

РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ЗАРЯДИТЕ В ЕЛЕКТРЕТИ ОТ ПМК С ФИН НАПЪЛНИТЕЛ

А. Гуджова, М. Галиханов

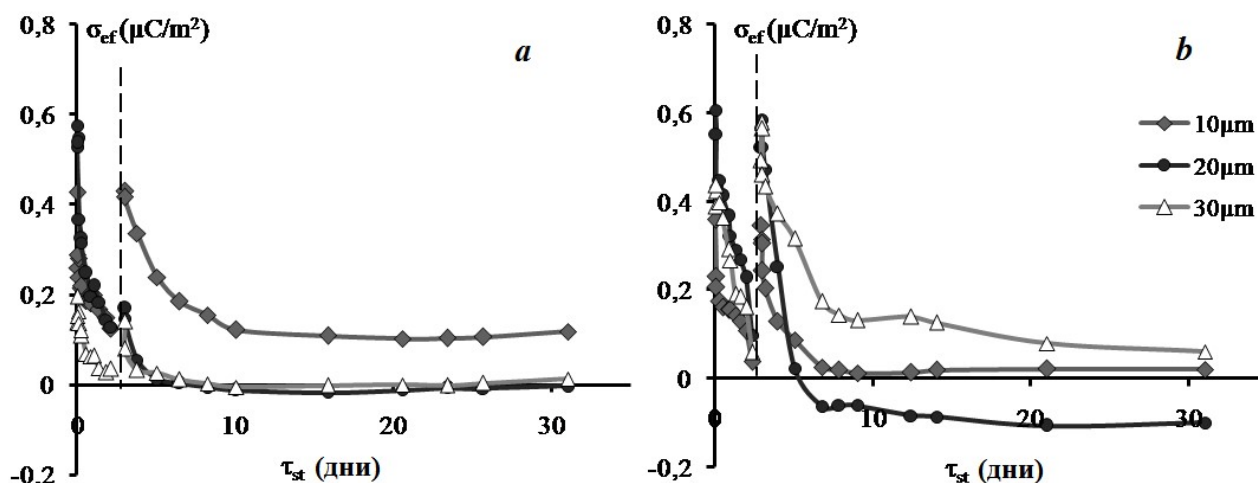
Казански национален изследователски технически университет,
ул. "Карл Маркс" №68, Казан, 420015, Федерация Русия

(Резюме)

Полимлечната киселина (ПМК) е полимерен заместител, направен от ферментирало заводско нишесте (обикновено царевича) и бързо се превръща в популярна алтернатива на традиционните полимери на петролна основа, които са основен материал за получаването на електрети. ПМК обаче няма подходящи характеристики, необходими за промишлената ѝ употреба като електретен материал. За да се подобрят електретните ѝ свойства, могат да се използват фини частици като наполнители на ПМК. При това е изключително важно да се изследват механизмите на зареждане и релаксация на зарядите. Затова, целта на доклада е да се изследва дълбочината на хомо- и хетерозарядите в короноелектретите на основата на полимлечна киселина и да се оцени влиянието на вкараните в нея фини наполнители.

Дълбочината на разпределение на зарядите се изследва чрез двуслойна техника, предложена от авторите. Горният слой на изследвания полимер (ПМК или ПМК+4%BaTiO₃ фини частици) с различна дебелина се получава като върху подходяща полимерна подложка (ПЕТ) се излива съответният разтвор. Образците се нагряват при 90°C за 10 мин. и след това се зареждат в отрицателен коронен разряд.

Повърхностният потенциал V_s , интензитетът на електричното поле E и ефективната повърхностна плътност на заряда σ_{ef} са измерени с времето преди и след премахването на горния слой с разтвор. Поведението на ефективната повърхностна плътност на заряда е показано на Фиг. 1. Подобни времеви зависимости имат V_s и E .



Фиг. 1. Времеви зависимости на ефективната повърхностна плътност на заряда за ПМК (а) и ПМК+4%BaTiO₃ (б) преди и след отстраняване на филмите.

Разработен е модел за разпределението на хомо- и хетерозаряди в полимер, чрез изследването на електретното му поведение. Три различни нива са определени в обема на полимера. Първото ниво се дължи на диполна поляризация, в резултат на повърхностно окисляване. На второто ниво преобладават инжектирани носители на заряд. На третото ниво няма инжектирани носители на заряд. За полимлечната киселина дебелината на първото ниво е до 10 μm, за второто – до 20 μm. Когато ПМК е наполнена с фини частици BaTiO₃ нараства влиянието на хетерозаряда в резултат на по-малката дълбочина на проникване на инжектирания заряд.

Intensification of breaking of water-in-oil emulsions by membranes treated in the area of corona discharge or in the plasma flow

V. Dryakhalov^{1*}, T. Shaikhiev¹, I. Shaikhiev¹, I. Zagidullina¹, B. Bonev², V. Nenov²

¹ Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx Str., Kazan, 420015, Russian Federation

² Prof. d-r Assen Zlatarov University of Burgas, 1 Prof. Yakim Yakimov Str., Burgas, Bulgaria

Influence of constant corona discharge high-frequency low-pressure plasma on the surface structure change, adhesion characteristics and internal structure of polyacrylonitrile membranes has been studied. It was demonstrated that the effect of plasma and corona discharge increases productivity and selectivity of breaking of model "I-20A" brand industrial oil based water-in-oil emulsion.

Key words: plasma, corona discharge, polyacrylonitrile membranes, effect, surface structure change, water-in-oil emulsion, intensification of breaking

INTRODUCTION

Pollutants of various qualitative and quantitative composition are generated because of industrial activities - from low hazard ones to superecotoxicants. Water pollution holds a special place in this problem, since water plays a crucial role in many processes in nature and in ensuring the normal human life and activities. Water pollution by anthropogenic components leads to degradation of the biosphere. Oil contaminated wastewater takes on enormous importance in this problem. Oftentimes those discharges constitute aggregative "water-in-oil" type slow-breaking emulsions.

Membrane breaking methods [1, 2], ultrafiltration in particular, have been currently used for cleaning oil-in-water emulsions. The main advantages of this method are high efficiency, absence of chemicals used, as well as a small area occupied by the equipment.

The disadvantage of using membranes is pollutant particles concentration polarization on the surface resulting in reduced productivity to a complete process shutdown. In order to prevent the above-mentioned phenomena, treatment of polyacrylonitrile (PAN) membranes with cut off particle mass of 25 kDa has been performed, particularly in the low-pressure capacitive high-frequency plasma or the area of constant corona discharge, to intensify the breaking of water-in-oil emulsions [3–6].

MATERIALS AND METHODS

Corona discharge exposure was carried out under the following conditions: treatment time (τ) – 0.5, 1.5 or 1 minute; electrode polarization voltage (U_{pol}) – 5, 10, 15 kV. Low-pressure plasma treatment was performed in the argon/nitrogen (70 : 30) and argon/air (70 : 30) gas environments with the following parameters variability: plasma exposure time (τ) – 1.5, 4, or 7 minutes; plasma torch anode voltage (U_a) – 1.5, 3.5, 5.5 or 7.5 kV. Constant plasma treatment parameters are as follows: plasma torch anode current rate (I_a) – 0.5 A, gas mixture flow rate (G) – 0.04 g/s, work chamber pressure (P) – 26.6 Pa.

Research on the internal and surface structure of the initial and modified filter elements used has been conducted in order to detect physical and chemical laws of corona and plasma effects on the membranes being studied.

Determination of the topography and microimages of the initial and modified membranes was performed with a scanning electron microscope "Multi-Mode V" company "VEECO". When scanning apply rectangular cantilevers "RTESP" with silicone probe. The resonant frequency of the cantilevers – 200–300 kHz, the tip curvature radius – 10–14 nm. Images with a resolution of 256×256 pixels per frame were produced at a scan rate of 1 Hz. In this case, the scanner "8279JV" used to scan the largest field. In order to eliminate errors caused by vibration of the microscope under the influence of external noise, anti-vibration system "SG0508" is used for smoothing fluctuations in the frequency of 0.5 Hz.

* To whom all correspondence should be sent:
vladisloved@mail.ru

RESULTS AND DISCUSSION

The analysis of the images shown in Fig. 1 has revealed the presence of the modified membrane surface changes (Fig. 1b-d) as against the baseline one (see Fig. 1a).

The histograms shown in Fig. 1 represent the distribution graph of projections on the membrane surface, wherein the projection height is located along the horizontal axis in nm, and the relative number of the latter with the height value data is located along the vertical axis.

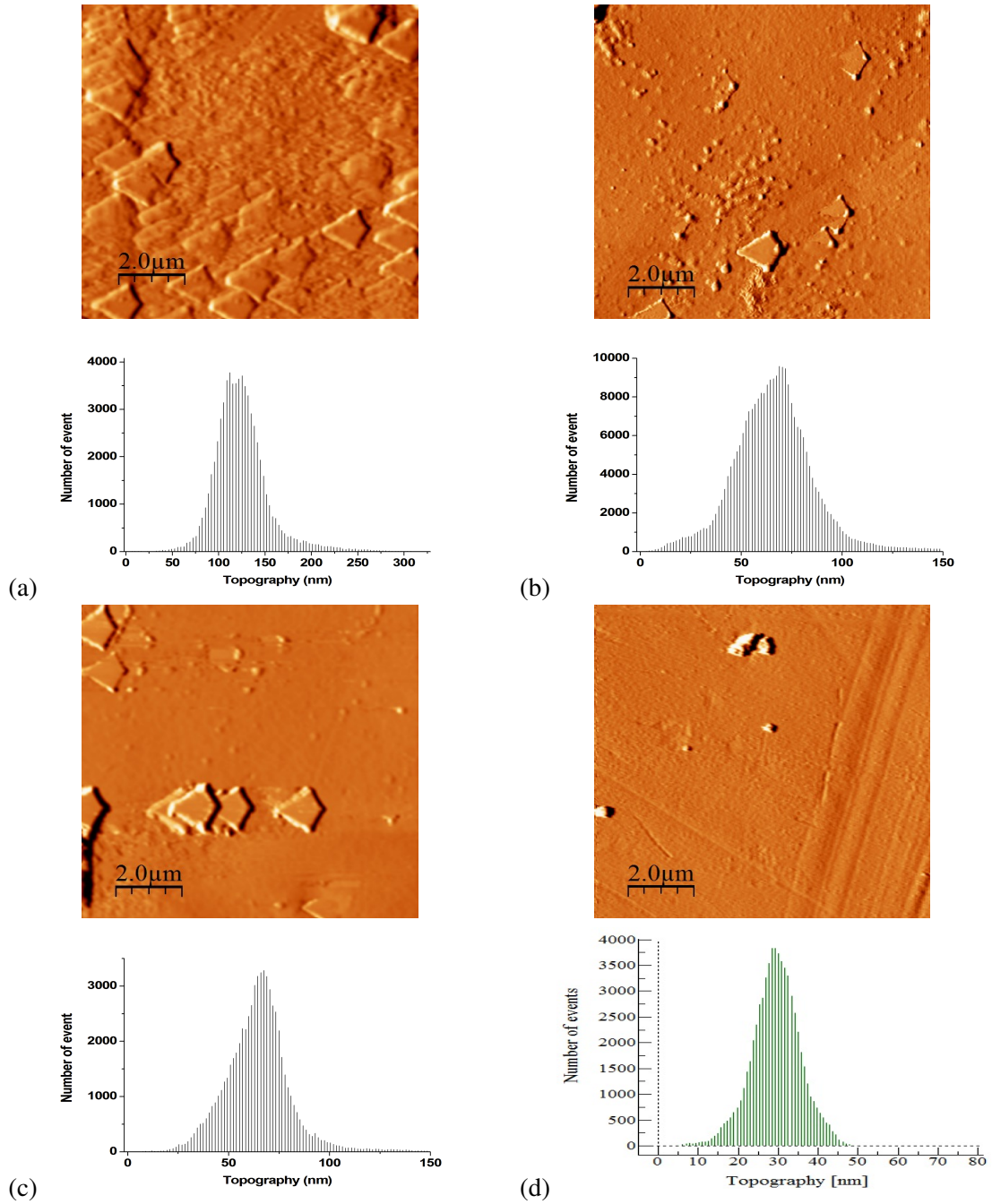


Fig. 1. Photographs of the surfaces and the corresponding histograms of projections on the surface of membranes: a) initial; b) treated in the argon/nitrogen environment at $U_a = 5.5$ kV, $\tau = 4$ min; c) treated in the argon/air environment at $U_a = 5.5$ kV, $\tau = 4$ min; d) treated in the area of corona discharge at $U_{pol} = 10$ kV, $\tau = 1$ min.

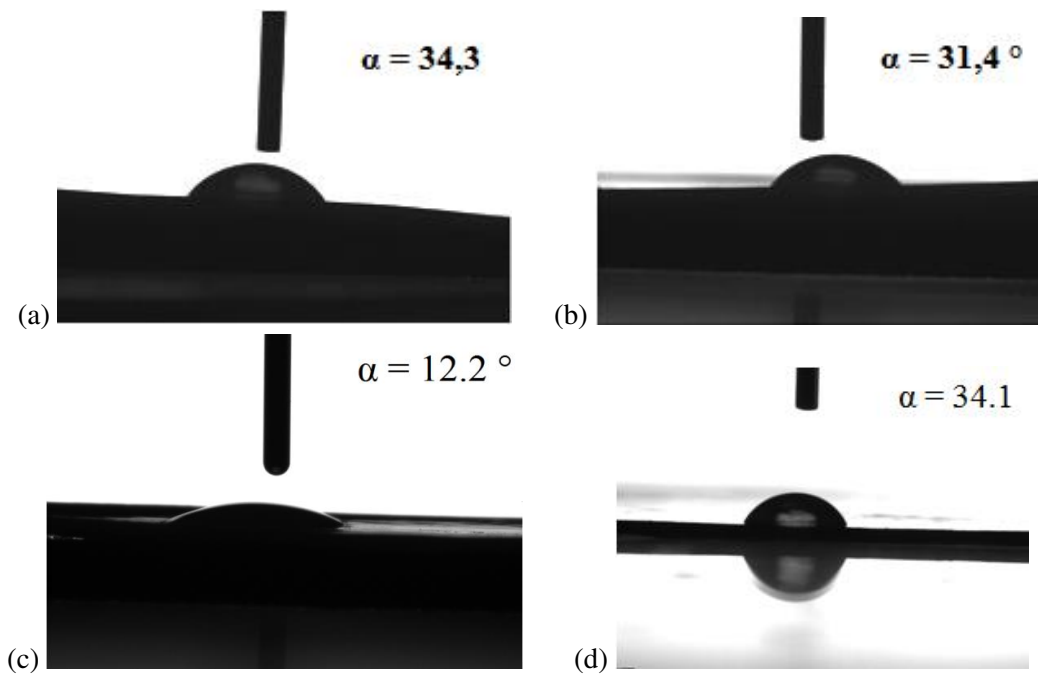


Fig. 2. Images of membrane surface contact angle through distilled water drop: a) unmodified; b) treated in the argon/nitrogen environment at $U_a = 5.5$ kV, $\tau = 4$ min; c) treated in the argon/air environment at $U_a = 5.5$ kV, $\tau = 4$ min; d) treated in the area of corona discharge at $U_{Pol} = 10$ kV, $\tau = 1$ min.

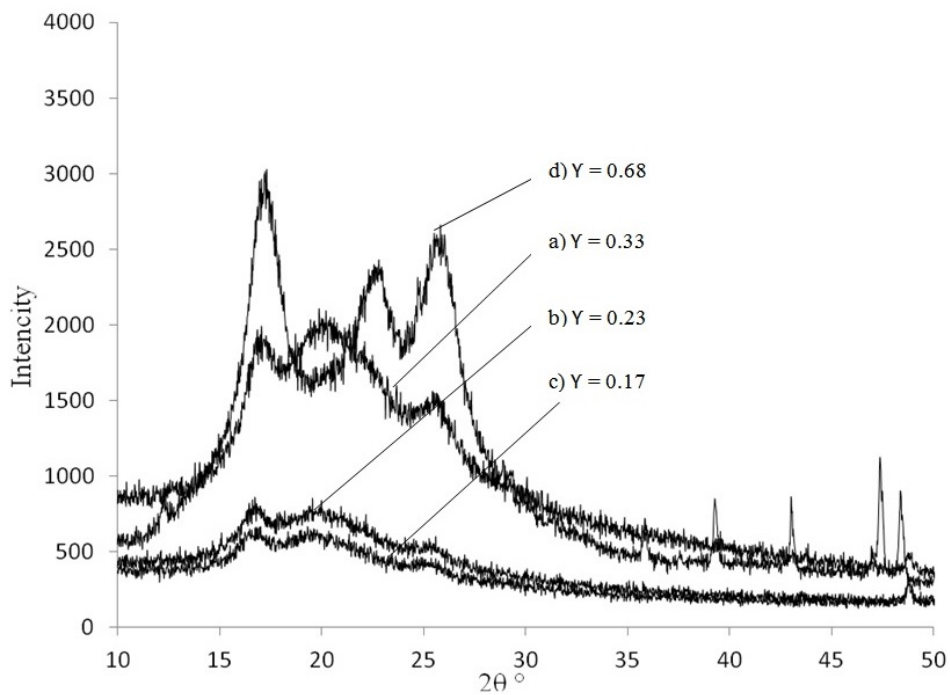


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of PAN membranes: a) unmodified; b) treated in the argon/nitrogen environment at $U_a = 5.5$ kV, $\tau = 4$ min; c) treated in the argon/air environment at $U_a = 5.5$ kV, $\tau = 4$ min; d) treated in the area of corona discharge at $U_{Pol} = 10$ kV, $\tau = 1$ min.

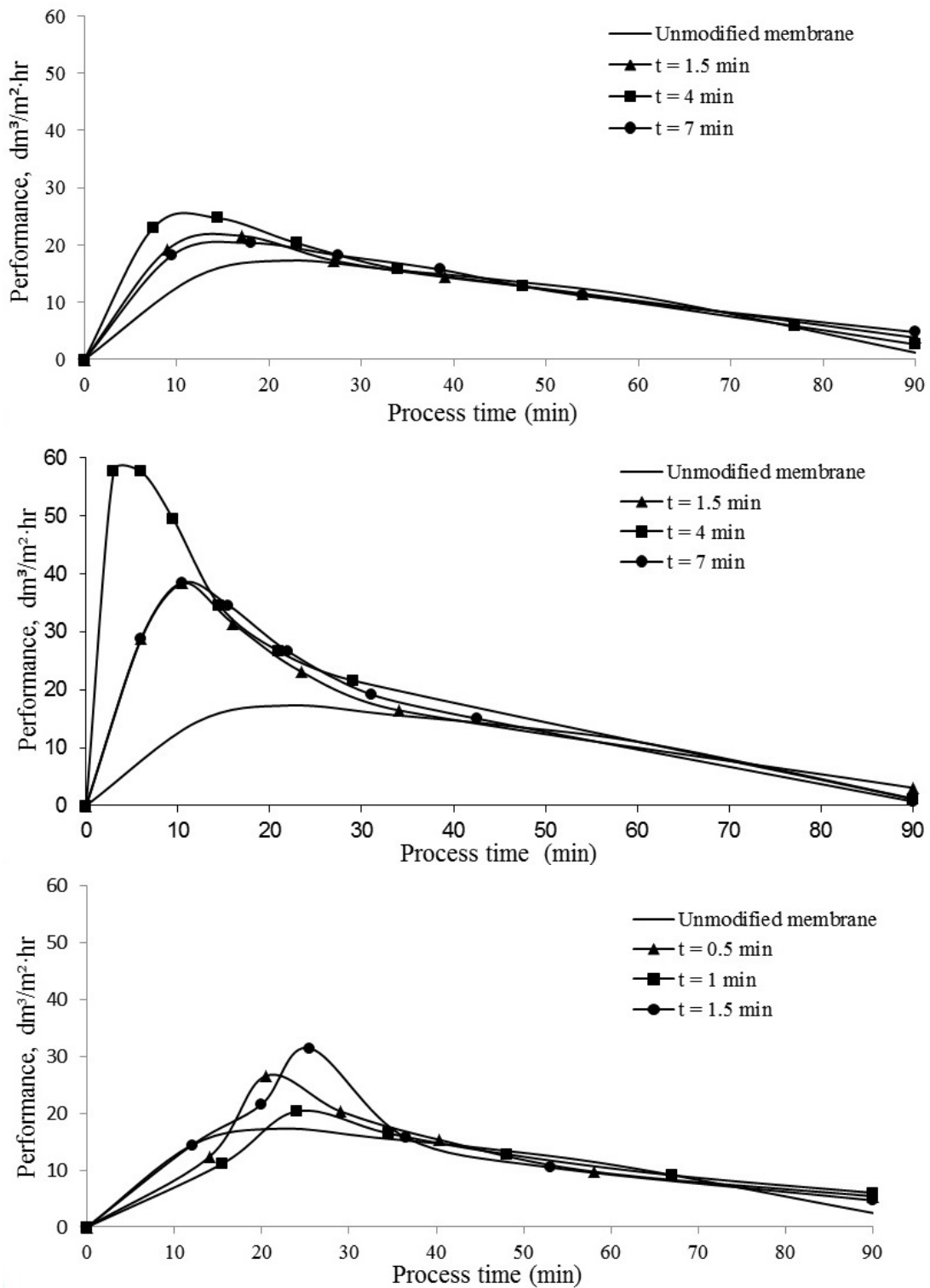


Fig. 4. Productivity of breaking of emulsion by PAN membranes with transmitted particle mass of 25 kDa treated in a plasma flow at $U_a = 5.5$ kV in a gaseous environment: a) argon and nitrogen; b) argon and air; c) treated in the area of corona discharge at $U_{Pol} = 10$ kV.

Capacitive high-frequency plasma effect leads to a decrease in bumps height on the surface of PAN filter elements. Most of the projections on the surface of the unmodified membrane have a size of 120–125 nm, while most of the projections on the surface of the membranes treated with plasma and corona discharge has a size of 65–70 and 30 nm, respectively.

The aforementioned event is a consequence of bombing of projecting membrane fragments with negatively charged ions formed during plasma treatment and filter element surface smoothing. Corona discharge causes the formation of ozone, which oxidizes the projecting fragments of the membrane polymer matrix.

It is known from literature references [7] that the most important result of the influence/effect of low-temperature plasma on polymeric materials in practical terms is the change of their adhesion characteristics. Under the influence of plasma, polymer surface may become both more hydrophilic and more hydrophobic; however, there is no such information available concerning the treatment in the area of corona discharge.

The Fig. 2 shows images of a distilled water drop on the surface of the initial and modified membranes, as well as the contact angle values.

Value of contact angle through distilled water drop for the initial membrane was $\alpha = 34.3^\circ$ (Fig. 2a). Effect of plasma produced in the argon/nitrogen environment reduces the parameter under consideration to $\alpha = 31.4^\circ$, and to a value of $\alpha = 12.2^\circ$ in the argon/air environment, i.e. polyacrylonitrile surface becomes more hydrophilic (Fig. 2b and Fig. 2c). Treatment of the membrane in the constant corona discharge does not contribute to significant change in the indicator; contact angle value decreases slightly to a value of $\alpha = 34.1^\circ$ (Fig. 2d).

It is known from literature references [8] about interdependence of wettability parameters and the degree of polymer crystallinity. Fig. 3 shows X-ray diffraction patterns of the initial and plasma-treated membrane with the corresponding crystallinity degree values.

The analysis of the data presented in Fig. 3 has identified dependences similar to those identified in the study of the contact angle: plasma treatment of PAN membranes in hydrophilic mode leads to reduction in the degree of crystallinity. It was determined that the minimum value of the parameter under consideration had been achieved by exposure

to the plasma formed in a mixture of argon and air ($\Upsilon = 0.17$). At the same time, treatment in the area of corona discharge also increases the degree of crystallinity of the membrane. This fact suggests some degree of correlation between the wettability parameters and the degree of crystallinity, which makes it further possible to modify PAN membranes in order to achieve the desired properties.

Thus, a more hydrophilic membrane exhibits greater selectivity for water molecules promoting more intense passage of the latter through the membrane and rejection of non-polar hydrocarbon molecules that make up the oil. This fact helps to increase productivity (Fig. 4) and selectivity of breaking of filtrate emulsions obtained using filter elements treated in the plasma flow.

It is clear that plasma treatment of membranes in the flow of argon and air for 4 minutes increases the productivity during the initial period of filtration more than 3-fold compared to the initial membrane.

When using the membranes treated in the area of corona discharge, there is less effect of productivity in comparison with the filter elements exposed to the plasma (Fig. 4c). Nevertheless, corona treatment for 1.5 min at $U_{\text{Pol}} = 10$ kV improves productivity in the 25th minute of the process by more than 1.7 times compared to the initial sample of the membrane.

CONCLUSION

Thus, the research conducted has identified that the influence/effect of high-frequency low-pressure plasma and constant corona discharge contributes to changes in the internal and surface characteristics of PAN membranes thus allowing intensifying the process of breaking of water-in-oil emulsions.

REFERENCES

- [1] K. R. Kull, M. L. Steen and E. R. Fisher, *J. Membrane Sci.* **2**, 203–215 (2005).
- [2] N. Drouiche, M. W. Naceur, H. Boutoumi, N. Aitmes-saoudene, R. Henniche and T. Ouslimane, *Desalination and water treatment* **4-6**, 713–716 (2013).
- [3] E. Finot, S. Roualdes, M. Kirchner, V. Rouessac, R. Berjoin, J. Durand, J. P. Goudonnet and L. Cot, *Appl. Surf. Sci.* **3-4**, 326–338 (2002).
- [4] P. Wanichapichart, R. Sungkum, W. Taweeprada and M. Nisoa, *Surf. Coat. Tech.* **17-18**, 2531–2535 (2009).
- [5] E. G. Sessler, *Electrets*, Springer, Berlin, 1987.

- [6] V. N. Kestelman, L. S. Pinchuk and V. A. Goldade, *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*, Kluwer Acad. Publ., Boston-Dordrecht-London, 2000.
- [7] A. Gilman, M. Piskarev, N. Shmarkova, M. Yablokov and A. Kuznetsov, *Mater. Sci. Forum* **636**, 1019–1023 (2010).
- [8] G. L. Slonimsky, *Modern Physical Methods of Research of Polymer*, Chemistry Publication, Moscow, 1982.

ИНТЕНЗИФИКАЦИЯ НА РАЗРУШАВАНЕТО НА ЕМУЛСИИ ВОДА-В-МАСЛО ПОСРЕДСТВОМ МЕМБРАНИ, ТРЕТИРАНИ В КОРОНЕН РАЗРЯД ИЛИ В ПЛАЗМЕН ПОТОК

В. Дряхлов¹, Т. Шайхиев¹, И. Шайхиев¹, И. Загидулина¹, Б. Бонев², В. Ненов²

¹ Казански национален изследователски технологичен университет,
ул. "Карл Маркс" 68, Казан, 420015, Руска Федерация

² Университет "Проф. д-р Асен Златаров", ул. "Проф. Яким Якимов" 1, Бургас, България

(Резюме)

Емулсиите вода-в-масло (ЕВМ) се образуват в целия свят в резултат на преработката на нефт и използването на петролни продукти в предприятията от химическата и нефтохимическата промишленост и са в размер на повече милиона тона годишно. ЕВМ образуват агресивна, стабилна, многокомпонентна структура, която съдържа повърхностно активни вещества (ПАВ) и различни емулгатори, като соли, асфалтен, смоли, разтворими в масло органични киселини и незначителни количества тиня и глина.

В последно време за разрушаване на ЕВМ се използва методът на ултрафилтрация. Сред основните предимства на този метод са: висока ефективност, липса на реактиви, малка площ за оборудване, енергийна ефективност и възможност за организиране на затворен воден цикъл. Недостатък на мембранный метод е замърсяването на повърхността на мембраната с дисперсната фаза на замърсителя. В резултат се наблюдава забавен процес на разделяне.

С оглед на споменатото по-горе, високо-енергетичното третиране на мембраните, главно чрез коронен разряд, или в поток на нискотемпературна високо-честотна плазма при ниско налягане, е перспективен инженерни и екологични аспекти метод за интензификация на ултрафилтрацията на ЕВМ.

В настоящата работа са представени експерименталните резултати при разрушаване на моделна ЕВМ чрез мембрана от полиакрилонитрил (PAN) с разделяне по молекулна маса (MWCO) 25 kDa. Така филтрираните частици бяха третирани в коронен разряд или в плазмен поток. Третирането в коронен разряд беше осъществено при следните условия: времетраене (τ): 0.5, 1, 1.5 min, напрежение на електрода (U): 5, 10, 15 kV; третирането в плазма беше извършено в газова среда (аргон и азот, аргон и въздух) за време (τ): 1.5, 4, 7 min и анодно напрежение (U): 1.5, 3.5, 5.5 и 7.5 kV.

За основни параметри при мембранното разделяне на емулсията се считат продуктивността и ефективността. Първият фактор е отношението на преминалия през мембраната поток от разделяната среда към произведението от продължителността на процеса и площта на филтриращия елемент, който в този случай е $1.73 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. Ефективността се определя от промяната на стойностите на химическа потребност от кислород (ХПК) преди и след процеса на разделяне на емулсията. Този процес е измерван чрез автотитратор "Т70" на фирма "MettlerToledo".