

Федотова А.В., аспирант,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук,  
Дряхлов В.О., канд. техн. наук, асс.,  
Абдуллин И.Ш., д-р техн. наук, проректор по НР  
Казанский национальный исследовательский технологический университет  
Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ВЛИЯНИЕ ВЧЕ ПЛАЗМЫ Пониженного Давления на Структуру Полисульфонамидных Мембран и Их Разделительные Характеристики Относительно Водомасляной Эмульсии

ildars@inbox.ru

Исследована возможность интенсификации разделения водомасляных эмульсий на основе масла марки «И-20А», с использованием ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран с массой отсекаемых частиц 100 кДа, обработанных высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления. Определены параметры плазмообработки, при которых достигаются наибольшие значения производительности и селективности разделения эмульсий. Методами растекающейся капли, ИК – спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, проведены исследования поверхностных и структурных характеристик полисульфонамидных мембран, обработанных в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления в среде аргона и азота в соотношении 70:30.

**Ключевые слова:** водомасляные эмульсии, мембраны, плазма, разделение

**Введение.** Плазма представляет собой частично или полностью ионизированный газ, образованный из нейтральных атомов, молекул и заряженных частиц. Главной особенностью плазмы является квазинейтральность, что означает, что объемные плотности положительных и отрицательных заряженных частиц, из которых она образована, оказываются почти одинаковыми [1].

Физико-химическая активность плазмы известна более 100 лет. Однако, исследования плазмохимических реакций начались только в конце 50-х годов прошлого века после значительных успехов физики плазмы, а широкое промышленное использование было обусловлено прогрессом микроэлектроники, когда стало ясно, что получение полупроводниковых структур субмикронных размеров невозможно без плазмохимических процессов. На сегодняшний день, ввиду своей уникальности и полифункциональности, плазмохимическая модификация широко используется для решения научных и практических задач.

Наибольший интерес представляют следующие области плазмохимической модификации: обработка материалов текстильной промышленности, в том числе улучшение характеристик меховых изделий [2]; изготовление композиционных материалов на основе плазменноиницированных полимеров, в том числе получение углепластиков на основе углеродного волокна; обработка материалов высокой механической и термической прочности с целью дальнейшего

введения добавок, увеличивающих срок службы и эксплуатационные характеристики; модификация поверхности полимерных материалов медицинского назначения, в том числе обработка внутренних пор наноструктурированных биомедицинских матриц, а также модификации поверхности отходов различного происхождения [3–7].

В последнее время во вторичное использование и переработку вовлекаются все большее количество отходов природных и синтетических материалов, подвергнутых различным физико-химическим воздействиям [8–12].

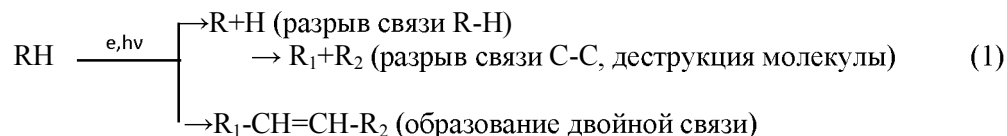
Особый интерес для авторов данной статьи представляет обработка полимерных мембран с целью увеличения их селективности и производительности [13–17].

Основным воздействием непололимерообразующей плазмы на поверхность полимера является изменение контактных свойств – смачиваемости и адгезии, изменение которых является следствием очистки от загрязнений и модификации поверхности, так и образовании функциональных групп различной химической природы, состав и структура которых зависят, как от химической структуры полимера, так и от параметров плазмообработки.

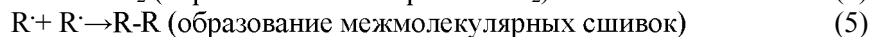
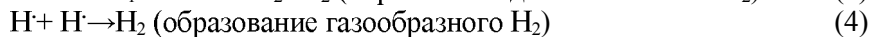
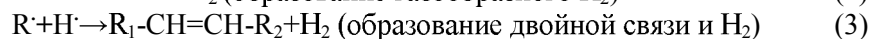
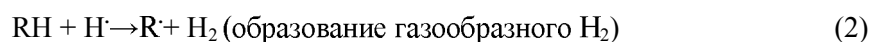
Активными элементами в процессе плазмохимической модификации являются электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также ультрафиолетовое излучение [18, 19]. Под воздействием такого количества активных частиц на поверхности полимеров наблюдается целый

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.

Для наиболее простых по химическому строению полимеров - полиолефинов основными продуктами взаимодействия электронов и ультрафиолетового излучения плазмы являются свободные радикалы, ненасыщенные соединения, межмолекулярные сшивки, газообразные продукты - преимущественно водород. Соответствующие первичные химические реакции могут быть представлены следующими уравнениями:

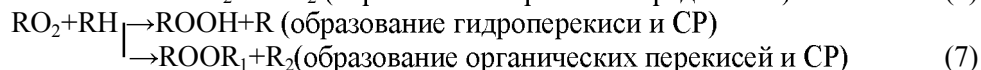


Активные первичные продукты могут вступать во вторичные реакции:



При наличии кислорода в составе плазмообразующего газа характерны следующие вто-

ричные реакции с участием свободных радикалов:



Взаимодействие с азотной или азотсодержащей плазмой приводит к образованию азотсодержащих групп в поверхностном слое полимера, проявляющих, как правило, основные свойства. Относительное содержание основных азотсодержащих групп: C-N и C=N зависит от типа азотсодержащей плазмы. Взаимодействие с различными типами плазмы в N<sub>2</sub> приводит к связыванию азота преимущественно в форме иминных групп. Важной особенностью воздействия азотсодержащей плазмы на поверхность полимера является образование кислородсодержащих групп при непосредственном взаимодействии с кислородом воздуха после плазмообработки [20].

**Методология.** На основании вышеизложенного, методами растекающейся капли, ИК – спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, проведены исследования поверхностных и структурных характеристик полисульфонамидных (ПСА) мембран, обработанных в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления тлеющего разряда, при следующих условиях: газовая среда – смесь аргона и азота в соотношении 70:30, напряжение на аноде плазмотрона U<sub>a</sub> = 5,5 кВ, время обработки

τ = 4 мин., сила тока на аноде плазмотрона (I<sub>a</sub>) – 0,5 А, расход газовой смеси (G) – 0,04 г/сек, давление (P) – 26,6 Па.

**Основная часть.** Как отмечено ранее, основным результатом воздействия плазмы на поверхность полимера является изменение его смачиваемости. В этой связи методом растекающейся капли с помощью анализатора «Kruss DSA 20E» получены изображения краевого угла смачивания исследуемых исходных и модифицированных мембран (рис. 1). В качестве смачиваемой среды применялась дистиллированная вода.

Краевой угол смачивания капель дистиллированной воды исходной полисульфонамидной мембраны составил α = 53,7°, для мембран, обработанных плазмой в газовой среде аргона с азотом значение данного параметра снижается до α = 14,4° - поверхность становится более гидрофильной.

Изменение смачиваемости поверхности мембран является следствием изменения химической структуры последних. Методом ИК-спектроскопии с помощью Фурье-спектрометра марки «Avatar-360», являющимся одним из наиболее информативных в области, получены спектры исследуемых образцов

мембран в интервале частот 400-4000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2).

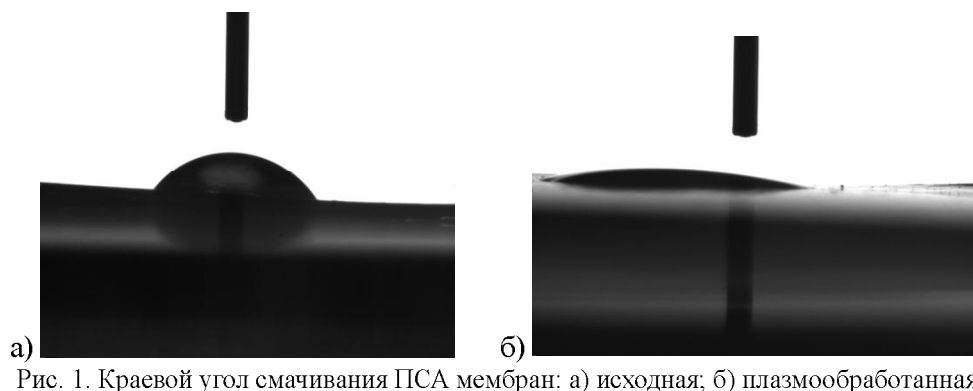


Рис. 1. Краевой угол смачивания ПСА мембран: а) исходная, б) плазмообработанная

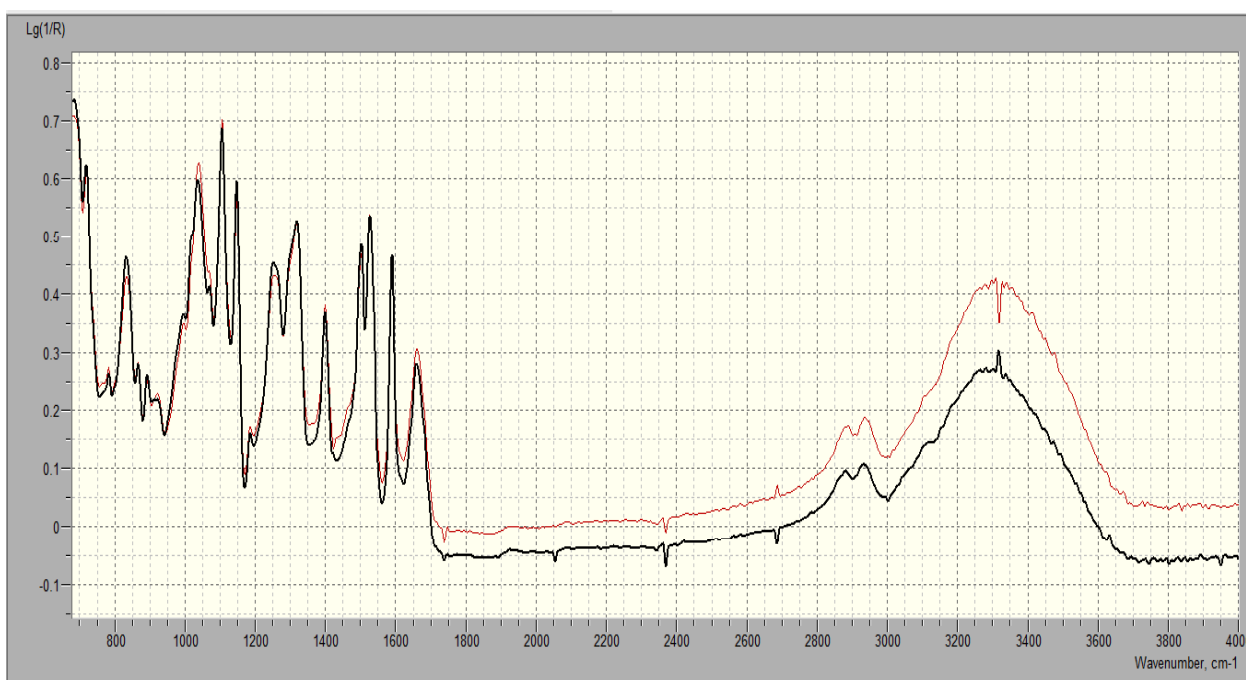
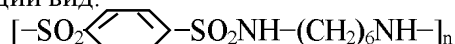


Рис. 2. ИК-спектры ПСА мембран: ----- - исходная; -.-.-.- - плазмообработанная

Структурная формула ПСА имеет следующий вид:

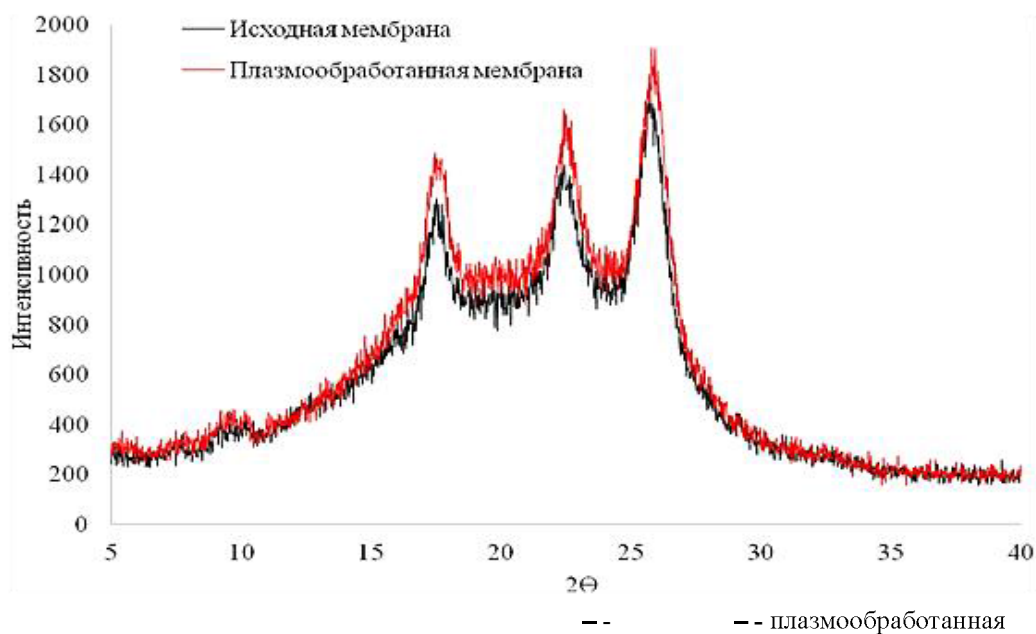


В результате анализа ИК-спектра исходной мембраны отмечены полосы поглощения, характерные структурным фрагментам полисульфонамида. К последним относятся валентные колебания связи С–Н в группе  $\text{CH}_2$  – 2877 и 2935  $\text{см}^{-1}$ ; S=O валентные колебания симметричные и ассиметричные – 1141 и 1318  $\text{см}^{-1}$  соответственно в группе арил– $\text{SO}_2$ –арил; С–S валентные колебания – 1100  $\text{см}^{-1}$ ; С–О валентные колебания в группе С–О–С – 1253  $\text{см}^{-1}$ , N–H деформационные колебания – 1527  $\text{см}^{-1}$ , С–С валентные колебания при 833  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  маятниковые колебания при 720  $\text{см}^{-1}$ .

Наибольшее различие полос поглощения рассматриваемых спектров между исходной и плазмообработанной ПАН мембраной

наблюдается в области 1000–1200  $\text{см}^{-1}$ , характерной для С–О валентного колебания в –С–О–С– и –С–ОН группах, вследствие наличия которых происходит увеличение количества адсорбированной воды, регистрируемой в области широкой полосы 3300  $\text{см}^{-1}$ . Также наблюдаются изменения в области 1650  $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям С=C связей.

На основании литературных данных известно, что степень кристалличности полимера, на основе которого изготовлена мембрана, оказывает влияние на транспортные характеристики последней. В этой связи методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре марки «Rigaku Ultima IV» получены дифрактограммы исходной и плазмообработанной (ПСА) мембран (рис. 3).



В результате проведенного рентгеноструктурного анализа выявлено увеличение степени кристалличности плазмобработанной мембраны по сравнению с исходной с 0,18 до 0,24.

На основании результатов проведенных инструментальных методов анализа поверхности исходных и плазмобработанных полисульфонамидных мембран выявлено изменение смачиваемости их поверхности вследствие изменения химической структуры фильтрэлементов. Данное обстоятельство является предпосылкой для применения более гидрофильных плазмобработанных в среде аргона и азота ПСА мембран для разделения водомасляной эмульсии с целью интенсификации поглощения водной фазы и отталкивания гидрофобной фазы масла разделяемой среды, способствующей увеличению эффективности работы последних.

Водомасляная эмульсия, применяемая в исследовании, приготовлена на основе индустриального масла марки «И20-А», используемого в качестве дисперсной фазы, дистиллированной воды, используемой в качестве дисперсионной среды, и ПАВ марки «Косинтол-242», используемого в качестве эмульгатора.

ПСА мембраны, с массой отсекаемых частиц 100 кДа, применяемые в эксперименте, обработаны ВЧЕ плазмой пониженного давления тлеющего разряда в следующих условиях: напряжение на аноде плазмотрона  $U_a = 1,5; 3,5; 5,5$  и  $7,5$  кВ и времени обработки  $\phi = 1,5; 4$  и  $7$  мин в газовой среде аргона и азота.

Прочие параметры плазмобработки соответствуют значениям, использованных в ходе инструментальных методов анализа.

Исследования проводились на лабораторной ультрафильтрационной установке мембранного разделения, представляющей собой полый цилиндр с внутренним объёмом 200 мл, снизу которого закрепляется на подставке мембрана. В начале эксперимента эмульсия объёмом 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 подаётся давление со значением 202,65 кПа (2 атм), регистрируемой манометром, встроенным в компрессор.

В качестве основных показателей мембранного разделения эмульсии рассматривались производительность и эффективность. Первый показатель является отношением количества прошедшего через мембрану потока разделяемой среды к произведению времени процесса и площади фильтр-элемента, которая в данном случае составляет  $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$  (рис. 4). Эффективность определена по изменению значений ХПК эмульсии до и после процесса разделения (табл. 1) [21, 22].

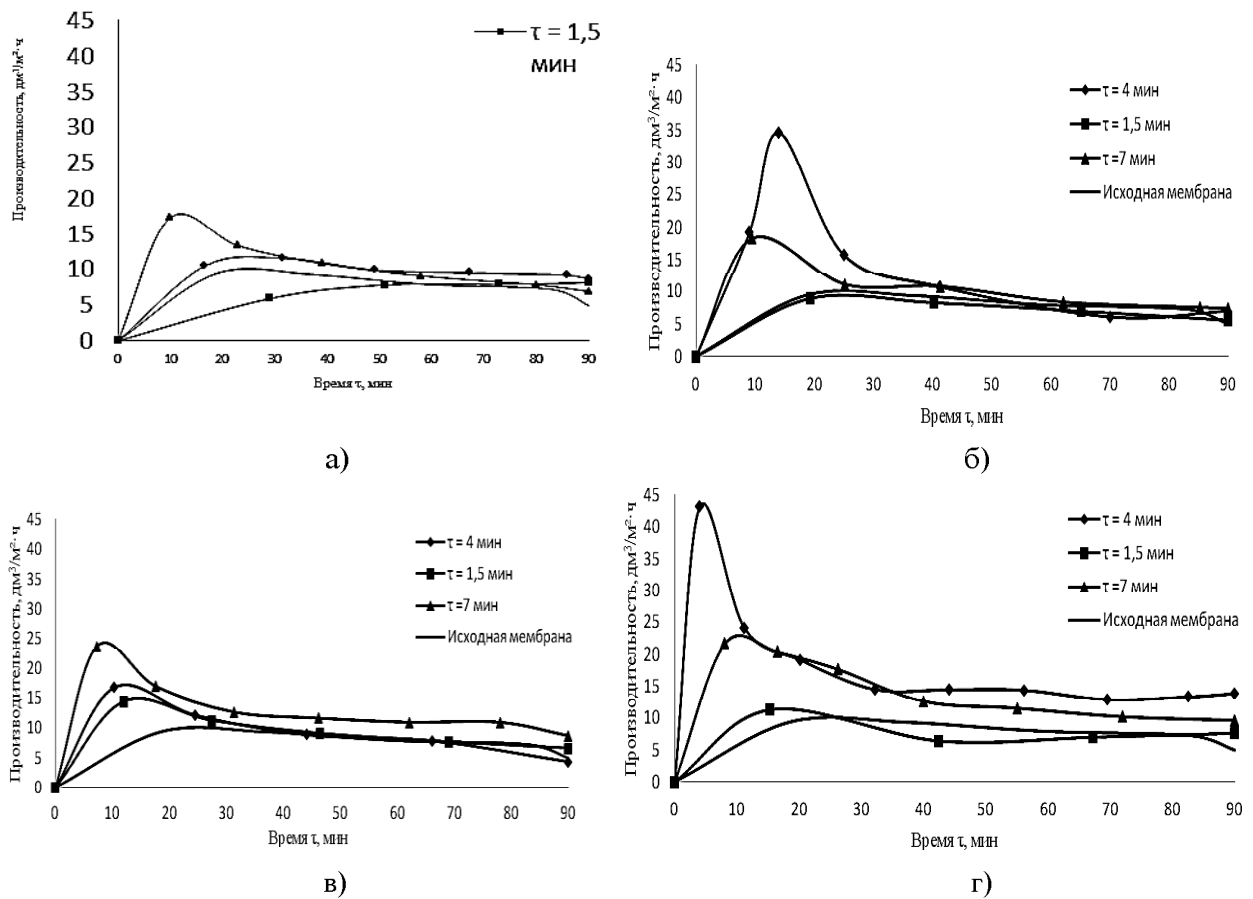


Рис. 4. Производительность разделения эмульсии полисульфонамидными мембранами с массой отсекаемых частиц 100 кДа, обработанных в потоке плазмы в газовой среде аргона и азота при значении анодного напряжения: а)  $U = 1,5$  кВ; б)  $U = 3,5$  кВ; в)  $U = 5,5$  кВ; г)  $U = 7,5$  кВ.

Анализ графиков показывает в большинстве случаев увеличение производительности разделения эмульсии плазмообработанными полисульфонамидными мембранами. Однако, как следует из графиков, приведенных на рис. 4 а, увеличение производительности наблюдается не для всех модифицированных фильтр-элементов.

Следует отметить, что максимальная производительность разделения эмульсии плазмообработанными мембранами наблюдается

в первые 20 мин процесса, данное обстоятельство связано с постепенным заполнением всего объема пор фильтр-элемента. При этом в половине случаев максимальная производительность наблюдается при времени обработки 4 минуты, а в другой половине . Наибольшее значение производительности отмечено для мембран, обработанных плазмой в течение 4 мин при  $U_a=7,5$  кВ (рис. 4 г).

Таблица 1

**Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении эмульсии плазмообработанными ПСА мембранами**

Газовая среда	$U_a$ , кВ	ХПК		
		Время плазмообработки, $\tau$ , мин		
		1,5	4	7
Аргон Азот	1,5	5110	2010	6660
	3,5	2700	11480	1900
	5,5	4310	2300	2990
	7,5	4540	4080	3330
Исходная мембрана		9840		
Эмульсия		22750		

В результате анализа данных, представленных в таблице 1, выявлено снижение значения

ХПК фильтратов полученных при разделении плазмообработанными мембранами в большин-

стве случаев. Значение ХПК эмульсии – 22750 мг О<sub>2</sub>/л, значение ХПК фильтратов исходной и наиболее эффективной мембраны, плазмобработанной в среде аргона и азота при U<sub>a</sub> = 3,5 кВ и τ = 4 мин, – 9840 и 1900 мг О<sub>2</sub>/л, соответственно. Таким образом, эффективность очистки составила 56 и 90 %, соответственно.

Выводы. Результатами инструментальных методов анализа поверхностных и структурных характеристик ПСА мембран показана целесообразность использования плазменной обработки с целью изменения их смачиваемости, в результате чего поверхность мембраны проявляет большую селективность относительно гидрофильной фазы воды. Экспериментальными данными показана возможность применения более гидрофильных мембран для разделения водомасляных эмульсий, с целью увеличения эффективности процесса.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов [Электронный ресурс]. URL: [http://www.isuct.ru/konf/plasma/LECTIONS/Gilman\\_lecture.htm](http://www.isuct.ru/konf/plasma/LECTIONS/Gilman_lecture.htm) (дата обращения 20.02.2016)
2. Абдуллин И.Ш., Шаехов М.Ф., Уразманова Е.М. Обработка пористоволокнистых материалов высокочастотным разрядом пониженного давления // Тезисы 3-ого Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Плётс, 2002. С. 83.
3. Шайхiev И.Г., Степанова С.В., Доможиров В.А., Абдуллин И.Ш. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмобработанными отходами злаковых культур (лузгой овса) // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 12. С. 11–117.
4. Шайхiev И.Г., Фазуллина З.В., Абдуллин И.Ш. Влияние обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на эффективность удаления отходом валяльно-войлочного производства с водной поверхности масла ТП-22 // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 19. С. 42–49.
5. Шайхiev И.Г., Доможиров В.В., Степанова С.В. Исследование влияния плазменной обработки на нефтеемкость лузги овса/ Промышленная экология и безопасность: сб. материалов Международной научно-практической конференции// Казань, 2011. С. 81–83.
6. Шайхiev И.Г., Желтухин В.С. Математическое моделирование ВЧ разряда пониженного давления в процессе обработки сорбционных материалов/ Физика высокочастотных разрядов: сб. материалов Международной конференции// Казань. 2011. С. 99–102.
7. Шайхiev И.Г., Хасаншина Э.М., Абдуллин И.Ш., Степанова С.В. Влияние плазменной обработки костры на удаление разливов деванской нефти с водной поверхности// Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 8. С. 165–171.
8. Свергузова С.В., Старостина И.В., Суханов Е.В., Сапронов Д.В., Шайхiev И.Г. Коагулянт на основе пыли ЭСПЦ// Вестник Казанского технологического университета. 2015. № 10. Т. 18. С. 202–205.
9. Свергузова С.В., Лупандина Н.С., Сапронова Ж.А. Очистка водных сред от ионов Mn (VII) термически модифицированным отходом производства сахара// Вестник Казанского технологического университета. 2015. № 17. Т. 18. С. 266–270.
10. Свергузова С.В., Юрченко В.А., Сапронова Ж.А. Сорбционная очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью отходов сахарной промышленности. Монография. Харьков: ХНАДУ, 2014. 128 с.
11. Свергузова С.В., Ипанов Д.Ю., Суханов Е.В. Адсорбционные свойства пыли электродуговых сталеплавильных печей// Экология и промышленность России. 2014. № 3. С. 73–75.
12. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Фетисов Р.О. Адсорбция СПАВ из раствора на поверхности углеродсодержащего материала/ Efektivni nastroje modernich ved-2014: Materialy X Mezinarodni vedeco-praktika conference. Dil 25. Ekologie. Zemepis a geologie// Praha: Publishing House "Education and Science", s.r.o. С. 47–50.
13. Шайхiev И.Г., Абдуллин И.Ш., Дряхлов В.О., Ибрагимов Р.Г., Батыршин Р.Т. Исследование распределения водомасляных эмульсий с помощью плазменно-модифицированных мембран // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 43–48.
14. Петяев В.А. Плазмохимическая обработка полимерных материалов плазмой однородного наносекундного барьерного разряда: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Москва, 2013. 24 с.
15. Шайхiev И.Г., Дряхлов В.О., Капралова Н.Н., Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Батыршин Р.Т. Исследование разделения водомасляных эмульсий, стабилизированных ПАВ марки «Неонал» с помощью плазменно-модифицированных мембран// Вестник Казанского технологического университета.

2011. № 6. С. 31–35.

16. Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Батыршин Р.Т. Очистка СОЖ-содержащих стоков мембранными методами/Химические решения для водооборотных систем промышленных предприятий: сб. материалов II Международной практической межотраслевой конференции// Казань, 2011. С. 85–86.

17. Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О. Исследование разделения водомасляных эмульсий с помощью мембран, обработанных в потоке плазмы/ Формирование исследовательских компетенций у студентов профессиональной фколы как фактор экологической безопасности окружающей среды: сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции// Казань, 2012. С. 104–107.

18. Ziegler J. The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y.: Pergamon Press, 1985. 156 с.

19. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия

полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекула; пер. с англ. М.: Мир, 1988. 389 с.

20. Качан А.А., Замотаев П.В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1990. 280с.

21. Федотова А. В., Дряхлов В. О., Абдуллин И. Ш., Бонев Б., Ненов В. Разделение водомасляной эмульсии полиакрилонитрильными мембранами, обработанными в потоке плазмы в среде аргона и азота // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 5. С. 213–215.

22. Федотова А. В., Дряхлов В. О., Шайхиев И. Г., Абдуллин И. Ш. Очистка эмульсионных сточных вод полисульфонамидными мембранами, обработанными в потоке плазмы пониженного давления // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 14. С. 238–242.

**Fedotova A.V., Shaikhiyev I.G, Dryakhlov V.O, Abdullin I.Sh., Sverguzova S.V.**

#### **THE EFFECT OF H-FC PLASMA OF REDUCED PRESSURE ON THE POLISULFONAMIDE MEMBRANE STRUCTURE AND THEIR SEPARATION CHARACTERISTICS WITH RESPECT TO OIL IN WATER EMULSION**

*The possibility intensification of separating oil water emulsions oil-based "I-20A" using ultrafiltration polisulfonamid membranes with a mass of 100 kDa cut off by the particles treated in a stream of high-frequency capacitive plasma. The parameters plazma treated that achieves the highest performance and selectivity of separation emulsions. Methods spreadable drops, IR – spectroscopy and X – ray analysis, conducted investigations of surface and structural characteristics polisulfonamide membranes treated in a stream of high-frequency capacitive plasma of low pressure in the atmosphere of argon gas and nitrogen in a ratio of 70:30.*

**Key words:** water-oil emulsions, membranes, plasma, separation

**Федотова Алина Викторовна**, аспирант кафедры Инженерная экология.  
Казанский национальный исследовательский технологический университет.  
Адрес: Россия, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68.  
E-mail: felina.93@mail.ru

**Шайхиев Ильдар Гильманович**, доктор технических наук, заведующий кафедрой Инженерная экология.  
Казанский национальный исследовательский технологический университет.  
Адрес: Россия, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68.  
E-mail: ildars@inbox.ru

**Дряхлов Владислав Олегович**, кандидат технических наук, ассистент кафедры Инженерная экология.  
Казанский национальный исследовательский технологический университет.  
Адрес: Россия, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68.  
E-mail: vladisloved@mail.ru

**Абдуллин Ильдар Шаукатович**, доктор технических наук, проректор по научной работе.  
Казанский национальный исследовательский технологический университет.  
Адрес: Россия, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68.

**Свергузова Светлана Васильевна**, доктор технических наук, профессор заведующий кафедрой Промышленной экологии.  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.  
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.