

Модификация ацетатцеллюлозных мембран униполярным коронным разрядом для разделения водонефтяной эмульсии

Р. Р. Набиев^а, В. О. Дряхлов^{а*}, И. Г. Шайхиев^а, М. Ф. Галиханов^а, И. Р. Низамеев^б

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, 420015, Россия

^бКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. ТУПОЛЕВА,
г. Казань, 420111, Россия

*e-mail: vladisloved@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2021

После доработки 29.11.2021

Принята к публикации 03.12.2021

Проведено исследование разделения водонефтяной эмульсии ацетатцеллюлозными мембранами, модифицированными униполярным коронным разрядом при напряжении 5–25 кВ и времени 1–5 мин. Методом атомно-силовой микроскопии определено снижение шероховатости фильтра после воздействия коронного разряда. Результаты рентгеноструктурного анализа и измерения параметров электростатического поля показали уменьшение степени кристалличности с 0,29 до 0,27 и образование на поверхности образца положительных зарядов, при этом формирование двойного электрического слоя, по данным диэлектрической спектроскопии, не обнаружено. В ходе разделения модельной водонефтяной эмульсии выявлено увеличение эффективности с 80 до 98% и производительности разделения с 15 дм³/(м²·ч) до 35 дм³/(м²·ч) после обработки в поле униполярного коронного разряда ацетатцеллюлозных мембран, что объясняется изменением надмолекулярной и химической структур последних.

Ключевые слова: униполярный коронный разряд, ацетат целлюлозы, мембрана, водонефтяная эмульсия

УДК 628.313

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.3.70>

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития человечества характеризуется увеличением числа вызовов со стороны окружающей среды в виде стихийных бедствий (наводнения и пожары), техногенных катастроф (разлив нефти в водоемах, выбросы радиации) и новых болезней. Противостоять им возможно исключительно при международном взаимодействии с применением современных высоко-эффективных технологий в соответствии с принципами устойчивого развития – равномерное экономическое развитие, социальная справедливость и защита природы.

Важной проблемой охраны окружающей среды является загрязнение водоемов нефтяными углеводородами (УВ). Попадание нефти и продуктов ее переработки в объекты окружающей природной среды приводит к деградации экосистем и угнетению живых организмов, в том числе человека. Особую опасность представляют разливы нефти на водной поверхности и сброс недостаточно очищенных производственных сточных вод в водоемы. В последних нефтепродукты могут находиться в трех состояниях: в виде пленки на водной поверхности, в виде эмульсии и в растворенном виде [1].

Безусловную угрозу представляют водонефтяные эмульсии ввиду сложности их разрушения. Для очистки водных сред от водонефтяных эмульсий применяются разные методы, такие как химическое окисление с использованием различных реагентов – кислорода воздуха [2], молекулярного кислорода [3], озона [4, 5], пероксида водорода [6, 7] и др.

Кроме окислительных методов, для удаления углеводородных эмульсий из водных сред используются также коагуляция [8, 9], флотация [10, 11], адсорбция [12–14], электрокоагуляция [9, 15], электрофлотация [16], биологический [17–19].

В последнее время для разделения водонефтяных и водомасляных эмульсий применяются мембранные технологии [20–22]. Однако у данного метода есть один недостаток – забивание пор мембран частицами эмульсии, что способствует снижению пропускной способности мембраны вплоть до полной остановки процесса.

Для увеличения продолжительности процесса мембранного разделения водонефтяных эмульсий применяются различные методы модификации мембран – химический, основанный на нанесении на поверхность последних различных химических соединений

[23–25], обработка плазмой [26, 27], коронным разрядом [28–31] и др.

Из всех методов модификации полимерных мембран коронный разряд является наиболее эффективным и перспективным из-за простоты аппаратного оформления и невысокого потребления энергоресурсов, что позволяет широко использовать его в различных отраслях промышленности [32].

Униполярный коронный разряд – самостоятельный газовый разряд, возникающий в резко неоднородных полях у электродов с большой кривизной поверхности (острия, тонкие провода). Плазма коронного разряда создается при использовании достаточно высокого напряжения между электродом, расположенным на определенном расстоянии от одной стороны обрабатываемого материала, и заземленной пластинкой-электродом с другой стороны образца, в результате чего возникает свечение, имеющее вид короны. В зависимости от знака заряда короны в воздухе образуются ионы $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$ и $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)^+$ при положительном значении короны и CO_3^- и $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ при отрицательном. 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. Ряд инжектированных зарядов может быть высвобожден возбужденными молекулами, образованными коронным разрядом, и перенесен в объем материала во внутреннее электрическое поле, связанное с инжектированным зарядом [33].

При эксплуатации мембран в процессе очистки сточных вод наличие заряда на поверхности и в структуре полимера оказывает влияние на взаимодействие с заряженными частицами разделяемой смеси [34], а также способствует изменению диэлектрических свойств и степени кристалличности [35], что в совокупности воздействует на транспортные характеристики мембран. Большинство применяемых для изготовления мембран полимеров являются частично кристаллическими, то есть содержат и аморфные, и кристаллические области. Диффузия компонентов разделяемой смеси происходит, прежде всего, через аморфные области, а кристаллиты можно рассматривать как непроницаемые включения.

Помимо электростатических явлений при воздействии плазмы коронного разряда на поверхность полимерной мембраны протекают

следующие процессы [32]:

- абляция и травление, в результате чего происходят увеличение размера пор и образование новых, что приводит к повышению шероховатости поверхности;
- химическая модификация поверхностного слоя, вызванная введением различных функциональных групп. Кроме того, коронная обработка способствует разрыву и сшиванию полимерных цепей, которые могут изменить морфологию поверхности за счет эффекта сглаживания и шероховки;
- осаждение полимерных фрагментов или летучих продуктов, образованных из вытравленной поверхности, способствует сужению пор и разглаживанию поверхности.

Изменение структуры поверхности (пористости и шероховатости) определяет транспортные характеристики мембран и их устойчивость к загрязнению [33].

В рамках ранее проведенных исследований по влиянию коронного разряда на поверхностные и технологические характеристики полимерных мембран по разделению УВ эмульсий [26–31] определено, что воздействие униполярного коронного разряда на полиэфирсульфоновые, полиакрилонитрильные и полисульфонамидные мембраны способствует изменению их топографии, химического состава, что приводит к увеличению смачиваемости и, как следствие, интенсификации разделения водонефтяной эмульсии (ВНЭ). В то же время влияние электростатических свойств на исследуемый процесс подлежит дальнейшему изучению. Кроме того, полимерная промышленность предлагает широкий ряд материалов для мембранных фильтров, а для отделения УВ наиболее подходящими, помимо вышеперечисленных, являются поливинилиденфторид, полиуретан, политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат, полисульфон, поли-(1,4-фениленэфир) эфирсульфон, поли-(п-фениленсульфид), полипропилен, ацетат целлюлозы [34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании вышеизложенного и в продолжение работ [26–31] с целью получения новых научных сведений и структурирования имеющихся данных, а также оценки возможности их практического применения в рамках настоящей работы получены модифицированные в поле униполярного коронного разряда мембраны из ацетата целлюлозы (АЦ) для разделения водонефтяной эмульсии.

Коронная обработка осуществлялась в коронаторе (рис. 1).

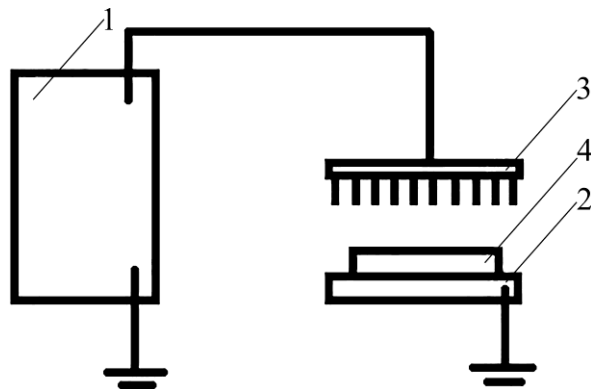
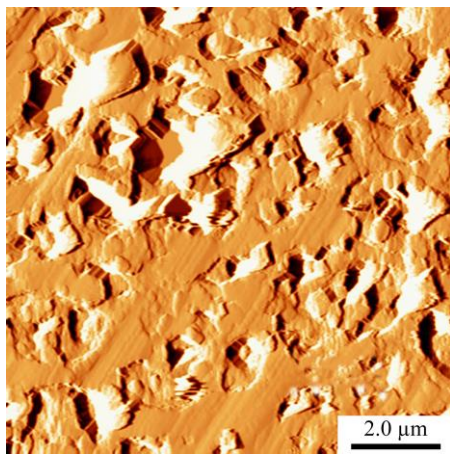
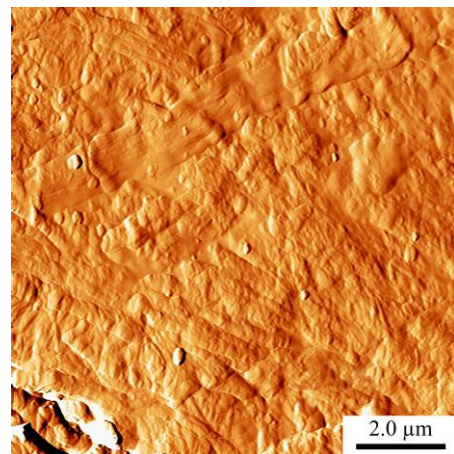


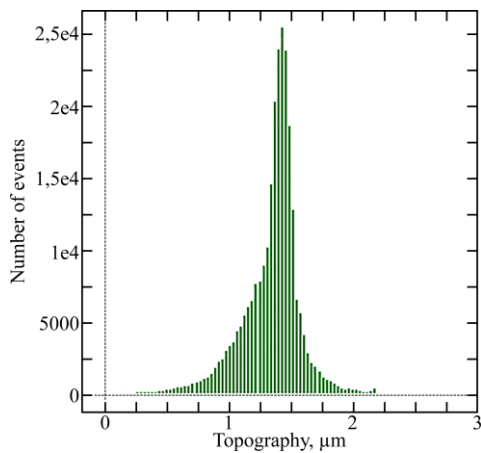
Рис. 1. Схема коронатора: 1 – источник высокого напряжения; 2 – заземленный электрод; 3 – коронирующий электрод; 4 – образец мембраны.



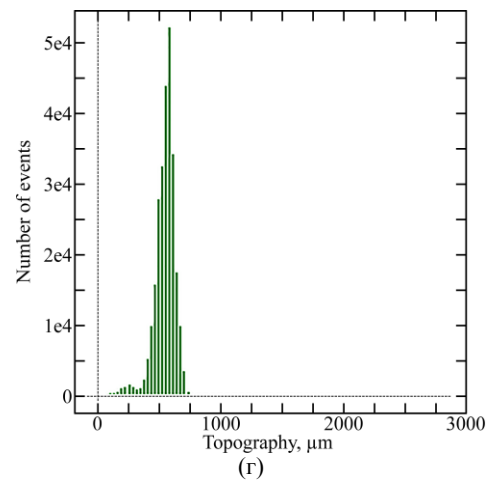
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 2. Изображение поверхности мембраны: (а) – исходной; (б) – модифицированной; топографические гистограммы мембраны: (в) – исходной; (г) – модифицированной.

Коронная обработка АЦ фильтров осуществляется следующим образом: на заземленный электрод – держатель 2 накладывается мембрана диаметром 47 мм. На коронирующий электрод 3, состоящий из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата, с помощью генератора высокого напряжения 1 подается напряжение $U = 5, 15$ или 25 кВ отрицательной полярности в течение $\tau = 1, 3$ и 5 мин. Расстояние между мембраной 4 и электродами 3 составляет 2 см. По истечении времени поляризации τ генератор выключается,

образцы снимаются с держателя 2 с помощью пинцета.

АЦ мембраны характеризуются высокой гидрофильностью и очень низкой степенью абсорбции, предпочтительны при концентрировании (в особенности многократном) и очистке белков. Рабочий диапазон рН – от 4 до 8 [15]. В исследованиях использованы круглые плоские АЦ мембраны с толщиной 0,11 мм и диаметром 47 мм. Размер пор – 0,2 мкм.

Апробация модифицированных мембран осуществлена в лабораторном мембранном

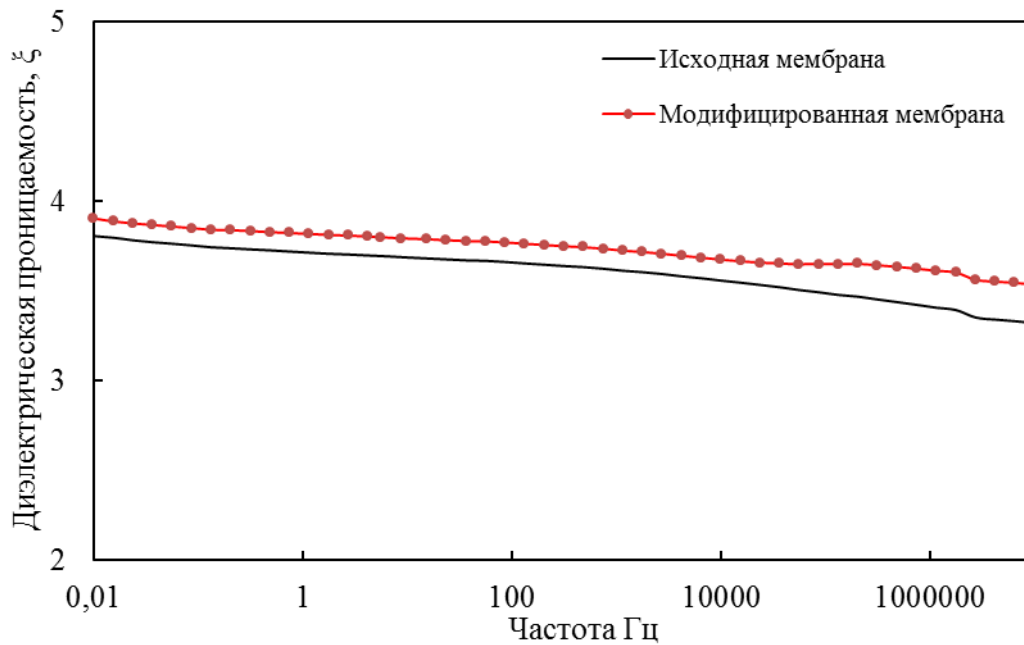


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость мембран.

модуле, представляющем собой вертикальный полый цилиндр, снизу которого на подставке устанавливается мембрана, а сверху заливается разделяемая ВНЭ. Сразу же включается магнитное перемешивающее устройство для создания на поверхности фильтра тангенциального потока cross-flow и предотвращения его преждевременного забивания. Модуль герметизируется и компрессором нагнетается рабочее давление 2 атмосферы.

ВНЭ приготовлена стабилизацией УВ фазы девонской нефти, добытой НГДУ «Азнакаевск-нефть» (5% по объему), с помощью ПАВ марки «Косинтол-242» (1% по объему) в дисперсионной среде (94% по объему) – дистиллированной воде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При взаимодействии разделяемой смеси с мембранным фильтром важное значение имеют поверхностные структурные свойства мембраны, определяющие взаимодействие с отделяемыми компонентами. В этой связи первоначальным этапом на атомно-силовом микроскопе марки MultiMode V фирмы VEECO исследовалась топография поверхности исходной и обработанной при $U = 15$ кВ и $\tau = 5$ мин АЦ пленки (рис. 2).

Визуальный сравнительный анализ исходного фильтра (рис. 2а) и обработанного коронным разрядом (рис. 2б) показывает сглаживание поверхности. Данное обстоятельство подтверждается гистограммами распределения выступов на поверхности мембраны (рис. 2в,г), в которых по горизонтальной оси расположены значения высот выступов, а по вертикали –

относительное число с данным значением высоты. В результате воздействия униполярного коронного разряда при заданных параметрах высота выступов снижается с $\approx 1,6$ до 0,5 мкм, а их относительное количество увеличивается с ≈ 25000 до 50000. Значение шероховатости R_a (среднеарифметическое значение отклонений профиля) уменьшается со значения 150 до 75 нм (рис. 2в,г). Как отмечалось ранее, снижение шероховатости является следствием изменения химической структуры фильтра в результате окисления, сшивания и разрыва полимерных цепей, а также осаждения газообразных продуктов плазменной деструкции материала, способствующих увеличению смачиваемости мембран и соответственно улучшению их массообменных характеристик относительно эмульсий УВ. Основными направлениями химических реакций при воздействии коронного разряда является образование кислород-содержащих функциональных групп (С-О-С, С-ОН, С(О)ОН, С-О, С=О) [5–9].

Всестороннее изучение электрических свойств полимеров способствует широкому внедрению их в различные области техники и промышленности. Интерес к таким исследованиям стимулируется возможностью на основе современных теорий диэлектрических потерь и проницаемости связать эти величины со строением макромолекул и структурой полимеров в блоке. С целью определения диэлектрических свойств мембран использован диэлектрический спектрометр марки Novocontrolconcept-80 (рис. 3).

Из представленных графиков можем увидеть отсутствие изменения диэлектрической прони-

Таблица 1. Параметры электростатического поля мембран

АЦ мембрана	Потенциал поверхности, V, кВ	Напряженность электрического поля E , кВ/м	Эффективная плотность заряда $\sigma_{эф}$, мкКл/м ²
Исходная	0	0	0
Модифицированная ($U = 15$ кВ, $\tau = 5$ мин)	0,008	0,4	0,004

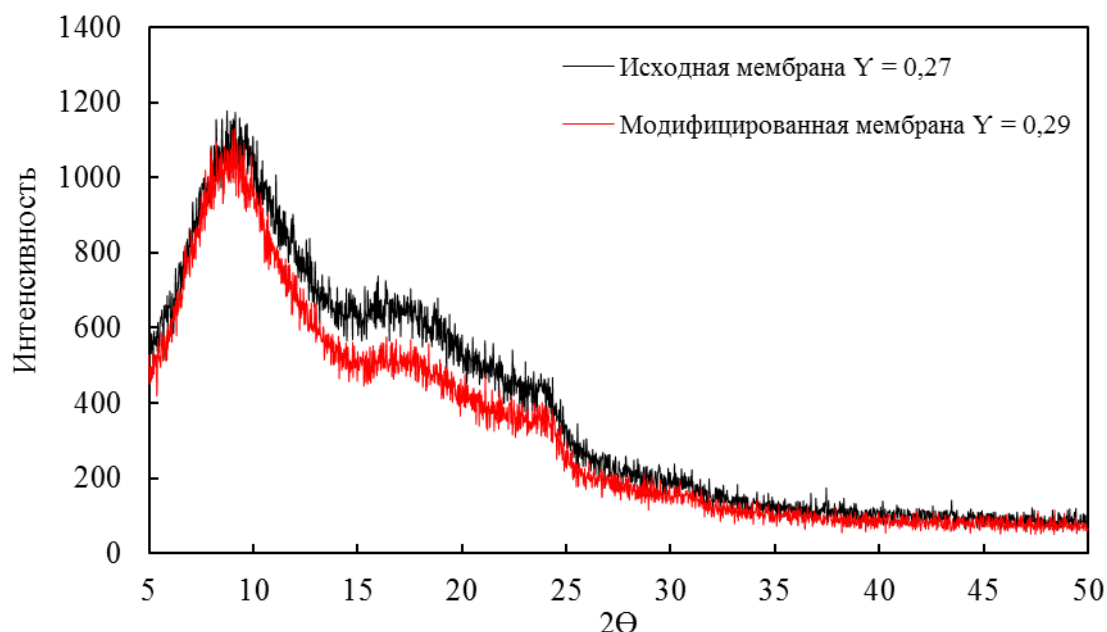


Рис. 4. Дифрактограммы мембран.

цаемости АЦ мембраны после ее обработки коронным разрядом, что говорит об отсутствии двойного электрического слоя на поверхности.

Устойчивость заряда зависит от параметров коронного разряда и структуры обрабатываемого материала и может составлять от нескольких часов до нескольких месяцев. В этой связи в продолжение исследования с помощью измерителя параметров электростатического поля марки ИНЭП-1 проведены измерения потенциала поверхности (V_s , В), напряженности электрического поля (E , В/м) и эффективной поверхностной плотности заряда ($\sigma_{эф}$, мкКл/м²) исходных и обработанных коронным разрядом ацетатцеллюлозных мембран. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Положительный заряд, представленный в табл. 1, согласно литературным данным [12], притягивает отрицательные частицы ВНЭ, что может негативно сказаться на устойчивости фильтра к замасливаю.

Рентгеноструктурным анализом с применением дифрактометра марки Rigaku Ultima IV получены дифрактограммы (рис. 4).

В результате воздействия коронного разряда при $U = 15$ кВ на поверхность АЦ пленки в течение $\tau = 5$ мин зафиксировано увеличение степени кристалличности γ с 0,27 до 0,29, способствующей снижению производительности мембранного разделения.

На основании исследования электростатических свойств и кристалличности исходных и модифицированных АЦ фильтров, в отличие от топографических параметров, предполагается снижение селективности и производительности мембранного разделения УВ эмульсии. На этом основании в завершение работы проведены испытания разделительных характеристик исследуемых образцов в процессе разделения ранее обозначенной ВНЭ. Эффективность определена по изменению показателя химического потребления кислорода, показывающего суммарное содержание органических компонентов эмульсии (табл. 2), производительность измерена по соотношению количества фильтрата ко времени его прохождения через единицу площади мембраны.

В табл. 2 показано, что эффективность АЦ мембран в результате их обработки униполярным коронным разрядом при $U = 5-25$ кВ, $\tau = 1-5$ мин увеличивается с 80 до 98% и выше. В то же время показано отсутствие зависимостей рассматриваемого параметра от режимов коронообработки, что объясняется тройственной сложностью процесса коронирования, мембранного разделения и полидисперсностью состава ВНЭ. Производительность исходного фильтра составила 15 дм³/(м²·ч), а модифицированных до 35 дм³/(м²·ч) при $U = 5$ кВ и до 25 дм³/(м²·ч) при $U = 15$ или 25 кВ. Вероятно,

Таблица 2. Значения химического потребления кислорода (ХПК) ВНЭ

Напряжение коронного разряда, <i>U</i> , кВ	Значение ХПК фильтратов (мгО/дм ³) / степень очистки (%)		
	Время коронирования, τ, мин		
	1	3	5
5	1125 / 98,6	767 / 99,1	751 / 99,1
15	674 / 99,2	714 / 99,1	669 / 99,2
25	945 / 98,8	842 / 98,9	753 / 99,1
Фильтрат после разделения эмульсии исходной мембраной	16216,1 / 80,0		
Исходная эмульсия	81260		

более длительная коронообработка способствует большему травлению и, как следствие, осаждению газообразных продуктов деструкции, формирующих новый более гладкий слой, снижающий производительность. Также образование новых структур в селективном слое модифицированных АЦ мембран объясняет повышение эффективности исследуемого процесса.

ВЫВОДЫ

На основании результатов представленной работы показано, что при воздействии поля униполярного коронного разряда при напряжении $U = 15$ кВ и времени обработки $\tau = 5$ мин на АЦ мембрану происходит снижение шероховатости ее поверхности. Данное обстоятельство объясняется изменением химической структуры в результате протекания процессов окисления, травления и осаждения продуктов травления на поверхность фильтра. В результате определено увеличение производительности и эффективности модифицированных мембран в процессе разделения ВНЭ. Влияние изменения электростатических свойств не обнаружено. Таким образом, при сокращении дефицита плазмохимических технологий обработка АЦ фильтров униполярным коронным разрядом является одним из путей повышения интенсивности удаления нефтяных загрязнений из водных сред.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Fingas, M. and Fieldhouse, B., Studies on water-in-oil products from crude oils and petroleum products, *Marine Pollut. Bulletin*, 2012, vol. 64, no. 2, p. 272. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.11.019.
- Wang, T., Yang, W., Wang, J., Kalitaani, S., et al., Low temperature oxidation of crude oil: Reaction progress and catalytic mechanism of metallic salts, *Fuel*, 2018, vol. 225, p. 336. doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.131.
- Punniyamurthy, T., Velusamy, S. and Iqbal, J., Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen, *Chem. Rev.*, 2005, vol. 105, no. 6, p. 2329. doi: 10.1021/cr050523v.
- Zhu, M., Wang, H., Su, H., You, X., et al., Study on oxidation effect of ozone on petroleum-based pollutants in water, *Modern Appl. Sci.*, 2010, vol. 4, no. 1, p. 6.
- Demir-Duz, H., Aktürk, A.S., Ayyildiz, O., Álvarez, M.G., et al., Reuse and recycle solutions in refineries by ozone-based advanced oxidation processes: A statistical approach, *J. Environ. Manag.*, 2020, vol. 263, p. 110346. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110346.
- Lesin, V.I., Lesin, S.V., Ivanov, E.V., Oxidative cracking of crude oil by hydrogen peroxide in the presence of iron oxide nanoparticles, *Pet. Chem.*, 2017, vol. 57, p. 584. doi: 10.1134/S0965544117070064.
- Li, Y., Zhao, L., Chen, F., Jin, K.S., et al., Oxidation of nine petroleum hydrocarbon compounds by combined hydrogen peroxide/sodium persulfate catalyzed by siderite, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, vol. 27, p. 25655. doi: 10.1007/s11356-020-08968-x.
- Almojjly, A., Johnson, D., Oatley-Radcliffe, D. and Hilal, N., Removal of oil from oil-water emulsion by hybrid coagulation/sand filter as pre-treatment, *J. Water Proc. Eng.*, 2018, vol. 26, p. 17. doi: 10.1016/j.jwpe.2018.09.004.
- Canizares, P., Martinez, F., Jimenez, C., Saez, C., et al., Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions, *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 151, p. 44. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.043.
- Saththasivam, J., Loganathan, K. and Sarp, S., An overview of oil-water separation using gas flotation systems, *Chemosphere*, 2016, vol. 144, p. 671. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.087.
- Al-Shamrani, A.A., James, A. and Xiao, H., Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation, *Water Res.*, 2002, vol. 36, no. 6, p. 1503. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00347-5.
- Pintor, A.M.A., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S. and Boaventura, R.A.R., Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review, *Chem.*

- Eng. J.*, 2016, vol. 297, p. 229. doi: 10.1016/j.cej.2016.03.121.
13. Sabir, S., Approach of cost-effective adsorbents for oil removal from oily water, *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol. 45, no. 17, p. 1916. doi: 10.1080/10643389.2014.1001143.
 14. Svyatchenko, A.V., Shaikhiev, I.G., Sverguzova, S.V. and Fomina, E.V., Using leaves and needles of trees as sorption materials for the extraction of oil and petroleum products from solid and water surfaces, *Environmental and Construction Engineering: Reality and the Future*, 2021, vol. 160, p. 299.
 15. An, C., Huang, G., Yao, Y. and Zhao, S., Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review., *Sci. Total Environ.*, 2017, vol. 517, p. 537. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.062.
 16. Gobbi, L.C.A., Nascimento, I.L., Muniz, E.P. and Rocha, S.M.S., Electrocoagulation with polarity switch for fast oil removal from oil in water emulsions, *J. Environ. Manag.*, 2018, vol. 213, p. 119. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.01.069.
 17. Li, Q., Kang, C. and Zhang, C., Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium, *Proc. Biochem.*, 2005, vol. 40, no. 2, p. 873. doi: 10.1016/j.procbio.2004.02.011.
 18. Shpiner, R., Liu, G. and Stuckey, D.C., Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials, *Biores. Technol.*, 2009, vol. 100, no. 24, p. 6229. doi: 10.1016/j.biortech.2009.07.005.
 19. Banerjee, A. and Ghoshal, A.K., Biodegradation of an actual petroleum wastewater in a packed bed reactor by an immobilized biomass of *Bacillus cereus*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, no. 2, p. 1696. doi: 10.1016/j.jece.2017.03.008.
 20. Tummons, E., Han, Q., Tanudjaja, H.J. and Hejase, C.A., Membrane fouling by emulsified oil: A review, *Separ. Purif. Technol.*, 2020, vol. 248, p. 116919. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116919.
 21. Zhu, Y., Wang, D., Jiang, L., et al., Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation, *NPG Asia Mater.*, 2014, vol. 6, no. e101. doi: 10.1038/am.2014.23.
 22. Padaki, M., Murali, R.S., Abdullah, M.S. and Misdan, N., Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review, *Desalin.*, 2015, vol. 357, p. 197. doi: 10.1016/j.desal.2014.11.023.
 23. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Haritonova, E.A. and Shaikhiev, I.G., Separation of oil products from aqueous emulsion sewage using a modified nylon–polyaniline membrane. *Petrol. Chem.*, 2016, vol. 56, no. 5, p. 454, doi: 10.1134/S0965544116050054.
 24. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V. and Shaikhiev, I.G., Modified PTFE–PANI membranes for the recovery of oil products from aqueous oil emulsions, *Petrol. Chem.*, 2017, vol. 57, no. 2, p. 165. doi: 10.1134/S0965544116110062
 25. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V. and Nizameev, I.R., Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with a dynamic nylon–polystyrene membrane, *Petrol. Chem.*, 2018, vol. 58, no. 2, p. 145. doi: 10.1134/S0965544117130047
 26. Fedotova, A.V., Shaikhiev, I.G., Dryakhlov, V.O., Nizameev, I.R., et al., Intensification of separation of oil-in-water emulsions using polysulfonamide membranes modified with low-pressure radiofrequency plasma, *Petrol. Chem.*, 2017, vol. 57, no. 2, p. 159. doi: 10.1134/S0965544117020025.
 27. Fedotova, A.V., Dryakhlov, V.O., Shaikhiev, I.G., Nizameev, I.R., et al., Effect of radiofrequency plasma treatment on the characteristics of polysulfonamide membranes and the intensity of separation of oil-in-water emulsions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 2, p. 174. doi: 10.3103/S1068375518020059.
 28. Dryakhlov, V.O., Shaikhiev, I.G., Nikitina, M.Yu., Galikhanov, M.F., et al., Effect of parameters of the corona discharge treatment of the surface of polyacrylonitrile membranes on the separation efficiency of oil-in-water emulsions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 4, p. 406. doi: 10.3103/S1068375515040031.
 29. Shaikhiev, I.G., Galikhanov, M.F., Dryakhlov, V.O., Alekseeva, M.Yu., et al., Enhanced purification of oil-in-water emulsions using polymer membranes treated in a corona-discharge field, *Chem. Petrol. Eng.*, 2016, vol. 52, nos. 5–6, p. 352. doi: 10.1007/s10556-016-0199-0.
 30. Dryakhlov, V.O., Galikhanov, M.F. and Sverguzova, S.V., Modification of polymeric membranes by corona discharge, *Membranes Membrane Technol.*, 2020, vol. 2, no. 3, p. 195. doi: 10.1134/S2517751620030038
 31. Alekseeva, M.Yu., Shaikhiev, I.G., Dryakhlov, V.O., Galikhanov, M.F., et al., Effect of unipolar corona discharge parameters on the surface characteristics of polysulfonamide membranes and their separation efficiency for water-in-oil emulsions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 2, p. 222. doi: 10.3103/S1068375520020027.
 32. Yovcheva, T., *Corona charging of synthetic polymer films*, New York: Nova Science Publishers Inc., 2010. 60 p.
 33. Giacometti, J.A. and Oliveira, O.N., Corona charging of polymers, *IEEE Trans. Electr. Insulation.*, 1992, vol. 27, p. 924. doi: 10.1109/14.256470.
 34. Ismail, N.H., Salleh, W.N.W., Ismail, A.F., Hasbullah, H., et al., Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review, *Separ. Purif. Technol.*, 2020, vol. 233, p. 116007. doi: 10.1016/j.seppur.2019.116007.
 35. Гильман, А.Б., Пискарев, М.С., Яблоков, М.Ю., Кузнецов, А.А., Модификация свойств и структуры поверхности пленок полифторолефинов под действием разряда постоянного тока, *Российский химический журнал*, т. 57, № 3–4, с. 99.

Summary

The separation of water-oil emulsion with cellulose membranes modified with a unipolar corona discharge at voltage of 5–25 kV and time of 1–5 min was investigated. The results of the X-ray diffraction analysis and of the electrostatic field parameters measurements showed a decrease in crystallinity from 0.29 to 0.27 and the formation of positive charges on the surface of the sample, while the formation of a double electric layer according to dielectric spectrometry data was not

detected. During the separation of the model water-oil emulsions, an increase in efficiency was revealed as 80% to 98% and the separation productivity from 15 dm³/(m²·h) to 35 dm³/(m²·h) after treatment in the field of a unipolar corona discharge of cellulose acetate membranes, which is explained by a change in the supra-molecular and chemical structure of the latter.

Keywords: unipolar corona discharge, cellulose acetate, membrane, oil-water emulsion