

УДК 541.18.045

**УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ**

Канд.техн.наук

А.А.Камшыбаев

З.Д.Айтжанова

С.А.Кулумбетов

Канд.хим.наук

К.Абдиев

*С позиции электрохимического проникания частиц рассмотрены результаты экспериментальных данных по ультрафильтрационному разделению индивидуальных электролитов и их смесей с ПАВ. Показано, что присутствие ПАВ в растворе специфическим образом влияет на задерживающую способность композиционной мембраны ультрафильтр-ПАВ, а также на изменение условий конвективного переноса вещества через мембрану. Рассмотрены электролиты, преимущественно используемые в моющих средствах.*

Ультрафильтрация низкомолекулярных веществ в мембранной технологии рассматривается с позиции тонко-пористой модели, по которой перенос осуществляется как за счет диффузии растворенного вещества, так и за счет конвективного взаимодействия с потоком растворителя [1]. В случае модификации поверхности мембраны органическими включениями, проявляющими склонность к гелеобразованию, массоперенос усложняется адсорбционными взаимодействиями мембрана-растворенное вещество, а сам процесс ультрафильтрации ионов и молекул низкомолекулярного компонента через композиционную систему мембрана-гель-поляризованный слой может протекать по молекулярно-ситовой модели, в которой основным фактором выступают стericкие ограничения переносу растворенного вещества [2].

Одним из подобного рода модифицирующих добавок являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), присутствие которых в смеси с неорганическими солями может существенным образом влиять на их задержание мембраной, а также на производительность процесса. Данные экспериментальных исследований по ультрафильтрации растворов,

содержащих ПАВ и неорганические соли, весьма ограничены и относятся, в основном, к области обратноосмотического разделения растворов, когда применяются более плотные мембраны и большие значения градиентов давления, чем при ультрафильтрации.

Так, например, в работе [3] показано, что с увеличением концентрации электролитов в растворе ПАВ происходит снижение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) вследствие действия т.н. “высаливающего” эффекта, в результате чего происходит дегидратация ПАВ и они менее эффективно задерживаются мембраной. Присутствие ПАВ в очищаемых водах способствует более эффективному задержанию других компонентов раствора.

Роль гель-поляризованного слоя на поверхности ультрафильтрационной мембраны на процесс разделения электролитов рассмотрена в работе [4]. На примере растворов сульфата и хлорида натрия установлено, что задерживающая способность динамической мембраны из полиакриламида (ДМПАА) зависит от структуры мембранообразующего слоя, концентрации электролитов и ионной силы раствора. Обратноосмотическая задержка низкомолекулярных электролитов определяется зарядом диффузионной части двойного электрического слоя (ДЭС), существующего на границе раздела полимер-раствор электролита. При трансформации молекулы мембранообразующего полимера из клубкообразного состояния до разветвленных макромолекул заряд ДЭС повышается, а задержание электролитов становится более эффективным. Повышение ионной силы раствора приводит к сжатию ДЭС и, соответственно, к уменьшению эффективного заряда; задержание электролитов при этом понижается.

В работе [5] описан эффект т.н. “отрицательной” селективности, когда наблюдается преимущественное концентрирование низкомолекулярных компонентов смеси в замембранной области, т.е. в потоке фильтрата. Установлено, что этот эффект носит также электрохимический характер за счет концентрирования полимера у поверхности мембраны и создания в результате этого положительного градиента электрического поля, которое втягивает ионы неорганических солей в поток проникающего раствора.

Электрохимическая природа проницаемости модифицированных ПАВ мембран при ультрафильтрации неорганических солей подтверждена рядом экспериментов с растворами, содержащими симметричные электролиты  $KCl$  и  $MgSO_4$  и несимметричные электролиты  $K_2SO_4$  и  $MgCl_2$  в концентрациях  $10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-2}$  г-экв/л [6]. Показано, что задержание коионов при отрицательном электрическом потенциале внутри пор мембраны эффективнее в случае  $SO_4^{2-}$ , а при положительном – в случае  $Mg^{2+}$ , т.е. задерживающая способность мембраны выше для ионов, имеющих больший заряд частиц.

В данной работе на основании собственных экспериментальных данных и современных положений теории рассмотрены вопросы ульт-

рафильтрационного разделения неорганических солей и ПАВ как при совместном присутствии их в растворе, так и из индивидуальных однокомпонентных растворов. В экспериментах использованы вещества, характерные для композиции синтетических моющих средств (СМС): анионоактивное ПАВ-алкилбензолсульфат натрия (сульфанол) общей формулы  $R-SO_3Na$ , триполифосфат натрия –  $Na_5P_3O_{10}$ , сульфат натрия –  $Na_2SO_4$  и силикат натрия –  $Na_2SiO_3$ .

Разделение осуществлялось на лабораторной ячейке непроточного типа с мешалкой с использованием ацетатцеллюлозной мембраны УАМ-150 производства НПО "Полимерсинтез", г.Владимир. Давление в ячейке создавалось инертным газом азотом. Концентрация исследуемых растворов составляла: ПАВ- 200-300 мг/л; триполифосфат натрия-  $4,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л; сульфат натрия-  $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; силикат натрия-  $3,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Аналитическое определение веществ осуществлялось по ионам  $PO_4^{3-}$  (в пересчете на  $P_2O_5$ ) – для триполифосфата,  $SO_4^{2-}$  – для сульфата и  $SiO_3^{2-}$  (в пересчете на  $SiO_2$ ) – для силиката натрия по известным методикам. Содержание ПАВ в растворе определялось титрованием катионоактивным веществом в среде хлороформа.

Полученные экспериментальные зависимости (рис.1) при ультрафильтрации растворов индивидуальных веществ показывают, что их разделение осуществляется в различных режимах концентрирования. Для ПАВ характерно наличие точки перегиба на кривой разделения 1 (рис.1), которая соответствует переходу вещества из ионно-диссоциированного состояния в мицеллярную форму и рассматривается как точка критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Ионно-диссоциированные молекулы ПАВ ввиду дифильности их строения ориентируются гидрофильной частью к мембране и создают адсорбционный слой на ее поверхности и в порах мембраны. За счет наличия гидродинамического потока растворителя через мембрану гибкоцепочечные, сильно разветвленные молекулы ПАВ, деформируясь под влиянием этого потока, увлекаются им в поровое пространство мембраны и выносятся в фильтрат. При этом эффективность задержания их мембраной понижается. После достижения стадии образования в растворе начальных мицелл ПАВ (точка ККМ) все параметры системы резко меняются. Агрегация ПАВ в крупные мицеллярные образования, содержащие 50-100 мономерных молекул ПАВ, приводит к увеличению задержания их на мембране.

Аналогично задержанию ПАВ происходит и разделение раствора силиката натрия (рис.1, крив.3). Известно, что при определенных условиях силикат натрия способен выделять в раствор кремнекислоту, которая может существовать в водных растворах в виде ионно-диссоциированных молекул и в полимерной форме [7]. По-видимому, наличие точки перегиба на кривой разделения силиката натрия обусловлено образованием в растворе отрицательно заряженных мицелл силиката или полимерных частичек, задержание которых стабилизиру-

ется после достижения точки ККМ. Хотя характер зависимости  $\varphi$  от  $C$  на кривых 1,3 (рис.1) аналогичен, степень задержания силиката на 25-30% ниже по сравнению с ПАВ, что следует объяснить различной молекулярной массой силиката натрия (мол.вес 122) и ПАВ (мол.вес 376), а также, возможно, различием в адсорбционном взаимодействии с материалом мембраны.

Так как ультрафильтрационная мембрана не представляет барьера для неорганических солей, то их разделение на мембране следует рассматривать как "просеивание" ионов через поры согласно тонкопористой модели конвективного переноса вещества. Для триполифосфата и сульфата натрия селективность процесса (крив.2,4, рис.1) монотонно понижается с увеличением объемной концентрации раствора, причем степень задержания триполифосфата натрия в среднем на 15% выше, чем сульфата натрия. Это хорошо коррелирует с различием в молекулярной массе триполифосфата натрия (мол.вес 368) и сульфата натрия (мол.вес 142). Более высокий заряд полифосфатных цепей, по-видимому, также способствует затрудненному транспорту их через поры гидрофильной мембраны.

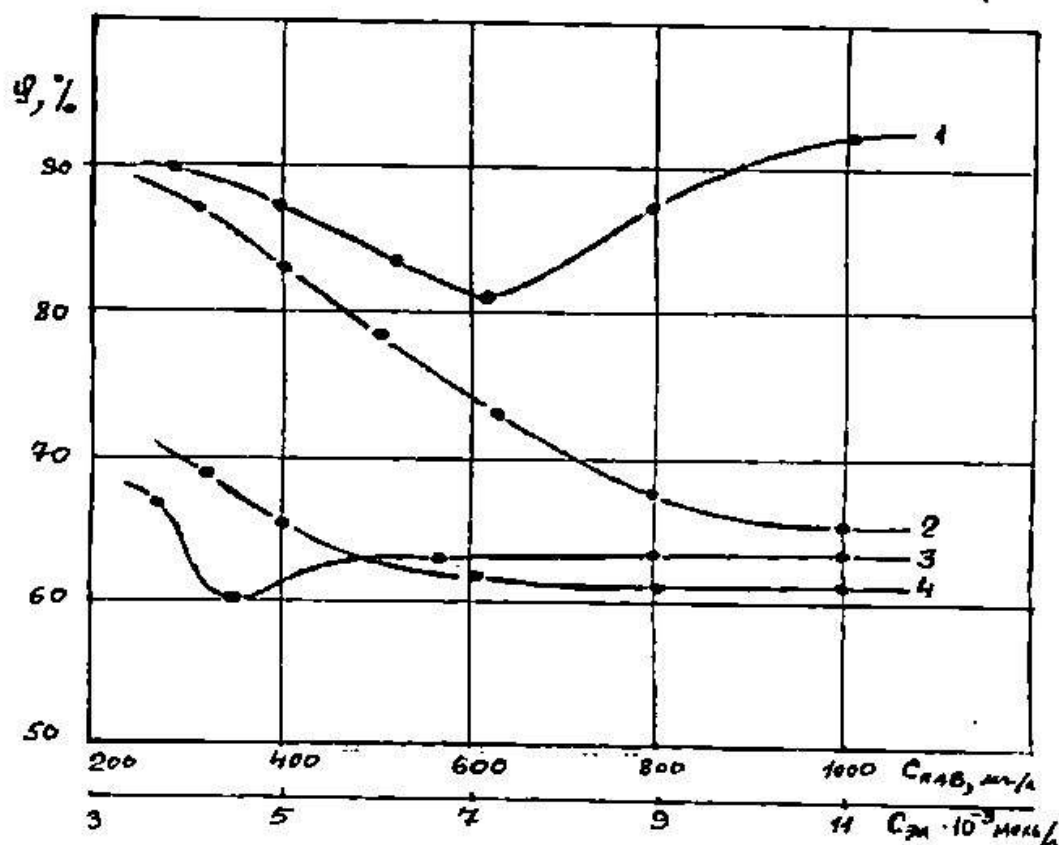


Рис. 1. Показатели задержания веществ при ультрафильтрации растворов. Условные обозначения: индивидуальных ПАВ (1), триполифосфата натрия (2), силиката натрия (3), сульфата натрия (4) на мембране УАМ-150 при  $\Delta P=0,5$  Мпа



При ультрафильтрации тренарных смесей (двухкомпонентных) задержание электролитов в присутствии ПАВ характеризуется появлением максимума на кривых концентрирования 1,2 (рис.2) для триполифосфата натрия и сульфата натрия. Этот максимум соответствует точке перегиба на кривых концентрирования ПАВ 1-3 (рис.2), когда в растворе появляются мицеллярные формы ПАВ. При этом селективность процесса по ПАВ возрастает, а задержание низкомолекулярного компонента-электролита понижается.

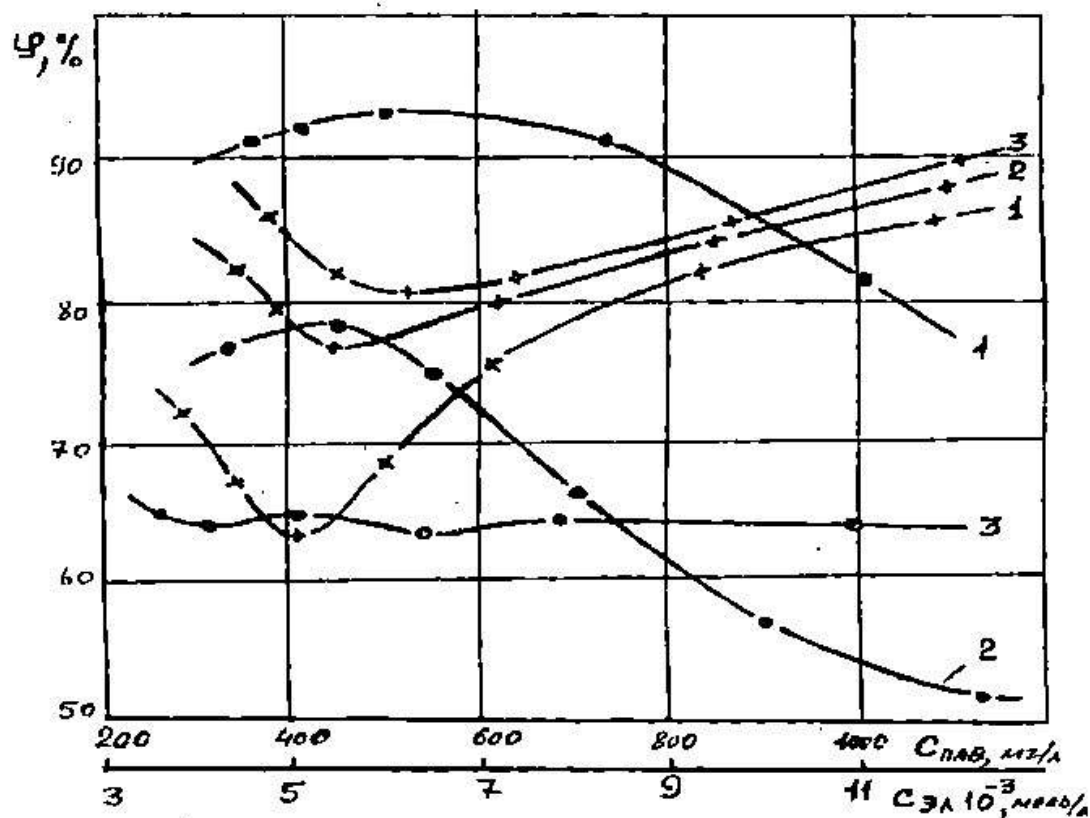


Рис.2. Показатели задержания электролитов (-о-) и ПАВ (-х-) при ультрафильтрации двухкомпонентных растворов. Условные обозначения: ПАВ-триполифосфат натрия (1), ПАВ-сульфат натрия (2), ПАВ-силикат натрия (3) на мембране УАМ-150 при  $\Delta P=0,5$  Мпа

Для пояснения полученных зависимостей рассмотрим тренарную систему  $R-SO_3Na-Na_2SO_4$ . Эта система имеет общий катион  $Na^+$ , равновесная концентрация которого определяет общую электронейтральность раствора. В начале процесса происходит адсорбция ПАВ на поверхности и в порах мембраны с формированием отрицательно заряженного мембранного слоя. Часть неассоциированных молекул ПАВ под действием гидродинамического фактора выносятся трансмембранным потоком растворителя в фильтрат и задержание ПАВ понижается.

приводит к уменьшению эффективного размера пор и повышению задержания электролита. После достижения ККМ в растворе увеличивается доля ассоциированных молекул ПАВ (мицелл), а концентрация свободных  $R-SO_3^-$ -ионов уменьшается. С увеличением общей концентрации раствора концентрация  $R-SO_3^-$ -ионов продолжает убывать, тогда как концентрация противоионов  $Na^+$  возрастает. При этом активность электролита повышается. В этих условиях катионы  $Na^+$  под воздействием отрицательного электрического потенциала уже сформированного адсорбционного слоя ПАВ начинают увлекаться потоком растворителя в поры мембраны и транспортироваться в фильтрат. Но так как раствор по обе стороны мембраны остается электронейтральным, перенос ионов  $Na^+$  через мембрану эквивалентен переносу коионов  $SO_4^{2-}$ , поэтому задержание электролита мембраной становится менее эффективной.

Как и в случае разделения индивидуальных веществ прослеживается заметная взаимосвязь между молекулярной массой разделяемого компонента и задерживающей способностью мембраны: она выше для веществ с большей молекулярной массой, и ниже для более низкомолекулярных электролитов. Установлено, что электролиты в различной степени влияют на снижение ККМ и по этой способности располагаются в ряду: триполифосфат > сульфат натрия > силикат натрия, что также коррелирует с молекулярной массой вещества.

Полученные результаты экспериментов позволяют сделать вывод об электрохимической природе разделения низкомолекулярных компонентов в присутствии ПАВ, а поведение ПАВ и силиката натрия в ультрафильтрационных системах рассматривать с позиции формирования активного мембранного слоя.

### Литература

1. Дышнерский Ю.И. Баромембранные процессы. теория и расчет.- М.:Химия, 1986.-272 с.
2. Черкасов А.Н. //Концентрационная поляризация и ее влияние на процессы ультра- и микрофильтрационного разделения: Тез.докл.IV Всесоюзн. конф. по мембранным методам разделения смесей (Москва, 27-29 мая 1987г.).-М.:МХТИ, 1987.-Т.1.-С.11-20.
3. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ.- М.:Химия, 1975.-143 с.
4. Дедечек В.Д., Цапюк Е.А., Кучерук Д.Д., Пилипенко А.Т. Разделение сульфата и хлорида натрия полиакриламидной динамической мембраной //Химия и технология воды.-1985.-7,№4.-С.26-29.
5. Старов В.М., Филиппов А.Н., Волчек К.А., Гагаринская И.Л., Цепура Е.С., Хань Шу Кай. Концентрирование неорганических низкомолекулярных компонентов растворов в пермеате при ультрафильтрации в присутствии полиэлектролита //Химия и технология воды.-1991.-13,№2.-С.116-122.
6. Мигалатий Е.В., Тарасов А.Н., Пушкарев В.В. //Влияние заряда мембраны на ее полупроницаемые свойства: Тез.докл.IV Всесоюзн.

конф. по мембранным методам разделения смесей (Москва, 27-29 мая 1987г.).-М.:МХТИ; 1987.-Т.1.-С.46-49.

7. Карелин Ф.Н., Хакимов Р.О. Обратноосмотическая очистка кремнийсодержащих вод // Химия и технология воды.-1992.-14,№4.-С.284-289.

Южно-Казахстанский государственный университет им.М.О.Ауезова

**НЕОРГАНИКАЛЫҚ КОМПОНЕНТТЕРІ  
ЖӘНЕ БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАРЫ БАР ЕРТІНДІЛЕРДІ  
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ БӨЛУ**

Техн.ғыл.канд.	А.Камшыбаев
	З.Айтжанова
	С.Құлымбетов
Хим.ғыл.канд.	Қ.Әбдиев

Бөлшектердің электрохимиялық өтімділігі тұрғысынан жеке электролиттердің және олардың беттік активті заттармен (БАЗ) қоспасын ультрафилтрациялау арқылы бөлудің экспериментальды көрсеткіштерінің нәтежиелері қаралған. Беттік активті заттардың ерітіндіде болуы ультрафилтр-БАЗ сияқты композициялық мембрананың сүзгіштік қасиетіне әсері көрсетілген. Синтетикалық жуғыш заттардың құрамында негізінен пайдаланылатын электролиттер қарастырылған.