

Влияние параметров униполярного коронного разряда на поверхностные характеристики и эффективность разделения полисульфонамидными мембранами водонефтяной эмульсии

М. Ю. Алексеева^а, *В. О. Дряхлов^а, И. Г. Шайхиев^а, М. Ф. Галиханов^а, И. Р. Низамеев^б

^аФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,

г. Казань, 420015, Россия, *e-mail: vladisloved@mail.ru

^бФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева»,

г. Казань, 420111, Россия

Поступила 08.04.2019

После доработки 13.06.2019

Принята к публикации 13.06.2019

Проведена обработка ультрафильтрационных полисульфонамидных (ПСА) мембран с массой отсекаемых частиц 100 кДа в поле униполярного коронного разряда в атмосфере воздуха с варьированием параметров процесса напряжения 5, 15, 25 и 35 кВ и времени коронирования 1, 3 и 5 минут. С использованием инструментальных методов анализа выявлено изменение структуры поверхности мембраны – увеличение шероховатости и гидрофильности и, как следствие, увеличение производительности и эффективности разделения модельной водонефтяной эмульсии. Определено, что максимальная эффективность (89,3%) наблюдается при использовании ПСА мембраны, обработанной коронным разрядом в течение 5 минут и при напряжении 35 кВ.

Ключевые слова: полисульфонамидная мембрана, коронный разряд, обработка, водонефтяная эмульсия, ультрафильтрация, эффективность разделения.

УДК 537.523.3:628.316

DOI: 10.5281/zenodo.3369712

ВВЕДЕНИЕ

Искусственные мембраны представляют собой проницаемую перегородку для разделения под воздействием движущей силы смеси различного качественного и количественного состава на прошедший менее концентрированный относительно исходного потока пермеат (фильтрат) и задерживаемый более концентрированный ретентат (концентрат).

Преимуществом мембран являются возможность разделения смесей различного дисперсного состава за счет различия размеров пор от нескольких ангстрем до нескольких микрометров, большая площадь поверхности и соответственно производительность при относительно небольшом размере мембранных установок благодаря рулонной или половолоконной компоновке мембранных модулей. Однако для мембран характерно явление концентрационной поляризации дисперсной фазы на поверхности и в порах, обуславливающей загрязнение последних и, как следствие, снижение производительности с последующим выходом из строя фильтроэлемента.

Традиционными решениями процесса являются предварительная обработка потока разделяемой смеси и периодическая регенерация мембран, что способствует сохранению эксплуатационных характеристик в течение длительного

времени. Кроме того, мембранные технологии позволяют выбрать материал фильтроэлемента под любую производственную задачу.

В то же время целенаправленная модификация структуры мембраны, способствующая одновременному снижению загрязняемости частицами дисперсной фазы и увеличению селективности относительно дисперсионной среды, является альтернативным вариантом или перспективным дополнением к вышеназванным процессам [1].

С целью улучшения эффективности и селективности отделения поллютантов из водных сред, мембраны подвергают следующей модификации:

- 1) с использованием химических реагентов [2–6];
- 2) тепловым воздействием [7];
- 3) плазмой [8–13];
- 4) коронным разрядом [14–17];
- 5) лазерами [18];
- 6) радиацией высоких энергий [19, 20].

Как показал анализ литературных данных, наиболее простым способом модификации полимерных материалов, в том числе и мембран, является коронный разряд. Обработка мембран коронным разрядом, способствующая изменению контактных свойств, в частности гидрофильности обрабатываемого материала, и

представляющая интерес как для науки, так и для производства, позволит повысить эффективность мембранного разделения.

Коронный разряд создается при использовании достаточно высокого напряжения между двумя асимметричными электродами, например игольчатым электродом, расположенным на определенном расстоянии от одной стороны образца, и заземленной пластинкой-электродом с другой стороны образца. Высокий потенциал точечного электрода ускоряет ионы собственного знака (отрицательные или положительные), возникающие в результате ионизации воздуха благодаря тому, что напряжение становится больше порогового значения. Эти ионы, ускоренные электрическим полем, называются ионным ветром и, достигая образца, взаимодействуют с полимером. Ряд из них рекомбинируется на поверхностях материалов, вызывая в них химические изменения, тогда как оставшиеся ионы проникают в объем материала, попадая в ловушки. Некоторые из инжектированных зарядов могут быть высвобождены возбужденными молекулами, образованными короной, и перенесены в объем материала во внутреннее электрическое поле, связанное с инжектированным зарядом [21]. Корона переменного тока на воздухе характеризуется высокой концентрацией групп $-O-$, $HO-O-$, H_2O_2 и O_3 и относительно низкой концентрацией $-OH$ групп. Однако с ростом относительной влажности содержание $-OH$ групп растет при уменьшении групп $-O-$ и O_3 . Если происходит заряджение в положительной короне на воздухе, то преобладают ионы типа $(H_2O)_nH^+$ и число n увеличивается с ростом относительной влажности. В случае низкой относительной влажности доминируют $(H_2O)_nNO^+$ и $(H_2O)_n(NO_2)^+$ группы. Когда наблюдается заряджение в отрицательной короне на воздухе, преобладают ионы CO_3^- , тогда как при 50% относительной влажности 10% всех ионов являются ионами типа $(H_2O)_n$ [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании вышеизложенного, в продолжение предыдущих исследований [23–26], проводились работы по оценке влияния параметров униполярного коронного разряда на поверхностные и структурные параметры полимерных мембран.

В качестве объекта исследования использовалась полисульфонамидная (ПСА) мембрана с массой отсекающих частиц 100 кДа в виде круглой пленки диаметром 47 мм, площадью

$1,735 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ и толщиной $\approx 0,1 \text{ мм}$, химическая структура которой представлена на рис. 1.

ПСА мембраны являются умеренно гидрофильными, химически стойкими, рабочий диапазон pH составляет 2–12, имеют хорошую температурную стабильность до 100°C , термопластичны, растворимы в органических растворителях.

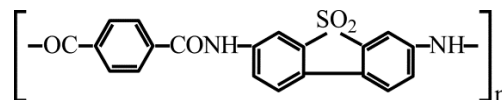


Рис. 1. Структурная формула фрагмента ПСА.

Обработка коронным разрядом, как и в предыдущих исследованиях [23–26], осуществлялась с помощью генератора высокого напряжения. На коронирующий электрод подавалось напряжение $U_{\text{пол}} = 5 \text{ кВ}$ отрицательной полярности. По истечении времени поляризации $\tau_{\text{пол}} = 5 \text{ мин}$ генератор выключался, образцы снимались и далее исследовались методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, сидячей капли и дифрактометрии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растровая электронная микроскопия позволяет получать информацию о надмолекулярной структуре исследуемого образца, а также фиксировать факт поверхностных деформаций мембран. С использованием зондового микроскопа марки «MultiMode V» фирмы VEECO получены микрофотографии и гистограммы шероховатости поверхности исходной мембраны и мембраны, обработанной коронным разрядом, представленные на рис. 2.

В качестве основного топографического параметра учитывается высота поверхности в данной точке относительно базовой плоскости, которая представляет в данном случае плоскость, соприкасающуюся с самой нижней точкой рассматриваемой поверхности. Как следует из представленных на рис. 2 данных, высота поверхности исходной мембраны относительно базовой линии составляет 50–150 нм с максимумом значения при 100 нм, что в данном случае можно принять за шероховатость поверхности. В то же время шероховатость поверхности коронообработанной мембраны составляет 0–1500 нм с максимумом при 750 нм. Данное обстоятельство объясняется окислительным воздействием озона, образующегося при коронном разряде в воздухе, на поверхность мембраны [27]. На основании представленных изображений поверхностей мембран очевидно наличие поверхностных деформаций в результате воздействия озона, что, в конечном итоге, приводит к значительному увеличению шероховатости.

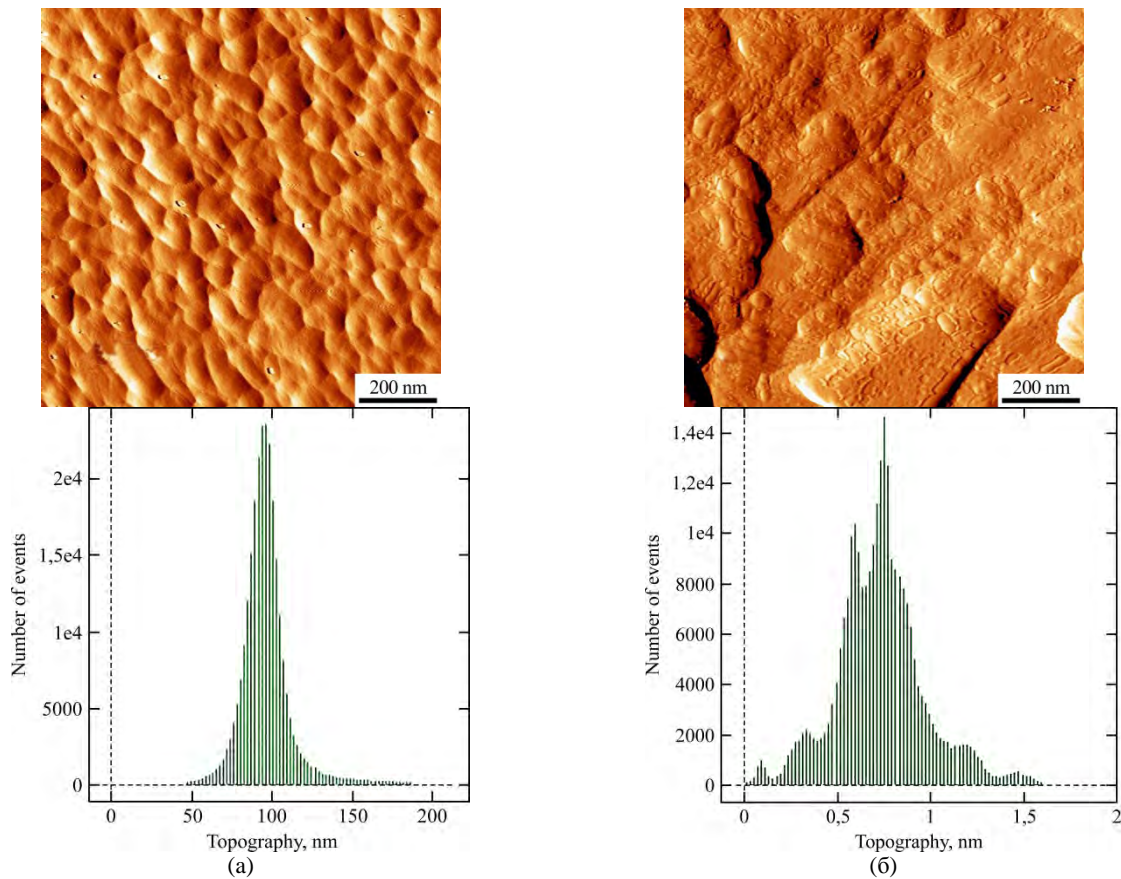


Рис. 2. Изображения поверхности с соответствующими топографическими гистограммами ПСА мембраны с массой отсекаемых частиц 100 кДа ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$): (а) исходной; (б) короннообработанной при 5 кВ в течение 5 минут.

С целью регистрации изменения химической структуры поверхности короннообработанной мембраны методом неполного внутреннего поверхностного отражения (МНВПО) сняты ИК-спектры последней. Однако изменения химической структуры полимерной матрицы в модифицированных коронным разрядом образцах мембран не выявлено. На ИК-спектрах, полученных с использованием МНВПО исходной и короннообработанной мембран, отмечены только полосы поглощения, характерные для структурных фрагментов ПСА. К последним относятся валентные колебания связи С–Н в группе CH_2 , резонирующие при 2877 и 2935 см^{-1} ; симметричные и асимметричные S=O валентные колебания (пики при 1141 и 1318 см^{-1} соответственно) в группе арил– SO_2 –арил. С–S валентные колебания проявляются в виде пика при 1100 см^{-1} ; С–О валентные колебания в группе С–О–С – при 1253 см^{-1} , N–H деформационные колебания – при 1527 см^{-1} , С–С валентные колебания – при 833 см^{-1} , CH_2 маятниковые колебания – при 720 см^{-1} .

Тем не менее обработка коронным разрядом приводит к гидрофилизации поверхности мембраны, что подтверждается данными краевого угла смачивания исходной и подвергнутой воздействию коронного разряда мембраны (рис. 3). Методом сидячей капли проведены

исследования краевого угла смачивания исходной и модифицированной мембран с использованием аппарата марки «Krus DSA 20E».

Очевидно, что в результате воздействия коронного разряда краевой угол смачивания уменьшается с $\alpha = 59,7^\circ$ до $\alpha = 54,6^\circ$.

Одной из основных характеристик, влияющих на транспортные свойства мембран, является степень кристалличности. В этой связи с помощью аппарата марки «Rigaku Ultima IV» получены дифрактограммы исходной и короннообработанной мембран, представленные на рис. 4.

Как и в случае результатов краевого угла смачивания, при анализе дифрактограмм выявлено снижение кристалличности после обработки ПСА мембраны коронным разрядом с $Y = 0,56$ до $0,47$.

Одним из возможных практических применений короннообработанных мембран, как показано ранее проведенными исследованиями [28–30], является интенсификация разделения водомасляных эмульсий. В то же время одной из актуальных задач нефтяной отрасли является необходимость разделения водонефтяных эмульсий (ВНЭ), представляющих большую сложность для мембранных процессов ввиду неоднородности сложного состава основного компонента – нефти.



Рис. 3. Краевой угол смачивания ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа: (а) исходная; (б) короннообработанная при 5 кВ в течение 5 минут.

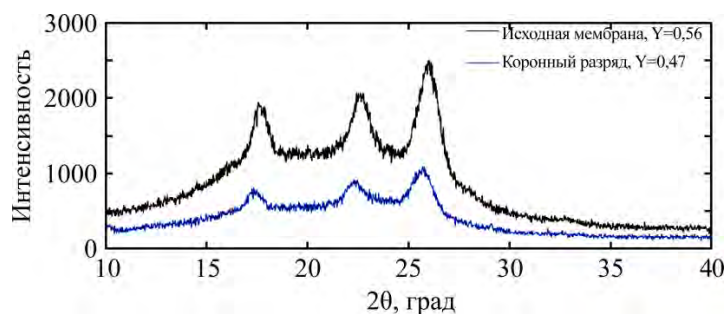


Рис. 4. Дифрактограммы ПСА мембраны с массой отсекаемых частиц 20 кДа: исходной; короннообработанной при 5 кВ в течение 5 минут.

В этой связи дальнейшее исследование разделения ВНЭ на основе нефти девонского отложения Тумутукского месторождения (Республика Татарстан) проводилось с использованием ПСА мембраны с массой отсекаемых частиц 100 кДа, модифицированных в поле коронного разряда при напряжении $U = 5, 15, 25$ и 35 кВ и времени обработки $t = 1, 3$ и 5 минут.

В качестве разделяемой среды в данной работе использовалась 1% модельная ВНЭ, приготовленная смешением нефти девонского отложения с дистиллированной водой и поверхностно-активным веществом (ПАВ) марки «Косинтол-242» в количестве 10, 989 и 1 см³ соответственно.

Исследования проводились на лабораторной ультрафильтрационной установке мембранного разделения. Конструкция мембранного модуля представляет собой полый цилиндр с внутренним объемом 200 см³, снизу которого закрепляется на подставке мембрана, а сверху подается сжатый воздух, нагнетаемый компрессором и создающий заданное значение давления. Эмульсия объемом 100 см³ заливается в рабочую емкость 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.

Первоначально исследовался дисперсный состав 1% ВНЭ с использованием технологии NIBS (неинвазивного обратного рассеивания) на анализаторе наночастиц марки «Malvern Zetasizer Nano ZS», результаты которого представлены в виде гистограммы на рис. 5.

В результате анализа данных, представленных на рис. 5, очевидно, что дисперсная фаза содержит частицы эмульсии, максимальное количество которых имеют размеры 169 и 855 нм (интенсивность 100 и 67% соответственно), что находится в диапазоне размеров пор ультрафильтрационных мембран.

Основными эксплуатационными показателями процесса мембранного разделения являются производительность, определяемая по количеству прошедшего потока через единицу площади поверхности мембраны в единицу времени, и эффективность, определяемая по изменению значения химического потребления кислорода (ХПК) до и после разделения ВНЭ. Графические зависимости изменения производительности мембран приведены на рис. 6.

Как видим из представленных на рис. 6 данных, воздействие коронного разряда при малом напряжении коронирования ($U = 5$) способствует увеличению производительности мембраны. Данное обстоятельство объясняется тем, что более гидрофильная мембрана отталкивает частицы эмульсии, способствуя более интенсивному прохождению молекул воды через нее. Очевидно, что наибольшее значение производительности достигается при обработке коронным разрядом при $U = 5$ кВ и $\tau = 5$ мин, которое составляет 5,5 дм³/м²·ч.

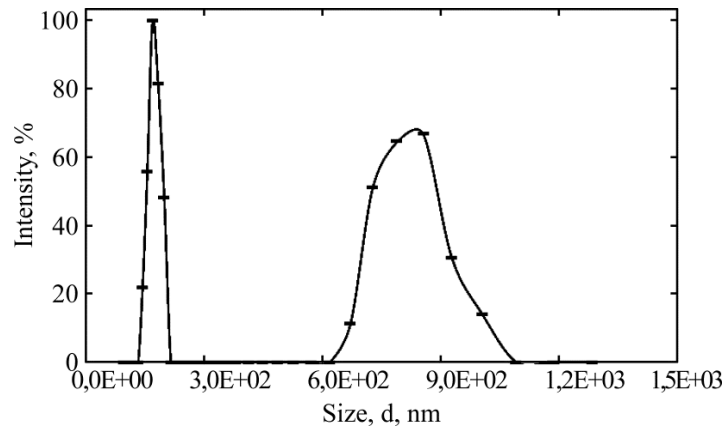


Рис. 5. Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы частиц ВНЭ.

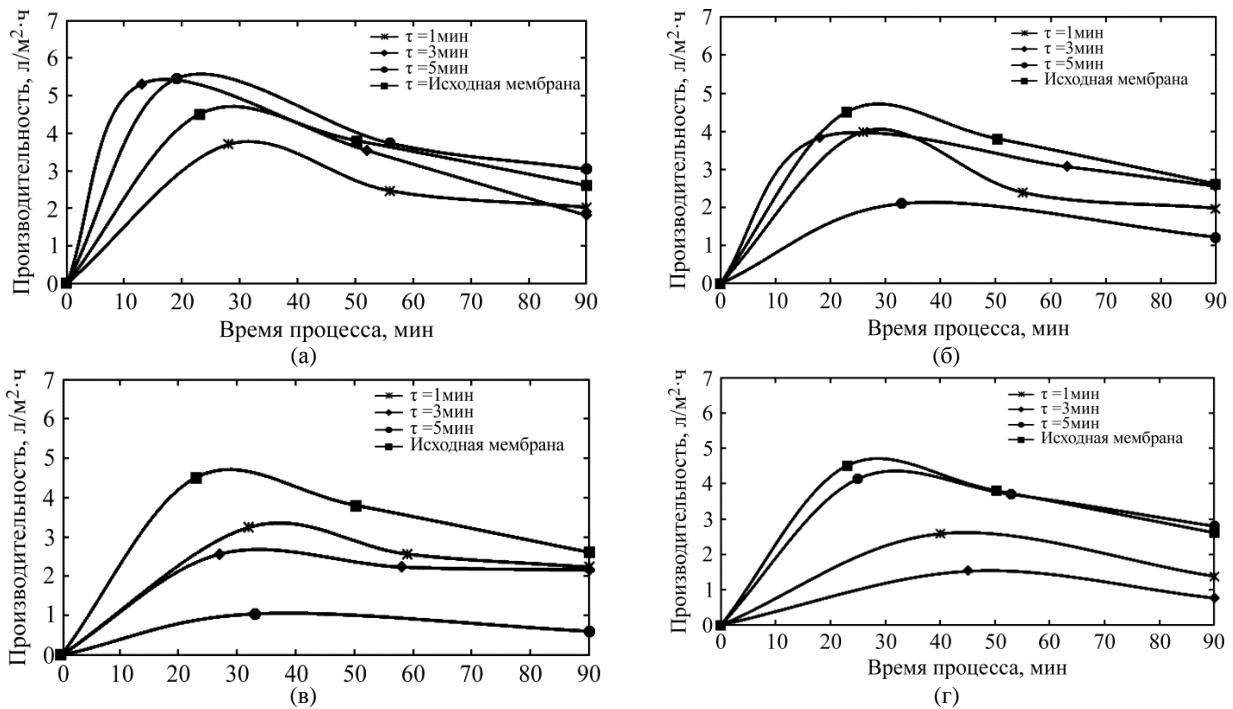


Рис. 6. Производительность разделения водонефтяной эмульсии ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 100 кДа при напряжении, кВ: (а) $U = 5$; (б) $U = 15$; (в) $U = 25$; (г) $U = 35$.

Таблица. Значения ХПК пермеатов, полученных при разделении водонефтяной эмульсии короннообработанными ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 100 кДа

Значения ХПК, мгО/дм ³				
Время короннообработки, τ , мин	Напряжение короннообработки, U , кВ			
	5	15	25	35
1	5342	2647	3324	3431
3	5392	4653	3153	3032
5	2856	2287	2445	1875
Пермеат после разделения эмульсии исходной мембраной	5648			
Исходная эмульсия	17550			

Увеличение напряжения коронирования в большинстве случаев, вопреки ожидаемому, приводит к уменьшению производительности мембран, по всей видимости, вследствие образования дополнительного селективного слоя на поверхности фильтроэлемента из осажденных

газообразных продуктов, образующихся при воздействии коронного разряда.

Определены значения ХПК исходной эмульсии и пермеатов после прохождения исходной и короннообработанных мембран, которые приведены в таблице.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает увеличение эффективности разделения эмульсии типа «нефть в воде» девонского отложения в результате коронной обработки ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 100 кДа. Минимальное значение ХПК пермеата достигается при обработке последней коронным разрядом $U = 35$ кВ в течение 5 мин. Эффективность процесса разделения эмульсии составила 89,3%, такой же показатель для исходной мембраны – 67,8%. Очевидно, что коронная обработка способствует увеличению эффективности разделения водонефтяной эмульсии.

ВЫВОДЫ

Таким образом, приведенные данные показали, что обработка униполярным коронным разрядом ультрафильтрационных ПСА мембран способствует изменению поверхностных и технологических характеристик последних. Определено, что коронный разряд способствует увеличению шероховатости поверхности и снижению краевого угла смачивания и кристалличности ПСА мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров В.Г. *Поверхностная модификация полимеров*. М.: МГУП, 2008. 474 с.
2. Van der Bruggen B. *J Appl Polym Sci*. 2009, **114**(1), 630–642.
3. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Haritonova E.A. *Pet Chem*. 2016, **56**(5), 454–458.
4. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Nizameev I.R. *Pet Chem*. 2018, **58**(2), 145–151.
5. Kochkodan V., Hilal N. *Desalination*. 2015, **356**, 187–207.
6. Nasrollahi N., Vatanpour V., Aber S., Mahmoodi N.M. *Sep Purif Technol*. 2018, **192**, 369–382.
7. Zhao J., Wang Z., Wang J., Wang S. *J Membrane Sci*. 2006, **283**(1–2), 346–356.
8. Zheng Z., Huang X., Fan W., Li L. *Plasma process Polym*. 2018, **15**(1), doi.org/10.1002/ppap.201700122.
9. Slepíčka P., Setničková K., Petrusová Z., Kasálková N.S. et al. *Sep Purif Technol*. 2019, **220**, 52–60.
10. Bagci P.O., Hacı M.A., Gulec A., Bagci U. *Innov Food Sci Emerg Technol*. 2019, **52**, 213–220.
11. Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Bonev B.S., Abdullin I.Sh. et al. *Energ Environ Eng*. 2013, **1**(3), 105–110.
12. Fedotova A.V., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Nizameev I.R. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2018, **54**(2), 174–179.
13. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Andreev D.S. et al. *Revista Publicando*. 2017, **4**(13), 174–186.
14. Arola K., Kallioinen M., Reinikainen S., Hatakka H. et al. *Sep Purif Technol*. 2018, **198**, 121–127.
15. Zarshenas K., Raisi A., Aroujalian A. *RSC Adv*. 2015, **5**, 19760–19772.
16. Farahi A., Najafpour G.D., Ghoreyshi A. *JOM*. 2019, **71**(1), 285–293.
17. Afkham S., Raisi A., Aroujalian A. 2016, **57**, 26976–26992.
18. Gerteisen D., Sadeler C. *J Power Sources*. 2010, **195**, 5252–5257.
19. He D., Susanto H., Ulbricht M. *Prog Polym Sci*. 2009, **34**(1), 62–98.
20. Cleland M.R., Parks L.A., Cheng S. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 2003, **208**, 66–73.
21. Yovcheva T. *Corona charging of synthetic polymer films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
22. Giacometti J.A., Oliveira O.N. Jr. *IEEE Trans Electr Insulation*. 1992, **27**, 924–943.
23. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Yu., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(4), 406–411.
24. Galikhanov M.F., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Alekseeva M.Yu. et al. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2016, **52**(5–6), 352–356.
25. Shaikhiev I.G., Alekseeva M.Yu., Dryakhlov V.O., Galikhanov M.F. et al. *Petrol Chemistry+*. 2018, **58**(2), 152–156.
26. Shaikhiev I.G., Dryakhlov V., Galikhanov M., Sverguzova S. et al. *IOP Conference Series: Mater Sci Eng*. 2019, **492**(012023), 5 p.
27. Pontiga F., Soria C., Castellanos A., Skalny J. *Ozone: Science and Engineering*. 2002, **24**(6), 447–462.
28. Aroujalian A., Raisi A., Dabir B., Fathizadeh M. *J Membrane Sci*. 2013, **430**, 24–36.
29. Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Никитина М.Ю., Шайхиев Т.И. и др. *Вода: Химия и экология*. 2014, **11**, 98–102.
30. Shaikhiev I., Dryakhlov V., Shaikhiev T., Zagidullina I. et al. *Bulgarian Chem Commun*. 2015, **47**(B), 109–115.

Summary

Ultrafiltration polysulfonamide membranes with molecular weight cut-off 100 kDa were treated in a field of a unipolar corona discharge in air atmosphere with variations of the process parameters: voltage – 5, 15, 25, and 35 kV; time of the corona – 1, 3, and 5 minutes. Instrumental methods of analysis showed a change in the structure of the surface membrane – an increase of roughness and hydrophilicity of the membrane surface and, consequently, an increase in the productivity and efficiency of separation of oil-water emulsion. It was determined that the maximum efficiency (89.3%) is observed when using the studied membrane treated by the corona discharge for 5 min and a voltage of 35 kV.

Keywords: polysulfonamide membrane, corona discharge, treatment, oil-water emulsion, ultrafiltration, separation efficiency.