

УДК 66.066—278 : 532.711

© 1991 г.

**МИЦЕЛЛЯРНО УСИЛЕННАЯ (РЕАГЕНТНАЯ)
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ***Свиццов А. А., Абылгазиев Т. Ж.*

Представлены немногочисленные еще в научно-технической литературе сведения о новом методе осуществления мембранного разделения — мицеллярно усиленной или реагентной ультрафильтрации (РУФ). Рассмотрены три варианта реагентной ультрафильтрации, при которых разделению на мембране подвергаются золи. Представлены материалы по влиянию характеристик дисперсной фазы на процесс ультрафильтрации.

Библиография — 17 ссылок.

Мембранное разделение и обычное фильтрование часто рассматривают как идентичные технологические процессы. Расположенные в ряд — фильтрование, микрофильтрация, ультрафильтрация и обратный осмос — они внешне похожи друг на друга наличием разделительной перегородки и общей движущей силы — градиента давления. Но в этом ряду размер задерживаемых частиц уменьшается (от микрометров до ангстремов), градиент давления растет, а удельная производительность перегородки быстро падает. К тому же с ростом дисперсности, например, в ряду: грубые суспензии /эмульсии — золи/микроэмульсии — лиофильные коллоидные системы (растворы полимеров и ПАВ) — убывает влияние ситового эффекта и значительно усиливается роль агрегативного поведения дисперсной фазы в растворе, его взаимодействия с поверхностью мембраны.

Очень часто объекты разделения, например, промышленные сточные воды, представляют собой неоднородные смеси, содержащие подавляющее количество индифферентного неорганического электролита и собственно загрязнения, которого может быть очень мало, но гораздо больше предельно допустимого количества. В частности, жидкие радиоактивные отходы представляют собой водные растворы солей с общей ионной концентрацией в сотни миллиграммов в литре, при этом загрязняющий компонент (радионуклиды) невозможно определить в массовых концентрациях, измеряется только радиоактивность. Разделение таких систем удобно проводить методом мицеллярно усиленной или реагентной ультрафильтрации (РУФ). Этот метод мембранного разделения, позволяющий объединить в себе высокую производительность при низком рабочем давлении, способность очищать воду от ионных компонентов при селективном разделении компонентов, основан на переводе растворенных низкомолекулярных компонентов в новое ассоциированное молекулярное или коллоидное состояние с последующим отделением образующихся ассоциированных форм на макропористой мембране.

Реагентная ультрафильтрация имеет несколько вариантов реализации [1].

1. Добавление в раствор водонерастворимого органического соединения, которое по механизму экстракции взаимодействует с нужным компонентом. Образующаяся эмульсия разделяется на пористой мембране с выполнением соответствующих требований.

2. Добавление в раствор ПАВ, которые при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) приводят к дополнительной очистке за счет физической адсорбции загрязнителя на мицеллах ПАВ.

3. Добавление в раствор водорастворимых полиэлектролитов с такими функциональными группами, которые способны по механизму ионного обмена, комплексообразования и т. п. присоединить к себе нужные компоненты. Раствор остается гомогенным, и разделение его осуществляется по законам ультрафильтрации растворов ВМС.

4. Добавление в раствор свежеприготовленного золя, на частицах которого за счет физической адсорбции связывается нужный компонент.

5. Перевод растворенных ионных частиц компонента в молекулярную, а затем коллоидную фазы при их гидролизе в результате добавления в раствор щелочи. Разновидностью этого варианта является электромембранный способ гидролиза.

6. Добавление в раствор химических реагентов, при взаимодействии с которыми нужный компонент переводится в нерастворимую форму. Образование осадка должно быть остановлено на стадии формирования коллоидной фазы.

Нам хотелось бы подчеркнуть, что строгого разграничения между вышеизложенными вариантами может и не существовать, т. е. для решения проблемы возможно взаимное дополнение вариантов.

На сегодняшний день некоторые варианты проведения РУФ уже имеют глубокую научную разработку и даже промышленное применение, другие только изучаются.

В настоящей работе рассмотрена реализация трех последних вариантов, где мембранному разделению подвергаются золи, и поэтому необходимо при концентрировании учитывать устойчивость системы и размер коллоидных частиц.

Известно [2, 3], что образование осадка наступает при пересыщении системы и процесс можно условно разделить на три стадии: 1 — образование зародышей критического размера, 2 — рост частиц (агрегаты зародышей — частицы), 3 — осаждение и старение осадка.

Остановить реакцию осаждения в коллоидной области дисперсности можно различными способами: введением в реакционную смесь различных стабилизаторов (ПАВ, полимеры), которые, сорбируясь на поверхности коллоидных частиц, предотвращают их дальнейшую агрегацию, изменением температуры, pH реакционной смеси и др. Выбор конкретных условий и добавок для контроля дисперсности коллоидной системы определяется природой дисперсной фазы и растворителя.

На процесс ультрафильтрации значительно влияет размер частиц, который в свою очередь зависит от механизма и кинетики процесса образования новой фазы. Формирование новой фазы начинается либо в результате флуктуационного возникновения зародыша критического размера (гомогенное образование центров кристаллизации), либо путем внесения в систему готовых зародышей извне (гетерогенное образование центров кристаллизации).

Согласно уравнению Гиббса-Томсона для критического зародыша сферической формы:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V}{RT \ln \gamma},$$

где $r_{кр}$ — критический радиус зародыша; σ — межфазное натяжение на границе фаз; V — молярный объем новой фазы; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; γ — критическая степень пересыщения. Для неэлектролитов: $\gamma = c/c_0$, c — концентрация вещества в пересыщенном

растворе; c_0 — равновесная растворимость макрокристаллов. Для сильных электролитов: $\gamma = (a \cdot b)/L$, где: a и b — активности катионов и анионов; L — произведение растворимости. Из этого уравнения следует, что чем меньше пересыщение, тем больше величина $r_{кр}$ и, следовательно, возникновение критического зародыша все более затрудняется с понижением пересыщения системы.

В зависимости от условий может осуществляться как гомогенное, так и гетерогенное образование зародышей [2, 4, 5]. Более того, в зависимости от пересыщения в одной и той же системе возможно протекание процесса по обоим механизмам зародышеобразования. Это показано в работе Михневича [3]. Если пересыщение в системе понижается, то кристаллизация оказывается возможной лишь на частицах все более крупных размеров. Наконец, если $r_{кр}$, определяемое уравнением Гиббса-Томсона, станет больше размера примесных частиц, то на них начинается «спонтанное» образование зародышей. При этом энергия, необходимая для осуществления такого гетерогенного процесса, оказывается меньше энергии гомогенного образования зародышей того же размера.

Следующая стадия роста кристалла будет определяться двумя процессами [6]: подвода вещества из глубины раствора к поверхности кристалла (диффузия) и включения молекул в решетку кристалла (поверхностная реакция). Скорость роста будет определяться скоростью более медленного из них. В связи с этим различают рост кристаллов, контролируемый или диффузией, или поверхностной реакцией. Скорость поверхностной реакции не зависит от гидродинамических условий, а определяется состоянием поверхности растущего кристалла. Опыты показывают, что небольшие добавки некоторых веществ, способных сорбироваться поверхностью, могут существенно влиять на скорость роста и форму кристаллов. В отношении скорости подвода вещества можно утверждать, что она зависит от перемешивания. С интенсификацией перемешивания скорость кристаллизации растет, но только до определенного предела, при котором лимитирующим фактором будет поверхностная реакция.

Между созданием пересыщения в системе и появлением первых различных тем или иным способом следов новой фазы проходит какой-то определенный промежуток времени, называемый индукционным периодом. В этот период идет интенсивное образование центров кристаллизации. Величина индукционного периода τ_i сильно меняется с природой осадка, а для данного осадка является функцией начального пересыщения [7]. Так для осадков $BaSO_4$ и $AgCl$, имеющих примерно одинаковые молярные растворимости, при равных начальных концентрациях

$$\tau_i(BaSO_4) \gg \tau_i(AgCl).$$

Согласно исследованиям [8], где изучался процесс кристаллизации $BaSO_4$, и определялись величина индукционного периода τ_i , общее число выросших кристаллов N , средняя скорость образования зародышей N/τ_i , оказалось, что число кристаллов N остается примерно постоянным до концентрации $c \approx 0,01$ моль/л, а затем резко возрастает: N/τ_i растет пропорционально концентрации в 18-ой степени. Очевидно, в данном случае происходит смена гетерогенного механизма образования зародышей на гомогенный. Из приведенных данных были рассчитаны величина зародыша (18 ионов, или 9 молекул), критическое пересыщение ($\gamma_{кр} = 630$) и поверхностное натяжение на границе фаз ($\sigma = 90$ эрг/см²) [9].

Итак, исходя из изложенного выше, можно предположить, что изменяя пересыщение системы, скорость подвода вещества, скорость поверхностной реакции можно добиться контролирования индукционного периода и дисперсности коллоидной фазы, а, следовательно, и размера частиц. Затем стабилизируя полученную систему, провести процесс ультрафильтра-

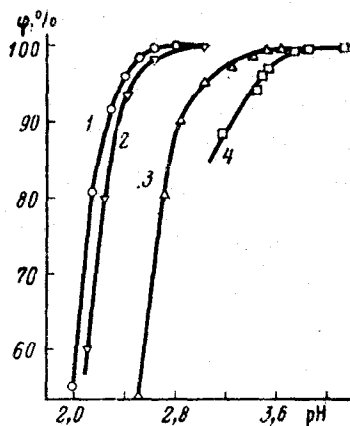


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость селективности очистки (ϕ) от pH среды для раствора железа; $[\text{Fe}]$ в исходном растворе: 1 — 1000; 2 — 300; 3 — 60; 4 — 25 мг/л [1]

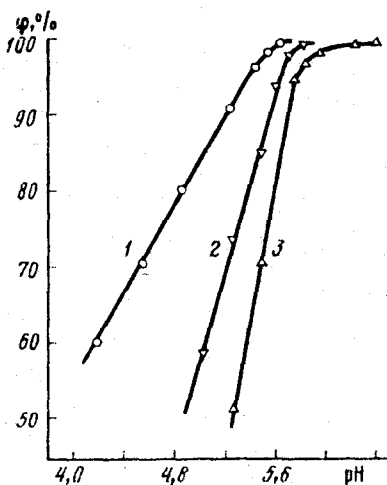


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость селективности очистки от pH среды для раствора хрома: $[\text{Cr}]$ в исходном растворе 1 — 500; 2 — 350; 3 — 100 мг/л [1]

ции. Этим методом удалось получить коллоидную систему хромата бария. Важно заметить, что иногда при проведении процесса осаждения, когда не соблюдаются технологические требования, в отстойниках образуются коллоидные системы [10]. В этом отношении нежелательный для данного процесса результат может быть положительным для реагентной ультрафильтрации.

Авторы работы [11] предлагают для выделения ионов ртути, свинца и кадмия использовать в качестве реагентов сульфид натрия, образующий дисперсные системы с загрязнителями. В результате образования коллоидных систем стало возможным удалять их при помощи ультрафильтрации.

При проведении реагентной ультрафильтрации по 4-му варианту хорошие результаты достигаются при низких значениях концентраций загрязнителя, который сорбируется на коллоидных частицах. Это, конечно, может ограничивать применение данного способа. Однако он оказался эффективным для очистки жидких радиоактивных отходов атомных электростанций от ^{137}Cs [12]. В стоки, содержащие цезий, вводили ионы меди Cu^{2+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. В результате реакции образовалась коллоидная система, в которой цезий сорбировался на коллоидных частицах, задерживаемых последующей ультрафильтрацией. Извлечение ^{137}Cs составляло 99%, а расход реагентов — 2% от необходимого для проведения осадительной операции.

Реагентная ультрафильтрация в соответствии с 5-ым вариантом, когда коллоидные частицы получаются путем гидролиза, может найти широкое применение, если удастся сократить время гидролиза, т. е. увеличить скорость реакции. Известно, что при концентрации выделяемого компонента более 10^{-3} моль/л гидролиз протекает с образованием полиядерных комплексов в несколько стадий, включая образование мономеров и димеров, их полимеризацию, возникновение аморфных коллоидных частиц и их последующую трансформацию в кристаллическую форму. Любой из атомов, входящих в цепочку полимера, может быть гидролизован дважды

и трижды, что приводит к разветвлению цепочки. Идентификация образующихся частиц исключительно сложна, однако для практического применения важен только один параметр — их размер, который после прекращения добавки щелочи может увеличиваться из-за коагуляции и приводить к потере агрегативной устойчивости коллоидной системы. Существует несколько методов предотвращения этого явления: добавление ПАВ, изменение температуры [13].

Результаты по очистке растворов от железа и хрома показаны на рис. 1, 2, а влияние ПАВ на этот процесс — на рис. 3.

Разновидностью 5-го варианта является проведение гидролиза с помощью электрокоррекции pH раствора, т. е. безреагентный метод мицел-

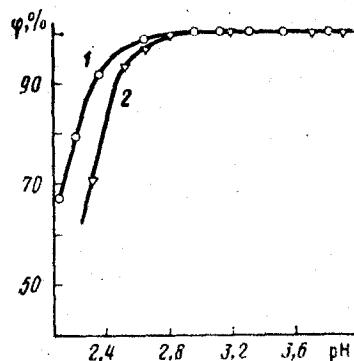


Рис. 3. Зависимость селективности очистки от pH среды для системы Fe — ПАВ: [Fe] в исходном растворе: 1 — 1000; 2 — 100 мг/л; [ПАВ] в обоих случаях 100 мг/л [1]

лярно усиленной ультрафильтрации. В нем еще более быстро стоит вопрос агрегативной устойчивости системы, но в настоящее время метод еще не изучен.

Мембранное разделение, очевидно, будет во многом определяться устойчивостью золь к концентрированию, размером и зарядом их частиц, гидродинамическими условиями в аппарате. Создание оптимальных гидродинамических условий особенно важно для уменьшения явления концентрационной поляризации.

В работе [14] исследовалось изменение свойств гидрозолей в процессе их концентрирования от 3,5 до 43% методом ультрафильтрации. Отмечается, что при концентрировании увеличивается вязкость золя, которая оказывает значительное влияние на скорость ультрафильтрации, особенно при концентрировании выше 35%. Объясняется это тем, что при данном размере частиц с учетом их гидратных оболочек в этих условиях достигается наиболее плотная упаковка. При этом оболочки стабилизирующих противоионов начинают перекрываться, так что незначительное увеличение концентраций золя приводит к значительному увеличению вязкости. В итоге это приводит к меньшей устойчивости кремнезолей в отношении гелеобразования.

В исследованиях [15], в которых изучалось влияние гидродинамических условий и диаметра частиц золя SiO_2 на скорость ультрафильтрации, показано, что при интенсивном перемешивании дисперсий, когда на поверхности мембраны не образуется гель-слой из частиц золя, скорость фильтрации постоянна и не зависит от диаметра частиц. Исключение составляет золь высокой концентрации (106 кг/м^3). В отсутствие перемешивания скорость фильтрации растет с ростом диаметра частиц, что объясняется повышением пористости гель-слоя. Рост pH уменьшает сопротивление гель-слоя вследствие увеличения отталкивания частиц золя. В этих экспериментах размер коллоидных частиц был больше размера пор мембраны. Однако на практике могут встречаться противоположные

случаи, тогда коллоидные частицы, проникая внутрь пор, необратимо загрязняют мембрану. Для решения этой проблемы в работе [16] предлагается агрегировать частицы, способные проникнуть в поры мембраны, до получения частиц, которые задерживаются на поверхности мембраны. Увеличение размера частиц и наличие заряда на их поверхности положительно сказываются на скорости фильтрации.

Некоторые аспекты ультрафильтрации коллоидных систем приводятся в работе [17].

Исследования в области ультрафильтрации коллоидных систем в настоящее время активизируются, но уже сейчас можно сформулировать предварительные результаты: 1 — необратимое загрязнение мембраны вызывают частицы с размером меньшим, чем размер пор; 2 — большое значение имеет заряд коллоидных частиц, благодаря которому возможно электростатическое отталкивание их от мембраны; 3 — контролируя условия формирования коллоидной системы, можно, сочетая размер и заряд частицы, получить наилучшие условия ультрафильтрации; 4 — важно создать оптимальную гидродинамическую обстановку над мембраной, прежде всего исключив застойные зоны.

Реагентная ультрафильтрация резко расширяет область применения мембранных методов разделения. Появляется возможность использования высокопроизводительных процессов для очистки промышленных жидких отходов, которые раньше можно было очистить только обратным осмосом, селективно удалять из отходов загрязняющие компоненты, не затрагивая солевого балласта, что особенно важно при обращении с радиоактивными и гальваническими отходами. Возникает новый метод фракционирования компонентов жидких смесей, который при соответствующей доработке может стать аналитическим. Наконец, появляются новые подходы к утилизации и переработке токсичных концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свитцов А. А., Слюнчев О. М. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. 35. С. 649.
2. Данилов В. М. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 566 с.
3. Мизневич Г. Л. Дис. ... докт. геол.-минерал. наук. Минск: БГУ им. В. И. Ленина, 1961. 343 с.
4. Volmer M., Flood H. // Z. Phys. Chem. 1934. № 170A. P. 273.
5. Чепелевецкий М. Л. // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. С. 561.
6. Nielsen A. E. // Acta chem. scand. 1959. V. 13. P. 1680.
7. Фишер В. М. Исследования над пересыщенными растворами солей. Рига: Гемпель, 1913. 165 с.
8. Nielsen A. E. // Acta chem. scand. 1961. V. 15. P. 441.
9. Сокол В. А. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИРЕА, 1965. 176 с.
10. Luther E. // Ind. u. Galvanotechnik. 1958. V. 49. № 7. P. 280.
11. Пат. 4155845 США. 1978.
12. Пат. 1590828 Великобритания. 1982.
13. Свитцов А. А., Слюнчев О. М. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1990. Вып. 159. С. 53.
14. Лескин В. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1977. 171 с.
15. Stakic M. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1989. V. 54. № 1. P. 91.
16. Wiesner Mark R., Clark Mark M. // J. Envir. Eng. 1989. V. 115. № 1. P. 20.
17. Брык М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафильтрация. Киев: Наук. думка, 1989. 287 с.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева