

## Влияние на някои фактори върху разделянето на емулсия от типа вода-масло. Част I. Изследване на омокрящата способност на някои течности

И. Марковска, Н. Зайтцев, Б. Богданов, Д. Георгиев, Я. Христов

*Influence of some factors on the separation of an emulsion of oil - water type. Part I. Investigation on the wet ability of some liquids: This work demonstrates that stable water - oil emulsions can effectively be split in a reactor filled based on cellulose and cotton. To clarify the reasons for the effectiveness of this material in more detail we investigated the properties of cellulose in the process of separation. For this purpose, two groups of experiments were carried out. In the present first part the ability of filter paper to absorb some liquid - water, diesel fuel, surfactants and mixtures on their base was studied.*

**Key words:** water, diesel fuel, surfactants, cellulose

### ВЪВЕДЕНИЕ

Известно е, че стабилни водно – маслени емулсии могат ефективно да се разделят в реактор, с пълнеж на основата на целулоза и на памук. За да се изяснят причините за ефективността на този материал ние по-подробно изследвахме свойствата на целулозата по отношение на процеса на разделяне [1-4]. Необходим е ефективен тест, за да се изследва способността на целулозата да поглъща вода, дизелово гориво и техните композиции с повърхностно - активни вещества. В качеството на такъв тест ние предлагаме да се използва пропиване на фиксирана проба от изследваната фаза на стандартни образци от същия тип филтърна хартия.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

При нанасяне на една капка вода или дизелово гориво върху филтърната хартия се образува петно с определена площ и след това разпространението на петното рязко се забавя. Доколкото дебелината на филтърната хартия и частта на сухото вещество в хартията са фиксирани, то площта на разлятото петно е право пропорционална на обема, в който се разпространява тази фаза. Тъй като равни обеми от различни течности образуват петна с различна площ то може да се заключи, че и водата и дизелово гориво не заемат всички капилярни пори в хартията, а само част от тях. Ако приемем, че общият обем на порите на хартията е фиксиран, то можем да направим извода, че площта на петното върху хартията ще бъде обратно пропорционална на наситеността на порестата среда от течността, т.е. частта на капилярите, които са достъпни за запълване с фазата от дадения вид. Ето защо, чрез измерване на площта на това петно, ние можем да получим представа каква част от капилярите в хартията е в състояние да се заеме от тази фаза.

За да се изследват възможностите на различните фази да се изместват една от друга от капилярите, ние последователно сме нанасяли върху хартия най-напред едната фаза и чакахме да се установи площта на петното и след това върху това петно се нанася втората фаза и се проследява как се изменя площта на първото петно. От това ние правим извода, способна ли е втората течност да измести първата от капилярните пори в хартията. В качество на изпитвани течности бяха избрани: вода, дизелово гориво (ДГ), хидрофобизатор (ПАВ) и масло (смес от ДГ и ПАВ).

За изследване на особеностите на свойствата на целулозата в процеса на разделяне на стабилни емулсии, в началото ние проведохме изследванията върху филтърна хартия със среден диаметър на порите на филтърната хартия,  $d = 10 \mu\text{m}$ .

На хоризонтално разположен лист филтърна хартия се насят няколко капки от първия компонент: вода, дизелово гориво, повърхностно-активно вещество или масло. След около четири - пет минути се измерва площта на влажното петно върху хартията. Беше отбелязано, че колкото по-нисък е вискозитета на течността, толкова по-бързо се извършва пропиването. След това в центъра на петното се нанасят няколко капки от друг компонент и се наблюдава как се изменя площта на омокрената област.

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

В Таблица 1 са дадени експерименталните резултати за овлажняване на образци от филтърна хартия и са фиксирани обемите на течността.

Таблица 1. Влияние на течността върху условията на пропиването от целулозата

№	Първи компонент	Електропроводимост, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Втори компонент	Диаметър на петното, cm		Площ, омокрена от течността			
				$d_1$ , sm	$d_2$ , sm	$S_{1,2}$ , $\text{sm}^2$	$S_2$ , $\text{sm}^2$	$\frac{\Delta S}{\text{sm}^2}$	$S_2/S_1$
1	вода	313,1	ПАВ	3.3	3,3	8.5	8,5	0,0	1,0
2			ДГ	2.6	4.6	5.3	16.6	11.3	3.1
3			Масло	3.7	3.7	10.7	10.7	0.0	1.0
4	ДТ	0,079	ПАВ	3.5	5.1	9.6	20.4	10.8	2.1
5			$\text{H}_2\text{O}$	3.4	5.0	9.1	19.6	10.6	2.2
6			Масло	3.7	4.7	10.7	17.3	6.6	1.6
7	ПАВ	0,000	$\text{H}_2\text{O}$	2.5	3.5	4.9	9.6	4.7	2.0
8			ДГ	2.5	4.4	4.9	15.2	10.3	3.1
9			Масло	2.5	6.0	4.9	28.3	23.4	5.8
10	Масло	0,095	ПАВ	2.7	4.0	5.7	12.6	6.8	2.2
11			$\text{H}_2\text{O}$	3.2	3.7	8.0	10.7	2.7	1.3
12			ДГ	3.5	5.0	9.6	19.6	10.0	2.0

Заб.:  $d_1$  и  $d_2$  са диаметрите на петната след намокряне с първия и втория компонент, а  $S_1$  и  $S_2$  - съответната площ.

### 3.1. Обсъждане на резултатите от таблица 1

а) нанасяне на дизелово гориво върху вода и на вода върху дизелово гориво (ДГ/В и В/ДГ)

При нанасяне на ДГ на повърхността на омокрената с вода хартия, площта на влажното петно се увеличава приблизително 2-3 пъти в сравнение с първоначалната площ. Като се има предвид, че водата и дизелово гориво не се смесват, има две възможности да се обясни това. Първо, ДГ се разтича по повърхността на хартията, намокрена с вода върху сухата повърхност, в която след това се абсорбира. Очевидно е, че това води до увеличение на площта на намокряне. На второ място, ДГ може да измести вода от порите и увеличаването на площта ще се дължи на изместената вода, която ще се преразпредели към периферията на намокрена повърхност. Допълнително проведените експерименти показаха, че хартията съдържа както хидрофилни така и хидрофобни пори. От това следва, че хартията може да попие както ДГ така и вода, при това порите, които свързват водата и порите, които свързват ДГ, не съвпадат. В обратния експеримент, когато се нанася вода на напоена с дизелово гориво повърхност

също се наблюдава увеличаване на площта след пропиване. Освен това трябва да се отбележи, че ДГ поради големия си вискозитет пропива хартията по-бавно, отколкото водата.

*b) нанасяне на масло върху вода и вода върху масло (М/В и В/М)*

От таблица 1 следва, че при нанасяне на масло на омокрената с вода филтърна хартия, площта на омокрената повърхност не се променя. Тъй като след разлагане на емулсията в отделеното масло присъства ПАВ, то повърхността на капката масло в известна степен притежава хидрофилни свойства. Обаче, тази хидрофилност е ниска, така че избраното масло и вода не се смесват. Ако при нанасяне на масло на повърхността площта на омокрената област не се увеличава, то следователно маслото запълва порите в хартията, които водата не е запълнила. Само така може да се обясни защо в този случай намокрена повърхност не се променя. Този резултат потвърждава хипотезата, че в хартията едновременно има пори, които притежават селективност за всяка от течните фази. В обратния експеримент, при нанасяне на вода на напоена с масло хартия, площта на влажната повърхност се увеличава, но съвсем леко.

Присъствието в хартията както на хидрофилни, така и на хидрофобни пори се потвърждава и с друг експеримент. При поставяне на навлажнена с вода хартия в масло, част от водата се изхвърля от хартията и се пълни с масло. Ако хартията се импрегнира с масло и се помести във вода, част от маслото се отделя и освободеният обем се запълва с вода. Все пак и в двата случая заместването на една фаза в друга не е пълно.

*c) нанасяне на масло върху дизелово гориво (М/ДГ)*

При нанасянето на една капка масло върху хартия, напоена с дизелово гориво, се наблюдава същото явление, както при нанасяне на вода върху напоена с дизелово гориво хартия. Това означава, че след нанасяне на масло площта на омокрената повърхност се увеличава. Обаче в този случай увеличението не е толкова забележимо, както при експеримента с водата. Вероятно причината за това е че маслото, което има едновременно хидрофилни и хидрофобни свойства частично се смесва с дизеловото гориво, увеличавайки неговия обем, а оттам и площта на намокряне, а другата част от него се абсорбира в хартията като самостоятелна фаза.

*d) нанасяне на вода върху ПАВ и ПАВ върху вода (В/ПАВ, ПАВ/В)*

При нанасяне на вода върху хартия, напоена с ПАВ площта на намокрена област се увеличава. Вероятно, това протича, защото ПАВ проявяващ както хидрофилни и хидрофобни свойства напълно запълва всички пори в хартията. Водата слабо се смесва с ПАВ, затова при нанасяне на вода върху хартия, пропитата с ПАВ, водата се разтича по тази повърхност. В резултат на това водата запълва порите само извън намокрена с ПАВ част. В алтернативен вариант при нанасяне на ПАВ на хартия, намокрена с вода, площта на намокрена повърхност не се увеличава. Това означава, че ПАВ заема свободните пори в омокрения с вода обем. Тъй като разтвора на ПАВ е оцветен, ясно се вижда, че петното ПАВ заема само част от площта, намокрена с вода. Това означава, че ПАВ по-активно се пропива в хартията, отколкото водата.

*e) нанасяне на дизелово гориво върху ПАВ и ПАВ върху дизелово гориво (ДГ/ПАВ и ПАВ/ДГ)*

Когато се нанася ДГ на повърхност напоена с ПАВ протича значително увеличение в областта на намокряне. При това размера на тъмното петно (ПАВ) практически не се изменя. Може да се предположи, че поради своите свойства, ПАВ запълва всички пори в навлажнения слой, затова основната част на ДГ просто се разтича по повърхността на хартията и се абсорбира в периферията на намокрена повърхност.

Ако се обработи с ПАВ хартия, намокрена с ДГ, то както в първия вариант площта на омокрената повърхност се увеличава, но в този случай, растящото петно, оцветено в тъмен цвят е ПАВ. Това означава, че в този случай можем да говорим за три едновременно протичащи процеси: пропиване с ПАВ на хидрофилните пори, смесване на ПАВ с ДГ и разтичане на ПАВ по повърхността, напоена с дизелово гориво.

f) *нанасяне на масло върху ПАВ и ПАВ върху масло (М/ПАВ и ПАВ /М)*

При нанасянето на масло на повърхността, напоена с ПАВ нейната площ се увеличава с няколко пъти. Обяснението на този ефект е просто: всички пори на хартията са пълни с ПАВ, а маслото – това е ДГ, наситено с ПАВ. Поради това маслото не се смесва с ПАВ и то просто се разпростира по повърхността напоена ПАВ и се абсорбира в периферията на петното. Трябва да се отбележи, че при обратното нанасяне на ПАВ върху повърхност напоена с масло, ПАВ се абсорбира от хартията, заемайки свободните пори, а останалата част се разтича по повърхността, оцветявайки я. При това площта на намокрена повърхност се увеличава не така силно, както в първия случай.

### 3.2. Резултати от изследванията върху филтриране на емулсии от филтри с пълнеж от целулоза от различни видове.

Проведени са експерименти по изучаване на условията на филтруване на изследваните течности през филтърна хартия. За целта е проведено филтруване през сухи филтри, както и през филтри, предварително омокрени с вода или масло. В Таблица 2 са показани резултатите от тези изследвания.

Таблица 2. Влияние на предварителната обработка на материала върху скоростта на филтруване

№	Вид обработка на филтъра	Пропусканата течност	Вискозитет, $\text{mm}^2/\text{s}$	Време и скорост на филтрация					
				1 слой хартия за филтриране			2 слоя хартия за филтриране		
				Обем, $\text{ml}$	Време, $\text{min}$	Скорост, $\text{ml}/\text{min}$	Обем, $\text{ml}$	Време, $\text{min}$	Скорост, $\text{ml}/\text{min}$
1	Необра ботен /Сух/	Вода	1.2	10	0.28	35.29	10	0.66	15.15
				20	0.6	33.33	20	1.58	12.66
				30	0.97	31.03	28	2.67	10.48
				35	1.83	19.09	–	–	–
2	Необра ботен /Сух/	Масло	14.43	10	4.3	2.31	10	13	0.76
				20	16	1.25	20	32	0.63
				30	60	0.50	30	90	0.33
				35	140	0.29	–	–	–
3	Обработен с масло	Вода	1.2	10	0.92	10.91	10	6	
				20	2.17	9.23			
				30	3.85	7.83			
4	Обработен с вода	Масло	14.43	10	30	0.33			
				20	60	0.33			
				30	105	0.29			
				33	160	0.21			
5	Необра ботен /Сух/	емулсия	61.4	1	180	$5.5 \cdot 10^{-3}$			
6	Обработен с вода	емулсия		1.2	1440	–			
				0.5	180	$2.7 \cdot 10^{-3}$			
				0.8	1440	–			
7	Обработен с масло	емулсия	1.6	180	$8.89 \cdot 10^{-3}$				
			3.2	1440	–				

При провеждане на експеримента беше отбелязано, че:

1) степента на филтриране на водата е около 15 пъти по-голяма от скоростта на филтриране на маслото. При това, разликата във вискозитета между водата и масло е 12 пъти ( $1,2 \text{ mm}^2/\text{s}$  за вода и  $14,43 \text{ mm}^2/\text{s}$  за масло),

2) при пропускане на вода през филтъра, пропит с масло и при пропускане на масло през филтъра, пропит с вода, импрегнирането бързо се измива на хартията. Обаче, както е видно от таблицата, предварителната пропитка оказва значително влияние върху скоростта на филтруване. При филтъра пропит с масло, скоростта на филтруване на водата е намалена 3 пъти, при филтъра, наситен с вода, скоростта на филтрация се е намалила 7 пъти. Получените резултати дават основание да се предположи, че върху условията на филтриране влияе не само вискозитета на течността, но и свойствата на порите на хартията.

При пропускане на емулсия през слой от филтърна хартия, беше установено, че скоростта на филтруване е много по-малка в сравнение с темпа на филтрация на водата и маслото. Вероятно спада в скоростта е свързан основно с по-високия вискозитет на емулсията ( $61,4 \text{ mm}^2 / \text{s}$ ), който е много по-голям от вискозитета на маслото и водата. Освен това, в резултат на филтруването през необработен (сух) филтър, ние сме получили разделяне на емулсията на масло и вода. В последващи експерименти беше установено, че при пропускане на емулсия през хартия, пропит с масло, се филтрира само маслото, а през филтър, напоен с вода - емулсия и масло. При това скоростта на филтриране за филтъра, пропит с масло е 3 пъти по-голяма от скоростта на филтъра, пропит с вода и 1,5 пъти по-голяма от скоростта за необработен филтър. Беше отбелязано, че по време на филтруването изходната емулсия става по-плътна, и след известно време филтруването спира.

Резултатите от изпитанията потвърждават, че върху скоростта на филтруване най – вече влияе вискозитета на течността: колкото по-голям е вискозитета, толкова по-бавно е филтруването. Освен това, върху скоростта на филтруване влияние оказва и предварителната обработка на хартията с масло или вода. При филтруването през филтърна хартия може едновременно да се получат масло и вода. При това в останалата емулсия частта на маслото се увеличава. Получените резултати потвърждават, че за филтърната хартия са характерни както хидрофилни, така и хидрофобни свойства.

## ИЗВОДИ

Въз основа на резултатите, получени при експериментите, могат да се направят следните заключения:

1. В хартията присъстват три вида пори: пори, достъпни за вода; пори, достъпни за дизелово гориво; пори, достъпни както за вода, така и за дизелово гориво.

2. Скоростта на пропиване нараства в реда: ПАВ < масло < ДГ < вода. По- всяка вероятност тази зависимост е свързана с вискозитета на изпитваната течност.

3. Присъствието в маслото на ПАВ, увеличава делът на капиларите достъпни за запълване с дизелово гориво.

## Благодарност

Авторите изказват своята искрена благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерство на образованието младежта и науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка (проект ДДВУ-02-106/2010).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wenbin Sun, Dejun Sun, Yunping Wei, Shangyin Liu, Shuiyan Zhang, Oil-in-water emulsions stabilized by hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose: Adsorption and thickening effect, Journal of Colloid and Interface Science, 311 (1) 228-236, 2007.

- [2] Song, J., Yamaguchi, T., Silva, D. J., Hubbe, M. A., and Rojas, O. J., Effect of charge asymmetry on adsorption and phase separation of polyampholytes on silica and cellulose surfaces, *J. Phys. Chem. B* 114 (2), 719-727, 2010.
- [3] Kim, J., Shan, W. Q., Davies, S. H. R., Baumann, M. J., Masten, S. J. and Tarabara, V. V. Interactions of Aqueous NOM with Nanoscale TiO<sub>2</sub>: Implications for Ceramic Membrane Filtration-Ozonation Hybrid Process, *Environ. Sci. Technol.* 43, 5488-5494, 2009.
- [4] Patent USA 6,821,531

**За контакти:**

Доц. Д-р Ирена Марковска, Университет Проф. Д-р Асен Златаров, 8010 гр. Бургас, ул. проф. Якимов №1, e-mail: [imarkovska@btu.bg](mailto:imarkovska@btu.bg)

**Докладът е рецензиран**