

В. О. Дряхлов, М. Ю. Никитина, И. А. Загидуллина,
Т. И. Шайхиев, С. В. Фридланд, В. S. Bonev

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ МЕМБРАН КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОМАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Ключевые слова: полиакрилонитрильные мембраны, водомасляная эмульсия, коронный разряд, обработка.

Исследовано разделение водомасляной эмульсии на базе масла «I-20A», стабилизированных ПАВ марки «Косинтанол-242», с использованием полиакрилонитрильных мембран с массой отсекаемых частиц 60 кДа, обработанных в поле коронного разряда. Найдены условия коронной обработки, при которой достигаются наибольшие значения производительности и селективности: напряжение – 5 кВ, время обработки – 1 минута.

Keywords: polyacrylonitrile membrane-water emulsion, a corona discharge treatment.

Separation of water-oil emulsion was investigated on the basis of oil "I-20A" stabilized surfactant brand "Cosinhanol-242", using polyacrylonitrile membranes separated particles with a molecular weight cut-off 60 kDa, the processed in the corona. Conditions are found corona treatment, at which reaches its Shijo-value performance and selectivity: voltage - 5 kV, the processing time - 1 minute.

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, свя-

занные 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], перспективно-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 электретирования на зарядовое состояние, прочностные, фотолуминесцентные 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, электретированными в поле коронного разряда. В процессе электретирования мембраны помещались в коронирующую ячейку с электродом, состоящим из 196 заостренных игл, равномерно расположенных

на площади 49 см^2 в виде квадрата. Электретирирование проводилось следующим образом (рис. 1). С помощью генератора высокого напряжения (1) на коронирующий электрод (3) подаётся напряжение $U_{\text{пол}} = 5, 10$ или 15 кВ отрицательной полярности. Расстояние между образцом (4) и иглами электрода (3) составляет 20 мм . По истечении времени поляризации $\tau_{\text{пол}} = 30, 60$ или 90 с генератор выключается, образцы снимаются с заземленной стальной пластины (2) с помощью пинцета.

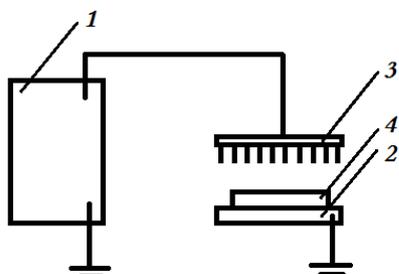


Рис. 1 - Схема коронатора: 1 – источник высокого напряжения, 2 – заземленный электрод, 3 – коронирующий электрод, 4 – образец

Плоские мембраны с диаметром 47 мм и с массой отсекаемых частиц 60 кДа , применяемые в качестве фильтрэлемента, выполнены из полиакрилонитрила (ПАН).

Конструкция мембранного модуля представляет собой полый цилиндр с внутренним объемом 200 мл , снизу которого закрепляется на подставке мембрана, а сверху подается давление, создаваемое компрессором. Эмульсия объемом 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 подается давление со значением $202, 65 \text{ кПа}$ (2 атм).

Используемая в качестве разделяемой среды, эмульсия приготовлена на основе промышленного 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 $166550 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$. Определен размер частиц дисперсной фазы эмульсии на анализаторе наночастиц марки «MalvernZetasizer-Nano ZS». Выявлено, что эмульсия имеет монодисперсный 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 «MettlerToledo». Графики изменения производительности мембран, обработанных в поле коронного разряда при различных временах электретной обработки, напряжения на электроде, в зависимости от

времени прохождения разделяемого потока, приведены на рисунке 3а-в.

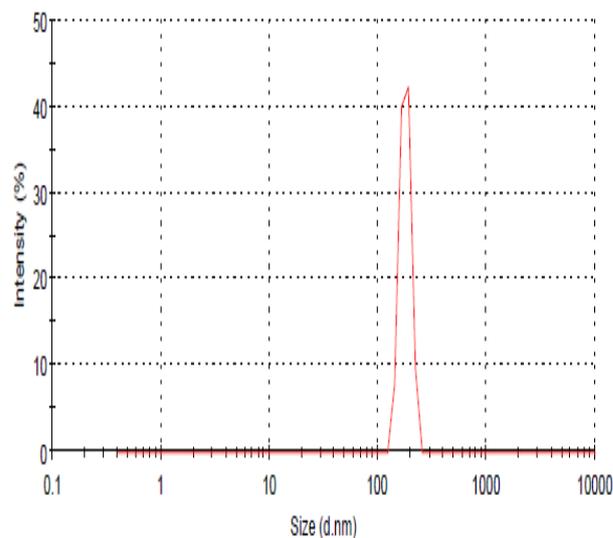


Рис. 2 – Распределение частиц дисперсной фазы эмульсии на основе масла маки «И20-А», стабилизированной ПАВ «Косинтанол-242»

Анализ графиков, представленных на рисунке 3а, показывает, что в результате обработки мембран в поле коронного разряда при значении $U_{\text{пол}} = 5 \text{ кВ}$ 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 ($\sim 16 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) наблюдается на 15 минуте прохождения потока через мембрану, в дальнейшем производительность фильтрэлемента снижается. Так же отмечено, что обработка мембран при $U_{\text{пол}} = 5 \text{ кВ}$ в течение $1,0$ и $1,5$ минут снижает производительность последних в сравнении с таковым показателем исходной мембраны. Так, максимальная производительность ($\sim 10 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) при прохождении эмульсии через мембрану, обработанную при $U_{\text{пол}} = 5 \text{ кВ}$ 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 $U_{\text{пол}} = 10 \text{ кВ}$, наблюдается аналогичная зависимость – при обработке в короне в течение $1,0$ минуты производительность фильтрэлемента несколько повышается, при короннообработке в течение $0,5$ и $1,5$ минут – снижается, достигая максимального значения $\sim 14 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ на 20 и 15 минуте прохождения эмульсии, соответственно.

Такие же зависимости наблюдаются и для мембран, подвергнутых короной обработке при $U_{\text{пол}} = 15 \text{ кВ}$. При обработке в поле коронного разряда в течение $0,5$ и $1,5$ минут производительность мембраны в начальный период прохождения эмуль-

сии несколько повышается, при коронной обработке в течение 1,0 минуты – снижается.

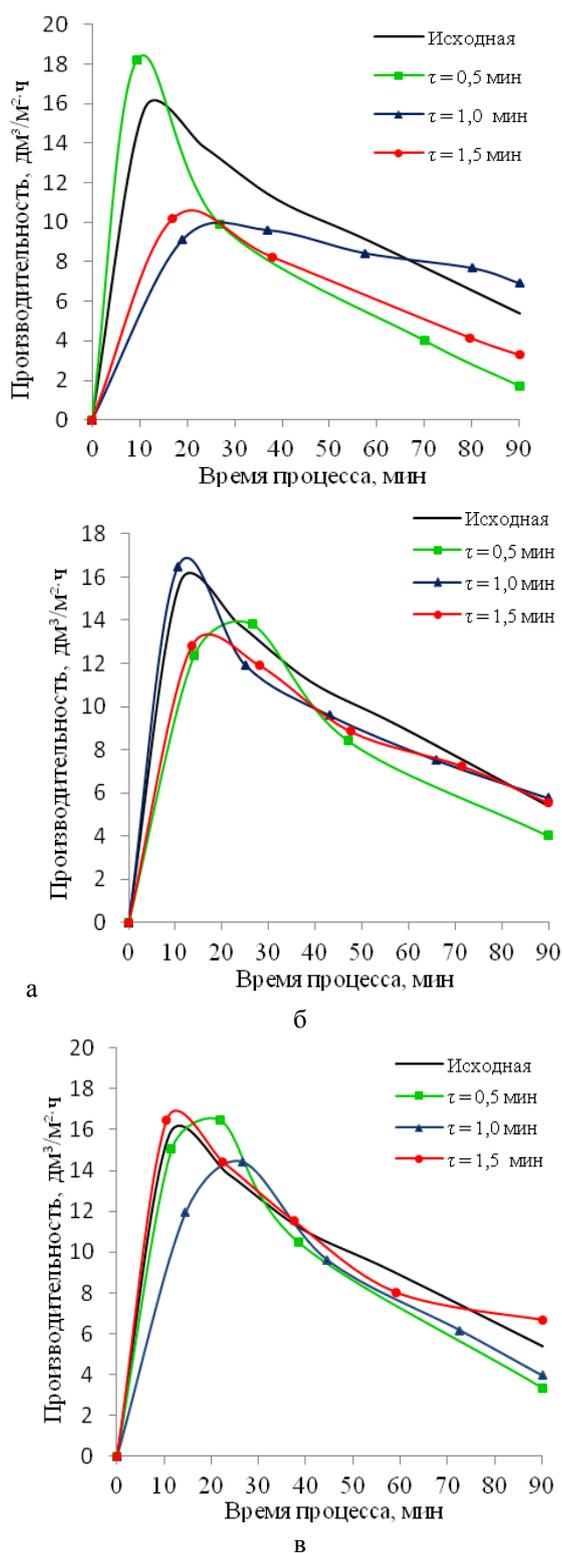


Рис. 3 - Зависимость производительности разделения эмульсии от времени электретирования и напряжения на электроде $U_{пол}$. а – 5 кВ; б – 10 кВ; в – 15 кВ

Тем не менее, коронная обработка ПАН мембран способствует увеличению селективности разделения рассматриваемой водомасляной эмульсии, что демонстрируется значениями показателя

ХПК фильтратов, полученными в прохождения потока через коронообработанные фильтры (табл. 1).

Таблица 1 – Значения ХПК фильтратов

Напряжение при обработке, $U_{пол}$, кВ	ХПК, мг $O_2/дм^3$		
	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 коронообработка способствует снижению показателя ХПК фильтратов, полученных в результате прохождения через модифицированные мембраны. Наименьшее значение рассматриваемого параметра (20112 мг $O_2/дм^3$) 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 коронообработанной в вышеназванных условиях – 87,9 %.

По всей видимости, обработка в поле коронного разряда способствует гидрофиллизации поверхности фильтры элемента, 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/м².

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, $U_{пол}$, кВ	ХПК, мг $O_2/дм^3$		
	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 коронообработки 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.

Литература

1. И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, В.О. Дряхлов, Р.Г. Ибрагимов, Р.Т. Батыршин, *Вестник Казанского технологического университета*, 11, 43-48 (2010).
2. И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, В.О. Дряхлов, Р.Г. Ибрагимов, Р.Т. Батыршин, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 31-35 (2011).
3. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, Б.С. Бонев, И.Ш. Абдуллин, А.М. Гумеров, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 148-150 (2013).
4. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.isuct.ru/konf/plasma/LECTIONS/Gilman_lection.htm, свободный.
5. G. Sessler, *Electrets*. Springer, Berlin. 1987. 453 p.
6. V.N. Kestelman, L.S. Pinchuk, V.A. Goldade, *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. KluwerAcad. Publ, Boston–Dordrecht–London. 2000. 281 p.
7. М.Ф. Галиханов, *Материаловедение*, № 7, 15–19 (2008).
8. В.В. Кочервинский, Г.А. Воробьева, В.М. Шкинев, *Журн. прикл. химии*, **68**, 7, 1111–1115 (1995).
9. М.М. Кулиев, Р.С. Исмаилова, *Электронная обработка материалов*, 5, 63–67 (2010).
10. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, Ф.В. Гаджиева, *Электронная обработка материалов*, **5**, 120-123 (2010).
11. А.А. Гужова, Д.Э. Темнов, М.Ф. Галиханов, *Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена*, **157**, 55–60 (2013).
12. А.А. Перепелкина, М.Ф. Галиханов, Л.Р. Мусина, *Вестник Каз. технол. ун-та*, **16**, № 7, 113–114 (2013).

© **В. О. Дряхлов** – асп. каф. инженерной экологии КНИТУ, vladisloved@mail.ru; **М. Ю. Никитина** – студ. той же кафедры; **И. А. Загидуллина** – асп. каф. ТПП КНИТУ; **Т. И. Шайхиев** – асп. каф. инженерной экологии КНИТУ; **С. В. Фридланд** – д.х.н., профессор той же кафедры; **В. S. Bonev** – проф. каф. водоподготовки и технологии силикатных материалов университета «Проф. Д-р Асен Златаров», г. Бургас, Болгария.