EDN: OCYXFU DOI: http://doi.org/10.65912/2782-5507.2026.23.4.005

УДК 628.313 *2.2.8*

ПРИМЕНЕНИЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ

И.Г. Шайхиев[1], В.О. Дряхлов[1], М.Ф. Галиханов[2,3]

[1] Казанский национальный исследовательский технологический университет
Российская Федерация, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

[2]Российская инженерная академия,
Российская Федерация, 125009, г. Москва, Газетный пер., д. 9, стр. 4

[3]Институт прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан,
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. Лево-Булачная, д. 36а

Аннотация. Рассмотрена возможность повышения эффективности разделения стойких эмульсий углеводородов путём электрофизической модификации полимерных мембран плазмой коронного разряда. Объекты исследования — мембраны из полисульфонамида, полиакрилонитрила, полиамида и ацетата целлюлозы, обработанные коронным разрядом в воздухе при напряжении 5–35 кВ в течение 1–5 мин. Методами ИК-Фурье-спектроскопии и измерения краевого угла смачивания показано, что обработка приводит к росту гидрофильности поверхности за счёт образования полярных ОН- и С–О-групп и к существенному повышению эффективности разделения эмульсий: для ацетата целлюлозы — с 80,0 % до 99,3 %, для полиамида — с 75,2 % до 94,7 %. Сделан вывод о перспективности электрофизической модификации коронным разрядом для повышения устойчивости полимерных мембран к замасливанию при очистке сточных вод от эмульгированных углеводородов.

Ключевые слова: коронный разряд, полимерные мембраны, электрофизическая модификация, гидрофильность, разделение эмульсий, водонефтяная эмульсия, краевой угол смачивания, мембранная очистка.

Введение

Электрофизические методы обработки полимерных материалов занимают особое место среди способов целенаправленного регулирования поверхностных свойств, поскольку позволяют изменять энергетическое состояние и химический состав поверхности без применения растворителей и реагентов. Среди них обработка плазмой коронного разряда отличается простотой аппаратурного оформления, возможностью проведения процесса при атмосферном давлении и малой продолжительностью воздействия. Возникающие в разряде активные частицы - атомарный кислород, озон, гидроксильные радикалы, возбуждённые молекулы азота - инициируют на поверхности полимера образование полярных функциональных групп, что приводит к росту поверхностной энергии и изменению контактных свойств материала. Для полимерных мембран, широко применяемых в процессах разделения, такая модификация открывает возможность управления смачиваемостью, селективностью и устойчивостью к загрязнению. Одной из актуальных областей применения модифицированных мембран является разделение стойких эмульсий углеводородов, образующихся при добыче и переработке нефти, эксплуатации металлообрабатывающего оборудования и очистке промышленных сточных вод. Стабильность таких эмульсий, обусловленная присутствием поверхностно-активных веществ, делает традиционные методы разделения недостаточно эффективными, а мембранные технологии - экономически и экологически привлекательной

альтернативой. Однако гидрофобная природа большинства серийных полимерных мембран приводит к их замасливанию, снижению производительности и потере селективности в процессе эксплуатации. Электрофизическая модификация поверхности мембран плазмой коронного разряда позволяет повысить её гидрофильность, снизить адгезию углеводородной фазы и тем самым увеличить эффективность разделения эмульсий. В настоящей работе электрофизическая модификация мембран рассматривается как самостоятельное научно-техническое направление, а разделение эмульсий углеводородов - как ключевая область его практического применения, что подтверждается результатами экспериментальных исследований и данными биотестирования.

Материалы и методы

В рамках данной работы эксперименты проводились на лабораторной мембранной установке, работающей в тангенциальном режиме. В качестве разделяемой среды использовались модельные эмульсии на основе нефти различного состава с применением ПАВ в качестве стабилизатора: нефть (девонская) – 1-5 %, дисперсионная среда – вода. Использовались мембраны из полисульфонамида (ПСА), полиакрилонитрила (ПАН), ацетата целлюлозы (АЦ) и полиамида (ПА) с размером пор 0,01-0,30 мкм. Эффективность мембранного разделения оценивалась по изменению показателя ХПК до и после эксперимента, а производительность по количеству прошедшего через мембрану фильтрата через известную площадь поверхности в единицу времени. Количество параллельных экспериментов – 2 с достижением погрешности не более 12%. Анализ смачиваемости мембран проводился прибором «Kruss DSA 20E». Химическая структура мембран была установлена с помощью ИК-Фурье спектрометра «Avatar-360». Для повышения устойчивости к замасливанию фильтры предварительно обрабатывались плазмой коронного разряда в атмосфере воздуха в течение 1-5 мин при напряжении коронирования 5-35 кВ. Схема коронатора представлена на рисунке 1.

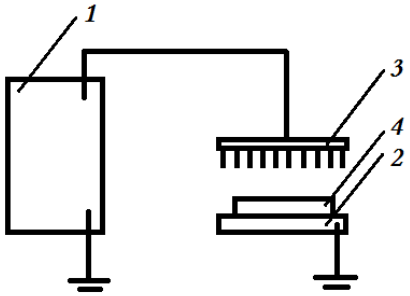


Рис. 1. Коронатор: 1 – источник высокого напряжения; 2 – заземленный электрод; 3 – коронирующий электрод; 4 – образец

Результаты

На основании экспериментальных данных сформирована сводная таблица 1 по лучшим значениям эффективности разделения водонефтяной эмульсии.

Таблица 1. Лучшие значения эффективности по апробируемым мембранам

Мембрана	Параметры коронного разряда	Вид эмульсии	Эффективность, % (нативная мембрана)
ПСА 0,1 мкм	U = 25 кВ t = 5мин	ВНЭ, девонская нефть 3%	90,6 (88,0)
ПАН 0,01 мкм	U = 15 кВ τ = 1 мин	ВНЭ, девонская нефть 3%	98,9 (96,3)
ПА 0,2 мкм	U = 15 кВ τ = 5 мин	ВНЭ, девонская нефть 1,5%	94,7 (75,2)
АЦ 0,2 мкм	U = 15 кВ τ = 5 мин	ВНЭ, девонская нефть 5%	99,3 (80,0)

На основании представленных данных в таблице 1 показано, что наибольшей эффективностью обладает модифицированная АЦ мембрана – 99,3%, из необработанных ПАН фильтр – 96,3%.

Дальнейшим этапом методом ИК-спектроскопии исследована химическая структура исходной и модифицированной ПСА мембраны (рис.2).

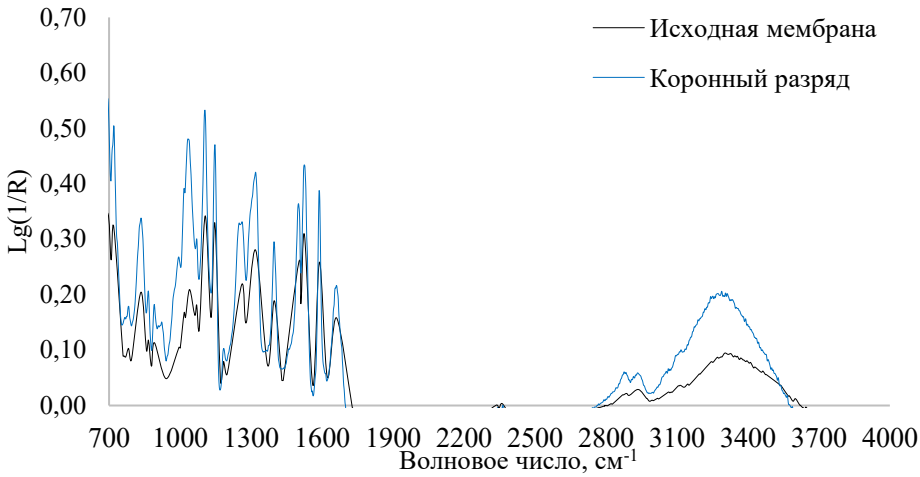


Рис. 2. ИК-спектры исходной и плазменномодифицированной коронным разрядом ПСА мембраны

Обработка плазмой коронного разряда ПСА мембраны способствует увеличению интенсивности всех пиков спектров (Рис.2). Таким образом, на основании ИК-спектроскопии в рамках интенсификации мембранного разделения ВНЭ различия исходного и модифицированного образца наблюдаются в области ≈3300 $см^{-1}$, характерной для ОН группы и 1260° - для С-О, что в целом обуславливает протекание процессов химической реструктуризации поверхности мембран, и, в частности, возможное увеличение гидрофильности мембраны.

На основании данных на рис. 3 показано, что обработка ПСА мембран коронным разрядом приводит к снижению краевого смачивания с α = 59,6° до α = 54,6° (Рис. 3).

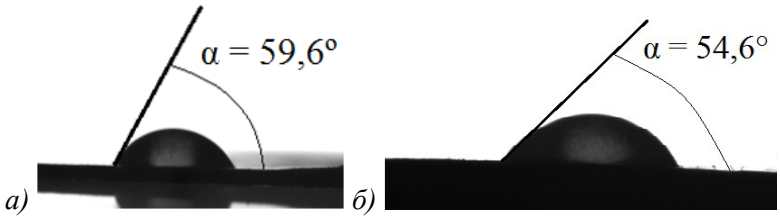


Рис. 3. Краевой угол смачивания каплей дистиллированной воды поверхности ПСА мембраны: а) исходной, б) обработанной плазмой коронного разряда

Обсуждение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка полимерных мембран плазмой коронного разряда является эффективным инструментом повышения их разделительной способности в отношении стойких водонефтяных эмульсий. Наибольший прирост эффективности разделения достигнут для мембраны из ацетата целлюлозы: после обработки он составил 99,3 % против 80,0 % у нативной мембраны, что объясняется, по-видимому, наиболее выраженным изменением химии поверхности данного материала под действием активных частиц разряда. Для мембраны из полиамида прирост также

значителен — с 75,2 % до 94,7 %, тогда как для полиакрилонитрильной мембраны, исходно обладающей высокой эффективностью (96,3 %), обработка дала умеренное увеличение до 98,9 %, что указывает на существование предельного уровня, выше которого модификация уже не даёт существенного выигрыша. Данные ИК-спектроскопии подтверждают протекание химической реструктуризации поверхности ПСА-мембраны: рост интенсивности полос в области ≈3300 $см^{-1}$, характерной для ОН-групп, и в области 1260 $см^{-1}$, отвечающей С–О-связям, свидетельствует об образовании полярных функциональных групп. Это согласуется с результатами измерения краевого угла смачивания, который после обработки коронным разрядом снизился с 59,6° до 54,6°, то есть поверхность стала более гидрофильной и, следовательно, менее склонной к адгезии углеводородной фазы. Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет рассматривать электрофизическую модификацию коронным разрядом как практически реализуемый и энергетически целесообразный способ повышения устойчивости полимерных мембран к замасливанию при разделении эмульсий углеводородов, что так же подтверждается повышением производительности модифицированных образцов до5 раз.

Заключение

Проведённые исследования подтвердили, что электрофизическая модификация полимерных мембран плазмой коронного разряда является эффективным способом повышения их гидрофильности и устойчивости к замасливанию, что выражается в росте эффективности разделения водонефтяных эмульсий — например, для мембраны из ацетата целлюлозы с 80,0 % до 99,3 %. Совокупность полученных данных позволяет рассматривать данную технологию как перспективное направление повышения эффективности мембранной очистки сточных вод от эмульгированных углеводородов и рекомендовать её для дальнейших испытаний на реальных промышленных объектах.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Высокочастотная плазменная модификация лузги пшеницы с целью повышения сорбционной емкости / С. М. Трушков, С. В. Степанова, И. Г. Шайхиев, И. Ш. Абдуллин // Экспозиция Нефть Газ. – 2012. – № 2 (20). – С. 56–59.
2. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузга овса / И. Г. Шайхиев, С. В. Степанова, В. В. Доможиров, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 12. – С. 110–117.
3. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 2. Лузга пшеницы / И. Г. Шайхиев, С. В. Степанова, С. М. Трушков, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета.– 2011. – № 13. – С. 129–135.
4. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 3. Лузга ячменя / И. Г. Шайхиев, С. В. Степанова, О.А. Кондаленко, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 15. – С. 244–250.
5. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. 1. Определение нефтеемкости / И. Г. Шайхиев, Р. Х. Низамов, С. В. Степанова, С. В. Фридланд // Вестник Башкирского университета. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 304–306.
6. Исследование отхода от переработки сахарной свеклы в качестве сорбционного материала минеральных масел / И. Г. Шайхиев, С. В. Степанова, К. И. Шайхиева,

А. И. Мавлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 17. – С. 258–261.
7. Савельев С. Н. Исследование утилизации Ni^{2+}-содержащего отхода в качестве катализатора процесса окисления углеводородов / С. Н. Савельев, А. В. Савельева, Л. А. Скарлыгина // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 1. – С. 9–13.
8. Sewage treatment from heavy metal ions by the method of deposition, using sulfur-alkaline wastewater as a reagent / D. D. Fazullin, G. V. Mavrin, A. V. Savelyeva, S. N. Savelyev, V. O. Dryakhlov, I. G. Shaikhiev // International Journal of Green Pharmacy. – 2017. – Vol. 11, № 4. – P. S831–S835.
9. Использование отходов деревопереработки для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. 1. Использование нативных опилок (краткий обзор литературы) / И. Г. Шайхиев, З. Т. Санатуллова, К. И. Шайхиева, А. А. Дятлова// Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2026. – № 1. – С. 11–19.
10. Отходы от переработки початков кукурузы (Zea mays) в качестве альтернативного нефтесорбента для ликвидации аварийных разливов нефти с водной поверхности /Е. А. Чаптарова, З. Т. Санатуллова, Н. В. Резапова, А. А. Фазуллина, И. Г. Шайхиев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2025. – № 4 (156). – С. 137–150.
11. Биоуголь как сорбент для очистки сточных вод / А. М. Зайнуллин, А. А. Перевозчикова, С. М. Басимова // Водоочистка. – 2025. – № 7 (251). – С. 35–41.
12. Хисамова А.Ш. Использование шелухи пшеницы в качестве природного сорбционного материала для ликвидации разливов нефти / А. Ш. Хисамова, С. В. Степанова, А. А. Алексеева // Ползуновский вестник. – 2025. – № 2. – С. 187–192.
13. Степанова С.В. Исследование очистки вод от ионов меди модифицированными плодовыми оболочками зерновых культур / С. В. Степанова, А. А. Алексеева // Теоретическая и прикладная экология. – 2025. – № 2. – С. 132–141.
14. Фазуллин Д.Д. Разделение стойких водомасляных эмульсий с использованием композиционных мембран / Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин, Л. И. Фазуллина // Технологии нефти и газа. – 2025. – № 6 (161). – С. 10–13.
15. Fazullin D.D. Biodegradable paper-based membranes for water treatment / D. D. Fazullin, L. I. Fazullina, G. V. Mavrin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2023. – Vol. 14, № 2. – P. 377–383.
16. Шайхиев И.Г. Мембранная очистка воды, содержащей отработанные смазочно-охлаждающие жидкости / И. Г. Шайхиев, В. О. Дряхлов, Д. Д. Фазуллин // Черные металлы. – 2020. – № 7. – С. 46–50.
17. 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 // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – Vol. 11, № 5. – P. 1160–1164.
18. Применение мембран для обработки флуидов (потоков). 1. Морфология полимерных мембран / Б.С. Бонев, И. Г. Шайхиев, В. О. Дряхлов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 8. – С. 181–185.
19. Композитные мембраны с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы для водоочистки и водоподготовки / Д. Д. Фазуллин, Л. И. Фазуллина, Г. В. Маврин, И. Г. Шайхиев, В. О. Дряхлов // Перспективные материалы. – 2021. – № 2. – С. 32–40.

APPLICATION OF CORONA DISCHARGE FOR MODIFICATION OF POLYMER MEMBRANES FOR EMULSION SEPARATION

I.G. Shaikhiev[1], V.O. Dryakhlov[1], M.F. Galikhanov[2,3]

[1]Kazan National Research Technological University
68, K. Marx St., Kazan, 420015, Russian Federation

[2]Russian Academy of Engineering
9, Bldg. 4, Gazetny Lane, Moscow, 125009, Russian Federation

[3]Institute of Applied Research of the Tatarstan Academy of Sciences,
36a, Levo-Bulachnaya St., Kazan, 420111, Russian Federation

Absrtact. The possibility of enhancing the separation efficiency of stable hydrocarbon emulsions by electrophysical modification of polymer membranes with corona discharge plasma is considered. The objects of the study were membranes made of polysulfonamide, polyacrylonitrile, polyamide and cellulose acetate, treated with corona discharge in air at a voltage of 5–35 kV for 1–5 min. Using FTIR spectroscopy and contact angle measurements, it is shown that the treatment increases the surface hydrophilicity due to the formation of polar OH and C–O groups and leads to a significant improvement in emulsion separation efficiency: for cellulose acetate from 80.0 % to 99.3 %, and for polyamide from 75.2 % to 94.7 %. It is concluded that electrophysical modification by corona discharge is a promising approach to improving the fouling resistance of polymer membranes in the treatment of wastewater containing emulsified hydrocarbons.

Keywords: corona discharge, polymer membranes, electrophysical modification, hydrophilicity, emulsion separation, oil-in-water emulsion, contact angle, membrane treatment.

Материалы представлены на Научно-практическом семинаре с международным участием «Актуальные научные и прикладные задачи в области фильтроматериалов» (г. Казань, 17-18 августа 2026 года).

Статья представлена в редакцию 27 августа 2026 г.