

УДК 541.18.045

**РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМС  
МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ**

Канд.техн.наук

А.А.Камшыбаев  
З.Д.Айтжанова  
С.А.Кулумбетов  
К.Абдиев

*Рассмотрены показатели ультрафильтрационного разделения реальных растворов СМС в диапазоне рабочих давлений 0,15-0,6 МПа. На основании данных задерживающей способности и проницаемости мембраны проанализированы условия формирования вторичной структуры на ее поверхности и влияние на процесс ультрафильтрации ПАВ. Установлена высокая проницаемость и селективность в коагуляционно-адсорбционной природе динамического слоя.*

Водные растворы синтетических моющих средств (СМС) представляют собой сложные многокомпонентные системы, содержащие в своем составе наряду с основным моющим компонентом – поверхностно-активным веществом (ПАВ) и другие неорганические добавки, выполняющие различную роль в дисперсиях СМС. Так, например, в составе известного порошкообразного средства «Лотос» применяются полезные добавки неорганических веществ: триполифосфат натрия, сульфат натрия, силикат натрия, а также в небольших количествах комплексобразующие и люминофорные вещества – карбоксиметилцеллюлоза и оптический отбеливатель. В рецептуры некоторых других СМС вводятся дополнительные вещества: жидкое мыло, алкилоамиды, перборат натрия, кальцинированная сода. Тип и количество вводимых полезных добавок устанавливаются в соответствии с принятой технологией производства [1].

Как и большинство реальных систем, композиции СМС являются полидисперсными с непрерывно изменяющейся дисперсностью, т.е. содержат широкий спектр частиц по размеру при относительно малом значении удельной поверхности единицы массы начальной дисперсной фазы  $S_{уд}$  и большом значении среднего диаметра частиц  $\delta_r$ . Величина общей межфазной поверхности  $S_v$  после контакта триполифосфата и сульфата натрия с водой значительно превышает  $S_{уд}$ , характерное для

разбавленных коллоидов. Но поскольку избыточная межфазная поверхностная энергия Гиббса  $U$  пропорциональна  $S_v$ , то композиция СМС отличается весьма высокой объемной концентрацией этой энергии  $U_v$  и характеризуется активностью коллоидно-химических процессов на межфазных границах, а именно, самопроизвольным образованием пространственной структуры. Феноменологически это проявляется в активизации процессов адсорбции, солюбизации, комплексообразования, рекомбинации ионов и молекул в ассоциативные образования.

Очевидно, что отмеченные выше физико-химические особенности поведения водных дисперсий СМС должны специфическим образом отражаться и в процессах их мембранного разделения, протекающих в узких поровых пространствах, соизмеримых с размерами частиц разделяемых молекул и ионов или их ассоциатов. Известно, что трансмембранный перенос вещества в неравновесных условиях происходит с заметным структурированием граничных слоев в примембранном пространстве с характерным размером  $\delta_s \leq 10$  нм. Это явление приводит к изменению параметров переноса растворенных веществ, причем специфично для каждого из компонентов разделяемой смеси [2].

При изучении ультрафильтрации индивидуальных ПАВ показано, что процесс их разделения реализуется из концепции динамических или жидких мембран, когда эффект очистки обусловлен так называемой самозадерживающей способностью вторичной структуры, образующейся на поверхности мембраны из ассоциированных молекул разделяемого вещества [3]. Адсорбционное взаимодействие вещества с материалом мембраны, а также его структурирование у поверхности раздела мембрана-раствор ПАВ приводит к заметному изменению задерживающей способности мембраны, причем в области высоких концентраций ПАВ ( $c > \text{ККМ}$ ) происходит увеличение селективности процесса с ростом градиента давления, а в области молекулярных форм ПАВ - ее снижение. Авторы объясняют полученные эффекты формированием трех типов адсорбционных структур на поверхности мембраны: адсорбционный слой из неассоциированных молекул; поверхностные ассоциаты, которые отвечают существованию в объеме раствора простых сферических мицелл; укрупненные поверхностные ассоциаты. При этом фактор дезагрегирующего влияния давления на примембранный гелевый слой снижается по мере роста концентрации раствора и при формировании мультислойной системы из крупных поверхностных ассоциатов третьего типа проявляется в возрастании толщины и плотности упаковки образующихся частиц, что повышает эффективность задержания ПАВ. Общая производительность процесса в этих условиях понижается за счет возрастания гидродинамического сопротивления композиционной системы мембрана-мультимицеллярный слой на ее поверхности.

Накопленный фактический материал по теории ультрафильтрации водных растворов ПАВ однозначно свидетельствует о решающей

роли адсорбционного взаимодействия ПАВ-мембрана на показатели разделения, при этом задерживающаяся способность мембраны и ее проницаемость определяются не столько первоначальными свойствами мембраны, сколько свойствами формируемой на ней вторичной структуры [4].

Применительно к ультрафильтрации работы, описывающие разделение ПАВ-содержащих дисперсий СМС, неизвестны. Поэтому в данной работе сделана попытка установления вероятного механизма ультрафильтрационного разделения реальных водных растворов СМС, а также условий формирования структурированного слоя на поверхности мембраны и его влияния на показатели разделения.

В работе использованы ацетатцеллюлозные ультрафильтрационные мембраны марки УАМ-100. Опыты проводились на лабораторной ячейке емкостью 0,8 дм<sup>3</sup> с перемешивающим устройством. Давление в системе создавалось инертным газом азотом. Содержание ПАВ в растворе определяли титрованием N-цетилпиридином в среде хлороформа.

Для изучения механизма проницаемости ПАВ в реальных системах в экспериментах была использована композиция СМС моющего средства «Лотос» при ее разбавлении технической водой до получения раствора следующего состава: рН-8,7; ПАВ-180 мг/л; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-42 мг/л; SiO<sub>2</sub>-15 мг/л; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 150 мг/л; Ca<sup>2+</sup>-52 мг/л. Результаты исследований по ультрафильтрации этих растворов на мембране УАМ-100 при различных значениях рабочего давления (рис.1, а) показывают, что задержка ПАВ носит нестационарный характер. В процессе ультрафильтрации концентрация ПАВ в фильтрате возрастает и при достижении определенного состояния в системе остается постоянной, селективность процесса при этом начинает увеличиваться, т.е. задержка ПАВ по отношению концентрации вещества в объеме раствора с некоторого момента времени становится эффективной.

Согласно известным представлениям [3] эту точку перегиба следует рассматривать как критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), когда неассоциированные молекулы ПАВ принимают сферическую форму ассоциированных мицелл, укрупненных в размерах. Однако, анализ рабочих концентраций ПАВ в объеме разделяемого раствора и кривых изменения поверхностного натяжения (рис.2) показывает, что существует определенная разница между объемной концентрацией раствора (расчетной), равной 200 мг/л при  $\Delta P=0,15$  МПа, и фактической концентрацией мицеллообразования 420 мг/л, найденной опытным путем. Следовательно, в объеме разделяемого раствора в процессе фильтрования возникает градиент концентраций с повышенным содержанием растворенного вещества у поверхности мембраны. Но поскольку дисперсии СМС характеризуются высокой поверхностной энергией Гиббса, то и повышение концентрации вещества в при-мембранном пространстве должно сопровождаться образованием

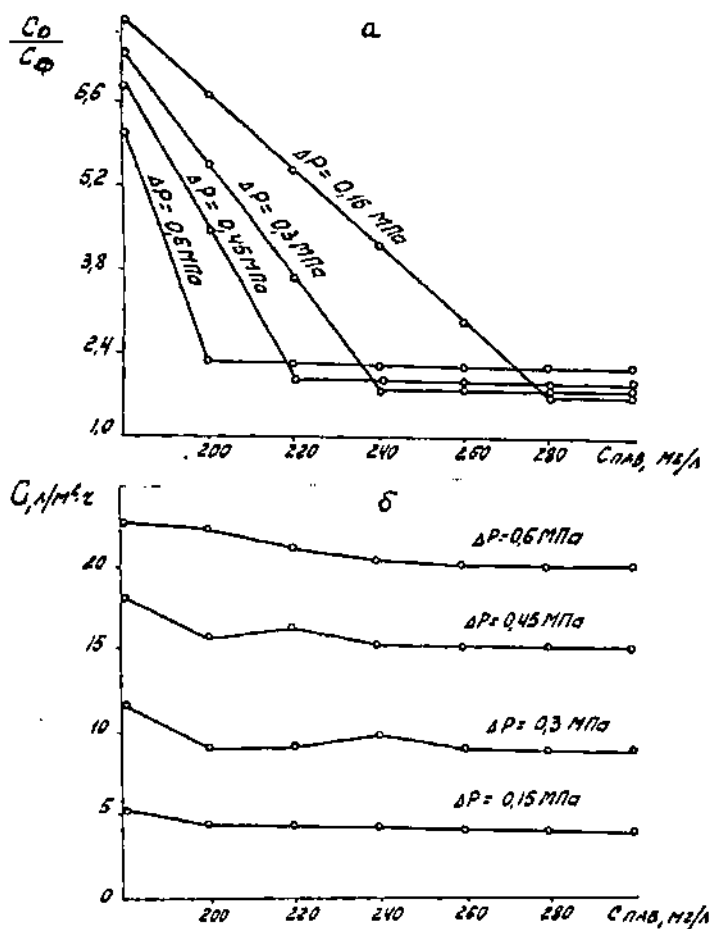
структурированного слоя на поверхности мембраны. Следует учитывать при этом, что разделение осуществляется в условиях многокомпонентности раствора, поэтому структура образующегося селективного слоя может включать в себя не только ассоциированные молекулы ПАВ, но и фрагменты других составляющих смеси. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что механизм проницаемости ПАВ при ультрафильтрации реальных дисперсий СМС существенным образом отличается от описанных ранее [3] для растворов индивидуальных ПАВ.

Согласно существующим представлениям о проницаемости гибкоцепочечных молекул через поры ультрафильтрационных мембран, а к таковым можно отнести и рассматриваемое ПАВ, влияние давления выражается в ориентации линейной молекулы при входе в пору и деформации ее в пору под действием поперечного градиента скорости [5], что приводит к снижению задерживающей способности мембраны, но мало изменяет производительность процесса. В случае же ультрафильтрации растворов, содержащих сферические молекулы, в данном случае мицеллярные формы ПАВ, задержание их на мембране под действием стерических факторов возрастает, но при этом снижается проницаемость мембраны за счет закупорки пор, соизмеримых с размерами частиц жестких сфер. Анализ экспериментальных данных (рис. 1. а) показывает справедливость такого подхода к объяснению механизма задержания ПАВ мембраной, но лишь в области существования в растворе неассоциированных молекул ПАВ, т.е. гибкоцепочечных структур.

Рост давления в системе приводит к увеличению гидравлического потока через поры мембраны и, как следствие, к более интенсивному переносу вещества к поверхности мембраны из объема раствора. При этом плотность поверхностной энергии в примембранном слое возрастает в той мере, в какой увеличивается скорость массопереноса вещества, а активность коллоидно-химических процессов проявляется в более быстром формировании поверхностного слоя с увеличением рабочего давления. Появление этого слоя характеризуется увеличением задерживающей способности композиционной системы мембрана-адсорбционный слой вещества. При этом отмечается уменьшение абсолютного количества ПАВ в проникающем растворе с ростом давления.

Можно предположить, что эффективность задержания ПАВ в области структурирования раствора обусловлена либо стерическими факторами, когда затруднено проникание ПАВ в пору мембраны, либо усилением адсорбционных процессов ПАВ-растворенное вещество, либо уплотнением вторичной структуры под действием давления. Однако, известно, что блокирование пор мембраны сферическими частицами ПАВ (стерический фактор), а также снижение эффективного размера пор (фактор уплотнения) должно сопровождаться резким снижением производительности процесса. Анализ кривых проницаемости мембраны (рис. 1, б) показывает, что она изменяется незначительно,

## Влияние давления на задержку



- а) производительность;  
 б) ультрафильтрационного разделения раствора СМС при  $C_{оплав} = 180 \text{ мг/л}$ .

Рисунок 1

причем в области перехода раствора в структурированное состояние (точка ККМ) отмечается небольшой скачок проницаемости, что косвенно свидетельствует о формировании более проницаемой структуры на поверхности мембраны. Проницаемость процесса при этом растет прямо пропорционально величине приложенного давления, т.е. вероятность уплотнения структурированного слоя под действием давления практически исключается.

Таким образом, механизм ультрафильтрационного разделения ПАВ из многокомпонентных растворов следует рассматривать с точки зрения активности коллоидно-химических процессов, протекающих в узкой примембранной области под действием поверхностных сил между компонентами раствора и между мембраной и разделяемыми веществами (рис.2). При этом структура образующегося поверхностного слоя характеризуется эффективной задерживающей способностью ПАВ и высокой проницаемостью по отношению к растворителю. Совместное протекание процессов коагуляции вещества и адсорбционного взаимодействия между ними и материалом мембраны позволяет сделать вывод о коагуляционно-адсорбционном характере формирования вторичной структуры на поверхности мембраны исходя из концепции задержания динамическими мембранами.

Изменение поверхностного натяжения  $\delta$   
от концентрации рабочего раствора

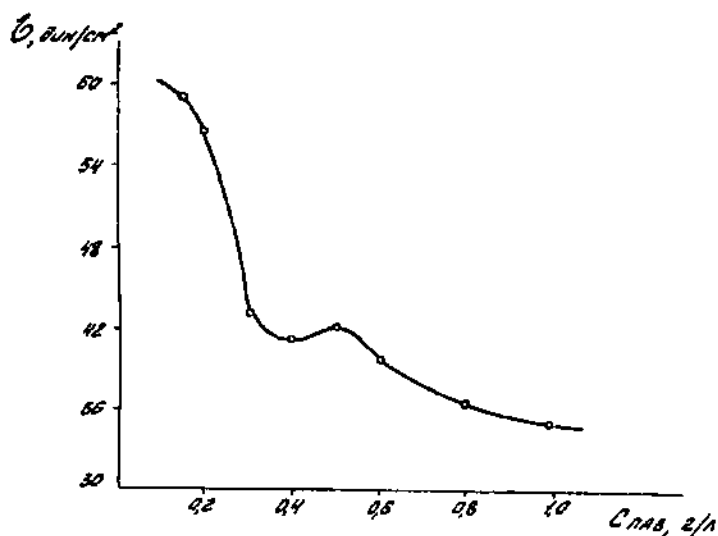


Рисунок .2

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неволин В.Д. Химия и технология синтетических моющих средств.-М.:Пищевая промышленность, 1984.-356 с.
2. Тимашев С.Ф. //От биологических мембран – к мембранной технологии: Тез.докл.IV Всесоюзн. конф. по мембранным методам разделения смесей (Москва, 27-29 мая 1987г.).-М.:МХТИ, 1987.-Т.1.-С.1-10.
3. Ярошенко Н.А., Цапюк Е.А., Клименко Н.А., Брык М.Т. Корреляция объемных и поверхностных свойств растворов ПАВ с параметрами их ультрафильтрационного разделения //Химия и технология воды.-1988.-10,№15.-С.399-401.
4. Цапюк Е.А., Брык М.Т. //Формальный подход к описанию явления баромембранной полупроницаемости: Тез.докл.IV Всесоюзн. конф. по мембранным методам разделения смесей (Москва, 27-29 мая 1987г.).-М.:МХТИ, 1987.-Т.1.-С.36-39.
5. Сударева Н.Н., Виленчик Л.З., Мальцев В.Г., Беленький Б.Г. //Ультрафильтрация гибкоцепочечных макромолекул. Теория и эксперимент: Тез.докл.IV Всесоюзн. конф. по мембранным методам разделения смесей (Москва, 27-29 мая 1987г.).-М.:МХТИ, 1987.-Т.1.-С.104-106.

Южно-Казахстанский государственный университет  
им.М.О.Ауезова, г.Шымкент

СИНТЕТИКАЛЫҚ ЖУҒЫШ ЗАТТАРЫ БАР ЕРІТІНДІЛЕРДІ  
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ БӨЛУ

Техн.ғыл.канд.

А.Камшыбаев  
З.Айтжанова  
С.Құлымбетов  
Қ.Әбдиев

Синтетикалық жуғыш заттары бар ерітінділерді 0,15-0,6 МПа аралығындағы қысыммен ультрафильтрациялау нәтижелері көрсетілген. Мембрананың еріткішті өткізгіштігі және ерітінді қоспасын өткізбеу қабілеттілігі негізінде мембрана бетіне екіншілі структура пайда болуы және оның беттік активті заттарды (БАЗ) ультрафильтрациялау процессіне әсері талданған. Мембрана бетіне екіншілі структура ретінде пайда болған динамикалық қабаттық екі өте жоғары қасиеттері бар коагуляциялық-адсорбциялық табиғаты туралы қорытынды жасалған.