

Сточные воды, содержащие нефтепродукты (СВСНП), формируются при эксплуатации и обслуживании оборудования химических и нефтехимических предприятий. В связи со сложностью многокомпонентного состава, устойчивостью к воздействию микроорганизмов, а так же необходимостью разрушения стабильной структуры СВСНП, традиционные методы отстаивания, фильтрования и биологической очистки недостаточно эффективны, что приводит к попаданию их в природные водные экосистемы. Использование мембранных технологий позволяют решить одновременно ряд проблем: получения чистой воды, пригодной для повторного использования в технических целях или отвода в естественные водоемы; сокращения затрат на размещения вредных отходов производства и создания малоотходного технологического процесса производства. Таким образом, усовершенствование процесса очистки СВСНП с помощью метода ультрафильтрации позволяет снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, в частности, поверхностные водные объекты. Недостатком мембранных методов является концентрационная поляризация загрязнителя на поверхности мембран, вследствие чего происходит забивание пор последних, а так же снижение производительности процесса очистки сточных вод. В предыдущих работах [1-3] исследовано влияние параметров обработки полиэфирсульфоновых и полиакрилонитрильных мембран высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмой пониженного давления на эффективность разделения водомасляных сред с целью оценки возможности последующей интенсификации очистки СВСНП. На основании проведенных исследований доказана целесообразность плазмохимической модификации, выявлены оптимальные параметры плазмообработки, при которых наблюдается увеличение производительности и эффективности разделения эмульсий при использовании плазменно-модифицированных мембран по сравнению с исходными. Однако, необходимо отметить и недостатки плазмохимического метода, связанные со сложностью аппаратного оформления, значительными затратами воды, используемой в качестве хладагента, и газа, используемого в качестве плазмообразующей среды, а так же необходимостью создания вакуума в рабочей камере плазмотрона. В связи с вышеизложенным актуальными становятся вопросы изыскания альтернативных методов обработки поверхности полимерных фильтров элементов с целью интенсификации процесса разделения водомасляных сред. Так как активными в процессе модификации компонентами плазмы являются, в частности, электроны [4], перспективным обоснованным методом является обработка диэлектрика-мембраны в поле коронного разряда, способствующее образованию электретного состояния последнего, при этом мембрана становится электретом. Электрет - это диэлектрик, в течение длительного времени сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к поляризации (или заряджению) этого диэлектрика, и создающий в окружающем пространстве

квазипостоянное электрическое поле. Влияние электретирувания на зарядовое состояние, прочностные, фотолюминесцентные и другие свойства полимерных материалов широко изучается в настоящее время [5-12]. Данное обстоятельство обусловлено тем, что электреты находят применение в различных областях науки и техники, например, для создания элементов преобразователей механических, тепловых, акустических, оптических, радиационных и др. сигналов в электрические (в импульсы тока), запоминающих устройств, электродвигателей, генераторов и т.д.; фильтров и мембран; противокоррозионных конструкций; узлов трения; систем герметизации [5-7]. На основании вышеизложенного в настоящей работе приведены результаты исследования разделения водомасляной эмульсии мембранами, электретируемыми в поле коронного разряда. В процессе электретирувания мембраны помещались в коронирующую ячейку с электродом, состоящим из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Электретирувание проводилось следующим образом (рис. 1). С помощью генератора высокого напряжения (1) на коронирующий электрод (3) подаётся напряжение  $U_{пол} = 5, 10$  или  $15$  кВ отрицательной полярности. Расстояние между образцом (4) и иглами электрода (3) составляет 20 мм. По истечении времени поляризации  $t_{пол} = 30, 60$  или  $90$  с генератор выключается, образцы снимаются с заземленной стальной пластины (2) с помощью пинцета.

Рис. 1 - Схема коронатора: 1 - источник высокого напряжения, 2 - заземленный электрод, 3 - коронирующий электрод, 4 - образец

Плоские мембраны с диаметром 47 мм и с массой отсекаемых частиц 60 кДа, применяемые в качестве фильтрэlementов, выполнены из полиакрилонитрила (ПАН). Конструкция мембранного модуля представляет собой полый цилиндр с внутренним объёмом 200 мл, снизу которого закрепляется на подставке мембрана, а сверху подаётся давление, создаваемое компрессором. Эмульсия объёмом 50 мл заливается в рабочую ёмкость цилиндра, при этом одновременно включается магнитное перемешивающее устройство, в результате чего на поверхность мембраны образуется тангенциальный поток «cross-flow» с целью предотвращения явления концентрационной поляризации. С помощью системы креплений, уплотнений и зажимов мембранный модуль герметизируется, после чего подаётся давление со значением 202, 65 кПа (2 атм). Используемая в качестве разделяемой среды, эмульсия приготовлена на основе индустриального масла марки «И 20-А», стабилизирована ПАВ марки «Косинтанол-242». Состав разделяемой водомасляной эмульсии следующий: масло - 20 %, ПАВ - 2 %, остальное - вода. Значение ХПК полученной эмульсии составило 166550 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Определен размер частиц дисперсной фазы эмульсии на анализаторе наночастиц марки «MalvernZetasizer-Nano ZS». Выявлено, что эмульсия имеет моодисперсный характер и наибольшее количество частиц эмульсии (42 %) имеют размер 179 нм (рис. 2). Эффективность или селективность разделения полученной

водомасляной эмульсии определялась по изменению значений ХПК до и после процесса разделения эмульсии, измеряемого на автоматическом титраторе марки «Т70» фирмы «Mettler Toledo». Графики изменения производительности мембран, обработанных в поле коронного разряда при различных временах электретиной обработки, напряжения на электроде, в зависимости от времени прохождения разделяемого потока, приведены на рисунке 3а-в. Рис. 2 - Распределение частиц дисперсной фазы эмульсии на основе масла маки «И20-А», стабилизированной ПАВ «Косинтанол-242» Анализ графиков, представленных на рисунке 3а, показывает, что в результате обработки мембран в поле коронного разряда при значении  $U_{пол} = 5$  кВ в течение 0,5 минут позволяет несколько повысить производительность мембраны в начальный период прохождения через нее разделяемого потока. Однако, в дальнейшем, производительность короннообработанной мембраны резко снижается, что, по всей видимости, связано с забитием пор мембраны углеводородами, входящими в состав масла. Следует отметить, что графики зависимости исходной мембраны имеют аналогичную тенденцию - максимальная производительность ( $\sim 16$  дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>•ч) наблюдается на 15 минуте прохождения потока через мембрану, в дальнейшем производительность фильтрующего элемента снижается. Так же отмечено, что обработка мембран при  $U_{пол} = 5$  кВ в течение 1,0 и 1,5 минут снижает производительность последних в сравнении с таковым показателем исходной мембраны. Так, максимальная производительность ( $\sim 10$  дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>•ч) при прохождении эмульсии через мембрану, обработанную при  $U_{пол} = 5$  кВ в течение 1,0 минут достигается на 25 минуте, для мембраны, обработанной в поле коронного разряда в течение 1,5 минут - на 20 минуте. Для ПАН мембран, обработанных в поле коронного разряда при  $U_{пол} = 10$  кВ, наблюдается аналогичная зависимость - при обработке в короне в течение 1,0 минуты производительность фильтрующего элемента несколько повышается, при короннообработке в течение 0,5 и 1,5 минут - снижается, достигая максимального значения  $\sim 14$  дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>•ч на 20 и 15 минуте прохождения эмульсии, соответственно. Такие же зависимости наблюдаются и для мембран, подвергнутых коронной обработке при  $U_{пол} = 15$  кВ. При обработке в поле коронного разряда в течение 0,5 и 1,5 минут производительность мембраны в начальный период прохождения эмульсии несколько повышается, при коронной обработке в течение 1,0 минуты - снижается. а б в Рис. 3 - Зависимость производительности разделения эмульсии от времени электретики и напряжения на электроде  $U_{пол}$ . а - 5 кВ; б - 10 кВ; в - 15 кВ Тем не менее, коронная обработка ПАН мембран способствует увеличению селективности разделения рассматриваемой водомасляной эмульсии, что демонстрируется значениями показателя ХПК фильтратов, полученными в прохождении потока через короннообработанные фильтрующие элементы (табл. 1). Таблица 1 - Значения ХПК фильтратов

| Напряжение при обработке, $U_{пол}$ , кВ | ХПК, мг $O_2$ /дм <sup>3</sup> | Время |
|------------------------------------------|--------------------------------|-------|
|------------------------------------------|--------------------------------|-------|

обработки, мин 0.5 1 1.5 5 31591 19126 34023 10 20112 24783 44326 15 43989  
 44045 45760 Фильтрат после исходной мембраны 61046 Исходная эмульсия  
 166550 Очевидно, что короннообработка способствует снижению показателя ХПК  
 фильтратов, полученных в результате прохождения через модифицированные  
 мембраны. Наименьшее значение рассматриваемого параметра (20112 мг  
 О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>) наблюдается в случае прохождения водомасляной эмульсии через  
 мембрану, подвергнутую обработке в поле коронного разряда при  $U_{пол} = 5$  кВ и  
 $\tau = 1,0$  мин. Селективность разделения в случае использования исходной  
 мембраны составила 63,3 %, в случае короннообработанной в вышеназванных  
 условиях - 87,9 %. По всей видимости, обработка в поле коронного разряда  
 способствует гидрофилизации поверхности фильтрэлемента, на что косвенно  
 указывают значения потенциала поверхности, напряженности электрического  
 поля, эффективной плотности заряда исходной и модифицированных ПАН  
 мембран. Для исходной мембраны названные показатели равны нулю, а для  
 образца, обработанного коронным разрядом при  $U_{пол} = 5$  кВ и  $\tau = 1,0$  мин  
 потенциал поверхности составляет 33 В, напряженность электрического поля -  
 2,67 кВ/м, а эффективная плотность заряда ( $\sigma_{эф}$ ) - 0,03 мкКл/м<sup>2</sup>.  
 Электризованная мембрана селективно пропускает молекулы воды, отталкивая  
 неполярные молекулы углеводородов, входящих в состав масла, от поверхности  
 с образованием высококонцентрированной эмульсии (табл. 2). Таблица 2 -  
 Значения ХПК концентратов Напряжение при обработке коронным разрядом,  
 Упол, кВ ХПК, мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> Время обработки, мин 0.5 1 1.5 5 230060 264800 254900  
 10 281600 297410 262580 15 224300 270900 297400 концентрат после исходной  
 мембраны 233100 Исходная эмульсия 166550 Таким образом, в результате  
 проведенных исследований выявлен положительный эффект воздействия поля  
 коронного разряда на ПАН мембраны с целью увеличения производительности и  
 селективности разделения водомасляных сред. Определены параметры  
 короннообработки ПАН мембран с массой разделяемых частиц 60 кДа, при  
 которых достигаются наибольшие значения селективности и  
 производительности:  $U_{пол} = 5$  кВ и  $\tau = 1,0$  минута.