

Разделение водонефтяной эмульсии полиакрилонитрильными мембранами, модифицированными в коронном разряде

**И. Г. Шайхиев, В. О. Дряхлов, М. Ф. Галиханов,
Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин**

Исследовано влияние параметров униполярного коронного разряда (время обработки, напряжение) на производительность и селективность разделения модельных эмульсий типа "нефть в воде" на основе нефти девонских отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан) с использованием полиакрилонитрильных мембран с массой отсекаемых частиц 60 кДа. Определены значения химического потребления кислорода исходной эмульсии и фильтратов. Определены значения времени обработки (30 с) и напряжения коронирования (5 кВ) мембран, при которых достигаются наибольшая производительность и селективность процесса разделения водонефтяной эмульсии. Методами лежащей капли, рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии показаны изменения структуры поверхности и внутренней структуры мембраны, обработанной в коронном разряде. Найдено изменение краевого угла смачивания с 45,1 до 43,3° и увеличение степени кристалличности с 0,15 до 0,18, что обусловлено протеканием на поверхности полиэфирсульфоновой мембраны процессов травления и окисления при воздействии униполярного коронного разряда озоном, что так же подтверждается изображениями поверхности фильтр-элементов и гистограммами-топографиями, на основании которых показано снижение высоты и количества выступов с 42 нм и 7500 до 10 нм и 2500.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, разделение, полиакрилонитрильная мембрана, коронный разряд, обработка.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-6-30-37

Введение

Водные ресурсы приобретают всё большую ценность ввиду повсеместного снижения их качества и количества вследствие необратимо увеличивающейся мировой промышленной мощности. Хозяйственная деятельность человека, увеличение производственных мощностей, способствуют образованию огромного количества сточных вод, которые попадая в природные водоисточники, приводят к деградации последних.

Не последнее место в рассматриваемой проблеме занимают сточные воды, содержащие сырую нефть и нефтепродукты, которые используют в промышленности и в народном хозяйстве в каче-

стве топлива, смазок, исходного сырья для нефтехимической промышленности и т.д. Поступление нефти и нефтепродуктов в значительных количествах в составе ливневых, промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод в открытые водоемы, почву, подземные водоносные горизонты нарушает ход естественных биохимических процессов, вызывая гибель флоры и фауны озёр, рек и морей, снижая плодородие почвы. Нефть и нефтепродукты являются одними из глобальных приоритетных загрязнителей окружающей среды.

В практике очистки рассматриваемых сточных вод применяют различные механические, физико-химические и биологические методы. В тех случаях, когда требуется очистить воду от нефтяной

фазы, используют методы разложения, а также процессы сорбции, коагуляции и электрокоагуляции. Для очистки стоков, содержащих нефть и нефтепродукты, непосредственно с целью дальнейшей регенерации, применяют процессы фильтрации, отстаивания, магнитной и гидроциклонной сепарации, центрифугирования, а также мембранное разделение [1, 2].

Преимуществами мембранных технологий по сравнению с другими методами являются высокая эффективность, малая площадь оборудования, эргономичность, безреагентность и возможность организации частично замкнутого водооборота. Однако, для мембран характерны и недостатки, связанные с необходимостью предварительной обработки потока очищаемой смеси для предотвращения преждевременного выхода мембраны из строя, забивания пор очищаемыми компонентами и, как следствие, необходимость регенерации фильтр-элемента. В этой связи, одним из развивающихся и перспективных направлений в области мембранных технологий является модификация используемых мембран. При этом традиционные методы механической обработки исчерпали свои возможности и не удовлетворяют всевозрастающим требованиям к качественным показателям материалов, в связи с чем исследуются альтернативные методы обработки, основанные на явлениях химического, электронного и электромагнитного воздействия. С целью улучшения эффективности и селективности выделения поллютантов из водных сред мембраны подвергают модификации, осуществляемой путем обработки с использованием химических реагентов, низкотемпературной плазмы, коронного разряда, лазерного излучения и т.п.

В последнее время для изменения адгезионных характеристик полимерных материалов в промышленном масштабе широко применяют обработку с использованием коронного разряда. Описано, в частности, модифицирование этим методом полипропилена [3, 4], полиэтилентерефталата [5], поливинилхлорида [6] и смесей полимеров [7]. Коронный разряд использовали для обработки полимерных мембран из полиэфирсульфона и полиакрилонитрила, применяемых для разделения водомасляных эмульсий [8 – 11]. Было показано, что обработка в коронном разряде приводит к гидрофилизации поверхности и увеличению скорости разделения водомасляной эмульсии через мембрану.

Следует отметить, что в работах [3 – 8] использовали коронный разряд переменного тока. В отличие от этой методики, воздействие унипо-

лярного коронного разряда (постоянного тока) приводит не только к модифицированию поверхности диэлектрических материалов, но и придает им способность в течение длительного времени сохранять поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия. Такая обработка приводит к поляризации (заряджению) диэлектрика, в данном случае мембраны, и созданию квазипостоянного электрического поля [12 – 19], способствующего интенсификации разделения полярных и неполярных сред.

Цель работы — определение свойств и характеристик разделения водонефтяной эмульсии (ВНЭ) полиакрилонитрильными (ПАН) мембранами, обработанными коронным разрядом.

Методы исследования

В качестве мембран использовали плоские круглые фильтр-элементы с массой отсекаемых частиц 60 кДа (0,03 мкм), выполненные из ПАН (компания Merck (Millipore), Германия).

ВНЭ приготовлена на основе нефти девонских отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан). Дисперсная фаза в эмульсии составила 3 об. %, стабилизирована ПАВ марки “Косинтол-242” — 0,3 %. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду. Полученная эмульсия имеет частицы с размером $(4,57 - 6,39) \cdot 10^2$ нм (пик — $5,41 \cdot 10^2$ нм с относительным числом событий 46,84 %) и $(2,44 - 3,41) \cdot 10^3$ нм (пик — $2,89 \cdot 10^3$ нм с относительным числом событий 100 %) согласно результатам исследований с помощью прибора “NanoBrook Omni”.

Обработку мембран в коронном разряде проводили следующим образом: с помощью генератора высокого напряжения на коронирующий электрод подавали напряжение $U = 5, 10$ или 15 кВ отрицательной полярности. По истечении времени поляризации $\tau = 30, 60$ или 90 с генератор выключали и образцы помещали в экспериментальную мембранную установку. Был использован мембранный модуль, выполненный в виде пластикового цилиндра высотой 150 мм с внутренним диаметром 47 мм и толщиной стенки 10 мм, в нижней части которого на подставке была установлена мембрана, а сверху через крышку компрессором создавали давление сжатого воздуха. Разделяемую среду в количестве 100 см^3 заливали в лабораторную установку на поверхность мембраны, одновременно с чем запускали перемешивающее магнитное устройство, создающее на поверхности мембраны

тангенциальный поток “cross-flow”. Модуль герметизировали системой зажимов, подавали давление 2 атм ($\approx 0,2$ МПа), обуславливающее начало процесса разделения эмульсии, который завершился через 90 мин.

Смачиваемость поверхности исходной и обработанной мембраны определяли методом лежащей капли бидистиллированной воды с использованием прибора “Kruss DSA 20E”. Анализ полос поглощения ИК-спектров методом нарушенного внутреннего полного отражения (МНВПО) осуществляли с использованием ИК Фурье-спектрометра марки “ИнфраЛИОМ ФТ-08”. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен с использованием дифрактометра марки “Rigaku Ultima IV”. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) выполнена на атомно-силовом электронном микроскопе марки “MultiMode V” фирмы “VEECO”.

Основными показателями мембранного разделения являются производительность и эффективность. Первый показатель характеризуется отношением количества прошедшего через мембрану потока разделяемой среды к произведению времени процесса и площади мембраны. Эффективность определяли по изменению значений химического потребления кислорода (ХПК), характеризующего содержание органических веществ эмульсии до и после процесса разделения.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования разделения эмульсии ПАН мембранами представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Таблица 1

Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении 3 % ВНЭ ПАН мембранами, обработанных в коронном разряде

Table 1

The chemical oxygen demand values of the filtrates obtained by separation of 3% WOE PAN by membranes treated by corona discharge

Напряжение на аноде, кВ	Значения ХПК фильтратов, мгО/дм ³ , при времени обработки, с		
	30	60	90
5	423	700	607
10	700	700	700
15	975	975	1159
Исходная мембрана	778		
Водонефтяная эмульсия	20253		

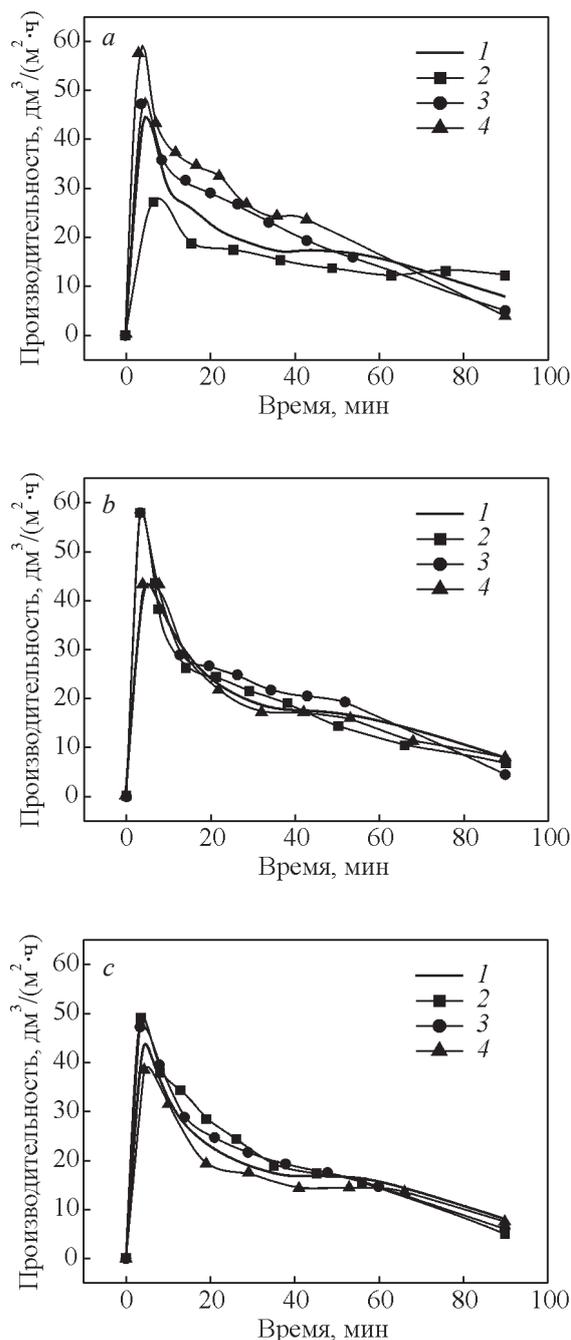


Рис. 1. Производительность разделения эмульсии ПАН мембранами с массой отсекаемых частиц 60 кДа, обработанных в коронном разряде при напряжении, кВ: а — 5; б — 10; с — 15. Время обработки, с: 1 — без поляризации, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 90.

Fig. 1. The productivity of separating of emulsion using PAN membranes with a molecular weight cut-off 60 kDa, treated in a corona discharge field at a voltage, kV: a — 5; b — 10; c — 15. Processing time, s: 1 — without polarization, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 90.

В результате анализа данных, представленных на рис. 1, в 2/3 случаев по сравнению с исходной мембраной выявлено увеличение производительности разделения 3 % ВНЭ мембранами, обработанными в коронном разряде. Кроме того, максимальное значение производительности при использовании мембраны, обработанной в коронном разряде при $U = 5$ кВ, отмечено при максимальном времени обработки $\tau = 90$ с. В случае применения мембран, обработанных при 10 и 15 кВ, максимальная производительность достигается при времени коронирования $\tau = 30$ и 60 с.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, фильтраты, полученные при разделении 3 % ВНЭ мембранами, обработанными в коронном разряде при $U = 5$ и 10 кВ, имеют значения ХПК меньше, чем показатель, полученный при разделении эмульсии с использованием исходной мембраны (778 мгО/дм^3). Кроме того, наблюдается следующая тенденция — с повышением напряжения коронирования, значения ХПК увеличиваются. Обработка мембран при $U = 15$ кВ приводит к тому, что значения ХПК фильтратов, полученных при разделении эмульсии с этими мембранами, выше, чем показатель при прохождении раствора через исходную мембрану. Наименьшее значение ХПК (423 мгО/дм^3) имеет фильтрат, полученный при разделении эмульсии с использованием мембраны, подвергнутой обработке в коронном разряде при $U = 5$ кВ в течение 30 с. Таким образом, эффективность разделения ВНЭ с использованием исходной и модифицированной мембраны составила 96,1 и 97,9 %, соответственно.

Методами лежащей капли, ИК-спектроскопии, РСА и АСМ были определены физико-химические характеристики исходной и наиболее эффективной короннообработанной мембраны ($U = 5$ кВ, $\tau = 30$ с).

Одной из основных характеристик полимерных материалов с функциональной поверхностью, является смачиваемость, определяющая поверхностную энергию. В этой связи, методом лежащей капли с использованием прибора “Kruss DSA 20E” было найдено, что в результате обработки в коронном разряде при вышеназванных условиях ПАН мембраны с массой отсекаемых частиц 60 кДа значение краевого угла смачивания поверхности исходной и модифицированной мембраны составило 45,1 до 43,3°, соответственно.

Анализ полос поглощения ИК-спектров методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНВПО) с использованием ИК Фурье-спектрометра марки “ИнфраЛЮМ ФТ-08” между исходной и короннообработанными

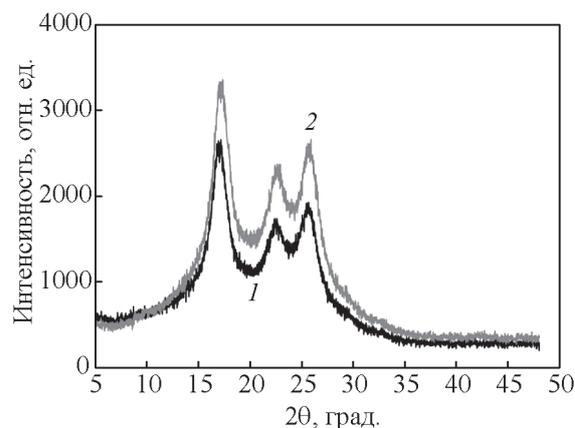


Рис. 2. Диффрактограммы: 1 — исходной (степень кристалличности $\gamma = 0,15$), 2 — короннообработанных мембран ($\gamma = 0,18$).

Fig. 2. Diffractograms of: 1 — initial (degree of crystallinity $\gamma = 0.15$), 2 — corona-treated membranes ($\gamma = 0.18$) the initial and corona-treated membrane.

ПАН мембранами существенных различий не выявил.

Методом РСА с использованием дифрактометра марки “Rigaku Ultima IV” получены диффрактограммы исходной и короннообработанных мембран (рис. 2).

Как показано на рис. 2, в результате обработки ПАН мембран в коронном разряде, степень кристалличности увеличивается с $\gamma = 0,15$ до $\gamma = 0,18$, что подтверждают теоретические данные, так как исходная мембрана с меньшей степенью кристалличности обладает большей производительностью по сравнению с модифицированной мембраной (рис. 1а).

Следует отметить, что обработка в коронном разряде изменяет и структуру поверхности последней (рис. 3). Анализ изображений, полученных методом АСМ на микроскопе марки “MultiMode V” фирмы “VEECO”, представленных на рис. 3, показывает изменение морфологии поверхности модифицированной мембраны (рис. 3b) по сравнению с исходной (рис. 3a).

Приведенные на рис. 3 гистограммы представляют собой график распределения выступов на поверхности мембраны, в котором по горизонтальной оси расположены значения высот выступов в нм, а по вертикали — относительное число с данным значением высоты. В результате воздействия коронного разряда происходит снижение, как количества, так и высоты бугорков на поверхности ПАН мембран. Наибольшее количество выступов на по-

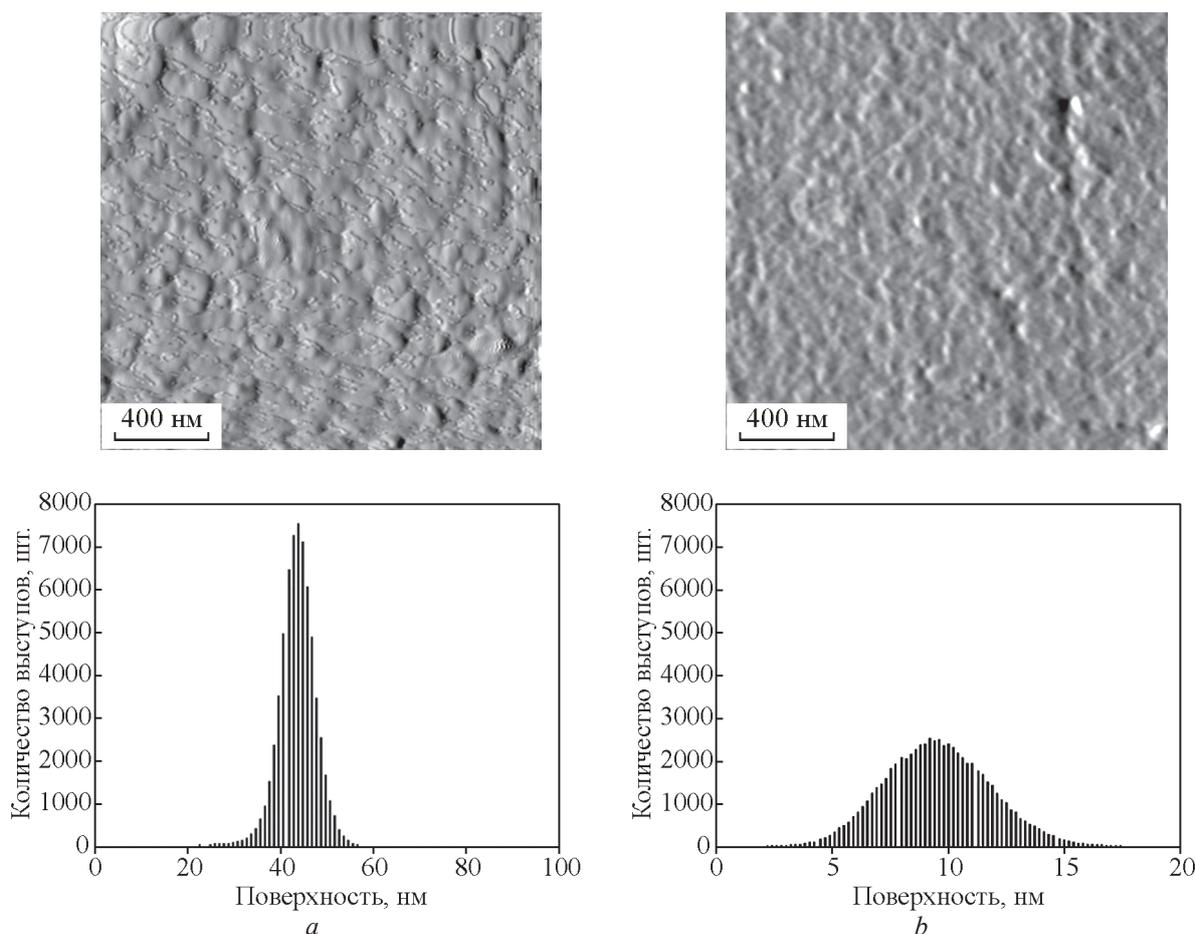


Рис. 3. Изображения поверхности с соответствующими графиками распределения выступов на поверхности ПАН мембран: *a* — исходная мембрана; *b* — обработанная в коронном разряде при $U = 10$ кВ и $\tau = 30$ с.

Fig. 3. Surface with the corresponding graphs of distribution of protrusions on the surface of PAN membranes: *a* — initial membrane, *b* — corona treated at $U = 10$ kV and $\tau = 30$ s.

верхности немодифицированной мембраны имеет размер высоты 42 нм, в то время как наибольшее количество выступов на поверхности модифицированных ПАН мембран с массой отсекаемых частиц 60 кДа, обработанных при соответствующих режимах, имеют высоту 10 нм.

Данное обстоятельство возможно объяснить со следующих позиций. Известно, что при действии коронного разряда образуется озон [12]. Это мягкий разрушающий агент для ряда карбоцепных полимеров, который часто применяют для травления поверхности полимерных изделий при комнатной температуре. Его действие основано на деструкции кристаллитов полимера, при этом продуктами реакции являются, главным образом, карбоновые кислоты.

Выводы

1. Выявлено увеличение производительности в 1,5 раза и эффективности разделения 3 %-й ВНЭ с 96,1 до 97,9 % при использовании модифицированных ПАН мембран с массой отсекаемых частиц 60 кДа по сравнению с исходной мембраной; объяснение причин данного явления будет предметом дальнейших исследований;

2. При разделении эмульсии нефти наблюдаются несколько меньшие значения производительности, в отличие от результатов разделения эмульсии масла ПАН мембранами, обработанными в коронном разряде, что обуславливается большей разнородностью химического и дисперсного состава нефти относительно масла.

3. Показана возможность интенсификации разделения модельной водонефтяной эмульсии с использованием ПАН мембран с размером пор 0,03 мкм, обработанных в коронном разряде.

Литература

1. Tansel B., Regula J., Shalewitz R. Treatment of fuel oil and crude oil contaminated waters by ultrafiltration membranes. *Desalination*, 1995, v. 102, p. 301 – 311.
2. Bodzek M., Konieczny K. The use of ultrafiltration membranes made of various polymers in the treatment of oil-emulsion wastewaters. *Waste Management*, 1992, v. 12, p. 75 – 84.
3. Ragoubi M., Bienaime D., Molina S., George B., Merlin A. Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Industrial Crops and Products*, 2010, no. 31(2), p. 344 – 349.
4. Ragoubi M., George B., Molina S., Bienaime D., Merlin A., Hiver J.-M., Dahoun A. Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acid or polypropylene matrix. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, no. 43(4), p. 675 – 685.
5. Esena P., Riccardi C., Zanini S., Tontini M., Poletti G., Orsini F. Surface modification of PET film by a DBO device at atmospheric pressure. *Surface and Coating Technology*, 2005, no. 1 – 4, p. 664 – 667.
6. Dumitrascu N., Borcia G., Popa G. Corona discharge treatments of plastified PVC samples used in biological environment. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, № 81(10), p. 2419 – 2425.
7. Ананьев В.В., Перетокин Т.Н., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю. Модификация адгезионных свойств полимерных пленок обработкой коронным разрядом. *Вестник Казанского технологического университета*, 2014, № 5, с. 116 – 119.
8. Sadeghi I., Aroujalian A., Raisi A., Dabir B., Fathizadeh M. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions. *Journal of Membrane Science*, 2013, v. 430, no. 3, p. 24 – 36.
9. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Yu., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Shaikhiev T.I., Bonev B.S. Effect of parameters of the corona discharge treatment of the surface of polyacrylonitrile membranes on the separation efficiency of oil-in-water emulsions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, v. 51, no. 4, p. 406 – 411.
10. Dryakhlov V., Shaikhiev T., Shaikhiev I., Zagidullina I., Bonev B., Nenov V. Intensification of breaking of water-in-oil emulsions by membranes treated in the area of corona discharge or in the plasma flow. *Bulgarian Chemical Communications*, 2015, v. 47, p. 109 – 115.
11. Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Dryakhlov V.O., Alekseeva M.Yu., Shaikhiev T.I. Enhanced purification

- of oil-in-water emulsions using polymer membranes treated in a corona-discharge field. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2016, v. 52, no. 5 – 6, p. 352 – 356.
12. Sessler G. *Electrets*. M.: Springer, 1987, 453 p.
 13. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in engineering: fundamentals and applications*. M.: Kluwer Academy Publisher, 2000, 281 p.
 14. Yovcheva T. *Corona charging of synthetic polymer films*. M.: Nova Science Publishers Inc., 2010, 60 p.
 15. Caceres C.A., Mazzola N., França M., Canevarolo S.V. Controlling in-line the energy level applied during the corona treatment. *Polymer Testing*, 2012, v. 3, no. 4, p. 505 – 511.
 16. Carlsson D.J., Wiles D.M. Surface studies by attenuated total reflection spectroscopy. I. Corona treatment of polypropylene. *Canadian J. Chemistry*, 1970, v. 48, p. 2387 – 2406.
 17. Overney R.M., Lüthi R., Haefke H., Frommer J., Meyer E., Güntherodt H.-J., Hild S., Fuhrmann J. An atomic force microscopy study of corona-treated polypropylene films. *Applied Surface Science*, 1993, v. 64, no. 3, p. 197 – 203.
 18. Briggs D., Kendall C.R., Blythe A.R., Wootton A.B. Electrical discharge treatment of polypropylene film. *Polymer*, 1983, v. 24, no. 1, p. 47 – 52.
 19. Zhang J.W., Lebrun L., Guiffard B., Cottinet P.-J., Belouadah R., Guyomar D., Garbuio L. Influence of corona poling on the electrostrictive behavior of cellular polypropylene films. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012, v. 175, p. 87 – 93.

References

1. Tansel B., Regula J., Shalewitz R. Treatment of fuel oil and crude oil contaminated waters by ultrafiltration membranes. *Desalination*, 1995, vol. 102, pp. 301 – 311.
2. Bodzek M., Konieczny K. The use of ultrafiltration membranes made of various polymers in the treatment of oil-emulsion wastewaters. *Waste Management*, 1992, vol. 12, pp. 75 – 84.
3. Ragoubi M., Bienaime D., Molina S., George B., Merlin A. Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Industrial Crops and Products*, 2010, no. 31(2), pp. 344 – 349.
4. Ragoubi M., George B., Molina S., Bienaime D., Merlin A., Hiver J.-M., Dahoun A. Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acid or polypropylene matrix. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, no. 43(4), pp. 675 – 685.
5. Esena P., Riccardi C., Zanini S., Tontini M., Poletti G., Orsini F. Surface modification of PET film by a DBO device at atmospheric pressure. *Surface and Coating Technology*, 2005, no. 1 – 4, pp. 664 – 667.
6. Dumitrascu N., Borcia G., Popa G. Corona discharge treatments of plastified PVC samples used in biological

- environment. Journal of Applied Polymer Science, 2001, no. 81(10), pp. 2419 – 2425.
7. Ananyev V.V., Peretokin T.N., Zaikov G.E., Sofyina S.Yu. Modifikatsiya adgezionnykh svoystv polimernykh plenok obrabotkoy koronnym razryadom [Modification of the adhesive properties of polymer films by corona discharge treatment]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnolog. Universiteta — Herald of Kazan Technological University*, 2014, no. 5, pp. 116 – 119.
 8. Sadeghi I., Aroujalian A., Raisi A., Dabir B., Fathizadeh M. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions. *Journal of Membrane Science*, 2013, vol. 430, no. 3, pp. 24 – 36.
 9. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Yu., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Shaikhiev T.I., Bonev B.S. Effect of parameters of the corona discharge treatment of the surface of polyacrylonitrile membranes on the separation efficiency of oil-in-water emulsions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 406 – 411.
 10. Dryakhlov V., Shaikhiev T., Shaikhiev I., Zagidullina I., Bonev B., Nenov V. Intensification of breaking of water-in-oil emulsions by membranes treated in the area of corona discharge or in the plasma flow. *Bulgarian Chemical Communications*, 2015, vol. 47, pp. 109 – 115.
 11. Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Dryakhlov V.O., Alekseeva M.Yu., Shaikhiev T.I. Enhanced purification of oil-in-water emulsions using polymer membranes treated in a corona-discharge field. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2016, vol. 52, no. 5 – 6, pp. 352 – 356.
 12. Sessler G. *Electrets*. Springer, 1987, 453 p.
 13. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. Kluwer Academy Publisher, Springer, Boston, 2000, 281 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4455-5>
 14. Yovcheva T. Corona charging of synthetic polymer films. *Nova Science Publishers Inc.*, 2010, 60 p.
 15. Caceres C.A., Mazzola N., França M., Canevarolo S.V. Controlling in-line the energy level applied during the corona treatment. *Polymer Testing*, 2012, vol. 3, no. 4, pp. 505 – 511.
 16. Carlsson D.J., Wiles D.M. Surface studies by attenuated total reflection spectroscopy. I. Corona treatment of polypropylene. *Canadian J. Chemistry*, 1970, vol. 48, pp. 2387 – 2406.
 17. Overney R.M., Lüthi R., Haefke H., Frommer J., Meyer E., Güntherodt H.-J., Hild S., Fuhrmann J. An atomic force microscopy study of corona-treated polypropylene films. *Applied Surface Science*, 1993, vol. 64, no. 3, pp. 197 – 203.
 18. Briggs D., Kendall C.R., Blythe A.R., Wootton A.B. Electrical discharge treatment of polypropylene film. *Polymer*, 1983, vol. 24, no. 1, pp. 47 – 52.
 19. Zhang J.W., Lebrun L., Guiffard B., Cottinet P.-J., Belouadah R., Guyomar D., Garbuio L. Influence of corona poling on the electrostrictive behavior of cellular polypropylene films. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012, vol. 175, pp. 87 – 93.

*Статья поступила в редакцию — 17.09.2019 г.
после доработки — 21.11.2019 г.
принята к публикации — 22.11.2019 г.*

Шайхиев Ильдар Гильманович — Казанский национальный исследовательский технологический университет (420015, Казань, ул. Карл Маркса, 68), доктор технических наук, заведующий кафедры, специалист в области инженерной экологии. E-mail: ildars@inbox.ru.

Дряхлов Владислав Олегович — Казанский национальный исследовательский технологический университет (420015, Казань, ул. Карл Маркса, 68), кандидат технических наук, доцент, специалист в области инженерной экологии. E-mail: vladisloved@mail.ru.

Галиханов Мансур Флоридович — Казанский национальный исследовательский технологический университет (420015, Казань, ул. Карл Маркса, 68), доктор технических наук, профессор, специалист в области полимерных короноэлектретов. E-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Фазуллин Динар Дильшатович — Набережночелнинский институт (филиал) Казанского федерального университета (423810, Набережные Челны, проспект Мира, 68/19), кандидат технических наук, доцент, специалист в области охраны окружающей среды. E-mail: denr3@yandex.ru.

Маврин Геннадий Витальевич — Набережночелнинский институт (филиал) Казанского федерального университета (423810, Набережные Челны, проспект Мира, 68/19), кандидат химических наук, заведующий кафедрой, специалист в области охраны окружающей среды. E-mail: mavrin-g@rambler.ru.

Separation of oil emulsion using polyacrylonitrile membranes, modified by corona discharge

I. G. Shaikhiev, V. O. Dryakhlov, M. F. Galikhanov, D. D. Fazullin, G. V. Mavrin

It is investigated the influence of the parameters of the unipolar corona discharge (the treatment time, voltage) on the performance and selectivity of separation of model emulsions "oil in water" based on the oil in the Devonian deposits Tomatocage field (Republic of Tatarstan) using polyacrylonitrile membranes with a molecular weight cut-off of 60 kDa particles. Determined COD values of the original emulsions and filtrates. The values of the processing time (30 seconds) and voltage of the corona (5 kV) membranes, which achieved the best performance and selectivity of the separation process of oil-water emulsion. Sitting drop methods, x-ray diffraction and atomic force microscopy showed changes of the surface structure and internal structure of treated membrane. In particular, there was decrease in the wetting angle from 45.1 to 43.3 and an increase in the degree of crystallinity from 0.15 to 0.18, which is due to the flow on the surface of PES membrane processes of etching and oxidation resulting from exposure to a unipolar corona discharge ozone, which is also confirmed by images of the surface of the filter elements and the histograms of the topography, based on which it showed a decrease in height and number of protrusions from 42 nm and 7500 to 10 nm and 2500.

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

Shaikhiev Ildar — Kazan National research technological university (Kazan, 420015, Karl Marx str, 68), Dr Sci (Eng), head of engineering ecology department. E-mail: ildars@inbox.ru.

Dryakhlov Vladislav — Kazan National research technological university (Kazan, 420015, Karl Marx str, 68), PhD (Eng), associate professor of engineering ecology department. E-mail: vladisloved@mail.ru.

Galikhanov Mansur — Kazan National research technological university (Kazan, 420015, Karl Marx str, 68), Dr Sci (Eng), professor, specialist in processing technology of polymers and composite materials. E-mail: mgalikhanov@yandex.ru.

Fazullin Dinar — Naberezhnye Chelny Institute (branch) of Kazan Federal University (Naberezhnye Chelny, 423810, prospect Mira, 68/19), PhD (Eng), associate professor of chemistry and ecology department. E-mail: denr3@yandex.ru.

Mavrin Gennady — Naberezhnye Chelny Institute (branch) of Kazan Federal University (Naberezhnye Chelny, 423810, prospect Mira, 68/19), PhD (Chem), head of chemistry and ecology department. E-mail: mavrin-g@rambler.ru.