

аналогично Si^{4+} (ЭО для Si^{4+} также равна 1,9), а для кремнегеля характерным процессом старения также является дегидратация.

Таким образом, гидратационная активность ферритов и алюмоферритов кальция обусловлена прежде всего метастабильностью тетраэдрической координации атомов железа в C_2F , алюминия и железа в C_4AF и недосыщенностью атомов кислорода в этих комплексах. Отличие в электронном строении Al^{3+} и Fe^{3+} , с одной стороны, приводит к возрастанию гидратационной способности твердых растворов алюмоферритов кальция с увеличением содержания Al_2O_3 в них, а с другой — вызывает разный характер гидратообразования ферритов и алюмоферритов кальция с возрастом твердения.

1. *Регур М., Гинье А.* Кристаллохимия компонентов портландцементного клинкера.— В кн.: VI Международный конгресс по химии цемента. Т. 1. М.: Стройиздат, 1976, с. 25—51.
2. *Smith D. K.* Crystallographic changes with the substitution of aluminium for iron in dicalcium ferrite.— *Acta crystallogr.*, 1962, 15, N 11, p. 1146—1152.
3. *Пятенко Ю. А.* О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах.— *Кристаллография*, 1972, 17, вып. 4, с. 773—779.
4. *Colville A. A.* Crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and its relations to the nuclear electric field gradient at the iron sites.— *Ibid.*, 1970, 26, N 10, p. 1469—1473.
5. *Colville A. A., Geller S.* The crystal structure of brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.— *Ibid.*, 1971, 27, № 21, p. 2311—2315.
6. *Grant R. W.* Nuclear electric field gradient at the iron sites in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.— *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, N 3, p. 1156—1162.
7. *Формирование и генезис микроструктуры цементного камня* / Под ред. Л. Г. Шпыновой.— Львов: Изд-во при Львов. ун-те, 1975.—157 с.
8. *Bensted J.* The ferrite phase—an infrared spectroscopic study.— *Cemento*, 1976, 73, N 1, p. 45—51.
9. *Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия* / В. В. Илюхин, В. А. Кузнецов, А. Н. Лобачев, В. С. Бакшутков.— М.: Наука, 1979.—184 с.
10. *Физико-химические основы формирования структуры цементного камня* / Под ред. Л. Г. Шпыновой.— Львов: Изд-во при Львов. ун-те, 1981.—160 с.
11. *Сычев М. М.* Твердение цементов.— Л.: Ленингр. технол. ин-т, 1981.—88 с.
12. *Бацанов С. С.* Структурная рефрактометрия.— М.: Высш. школа, 1976.—304 с.
13. *Negro A., Stafferi L.* Über die Hydratation der Calcium-Ferrite und Calciumaluminat-Ferrite.— *Zement — Kalk — Gips*, 1979, N 2, S. 83—88.
14. *Шпынова Л. Г., Белов Н. В., Саницкий М. А.* Кристаллохимический аспект гидратации цемента.— В кн.: Гидратация и твердение вяжущих. Львов, 1981, с. 4—9.
15. *Чалый В. П.* Гидроокиси металлов.— Киев: Наук. думка, 1972.—153 с.

Львовский
политехнический институт

Поступила
25.01.83

УДК 663.635

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН-ПОДЛОЖЕК НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

Т. В. Князькова, С. С. Саидов, Л. А. Кульский

При исследовании динамических мембран (ДМ) из мембранообразующих веществ (МОВ) различной природы в ряде случаев обнаруживалась существенная зависимость их свойств и кинетики формирования от характеристик используемых пористых подложек [1—5]. Имеющиеся данные позволяют предполагать, что характер влияния размера пор подложек на свойства ДМ определяется, прежде всего, механизмом их формирования [1—3].

В данной работе исследовано влияние начальных характеристик подложек, размер пор которых соизмерим с размером частиц МОВ, на ионную селективность и водопроницаемость при формировании на них ДМ из сульфатного лигнина и сделана попытка связать полученные результаты с механизмом формирования ДМ.

рафильтрационных и обратноосмотических мембран из ацетатов целлюлозы. С целью расширения диапазона начальных характеристик подложек дополнительно использовали некоторые нестандартные образцы ацетатцеллюлозных мембран.

Сульфатный лигнин выделяли из черного щелока кислотным осаждением с последующей очисткой его от смолистых веществ экстракцией этиловым эфиром [6]. Эксперименты проводили на лабораторной установке, включающей проточную обратноосмотическую ячейку, теплообменник, насос высокого давления, гидроаккумулятор, систему контроля. Все элементы установки выполнены из нержавеющей стали. ДМ формировали из растворов, содержащих 50 мг/л растворенного сульфатного лигнина и 0,035 моль/л сульфата натрия, при давлении 5 МПа, скорости циркуляции раствора над мембраной 1 м/с, рН 7—7,2, температуре $25 \pm 0,5^\circ$. Для стабилизации пористой структуры ацетатцеллюлозных мембран-подложек перед формированием ДМ их опрессовывали под рабочим давлением (5 МПа) сначала при циркуляции в системе дистиллированной воды, а затем рабочего раствора Na_2SO_4 (0,035 моль/л) без лигнина до установления постоянных значений селективности φ_m и удельной производительности G_m . Эти характеристики мембран-подложек были приняты в качестве начальных. Селективность контролировали по концентрации Na-иона, которую определяли ионопламенной фотометрией.

Данные экспериментов показали, что в процессе фильтрования раствора соли с лигнином характеристики разделения всех мембран типов УАМ и МГА изменяются: постепенно снижается удельная производительность и растет ионная селективность. Через 1,5—8 ч (в зависимости от марки используемой мембраны) устанавливаются их постоянные значения, т. е. формируются ДМ. Характеристики ДМ считали установившимися, если они не изменялись в течение 4—6 ч. С прекращением ввода лигнина в раствор приобретенные характеристики медленно (в течение 1—3 сут) приближались к первоначальным, хотя полного восстановления не наблюдалось.

Изменение показателей разделения мембран-подложек в результате образования ДМ характеризовалось относительным приростом ионной селективности $\Delta\varphi/\varphi_m$ и относительным снижением удельной производительности $-\Delta G/G_m$, где $\Delta\varphi$ и ΔG — разность установившегося и начального значений этих показателей. На рис. 1 показан характер влияния начальных селективности и удельной производительности мембран-подложек на соответствующие характеристики ДМ. Как видно из приведенных данных, полученные зависимости аппроксимируются прямыми. В этих зависимостях можно выделить две области: I (достаточно стабильная), в которой селективность φ_{DM} и удельная производительность ДМ G_{DM} прямо пропорциональны соответствующим характеристикам мембран-подложек φ_m и G_m , и II область (менее стабильная), в которой φ_{DM} и G_{DM} практически не зависят от этих характеристик (по крайней мере в изученном диапазоне φ_m и G_m), несмотря на существенное отклонение от средних значений, особенно по удельной производительности ДМ. Прирост селективности при формировании ДМ тем больше, чем ниже начальная селективность ацетатцеллюлозной мембраны (рис. 1, а), а относительное снижение удельной производительности мембраны-подложки после формирования ДМ прямо пропорционально ее начальной характеристике, что особенно четко проявляется в I области (рис. 1, б).

Исходя из данных рис. 1, можно считать, что условная граница между I и II областями соответствует ионной селективности ацетатцеллюлозной мембраны-подложки 38—42 % и ее удельной производительности в условиях эксперимента 150—180 л/м²·ч. Эти характеристики находятся между начальными характеристиками мембран УАМ-200 и УАМ-300. Таким образом, мембраны-подложки, соответствующие по структуре и среднему размеру пор в принятом рабочем режиме мем-

бранам УАМ-300, -400 и -500, существенно не влияют на характеристики полученных на них ДМ из сульфатного лигнина. При меньшем размере пор мембран-подложек их собственные характеристики вносят определяющий вклад в характеристики разделения после формирования ДМ.

Для ориентировочной оценки размера пор подложек, разграничивающего I и II области, на рис. 2 сопоставлены зависимости водопроницаемости использованных образцов мембран УАМ по их техническим данным (кривая 1) и водопроницаемости этих мембран в опрессованном состоянии при $P=5$ МПа (кривая 2) от их паспортного размера пор. Исходя из того, что водопроницаемость ацетатцеллюлозных мембран (q , л/м²·ч·Па) при повышении давления снижается главным об-

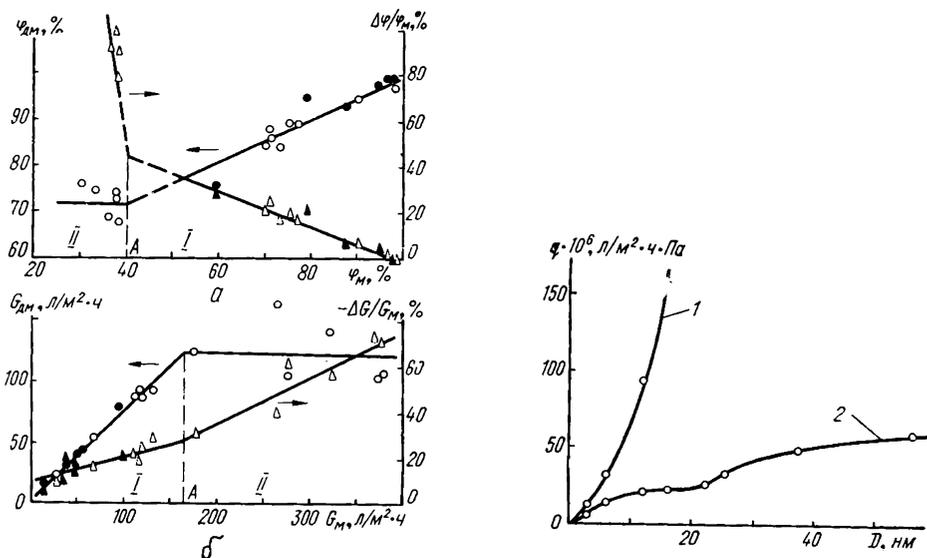


Рис. 1. Влияние начальной ионной селективности (а) и удельной производительности (б) ацетатцеллюлозных мембран-подложек на изменение этих характеристик при формировании ДМ; Δ , \circ — УАМ; \blacktriangle , \bullet — МГА.

Рис. 2. Зависимости водопроницаемости мембран УАМ по их техническим характеристикам (1) и водопроницаемости в опрессованном состоянии (2) от их паспортного размера пор.

разом за счет уменьшения размера пор при их усадке*, равные величины водопроницаемости должны соответствовать одинаковым размерам пор мембраны. Это позволяет с помощью приведенных на рис. 2 графических зависимостей приблизительно определить изменение размера пор мембран-подложек при их усадке. Установлено, что в опрессованном состоянии средний размер (диаметр D) пор мембран УАМ-200 и -300 эквивалентен 4,5—5 и 6 нм соответственно, а размер пор $\sim 5,5$ нм, отвечающий точке А на рис. 1, можно считать разграничительным для I и II областей.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим некоторые свойства сульфатного лигнина, обуславливающие его поведение как МОВ. Согласно существующим представлениям [8], макромолекула сульфатного лигнина в водном растворе представляет собой малодеформируемую сферу, определенная жесткость которой обусловлена наличием поперечных связей в ее структуре. При характеристиках рабочего раствора, принятых в эксперименте, сульфатный лигнин, в соответствии с данными [9], преимущественно находится в неагрегированном состоянии, то есть в виде отдельных макромолекул. Средний размер (диаметр d) макромолекул использованного сульфатного лигнина, рас-

* Согласно закону Пуазейля [7], водопроницаемость пористой перегородки пропорциональна радиусу пор в четвертой степени и ее толщине в первой степени. Поэтому влиянием изменения толщины мембраны при ее усадке на водопроницаемость можно пренебречь.

считанный нами по характеристической вязкости его растворов и средневязкостному молекулярному весу, составляет $\sim 3,6$ нм. При известной степени полидисперсности сульфатного лигнина по молекулярному весу, достигающей 7 [10], размер его частиц в растворе может находиться в пределах 2,2—4,5 нм.

Как известно, ацетатцеллюлозные мембраны также характеризуются некоторым диапазоном распределения пор по размерам, который для мембран типа УАМ ориентировочно определяется их маркировкой [11], а в опрессованном состоянии может быть оценен по данным рис. 2. При фильтровании лигнинсодержащего раствора поры ацетатцеллюлозных мембран с размером $D \geq d$ могут закупориваться как отдельными частицами, если размер последних близок к размеру пор, так и многими частицами, что в достаточно крупных порах приводит к образованию пористого слоя из лигнина с собственными характеристиками [3].

На тонкопористых (плотных) ацетатцеллюлозных мембранах наиболее мелкие частицы лигнина могут проникнуть только в отдельные, относительно крупные поры. Остальные поры таких мембран-подложек остаются недоступными для лигнина. Но при перекрытии этих немногих крупных пор повышается селективность и одновременно снижается водопроницаемость, что и наблюдается даже на самых плотных мембранах МГА и УАМ, хотя прирост ϕ и снижение G в этом случае невелики (см. рис. 1).

С увеличением среднего размера пор мембран-подложек, то есть с уменьшением ϕ_m и ростом G_m , количество пор, в которые могут проникнуть частицы лигнина, растет, а количество недоступных для МОВ пор уменьшается. Поэтому постепенно уменьшается вклад пористой структуры самих мембран-подложек, а значит, и их начальных характеристик, в характеристики ДМ. При этом увеличиваются $\Delta\phi/\phi_m$ и $-\Delta G/G_m$ (см. рис. 1). Пропорциональное начальным характеристикам изменение ϕ_{DM} и G_{DM} наблюдается до тех пор, пока средний размер пор мембран-подложек не превышает $\sim 5,5$ нм, то есть когда, по-видимому, возможно перекрытие большинства доступных для лигнина пор по механизму их закупоривания отдельными частицами МОВ. При среднем размере пор мембран-подложек более $\sim 5,5$ нм перекрытие преобладающей части пор не может осуществляться закупориванием их отдельными частицами, поэтому здесь имеют место иные механизмы, приводящие к образованию в порах «пробок» из многих частиц МОВ. Плотность таких «пробок» и определяет, в основном, селективность и водопроницаемость ДМ во II области, так как небольшой процент закупоренных отдельными частицами или мелких селективных пор самих подложек уже не вносит заметного вклада в общую селективность и гидродинамическую проницаемость*.

Для проверки высказанных предположений о различных механизмах формирования ДМ в I и II областях был проведен анализ характера изменения объемной скорости потока воды через мембраны по мере образования ДМ. Из теории фильтрования суспензий через пористые перегородки следует [7], что при закупоривании пор фильтра отдельными частицами зависимость объемной скорости фильтрования жидкости $G(\tau)$ от общего количества фильтрата V , полученного за время τ , описывается уравнением

$$G = G_n - kV, \quad (1)$$

где G_n — начальная скорость фильтрования; k — постоянная, характеризующая интенсивность снижения скорости фильтрования по мере закупоривания пор фильтра.

Из экспериментальных данных по кинетике формирования ДМ на изученных мембранах-подложках в координатах уравнения (1) видно.

* В условиях эксперимента практически исключалось образование слоя ДМ на поверхности подложек, что подтверждается приведенными далее графическими данными.

что для мембран-подложек типа МГА (рис. 3), а также для мембран УАМ-30, -50, -100, -150 и -200 (рис. 4) наблюдаются прямолинейные зависимости $G—V$ от начала и до момента окончания формирования ДМ, который характеризуется установлением относительно постоянной скорости фильтрования G . Удовлетворительное соответствие этого процесса уравнению (1) подтверждает преобладание механизма закупоривания пор мембран-подложек отдельными частицами лигнина при формировании ДМ. Этот механизм соответствует I области зависимо-

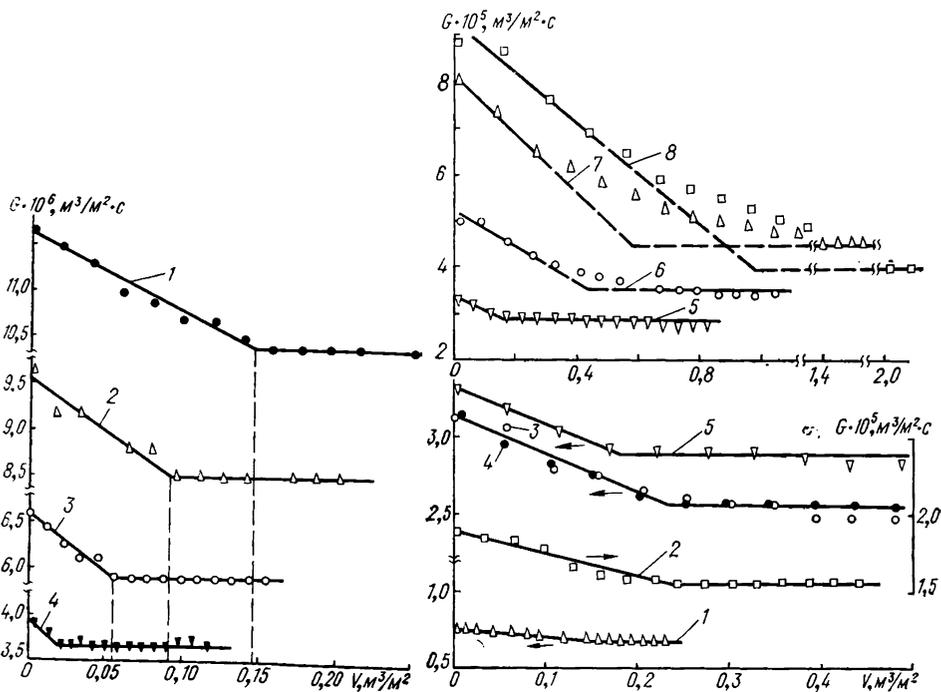


Рис. 3. Зависимость $G—V$ в процессе формирования ДМ из сульфатного лигнина на обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембранах МГА-80 (1), -90 (2), -95 (3), -100 (4).

Рис. 4. Зависимость $G—V$ в процессе формирования ДМ из сульфатного лигнина на ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембранах УАМ-30 (1), -50 (2), -100 (3), -150 (4), -200 (5), -300 (6), -400 (7) и -500 (8).

стей $\Phi_m—\Phi_{DM}$ и $G_m—G_{DM}$ (см. рис. 1). На более крупнопористых мембранах-подложках УАМ-300, -400 и -500 механизм закупоривания пор отдельными частицами проявляется лишь в начальный период формирования ДМ (см. рис. 4). Последующие стадии образования ДМ на этих подложках не согласуются с уравнением (1), что указывает на участие других механизмов в этом процессе.

Таким образом, изменение характера влияния размера пор ацетатцеллюлозных мембран-подложек на свойства ДМ из сульфатного лигнина в I и II области (см. рис. 1) связано с изменением преобладающего механизма их формирования. На подложках со средним размером пор меньше $\sim 5,5$ нм доминирующим механизмом формирования ДМ является закупоривание их пор отдельными частицами лигнина близкого размера. При этом, в связи с утратой приобретенных характеристик при функционировании мембран на растворе соли без лигнина, можно предполагать, что даже в I области образование ДМ происходит не в результате механического заклинивания частиц МОВ в порах, а в основном за счет равновесных процессов, в данном случае адсорбции отдельных макромолекул (макроионов) лигнина, которые заносятся в поры подложек главным образом конвективным потоком. На мембранах-подложках со средним размером пор более $\sim 5,5$ нм, очевидно, преобладает образование в них пористой среды из многих частиц лиг-

нина, обладающей соотственными, хотя в значительной мере случайными, характеристиками, что обеспечивает относительную независимость характеристик ДМ от используемых мембран-подложек во II области, по крайней мере в изученном диапазоне размеров их пор. Образование такой пористой среды возможно путем первоначальной адсорбции частиц лигнина на стенках пор с дальнейшим их заклиниванием в суженных порах либо коагуляцией в поровом слое.

1. Tanny G. B. Dynamic membranes in ultrafiltration and reverse osmosis.—Separ. and Purif. Meth., 1978, 7, N 2, p. 183—220.
2. Drioli E., Lonsdale H. K., Pusch W. Dynamically formed membranes prepared from aluminum ion.—J. Colloid and Interface Sci., 1975, 51, N 3, p. 355—359.
3. Князькова Т. В., Кавицкая А. А., Кульский Л. А. Исследование формирования и свойств порового слоя динамических мембран.—Химия и технология воды, 1983, 5, № 4, с. 315—321.
4. Условия формирования динамически сформированных мембран из полиакриловой кислоты / М. Igawa, Sh. Joshida, M. Seno et al.—Сейсан кэнкю, Seisan Kenkyu, 1976, 28, N 10, p. 429—431.—РЖ Химия, 1977, № 12 Т 208.
5. Цапюк Е. А., Бадеха В. П., Кучерук Д. Д. Влияние размера мембранообразующих частиц и пор ацетилцеллюлозной подложки на свойства динамических мембран.—Химия и технология воды, 1982, 4, № 1, с. 10—13.
6. Сульфатный черный щелок и его использование / Н. Ф. Комшилов, М. Н. Лентомяки, Л. Г. Пилюгина и др.—М.: Леспром., 1969.—184 с.
7. Жужиков В. А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий.—М.: Химия, 1971.—398 с.
8. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг.—М.: Леспром., 1975.—632 с.
9. Борышкевич Л. Д., Князькова Т. В. Определение порогов осаждения сульфатного лигнина в водных растворах.—Химия и технология воды, 1983, 5, № 3, с. 219—223.
10. Богомолов Б. Д., Тиранов П. П., Бабилова Н. Д. Исследование сульфатного лигнина промышленной выработки.—Химия древесины, 1975, № 3, с. 52—54.
11. Полупроницаемые мембраны «Владипор» марки УАМ / Е. Е. Каталевский, В. П. Дубяга, С. Г. Бикмаев и др.—В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей.—Владимир, 1977, с. 95—96.

Институт коллоидной химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР, Киев

Поступила
28.04.83

УДК 541.182

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ МОЛЕКУЛ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОСИЛСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

А. С. Макаров, Н. Н. Круглицкий, В. А. Сушко, И. А. Андреева

В связи с широким применением аэросила во многих отраслях промышленности в качестве загустителя или активного наполнителя различных композиций исследование реологических свойств модельных коллоидных систем на основе дисперсного кремнезема приобретает большое значение. Этому способствуют хорошо изученные химические свойства и структура поверхности аэросила, а также достаточно узкое распределение частиц по размерам [1].

Поскольку структурно-механические и деформационные показатели коллоидных систем зависят от физико-химических свойств дисперсионных сред — полярности μ , диэлектрической проницаемости ϵ , сольватирующей способности E_t , представляет интерес выяснить влияние указанных характеристик на реологические свойства гелей. Исходя из это-

го, в качестве жидкой фазы органоделей использовали кумол

