УДК: 628.316

В. О. Дряхлов, И. Г. Шайхиев, Б. С. Бонев,
И. Ш. Абдуллин, А. М. Гумеров

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ ВОДОМАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПЛАЗМЕННОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Ключевые слова: водомасляная эмульсия, разделение, мембрана, плазма.

Рассмотрена возможность интенсификации разделения эмульсии типа «масло в воде» с использованием полиакрилонитрильных мембран, обработанных в потоке высокочастотной низкотемпературной плазмой пониженного давления. Показано, что плазмообработка мембран в определенных режимах способствует увеличению производительности и эффективности разделения эмульсий.

Keywords: water-oil emulsion, separation, membrane, plasma.

The possibility of an intensification of separation of the emulsion type "oil in water" using polyacrylonitrile membranes and treated in a stream of high-frequency low-temperature plasma of low pressure. It is shown that treatment membranes with plazma in certain modes increases the productivity and efficiency of the separation of emulsions.

В продолжение работ [1, 2] по изучению интенсификации очистки сточных вод (СВ) металлургических и машиностроительных производств, содержащих в своём составе большое количество отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), проведены исследования разделения водомасляной эмульсии с использованием мембран, модифицированных в потоке низкотемпературной высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмы пониженного давления.

Плазменная обработка является действенным методом изменения характеристик керамических и полимерных мембран, применяемых для очистки СОЖ-содержащих стоков и водомасляных эмульсий [3-5].

К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных, характеризующих, в основном, изменение свойств и структуры поверхности модифицированных в плазме полимеров. Однако, представления о механизме этого процесса существуют в самом общем виде и являются феноменологическими. Это обстоятельство связано со сложностью обоих объектов, принимающих участие в процессе: и низкотемпературной плазмы, и полимерных материалов.

Для низкотемпературной плазмы активными компонентами процесса модификации поверхности полимерных материалов могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы. Под воздействием такого разнообразия активных частиц на поверхности полимеров наблюдается целый ряд процессов: травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшивание, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививка в плазме к модифицируемой поверхности тонких пленок различной химической природы и т.п., которые практически невозможно разделить на последовательные стадии. Процесс плазмохимической модификации является многоканальным и, как правило, указанные выше его направления сосуществуют одновременно с единым результатом – изменением структуры и поверхностных свойств полимерного материала.

Вклад различных активных частиц плазмы в значительной степени зависит от частоты разряда и расположения образца в его определенной зоне (на электродах, в катодном падении, в послесвечении и т.д.).

Существенную роль играет природа плазмообразующего газа: в плазмохимии различают полимеробразующую плазму (в такой плазме происходит образование полимеров) и плазму, которая сама полимеров не образует. Не образуют полимеров в плазме инертные газы, H_2, N_2, NH_3, O_2, воздух, но их действие изменяет поверхность модифицируемого материала, в том числе с включением в состав полимера с образованием полярных групп (для N_2, NH_3, O_2, воздуха). Полимеробразующие газы (“мономеры”) вносят в плазму химические структуры, из которых затем образуются макромолекулы, причем наличие ненасыщенных связей в “мономере” совсем не обязательно (например, CF_4, C_6H_6, насыщенные углеводороды и т.п.).

Результатом первичных актов в структуре модифицируемого в плазме полимера является разрыв химических связей и образование свободных радикалов (в том числе, долгоживущих), которые затем претерпевают химические (в том числе, окислительные) и рекомбинационные превращения: сшивание и деструкцию, образование ненасыщенных связей, полярных групп и т.п. Окислительные процессы практически всегда присутствуют при модификации в плазме, так как образцы для исследований, как правило, выносят на воздух, а модифицированные полимеры используют и хранят в условиях атмосферы.

В отличие от ранее проведенных работ [1, 2], где обработке ВЧЕ плазмой пониженного давления подвергались мембраны из полиэфирсульфона, в настоящей работе плазмообработка проводилась для фильтрэлементов из полиакрилонитрила (ПАН) с размером пор 50 кДа производства Республики Болгария. В литературных источниках имеются указания на возможность разделения СОЖ с использованием ПАН мембран [6].

Модификация мембран осуществлялась плазмой в газовых средах аргона и азота (гидрофильный режим), а так же пропана и бутана (гидрофобный режим) при соотношении указанных газов в пропорции 70:30 соответственно при постоянных параметрах: сила тока на аноде (I_a) – 0,5 А, расход газовой смеси

(G) – 0,04 г/сек, давление в камере плазмотрона (Р) – 26,6 Па. В ходе проведения экспериментов менялось время воздействия плазмы (τ) на исследуемые объекты, которое составило 1,5, 4 и 7 мин и напряжение на аноде плазмотрона (U_a) – в диапазоне от 1,5 до 7,5 кВ.

Эмульсия, являющаяся основным компонентом СОЖ, используемая в ходе проведения экспериментальных работ, приготовлялась на основе индустриального масла марки «И-20А» - 20 %, ПАВ марки «Косинтанол-242» - 2 % и дистиллированной воды – 78 %. Рабочее давление в ячейке мембранного модуля – 2 бар, режим потока – cross flow, объем разделяемой эмульсии составил в каждом эксперименте 50 мл.

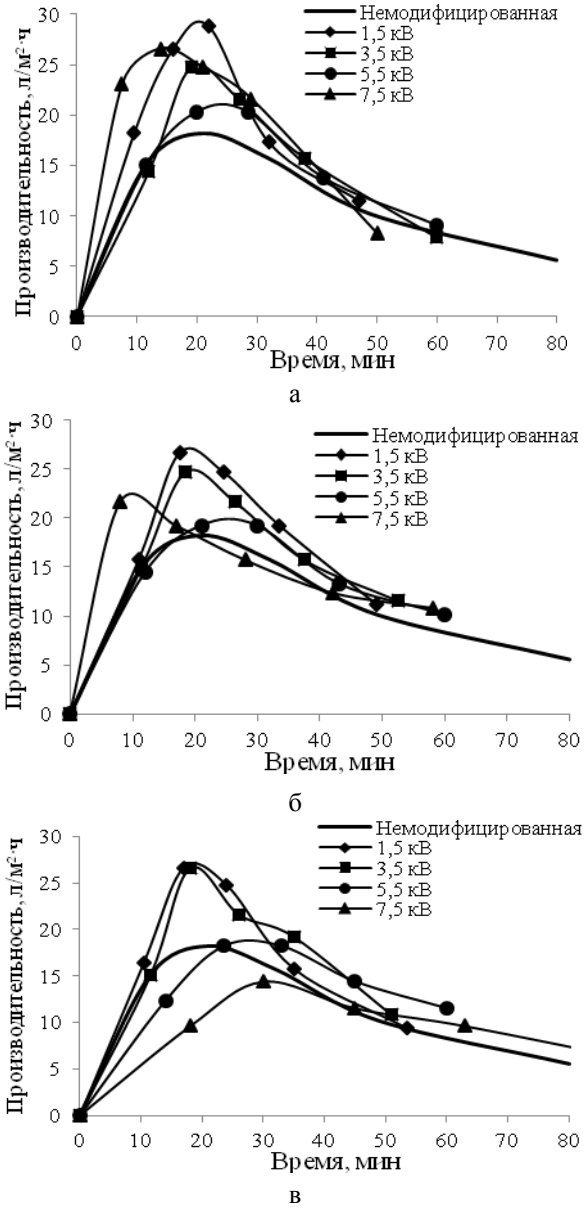

Рис. 1 – Зависимость производительности разделения эмульсии от значений анодного напряжения с использованием мембран, обработанных в плазме в течение: а) 1,5 мин; б) 4 мин; в) 7 мин

В качестве основных параметров работы мембранных систем рассматривались производительность и эффективность. Первый показатель является отношением количества прошедшего через мембрану потока разделяемой среды к произведению времени и площади фильтрации, которая в данном случае составляет $1{,}73 \cdot 10^{-3}$ м^2. Эффективность оценивалась по изменению показателя химического потребления кислорода (ХПК), измеряемого с помощью автоматического титратора марки «T70» фирмы «Mettler Toledo». Результаты исследований представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

В результате обработки мембран в среде пропана и бутана разделение исследуемой эмульсии не происходит, в связи с чем, данные фильтрэлементы в дальнейших исследованиях не участвовали.

Анализ кривых зависимостей, представленных на рисунке 1, показывает, что в результате обработки мембран плазмой в среде аргона и азота производительность увеличивается до двух раз. Наибольшее значение рассматриваемого параметра наблюдается при минимальном значении анодного напряжения U_a = 1,5 кВ. При увеличении названного параметра производительность несколько понижается. Так, например, производительность мембраны, обработанной плазмой в течение 7 минут при U_a = 7,5 кВ даже ниже такового показателя, чем у исходной мембраны.

Таблица 1 – Показатели ХПК фильтратов, полученных при разделении эмульсии с использованием исходной и плазмообработанных мембран

Газовая среда	U_a, кВ	Время обработки		
		1,5 мин	4 мин	7 мин
		ХПК, мг O_2/л		
Аргон+азот	1,5	5810	9360	12930
	3,5	5700	2700	9240
	5,5	11240	8900	10810
	7,5	5760	5520	4720
Исходная мембрана	12100			

В результате разделения исследуемой эмульсии, показатель ХПК которой составил 147900 мг O_2/л с помощью исходной немодифицированной ПАН мембраны, образуется фильтрат и концентрат, показатели ХПК, которых составили 12100 и 267100 мг O_2/л соответственно. Таким образом, общая эффективность процесса разделения эмульсии составила 91,8 %.

Как показано данными, приведенными в таблице 1, вследствие обработки ПАН мембран плазмой в среде аргона и азота, происходит увеличение эффективности процесса разделения водомасляной среды, что подтверждается снижением до 2-3 раз показателя ХПК фильтратов, полученных при использовании плазмомодифицированных фильтрэлементов по сравнению с исходными, однако, определенных зависимостей рассматриваемого показателя от параметров плазмообработки не выявлено. Наименьшее значение показателя ХПК = 2700 мг O_2/л достигнуто при использовании мембраны, обработанной в плазме в течение 4 минут при значении анодного напряжения

3,5 кВ, в результате чего общая эффективность составила 98,2 %.

Известно [7], что одним из наиболее важным в практическом отношении результатом воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные материалы является изменение их адгезионных характеристик. Под воздействием плазмы поверхность полимера может приобретать как гидрофильные, так и гидрофобные свойства.

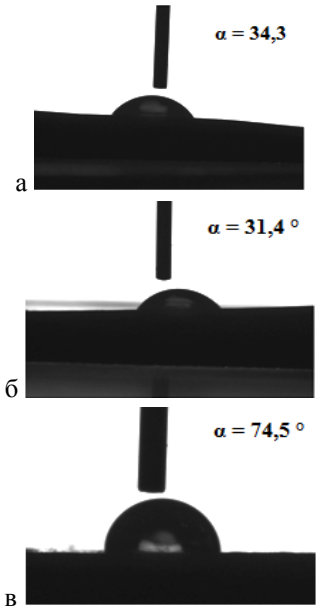

Рис. 2 – Изображения краевого угла смачивания каплей дистиллированный воды поверхности мембраны: а) немодифицированной; б) обработанной в среде аргона и азота; в) обработанной в среде пропана и бутана

Экспериментальным критерием характера поверхности является величина краевого угла смачивания. На рисунке 2 приведены изображения капли дистиллированной воды на поверхности исходной и плазмообработанных мембран, а так же значения краевого угла смачивания.

В результате плазмообработки исходной ПАН мембраны, значение краевого угла смачивания каплей дистиллированной воды которой составил α = 34,3 ° (рис. 2а), в среде аргона и азота происходит снижение рассматриваемого параметра до α = 31,4 °, поверхность становится более гидрофильной (рис. 2б), а в случае воздействия пропана и бутана поверхность проявляет более гидрофобный характер, краевой угол увеличивается до α = 74,5 ° (рис. 2в).

Более гидрофильная мембрана проявляет большую селективность относительно воды, вследствие чего увеличивается производительность и снижается показатель ХПК фильтратов, полученных при использовании фильтровальных элементов, обработанных плазмой в атмосфере аргона с азотом. При использовании мембраны обработанной плазмой в потокепропана с бутаном происходит гидрофобизация поверхности последней, что приводит к отталкиванию молекул воды, в результате чего разделение исследуемой эмульсии не происходит.

Следует отметить, что обработка ВЧЕ плазмой пониженного давления при приведенных параметрах ранее затрагивает только поверхность исследуемых мембран и не затрагивает внутреннюю структуру полимеров, из которых изготовлены фильтровальные элементы. Подтверждением данного утверждения являются ИК-спектры исходной и плазмообработанных мембран, которые абсолютно идентичны.

Таким образом, результатами представленного исследования подтверждаются выводы, сделанные в ходе предыдущих исследований [1, 2], экспериментальными данными доказана целесообразность модификации ПАН мембран низкотемпературной ВЧЕ плазмой пониженного давления с целью увеличения эффективности разделения водомасляной эмульсии, а, следовательно, и интенсификации очистки СОЖ-содержащих СВ.

Литература

1. Шайхиев И.Г. Абдуллин И.Ш., Дряхлов В.О., Ибрагимов Р.Г., Батыршин Р.Т. *Вестник Казанского технологического университета*, 11, 43-48 (2010);
2. Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Капралова Н.Н., Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Батыршин Р.Т. *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 31-35 (2011);
3. Finot E., Roualdes S., Kirchner M., Rouessac V., Berjoan R., Durand J., Goudonnet J.P., Cot L., *Applied surface science*, 3-4, 326-338 (2002);
4. Wanichapichart P., Sungkum R., Taweepreda W., Nisoa M., *Surface and coatings technology*, 17-18, 203, 2531-2535 (2009);
5. Kull K.R., Steen M.L., Fisher E.R., *Journal of membrane science,* 2, 246, 203-215 (2005);
6. Drouiche N., Naceur M.W., Boutoumi H., Aitmessaoudene N., Henniche R., Ouslimane T., *Desalination and Water Treatment,* 4-6, 51, 713-716 (2013);
7. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.isuct.ru/konf/plasma/LECTIONS/Gilman_lection.htm, свободный.

© **В. О. Дряхлов** – асп. каф. инженерной экологии КНИТУ; **И. Г. Шайхиев** – д-р техн. наук, зав. каф. инженерной экологии КНИТУ, ildars@inbox.ru; **Б. С. Бонев** – проф. каф. технологии силикатных материалов и водоподготовки университета «Проф. д-р Асен Златаров», Бургас, Болгария; **И. Ш. Абдуллин –** д-р техн. наук, проректор КНИТУ; **А. М. Гумеров** - канд. техн. наук, проф. каф. химической кибернетики КНИТУ.