

УДК 628.316

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИАМИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ, ОБРАБОТАННЫМИ ПЛАЗМОЙ КОРОННОГО РАЗРЯДА

© 2024 г. В. О. Дряхлов^{а,*}, И. Г. Шайхиев^а, Д. Д. Фазуллин^б,
И. Р. Низамеев^с, М. Ф. Галиханов^д, И. Ф. Мухамадиев^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань

^бНабережночелнинский институт (филиал) Казанского (Поволжского) федерального университета,
проспект Мира, 68/19, Набережные Челны

^сКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,
ул. Карла Маркса, 10, Казань

^дИнститут прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан, ул. Баумана, 20, Казань
*e-mail: vladisloved@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2023 г.

После доработки 16.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Проведены исследования по разделению водонефтяной эмульсии полиамидными мембранами с размером пор 0.2 мкм, обработанными плазмой коронного разряда при напряжении 5–25 кВ и времени 1–5 мин. Выявлено увеличение производительности и эффективности разделения водонефтяной эмульсии коронообработанными полиамидными мембранами. Показано увеличение шероховатости и изменение химической структуры модифицированных мембран.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, мембраны, коронный разряд

DOI: 10.31857/S2218117224010058, **EDN:** OKBCJC

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение гидросферы нефтью и нефтепродуктами является одной из приоритетных проблем в современном мире. Пленки углеводородов на водной поверхности способствуют изменению гидрохимического баланса с атмосферой, снижая поступление кислорода воздуха в толщу воды и препятствуя эмиссии углекислого газа в воздушную среду, что весьма негативно сказывается на жизнедеятельности водных гидробионтов [1].

Кроме техногенных аварий, одним из источников попадания нефти в водные объекты являются неочищенные или недостаточно очищенные сточные воды предприятий нефтепереработки и нефтехимии. В настоящее время существуют различные методы удаления и утилизации углеводородов нефти из сточных вод, такие как отстаивание [2], каталитическое окисление [3, 4], экстракция [5], адсорбция [6, 7], биологические методы [8, 9] и другие.

В водной среде нефть и продукты ее переработки могут находиться в трех видах: в виде пленки углеводородов на водной поверхности, в виде эмульсии и в растворенном виде. В сточных водах

предприятий нефтепереработки нефть, как правило, находится в виде эмульсии, что существенно затрудняет очистку стоков из-за стойкости последних. Одним из методов разделения водонефтяных эмульсий на углеводородную и водную фазы является мембранная технология [10].

При многих положительных аспектах использования мембранного разделения для извлечения эмульсий углеводородов из водных сред, таких как компактность установок, отсутствие применения химических реагентов, высокая селективность и т.д., существуют и негативные аспекты метода. В частности, замасливание мембранных фильтров. Для решения этой проблемы применяют 2 группы методов: при блокировке пор мембраны углеводородами осуществляют очистку и регенерацию мембран обработкой различными реагентами или же применяют комплекс мер для гидрофилизации поверхности мембран для повышения селективности к воде [11–12].

Нами в ранее проведенных работах показано, что весьма эффективным способом гидрофилизации поверхности мембран является обработка поверхности последних плазмой коронного разряда или же в атмосфере газов при низкотемпературном

воздействии плазмы в среде гидрофильных плазмообразующих газов или их смесей [13–17].

Образующиеся при коронном разряде ионы, ускоренные электрическим полем, называются ионным ветром, и они, достигая образца, взаимодействуют с полимером. Некоторые из них рекомбинируются на поверхностях материалов, вызывая в них химические изменения, тогда как оставшиеся ионы проникают в объем материала, попадая в ловушки. Некоторые из инжесктированных зарядов могут быть высвобождены возбужденными молекулами, образованными коронным разрядом, и перенесены в объем материала во внутреннее электрическое поле, связанное с инжесктированным зарядом. Корона переменного тока в 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 $-O-$ группировок 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. В случае заряджения в отрицательной короне на воздухе превалируют ионы CO_3^- , тогда как при 50%-ной относительной влажности 10% всех ионов составляют ионы типа $(H_2O)_n$.

В свете вышеизложенного, в продолжение ранее проведенных работ целью настоящего исследования обозначено разделение водонефтяных эмульсий с использованием нативных и обработанных в поле плазмы коронного разряда в воздушной атмосфере полиамидных (ПА) мембран, что также обуславливает новизну полученных результатов.

Выбор данного вида мембран обусловлен следующими обстоятельствами: ПА мембраны имеют крупноячеистое строение пористой структуры. Такое строение обеспечивает прочность и эластичность в сухом и смоченном виде, что приводит к удобству и простоте в работе с ними. Мембраны не теряют своей прочности и эластичности при многократных сгибаниях, что обеспечивает возможность бездефектного изготовления гофрированных патронных фильтрующих элементов. В связи с высокой гидрофильностью мембранообразующего полимера ПА мембраны быстро смачиваются водой и различными водными растворами. Они устойчивы в водных средах со значениями $pH = 2-13$, а также во многих органических растворителях [18]. ПА мембраны не теряют своей прочности и эластичности при многократных сгибаниях, они устойчивы к механическим, химическим и термическим нагрузкам, биологически инертны. Мембраны хорошо выдерживают стерилизацию насыщенным паром в автоклаве при температуре

120°C без изменения механических и эксплуатационных характеристик [19].

Необходимо отметить, что полиамидные поверхности подвергались воздействию плазмы [20], однако обработка коронным разрядом произведена впервые.

ПА мембраны применяются во многих отраслях промышленности для выделения и концентрирования многих субстанций из водных сред. Более подробно о путях использования ПА мембран изложено в обзорах [20–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования применялись ассиметричные мембраны из полиамида-6 с размером пор 0.2 мкм, диаметром 47 мм и толщиной 0.12 мм без подложки (ЗАО “Владисарт”). Производительность по воде $\approx 20\,000\text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

В качестве разделяемой среды использована 1.5%-ная модельная водонефтяная эмульсия (ВНЭ) на основе нефти девонского отложения ромашкинского месторождения, используемая в качестве дисперсной фазы, а также дистиллированной воды – дисперсионной среды и ПАВ марки “Косинтол-247” (015%) – эмульгатор.

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 давление, создаваемое компрессором. В начале эксперимента эмульсия объемом 100 см³ заливается в рабочую емкость цилиндра, при этом одновременно включается магнитное перемешивающее устройство, в результате чего на поверхности мембраны образуется тангенциальный поток с целью предотвращения явления концентрационной поляризации. С помощью системы креплений, уплотнений и зажимов мембранный модуль герметизируется, после чего создается требуемое давление – 2 атм, регистрируемое манометром, встроенным в компрессор, обуславливающее начало процесса разделения при комнатной температуре [13].

Удельная производительность определяется как отношение объема, прошедшего через мембрану потока разделяемой среды, к произведению площади рабочей поверхности мембраны и времени процесса.

Измерение значений ХПК осуществлялось ускоренным методом обратного титрования с использованием 0.25 Н раствора бихромата калия в качестве окислителя с соблюдением метрологических характеристик стандартизированной методики. Параллельные пробы образца оттитровывались

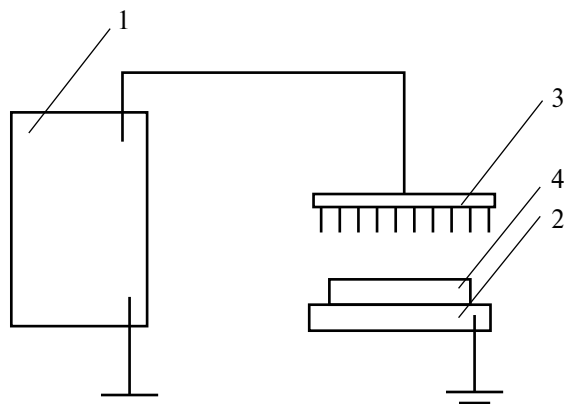


Рис. 1. Схема коронатора: 1 – источник высокого напряжения, 2 – заземленный электрод, 3 – коронирующий электрод, 4 – образец мембраны.

0.25 М раствором соли Мора до достижения сходимости 12%.

Коронная обработка полимерных мембран осуществляется в коронаторе, схема которого приведена на рис. 1, следующим образом: на держатель (2) накладывается мембрана. На коронирующий электрод (3), состоящий из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата с помощью генератора высокого напряжения (4), подается напряжение $U = 5, 15$ или 25 кВ отрицательной полярности. Расстояние между мембраной (1) и электродами (3) составляет 2 см. По истечении времени поляризации, $\tau = 1, 3$ и 5 мин, генератор выключается, образцы снимаются с держателя (2) с помощью пинцета [14].

Определение размеров частиц и дзета потенциала (ζ) ВНЭ проводилось методом электрофоретического светорассеивания с помощью прибора “NanoBrookOmni”.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) позволяет получать информацию о морфологии полимера, размере и форме кристаллитов, а также о степени кристалличности твердых полимеров. Использовался дифрактометр марки “Rigaku Ultima IV” с шагом сканирования 0.02° в диапазоне 2 θ –550.

ИК-спектры исследуемых образцов мембран получены на ИК Фурье-спектрометре марки “ИнфРАЛЮМ ФТ-08” в интервале частот 600–4000 см⁻¹.

Общая пористость выражается в процентах и часто не коррелируется с транспортными свойствами мембран из-за наличия закрытых и тупиковых пор. В этой связи экспериментальное определение общей степени пористости выполнено гравиметрическим методом по разнице сухого и смоченного образца мембраны.

С помощью зондового микроскопа марки “MultiMode V” получены изображения и гистограммы топографии поверхности исходной

(необработанной) и обработанной коронным разрядом (модифицированной) ПА мембраны.

Атомно-силовой микроскопией (АСМ) зондируют поверхность образца острой иглой длиной 1–2 мкм и диаметром острия обычно не более 10 нм. Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. Сила, которая чаще всего ассоциируется с АСМ, – это межатомная сила, называемая также вандерваальсовой.

MultiMode V – сканирующий зондовый микроскоп фирмы Veeco (США). Позволяет получать увеличенное изображение объектов (увеличение до 1 млн раз). В отличие от любого другого типа микроскопов, на зондовом микроскопе можно получить трехмерное изображение с большим разрешением. Разрешение MultiMode V составляет 10 нм, что позволяет изучать различные нанобъекты (определение размеров, формы и структуры). Кроме того, можно получать информацию о шероховатости поверхности. Объектами исследования могут выступать твердые образцы и порошки [12–17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначальным этапом экспериментальной работы определены производительность (рис. 2) и эффективность (табл. 1) разделения ВНЭ коронно-обработанными мембранами. В результате воздействия коронного разряда выявлена интенсификация процесса – производительность процесса разделения увеличивается до 4 раз. При этом большие значения рассматриваемого параметра отмечены при максимальном напряжении в экспериментах – 25 кВ. Также необходимо обозначить повышение устойчивости мембран к замасливанию с

Таблица 1. Значения ХПК очищаемой эмульсии ПА мембранами

Напряжение коронной обработки, кВ	Значения ХПК фильтратов, мгО/дм ³		
	Время плазмообработки, мин		
	1	3	5
5	6090	4176	6090
15	5100	2040	1190
25	4100	3280	5740
Фильтрат после прохождения нативной мембраны	5550		
Исходная эмульсия	22422		

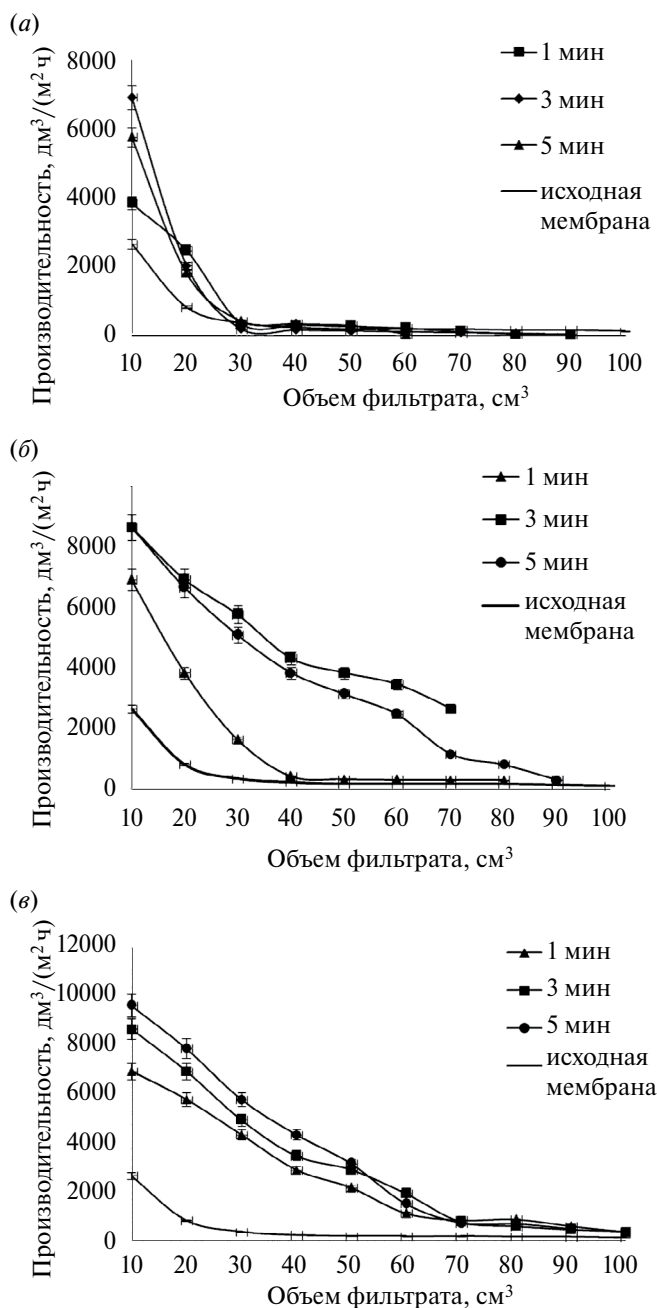


Рис. 2. Производительность разделения нефтяной эмульсии ПА мембранами, обработанными коронным разрядом при: а) $U = 5 \text{ кВ}$; б) $U = 15 \text{ кВ}$; в) $U = 25 \text{ кВ}$.

повышением напряжения, что выражается в меньшем снижении потока с увеличением объема прошедшего фильтрата. Какие-либо зависимости от времени обработки не выявлены.

На основании ранее проведенных исследований [12–17] известно, что при воздействии коронного разряда образуется озон, который инициирует на поверхности полимера, в частности полиамида,

протекающие окислительные реакции, способствующие изменению его контактных свойств, в результате чего выявлено улучшение эксплуатационных характеристик.

По данным табл. 1, в большинстве случаев содержание органических компонентов нефти по показателю ХПК в фильтрате после прохождения модифицированных мембран ниже по сравнению с таковым показателем после фильтрации исходной мембраной. Меньшее значение рассматриваемого параметра (1190 мгО/дм^3) достигнуто при $U = 15 \text{ кВ}$ и $\tau = 5 \text{ мин}$, что в ≈ 5 раз меньше по сравнению с таковым значением (5550 мгО/дм^3) для фильтрата, полученного после использования нативной мембраной. Вероятно, большее значение напряжения коронного разряда способствует прожиганию селективного слоя фильтра, а уменьшение не приводит к необходимому эффекту модификации.

Таким образом, эффективность разделения исходной и лучшей модифицированной мембранами составили 75.2% и 94.7% соответственно.

Эффективность определена по формуле $\eta = (1 - C_2/C_1) \cdot 100$, где C_1 и C_2 – начальное и конечное значение ХПК.

В целом необходимо отметить положительный эффект коронирования ПА мембран на улучшение разделительных характеристик по ВНЭ.

В продолжение работы инструментальными методами анализа проведены исследования характеристик разделяемой среды и мембран.

По полученным гистограммам (рис. 3) показано, что обработанная коронным разрядом мембрана пропускает более мелкие частицы нефти вследствие образования на поверхности нового селективного слоя, повышающего эффективность процесса, но за счет малой толщины не снижающего производительность.

Одной из основных характеристик, влияющих на транспортные свойства мембран, является степень кристалличности. В этой связи с помощью аппарата “RigakuUltimaIV” получены дифрактограммы исходной и коронообработанной при $U = 15 \text{ кВ}$ и $\tau = 5 \text{ мин}$ ПА мембран, представленные на рис. 4.

При анализе дифрактограмм степени кристалличности исследуемых ПА мембран в результате воздействия коронного разряда существенных изменений не обнаружено. Значение рассматриваемого параметра составило $\gamma = 0.25$ и $\gamma = 0.24$ для исходного и коронообработанного образцов мембран соответственно.

Рентгеноструктурный анализ ПА мембран показал, что мембраны обладают слабовыраженной кристаллической структурой.

С целью регистрации изменения химической структуры ПА мембран после воздействия

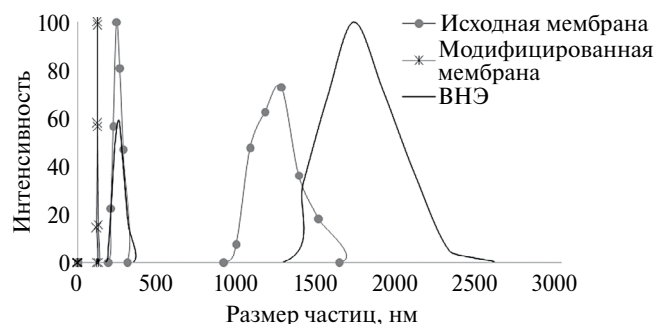


Рис. 3. График зависимости размеров частиц и интенсивности ВНЭ до коронной обработки и после.

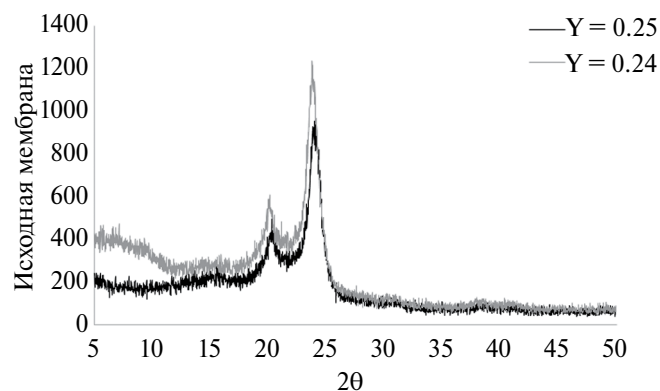


Рис. 4. Дифрактограмма исходной и обработанной ПА мембраны с размером пор 0.2 мкм.

коронного разряда, с помощью ИК-спектрометра “ИнфралЮМ ФТ-08” получены ИК-спектры исходных и короннообработанных мембран, представленные на рис. 5. Идентификация полимера производится сравнением полученных полос поглощения с табличными данными, характеризующими группы различного химического строения. Методом нарушенного полного внутреннего отражения выявлено уменьшение интенсивности пиков связи NH вторичного амида (3050 см^{-1}), карбонильной группы (1650 см^{-1}), связи NH (1550 см^{-1}), а также гидроксильной группировки —OH , резонирующей при 687 см^{-1} . Данное обстоятельство подтверждает протекание химической реструктуризации поверхности полимера в результате его травления и окисления.

Обычно общая пористость асимметричных полимерных мембран составляет 60–80%, трековых мембран – 2–10%, неорганических мембран – 20–50%. В нашем случае выявлено, что пористость ПА мембраны в результате коронной обработки увеличилась с 73 до 75%.

Методом микроскопии получены изображения и гистограммы топографии поверхности исходной (необработанной) и обработанной коронным разрядом (модифицированной) ПА мембраны, представленные на рис. 6. Здесь и далее в качестве основного топографического параметра будет

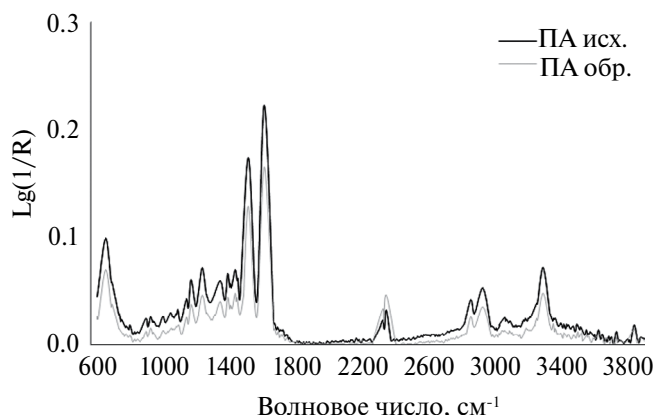


Рис. 5. ИК-спектр исходной и короннообработанной ПА мембраны с размером пор 0.2 мкм.

учитываться высота поверхности относительно базовой плоскости, которая представляет в данном случае плоскость, соприкасающуюся с самой нижней точкой рассматриваемой поверхности.

На основании представленных изображений поверхностей исходной и короннообработанной ПА мембран очевидно наличие поверхностных деформаций, в данном случае в результате воздействия озона, образующегося при коронном разряде, что в конечном итоге приводит к значительному увеличению шероховатости за счет окисления последней. Наиболее часто встречающееся значение высоты поверхности немодифицированной ПА мембраны относительно базовой линии составляет $\approx 1.5\text{ мкм}$ (рис. 6а). В данном случае это условно можно принять за шероховатость поверхности. В то же самое время наибольшее количество выступов у мембраны, подвергнутой воздействию плазмы коронного разряда, составляет $\approx 2\text{ мкм}$ (рис. 6б) [12–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследований, результаты которых представлены в настоящей работе, выявлено увеличение эффективности разделения 1.5%-ной ВНЭ на основе девонской нефти ПА мембранами в результате обработки последних в поле униполярного коронного разряда.

Инструментальными методами анализа, в частности, атомно-силовой микроскопией, подтверждено наличие поверхностных деформаций, увеличение шероховатости поверхности ПА мембраны после коронной обработки, что является следствием воздействия озона. Степень кристалличности снижается с 0.25 до 0.24. Выявлено, что воздействие коронного разряда на ПА мембраны способствует увеличению производительности последних при разделении ВНЭ в начальный период процесса и селективности разделения.

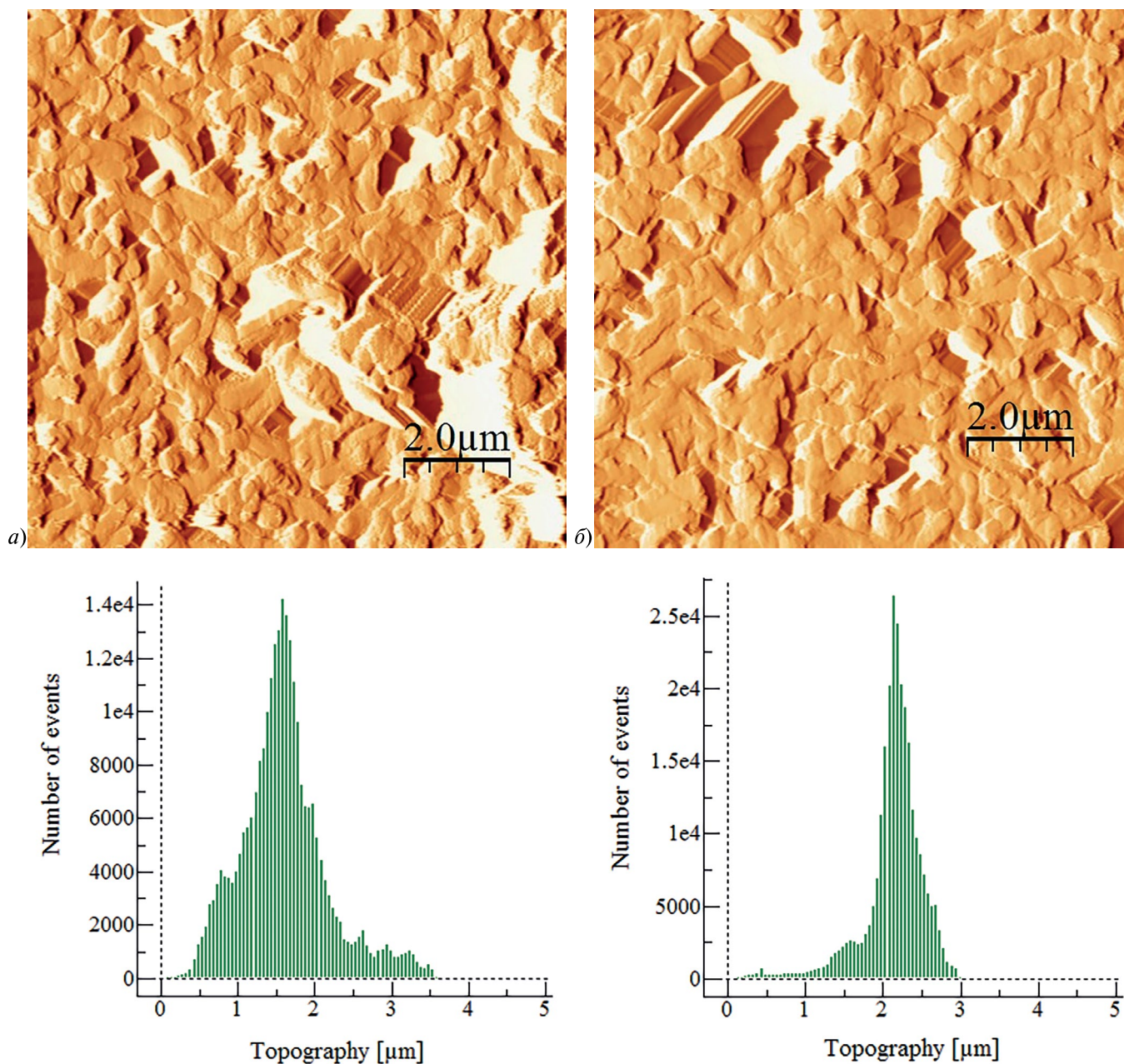


Рис. 6. Изображения поверхности с соответствующими топографическими гистограммами ПА мембраны: а) исходной; б) короннообработанной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCay D.F., Rowe J.J., Whittier N., Sankaranarayanan S., Etkin D.S. // J. Hazardous Materials. 2004. V. 107. P. 11.
2. Pak A., Mohammadi T. // Desalination. 2008. V. 222. P. 249.
3. Nassar N.N., Hassan A., Carbognani L., Lopez- F., Pereira-Almao P. // Fuel. 2012. V. 95. P. 257.
4. Haruna A., Merican Z.M.A., Musa S.G. // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2022. V. 112. P. 20.
5. Deng S., Wang Z., Gu Q., Meng F., Li J., Wang H. // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92(5). P. 1062.
6. Peng B., Yao Z., Wang X., Crombeen M., Sweeney D.G., Tam K.C. // Green Energy & Environment. 2020 V. 5(1). P. 37.
7. Albatrni H., Qiblawey H., Almomani F., Adham S., Khraisheh M. // Chemosphere. 2019. V. 233. P. 809.
8. Varjani S., Joshi R., Srivastava V.K., Ngo H.H., Guo W. // Environmental Science and Pollution Research. 2020. V. 27. P. 27172.

9. Mohammadi L., Rahdar A., Bazrafshan E., Dahmardeh H., Susan M.A.B.H., Kyzas G.Z. // *Processes*. 2020. V. 8(4). № 447.
10. Dmitrieva E.S., Anokhina T.S., Novitsky E.G., Volkov V.V., Borisov I.L., Volkov A.V. // *Polymers*. 2022. V. 14(5). № 980.
11. Muthukumar K., Kaleekkal N.J., Lakshmi D.S., et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. № 24. P. 1–10.
12. Fazullin D.D., Mavrin G.V. // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2020. № 56. P. 215222.
13. Шайхиев И.Г., Галиханов М.Ф., Дряхлов В.О., Алексеева М.Ю., Фазуллин Д.Д. // *Вода: Химия и Экология*. 2019. № 1–2 (118). С. 77–82.
14. Алексеева М.Ю., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Нuzамеев И.Р., Шайхиев И.Г. // *Мембраны И Мембранные Технологии*. 2018. Т. 8. № 1. С. 59–65.
15. Fedotova A.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Nizameev I.R., Abdullin I.S. // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. P. 159.
16. Fedotova A.V., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Nizameev I.R., Garaeva G.F. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. V. 54. P. 174.
17. Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Galikhanov M.F., Fazullin D.D., Mavrin G.V. // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020. V. 11. № 5. P. 1160–1164.
18. Тарасов А.В., Федотов Ю.А., Лепешин С.А., Панов Ю.Т., Окулов К.В., Вдовина А.И. // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2012. № 14 (1–9). С. 2372.
19. Панов Ю.Т., Тарасов А.В., Лепешин С.А., Ермолаева Е.В. // *Современные наукоемкие технологии*. 2015. № 12–2. С. 258.
20. Tusek L., Nitschke M., Werner C. // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. V. 195. P. 81–95.
21. Yang Z., Guo H., Tang Y.C. // *Journal of membrane science*. 2019. V. 590. P. 117297.
22. Ridgway H.F., Orbell J., Gray S. // *J. Membrane Science*. 2017. V. 524. P. 436.
23. Shao S., Zeng F., Long L., Zhu X., Peng L.E., Wang F., Yang Z., Tang C.Y. // *Environmental Science & Technology*. 2022. V. 56(18). P. 12811.

Separation of Water-Oil Emulsion by Polyamide Membranes Treated with Corona Plasma

**V. O. Dryakhlov¹, I. G. Shaikhiev¹, D. D. Fazullin², I. R. Nizameev³,
M. F. Galikhanov⁴, I. F. Mukhamadiev¹**

¹Kazan National Research Technological University, Karl Marx St., 68, Kazan

²Naberezhnye Chelny Institute (branch) Kazan (Volga Region) Federal University,
ave. Mira, 68/19, Naberezhnye Chelny

³Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev,
Karl Marx St., 10, Kazan

⁴Institute of Applied Research, Tatarstan Academy of Sciences, Bauman str., 20, Kazan
*e-mail: vladisloved@mail.ru

Studies were carried out on the separation of the water-oil emulsion by polyamide membranes with a pore size of 0.2 μm treated with corona discharge plasma at a voltage of 5–25 kV and a time of 1–5 minutes. An increase in the productivity and efficiency of the separation of the water-oil emulsion by corona-treated polyamide membranes was revealed. Increase of roughness and change of chemical structure of modified membranes are shown.

Keywords: water-oil emulsion, membranes, corona discharge