

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 (P) – 26,6 Па. В ходе проведения экспериментов менялось время воздействия плазмы (t) 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, приготавливалась 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. а б в 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 $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Эффективность оценивалась по изменению показателя химического потребления кислорода (ХПК), измеряемого с помощью автоматического титратора марки «Т70» 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 O₂/л с помощью исходной немодифицированной ПАН мембраны, образуется фильтрат и концентрат, показатели ХПК, которых составили 12100 и 267100 мг O₂/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 фильтрэlementов по сравнению с исходными, однако, определенных зависимостей рассматриваемого показателя от параметров плазмообработки не выявлено. Наименьшее значение показателя ХПК = 2700 мг O₂/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. а б в Рис. 2 – Изображения краевого угла смачивания капель дистиллированной 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 капель дистиллированной воды которой составил $\alpha = 34,3^\circ$ (рис. 2а), в среде аргона и азота происходит снижение рассматриваемого параметра до $\alpha = 31,4^\circ$, поверхность становится более гидрофильной (рис. 2б), а в случае воздействия пропана и бутана поверхность проявляет более гидрофобный характер, краевой угол увеличивается до $\alpha = 74,5^\circ$ (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 потоке пропана 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.