновская спектроскопия, рамановская спектроскопия. Полученный супергидрофобный песок@сажа очищает водную поверхность от нефти.

Список литературы

- [1]. Wenzel RN (1936) Resistance of solid surfaces to wetting by water. *IndEngChem* 28(8):988–994
- [2]. Cassie ABD, Baxter S (1944) Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc* 40:546–551
- [3]. Patankar NA (2004) Mimicking the lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars. *Langmuir* 20(19):8209–8213
- [4]. Pozzato A, Zilio SD, Fois G, Vendramin D, Mistura G, Belotti M et al (2006) Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography. *MicroelectronEng* 83(4–9):884–888
- [5]. Sethi SK, Manik G (2018) Recent progress in super hydrophobic/hydrophilic self-cleaning surfaces for various industrial applications: a review. *Poly PlastTechnolEng* 57(18):1932–1952
- [6]. Chermahini SH, Ostad-Ali-Askari K, Eslamian S, Singh VP (2018) Recent progress in self-cleaning materials with different suitable applications. *Am J EngApplSci* 11(2):560–573
- [7]. Fortin G (2017) Super-Hydrophobic coatings as a part of the aircraft ice protection system. SAE International. <https://saemobilus.sae.org/content/2017-01-2139/>. Accessed 26 July 2020
- [8]. Lin Y, Chen H, Wang G, Liu A (2018) Recent progress in preparation and anti-icing applications of superhydrophobic coatings. *Coatings* 8(6):208–241
- [9]. Chavan S, Cha H, Orejon D, Nawaz K, Singla N, Yeung YF et al (2016) Heat transfer through a condensate droplet on hydrophobic and nanostructured superhydrophobic surfaces. *Langmuir* 32(31):7774–7787
- [10]. R. Blossey, *Nat. Mater.* 2. – 2003. – P. 301.
- [11]. Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond.* - 1805. – V. 95. – P. 65–87.
- [12]. R. N. Wenzel. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* -1936. - V. 28. - P. 988-994.
- [13]. A. B. D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* -1944. - V. 40. - P. 546-551.
- [14]. D. Öner, T. J. McCarthy. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability. *Langmuir.* –2000. – V.16. – P. 7777-7782.
- [15]. A. Lafuma, D. Quéré. Superhydrophobic states. *Nature Materials.* – 2003. – V.2. – P. 457-460.
- [16]. N. A. Patankar. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir.* –2003. – V.19. – P. 1249-1253.
- [17]. A. Dupuis, J. M. Yeomans. Modeling Droplets on Superhydrophobic Surfaces: Equilibrium States and Transitions *Langmuir.*–2005. – V. 21. – P. 2624-2629.
- [18]. W. Barthlott, C. Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta.*–1997. – V. 202. –P. 1-8.
- [19]. L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water. *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 1857-1860.
- [20]. D. Zhang, L. Wang, hongchang Qian, Xiaogang Li. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, *Technol. Res.* – 2016. – V. 13 (1). - P. 11–29.
- [21]. F. Zhang, H. Aian, L. Shang, Zh. Wang, X. Lee, D. Zhang. Superhydrophobic carbon nanotubes / epoxy nanocomposite coating by surface one-step spraying. *Surface and coating Technology.* - 2018.- V.12. - P.62-75.
- [22]. N. Yang, L. Zhua, A. Chenb, D. O. Yea, T. Yeb. Surface topography and hydrophobicity of aqueous fluorinated acrylic / silica hybrid coatings. *Colloids and surfaces A: physico-chemical and engineering aspects.* - 2015. - V. 484. - P. 62-69.
- [23]. A. Siab, Hiawatha. Obtaining a superhydrophobic surface of ZnO nanorods with corrosion resistance by combining thermal oxidation and surface modification. *Materials and letters.* - 2015. - V. 151. - P. 24-27.
- [24]. М. Нажипкызы, З.А. Мансуров, И.К. Пури, Б.Т. Лесбаев, Т.А. Шабанова, И.А. Цыганов. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // Нефть и газ. - 2010. - №5. – С. 27-33.
- [25]. Z.A. Mansurov, M. Nazhipkyzy, B.T. Lesbayev, N.G. Prikhodko, M. Auyelkhanzyzy, I.K. Puri. Synthesis of superhydrophobic carbon surface during combustion propane. *Eurasian Chem Tech J.*– 2012. 14(1):19–23.
- [26]. М. Nazhipkyzy, Z.A. Mansurov, T.S. Temirgaliyeva. Superhydrophobic sand on the basis of nanosoot obtained by combustion of waste oil, *Int. J. Chem. Chem. Eng. Sys.*, 2 (2017) 7-11.
- [27]. Б.Т. Лесбаев, Г.Т. Смагулова, А.Е. Баккара, Г.О. Турешева, А.К. Кенжегулов, Е.С. Меркибаев, Н.Г. Приходько, Е.Т. Алиев, З.А. Мансуров. Получение супергидрофобной сажи, путем утилизации полиэтиленовых отходов. IX Международный симпозиум «Физика и хи-

мия углеродных материалов/Наноинженерия». – Алматы, 2012. – С.190-193.

- [28]. Paul C. Uzoma, Fucun of Liua, Long Hua, Jichao Zhang, En-houhan, Ke Schei, I. O. Arugala. Superhydrophobicity, conductivity and corrosion resistance of strong siloxaneacrylic-coatings modified with graphene nano sheets. Progress in the field of organiccoatings. – 2019. – V. 127. – P. 239-251.

Production of superhydrophobic sand for separation of water-oil mixtures

M.R. Kamaldinova^{1,2}, N.Rakhymzhan¹, M. Nazhipkyzy^{1,2}, Z.A.Mansurov^{1,2}

ANNOTATION

In this work, hydrophobic carbon layers on the surface of river sand were synthesized using propane as fuel using a single-stage flame method. When burning propane with a burner, nano/micro soot can be easily applied to the surface of the sand. The sand obtained by the single-stage method is superhydrophobic with a wetting angle of more than 140°. The created superhydrophobic sand covered with soot with hydrophobic properties was studied by physical and chemical methods, such as scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EMF). Due to the simplicity of the synthesis process and the possibility of large-scale production, the created superhydrophobic sand@soot is a good candidate for separating oil and water in real systems. The hydrophobic properties of carbon deposits were quantified by measuring the contact angle of water droplets deposited on the surface of the carbon film. To study the wettability properties of hydrophobic carbon layers, a water drop test was performed. The resulting sand was used to separate oil from water.

Keywords: hydrophobicity, superhydrophobic sand, wetting angle, combustion, sorbent.

Су-мұнай қоспаларын бөлу үшін суфергидрофобтық құм өндіру

М.Р. Камалдинова^{1,2}, Н. Рахымжан¹, М. Нажипкызы^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}

АНДАТПА

Бұл жұмыста отын ретінде пропан пайдаланылған өзен құмының бетіндегі гидрофобты күйе қабаттары бір сатылы жалын әдісімен синтезделді. Жанарғы көмегімен пропанды жаға отырып нано/микро күйе құмның бетіне оңай отырғызылды. Бір сатылы әдіспен алынған құм аса гидрофобты және жұғу бұрышы 150° құрайды. Гидрофобты қасиеттері бар күйемен қапталған аса гидрофобты құм физика-химиялық әдістермен зерттелді, мысалы, сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), энергодисперсиялық рентген спектроскопиясы (ЭРС). Синтез процесінің қарапайымдылығы мен кең көлемді өндіріс мүмкіндігінің арқасында жасалған аса гидрофобты құм@күйе-бұл нақты жүйелердегі мұнай мен суды ажыратуға жақсы үміткер болып табылады. Көміртекті шөгінділердің гидрофобты қасиеттері көміртегі қабықшасының бетіне қолданылатын су тамшыларының жұғу бұрышын өлшеу арқылы анықталды. Гидрофобты көміртегі қабаттарының жұғу қасиеттерін зерттеу үшін суды тамшылатып сынау жүргізілді. Алынған гидрофобты құм мұнай қалдықтарын судан ажырату үшін пайдаланылды.

Кілт сөздер: гидрофобтылық, аса гидрофобты құм, жұғу бұрышы, жану, сорбент.