

И. А. Храмова, М. В. Шулаев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КОМПОНЕНТАМ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ (ЧАСТЬ 2)

Ключевые слова: смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ); мембранные материалы; топография поверхности; сканирующий зондовый микроскоп, механизм мембранного разделения.

На сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V VEECO проведены исследования по исследованию поверхности мембранных материалов с целью установления их селективности по отношению к компонентам отработанных СОЖ. Предложен механизм мембранного разделения для исследуемого процесса.

Keywords: cutting fluids, membranous materials, surface topography, analyzer scanning probe microscope, mechanism of membrane separation.

Research of the surface of membranous materials to establish their selectivity in relation to the components of spent cutting fluids is performed on the analyzer scanning probe microscope MultiMode V VEECO. Mechanism of membrane separation for observable process is suggested.

Значение мембранной технологии в последние годы резко возросло, прежде всего, как технологии, способной навести мост через пропасть, разделяющую промышленность и экологию. Глобальный характер воздействия и влияния мембранной технологии на реализацию других российских и мировых научно-технологических приоритетов в последнее время получил свое дальнейшее подтверждение. Критическая технология федерального уровня «Мембраны» вошла в 17 приоритетных для российской науки направлений, в которых российские ученые опережают мировой уровень, причем, без использования мембранных процессов невозможно обеспечить поддержание необходимого научно-технического уровня в 12 приоритетах [1].

Мембрана – плоская поверхность (пленка, плоское тело), протяженность которой по двум координатам значительно превышает протяженность по третьей координате, и через которую осуществляется массоперенос.

Поскольку объектом исследования [2-5] были выбраны жидкие отходы отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), которые в свою очередь представляют собой смесь различных компонентов (описаны в первой части статьи), в том числе минеральных масел и органических веществ, и была поставлена задача их разделения на масляную и водную фазы, поэтому для проведения процесса мембранного разделения необходимо было правильно подобрать мембранный материал. Согласно проведенному обзору литературы [6-10] и исследованию эмульсий отработанных СОЖ было выявлено, что при разделении необходимы ультрафильтрационные полупроницаемые мембраны, чаще используются ассиметричные мембраны. Мембрана должна обеспечивать высокую селективность, производительность, быть химически стойкой (инертной по отношению к компонентам СОЖ), механически прочной, работать при значениях pH 7-14 (определяется объектом исследования), быть сменной в аппарате (для проведения серии экспериментов). Мембрана также должна быть гидрофильной, т.к. речь идет о водном

растворе. Большинство промышленно производимых мембран в настоящее время изготавливается из полимерных материалов.

Существует несколько гипотез о механизме мембранного разделения: *молекулярно-ситовое разделение* (самая ранняя версия); *диффузионный механизм*: в соответствии с которым и вода, и растворенные вещества переходят через мембрану путем диффузии, при этом скорость диффузионного переноса воды больше, чем растворенных веществ; *пленочная модель* механизма мембранного разделения водных смесей (ее автор Бестереков Уйлесбек); *адсорбционный механизм*, характерный для гидрофильных мембран (поверхность которых хорошо смачивается водой) в результате адсорбции на стенках пор появляется слой чистой воды, и если диаметр пор не превышает удвоенной толщины такого слоя, то ионы растворенных соединений не могут пройти через них, вследствие структурирования воды в тонких порах уменьшается ее растворяющая способность и происходит как бы выталкивание частиц растворенного вещества из поры.; в настоящее время наиболее обоснованной представляется *капиллярно-фильтрационная модель* селективной проницаемости (эта модель была предложена Сурираджаном [11] и затем усовершенствована в работах Ю.И. Дытнерского и его сотрудников [12]).

Суть капиллярно-фильтрационной модели заключается в следующем: на поверхности и внутри пор гидрофильной мембраны, помещенной в водный раствор, образуется слой связанной воды. Вода может связываться с материалом мембраны, например, путем образования водородных связей с гидроксильными или карбоксильными группами ацетатцеллюлозы.

Баромембранные процессы (в том числе ультрафильтрация) обусловлены градиентом давления по толщине мембран, в основном полимерных, и используются для разделения растворов и коллоидных систем при 5-30 °С. Этот процесс (даже если он осуществляется на непористом носителе) принципиально отличается от обычного фильтрования. При обычном

фильтрации продукт откладывается в виде кристаллического или аморфного осадка на поверхности фильтра, тогда как при ультрафильтрации образуются два раствора по разные стороны мембраны, один из которых обогащен растворенным веществом (концентрат). В этих процессах накопление данного вещества у поверхности мембраны недопустимо, т.к. приводит к снижению селективности и проницаемости мембраны.

При изучении механизма мембранного разделения необходимо учитывать степень сродства разделяемого раствора и материала мембраны, изучить их природу и характеристики.

Поэтому были проведены исследования по определению топографии поверхности и размеров пор выбранных мембранных материалов на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы VEECO (США). MultiMode V – это новое поколение самого широко используемого и проверенного СЗМ MultiMode, с целью определения возможности их применения в процессе разделения. Реализует весь набор методик атомно-силовой микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии, выдавая характеристики поверхности, такие как топография, упругость, трение, адгезия и распределение магнитного и электрического полей. Короткий оптический путь между зондом и образцом обеспечивает высокие скорость сканирования и точность.

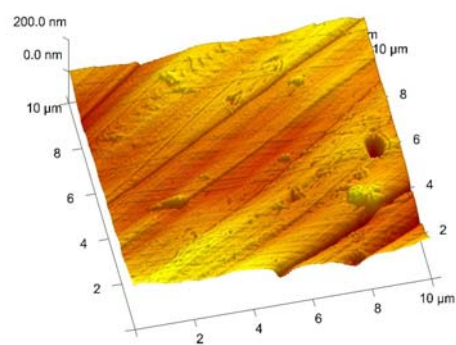
Электрохимические приставки позволяют работать в режимах электрохимической сканирующей туннельной микроскопии, электрохимической атомно-силовой микроскопии и микроскопии электрохимического потенциала.

В качестве образцов для исследования были представлены:

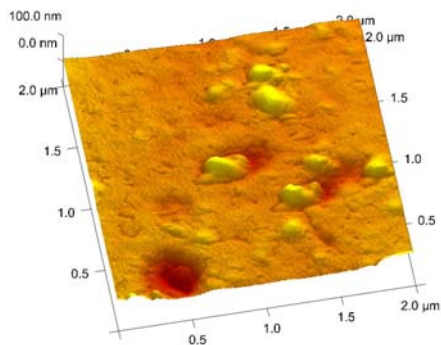
1. Исходный мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа;
2. Мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа после мембранного разделения;
3. Мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа после мембранного разделения в системе с материалом пожарного рукава;
4. Мембранный материал – бумага подпергамент марки П;
5. Полупроницаемая мембрана из трубчатого ультрафильтра БТУ Ф-1 (20 – 70 кДа).

Результаты исследований топографии поверхности мембранных материалов представляют собой рисунки в трехмерной системе координат (x,y,z) – рис. 1, на основе которых можно определить как ширину и длину объектов, так и высоту. Необходимо отметить, ось z (высота) имеет свой независимый масштаб. Размеры пор определяются по изображениям, используя приведенный масштаб.

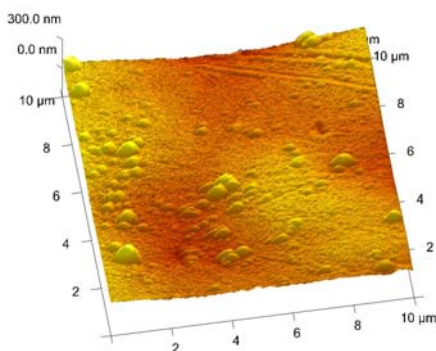
Также получены гистограммы шероховатости поверхности исследуемых мембранных материалов, результаты представлены в таблице 1 (распределение участков поверхности по высоте), по пику которых определяется шероховатость поверхности мембран.



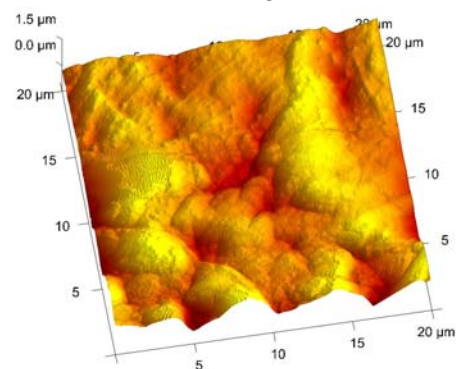
1



2



3



4

Рис. 1 – Результаты исследований на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы VEECO (США): 1) исходный мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа; 2) мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа после мембранного разделения; 3) мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа после мембранного разделения в системе с материалом пожарного рукава; 4) исходная бумага подпергамент марки П

По результатам исследований образцов мембранных материалов на зондовом микроскопе можно отметить следующее:

- Исходная мембрана ФМПЭС 50 кДа имеет толщину поверхности около 105 нм, после процесса мембранного разделения – 450 нм, при использовании совместно с материалом пожарного рукава – 200 нм. Таким образом, при использовании мембраны в процессе мембранного разделения происходит «набухание» мембраны, т.е. прилипание частиц разделяемой среды, что значительно сокращает срок службы мембраны и влияет на ее производительность. При использовании мембраны ФМПЭС совместно с материалом пожарного рукава удается значительно снизить эффект «набухания», что положительно влияет на эффективность процесса мембранного разделения.

Таблица 1 – Численные значения гистограмм шероховатости поверхности образцов мембранных материалов

Образец	Максимальное значение шероховатости на графике, нм	Толщина материала	
		нм	Доля поверхности, %
исходный мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа	180	60-140	45 (при 105 нм)
мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа после мембранного разделения	650	320-580	65 (при 450 нм)
мембранный фильтр ФМПЭС 50 кДа после мембранного разделения в системе с материалом пожарного рукава	375	125-275	52 (при 210 нм)
исходная бумага подпергамент марки П	$2,75 \cdot 10^3$	$0,5 - 2,0 \cdot 10^3$	37 (при $1 \cdot 10^3$ нм)

- Мембранный материал – бумага подпергамент марки П – имеет толщину поверхности 1 мкм. Для образца №5 – полупроницаемой мембраны из трубчатого ультрафильтра БТУ Ф-1 (70 кДа) – приведен только оптический снимок, так как шероховатость его поверхности намного больше предельно допустимого значения для данного микроскопа.

- По полученным снимкам определили размеры пор мембранных материалов. Для исходной мембраны ФМПЭС 50кДа – 800 – 1000 нм; для этой же мембраны после процесса разделения СОЖ – 330

– 625 нм; после разделения с применением материала пожарного рукава – 490 – 760 нм. Таким образом, в системе с материалом пожарного рукава мембранный фильтр ФМПЭС подвергается наименьшему воздействию, но все же происходит ее «забивание» и «набухание», т.е. необходимо проводить предварительную очистку потока перед процессом мембранного разделения с применением промышленных мембран.

Анализируя полученные результаты для мембранных материалов и эмульсий отработанных СОЖ, можно сделать вывод о том, что вследствие удаления химических компонентов, прежде всего, окисляемых органических соединений, доминирующих в составе отработанных СОЖ, будет обеспечено снижение токсичности сточных вод мембранным методом с применением исследуемых материалов. Для жидкого отхода СОЖ на основе Автоката-1 мембраной будут задерживаться только частицы эмульсии с размером 2198 нм, их доля (в сравнении с остальными наноразмерными частицами) составляет 11,7 %; для Автоката -2 – частицы эмульсий отработанной СОЖ с размером 2136 нм (16,3 %); для Эмульсола – основная масса определенных наноразмерных частиц будет задерживаться, т.к. их диаметр составляет 1907 нм.

По мере накопления экспериментальных данных выяснилось, что иногда молекулы с меньшим размером задерживаются лучше более крупных. Поэтому исходя из полученных результатов и их анализа, а также принимая внимания, что вода имеет квантово-волновую сущность, а в данном случае речь идет о баромембранных процессах, можно предположить *адсорбционно-волновой характер мембранного разделения*, поскольку речь идет о непористых мембранных материалах, избирательных в отношении изученных разделяемых веществ различной природы.

Литература

1. И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 67–75 (2012).
2. И.А. Храмова, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов, *Баширский химический журнал*, 16, 4, 115-118 (2009).
3. И.А. Храмова, М.В. Шулаев, К.Г. Ипполитов, В.М. Емельянов, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 273 – 279 (2010).
4. И.А. Храмова, М.В.Шулаев, В.М.Емельянов, *Журнал Экологии и промышленной безопасности (Вестник Татарстанского отделения Российской экологической академии)*, 3-4, 116-118 (2009).
5. И.А. Храмова, М.В. Шулаев, *V Кирпичниковские чтения: XIII международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов* (Казань, декабрь 2009), Казань, Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009, 355.
6. Ю.И.Дыгнерский, *Обратный осмос и ультрафильтрация*, Химия, Москва, 1978. 352с.
7. В.П. Дубяга, Л.П. Перепечкин, Е.Е. Каталёвский, *Полимерные мембраны: исследования*, Химия, Москва, 1981.233 с.

8. Т. Брок, *Мембранная фильтрация*, Мир, Москва, 1987. 464 с.
9. С.-Т. Хванг, Н. Каммермейер, *Мембранные процессы разделения*, Химия, Москва, 1981. 252 с.
10. На рынке мембран и мембранных модулей – [Электронный ресурс]. Режим доступа: – <http://www.aqua-therm.ru/articles/>, свободный.
11. Ю.И. Дытнерский, Р.Г. Кочаров, До Ван Дай, *Теоретические основы химической технологии*, **9**, 1, 26 (1975).
12. Ю.И. Дытнерский, Р.Г. Кочаров, До Ван Дай, *Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей* (Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973), Москва, 1973, 24.

© **И. А. Храмова** – канд. техн. наук, доц. каф. химической кибернетики; доц. каф. ИЯПК КНИТУ, innakhramova@rambler.ru;
М.В. Шулаев – д-р техн. наук, проф. каф. химической кибернетики КНИТУ, mshulaev@mail.ru.