

# Влияние параметров коронной обработки поверхности полиакрилонитрильных мембран на эффективность разделения водомасляных эмульсий

В. О. Дряхлов<sup>а</sup>, М. Ю. Никитина<sup>а</sup>, И. Г. Шайхиев<sup>а</sup>,  
М. Ф. Галиханов<sup>а</sup>, Т. И. Шайхиев<sup>а</sup>, Б. С. Бонев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, e-mail: [ildars@inbox.ru](mailto:ildars@inbox.ru)

<sup>б</sup>«Университет проф. д-р Асен Златаров», пр. Я. Якимова, 1, г. Бургас, Болгария

Проведена обработка полиакрилонитрильных мембран с размером отсекаемых частиц 10 кДа в поле постоянного коронного разряда с целью увеличения производительности и эффективности разделения водомасляных эмульсий на базе масла «И-20А», стабилизированных ПАВ марки «Косинтанол-242». Показано, что воздействие коронного разряда способствует гидрофиллизации поверхности мембраны и сглаживанию поверхности фильтроэлементов. Определены параметры коронообработки, при которых достигаются максимальные значения производительности и селективности мембран.

*Ключевые слова:* полиакрилонитрильная мембрана, коронный разряд, обработка, водомасляная эмульсия, эффективность разделения.

УДК 537.523.3:628.316

В связи с интенсивным развитием промышленных производств образуется большое количество сточных вод (СВ), загрязненных различными примесями. Превалирующий вклад в загрязнение водных ресурсов вносят стоки предприятий нефтеперерабатывающей, металлургической, машиностроительной, нефтехимической и химической промышленности.

Особое место в рассматриваемой проблеме занимают СВ, содержащие нефтепродукты. Сырая нефть, а также многочисленные продукты ее переработки, широко применяемые в промышленности и в народном хозяйстве в качестве топлива, смазок, исходного сырья для нефтехимической промышленности и т.д., попадают в значительных количествах в ливневые промышленные сточные воды. При этом они могут частично или полностью растворяться в воде, образовывать эмульсии или пленку на водной поверхности. Попадая в объекты гидросферы – в открытые водоемы, почву, подземные водоносные горизонты, – нефть и нефтепродукты нарушают ход естественных биохимических процессов, вызывая гибель флоры и фауны водных объектов, снижая плодородие почвы.

В последнее время в мировом масштабе для водоподготовки и очистки СВ, в том числе и содержащих нефтепродукты, интенсивно развиваются мембранные методы. Как правило, для удаления продуктов переработки нефти применяют процессы ультрафильтрации с использованием мембран на основе полимеров различного строения [1, 2].

С целью улучшения эффективности и селективности выделения поллютантов из водных

сред мембраны подвергаются модификации, осуществляемой обработкой [3]: с помощью химических реагентов; пламенем; плазмой; коронным разрядом; лазерами; радиацией высоких энергий.

Сегодня в промышленном масштабе широко применяется обработка полимерных материалов с использованием коронного разряда, в основном для изменения их адгезионных характеристик. В частности, для модификации полимерных материалов из полипропилена [4, 5], полиэтилентерефталата [6], поливинилхлорида [7] и смесей полимеров [8–10]. Показано также, что коронный разряд возможно использовать для обработки полимерных мембран из полиэфирсульфона, применяемых для разделения водомасляных эмульсий [11]. Авторами указывается, что обработка коронным разрядом приводит к гидрофиллизации поверхности и увеличению скорости разделения эмульсии через мембрану.

Вместе с тем следует отметить, что в работах [4–11] применяется переменный коронный разряд. В отличие от него постоянный (униполярный) коронный разряд способен не только модифицировать поверхность диэлектрических материалов, но и придавать им электретные свойства, то есть способность в течение длительного времени сохранять поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия. Названное обстоятельство приводит к поляризации (или зарядке) диэлектрика, который после этого создает в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле [12–14]. Обширные области применения электретов в различных областях науки и техники [12–13] включают в том числе

фильтры и мембраны [13, 15, 16], что обусловлено влиянием электрического поля на протекание процессов смачиваемости, растворения и диффузии [13, 17]. Появление заряженного состояния в природных пористых цеолитах при воздействии электрических полей и разрядов приводит к улучшению их адсорбционной способности, что может использоваться при очистке сточных вод промышленных предприятий [18].

В связи с вышеизложенным в работе исследовалось влияние параметров постоянного коронного разряда на эффективность и селективность разделения эмульсий типа «масло в воде» с использованием плоских полиакрилонитрильных (ПАН) мембран толщиной и диаметром 0,15 и 47 мм соответственно с размером отсекаемых частиц 10 кДа. Плотность пор –  $(10^7-10^8)/\text{см}^2$ , эффективный диаметр пор извилистой структуры – 200–250 нм. Рассматриваемые мембраны получены методом формирования из раствора производства компании Millipore, Германия.

Структура полимерной цепи ПАН представлена на рис. 1. Умеренно гидрофильные мембраны на основе сополимеров акрилонитрила отличаются высокой устойчивостью к действию жиров, нефтепродуктов.

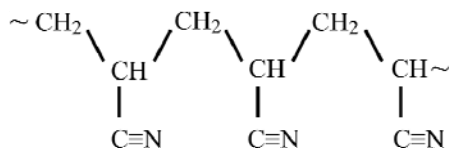


Рис. 1. Структура молекулы ПАН.

Короннообработка мембран проводилась следующим образом: с помощью генератора высокого напряжения на коронирующий электрод подавалось напряжение  $U_{пол} = 5, 10$  или  $15$  кВ отрицательной полярности. По истечении времени поляризации  $\tau_{пол} = 30, 60$  или  $90$  с генератор выключался, образцы снимались, определялись их электретные характеристики (потенциал поверхности  $V_3$ , В; напряженность электрического поля  $E$ , В/м; эффективная плотность заряда  $\sigma_{эф}$ , мкКл/м<sup>2</sup>) с помощью измерителя параметров электрического поля марки ИПЭП-1, и после они сразу же помещались в экспериментальную мембранную установку. Время от зарядки ПАН мембран короной до начала фильтрации не превышало одного часа.

Исследования показали, что стабильность электретного состояния ПАН мембран низка, что вполне логично. Названное обстоятельство объясняется тем, что электретирование полимеров в коронном разряде имеет место за счет инжекции носителей зарядов в объем диэлектрика и удержания их на энергетических ловушках различной природы. В процессе деполяризации происходят перенос заряда к поверхности полимера и его

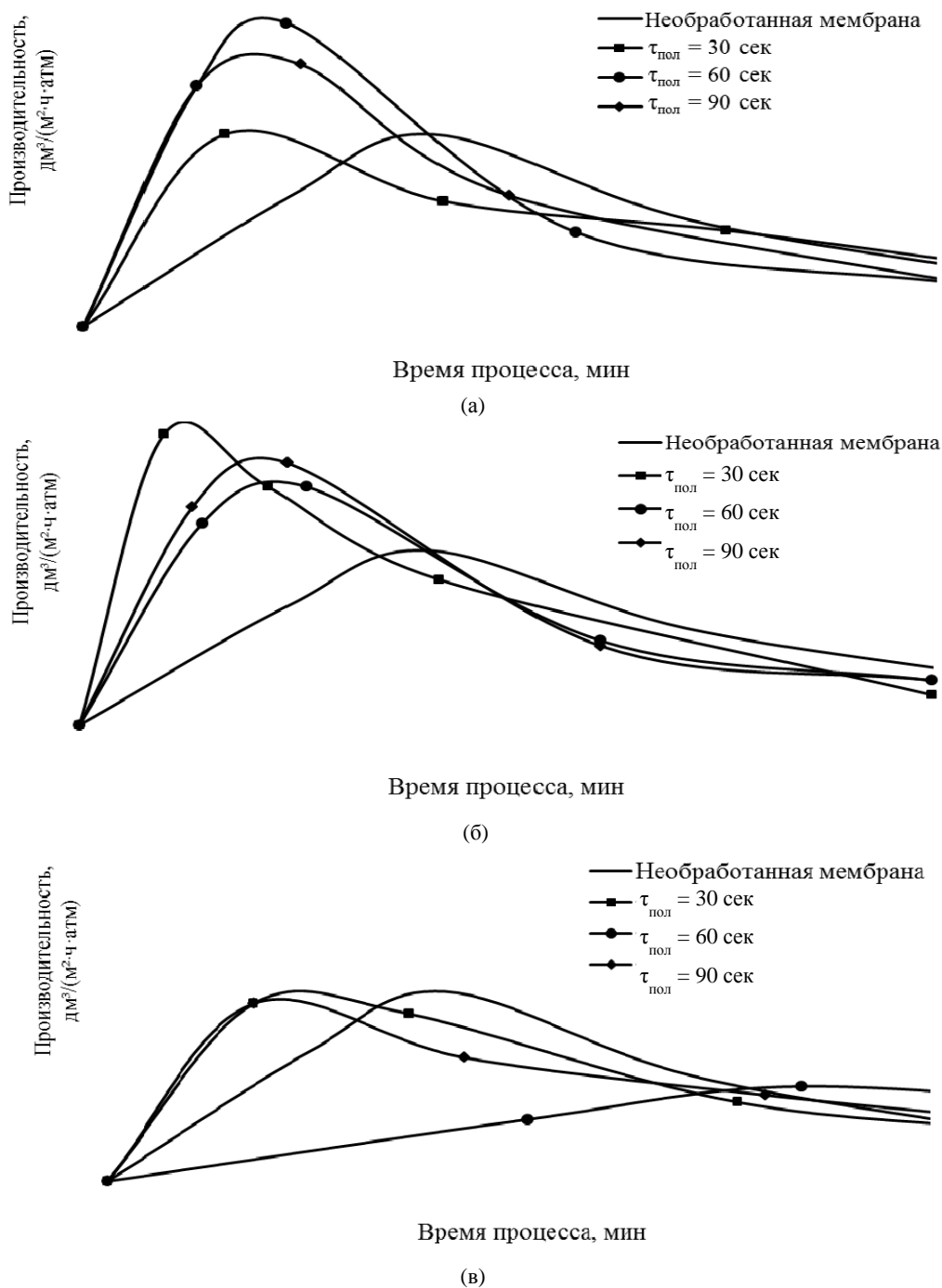
релаксация, определяющиеся удельным объемным электрическим сопротивлением материала, которое у полярного ПАН на 3–4 порядка ниже, чем у неполярных полимеров. Быстрый спад заряда электретов на основе полярных полимеров известен и наблюдался ранее [12, 19]. Электретные характеристики практически всех ПАН мембран через час после короннообработки составляют:  $V_3 = 3,3$  В,  $E = 3,7$  В/м,  $\sigma_{эф} = 0,003$  мкКл/м<sup>2</sup>.

В качестве разделяемой среды использовалась водомасляная эмульсия следующего состава: масло индустриальное марки «И-20А» – 20%, ПАВ марки «Косинтанол-242» – 2%, дистиллированная вода – 78%. Полученная эмульсия имеет монодисперсный характер, наибольшее количество частиц эмульсии (42%) имеют размер 179 нм (определено на анализаторе наночастиц марки «Malvern Zetasizer-Nano ZS»).

Конструкция мембранного модуля представляет собой полый цилиндр с внутренним объемом 200 мл, снизу которого закрепляется на подставке мембрана, а сверху подается сжатый воздух, нагнетаемый компрессором и создающий заданное значение давления. Эмульсия объемом 50 мл заливалась в рабочую ёмкость цилиндра, при этом одновременно включалось магнитное перемешивающее устройство. В результате чего на поверхности мембраны образовывался тангенциальный поток «cross-flow» с целью предотвращения явления концентрационной поляризации. С помощью системы креплений, уплотнений и зажимов мембранный модуль герметизировался. В проведенных экспериментах устанавливалось давление, равное 202,65 кПа, ранее определенное экспериментальным путём [21].

Селективность разделения полученной водомасляной эмульсии короннообработанными мембранами определялась по изменению значений показателя химического потребления кислорода (ХПК) до и после процесса разделения эмульсии, измеряемых на автоматическом титраторе марки «Т70» фирмы Mettler Toledo. Графики изменения производительности мембран, обработанных в поле коронного разряда при различных времени обработки и напряжении на электроде, в зависимости от времени прохождения разделяемого потока приведены на рис. 2.

Как показано на рис. 2, на первоначальном этапе процесса разделения эмульсии происходит увеличение рассматриваемого параметра вследствие прохождения фильтрата через свободный объём пор мембраны. Кроме того, выявлено увеличение производительности короннообработанных мембран, что, по всей видимости, связано с гидрофилизацией поверхности последних, а не их электретным состоянием, на что косвенно указывают низкие значения  $V_3$ ,  $E$  и  $\sigma_{эф}$  исходного



**Рис. 2.** Производительность разделения эмульсии ПАН мембранами с массой отсекаемых частиц 10 кДа, обработанными коронным разрядом при  $U_{пол}$ , кВ: (а) – 5; (б) – 10; (в) – 15.

и модифицированных фильтроэлементов, приведенные ранее. Дальнейшее снижение рассматриваемого параметра до равнозначных значений для исходной и модифицированной мембран обусловлено большим влиянием концентрационной поляризации масла на поверхности фильтроэлементов по сравнению с эффектом коронной обработки. Последующая эксплуатация мембран возможна после проведения регенерации.

Значения показателя ХПК фильтратов эмульсии приведены в табл. 1, из которых следует, что коронная обработка ПАН мембран с массой отсекаемых частиц 10 кДа способствует снижению рас-

считываемого параметра в сравнении с таковым показателем, полученным с применением исходной мембраны.

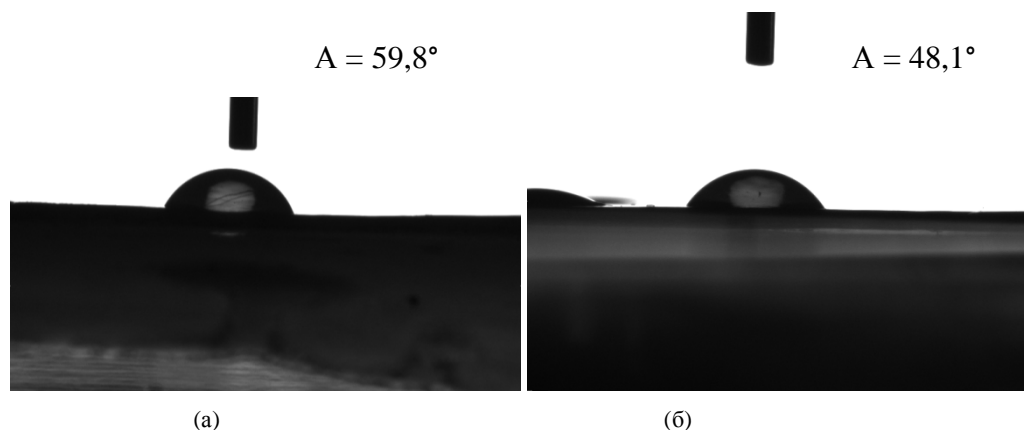
Проведенными измерениями определено, что наибольшее значение рассматриваемого параметра ( $4040 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ ) получено с использованием мембраны, подвергнутой обработке коронным разрядом при  $U_{пол} = 10 \text{ кВ}$  в течение 60 с. Мембрана, обработанная коронным разрядом при  $U_{пол} = 10 \text{ кВ}$  в течение 30 с, способствовала самому низкому значению ХПК фильтрата ( $1190 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ ). Селективность разделения водомасляной эмульсии при использовании этой

**Таблица 1.** Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении эмульсии короннообработанными ПАН мембранами с массой отсекаемых частиц 10 кДа

Напряжение на коронирующем электроде $U_{пол}$ , кВ	Значения ХПК, мг $O_2/дм^3$		
	Время обработки $\tau_{пол}$ , с		
	30	60	90
5	1850	4040	1400
10	1190	3830	2720
15	1280	1620	1430
Фильтрат исходной эмульсии	1900		
Исходная эмульсия	166550		

**Таблица 2.** Значения ХПК концентратов, полученных при разделении эмульсии ПАН мембранами с массой отсекаемых частиц 10 кДа, обработанными коронным разрядом

Напряжение на коронирующем электроде $U_{пол}$ , кВ	Значения ХПК, мг $O_2/дм^3$		
	Время обработки $\tau_{пол}$ , с		
	30	60	90
5	259400	257960	259500
10	259780	258080	258700
15	259700	259320	259430
Фильтрат исходной эмульсии	259200		
Эмульсия	166550		



**Рис. 3.** Микрофотографии капля дистиллированной воды на поверхностях мембран: (а) – исходной; (б) – модифицированной.

мембраны составила 99,0%, исходной мембраны – 98,0%; значения получены при относительной погрешности значения показателя ХПК – 0,78%.

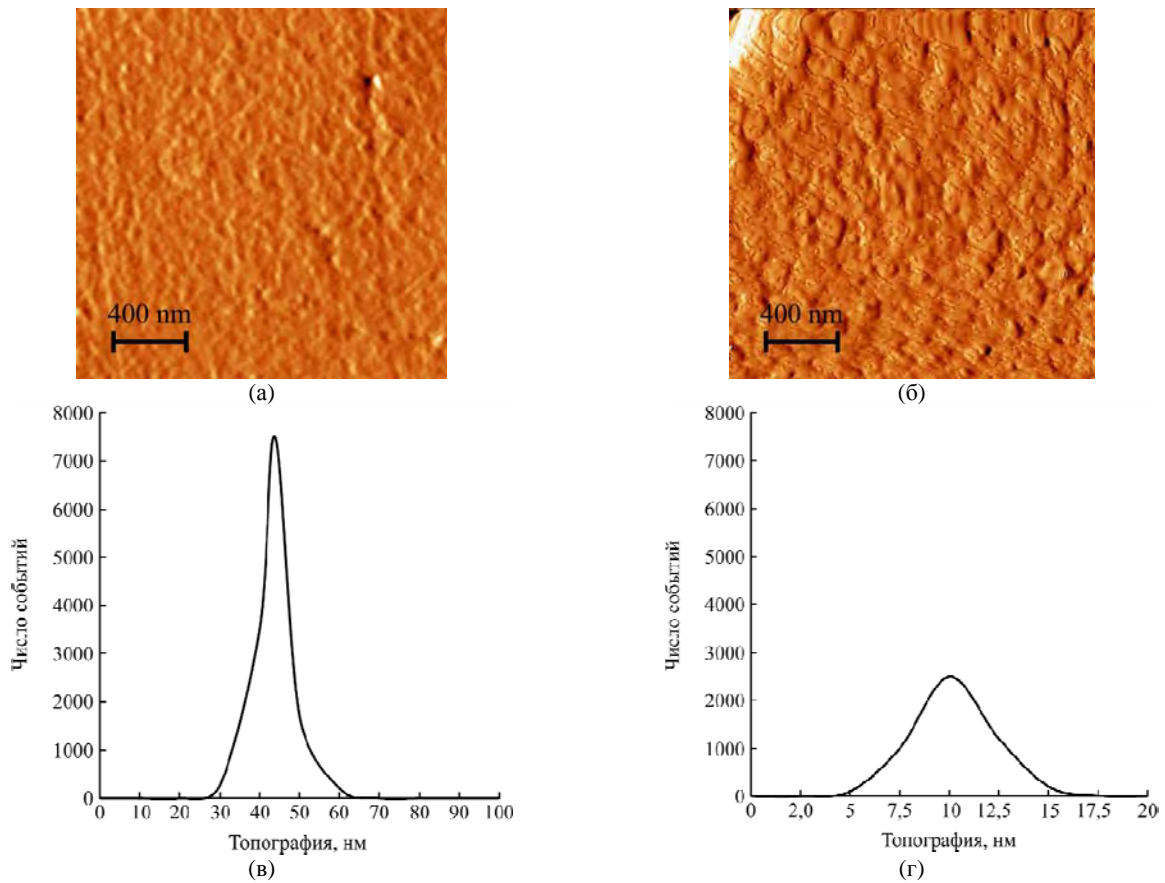
Анализ значений ХПК, приведенных в табл. 1, не выявил четких корреляций, хотя отмечено, что наибольшее значение названного параметра отмечается у фильтроэлементов, обработанных в поле коронного разряда в течение 60 сек.

Короннообработанная мембрана селективно пропускает молекулы воды, отталкивая неполярные молекулы углеводородов, входящих в состав масла, от поверхности, способствуя образованию высококонцентрированной эмульсии (табл. 2). Тем не менее значения ХПК у концентратов, полученных в результате разделения мембраны, практически идентичны.

Предполагалось, что коронирование в воздушной среде приведет к образованию на поверхности ПАН фильтроэлемента кислородсодержащих групп (карбонильные, спиртовые,

перекисные, простые и сложные эфирные), образующихся в результате воздействия ускоренных ионов с молекулами полимера, из которого изготовлена мембрана. Данное обстоятельство отмечено в ряде работ и даже при коронировании в среде азота [8]. Однако исследование поверхности мембран с использованием ИК-спектроскопии методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с визуализацией исследуемой области образца в диапазоне длин волн 400–4000  $см^{-1}$  показали полную (на уровне ошибки эксперимента) идентичность спектров исходного и короннообработанного образцов. По всей видимости, для возникновения названных ранее групп необходимы более длительное время воздействия коронного разряда и повышенное напряжение поляризации.

Как следует из фотографий (рис. 3), смачиваемость капель дистиллированной воды поверхности исходной (рис. 4а) и короннообработан-



**Рис. 4.** Изображения поверхности (а, б) с соответствующими графиками распределения выступов на поверхности мембраны (в, г) ПАН мембран: (а), (в) – исходная мембрана; (б), (г) – короннообработанная при  $U_{пол} = 10$  кВ и  $\tau_{пол} = 30$  с.

ной мембран (рис. 4б), а также соответствующие значения краевого угла смачивания, полученные методом растекающейся капли с помощью аппарата «Kruss DSA 20E» при 20°C различаются. В результате короннообработки ПАН мембраны при  $U_{пол} = 10$  кВ в течение 30 с происходит снижение рассматриваемого параметра с 59,8 до 48,1°, что подтверждает качественное воздействие коронного разряда на поверхность ПАН фильтроэлемента.

Следует отметить, что коронная обработка изменяет не только электретные характеристики мембраны, но и структуру поверхности последней (рис. 4). Анализ изображений, представленных на рисунке, показывает изменение поверхностной структуры модифицированной мембраны (рис. 3б) по сравнению с исходной (рис. 3а), что подтверждается изменением поверхности и топографии последних, полученных на сканирующем зондовом электронном микроскопе марки «MultiMode V» фирмы VEECO.

Приведенные на рис. 4в,г гистограммы представляют собой график распределения выступов на поверхности мембраны, в котором по горизонтальной оси расположены значения высот выступов в нм, а по вертикали – относительное число с данным значением высоты. В результате воздействия коронного разряда происходит снижение как количества, так и высоты бугорков

на поверхности ПАН фильтроэлементов. Наибольшее количество выступов на поверхности немодифицированной мембраны имеет высоту 42 нм, в то время как наибольшее количество выступов на поверхности модифицированных ПАН мембран с массой отсекаемых частиц 10 кДа, обработанных при соответствующих режимах, имеют высоту 10 нм.

Указанное обстоятельство можно объяснить со следующих позиций. Известно, что при действии коронного разряда образуется озон [12, 14]. Этот мягкий разрушающий агент для ряда карбоновых полимеров часто применяют для травления поверхности полимерных изделий при комнатной температуре. Его действие основано на деструкции кристаллитов полимера, при этом продуктами реакции являются главным образом дикарбоновые кислоты [20].

## ВЫВОДЫ

Таким образом, показано, что обработка ПАН мембран в поле постоянного коронного разряда вызывает повышение производительности в течение 40 минут процесса разделения, способствуя прохождению большего объема фильтрата с меньшим содержанием масляной фазы. Данное обстоятельство определяется гидрофилизацией поверхности мембраны при незначительном из-

менении электретных характеристик фильтро-элемента. Выяснено, что коронообработка изменяет структуру поверхности мембран благодаря травлению поверхности полимера озоном, образующимся при коронном разряде.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бонев В.С., Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г. Применение мембран для обработки флуидов (потоков). 1. Морфология полимерных мембран. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013, (8), 181–185.
- Бонев В.С., Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г. Применение мембран для обработки флуидов (потоков). 2. Морфология полимерных цепей. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013, (10), 158–162.
- Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП, 2008. 474 с.
- Ragoubi M., Bienaime D., Molina S., George B., Merlin A. Impact of Corona Treated Hemp Fibres onto Mechanical Properties of Polypropylene Composites Made Thereof. *Indl Crop Prod*. 2010, **31**(2), 344–349.
- Ragoubi M., George B., Molina S., Bienaime D., Merlin A., Hiver J.-M., Dahoun A. Effect of Corona Discharge Treatment on Mechanical and Thermal Properties of Composites Based on Miscanthus Fibres and Polylactic Acid or Polypropylene Matrix. *Compos Part A-Appl S*. 2012, **43**(4), 675–685.
- Esen P., Riccardi C., Zanini S., Tontini M., Poletti G., Orsini F. Surface Modification of PET Film by a DBO Device at Atmospheric Pressure. *Surf Coat Techn*. 2005, (1–4), 664–667.
- Dumitrascu N., Borcia G., Popa G. Corona Discharge Treatments of Plastified PVC Samples used in Biological Environment. *J Appl Polym Sci*. 2001, **81**(10), 2419–2425.
- Ананьев В.В., Перетокин Т.Н., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю. Модификация адгезионных свойств полимерных пленок обработкой коронным разрядом. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014, (5), 116–119.
- Chiper A.S., Nastuta A.V., Rusu G.B., Popa G. On Surface Elementary Processes and Polymer Surface Modifications Induced by Double Pulsed Dielectric Barrier Discharge. *Nucl Instrum Meth B*. 2009, **267**(2), 313–316.
- Martínez-García A., Sánchez-Reche A., Gisbert-Soler S., Landete-Ruiz M.D., Torregrosa-Maciá R., Martín-Martínez J.M. Durability of Corona Discharge and Low-pressure Air Plasma-treated Ethylene–vinyl Acetate Copolymers (EVAs). *Int J Adhes Adhes*. 2008, **28**(1–2), 38–46.
- Sadeghi I., Aroujalian A., Raisi A., Dabir B., Fathizadeh M. Surface Modification of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes by Corona Air Plasma for Separation of Oil/Water Emulsions. *J of Membrane Science*. 2013, **430**(3), 24–36.
- Sessler G. *Electrets*. Berlin: Springer, 1987. 453 p.
- Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. Boston-Dordrecht-London: Kluwer Acad. Publ., 2000. 281 p.
- Yovcheva T. *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
- Кочервинский В.В., Воробьева Г.А., Шкинев В.М. Электретное состояние в пористых полимерных мембранах и его влияние на процессы удерживания полиэлектролитов. *Журнал прикладной химии*. 1995, **68**(7), 1111–1115.
- Кравцов А.Г., Гольдаде В.А., Зотов С.В. *Полимерные электретные фильтроматериалы для защиты органов дыхания*. Под науч. ред. Л.С. Пинчука. Гомель: ИММС НАНБ, 2003. 204 с.
- Galikhanov M.F., Borisova A.N., Deberdeev R.Ya. The Effect of Polarization of Polyethylene Films on Migration of Low-molecular-mass Contaminants. *Polymer Science, Series A*. 2006, **48**(2), 133–137.
- Гасанов М.А. Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод полимерных предприятий. *ЭОМ*. 2007, (5), 109–113.
- Галиханов М.Ф., Бударина Л.А. Коронозлектреты на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом. *Пластические массы*. 2002, (1), 40–42.
- Заиков Г.Е., Разумовский С.Д., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. Деструкция как метод модификации полимерных изделий. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012, **15**(6), 55–66.
- Дряхлов В.О., Никитина М.Ю., Шайхиев Т.И., Загидуллина И.А., Фридланд С.В. Влияние параметров коронного разряда на эффективность разделения водомасляных эмульсий полиэфирсульфонными мембранами. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014, **17**(14), 103–105.

Поступила 18.07.14

После доработки 18.11.14

#### Summary

Carried processing polyacrylonitrile membranes with cut off by the particle size of 10 kDa in the DC corona discharge to increase the productivity and efficiency of the separation of water-oil emulsions based on oil «I-20A» stabilized surfactant brand «Kosintanol-242». It has been shown that exposure to a corona discharge promotes the hydrophilization of the membrane and the surface smoothing filter elements. The parameters of corona charge at which the maximum values of productivity and selectivity of membranes.

*Keywords:* polyacrylonitrile membrane, corona discharge, treatment, water emulsion, the separation efficiency.