

А.Г. Липин

Мембранные процессы
Учебное пособие

Иваново

2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.Г. Липин

МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Учебное пособие

Иваново 2019

УДК 66.087.97

Липин, А.Г.

Мембранные процессы: учеб. пособие/А.Г. Липин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2019. – 88 с.

В учебном пособии изложены основные понятия, определения, физическая сущность и закономерности процессов разделения с применением полупроницаемых мембран. Описаны явления сопровождающие процесс мембранного разделения. Приведена классификация мембран и описание методов их изготовления. Рассмотрены конструкции мембранных аппаратов и примеры применения мембранных процессов.

Учебное пособие предназначено для студентов ИГХТУ всех форм обучения и всех направлений, изучающих дисциплины «Мембранная технология», «Процессы разделения и мембранные технологии», «Массообменные процессы и аппараты», «Процессы и аппараты химической технологии», «Процессы и аппараты биотехнологии», «Процессы и аппараты пищевых производств», «Процессы и аппараты отрасли». Будет полезно аспирантам.

Табл. 3. Ил. 68. Библиогр.: 9 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор технических наук О.М. Флисюк

(ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»); кандидат технических наук В.К. Леонтьев (ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»)

© Липин А.Г., 2019

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2019

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение | 5 |
| 1. Основные понятия и классификация мембранных процессов | 6 |
| 2. Баромембранные процессы | 8 |
| 2.1. Ультрафильтрация | 9 |
| 2.2. Нанофильтрация | 11 |
| 2.3. Обратный осмос | 12 |
| 2.4. Пьезодиализ | 14 |
| 3. Электромембранные процессы | 15 |
| 3.1. История развития электродиализа | 15 |
| 3.2. Электродиализ | 17 |
| 3.3. Электродиализ с биполярными мембранами | 19 |
| 3.4. Мембранный электролиз | 22 |
| 3.5. Электросорбция | 23 |
| 3.6. Электрогравитация (электроосаждение) | 24 |
| 3.7. Транспортное обеднение | 25 |
| 3.8. Электрофорез | 26 |
| 3.9. Мембраны, применяемые в электромембранных процессах | 28 |
| 4. Диффузионно-мембранные процессы | 31 |
| 4.1. Диализ | 31 |
| 4.2. Мембранное газоразделение | 33 |
| 4.3. Испарение через мембрану | 34 |
| 4.4. Жидкие мембраны | 36 |
| 5. Термомембранные процессы | 38 |
| 5.1. Мембранная дистилляция | 38 |
| 5.2. Термоосмос | 42 |
| 6. Поляризационные явления на поверхности мембран | 43 |
| 6.1. Концентрационная поляризация | 45 |
| 6.2. Гелевая поляризация | 46 |

| | |
|--|----|
| 6.3. Осадкообразование на мембране | 47 |
| 6.4. Влияние поляризационных явлений на удельную производительность мембран | 48 |
| 6.5. Способы снижения влияния поляризационных явлений | 49 |
| 7. Мембраны | 54 |
| 7.1. Классификация мембран | 54 |
| 7.2. Методы изготовления синтетических мембран | 55 |
| 7.3. Методы получения композиционных мембран | 64 |
| 8. Мембранные аппараты | 67 |
| 8.1. Аппараты с плоскими мембранными элементами | 68 |
| 8.2. Аппараты с рулонными мембранными элементами | 71 |
| 8.3. Трубчатые модули | 73 |
| 8.4. Сравнение конфигураций модулей | 76 |
| 9. Топология мембранных установок | 77 |
| 10. Примеры применения мембранных процессов | 81 |
| 10.1. Получение сверхчистой воды | 81 |
| 10.2. Извлечение паров органических веществ | 82 |
| 10.3. Обессоливание морской воды | 83 |
| 10.4. Дегидратация этанола | 84 |
| 10.5. Мембранный реактор | 85 |
| Библиографический список | 86 |

Введение

Мембранными процессами называют процессы разделения смесей посредством полупроницаемых мембран. Человек не изобрел мембрану, а взял готовую идею у природы. Процессы разделения смесей веществ с помощью полимерных мембран решают глобальные проблемы получения пресной воды из морской, стерилизации растворов от бактерий и вирусов, разделения изотопов урана и водорода, продления действия лекарств и удобрений и др.

Естественный отбор за миллионы лет эволюции создал мембраны как самый совершенный инструмент для разделения веществ в живых организмах. Двойные белково-фосфолипидные мембраны окружают каждую клетку и ее важнейшие части: ядра, вакуоли, митохондрии. Процессы избирательного переноса веществ, протекающие в биологических мембранах, лежат в основе важнейших физиологических функций: генерации нервного импульса, движения мышц, питания, дыхания и т.д. Непосредственное использование биологических мембран в лабораторной практике и технологических процессах в настоящее время невозможно, потому что они не имеют достаточной механической прочности для технического применения и управляются электрическими сигналами нервных импульсов. Заимствование у природы этого совершенного механизма разделения происходит не путем прямого копирования, а постепенным раскрытием его сущности.

На первой стадии экспериментов по мембранному разделению были попытки прямого заимствования у природы материала мембраны: свиного пузыря, яичного белка. Однако на следующей стадии развития мембранных методов разделения в качестве мембран были использованы модифицированные природные вещества. Наибольшее распространение получили мембраны из продуктов целлюлозы. Как известно, целлюлоза является природным полимером β -D-глюкозы. Целлюлоза (клетчатка) является главной составной частью оболочек растительных клеток. Если в гидроксильных группах целлюлозы заменить атомы водорода на ацетильные группы, то получаются мембраны, называемые ацетилцеллюлозными. Эти мембраны до сих пор применяются в технологических процессах мембранного разделения. В настоящее время полимерные мембраны являются основой технологических процессов, использующих принципы мембранного разделения. С точки зрения экологии очень важно, что мембранная технология является безреагентной, поэтому в сточных водах могут оказаться только те же вещества, которые извлечены из природных материалов. Мембранные методы в отличие от других не могут быть экологическими бумерангами. Помимо высокой экологической целесообразности мембранные методы наиболее экономичны в сравнении с конкурирующими методами разделения веществ.

1. Основные понятия и классификация мембранных процессов

Сущность процесса мембранного разделения заключается в следующем. Разделяемая в аппарате смесь вводится в соприкосновение с полупроницаемой мембраной с одной стороны, и вследствие особых свойств мембраны прошедший через нее фильтрат (пермеат) обогащается одним из компонентов смеси. Процесс разделения может происходить настолько полно, что в фильтрате практически не содержатся примеси тех компонентов смеси, которые задерживаются мембраной. Не прошедшая через мембрану смесь компонентов в виде концентрата (ретант) выводится из аппарата.

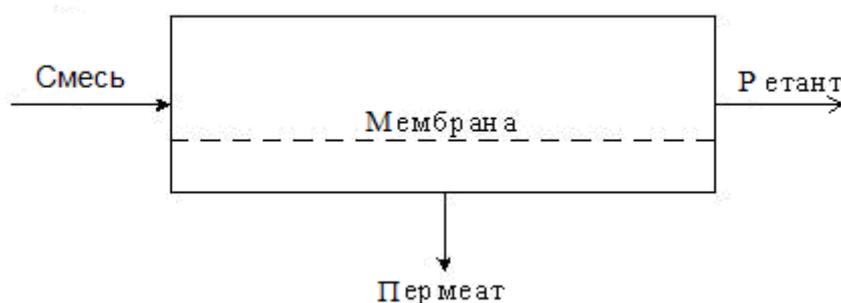


Рис. 1.1. Схема организации потоков в мембранных процессах

Процессы мембранного разделения характеризуются двумя основными параметрами: проницаемостью и селективностью.

Проницаемость, или удельная производительность, равная расходу фильтрата через единицу площади поверхности мембраны, определяет скорость процесса мембранного разделения:

$$G=W/F,$$

где G – проницаемость, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; W – расход фильтрата, $\text{кг}/\text{с}$; F – площадь поверхности мембраны, м^2 .

Селективность процесса мембранного разделения может быть охарактеризована с помощью фактора разделения

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B},$$

где x_A, x_B – мольные концентрации компонентов А и В в исходной смеси; y_A, y_B – мольные концентрации компонентов А и В в фильтрате.

Селективность может быть также выражена коэффициентом

$$\varphi = (x_A - y_A) / x_A = 1 - y_A / x_A.$$

Для разбавленных растворов, когда $y_A \approx 1$ и $y_B \approx 1$, значения α_{AB} и φ связаны соотношением:

$$\varphi = 1 - \alpha_{AB}.$$

Селективность характеризует эффективность процесса мембранного разделения.

К настоящему времени известно более десятка процессов мембранного разделения. Наиболее распространена классификация мембранных процессов по виду основной движущей силы (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Классификация мембранных процессов по виду основной движущей силы

| Вид процесса | Движущая сила | Название процесса |
|------------------------|--|--|
| Баромембранные | Градиент давления, ΔP | Микрофльтрация, ультрафльтрация, нанофльтрация, обратный осмос, пьезодиализ |
| Диффузионно-мембранные | Градиент концентрации, ΔC | Диализ, испарение через мембрану, мембранное разделение газов, жидкие мембраны |
| Электромембранные | Градиент электрического потенциала, ΔU | Электродиализ, электроосмос, мембранный электролиз, транспортное обеднение |
| Термомембранные | Градиент температуры, Δt | Мембранная дистилляция, термоосмос |

В химической и нефтехимической промышленности мембранные методы применяют для разделения азеотропных смесей, очистки и концентрирования растворов, очистки и выделения высокомолекулярных соединений из растворов, содержащих низкомолекулярные компоненты; в биотехнологии и медицинской промышленности – для выделения и очистки биологически активных веществ, вакцин, ферментов; в пищевой промышленности – для концентрирования фруктовых и овощных соков, молока, получения высококачественного сахара и т. п. Наиболее широкое применение мембранные процессы находят при обработке воды и водных растворов, очистке сточных вод.

Интенсивно развиваются процессы разделения газовых смесей. Примерами таких процессов являются: выделение кислорода из воздуха, получение обогащенного кислородом воздуха, выделение гелия и диоксида серы из природного газа и т.п.

2. Баромембранные процессы

К баромембранным процессам относятся: микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, нанофильтрация (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Классификация баромембранных процессов

| Вид процесса | Градиент давления, ΔP , МПа | Размер пор мембраны, мкм |
|------------------|--|-----------------------------|
| Микрофильтрация | 0,1 – 0,2 | 0,1 – 1 |
| Ультрафильтрация | 0,3 – 0,5 | 0,01 – 0,1 |
| Нанофильтрация | 0,3 – 1,0 | 0,001 – 0,01 |
| Обратный осмос | 1 – 10 | <0,001 |

Микрофильтрацию применяют для отделения растворителя от коллоидных или взвешенных микрочастиц, размер которых составляет 0,1–10 мкм. Рабочее давление 0,03–0,1 МПа. Метод эффективен для подготовки жидкостей перед проведением процессов обратного осмоса и ультрафильтрации.

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, а также их фракционирования и концентрирования. Размер частиц 0,001–0,02 мкм, давление 0,1–1,0 МПа. Используется, когда молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя, например, выделение альбумина и других белков из плазмы крови.

Обратный осмос – процесс, в котором, при определённом давлении, растворитель проходит через полупроницаемую мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор, то есть в обратном для осмоса направлении. При этом мембрана пропускает растворитель, но не пропускает некоторые растворённые в нём вещества. Размер частиц 0,0001–0,001 мкм, давление 0,15–4,0 МПа. Широко используется для обессоливания растворов и получения особо чистой воды: задерживаются бактерии и вирусы, органические вещества и растворенные соли. Для обратного осмоса используют ацетил – целлюлозные, полиамидные, полисульфоновые мембраны.

Нанофильтрация – баромембранный процесс, заключающийся в фильтрации жидкости под давлением через полупроницаемую мембрану. Технология занимает промежуточное положение между ультрафильтрацией и обратноосмотическими фильтрационными процессами. Нанофильтрационное оборудование качественно очищает жидкую среду от бактерий, вирусов, органических соединений, коллоидных частиц, молекул солей, тяжелых металлов, а также нитритов, нитратов и других растворенных веществ,

характеризующихся молекулярными массами от нескольких сотен до нескольких тысяч. Пористая мембрана, используемая при нанофильтрации, задерживает частицы размером порядка 0,002–0,001 мкм. Нанофильтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей на стадиях, предшествующих финишной очистке воды ионным обменом или электродиализом.

2.1. Ультрафильтрация

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, а также фракционирования и концентрирования высокомолекулярных соединений. Он протекает под действием разности давлений до и после мембраны.

Ультрафильтрацию, в отличие от обратного осмоса, используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Например, для водных растворов принимают, что ультрафильтрация применима тогда, когда хотя бы один из компонентов системы имеет молекулярную массу от 500 и выше.

Поскольку осмотические давления высокомолекулярных соединений малы, при расчете движущей силы процесса ультрафильтрации ими часто можно пренебречь. Поэтому ультрафильтрацию проводят при сравнительно невысоких давлениях в пределах 0,2–1,0 МПа. В процессах ультрафильтрации используются ацетатцеллюлозные мембраны и мембраны, получаемые на основе других полимерных материалов.

Процесс ультрафильтрации широко используется в медицинской и пищевой промышленности. Получение высококачественных вакцин, сывороток, ферментов и антибиотиков невозможно без применения ультрафильтрации. Применение мембран дает возможность осуществлять очистку высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных, в частности удаление электролитов, карбамида, лактозы и других веществ из растворов протеинов. С помощью ультрафильтрации удастся одновременно осуществлять процессы концентрирования и очистки белков, гормонов, антибиотиков, ферментов и т. п. При использовании ультрафильтрации не только увеличивается выход готового продукта и улучшается его качество, но и резко сокращается число стадий технологического процесса при производстве медицинских и биологических препаратов. Так были созданы новые виды препаратов, не содержащих балластных веществ и обладающих высокой активностью при введении их в организм в малых объемах. Благодаря созданию большого ассортимента ультрафильтрационных мембран в последнее

время стало возможным фракционирование белков, полисахаридов и других биополимеров.

Процессы ультрафильтрации и обратного осмоса позволили разработать новые технологические схемы переработки молока и молочных продуктов с комплексным использованием сырья. Например, концентрирование белка в обезжиренном молоке без увеличения концентрации лактозы и солей, что позволяет стандартизовать содержание в молоке не только жира, но и белка. Концентрат с повышенным содержанием белка используют для получения творога, сыра, йогурта, сухого обезжиренного молока, продуктов детского питания и т. д. Лактозу, содержащуюся в фильтрате, концентрируют методом обратного осмоса и высушивают. Использование ультрафильтрации для концентрирования обезжиренного молока, например в производстве сыров, позволяет увеличить выход готового продукта на 15–20 %.

В пищевой промышленности метод ультрафильтрации используют для отделения красящих веществ от свекольного и тростникового сахара, обессахаривания яичного белка, очистки крахмала и т. д.

Ультрафильтрация может служить основой для осуществления крупномасштабных технологических процессов разделения полимеров на четко определенные фракции по молекулярным массам. Очистка ряда нефтяных продуктов, в особенности смазочных материалов, гидравлических присадок и топлива – перспективное направление реализации ультрафильтрационного процесса. Суспендированные коллоидные материалы, например воск, минеральные частицы, диспергированная вода, продукты окисления полимеров, могут быть эффективно удалены ультрафильтрацией и микрофильтрацией. Если примесный компонент имеет небольшую молекулярную массу, ультрафильтрация может быть использована для получения концентрата чистого продукта. Тогда ультрафильтрация является аналогом диализа, но менее трудоемким процессом и более экономичным по времени и занимаемым производственным площадям. Если должен быть получен продукт высокой чистоты, проводят диафильтрацию. Как правило, высокопроницаемые ультрафильтрационные мембраны позволяют проводить очистку в 10–100 раз быстрее, чем при аналогичном процессе диализа.

Если целевой продукт имеет низкую молекулярную массу и проникает через мембрану, а примесь удерживается мембраной, то ультрафильтрацией можно получить чистый продукт непосредственно в фильтрате и с той же концентрацией, что и в исходном растворе.

Проблема разделения эмульсий имеет большое значение во многих отраслях промышленности – химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической, металлообрабатывающей. Состав эмульсий может быть

самым разнообразным. Применение ультрафильтрации для разделения эмульсий дает большие преимущества: отпадает необходимость в химикатах; достигается высокая степень разделения, позволяющая повторно использовать разделенные фазы; процесс не зависит от стабильности разделяемой эмульсии, а также от рода и концентрации, содержащихся в ней эмульгаторов, стабилизаторов и электролитов; нет надобности в подводе тепла, т. е. расход энергии невелик; простота технологической схемы и аппаратуры; компактность установки.

При выборе материалов мембраны следует иметь в виду, что наибольший эффект разделения достигается, когда мембрана лиофильна по отношению к внешней фазе и лиофобна – к дисперсной.

Широкое применение находит ультрафильтрация и при регенерации моющих составов при подготовке поверхностей металлов под окраску и нанесении гальванических покрытий. Для обработки поверхности используют водные растворы, содержащие кальцинированную соду, фосфаты и эмульгаторы. При этом масла с поверхности металла переходят в ванну, образуя эмульсии типа «масло в воде». Разделение таких эмульсий методом ультрафильтрации позволяет получать фильтрат с содержанием масла не более 2 г/м^3 , который используют в обороте, и концентрат – с содержанием масла не менее 70 %, который может быть направлен на утилизацию или сжигание.

2.2. Нанофильтрация

Для отделения растворенных веществ с молекулярными массами от нескольких сот до нескольких тысяч используется процесс, промежуточный между ультрафильтрацией и обратным осмосом, который называют нанофильтрацией. Нанофильтрация позволяет удалять частицы размером в нанометры. Молекулы органических веществ с молекулярной массой 200–400 задерживаются. Кроме того, задерживаются растворенные соли на 20–98 %. Соли, содержащие одновалентные ионы, задерживаются на 20–80 %, в то время как соли с двухвалентными анионами, задерживаются в большей степени (90–98 %). Нанофильтрация используется для удаления цветности и общего органического углерода из поверхностных вод, удаления жёсткости или радия из артезианской воды, общего снижения содержания растворенных веществ. Рабочее давление обычно составляет около 3,5–16 бар.

Нанофильтрационная мембрана не является абсолютным барьером для растворенных солей. Степень пропускания солей может быть низкой или высокой в зависимости от типа соли и типа мембраны. Нанофильтрационные мембраны с низкой проницаемостью имеют почти такое же рабочее давление,

что и обратный осмос. Наночильтрационные мембраны с высокой проницаемостью работают при более низком давлении. На практике обратный осмос и наночильтарция применяются с тангенциальным процессом фильтрации. С помощью насоса высокого давления исходная вода непрерывно подается в систему мембран при повышенном давлении. Внутри мембранной системы исходная вода разделяется на поток с низким содержанием солей — очищенный продукт, называемый пермеатом, и высококонцентрированный поток, называемый концентратом. Клапан регулирования потока, называемый клапаном концентрата, регулирует выход пермеата. В процессе разделения воды на пермеат и концентрат происходит процесс отложения солей, который может снижать эффективность очистки и производительность установки, вследствие чего требуется периодическая регенерация мембранных элементов (в среднем раз 3–4 месяца). Для того чтобы замедлить данный процесс, применяются ингибиторы солеотложений, которые увеличивают межрегенерационный период работы установок и повышают эффективность очистки воды.

Наночильтрация применяется там, где необходимо обеспечить деминерализацию воды особенно применение наночильтрации распространено в целях получения питьевой воды:

- 1) водоподготовка на пищевом производстве (спиртовое, пивоварение, молочное, производство соков);
- 2) розлив бутилированной воды;
- 3) производство косметических средств;
- 4) фармацевтические и биотехнологические производства;
- 5) водоподготовка для теплоэнергетики (котельного оборудования, парогенераторов и паровых котлов);
- 6) подготовка воды в химической промышленности: минеральные удобрения, производство реактивов, красок, тосолов, электролитов и дистиллированной воды;
- 7) для хозяйственно-бытовых целей: в гостиницах, кафе, барах, ресторанах, столовых, офисных и жилых зданиях, коттеджах, санаториях для получения качественной питьевой воды.

2.3. Обратный осмос

В основе метода лежит явление осмоса – самопроизвольного переноса растворителя из менее концентрированного раствора в более концентрированный раствор через полупроницаемую мембрану,

пропускающую растворитель и задерживающую молекулы растворенных веществ (рис. 2.1, а).

Давление π_1 , при котором наступает равновесие, называют осмотическим (рис. 2.1, б). Соответственно, обратный осмос – это перенос растворителя через полупроницаемую мембрану в менее концентрированный раствор путем приложения избыточного давления P , превышающего осмотическое π_1 , до мембраны (рис. 2.1, в).

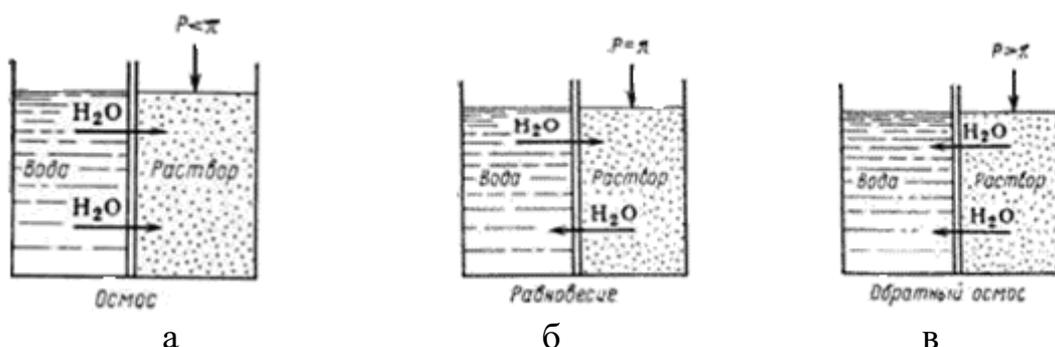


Рис. 2.1. Схема осуществления процесса обратного осмоса:
 а – осмос $P < \pi$, б – равновесие $P = \pi_1$, в – обратный осмос $P > \pi_1$

Движущая сила процесса обратного осмоса для идеально полупроницаемых мембран составляет

$$\Delta P = P - \pi_1.$$

Реальные мембраны не обладают идеальной полупроницаемостью, и наблюдается некоторый переход через мембрану растворенного вещества, что изменяет движущую силу обратного осмоса:

$$\Delta P = P - (\pi_1 - \pi_2) = P - \Delta \pi,$$

где π_2 – осмотическое давление фильтрата, прошедшего через мембрану.

Обратный осмос представляет собой самый тонкий уровень фильтрации. Мембраны служат барьером для всех растворенных солей, а также для веществ с молекулярным весом более 100. Молекулы воды, наоборот, свободно проходят через мембрану, благодаря чему на выходе создаётся поток чистой воды. Задержание растворенных солей обычно составляет 95–99,9%. Рабочее давление варьируется от 5 бар для солоноватой воды и до 84 бар для морской воды.

Достоинства обратного осмоса – универсальность, возможность очистки воды одновременно от ионных и органических загрязнений, высокомолекулярных соединений, взвесей, бактерий и других примесей. Поток фильтрата прямо пропорционален площади поверхности мембраны и обратно пропорционален ее толщине. Следовательно, при конструировании установки обратного осмоса необходимо выбирать мембрану максимально возможной площадью и минимально возможной толщиной на единицу объема установки.

Надежность установок предполагается повышать за счет резервирования оборудования замещением, предусматривая его многофункциональное использование, оптимизацию числа фильтрующих модулей в отдельной секции, а также за счет повышения надежности фильтрующих элементов и оснащения быстродействующей системой поиска отказавшего фильтрующего модуля и элемента. В процессах обратного осмоса используются ацетатцеллюлозные и другие полимерные мембраны, в том числе и заряженные.

Наиболее широко обратный осмос используется в процессах получения пресной воды из морской и солоноватой, в процессах получения сверхчистой воды для электронной и фармацевтической промышленности, а также в процессах очистки сточных вод разных производств.

2.4. Пьезодиализ

Другим мембранным процессом, в котором в качестве движущей силы используется давление, является пьезодиализ. В этом процессе ионные растворенные вещества проникают через мембрану в противоположность обратному осмосу быстрее, чем растворитель, которым обычно является вода. Схематическое представление процесса дано на рис. 2.2.

Для осуществления этого процесса должны использоваться так называемые мозаичные мембраны. К ним относятся ионообменные мембраны, имеющие как катионообменные, так и анионообменные группы. Электронейтральность поддерживается одновременным прохождением через мембрану катионов и анионов. Поскольку ионный транспорт предпочтительнее транспорта растворителя, концентрация соли в пермеате оказывается выше, чем на входе в мембрану. Это позволяет концентрировать разбавленные растворы солей, причем может быть достигнут фактор концентрирования, равный 2. Увеличения потока соли можно добиться путем увеличения ионообменной емкости мембраны. Принцип пьезодиализа был продемонстрирован в лаборатории и пока не использовался в промышленном масштабе.

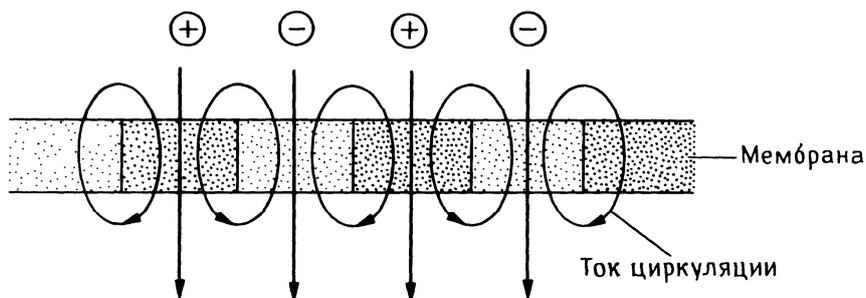


Рис. 2.2. Транспорт ионов через мозаичную мембрану в процессе пьезодиализа: темные участки — катионообменные области, светлые участки — анионообменные области

3. Электромембранные процессы

К группе электромембранных процессов относят электродиализ, мембранный электролиз, электродеионизацию, электросорбцию, электрогравитацию, транспортное обеднение, непрерывный ионный обмен, электрофорез. Наибольшее распространение получил электродиализ. Электродиализ – процесс разделения ионов веществ под действием постоянного электрического поля в растворе, когда положительные и отрицательные ионы удаляемого электролита перемещаются к соответствующим электродам, проникая при этом сквозь ионообменные мембраны.

3.1. История развития электродиализа

Первая страница истории электродиализа была написана в 1890 г., когда кубинцы Е. Майгрот и Дж. Сабатес (E. Maigrot, J. Sabates) получили патент Германии на очистку сахарных растворов от солей.

История исследования электродиализа в России начинается с 1932 г., когда И.И. Жуков, Б.П. Никольский, О.Н. Григоров и А.В. Маркович в Санкт-Петербургском государственном университете применили электродиализ с трубчатыми керамическими мембранами для обессоливания воды р. Невы. В качестве анионоселективной мембраны они использовали керамическую трубу из шамота, а катионоселективная мембрана была изготовлена из глины угольного обжига (число переноса катионов 0,66). Несмотря на низкую селективность мембран, им удалось получить обессоленную воду с удельным электросопротивлением $1 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ при затратах электроэнергии $6 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$.

В 1934 г. Н.И. Гаврилов и В.Е. Балабуха-Попцова в Московском государственном университете предложили метод очистки аминокислот от дикетопиперазина электродиализом. Л.Т. Соловьёв в 1935 г. применил электродиализ для разделения смеси аминокислот и продуктов частичного гидролиза белка на три группы, а И.П. Макаров в 1936 г. электродиализом выделил алкалоид из растительного сырья.

В 1940 г. К. Майером и В. Страуссом был предложен пакет из чередующихся катионообменных и анионообменных мембран. Эта дата считается началом развития промышленного электродиализа.

В 1948 г. Е. Хейманом и А. Дж. О'Доннелом была предложена идея электрорегенерации ионитов, впоследствии реализованная в технологии электродеионизации.

О.Н. Григоров с сотрудниками в 1954 г. получили гетерогенные ионообменные мембраны прессованием измельчённых ионообменных смол с порошком полиэтилена, а в 1955–1958 гг. В.С. Титов, А.Б. Пашков и К.М. Салдадзе усовершенствовали этот метод и организовали в г. Щёкино

Тулской области цех по производству гетерогенных катионообменных и анионообменных мембран. Гомогенные мембраны в промышленном масштабе были освоены Б.И. Ласкориным, Н.М. Смирновой и М.Н. Гантман. Производство биполярных мембран на основе монополярных гетерогенных мембран было налажено Г.З. Нефёдовой и Ю.Г. Фрейдлиным .

В России многосекционный электродиализ с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами для обессоливания воды был впервые применён О.С. Ленчевским. К.М. Салдадзе с сотрудниками создали промышленные опреснительные электродиализные установки ЭОУ-НИИПМ-25 производительностью 1 м³/ч и ЭОУ-21У-НИИПМ производительностью 25 м³/ч. Серийное производство этих установок было налажено на предприятии “Тамбовмаш”.

В 1961 г. в лаборатории ионообменных смол Института химических наук АН Казахстана начались исследования электродиализного обессоливания. Алма-Атинский электромеханический завод с 1965 г. освоил производство электродиализных опреснительных установок ЭДМ-300 производительностью 25–50 м³/сут, а в 1968 г. была задействована установка станции Моинты производительностью 200 м³/сут .

В 1965 г. Н.П. Гнусин и В.Д. Гребенюк впервые создали лабораторную установку для получения глубокообессоленной воды на основе трёхсекционного электродиализатора с засыпкой средней секции смешанным слоем ионообменников. Установка работала в циркуляционном режиме и позволяла получать воду с удельным электросопротивлением 22,4 МОм·см. Аппараты данного типа получили развитие в Кубанском госуниверситете и в созданном позже при нём центре “Мембранная технология”. В конце 1970-х – начале 1980-х гг. в микроэлектронной промышленности были разработаны и внедрены комплексные установки по получению деионизованной воды производительностью 1, 2 и 10 м³/ч .

В 1968 г. В.А. Шапошник с сотрудниками создали установку УФЭ-250, позволявшую получать глубокообессоленную воду методом многосекционного проточного электродиализа с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами производительностью 250 л/ч. Секции обессоливания электродиализатора также заполняли смешанным слоем ионообменников. В 1980 г. в Воронежском государственном университете была создана установка для электродиализного получения глубокообессоленной воды производительностью 2 м³/ч.

3.2. Электродиализ

Электродиализ – это процесс переноса ионов через мембрану под действием электрического поля, приложенного к мембране. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации.

В основе электродиализа лежит несколько явлений физической химии: электролитическая диссоциация, т.е. растворение солей в воде с образованием ионных пар, направленное движение ионов в электрическом поле, а также селективность ионообменных мембран по отношению к ионам, имеющим заряды разных знаков.

При наложении постоянного электрического поля на раствор электролита возникает направленное движение катионов и анионов (рис. 3.1). Причем положительно заряженные ионы движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы – к аноду. Если раствор разделить парой ионоселективных мембран и при этом катионообменную мембрану расположить со стороны катода, а анионообменную – со стороны анода, то катионы и анионы из межмембранного пространства будут переходить к электродам, а ионы из приэлектродных областей останутся там вследствие почти полной непроницаемости мембран для ионов другого знака, т.е. раствор в средней камере будет обессоливаться, а в крайних камерах концентрации ионов будут увеличиваться.

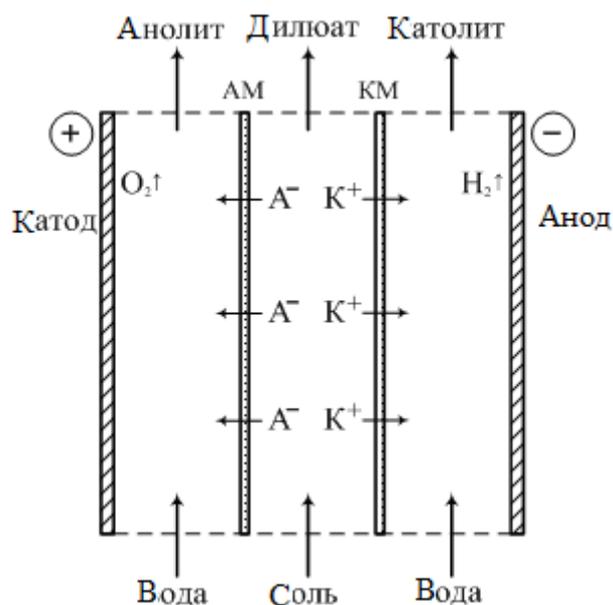
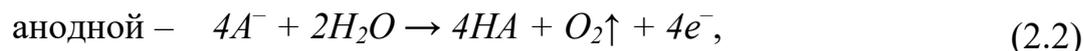
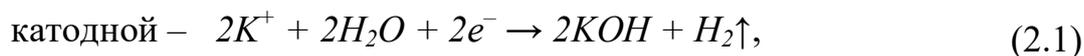


Рис. 3.1. Процесс электродиализа

Замыкание цепи электрического тока достигается за счет обмена электронами между электродами и раствором в ходе так называемых электродных реакций:



где K – катион; A – анион.

Это приводит к выделению водорода вблизи катода и кислорода вблизи анода. Одновременно с этим происходит обогащение прианодного пространства кислотой, а прикатодного щелочью. Таким образом, формируются три потока: обессоленный раствор (дилуат), щелочной и кислый концентрат (католит и анолит). В присутствии хлоридов на аноде образуется также хлор (рис. 3.2).

В промышленности применяются многокамерные электродиализаторы. В их основе лежит идея о том, что все ионы, удаленные из камер обессоливания или диализата, не должны обязательно выделяться на электродах, а могут собираться в камеры концентрирования, которые граничат со следующими камерами обессоливания (рис. 3.2).

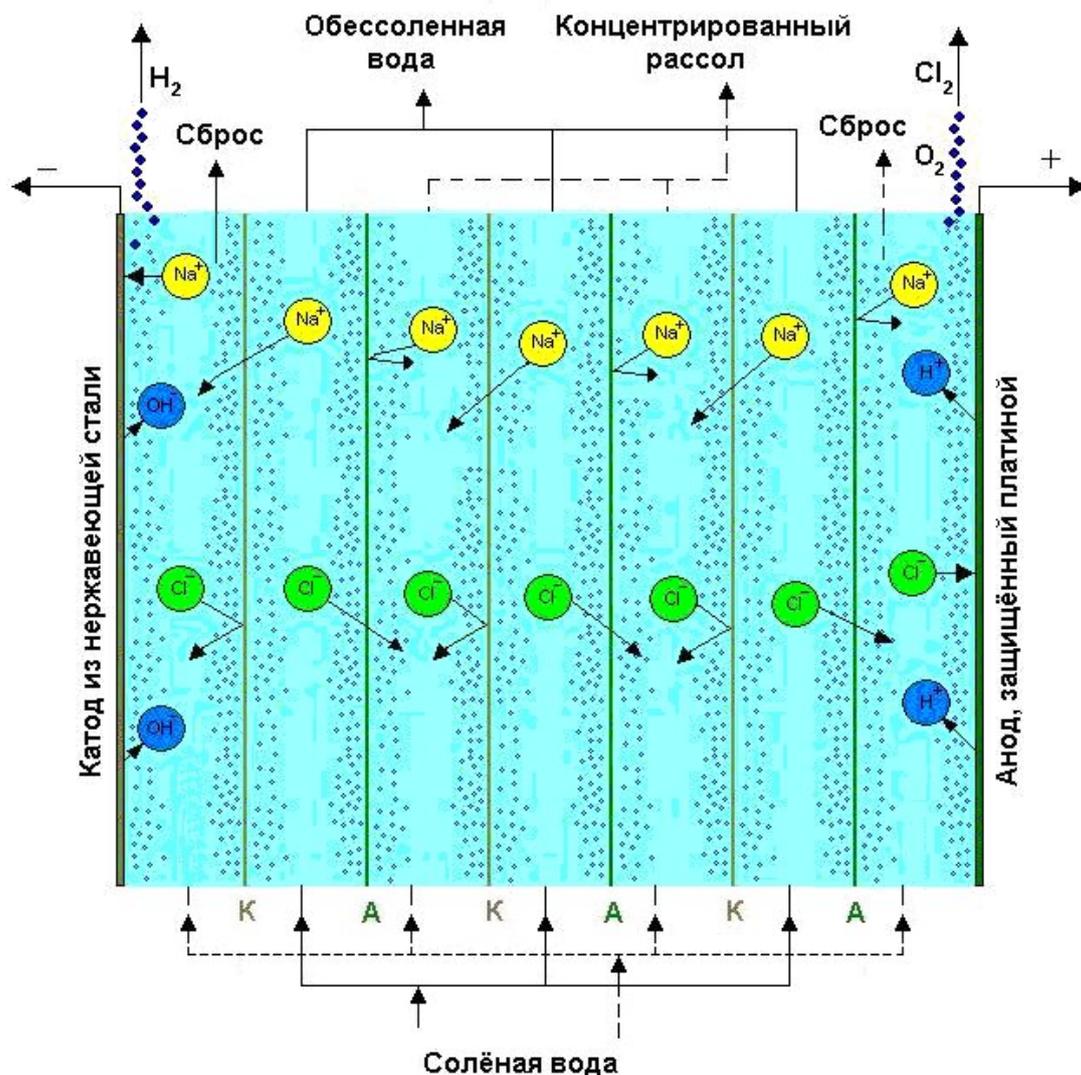


Рис. 3.2. Принципиальная схема многокамерного электродиализатора

Число камер, которые можно поместить между электродами в многокамерной ячейке, ограничено только инженерными соображениями, такими, например, как максимально достижимое падение напряжения через ячейку, размеры аппаратов, прочность системы и гидродинамические факторы, связанные с равномерным распределением жидкости по всем камерам и по поверхностям мембран.

В аппарате применяются два вида мембран: мембраны, селективно проницаемые для катионов – катионитовые (катионообменные) мембраны, и мембраны, селективно проницаемые для анионов – анионитовые (анионообменные) мембраны. Они заключены между двумя электродами. При достаточно высоком внешнем электрическом потенциале электрический ток переносит катионы из исходного раствора в поток концентрата через катионообменную мембрану, находящуюся со стороны катода. Анионы движутся в противоположном направлении и переносятся в поток концентрата через анионообменную мембрану. С другой стороны, катионы в потоке концентрата задерживаются анионообменной мембраной со стороны катода, а анионы – катионообменной мембраной с противоположной стороны.

Таким образом, исходный раствор очищается от растворенного в нем электролита посредством двух потоков концентрата, омывающих мембранную ячейку с исходным раствором, причем перешедшие через мембраны ионы остаются в концентрате.

Реверсивный электродиализ (ЭДР) – тот же самый процесс, с изменением полярности постоянного тока через определенные периоды времени. В этом случае потоки обессоленной воды и концентрата меняются местами. Это обеспечивает самоочищение мембран от засоряющих их частиц, повышает удаление солей из исходной воды до 90–95% .

3.3. Электродиализ с биполярными мембранами

Основные процессы электролиза с биполярными мембранами схематично изображены на рис. 3.3. Предположим, что анионообменная и катионообменная мембраны расположены как показано на рис. 3.3, а. Под действием электрического поля ионы электролита удаляются из пространства между двумя мембранами как в полости обессоливания при электродиализе. Когда все ионы соли удалены, единственными ионами, которые могут переносить электрический ток, являются протоны и гидроксил ионы, которые присутствуют в деионизированной воде с концентрацией около 10^{-7} моль/л (рис. 3.3, в). Электропроводность деионизированной воды очень мала и, чтобы уменьшить высокое электрическое сопротивление слоя между ионообменными мембранами, необходимо эти мембраны расположить очень близко друг к

другу, тем самым образуя биполярную мембрану, как показано на рис. 3.3, с. Протоны и гидроксил ионы вытесняются из биполярной мембраны под действием приложенного электрического поля. Количество удаленных из соединительного слоя биполярной мембраны ионов гидроксила и протонов восстанавливается за счет равновесной диссоциации воды. Удаленная таким образом вода из соединительного слоя восполняется водой, диффундирующей через ионселективные слои в соединительный слой водой из раствора. Таким образом, диссоциация воды протекает в разы быстрее, чем можно было бы ожидать при простой равновесной диссоциации воды.

Желательными процессами при электролизе являются транспорт анионов через анионообменную мембрану, катионов – через катионообменную мембрану и получение протонов и гидроксил ионов в соединительном слое биполярной мембраны. Гидроксил ионы и протоны направляются к положительно заряженному аноду и к отрицательно заряженному катоду соответственно. В идеальном случае они остаются в соседних с биполярной мембраной камерах, образуя в них щелочь и кислоту. Концентрированная кислота и щелочь, а также разбавленный соленый раствор собираются и выводятся из модуля.

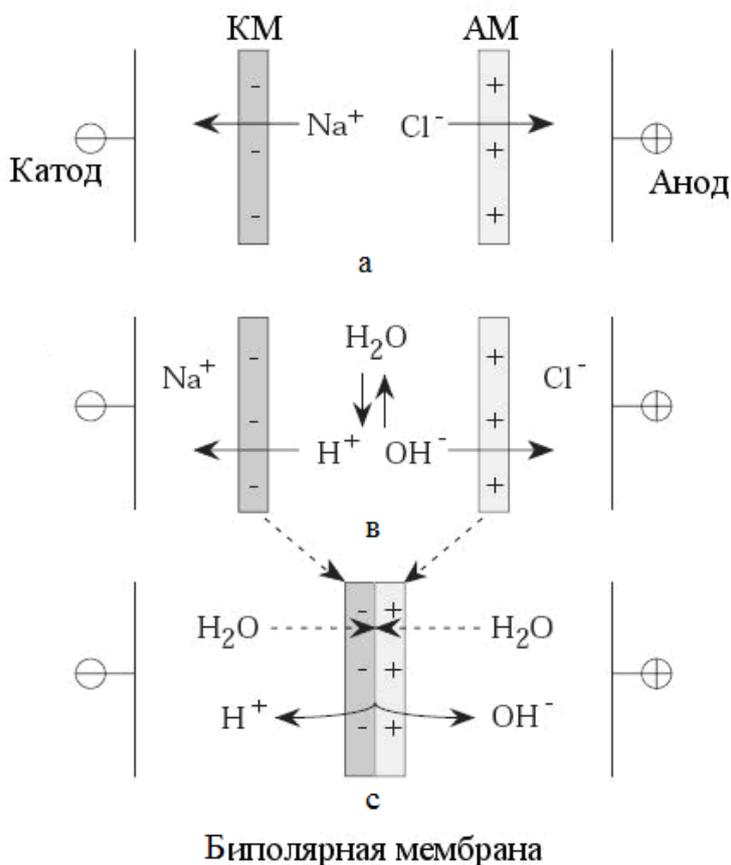


Рис. 3.3. Принцип работы биполярной мембраны. AM – анионообменная мембрана, KM – катионообменная мембрана

Таким образом, биполярная мембрана оказывается в контакте с концентрированной кислотой со стороны катионообменной мембраны и с концентрированной щелочью со стороны анионообменной мембраны. По своей природе мембраны содержат коионы, которые приводят к нежелательным потокам ионов, имеющих тот же заряд, что и мембрана. Это снижает эффективность процесса и приводит к загрязнению продукта, что ограничивает применение электролиза с биполярными мембранами.

Применение биполярного электролиза (БЭД) для получения высокочистых концентрированных растворов кислот и щелочей (рис. 3.4) как конечного коммерческого продукта – производство сравнительно дорогое: для этого требуются либо высококачественные, но дорогие биполярные мембраны японского или американского производства, либо повышенные энергозатраты при использовании более дешевых российских мембран.

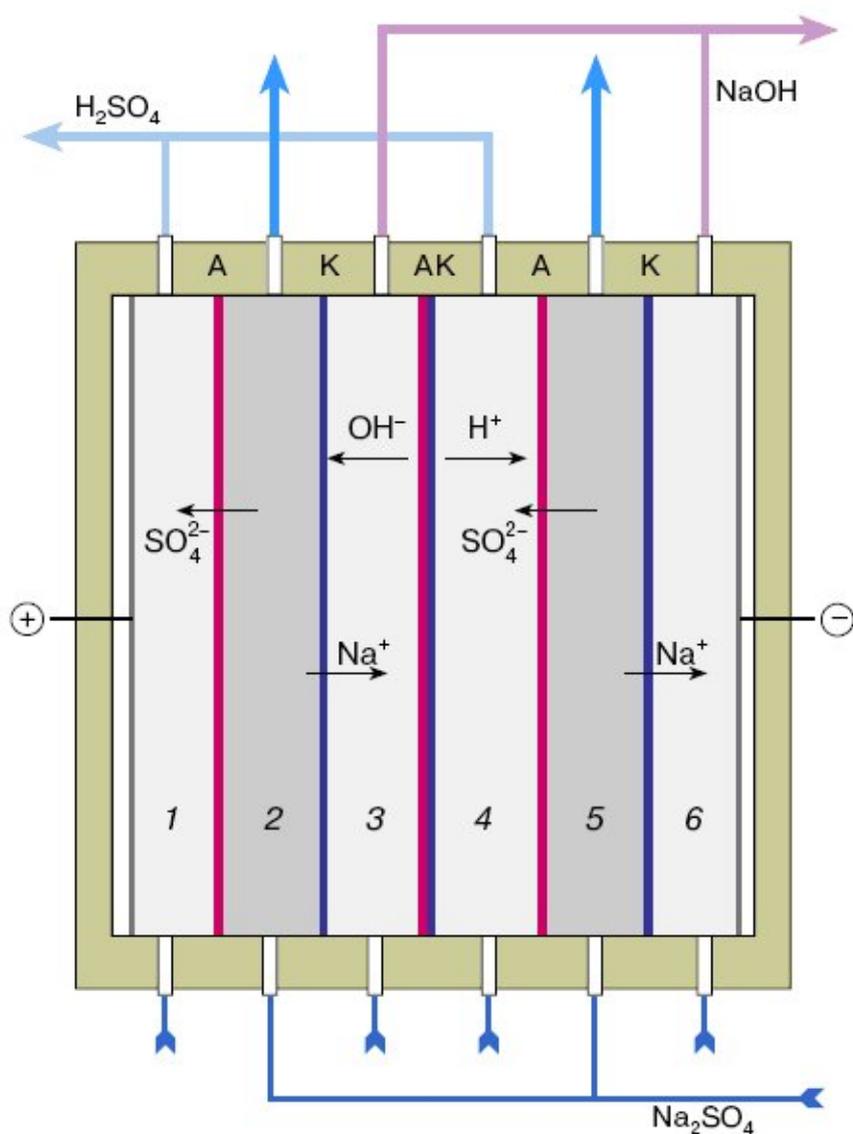


Рис. 3.4. Производство серной кислоты и гидроксида натрия методом электролиза с биполярными мембранами: АК – биполярная мембрана; А – анионообменные; К – катионообменные мембраны: 1–6 – номера секций

Более перспективным представляется применение БЭД в технологических схемах, где его использование позволяет организовать ряд последовательных превращений и циркуляцию ценных веществ или воды без их потери в процессе производства. Эффект в данном случае достигается за счет получения и последующего использования кислот и щелочей с примесью соответствующих солей (иногда существенной) или сдвига рН циркулирующего в процессе раствора. При таком подходе БЭД может быть использован для получения аминокислот из их солей, синтеза аминокислот и их выделения из их солей, для получения малорастворимых кислот или щелочей (оснований) из растворов их солей.

3.4. Мембранный электролиз

Электролиз – это промышленный метод получения хлора и щелочи (гидроксида натрия) из водного раствора поваренной соли. На данный момент применяются три процесса электролиза: процесс с асбестовой диафрагмой, мембранный и ртутный (рис. 3.5). В первом случае пористая диафрагма разделяет ячейку, которая содержит рассол в анодной и катодной части. При пропускании тока через рассол ионы хлора и натрия направляются к электродам. Газообразный хлор образуется на аноде, в то время как ионы натрия взаимодействуют с водой, образуя щелочь. При этом в растворе щелочи остается некоторое количество соли, которое можно удалить в последующих стадиях.

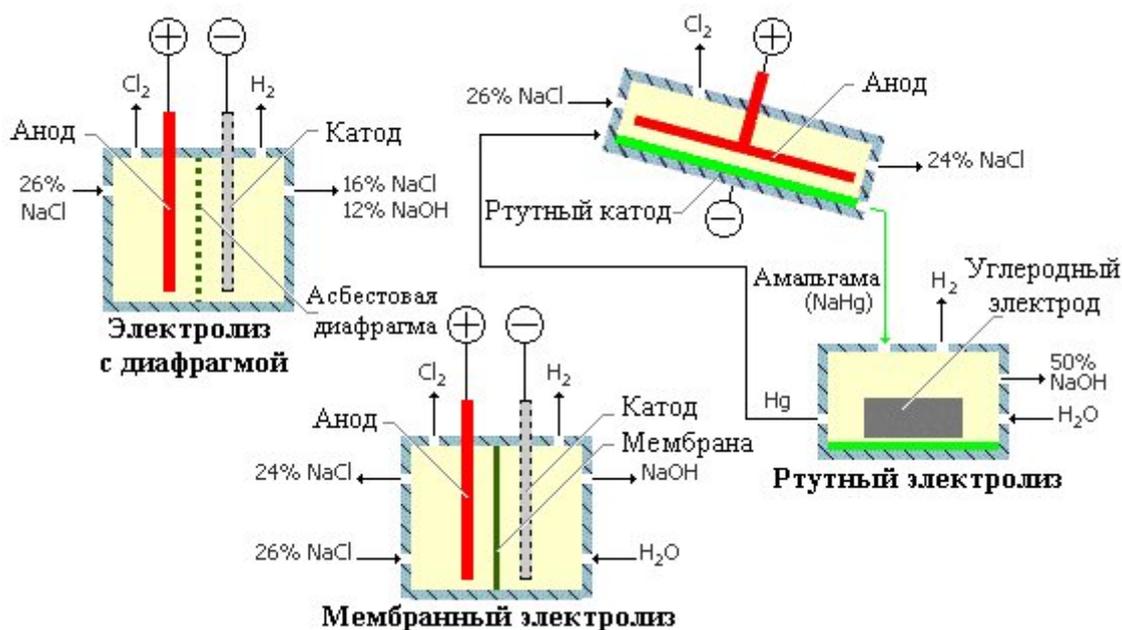


Рис. 3.5. Схемы основных методов хлорно-щелочного электролиза

В ртутном процессе ртуть, текущая по дну ячейки, служит катодом. Когда электрический ток проходит через рассол, хлор образуется на аноде, а натрий

растворяется в ртути, образуя амальгаму. Далее амальгама попадает в емкость разделения, где она распадается на натрий и ртуть. Натрий реагирует с водой в емкости, образуя чистейшую щелочь, в то время как ртуть возвращается в электролизную ячейку.

В мембранном процессе (рис. 3.6) анодная и катодная части разделены мембраной. Рассол прокачивается через анодную часть, при этом только ионы натрия могут пройти сквозь мембрану в катодную часть, которая содержит чистую воду. Благодаря этому получаемая щелочь содержит мало соли. Возможно прокачивание рассола через обе части ячейки. Тогда ионы натрия будут проходить через мембрану в направлении катода, образуя в катодной части щелочь, а ионы хлора – в направлении анода, образуя в анодной части газообразный хлор. Такая схема проще, поскольку не требует подачи чистой воды. Из трех рассмотренных процессов предпочтительнее использовать мембранный, поскольку в дополнение к уже описанным достоинствам этого процесса мембранный электролиз потребляет меньше электроэнергии в пересчете на тонну произведенного хлора.

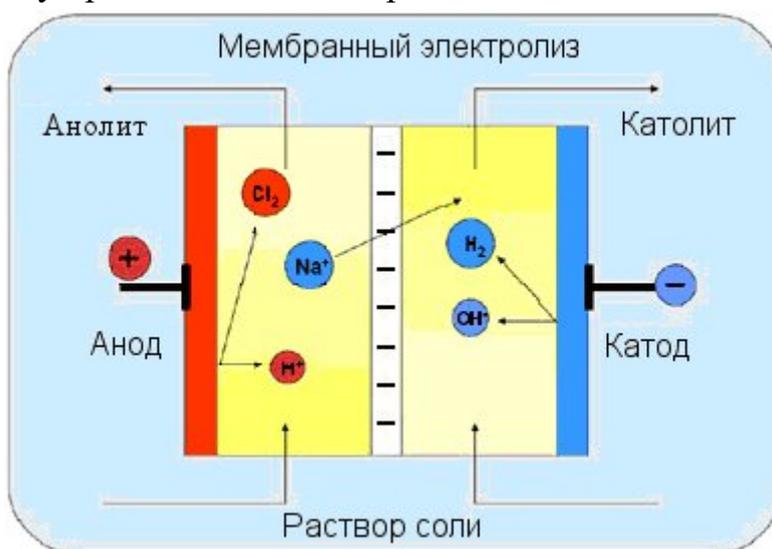


Рис. 3.6. Процесс мембранного электролиза

3.5. Электросорбция

Этот процесс похож на электродиализ, но не является непрерывным. Набор мембран для этого процесса состоит из ряда сплюснутых мембранных мешков, причем одна сторона мешка проявляет катионо-, а другая – анионообменные свойства (рис. 3.7). При подаче электрического тока катионы, содержащиеся в исходной воде, омывающей мешок, переходят в него через сторону, проявляющую катионообменные свойства, а анионы – через другую сторону. Раствор, находящийся с внешней стороны мешков, обедняется солями, а раствор внутри мешков концентрируется. Сконцентрированный раствор

может быть затем удален из мембранных мешков путем изменения направления приложенного постоянного тока на противоположное. Здесь не требуется ни прокладок, ни коллекторов для растворов.

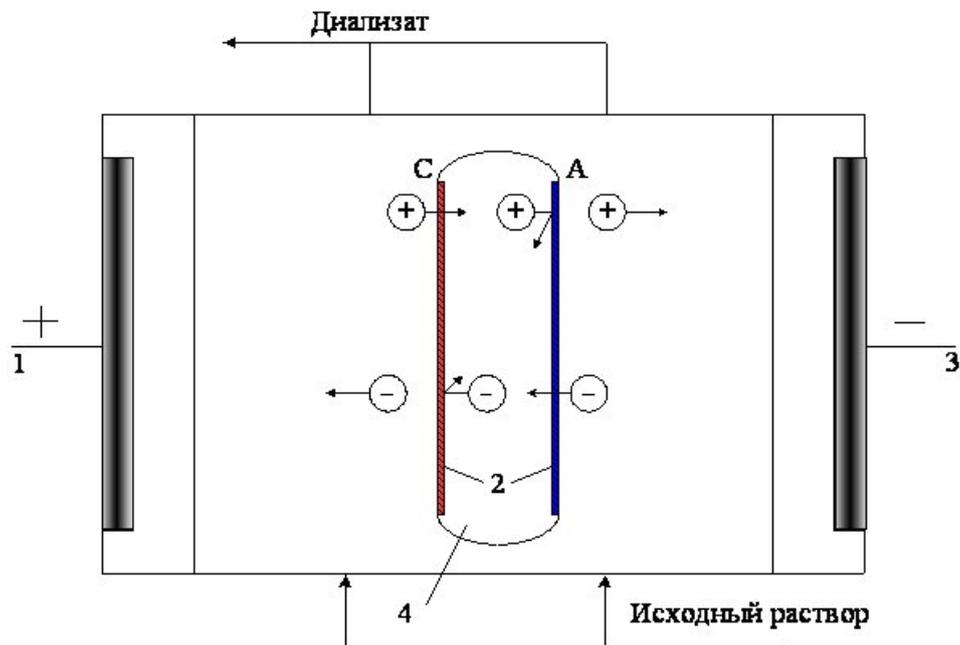


Рис. 3.7. Схема процесса электросорбции:

С – катионообменная мембрана; А – анионитовая мембрана; 1 – анод;
2 – повторяющийся элемент; 3 – катод; 4 – мембранный мешок

3.6. Электрогравитация (электроосаждение)

Когда набор состоит только из катионообменных мембран (рис. 3.8), то анионы в одной секции, например, секции 1, задерживаются мембраной с ее анодной стороны. Но катион соседней секции с анодной стороны мембраны, то есть секции 2, будет переноситься под действием электричества в секцию 1. Поэтому общая ионная концентрация увеличивается вблизи раздела фаз мембрана – раствор с анодной стороны мембраны секции 1.

Так как плотность раствора с анодной стороны выше, чем с катодной стороны, в каждой секции благодаря действию сил тяжести раствор будет медленно циркулировать. Раствор в верхней части секции деминерализуется, а в нижней – концентрируется, при этом исходный раствор обычно медленно вводится в середину секции. На рис. 3.8 поток направлен перпендикулярно плану схемы.

По сравнению с другими электромембранными процессами электроосаждение выгодно отличается простотой конструкции, легкостью эксплуатации и низкими затратами энергии. Однако этот процесс

неконкурентоспособен по сравнению с другими методами обессоливания из-за малой скорости разделения.

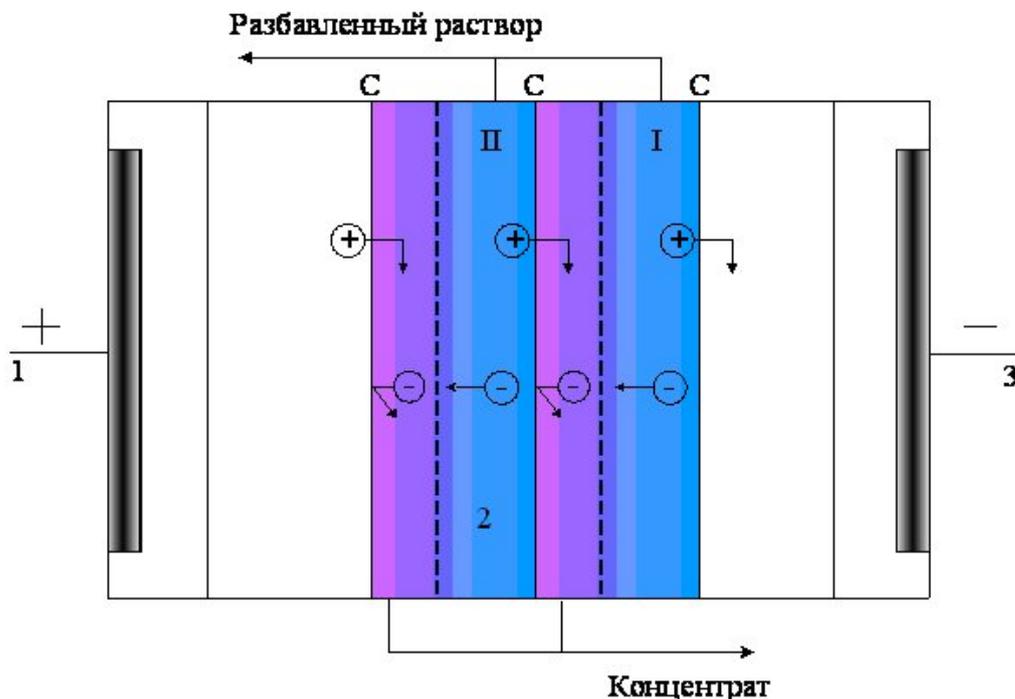


Рис. 3.8. Устройство ячейки для электрогравитации:
 С – катионообменная мембрана; 1 – анод;
 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод

3.7. Транспортное обеднение

Анионообменные мембраны обычно менее химически стабильны по сравнению с катионообменными мембранами. Содержащиеся в исходном растворе высокомолекулярные анионы обычно адсорбируются на анионообменной мембране и таким образом дезактивируют ее поверхность. При достаточно высоком значении электрического тока ионная концентрация вблизи поверхности мембраны со стороны диализата значительно снижается. Снижение концентрации часто идет до такой степени, что величина рН вблизи поверхности мембраны изменяется под действием так называемого водного расщепления.

В этом случае анионообменная мембрана, которая нестабильна при высоких значениях рН, быстрее разрушается, то есть срок ее работы уменьшается. Во избежание подобных явлений изучалась эффективность применения набора катионообменных мембран с нейтральными вместо анионообменных (рис. 3.9).

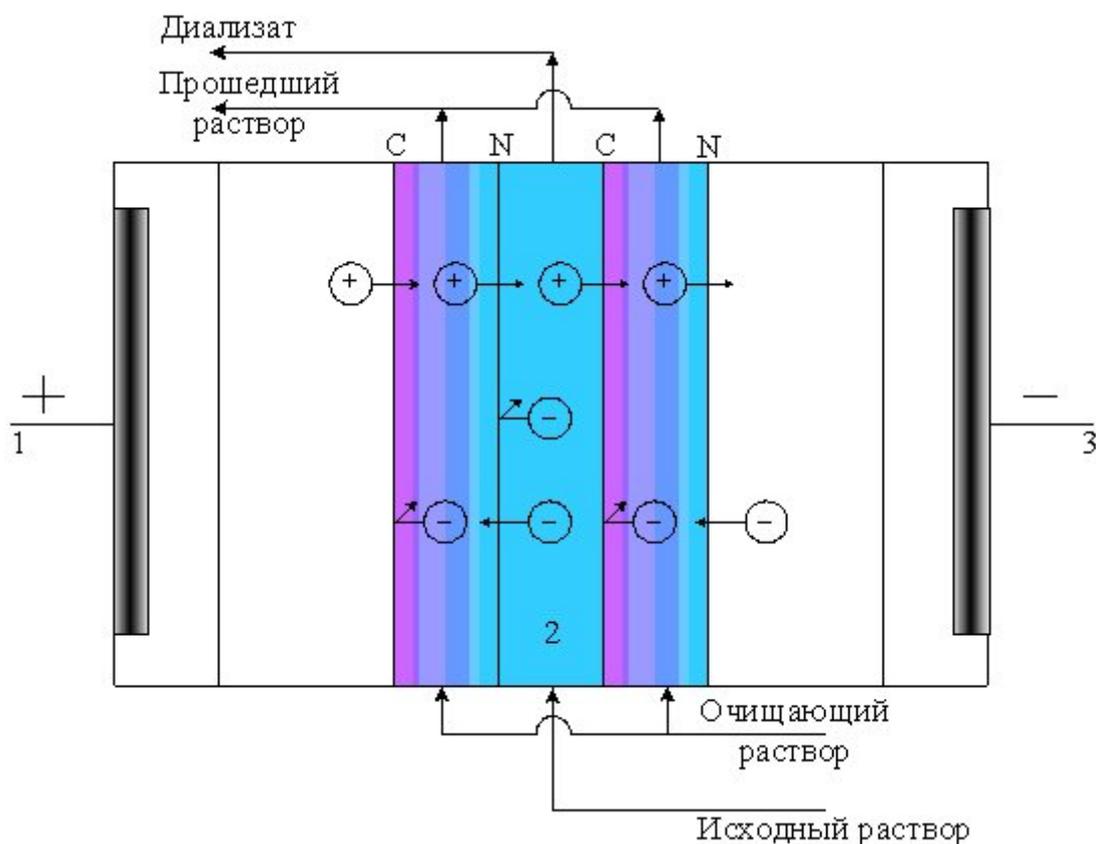


Рис. 3.9. Схема процесса транспортного обеднения:
 С – катионообменная мембрана; N – нейтральная мембрана;
 1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод

В таком сочетании концентрационная поляризация и адсорбция больших анионов могут быть минимальными. Таким образом, рабочие параметры, такие как электрический ток и скорости потоков, могут меняться в широких пределах. Однако степень деминерализации при данном электрическом токе здесь всегда меньше, чем в обычном электродиализе.

Этот процесс часто называют транспортным обеднением, он особенно полезен при деминерализации молочной сыворотки. Здесь нежелательное расщепление протеинов из-за изменения рН сводится к минимуму, а протеины, имеющие большой электрический заряд, могут выделяться при использовании соответствующим образом подобранных нейтральных мембран.

3.8. Электрофорез

В биологических системах и сбросных водах большинство коллоидов при обычных условиях имеют отрицательный заряд. Такие коллоиды можно удалить или сконцентрировать. Электрофоретическая ячейка состоит из ряда мембран и фильтров. Через мембраны свободно проходят небольшие ионы под действием электрического тока, а большие коллоиды задерживаются. С другой

стороны, большинство коллоидов и вода свободно проходят через фильтры. Когда в мембранном наборе используют достаточно высокий внешний электрический потенциал, то отрицательно заряженные коллоиды концентрируются в секции с анодной стороны фильтра.

При наложении внешнего давления на исходный поток растворитель – вода выдавливается через фильтр в противоположную секцию. В то же время, небольшие анионы, которые могут присутствовать в секции с исходным раствором, переносятся через мембрану в секцию, обращенную к анодной ее стороне, а катион переносится через фильтр в секцию, к которой обращена катодная сторона фильтра (рис. 3.10).

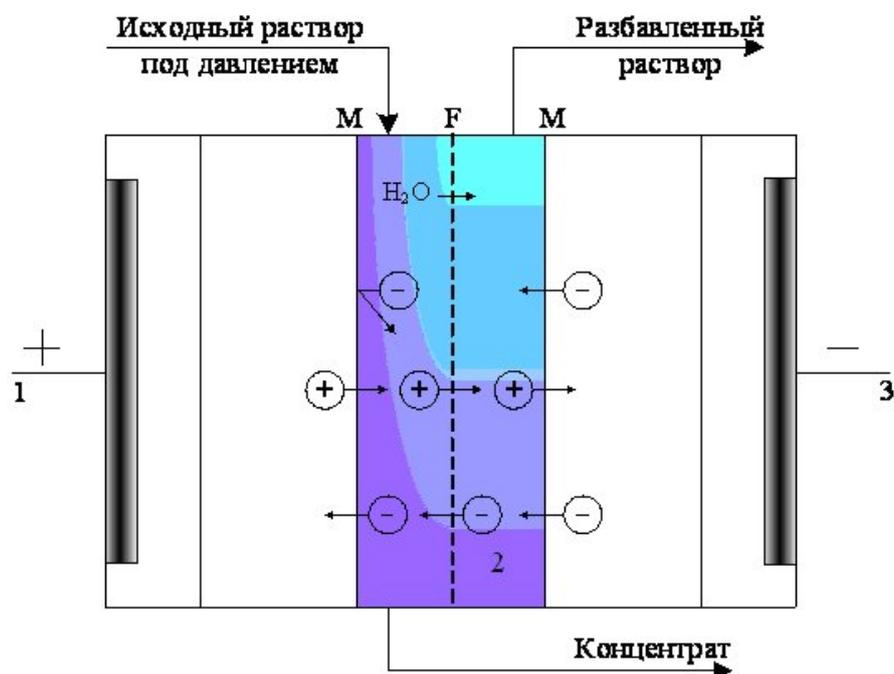


Рис. 3.10. Схема процесса с вынужденным электрофоретическим потоком:

М – плотная мембрана; F – фильтр; 1 – анод;

2 – повторяющийся элемент; 3 – катод

Если бы из исходного потока надо было непрерывно удалять содержащиеся в нем небольшие ионы, то вместо нейтральных мембран было бы эффективнее применение ионообменных.

Катионообменные мембраны обладают такой высокой емкостью и настолько плотны, что практически полностью задерживают анионы, но их проницаемость по воде очень мала. Нейтральная мембрана высокопроницаема для воды, но не обладает достаточно большим солезадержанием. В этом наборе (рис. 3.11) внешний электрический потенциал заставляет соль оставаться в секции исходного раствора, а внешнее давление выдавливает воду через нейтральную мембрану в секцию, которая контактирует с ее анодной стороной.

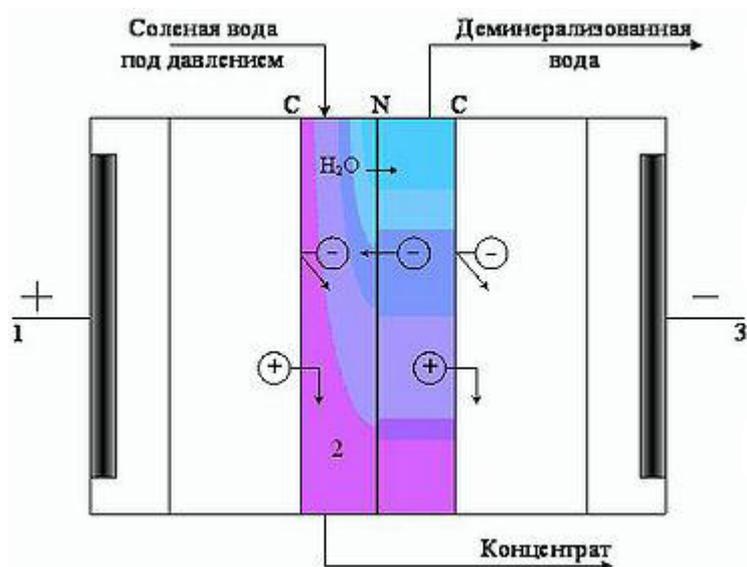


Рис. 3.11. Схема процесса обессоливания при вынужденном электрофорезе:
 С – катионообменная мембрана; N – нейтральная мембрана; 1 – анод;
 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод

Таким образом, этот мембранный процесс осуществляется под действием электричества и давления. Главные преимущества – это относительно небольшие затраты энергии и применение небольшого внешнего давления. Кроме того, нет необходимости нейтральные мембраны делать такими же тонкими, как активный слой у обратноосмотических мембран.

3.9. Мембраны, применяемые в электромембранных процессах

Мембраны подразделяются по знаку заряда матрицы на катионитные и анионитные (рис. 3.12), а по способу получения на гетерогенные и гомогенные.



Рис. 3.12. Анионообменная и катионообменная мембрана

Гетерогенные мембраны представляют собой тонкодисперсный ионит, распределенный в пленке инертного связующего материала.

Гомогенные мембраны получаются в результате реакции поликонденсации или методом привитой полимеризации. Они характеризуются сплошной фазой ионита по всей пленке.

На рис. 3.13 схематически изображена катионообменная мембрана как фрагмент электромембранной системы. Ионитовые мембраны представляют собой полиэлектролиты, то есть хорошо набухающие пленки, несущие на полимерной матрице фиксированные положительные или отрицательные заряды.

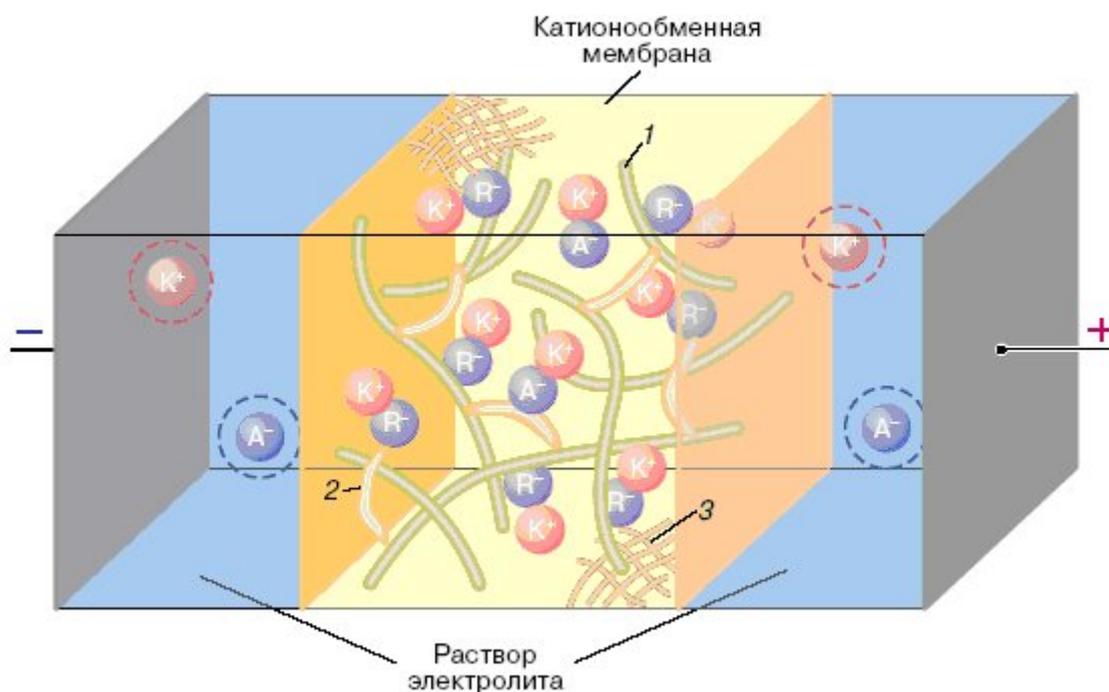


Рис. 3.13. Схематическое изображение фрагмента электромембранной системы: R – фиксированные ионы; K, A – противоions и коions в мембране и растворе электролита; 1 – цепи полимерной матрицы, образующие каркас; 2 – мостики полимерного кросс-агента, сшивающие основные полимерные цепи; 3 – включения инертного полимера, придающего композиции термическую и механическую прочность

Высокая плотность этих зарядов внутри макромолекулы создает так называемый пространственный заряд, который компенсируется эквивалентным числом зарядов противоположного знака — противоionsами. Последние в окрестности пришитых, фиксированных зарядов создают ионную атмосферу и обеспечивают электронейтральность полимера. В мембране содержится также небольшое количество подвижных ионов, имеющих одинаковый знак заряда с фиксированными ионами, которые называются коionsами. При контакте мембраны с разбавленным раствором электролита коions практически

полностью исключаются из фазы мембраны и не участвуют в переносе тока. Этот эффект называют “доннановским исключением” в честь пионерской работы выдающегося исследователя Ф. Дж. Доннана (1910 год), который предложил уравнение для термодинамического равновесия в системе мембрана/раствор электролита. Наложение на мембрану постоянного электрического поля вызывает направленное движение противоионов, или электромиграцию. Поэтому говорят, что набухшая в воде или растворе электролита идеальная мембрана является полиэлектролитом с униполярной проводимостью (в отличие от растворов электролитов, где ток переносят и катионы и анионы). Удельная электропроводность мембран сравнима с электропроводностью растворов электролитов. В сухом состоянии эти мембраны почти не проводят ток, и их относят к диэлектрикам.

Сорбция воды или раствора электролита формирует специфическую рабочую структуру мембран. С физико-химической точки зрения набухание и электропроводность мембран – это следствия так называемого перколяционного эффекта (или эффекта протекания): достижение определенного, порогового значения влагосодержания в ходе гидратации заряженных групп вызывает скачкообразное возрастание проводимости, достигающее двух-трех порядков. Этот удивительный эффект превращает диэлектрик в проводник электрического тока или в твердый электролит.

Другое электрохимическое свойство электромембран – селективность, то есть избирательная проницаемость ионов определенного знака (в электрическом поле). Например, идеально селективная катионообменная мембрана должна пропускать на 100 % только катионы (рис. 3.13), но служить барьером для потока коионов (анионов). Соответственно анионообменная мембрана в идеальном случае на 100 % проницаема для потока анионов. Вместе с ионами через мембрану переносится вода. Этот соперенос обеспечивает так называемую электроосмотическую проницаемость мембран. Таким образом, высокая электропроводность и идеальная селективность мембран – это их основные транспортные свойства, обеспечивающие высокую производительность электромембранного процесса разделения (рис. 3.13).

4. Диффузионно-мембранные процессы

Эти процессы обусловлены градиентом концентрации или давления по толщине пористых либо непористых мембран на основе полимеров или материалов с жесткой структурой. Их используют для разделения газовых и жидких смесей.

4.1. Диализ

Диализ (от греческого – отделение) основан на диффузионном транспорте веществ через мембраны. Разделяемые при диффузии компоненты движутся от больших концентраций в исходной секции к меньшим концентрациям в приемной секции. Растворитель (обычно вода) при этом перемещается в обратном направлении, тем самым снижая скорость переноса растворенных веществ. Этот процесс основан на различии скоростей диффузии веществ через полупроницаемую мембрану, разделяющую концентрированный и разбавленный растворы. Поэтому его обычно применяют для разделения веществ, значительно отличающихся по молекулярным массам (а значит и по коэффициентам диффузии). Процесс диализа изображен на рис. 4.1.

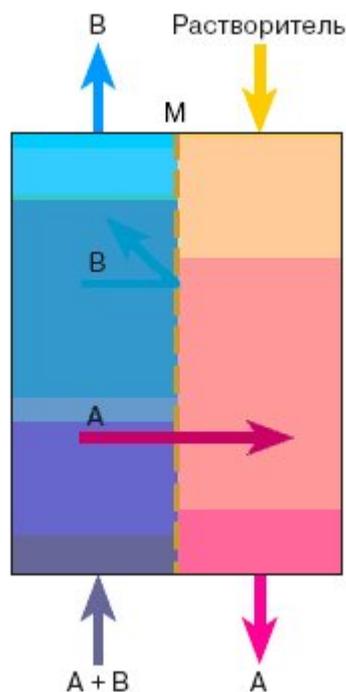


Рис. 4.1. Схема аппарата для мембранного разделения методом диализа (А и В – компоненты, М – мембрана)

В качестве полупроницаемых мембран для диализа используют целлофан, пленки из нитратов и ацетатов целлюлозы, микропористый поливинилхлорид и др. В настоящее время диализ широко применяют для введения в организм

лекарственных веществ. Обычный способ применения лекарств в виде инъекций или таблеток не дает эффективных результатов, потому что сразу после приема концентрация оказывается выше необходимой для лечения, затем быстро уменьшается и вновь не оказывает необходимого воздействия. Однако если лекарственный препарат поместить в капсулу из селективной мембраны, то поток вещества, выходящего из нее наружу, будет длительное время оставаться постоянной величиной, лежащей в интервале эффективных для лечения концентраций. Помимо этого применения мембранных капсул получает распространение их использование для равномерного введения удобрений в почву.

Очень распространенным является использование мембран в качестве искусственной почки. Этот метод называют гемодиализом (от греч. – кровь). В аппаратах искусственной почки через медно-аммиачный целлофан (купрофан) удаляются токсины и продукты обмена. Для многих заболеваний почек даже эпизодическое применение гемодиализа является последней надеждой.

Молекулярная диффузия – медленный процесс, и для ее ускорения природа создала много дополнительных механизмов. Один из самых эффективных – процесс облегченной диффузии. При облегченной диффузии переносимое вещество вступает в реакцию с другим веществом – переносчиком, образует с ним комплекс, который имеет более высокий коэффициент диффузии. Особенность переносчика заключается в том, что он не покидает мембрану вместе с переносимым компонентом, а остается в ней и вновь используется для нового транспортного акта. Например, гемоглобин является переносчиком кислорода и увеличивает скорость диффузии в 80 раз.

Диализ электролитов имеет свои особенности в связи с переносом заряженных частиц – ионов. Например, если катионы имеют более высокую подвижность, чем анионы, то они опережают их при диффузии. Стремление более подвижных катионов уйти от менее подвижных анионов (или наоборот) приводит к незначительному разделению в пространстве зарядов, создающему разность электрических потенциалов, называемую диффузионным потенциалом. Диффузионный потенциал препятствует дальнейшему разделению ионов, и они диффундируют вместе. Диализ применяют для удаления кислот или оснований из сточных вод.

Поскольку молекулярная диффузия электролита – медленный процесс, то для ее ускорения была использована взаимодиффузия катионов в катионообменной или анионов в анионообменной мембранах. Например, для ускорения транспорта катионов из раствора через мембрану в приемную секцию помещают раствор электролита с общим анионом, но с катионом, который не влиял бы на качество очистки раствора в исходной секции.

Например, для умягчения воды можно в приемную секцию поместить раствор хлорида натрия. Противоположно направленные потоки катионов кальция и натрия через катионообменную мембрану не тормозятся потоками анионов, которые остаются при взаимодиффузии на месте. Мембранный метод, использующий взаимодиффузию, был назван доннановским диализом в честь Доннана, исследовавшего особенности равновесия на границах селективной мембраны и раствора. Доннановский диализ находит применение для удаления из разбавленных сточных и производственных растворов изотопов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ртути, свинца, цинка, меди, серебра, никеля, кадмия, хрома.

4.2. Мембранное газоразделение

Это процесс разделения на компоненты газовых смесей или их обогащение одним из компонентов. При использовании пористых мембран с преимущественным размером пор 0,005–0,03 мкм разделение газов происходит вследствие так называемой кнудсеновской диффузии. Для ее осуществления необходимо, чтобы длина свободного пробега молекул была больше диаметра пор мембраны, т.е. чтобы частота столкновений молекул газа со стенками пор превышала частоту взаимных столкновений молекул. Поскольку средние скорости молекул в соответствии с кинетической теорией газов обратно пропорциональны квадратному корню их масс, компоненты разделяемой смеси проникают через поры мембраны с различными скоростями. В результате пермеат обогащается компонентом с меньшей молекулярной массой, ретант (концентрат) - с большей. Коэффициент разделения смеси $K_p = n_1/n_2 = (M_2/M_1)^{0,5}$, где n_1 и n_2 – число молей компонентов с молекулярными массами соответственно M_1 и M_2 .

В реальных условиях весьма трудно с помощью пористых мембран обеспечить чисто кнудсеновский механизм разделения компонентов. Это объясняется адсорбцией или конденсацией их на стенках пор мембраны и возникновением дополнительного, так называемого конденсационного, или поверхностного, газового потока, наличие которого приводит к снижению K_p .

В случае применения непористых мембран разделение газов идет за счет разной скорости диффузии компонентов через мембраны. Для таких мембран проницаемость газов и паров на 2–3 порядка ниже, чем для пористых, но селективность значительно выше.

Процесс проникания газа через непористую полимерную мембрану состоит из следующих основных стадий: 1) сорбция газа на поверхности мембраны со стороны разделяемой смеси; 2) диффузия газа через мембрану; 3) десорбция газа с другой стороны поверхности мембраны. Обычно

лимитирующей стадией данного процесса является вторая стадия – диффузия газа через мембрану, скорость которой может быть выражена первым законом Фика.

Следует отметить, что соотношение скоростей диффузии чистых газов через непористые полимерные пленки хорошо совпадает с соотношением скоростей диффузии этих же газов в их смесях. Таким образом, значения скорости проникания чистых газов через различные мембраны могут использоваться для предварительного выбора материала мембраны. При этом следует иметь в виду, что вещества, природа которых сходна с химической природой полимера, проникают через него быстрее.

С повышением температуры величина удельной производительности для непористых мембран возрастает, однако при этом, как правило, снижается селективность, которую в первом приближении можно представить как соотношение коэффициентов газопроницаемости чистых компонентов разделяемой смеси, например, для воздуха.

Для проведения процессов мембранного газоразделения обычно применяют полимерные пленки и полуволоконные мембраны, причем последние – в аппаратах высокой производительности. Для проведения процессов разделения газовых смесей используют аппараты, которые по конструкции принципиально не отличаются от мембранных аппаратов для жидкофазных процессов разделения.

Мембранное газоразделение применяют: с помощью пористых мембран – в производстве обогащенного урана, для очистки воздуха от радиоактивного криптона, извлечения гелия из природного газа и т. п.; посредством непористых мембран – для выделения водорода из продувочных газов производства аммиака и др. (преимущественно металлические мембраны на основе сплавов палладия), обогащения воздуха кислородом, регулирования газовой среды в камерах плодоовощехранилищ, извлечения водорода, аммиака и гелия из природных и технологических газов, разделения углеводов. В перспективе возможно их применение для рекуперации оксидов серы из газовых выбросов.

4.3. Испарение через мембрану

Испарение через мембрану или первапорация – это процесс разделения жидких смесей, основанный на различной скорости переноса компонентов смеси через полупроницаемую мембрану вследствие различных значений их коэффициентов диффузии. Из исходного раствора через мембрану в токе инертного газа или путем вакуумирования (рис. 4.2) отводятся пары, которые затем концентрируются в конденсаторе. При разделении происходит

растворение вещества в материале мембраны (сорбция), диффузия его через мембрану и десорбция в паровую фазу с другой стороны мембраны. Процесс переноса вещества через мембрану описывается законом Фика. Состав паров зависит от температуры процесса (влияние давления на его характеристики незначительно), материала мембраны, состава разделяемой смеси и др. Для увеличения скорости процесса раствор нагревают до 30–60 °С, а в паровой зоне создают разрежение.

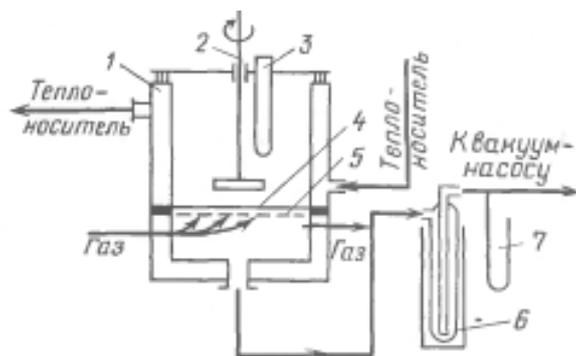


Рис. 4.2. Схема проведения процесса разделения жидких смесей испарением через мембрану: 1 – термостатирующая рубашка; 2 – мешалка; 3 – карман для датчика термоизмерительного прибора; 4 – полупроницаемая мембрана; 5 – пористая подложка; 6 – конденсатор; 7 – вакуумметр

При выборе оптимальных условий разделения данной смеси испарением через мембрану и материала мембраны следует иметь в виду, что скорость проникания через мембрану выше для следующих веществ: а) с меньшей молекулярной массой в ряду гомологов; б) с молекулами меньших размеров при одинаковой молекулярной массе; в) менее сложной структуры при одинаковой молекулярной массе; г) с хорошей растворимостью в материале и высоким коэффициентом диффузии через него.

Для процесса разделения испарением через мембрану применяют пористые и непористые мембраны, обычно на основе различных полимеров (например, полипропилена, полиэтилена и др.). На основе неорганических материалов (например, керамики) изготавливают пористые мембраны. Эти мембраны обладают большим гидродинамическим сопротивлением, поэтому их целесообразно изготавливать композитными – в виде закрепленных на пористых подложках ультратонких селективных пленок. Наибольшую селективность и проницаемость наблюдают у лиофильных систем, т. е. когда полярности мембраны и компонента разделяемой смеси совпадают.

Наиболее перспективно применение данного метода для разделения азеотропных смесей. Эффективное разделение азеотропа объясняется тем, что

механизм разделения методом испарения через мембрану принципиально отличается от широко применяемой для разделения жидких смесей ректификации, основанной на разности давления (упругости) паров компонентов смеси. Вместе с тем сочетание мембранных процессов с ректификацией позволяет получать двух- трехкратный экономический эффект. Например, для разделения смеси этанол-вода (рис. 4.3) с использованием баромембранных методов (микрофльтрации и обратного осмоса) и ректификации можно концентрировать разбавленные растворы до составов, близких к азеотропным. Разделение азеотропных смесей экономически выгоднее проводить испарением через мембрану.

Испарение через мембрану перспективно также для разделения углеводородов различных классов, водных растворов органических кислот, кетонов, очистки сточных вод, смещения равновесия в химических реакциях путем удаления одного из продуктов (например, воды при этерификации) и др.

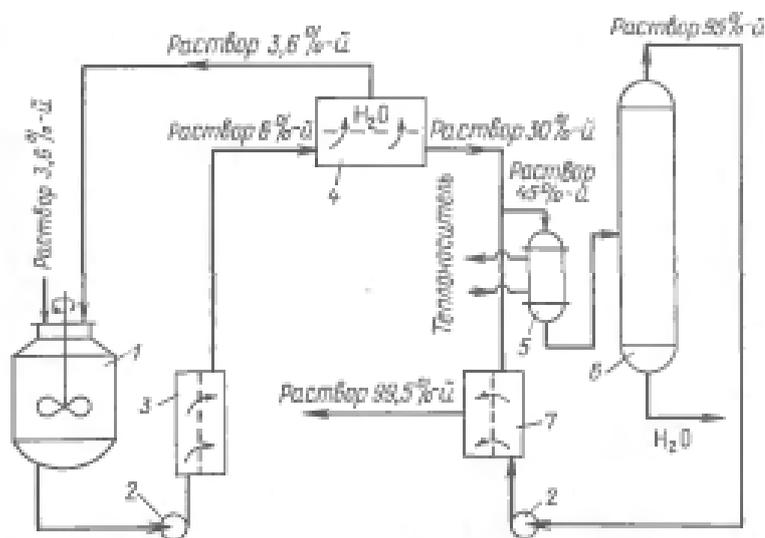


Рис. 4.3. Схема получения концентрированного этанола с применением баромембранных процессов: 1 – ферментатор; 2 – насосы; 3 – микрофльтрационный аппарат; 4 – обратнoосмотический аппарат; 5 – подогреватель; 6 – ректификационная колонна; 7 – мембранный испарительный аппарат

4.4. Жидкие мембраны

В мембранах, получивших название жидких, основное сопротивление переносу вещества связано с диффузией этого вещества через жидкую пленку. Разделяемые мембраной фазы могут быть жидкостью или газом. Перенос вещества из одной фазы в другую возможен при наложении движущей силы к компонентам в фазе 1. Обычно движущая сила — это градиент химического

потенциала, который может быть выражен через концентрации. Разделение происходит из-за различия коэффициентов растворимости и диффузии в жидкой пленке.

Выделяют два качественно различных типа жидких мембран (рис. 4.4). Первый тип – жидкая пленка иммобилизована в порах пористой мембраны. Пористая мембрана служит только сеткой или суппортом для жидкой мембраны. Такой тип мембраны называется иммобилизованной жидкой мембраной или поддерживаемой жидкой мембраной. Такие мембраны могут быть легко приготовлены пропиткой пористой (гидрофобной) мембраны подходящим органическим растворителем.

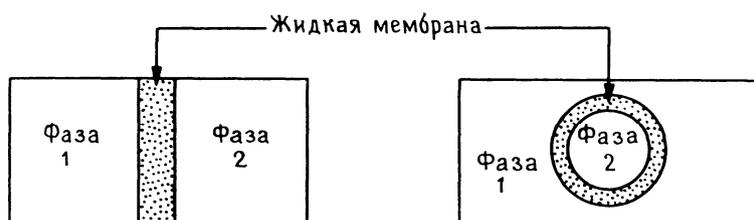


Рис. 4.4. Схема двух типов жидких мембран

Ко второму типу жидких мембран относятся эмульсионные жидкие мембраны, которые также просто образуются, как показано на схеме рис. 4.5. Здесь две несмешивающиеся фазы, например вода и масло, интенсивно перемешиваются, и образующиеся капли эмульсии размером 0,5–10 мкм стабилизируют добавками ПАВ. Образовавшуюся эмульсию типа вода/масло вносят в большой сосуд с водой, в котором формируют новую эмульсию вода/масло/вода. Согласно определению, масляная фаза выполняет в данном случае роль мембраны.

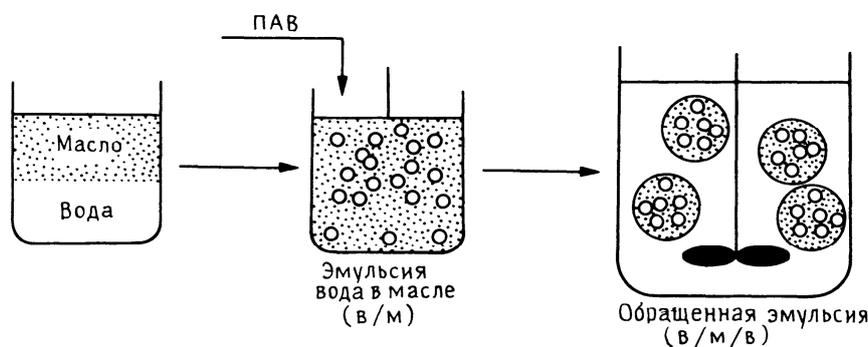


Рис. 4.5. Приготовление эмульсионной жидкой мембраны

Две фазы (фаза 1 и фаза 2) обычно представляют собой водные растворы, тогда как фазой жидкой мембраны является органический растворитель, не смешивающийся с водой. Растворимость является очень важным фактором,

определяющим стабильность этих систем. Стабильность жидких мембран будет детально обсуждена ниже.

Такие жидкие мембраны используются только в отдельных случаях, так как их селективность невелика. Селективности определяются в основном различиями коэффициентов распределения компонентов фазы 1 в жидкостях. Если компоненты близки по своим свойствам, эти различия невелики. Коэффициенты диффузии сходных по размерам компонентов мало отличаются друг от друга, поэтому селективности, которые определяются различием коэффициентов растворимости и диффузии, будут в таких случаях не очень высокими.

Значительного увеличения селективностей можно достичь введением в жидкую мембрану молекул-переносчиков, которые имеют сродство к какому-либо компоненту в фазе 1. Переносчик ускоряет транспорт этого специфического компонента. Этот тип переноса вещества обычно называют транспортом с переносчиком или облегченным транспортом.

5. Термомембранные процессы

Большинство мембранных процессов являются изотермическими, и в них в качестве движущей силы выступает разность концентраций, давлений или электрического потенциала.

Если мембрана разделяет две фазы, имеющие разную температуру, тепло будет передаваться от фазы с более высокой температурой к фазе с более низкой температурой. Кроме потока тепла наблюдается также поток массы, а процесс называется термоосмосом или термодиффузией.

Другим мембранным процессом, протекающим под действием градиента температуры, является мембранная дистилляция. Пусть пористая мембрана разделяет две жидкости, не смачивающие мембрану. В том случае, если жидкости находятся при разных температурах, возникающая разность давления пара заставляет молекулы пара проникать из высокотемпературной части (высокое давление пара) в низкотемпературную (низкое давление пара). Основные представления о мембранной дистилляции рассмотрены ниже.

5.1. Мембранная дистилляция

Процесс мембранной дистилляции происходит в системе, в которой две жидкости или два раствора, разделенные пористой мембраной, поддерживаются при различных температурах. Жидкости или растворы не должны смачивать стенки пор мембраны, в противном случае за счет

капиллярных сил поры мгновенно заполнятся жидкостью. Таким образом, в случае водных растворов нужно использовать несмачиваемые пористые гидрофобные мембраны. Схема процесса мембранной дистилляции представлена на рис. 5.1.

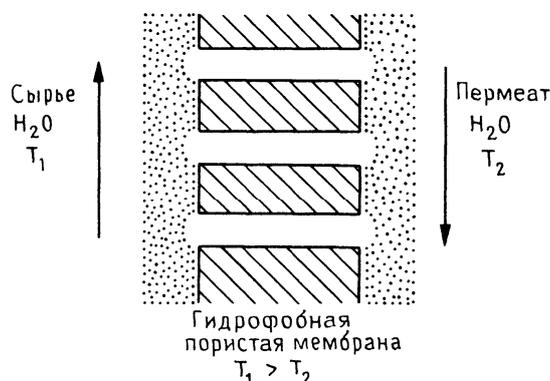


Рис. 5.1. Схема процесса мембранной дистилляции

Если обе жидкие фазы представлены чистой водой, то в отсутствие разницы температур система находится в равновесии и транспорт в ней отсутствует. Если температуру одной из фаз повысить, на мембране возникнет градиент температуры, приводящий к разному давлению паров по обе стороны мембраны. Так что парообразные молекулы будут переноситься через поры мембраны со стороны с большим давлением паров на сторону с меньшим давлением паров. Возникший транспорт осуществляется в три стадии:

- испарение на стороне с более высокой температурой;
- перенос парообразных молекул через поры гидрофобной пористой мембраны;
- конденсация на стороне с более низкой температурой.

Мембранная дистилляция является единственным мембранным процессом, в котором мембрана непосредственно в акте разделения не участвует, и ее единственная функция сводится к роли барьера между двумя фазами. Селективность процесса целиком определяется возникающими равновесиями жидкость — пар. Таким образом, компонент с наибольшим парциальным давлением обнаруживает наибольшие скорости транспорта. Например, в случае смеси этанол — вода в условиях, когда мембрана не смачивается растворами спирта низкой концентрации, оба компонента будут переноситься через мембрану, но скорость переноса этанола всегда будет выше, чем у воды. В случае солевых растворов, например NaCl в воде, создается только давление паров воды, так как давлением паров NaCl можно пренебречь, и только вода будет проникать через мембрану, причем с очень высокой селективностью.

Перенос летучих компонентов через мембрану может быть описан феноменологическими уравнениями, в которых поток пропорционален движущей силе, т. е. разности температур по обе стороны мембраны. Различие температур приводит к различию давлений пара (связь между давлением пара и температурой определяется уравнением Клаузиуса — Клапейрона):

$$\ln \Delta P = \Delta H_{\text{vap}} / RT + C.$$

(Для неидеальных систем нужно пользоваться другими эмпирическими соотношениями, например соотношениями Уилсона, Маргулиса и ван Лаара.)

Феноменологическое уравнение для потока имеет следующий вид:

$$J_i = B \Delta p_i.$$

В этом выражении поток определяется двумя параметрами: параметр B характеризует свойства мембраны, а параметр Δp — условия осуществления процесса. Коэффициент пропорциональности B зависит от таких свойств мембраны, как природа материала (степень гидрофобности или гидрофильности), структура пор, пористость, которая должна быть по возможности высокой. Толщина мембраны также непосредственно влияет на величину потока: чем тоньше мембрана, тем выше величина потока. Распределение пор по размерам в мембране должно быть достаточно узким, особенно это касается больших пор, поскольку они смачиваются в первую очередь. Параметр Δp , напротив, зависит только от разности температур ΔT .

Не менее важными параметрами процесса оказываются гидродинамические условия (скорость потока) и конструкции модулей, поскольку от них зависит температурная поляризации системы, а следовательно, и величина движущей силы.

Мембранная дистилляция основана на концепции, что дистилляция происходит внутри пористой мембраны. Обязательным свойством дистилляционной мембраны должна быть ее несмачиваемость жидкой фазой, поскольку при смачивании жидкость самопроизвольно заполняет поры мембраны. Смачиваемость определяется взаимодействиями между жидкой фазой и полимерным материалом мембраны, причем несмачивание наблюдается при низком сродстве между фазами. Оценить смачивание можно путем измерений контактных углов в трехфазном контакте: капля жидкости помещается (в газовой среде) на непористую плоскую, гладкую поверхность и измеряется ее контактный угол. При малом сродстве контактный угол θ будет больше 90° , а жидкость не будет смачивать твердую поверхность. Принцип измерения контактных углов показан на рис. 5.2.

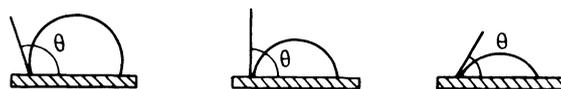


Рис. 5.2. Контактный угол жидкой капли на поверхности твердого непористого материала

При смачивании ($\theta < 90^\circ$) жидкость пропитывает поры пористого материала.

Вторым параметром, от которого зависит смачивание, является поверхностное натяжение жидкости. Поверхностное натяжение определяется межмолекулярными взаимодействиями, такими как дисперсионные силы, силы взаимодействия диполей и водородные связи. В углеводороде, например гексане, действуют только слабые дисперсионные силы, поэтому поверхностное натяжение мало. А при образовании водородных связей, как, например, в воде, межмолекулярные силы очень велики и соответственно поверхностное натяжение тоже.

При возникновении контакта между жидкостью и гладкой полимерной поверхностью могут наблюдаться различные контактные углы (на рис. 5.2 три принципиально разных случая), величина которых зависит от сродства между жидкостью и полимером. Если контактный угол больше 90° , жидкость не смачивает поверхность, этот случай соответствует очень слабому взаимодействию между жидкостью и полимером, например, вода — полипропилен. При контактных углах меньше 90° жидкость смачивает поверхность, и наконец, при $\theta = 0$ жидкость растекается по поверхности.

Третий важный фактор — поверхностная энергия полимера, поскольку смачиваются, как правило, высокоэнергетические поверхности. Таким образом, во избежание смачивания полезно использовать тонкопористые мембраны, жидкости с большим поверхностным натяжением (вода) и полимерные материалы с низкой поверхностной энергией, такие как полипропилен, политетрафторэтилен и поливинилиденфторид.

Границы применимости мембран определяются смачиванием, поэтому процесс мембранной дистилляции применим в основном к водным растворам, содержащим неорганические растворенные вещества. Поверхностное натяжение таких растворов мало отличается от поверхностного натяжения воды. Применение мембранной дистилляции может быть двух типов: 1) продуктом процесса является пермеат и 2) целевой продукт — ретентат.

Пермеат является целевым продуктом большинства используемых процессов мембранной дистилляции. С помощью мембранной дистилляции в качестве пермеата получают высококачественные вещества, например, воду для

полупроводниковой промышленности; бойлерную питающую воду для энергетических установок; опресненную морскую воду.

Качество пермеата остается высоким даже при очень высоких концентрациях раствора на входе в мембрану. При обессоливании морской воды с помощью обратного осмоса процесс сильно зависит от осмотического давления высококонцентрированных растворов, подающихся на мембрану, в то время как при мембранной дистилляции используются и более концентрированные растворы без заметного снижения эффективности мембраны.

В ряде случаев мембранную дистилляцию используют для концентрирования растворов, например: при обработке сточных вод; при концентрировании солей, кислот и т. д.

Простейшая конструкция аппарата мембранной дистилляции представляет собой две емкости, разделенные мембраной. Испарение происходит в высокотемпературной части аппарата, что должно сопровождаться понижением температуры жидкости. Конденсация же происходит в низкотемпературной ячейке, в которой температура, наоборот, повышается. В промышленных установках процесс проводится в противоточном режиме, что позволяет поддерживать постоянную разность температур по обе стороны мембраны при непостоянной разности давления пара. Схема подобной противоточной установки представлена на рис. 5.3.



Рис. 5.3. Схема противоточной установки мембранной дистилляции

5.2. Термоосмос

Термоосмос, или термодиффузия, — это процесс, в котором пористая или непористая мембрана разделяет две фазы, различающиеся по температуре. Вследствие разности температур возникает объемный поток от более нагретой к более охлажденной стороне, сохраняющийся до установления термодинамического равновесия. Следует иметь в виду, что между термоосмосом и мембранной дистилляцией имеются существенные различия, поскольку эффективность процесса в первом случае определяется мембраной, а во втором — мембрана выполняет лишь роль барьера между двумя несмачивающими жидкостями, а селективность определяется равновесием жидкость — пар. Однако в обоих случаях движущей силой является разность температур.

6. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН

Поляризационными явлениями называются явления, происходящие в тонком слое разделяемой смеси вблизи поверхности мембраны по причине её полупроницаемости. Поскольку через мембрану проходит один компонент, а второй ею задерживается, обязательно происходит изменение соотношения концентраций в объеме исходного раствора. Эти изменения распределены в объеме раствора неравномерно.

Рассмотрим типичную картину такого распределения по компоненту, который задерживается мембраной (рис. 6.1).

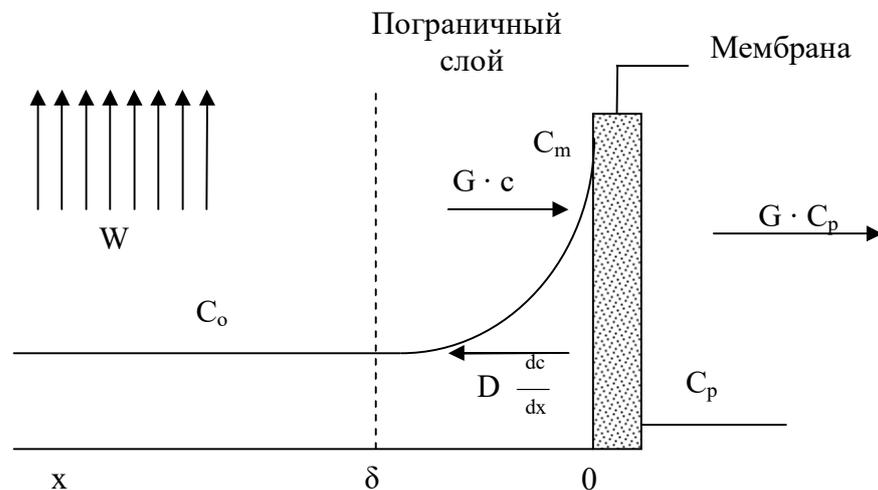


Рис. 6.1. Распределение задерживаемого мембраной вещества у поверхности мембраны

Вдоль мембраны движется поток исходного раствора с объемным расходом W м³/с и с концентрацией по задерживаемому компоненту C_0 . Под действием движущей силы (градиент давления) через мембрану проникает поток пермеата G с концентрацией компонента $C_p < C_0$. Из-за того, что отток воды происходит из прилежащего к мембране слоя раствора, в этом слое концентрация компонента растет по мере приближения к поверхности мембраны.

На рис. 6.1 показан стационарный процесс при $W = \text{const}$, $G = \text{const}$. Толщина слоя, в котором становится заметным рост C , составляет δ , а максимальная концентрация на поверхности мембраны – C_m . Благодаря тому, что $C_m > C_0$, происходит диффузионный перенос компонента от мембраны в ядро потока $D \frac{dc}{dx}$.

Такой характер изменения концентрации будет одинаков для любого задерживаемого мембраной компонента – неорганических ионов и солей, водорастворимых органических соединений, в том числе высокомолекулярных, для коллоидных и взвешенных частиц. Понятно, что все баромембранные процессы сопровождаются поляризационными явлениями. Отличия будут в том, что разные вещества по разному ведут себя при концентрировании: у некоторых может быть превышен предел растворимости и они будут выпадать в осадок, некоторые образуют пространственные сетки и превращаются в гель, некоторые начинают накапливаться на мембране за счет адсорбции и поверхностных сил. На рис. 6.2 условно показаны эти ситуации в виде дополнительных сопротивлений массопереносу через мембрану.

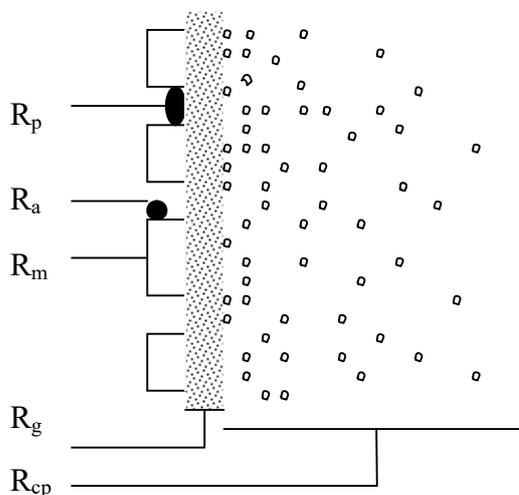


Рис. 6.2. Различные типы сопротивлений массопереносу через мембрану:
 R_p – перекрывание пор; R_a – адсорбция; R_m – мембрана; R_g – гелевый слой;
 R_{cp} – слой повышенной концентрации растворенных веществ

Удельная производительность мембраны в общем виде выражается уравнением:

$$G = \Delta P / (\eta \cdot R_t), \quad (6.1)$$

где η – вязкость; $R_t = R_p + R_a + R_m + R_g + R_{cp}$ – общее сопротивление массопереносу.

В идеальном случае $R_t = R_m$, но на практике всегда встречаются и другие сопротивления. Их следствием является снижение производительности мембран и установок, поэтому с поляризационными явлениями необходимо бороться.

6.1. Концентрационная поляризация

Концентрационной поляризацией (КП) называется явление формирования у поверхности мембраны пограничного слоя, в котором концентрация растворенного вещества больше, чем в исходном растворе. Рассмотрим последовательность этого формирования (рис. 6.3)

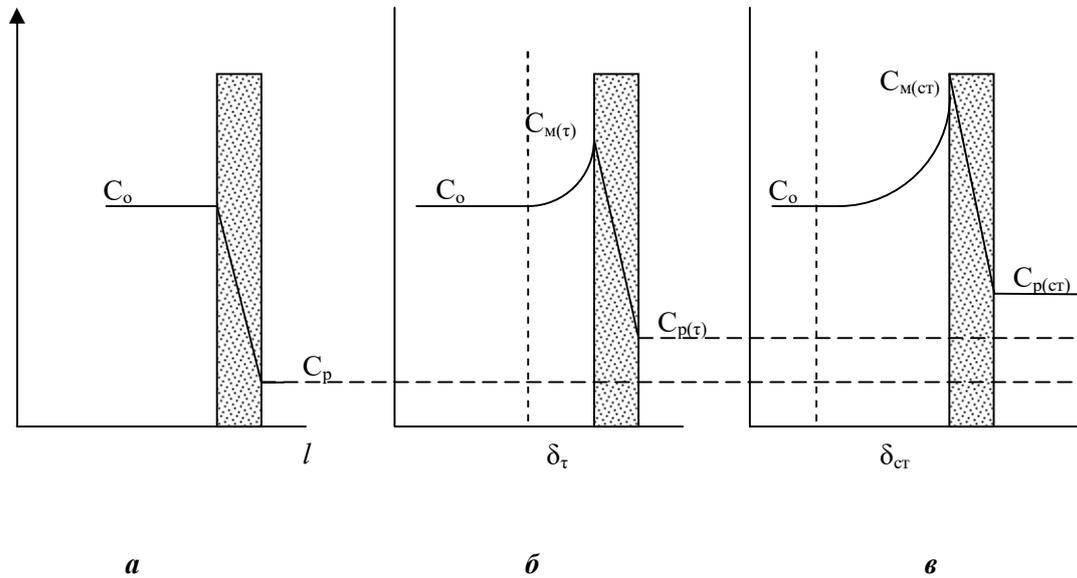


Рис. 6.3. Соотношения между концентрациями исходного раствора C_0 и пермеата C_p в условиях: а – отсутствия КП; б – промежуточного состояния КП; в – стационарного состояния КП

В начальный момент времени ($\tau=0$) концентрация пермеата соответствует истинной задерживающей способности мембраны:

$$R = (C_0 - C_p)/C_0; \quad C_p = C_0(1 - R). \quad (6.2)$$

Величина R сохраняется постоянной на значительном диапазоне концентраций, по крайней мере, до границы дальней гидратации (ГДГ), т.е. $R = \text{const}$.

В промежуток времени τ концентрационная поляризация создаёт пограничный слой толщиной δ_τ с концентрацией на мембране $C_{m(\tau)}$, и теперь при $R = \text{const}$ концентрация пермеата $C_{p(\tau)} > C_p$. Спустя некоторое время наступит стационарное для данных условий состояние, когда $C_{m(st)} > C_{m(\tau)} > C_0$ и $C_{p(st)} > C_{p(\tau)} > C_p$, а $\delta_{st} > \delta_\tau$.

В процессе мембранного разделения анализ пермеата покажет, что наблюдаемая задерживающая способность мембраны заметно меньше, чем истинная, так как:

$$R_{\text{набл}} = (C_o - C_{p(\text{ст})}) / C_o < (C_o - C_p) / C_o = R_{\text{ист}} \quad (6.3)$$

Относительное сравнение величины КП в процессах обратного осмоса и ультрафильтрации говорит в пользу обратного осмоса, т.к. величины G меньше, а коэффициенты диффузии заметно больше (для неорганических ионов в отличие от макромолекул).

6.2. Гелевая поляризация

Когда мы имеем дело с растворами высокомолекулярных соединений (ВМС), т.е. осуществляем процесс ультрафильтрации, вся картина осложняется тем, что при определенной концентрации начинается межмолекулярное ассоциирование ВМС с образованием пространственной сетки. Это состояние вещества называется гель и возникает оно за счет уменьшения гидратных оболочек функциональных групп молекул ВМС и реализации водородных связей между молекулярными цепями.

Для растворов ВМС существует характеристическая концентрация гелеобразования – C_g , при которой внутри геля нет свободной воды, эта система имеет определенную плотность и вязкость и другие параметры.

На рис. 6.4 представлена ситуационная схема на мембране в условиях сформированного слоя геля.

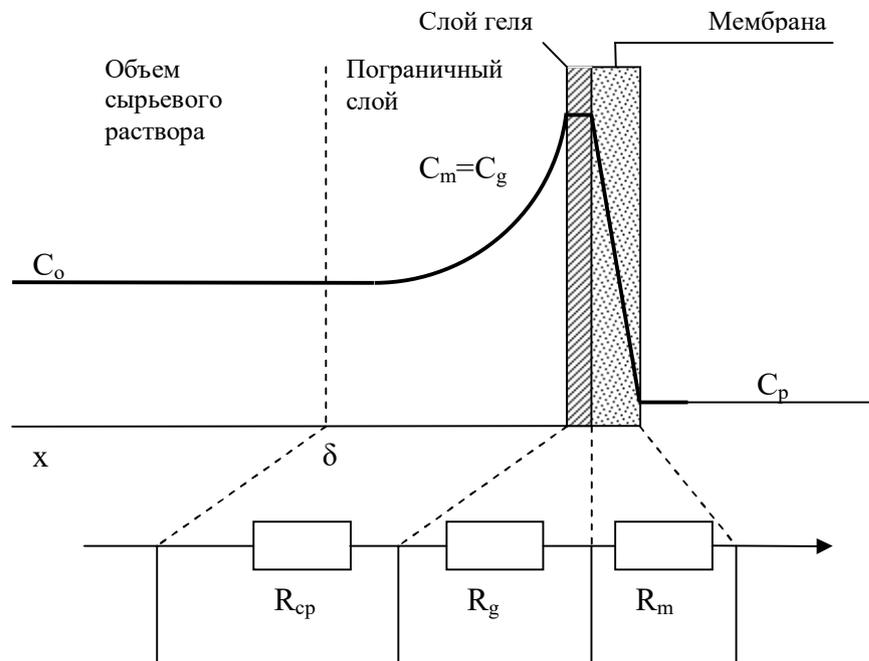


Рис. 6.4. Распределение концентраций задерживаемого компонента в условиях существования слоя КП и гелевого слоя

Появление еще одного сопротивления R_g переносу вещества через мембрану снижает производительность мембраны. В самом гелевом слое концентрация постоянна и равна C_g . Явление стали называть «гелевая поляризация» (ГП).

Если в условиях гелевой поляризации повысить рабочее давление, то величина C_g не изменится, а вот толщина гелевого слоя увеличится и сам гелевый слой уплотнится. Естественно, вырастет величина R_g , а с какого-то момента слой геля станет лимитирующим фактором.

6.3. Осадкообразование на мембране

Из рассмотренных выше обстоятельств можно сделать вывод, что и КП и ГП – это обратимые и стационарные явления. В дальнейшем мы рассмотрим, как можно уменьшать влияние КП и ГП, но в любом случае удельная производительность мембраны после формирования слоя КП и затем слоя ГП снизится и дальше будет оставаться постоянной.

На практике же часто наблюдается непрерывное снижение производительности, как показано на рис. 6.5.

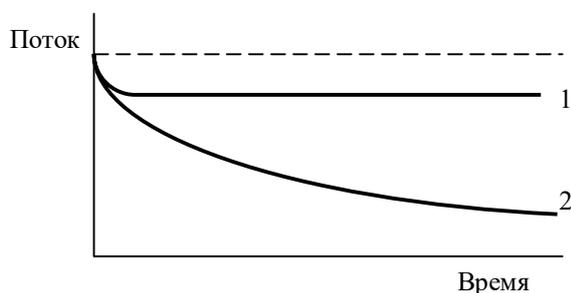


Рис. 6.5. Изменение удельной производительности мембран во времени.

Различаются вклады КП и ГП (1), а также осадков на мембране (2)

Именно накапливание осадков (отложений) на поверхности мембраны является причиной неуклонного падения проницаемости.

Что может осаждаться на мембране? Прежде всего, те частицы, которые уже присутствуют в перерабатываемом растворе – коллоидные и взвешенные неорганические и органические вещества (гидроокиси металлов, оксиды, песок – SiO_2 , микроорганизмы, ассоциаты органических веществ и ВМС, различная пыль и т.п.). Во-вторых, те соединения, которые образуются в слое КП за счет превышения предела растворимости – CaSO_4 , CaCO_3 , Mg(OH)_2 , белковые глобулы. В-третьих, адсорбируемые на материале мембраны вещества – гуминовые соединения, белки, другие макромолекулы, ПАВ, которые формируют мономолекулярные блокирующие слои.

Интенсивность формирования и прочность удержания отложений на мембране зависят от заряда поверхности, степени ее гидрофильности, наличия условий для зарождения кристаллообразования, размеров частиц и пор, концентрации частиц, температуры и рН, возможности полимеризации на поверхности и других факторов. Общей теории этих процессов не существует, поэтому в инженерных расчетах пользуются экспериментальными методами оценки забиваемости мембраны.

Один из методов – определение индекса мембранной фильтрации (ИМФ). Для этого строят зависимость величины τ/V от V (рис. 6.6).

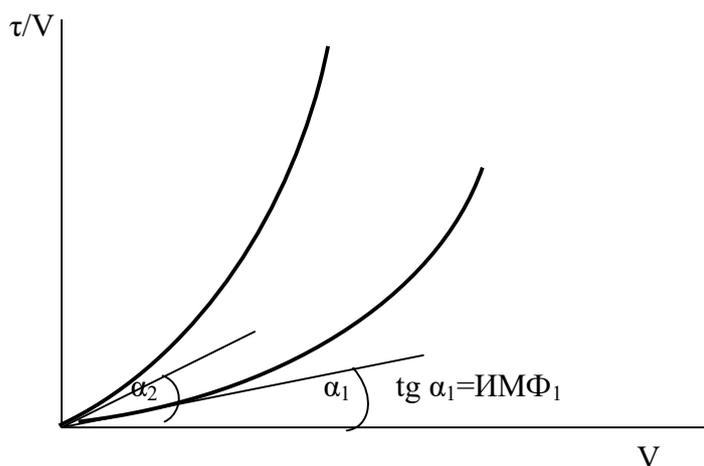


Рис. 6.6. Экспериментальная зависимость обратной скорости фильтрации от объема фильтрата

Обратная скорость фильтрации показывает, как долго накапливается единица объема фильтрата. Тангенс угла наклона касательной принимают за величину ИМФ.

6.4. Влияние поляризационных явлений на удельную производительность мембран

Накопление растворенного вещества у поверхности мембраны соответственно увеличивает осмотическое давление раствора в пограничном слое. Осмотический поток уменьшает массоперенос через мембрану, и это заметное уменьшение встречается в условиях КП при обратном осмосе и в условиях ГП – при ультрафильтрации.

Осадкообразование на мембране увеличивает общее сопротивление массопереносу за счет чисто гидравлических причин, так как слой осадка по сути формирует дополнительную пористую перегородку.

Компенсировать потерянную производительность можно увеличением рабочего давления, однако усилившийся массоперенос через мембрану

немедленно приводит к росту КП, увеличению толщины слоя ГП, уплотнению и утолщению слоя осадка. Для каждой системы «мембрана – раствор» существует некоторое критическое давление, выше которого удельная производительность больше не растет (рис. 6.7).

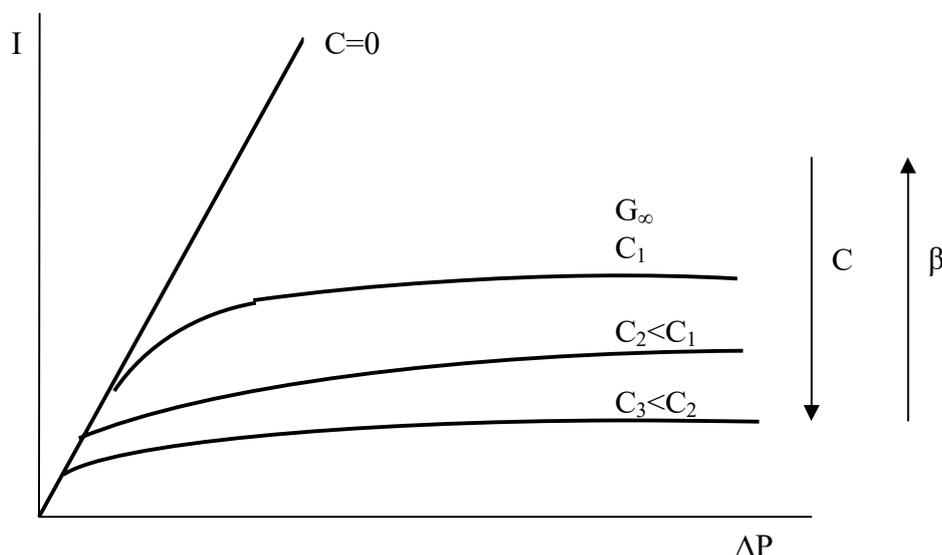


Рис. 6.7. Влияние величины движущей силы ΔP на удельную производительность мембраны для чистой воды и растворов различной концентрации

Для чистой воды ($C=0$) поток через мембрану растет пропорционально движущей силе. Для растворов вначале сохраняется та же зависимость, затем рост замедляется и прекращается. Достигается предельная удельная производительность G_{∞} , характерная для каждой концентрации и зависящая от коэффициента массоотдачи β , т.е. от условий проведения процесса.

Осадки на мембране создают дополнительное сопротивление массопереносу, величина которого зависит от структуры и пористости осадка, его толщины. При выбранных условиях проведения процесса это сопротивление R_p тоже будет иметь предельное значение, т.е. наступит некоторое стационарное состояние.

6.5. Способы снижения влияния поляризационных явлений

Поляризационные явления снижают и удельную производительность мембраны, и часто эффективность разделения. Поэтому стремление уменьшить их влияние продиктовано желанием повысить экономическую привлекательность мембранной технологии.

Принципиально надо учитывать, что любые технические решения требуют дополнительных затрат – и энергетических и финансовых. Поэтому

хорошим решением будет такое, у которого экономический эффект от использования будет больше, чем затраты на внедрение.

Все способы можно разделить на три группы:

- предварительная обработка разделяемых растворов;
- изменение параметров проведения процесса;
- регенерация мембран.

Способы первой группы основаны на том, что изменяется состав исходного раствора либо путём предварительного вывода определенных компонентов, либо путём добавления веществ, изменяющих поведение компонентов при концентрировании.

1. Если главная задача – обессоливание раствора, то из него необходимо вывести все компоненты, способные образовать гели или отложения на мембране. Для этого используют фильтрование, коагуляцию с отстаиванием, центрифугирование. Удачным решением является каскадная фильтрация – сначала на сетке с ячейкой 10–20 мкм, затем микрофильтрация – 0,2–0,5 мкм, затем ультрафильтрация – 0,005–0,01 мкм.

2. Обезжелезивание растворов. Железо при гидролизе превращается в гидроксид $Fe(OH)_3$ – ржавчину, которая на мембране образует гели, часто необратимые. Поэтому необходимо в раствор сначала ввести окислитель – O_3 , O_2 , другие, которые железо двухвалентное окислят до трехвалентного, выдержать раствор до образования хлопьев $Fe(OH)_3$, далее отфильтровать и только потом подавать на мембраны.

3. Вывод растворенных органических компонентов адсорбцией на активированном угле, цеолитах и других молекулярных сорбентах.

4. Изменение кислотности растворов. Достигают этого добавлением в раствор кислоты или щелочи. При этом может измениться способность к гелеобразованию, пределы растворимости, конформация молекул и т.п., что предотвратит выпадение осадка или появление геля.

5. Введение ингибиторов осадкообразования. Обычно это делают для предотвращения выпадения солей жесткости – сульфатов и карбонатов Ca и Mg.

Чем выше удельная производительность мембраны и чем меньше коэффициент массоотдачи от ядра потока к мембране, тем сильнее влияние концентрационной поляризации. Суть большинства способов второй группы сводится к интенсификации отвода задерживаемых компонентов от мембраны в ядро потока.

6. Уменьшение удельной производительности мембраны является эффективным способом. Это достигают снижением движущей силы процесса или выбором мембраны с меньшим размером пор. Недостатки – необходимость

увеличения общей потребной площади мембраны для обеспечения заданной производительности.

7. Повышение температуры разделяемого раствора, что приводит к снижению его вязкости и увеличению коэффициента диффузии. Недостаток – большие энергозатраты.

8. Повышение скорости потока вдоль мембраны до достижения турбулентного режима. При этом в потоке возникают поперечные вихри, создающие конвективный перенос жидкости от мембраны в ядро потока (замена молекулярной диффузии конвективной диффузией). Это полезно с точки зрения концентрационной поляризации. Основной недостаток способа – низкий коэффициент концентрирования при большом объемном расходе вдоль мембраны.

9. Размещение над мембраной турбулизирующих вставок – гофрированных, спиральных, перфорированных. Турбулизаторы могут увеличить коэффициент массоотдачи в 4–10 раз. На рис. 6.8 показано принципиальное действие турбулизаторов в межмембранном канале.

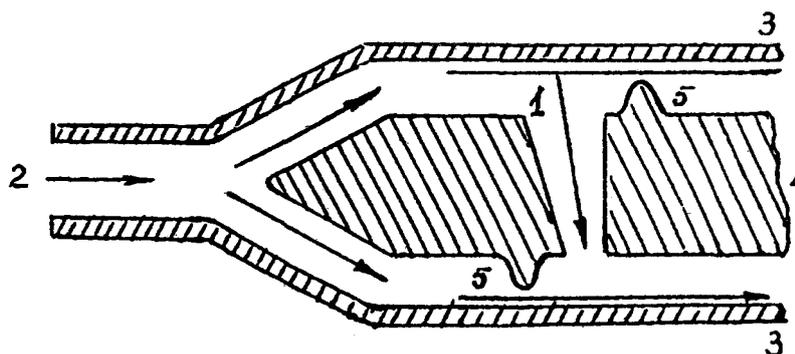


Рис. 6.8. Турбулизирующая вставка в канале между мембранами:

- 1 – отверстие для перетока; 2 – вход в канал; 3 – полупроницаемые мембраны;
4 – пластина турбулизатора; 5 – дросселирующий выступ

10. Ведение в поток гетерогенных частиц – лучше всего пузырей газа, которые по ходу потока вибрируют и способствуют размыванию поляризационных слоев.

11. Применение механической вибрации инфра- и ультразвукового диапазона. Излучатель вибрации можно расположить в потоке и передавать колебания по жидкости, можно подвергать вибрации саму мембрану.

12. Эффективным способом снятия поляризационных явлений является движущаяся мембрана. Самый простой тип движения – вращение. Мембранный элемент выполняют в виде двухстороннего диска и вращают со скоростью 500–1000 об/мин. Пермеат выходит через полый вал, а между соседними мембранными дисками устанавливают неподвижные кольца-турбулизаторы

(рис. 6.9). В щелевых зазорах между мембраной и турбулизатором зарождаются так называемые вихри Тейлора, обеспечивающие интенсивную турбулизацию и увеличение коэффициента массоотдачи β . Недостаток – противодействие центробежной силы внутри мембранных элементов потоку пермеата.

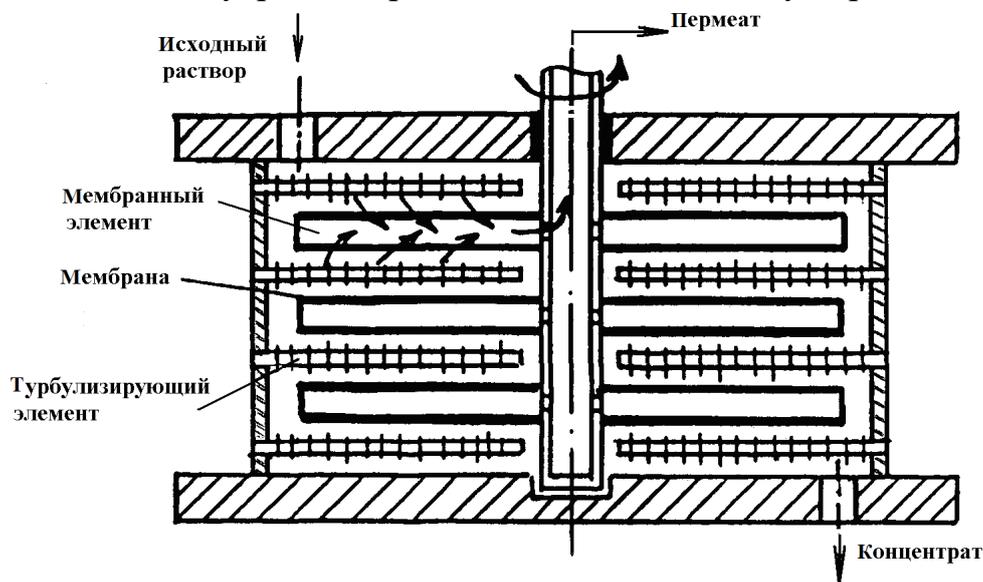


Рис. 6.9. Принципиальная схема разделительного аппарата с вращающимися мембранными дисковыми элементами

13. Более простым динамическим действием является вращение турбулизаторов над поверхностью мембраны. На рис. 6.10 показано принципиальное устройство такого аппарата. Турбулизаторы выполнены в виде перфорированных дисков, при вращении которых в отверстиях возникают турбулизирующие вихри, направленные к поверхности мембран. Скорость вращения достаточно мала – 200–400 об/мин.

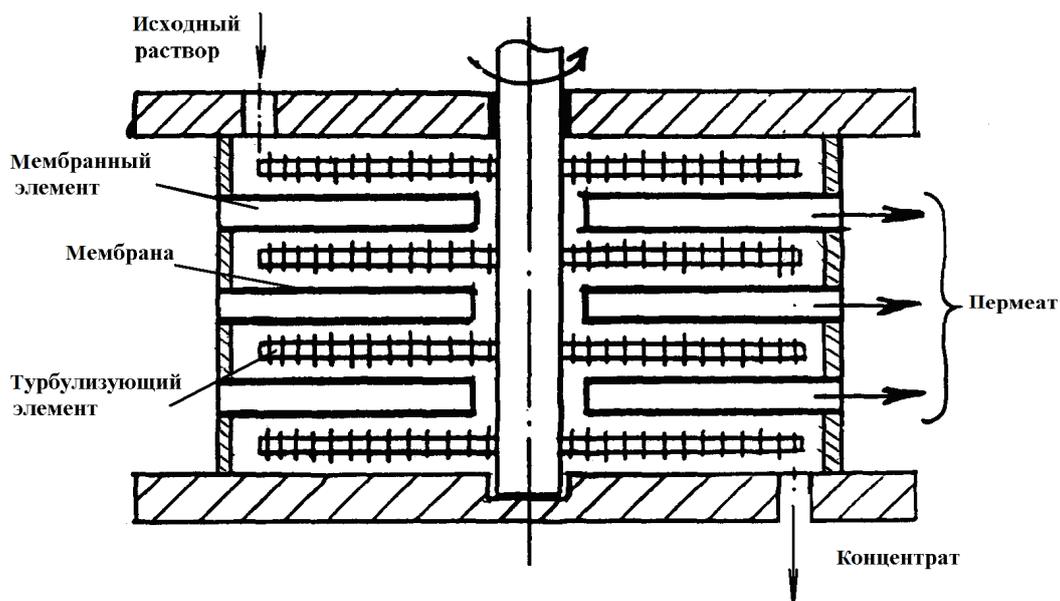


Рис. 6.10. Принципиальная схема разделительного аппарата с вращающимися дисковыми турбулизаторами

Третья группа способов основана на периодическом восстановлении разделительных свойств мембраны путем очистки ее от накопившихся наслоений. Выбор способа такой очистки зависит от механических и химических свойств мембраны.

14. Гидравлическая очистка обратным потоком пермеата. Речь идет о периодической подаче пермеата из-под мембраны в камеру исходного раствора. При этом в камере снимают давление, но продолжают прокачивать раствор. Схема такой очистки показана на рис. 6.11.

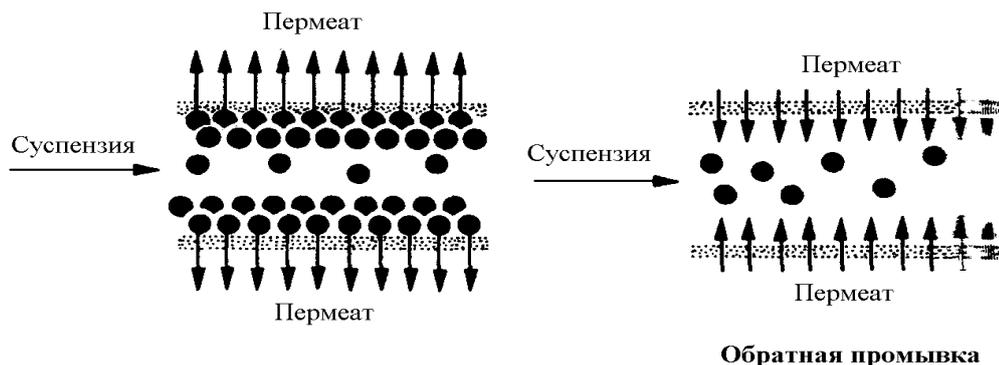


Рис. 6.11. Принцип обратной промывки

Способ применим для мембран с высокой механической прочностью.

15. Гидравлическая очистка реверсивным потоком концентрата. Здесь речь идет о периодической смене направления движения исходного потока вдоль мембраны. Принципиальная схема осуществления способа показана на рис. 6.12.

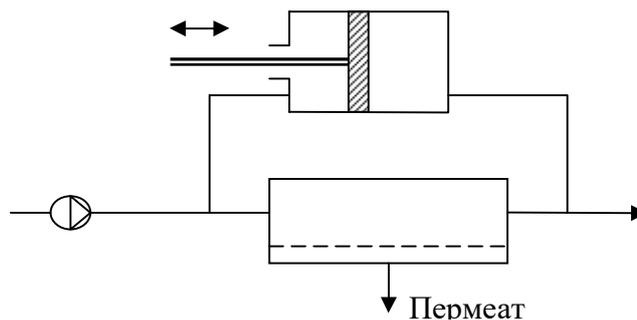


Рис. 6.12. Очистка мембран реверсивным потоком концентрата

16. Механическая очистка мембран с помощью мягких губчатых тел, которые проталкиваются вдоль мембраны потоком исходного раствора, снимая с поверхности гелевые и осадочные образования.

17. Химическая очистка мембран периодическим заполнением межмембранных каналов химическими реагентами, растворяющими

образовавшиеся отложения. Очень важно правильно выбрать моющее средство, которое не должно растворять мембрану, а также подобрать его концентрацию и режим мойки.

Среди наиболее употребляемых следующие:

- кислоты – фосфорная, лимонная, соляная;
- щелочи – сода, гидроксид натрия;
- комплексообразователи – этилендиаминтетрауксусная кислота;
- поверхностно-активные вещества;
- дезинфицирующие вещества – H_2O_2 , $NaOCl$;
- ферменты для ускорения гидролиза;
- чистая вода.

7. Мембраны

7.1. Классификация мембран

Мембраны, используемые в различных мембранных процессах можно классифицировать по разным признакам. Наиболее простой является классификация всех мембран на природные (биологические) и синтетические, которые, в свою очередь, подразделяются на различные подклассы, исходя из свойств материала (рис. 7.1).

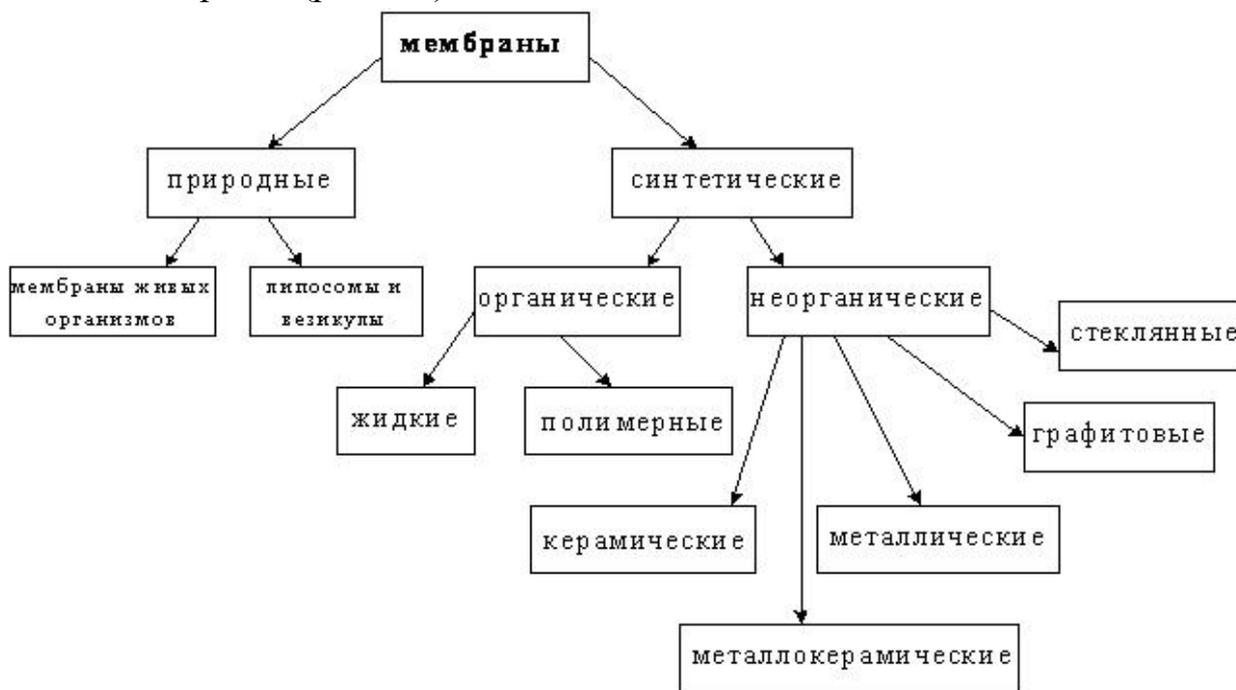


Рис. 7.1. Классификация мембран по материалу и происхождению

Другой способ классификации мембран – по морфологии – позволяет разделить твердые синтетические мембраны на пористые и непористые, симметричные и асимметричные, композиционные и однородные по материалу – по структуре, а также на плоские, трубчатые и половолоконные – по форме.

7.2. Методы изготовления синтетических мембран

Для получения мембран могут быть использованы все виды синтетических материалов от неорганических (керамика, стекло или металлы) до органических (все виды полимеров). Основным принципом модифицирования этих материалов является получение требуемой структуры мембраны с морфологией, соответствующей данному процессу разделения. Выбор материала ограничивает методику приготовления, получаемую морфологию мембраны и принцип разделения. Другими словами, не всякая проблема разделения может быть решена с помощью данного типа материала.

Для получения синтетических мембран применяется ряд различных методов. Некоторые из них могут быть использованы для приготовления как органических (полимерных), так и неорганических мембран. Наиболее важные методы — это спекание, растяжение (вытяжка), травление ядерных треков, выщелачивание из пленки, инверсия фаз и нанесение покрытий.

Спекание

Этот метод достаточно прост, он позволяет получить пористые мембраны как из органических, так и из неорганических материалов. Метод включает прессование порошка, содержащего частицы данного размера, и нагрев при повышенных температурах. Требуемая температура зависит от используемого материала. В ходе спекания поверхность между контактирующими частицами исчезает. Схематически процедура приготовления мембран этим методом представлена на рис. 7.2.



Рис. 7.2. Схема, иллюстрирующая процесс спекания

Для этого метода может быть применен широкий круг материалов, таких как порошки полимеров (полиэтилен, политетрафторэтилен, полипропилен), металлы (нержавеющая сталь, вольфрам), керамика (оксиды алюминия и циркония), графит (углерод) и стекла (силикаты). Размер пор в получаемой мембране зависит от размера частиц и от распределения частиц по размерам в порошке. Чем уже распределение частиц по размерам, тем уже распределение пор по размерам в получаемой мембране. Метод позволяет получать поры размером от 0,1 до 10 мкм, причем нижний предел определяется минимальным размером используемых частиц.

Спекание — это очень распространенный метод приготовления мембран из политетрафторэтилена — химически и термически весьма устойчивого и

нерастворимого полимера. Фактически все упоминаемые здесь основные материалы для процесса спекания имеют общую особенность — высокую химическую, термическую и механическую устойчивость, особенно это относится к неорганическим материалам.

Однако с помощью спекания могут быть получены только микрофильтрационные мембраны. Пористость пористых полимерных мембран обычно низка, в области от 10 до 20 % или немного выше, тогда как у пористых металлических фильтров она может достигать 80 %.

Вытяжка

По этому методу экструдированная пленка (или фольга), сделанная из частично-кристаллического полимерного материала (политетрафторэтилена, полипропилена, полиэтилена), вытягивается по направлению, перпендикулярному направлению экструзии. В процессе экструзии кристаллические области оказываются ориентированными параллельно направлению экструзии. При приложении механического напряжения образуются маленькие трещины и получается пористая структура с размером пор от 0,1 мкм до 3 мкм. Для этой методики могут быть использованы только частично-кристаллические полимерные материалы. Пористость этих мембран выше, чем мембран, полученных с помощью спекания, и достигает 90 %.

Травление треков для получения ядерных фильтров

Простейшая геометрия пор в мембране — это ансамбль параллельных цилиндрических пор одинакового размера. Такая структура может быть получена с помощью травления.

По этому методу пленка (часто поликарбонатная) или фольга подвергаются облучению потоком высокоэнергетических частиц, направленным перпендикулярно пленке. Частицы повреждают полимерную матрицу и образуют треки. Пленка затем погружается в ванну с кислотой (или щелочью), и полимерная матрица подвергается травлению по этим трекам, что приводит к образованию цилиндрических пор с узким распределением по размерам. Размер пор находится в области от 0,02 до 10 мкм, но поверхностная пористость низка (не выше 10 %). Выбор материала зависит в основном от толщины получаемой пленки и от энергии используемых частиц (обычно около 1 МэВ). Максимальный пробег частиц с этой энергией порядка 20 мкм. Если энергия частиц возрастает, толщина пленки может быть также увеличена и даже могут быть использованы неорганические материалы (например, слюда). Пористость в основном зависит от времени облучения, в то время как диаметр пор определяется временем травления. Схема этой методики представлена на рис. 7.3.

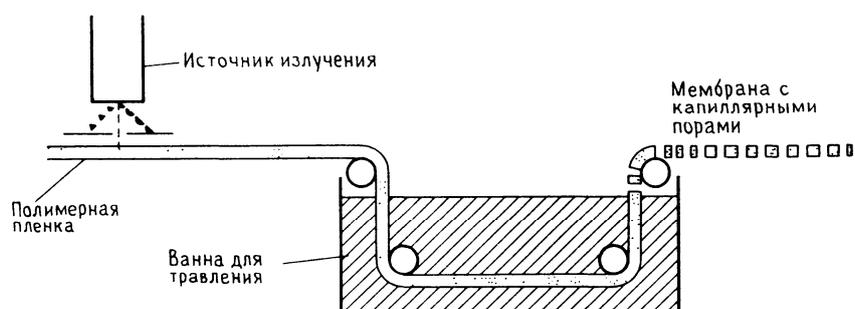


Рис. 7.3. Схема приготовления пористых мембран с помощью травления треков

Выщелачивание из пленки

Еще одной методикой приготовления пористых мембран является выщелачивание компонентов из пленки. С помощью этой методики могут быть приготовлены пористые стеклянные мембраны. Гомогенный расплав (1000 — 1500 °С) трехкомпонентной системы (например, Na_2O — B_2O_3 — SiO_2) охлаждается, вследствие чего система разделяется на две фазы, одна фаза содержит в основном нерастворимый SiC_b , в то время как другая фаза является растворимой. Эта вторая фаза может быть подвергнута выщелачиванию кислотой или щелочью, таким образом получают широкую область диаметров пор с минимальным размером около 0,05 мкм.

Нанесение покрытий

Плотные мембраны, в которых транспорт происходит посредством молекулярной диффузии, в основном демонстрируют низкие потоки. Увеличение потоков через эти мембраны обеспечивается максимальным уменьшением эффективной толщины мембраны. Это может быть достигнуто приготовлением композиционных мембран.

Такие композиционные мембраны состоят из двух различных материалов, причем очень селективный мембранный материал наносится в виде тонкого слоя на более или менее пористую подложку (рис. 7.4). Высокая селективность определяется тонким поверхностным слоем, в то время как пористая подложка выступает только как суппорт. Для получения этих мембран могут быть использованы различные методики, такие как нанесение покрытия при погружении, плазменная полимеризация, межфазная полимеризация и т. д. Эти методики будут описаны более детально далее. Также возможны другие типы покрытия, например, когда слой покрытия закупоривает поры в подложке. В этом случае свойства подложки, а не покрывающего слоя определяют наблюдаемые свойства мембраны.

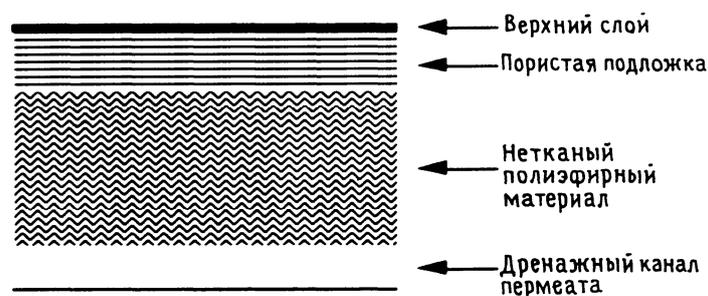


Рис. 7.4. Схема композиционной мембраны

Когда используются методики спекания, вытяжки, выщелачивания или травления треков, получают пористые мембраны. Эти мембраны могут также использоваться как подложки для композиционных мембран, так что их применение может быть распространено на другие области. С помощью метода инверсии фаз могут быть получены как открытопористые, так и плотные структуры. Методы нанесения покрытий обычно используются для приготовления тонких, но плотных структур, обнаруживающих высокую селективность и относительно высокую проницаемость. В качестве подложек в композиционных мембранах часто служат асимметричные мембраны, полученные с помощью инверсии фаз. Теперь рассмотрим методы приготовления мембран с помощью инверсии фаз.

Мембраны, полученные с помощью инверсии фаз

Инверсия фаз — это процесс, посредством которого полимер контролируемым способом переводится из раствора в твердое состояние. Процесс образования твердой фазы часто инициируется с помощью перехода из одной жидкой фазы в две (так называемый распад жидкость–жидкость). На определенной стадии этого распада в одной из фаз (фазе с высокой концентрацией полимера) образуется твердая фаза полимера. С помощью контроля за начальной стадией фазового перехода может быть получена мембрана с необходимой морфологией, т. е. приготовлены как пористые, так и непористые мембраны.

Концепция инверсии фаз включает широкий круг различных методик, таких как испарение растворителя, осаждение с контролируемым испарением, термическое осаждение, осаждение под действием паровой фазы, осаждение путем погружения. Большинство мембран, полученных с помощью фазовой инверсии, приготовлены именно последним методом.

Осаждение с помощью испарения растворителя

Наиболее простая методика приготовления мембран с помощью инверсии фаз — это осаждение испарением растворителя. По этой методике полимер растворяется, и раствор полимера наносится на соответствующую подложку,

например, стеклянную пластину или другой вид суппорта, который может быть пористым (например, нетканый полиэфирный материал) или непористым (металл, стекло или полимер типа полиметилметакрилата или тефлона). Растворитель может быть испарен в инертной атмосфере (например, азота), с тем чтобы исключить контакт с парами воды, это позволяет получить плотную гомогенную мембрану. Вместо отливки возможно нанести раствор полимера на поверхность субстрата при погружении или путем опрыскивания с последующим испарением.

Осаждение под действием паровой фазы

Этот метод был использован еще в 1918 г. Жигмонди. Отливаемая пленка, содержащая полимер и растворитель, помещалась в паровую атмосферу, причем паровая фаза содержала растворитель и нерастворитель. Высокая концентрация растворителя в паровой фазе препятствовала испарению растворителя из раствора. Образование мембраны происходило благодаря проникновению (диффузии) нерастворителя в раствор. Это приводит к тому, что образуется пористая мембрана без поверхностного слоя. При осаждении путем погружения иногда вводится стадия испарения на воздухе и, если растворитель способен смешиваться с водой, осаждение с участием паровой фазы будет начинаться уже на этой стадии. Стадия испарения часто вводится в случае приготовления полых волокон посредством испарения с погружением («сухомокрое прядение»), причем обмен между растворителем и нерастворителем из паровой фазы приводит к осаждению. Начало процесса формирования мембраны является решающей стадией и определяет в большой степени конечные разделительные свойства.

Осаждение с контролируемым испарением

Осаждение с контролируемым испарением было использовано еще в первые годы XX столетия. В этом случае полимер растворяется в смеси растворителя и нерастворителя (смесь ведет себя как растворитель для полимера). Поскольку растворитель более летуч, чем нерастворитель, их соотношение меняется в ходе испарения, так что достигается высокое содержание нерастворителя и полимера. В итоге это приводит к осаждению полимера и образованию мембраны с тонким рабочим слоем.

Термическое осаждение

Раствор полимера в смеси или индивидуальном растворителе охлаждается до тех пор, пока не происходит фазовое разделение. Испарение растворителя позволяет сформировать асимметричную мембрану. Этот метод часто используется для приготовления микрофильтрационных мембран.

Осаждение путем погружения

Большинство мембран, производимых в промышленности, приготовлено осаждением путем погружения: раствор полимера отливается на соответствующий суппорт и погружается в коагуляционную ванну, содержащую нерастворитель. Осаждение происходит благодаря обмену растворителя и нерастворителя. Структура мембраны, полученной при этом, является результатом комбинации массопереноса и фазового разделения.

Метод получения мембран осаждением путем погружения

Большинство мембран, используемых сегодня, — это мембраны, полученные с помощью инверсии фаз, а именно осаждением путем погружения. Эти мембраны могут быть приготовлены из большого числа различных полимеров. Требование к этим полимерам должно быть единственным — растворимость в том или ином индивидуальном растворителе или в смеси растворителей. В общем случае выбор полимера не ограничен методикой приготовления.

В основном изготавливают мембраны двух видов: *плоские* и *трубчатые*.

Плоские мембраны

Плоские мембраны используются в плоскостных и рулонных (спиральных) системах, в то время как трубчатые мембраны в полых волокнах, капиллярных и трубчатых системах. Для обоих видов модулей (плоскостные и спиральные) могут быть применены одинаковые виды плоских мембран. Приготовление плоских мембран показано на рис. 7.5.

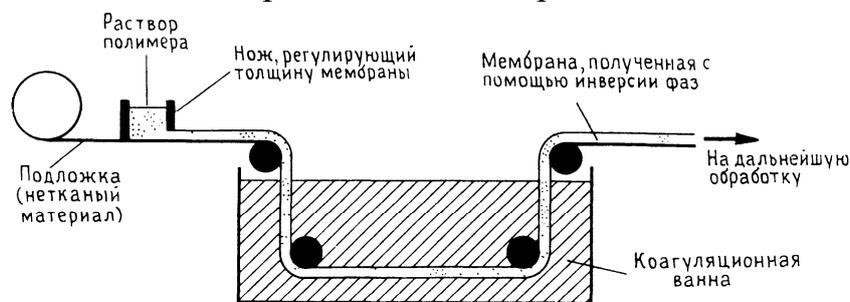


Рис. 7.5. Схема приготовления плоской мембраны

Метод приготовления состоит в следующем. Полимер растворяется в соответствующем растворителе или смеси растворителей (в которую могут быть введены добавки). Вязкость раствора зависит от молекулярной массы полимера, его концентрации, вида применяемого растворителя (смеси) и наличия различных добавок.

На рис. 7.5 раствор полимера (часто называемый поливочным раствором) наливается прямо на слой суппорта, например нетканый полиэфирный материал, причем толщина слоя контролируется поливочным ножом. Толщина отлитого слоя может меняться примерно от 50 до 500 мкм. Отлитая пленка

затем погружается в ванну с нерастворителем, где происходит обмен между растворителем и нерастворителем и в конечном итоге происходит осаждение полимера. В качестве нерастворителя часто используется вода, но также могут быть применены и другие нерастворители. Выбор пары растворитель/нерастворитель очень важен.

Другие параметры приготовления — концентрация полимера, время испарения, влажность, температура и состав поливочного раствора (добавки и т. д.) — влияют в основном на конечные характеристики мембраны (поток и селективность) и, следовательно, на ее применение. Мембраны, полученные после осаждения, могут использоваться непосредственно или после соответствующей обработки (например, тепловой).

Некомпозиционные плоские мембраны могут быть получены с помощью полива полимерного раствора на металлические или полимерные ленты. После коагуляции (и тщательной отмычки!) листовые мембраны могут быть сняты с суппорта.

Поскольку плоские мембраны относительно просты в приготовлении, они часто используются для тестирования в лабораторных условиях. Для мембран с небольшой площадью поверхности (менее 1000 см²) раствор поливается в большинстве случаев вручную или полуавтоматически не на нетканый материал, а часто на стеклянную пластину. Могут быть использованы также другие материалы, такие как металлы, полимеры (например, политетрафторэтилен, полиметилметакрилат). Процедура может быть аналогичной той, которая представлена на рис. 7.5.

Трубчатые мембраны

Другая геометрия, в которой могут быть приготовлены мембраны, это трубчатая форма. По размеру мембран могут быть выделены следующие категории:

- а) полые волокна (диаметр менее 0,5 мм);
- б) капиллярные мембраны (диаметр от 0,5 до 5 мм);
- в) трубчатые мембраны (диаметр более 5 мм).

Трубчатые мембраны имеют столь большой диаметр, что они нуждаются в суппорте, в то время как полые волокна и капилляры являются самоподдерживающимися. Полые волокна и капилляры могут быть приготовлены с помощью трех различных методов:

- мокрое прядение (или сухомокрое прядение);
- прядение из расплава;
- сухое прядение.

Хотя и плоские мембраны, и полые волокна могут иметь одинаковые характеристики, процедура их приготовления различна. Поскольку полые волокна являются самоподдерживающимися, очень важны размеры волокна. Более того, фазовое разделение формовочного раствора происходит как со стороны отверстия внутри волокна, так и с его внешней стороны, в то время как при приготовлении плоских мембран, фазовый распад происходит только с одной стороны. Параметры прядения также очень важны, так как они влияют на характеристику получающейся мембраны. Схема процесса сухомокрого прядения показана на рис. 7.6.

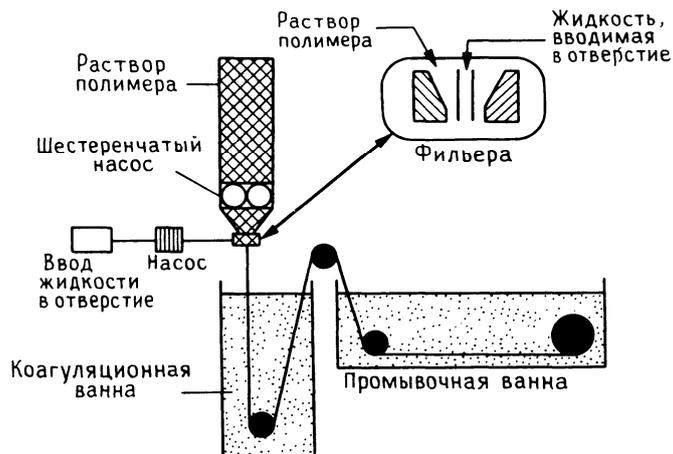


Рис. 7.6. Схема процесса сухомокрого формования полого волокна

Вязкий раствор, содержащий полимер, растворитель и некоторые добавки (например, второй полимер или нерастворитель), прокачивается через фильеру, причем раствор полимера должен быть отфильтрован перед введением в фильеру. Вязкость раствора полимера должна быть высокой (в общем случае больше чем 100 пуаз). Жидкость, вводимая в отверстие, прокачивается через внутреннюю трубку фильеры. После короткого времени задержки в воздухе или в контролируемой атмосфере (термин «сухой» появился именно благодаря этой стадии) волокно погружается в ванну с нерастворителем, где происходит коагуляция. Затем волокно поступает в приемник (наматывается на бобину).

Основные параметры процесса формования волокна — следующие: скорость экструзии раствора полимера; скорость течения жидкости через отверстие; «скорость разрыва сплошности»; время пребывания в воздушном зазоре; размер фильеры. Эти параметры связаны с параметрами образования мембраны, такими как состав раствора полимера, состав раствора в коагуляционной ванне и его температура.

Сечения двух типов фильер представлены на рис. 7.7. При сухо-мокроем прядении размер фильеры очень важен, поскольку размер волокна в основном им и определяется. Такой размер волокна более или менее остается постоянным после погружения в коагуляционную ванну.

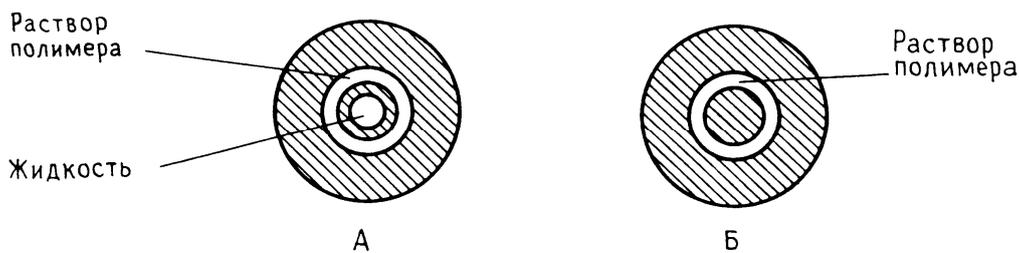


Рис. 7.7. Два типа фильер в разрезе: А — тип, используемый для мокрого и сухомокрого формования; В — тип, используемый для формования из расплава и сухого формования

При прядении из расплава и сухом прядении размер фильеры не столь критичен, поскольку размер волокна в основном определяется соотношением между скоростью экструзии и «скоростью разрыва сплошности». Скорость прядения из расплава (тысячи метров в минуту) много выше, чем та, что используется при сухомокром прядении (метры в минуту).

Другим типичным видом мембран являются трубчатые мембраны. Хотя может показаться, что они мало чем отличаются от полых волокон (и те и другие трубчатые), существуют некоторые очевидные отличия. Методики приготовления также полностью различны. Трубчатые мембраны не являются самоподдерживающимися, и раствор полимера должен быть нанесен на трубчатый материал суппорта, например, нетканый полиэфирный материал или пористые углеродные трубки.

Схема получения трубчатых мембран с помощью осаждения представлена на рис. 7.8.

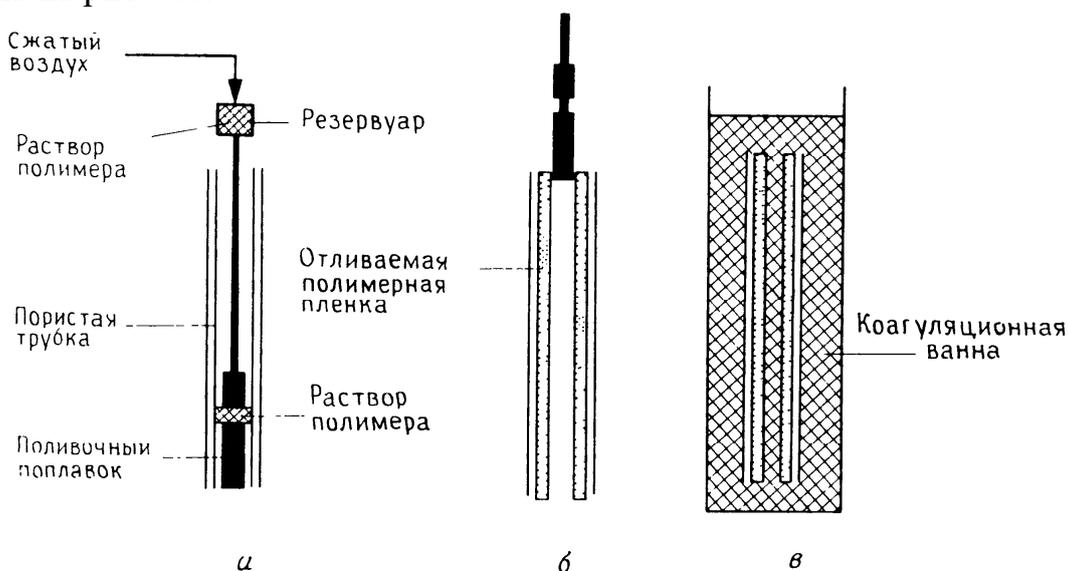


Рис. 7.8. Схема получения трубчатых мембран
а — полив; б — испарение; в — коагуляция

К резервуару, наполненному раствором полимера, прикладывается давление, с тем чтобы раствор проходил через пустую трубку. В конце трубки находится «поливочный поплавок» с маленькими отверстиями, по которым подается раствор полимера (см. рис. 7.8, а). Если пористая трубка движется вертикально (механически или под действием силы тяжести), пленка отливается с внутренней стороны стенок (рис. 7.8, б). Затем трубка погружается в коагуляционную ванну, где происходит осаждение поливочного раствора полимера, приводящее к формированию трубчатой мембраны (рис. 7.8, в).

7.3. Методы получения композиционных мембран

Плотные гомогенные полимерные пленки могут очень эффективно разделять различные смеси газов и жидкостей. При обычной их толщине (20 – 200 мкм) скорости массопереноса малы. Такие мембраны нельзя изготавливать в виде достаточно тонких (порядка 0,1–1 мкм) гомогенных пленок с повышенной проницаемостью, потому что с ними было бы очень сложно манипулировать (отсутствует механическая прочность). Другими словами, для таких тонких слоев необходима подложка.

Важным успехом в области мембранной технологии явилось развитие «асимметричных» мембран, у которых имеется очень тонкий селективный слой (0,1–1 мкм), нанесенный на пористую подложку из того же самого материала. Эти асимметричные мембраны приготовлены с помощью метода инверсии фаз. Следующим шагом вперед было развитие композиционных мембран с асимметричной структурой, в которых плотный поверхностный слой нанесен на пористую подложку. В этом случае два слоя сделаны из различных (полимерных) материалов. Достижением в технологии композиционных мембран является то, что каждый такой слой может быть оптимизирован независимо для получения оптимальных транспортных параметров мембраны по селективности, проницаемости, химической и термической устойчивости. В общем случае слой пористой подложки также получается с использованием инверсии фаз. Более того, поверхностный слой в композиционных мембранах может быть изготовлен из материала (например, эластомера), с которым трудно манипулировать в рамках метода инверсии фаз, например при осаждении путем погружения.

Первые типы композиционных мембран были получены с помощью растекания тонкого слоя очень разбавленного раствора полимера на поверхности жидкости (вода, ртуть). Растворителю давали испаряться и оставалась тонкая полимерная пленка. Пористую подложку затем аккуратно помещали под тонкой полимерной пленкой. Механическая устойчивость таких

композиционных мембран была, однако, низка, и эта методика оказалась также не очень подходящей для крупномасштабного производства.

Для получения ультратонких слоев на подложке могут быть использованы различные методики:

- нанесение при погружении;
- межфазная полимеризация;
- полимеризация *in situ* на поверхности мембраны;
- плазменная полимеризация;
- прививка.

Кроме нанесения при погружении, все эти методики основаны на реакции полимеризации с образованием нового полимера в виде очень тонкого слоя.

Межфазная полимеризация

Межфазная полимеризация представляет собой один из методов нанесения тонкого слоя на пористую подложку. В этом случае происходит реакция полимеризации при участии двух реагирующих мономеров (или одного предварительно полученного олигомера) на межфазной границе двух несмешивающихся растворителей. Это показано схематически на рис. 7.9.

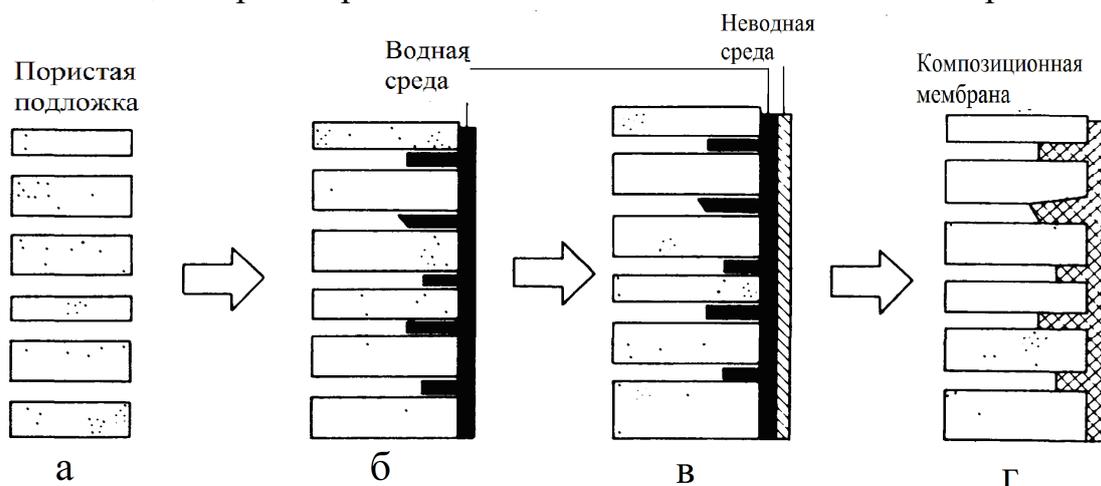


Рис. 7.9. Схема формирования композиционной мембраны с помощью межфазной полимеризации

Слой суппорта, который обычно представляет собой ультрафильтрационную или микрофильтрационную мембрану (рис. 7.9, а), погружается в водный раствор (рис. 7.9, б), содержащий активный мономер или олигомер, как правило, аминного типа. Пленка (или волокно) затем погружается во вторичную ванну, содержащую не смешивающийся с водой растворитель (рис. 7.9, в), в котором растворен другой активный мономер, часто хлорангидрид. Эти два активных мономера (а именно, амин и хлорангидрид) реагируют с образованием плотного полимерного слоя (рис. 7.9, г). Также часто применяется обработка нагреванием для более полной реакции на межфазной

поверхности и для сшивания водорастворимого мономера или олигомера. Преимуществом межфазной полимеризации является то, что реакция, самоингибируемая в результате ограниченного притока реагентов через уже образованный слой, при этом формируется пленка толщиной менее 50 нм.

Нанесение при погружении

Этот прием дает весьма простую и часто используемую методику для приготовления композиционных мембран с очень тонким, но плотным поверхностным слоем. Мембраны, получаемые этим методом, используются в процессах обратного осмоса, газоразделения и первапорации. Принцип этой методики показан схематично на рис. 7.10.

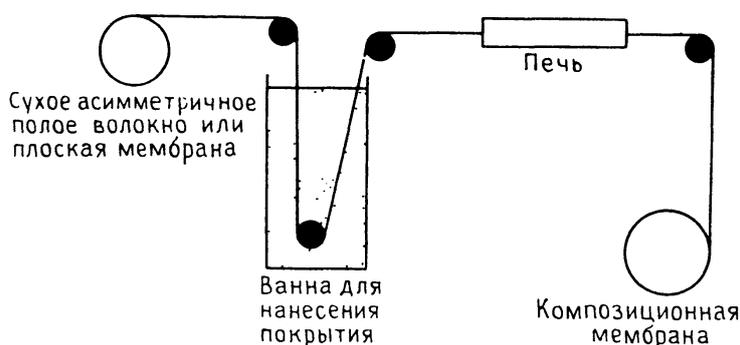


Рис. 7.10. Схема нанесения при погружении

В этом случае асимметричные мембраны (полое волокно или листовой материал), часто того же типа, что используется в ультрафильтрации, погружаются в специальный раствор, содержащий полимер, олигомер или мономер, причем концентрация растворенного вещества в растворе очень мала (ниже 1 %). Когда асимметричная мембрана извлекается из ванны, содержащей материал покрытия и растворитель, к ней прилипает тонкий слой раствора. Эта пленка затем помещается в сушильный шкаф, где растворитель испаряется и происходит также сшивка. Такая сшивка приводит к тому, что тонкая пленка фиксируется на пористой подложке. Кроме того, сшивка часто необходима, поскольку нанесенный слой не имеет механической и химической устойчивости или его мембранные характеристики недостаточно хороши в несшитом состоянии. По этой методике может быть получен очень тонкий поверхностный слой — порядка 1 мкм.

Плазменная полимеризация

Еще одним методом получения очень тонких слоев на пористой подложке является плазменная полимеризация. Плазма получается посредством ионизации газа электрическим разрядом высокой частоты (до 50 МГц). Используются два типа плазменных реакторов: 1) электроды помещены внутри реактора; 2) обмотка находится вне реактора. На рис. 7.11 показан аппарат, в

котором может происходить плазменная полимеризация с обмоткой, находящейся вне реактора (так называемый безэлектродный тлеющий разряд).

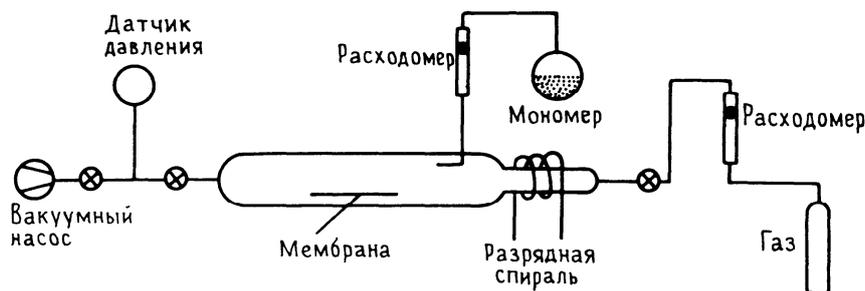


Рис. 7.11. Установка плазменной полимеризации

Давление в реакторе поддерживается на уровне от 10 до 1000 Па (10^{-4} — 10^{-2} атм). На входе в реактор газ ионизируется. Реагирующие вещества могут быть введены отдельно от плазмообразующего газа, что открывает возможность получения различных радикалов при столкновениях с ионизованным газом, причем эти радикалы способны реагировать, и продукт реакции осаждается на поверхности (в том числе и на мембране). Параметрами процесса можно управлять, варьируя потоки как плазмообразующего газа, так и мономера. Очень тонкий слой толщиной порядка 50 нм может быть получен, если концентрация мономера в реакторе (парциальное давление) тщательно контролируется. Другие факторы, важные для получения необходимой толщины слоя, — это время полимеризации, поток газа, давление газа и частота разряда. Структуру получаемого полимера в общем случае трудно контролировать, часто получают сильно сшитый материал.

8. Мембранные аппараты

Промышленные аппараты для мембранных процессов должны удовлетворять следующим требованиям: иметь большую рабочую поверхность мембран в единице объема аппарата; быть доступными для сборки и монтажа; жидкость при движении по секциям или элементам должна равномерно распределяться над мембраной и иметь достаточно высокую скорость течения для снижения вредного влияния концентрационной поляризации; при этом перепад давления в аппарате должен быть по возможности небольшим. При конструировании мембранных аппаратов необходимо учитывать также требования, обусловленные работой аппарата при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и др. Создать аппарат, который в полной мере удовлетворял бы всем перечисленным требованиям, по-видимому, невозможно. Поэтому для каждого конкретного процесса

разделения следует подбирать аппарат такой конструкции, которая обеспечивала бы наиболее выгодные условия проведения процесса.

Аппараты для мембранных процессов подразделяют на четыре основных типа, различающихся способом укладки мембран: аппараты с плоскими мембранными элементами, с трубчатыми мембранными элементами, с мембранными элементами рулонного типа и с мембранами в виде полых волокон. Эти аппараты могут быть корпусными и бескорпусными. По положению мембранных элементов их делят на горизонтальные и вертикальные; по условиям монтажа – на разборные и неразборные. В зависимости от конструкции аппаратов и схемы установок аппараты могут работать как в режиме идеального вытеснения, так и в режиме идеального перемешивания.

8.1. Аппараты с плоскими мембранными элементами

Основой этих аппаратов является мембранный элемент (рис. 8.1), состоящий из плоских (листовых) мембран, уложенных по обе стороны плоского пористого материала-дренажа, либо приготовленных непосредственно на его поверхности. Расстояние между соседними мембранными элементами (межмембранное пространство-канал, по которому протекает исходный раствор) невелико, в пределах 0,5–5 мм. Разделяемый раствор последовательно проходит между всеми мембранными элементами, концентрируется и удаляется из аппарата. Часть этого раствора, прошедшая через мембрану в дренаж, образует пермеат (фильтрат).

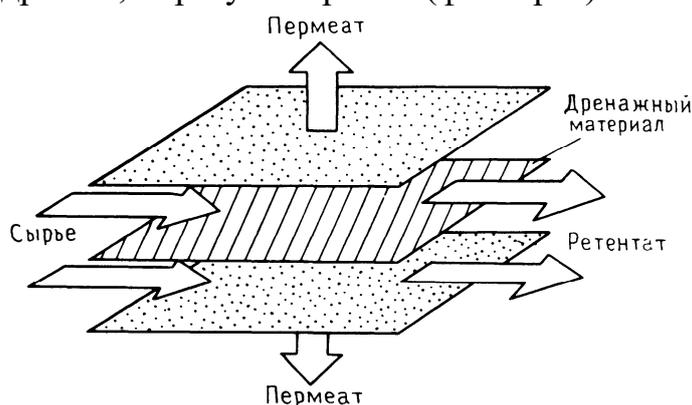


Рис. 8.1. Схема плоскорамного мембранного элемента

Аппараты с плоскими мембранными элементами выпускают в различных модификациях: корпусными и бескорпусными, с центральным и периферийным выводом пермеата, с общим отводом пермеата либо с отводом его отдельно из каждого элемента. По форме мембранные элементы изготавливают круглыми (эллиптическими) и прямоугольными или

квадратными. Форма элементов существенно влияет на организацию потока разделяемого раствора над поверхностью мембран и на характеристики процесса разделения. Плотность упаковки мембран в аппаратах этого типа – до $300 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Плоские мембранные элементы были предложены первыми, поскольку конструкторы естественным образом пошли по пути повторения фильтров, и прежде всего фильтр-прессов. На рис. 8.2. представлена простейшая конструкция такого мембранного аппарата. Исходный раствор последовательно омывает плоские мембранные элементы, сложенные в стопку и проложенные периферийными уплотнительными рамками 5.

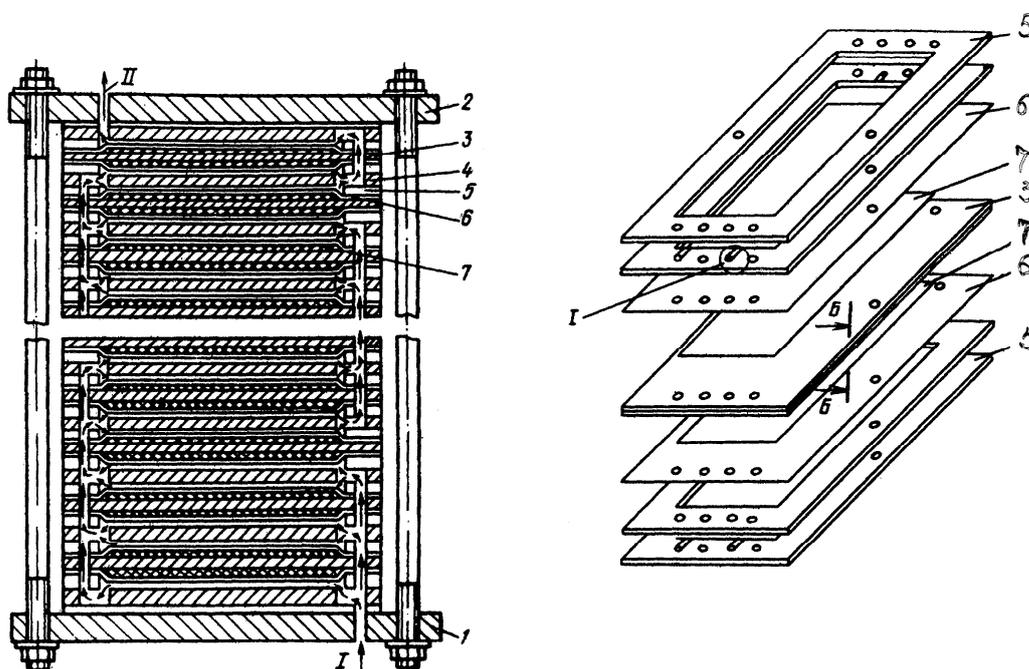


Рис. 8.2. Мембранный аппарат типа фильтр-пресс: 1, 2 – фланцы; 3 – опорная пластина с дренажем; 4 – турбулизатор; 5 – уплотнительная рамка; 6 – мембрана; 7 – дренаж

Отверстия и каналы для перетока раствора из камеры в камеру выполнены в этих рамках, поэтому аппарат относится к бескорпусному типу. Внутреннее давление удерживается самими рамками, которые очень сильно сжимаются в общей сборке между фланцами 1 и 2 с помощью многочисленных шпилек.

Наличие двух фланцев и большого числа стягивающих шпилек является основным недостатком аппаратов такого типа. Фланцы приходится изготавливать очень толстыми и тяжелыми, а шпилек нужно очень много.

Лучше выглядит аппарат с круглыми мембранными элементами, что обеспечивает более равномерное уплотнение (рис. 8.3). Перетоки из камеры в камеру обеспечиваются отверстиями на рабочем поле мембранного элемента. Края отверстий герметизируются специальным клеем.

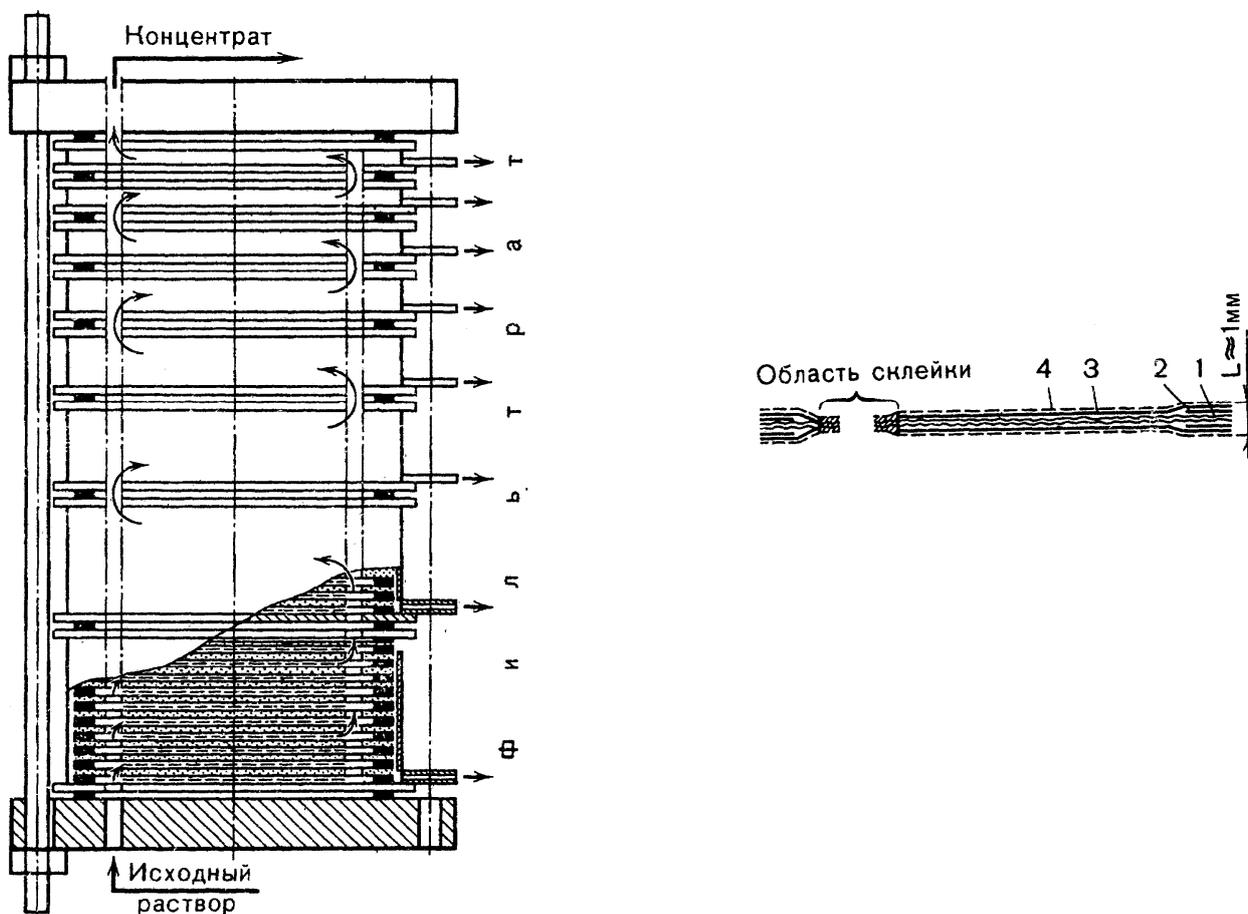


Рис. 8.3. Мембранный аппарат типа фильтр-пресс с круглыми мембранными элементами: 1 – дренаж; 2 – предохранительное кольцо; 3 – гладкая подложка; 4 – мембрана

Для снятия влияния концентрационной поляризации предложено использование вращающихся турбулизаторов. Это определяет плоскую форму мембранных элементов (рис. 8.4). Центральный вал, через который передается вращение на дисковые турбулизаторы, служит также коллектором для сбора и вывода концентрата. Исходный раствор подается в корпус аппарата и по радиальным каналам в кольцевых прокладках попадает в межмембранные камеры. Пермеат выходит по периферии мембранных элементов, собирается в каналах вокруг стягивающих шпилек и выводится через штуцер на нижнем фланце.

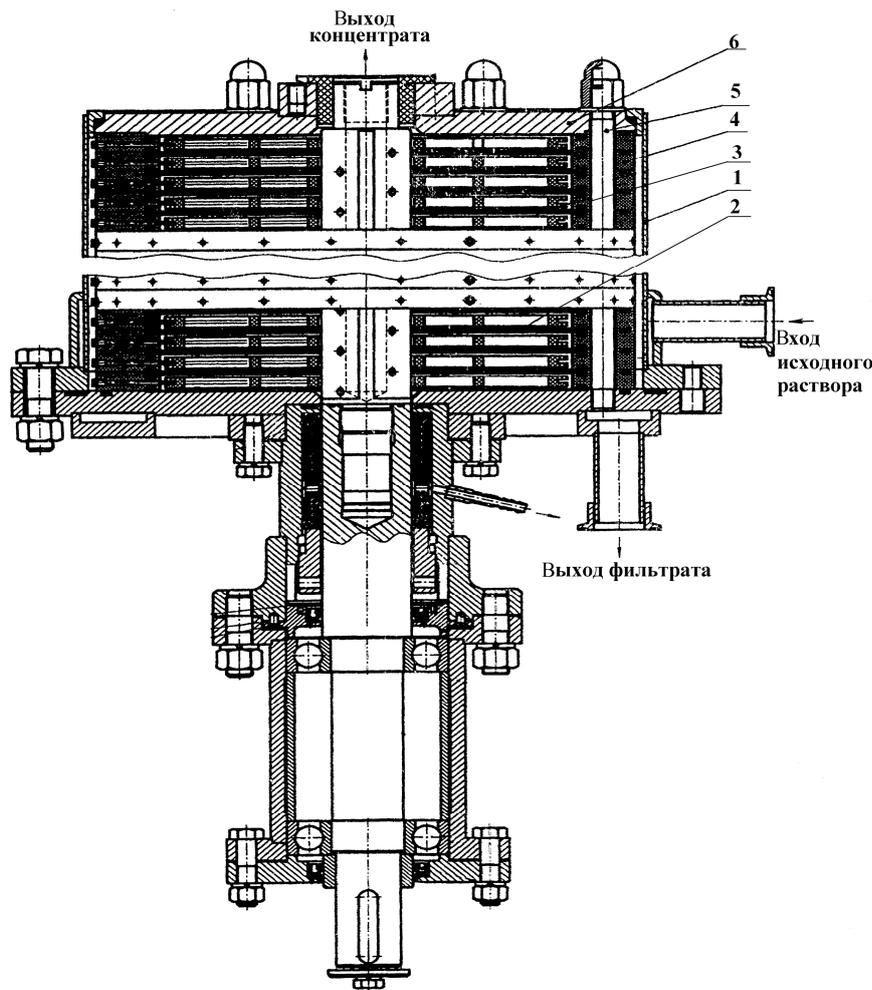


Рис. 8.4. Аппарат мембранный динамического типа:
 1 – корпус;
 2 – мембранный элемент;
 3 – дисковый турбулизатор;
 4 – кольцевая прокладка;
 5 – стягивающая шпилька;
 6 – верхний фланец

8.2. Аппараты с рулонными мембранными элементами

Сегодня элементы и модули рулонного типа имеют подавляющий спрос на рынке, а для обратного осмоса других предложений просто нет. Объясняется это весьма удачными конструктивными решениями: корпус аппарата имеет трубчатую форму небольшого диаметра (до 200 мм), что позволяет изготавливать их из тонкого материала (металл или стеклопластик); плотность упаковки мембран – до $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$; освоено целиком механизированное производство модулей.

Чтобы понять устройство рулонного мембранного элемента, рассмотрим рис. 8.5, где представлена принципиальная схема.

Если из двух листов полупроницаемой мембраны склеить мешок, т.е. герметизировать его по трем сторонам периметра, внутри мешка разместить лист гибкого дренажного материала, а открытую сторону мешка обхватом приклеить к перфорированной трубке, мы получим заготовку мембранного элемента.

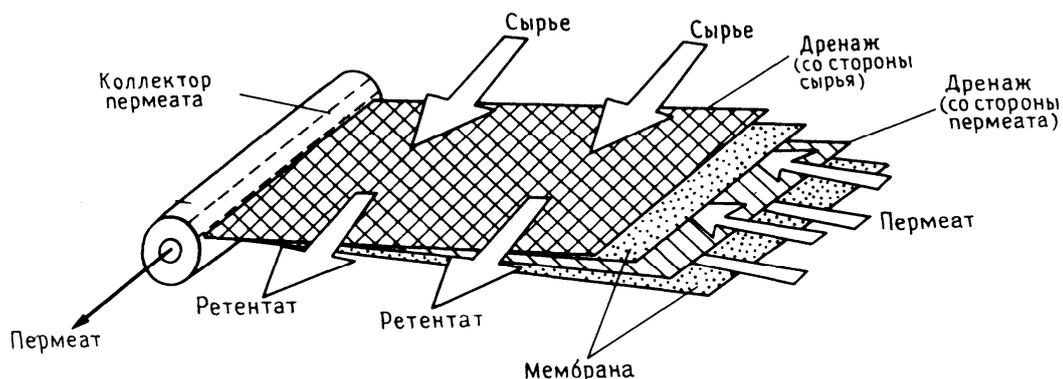


Рис.8.5. Принципиальная конструктивная схема рулонного мембранного элемента: 1 – мембрана; 2 – дренаж; 3 – зона склейки; 4 – пермеатотводящая трубка

Если теперь приклеенный к трубке пакет свернуть рулоном вокруг трубки, мы получим готовое изделие. Необходимо только на поверхность одной мембраны уложить разделительную сетку – турбулизатор, которая предотвратит при сворачивании слипание мембран между собой. Такая конструкция изображена на рис. 8.6.

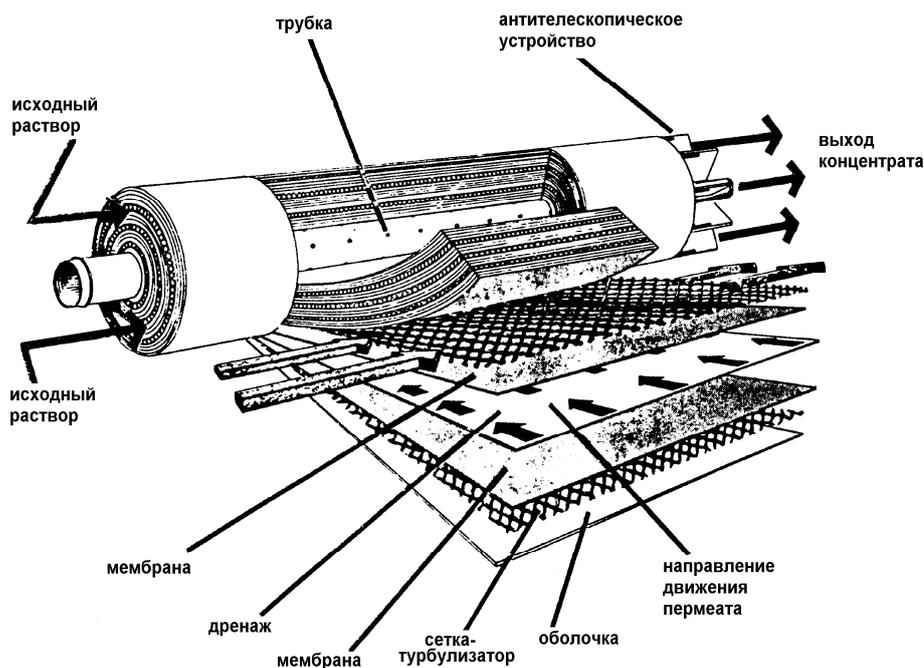


Рис. 8.6. Мембранный рулонный модуль

При заводском изготовлении на одну трубку наворачивают одновременно несколько пакетов – мембранных элементов, формируя мембранный модуль. Уменьшение длины пакета снижает гидравлическое сопротивление потоку пермеата по дренажу. Клеевой слой наносят непосредственно в процессе сворачивания. После высыхания клея мембранный модуль размещают в трубчатом корпусе.

В одном корпусе можно разместить один или несколько рулонных мембранных модулей (рис. 8.7). Модули между собой и со штуцерами на торцевых крышках соединяются специальными муфтами. На каждом модуле размещена уплотнительная манжета, перекрывающая поток исходного раствора возле стенок корпуса.

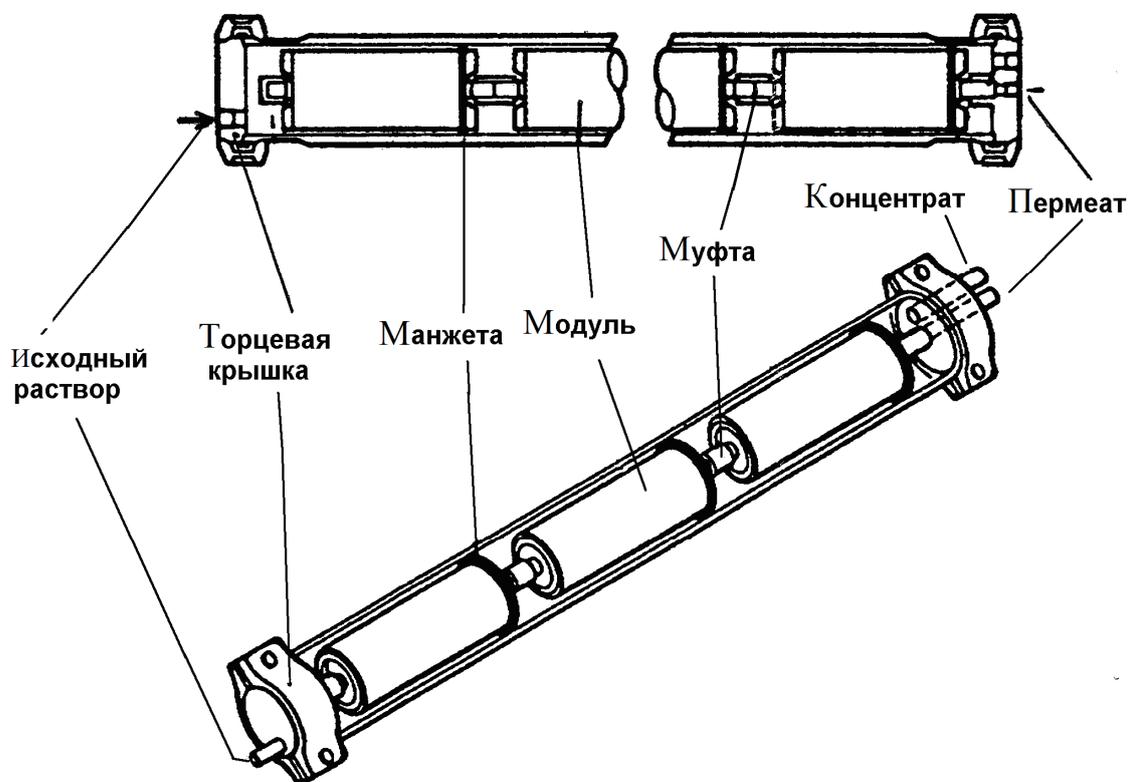


Рис. 8.7. Аппарат с рулонными мембранными модулями

В одном модуле длиной 1000 мм и диаметром 200 мм может поместиться до 25 м² мембраны.

8.3. Трубчатые модули

В отличие от капилляров и полых волокон трубчатые мембраны требуют применения тех или иных подложек. Такие мембраны помещают внутрь пористых трубок, изготовленных из нержавеющей стали или керамики, или внутрь пластиковых трубок, диаметр которых обычно более 10 мм. Число трубок, соединенных вместе в модуле, может составлять от 4 до 18 (впрочем, может быть и больше). Схема конструкции такого модуля показана на рис. 8.8. Сырьевой раствор всегда протекает через центр труб, тогда как пермеат направляется через пористую трубчатую подложку в объем модуля (межтрубное пространство). В такой конфигурации модуля чаще всего используют керамические мембраны. Плотность упаковки в трубчатых модулях довольно мала и не превышает 300 м²/м³.

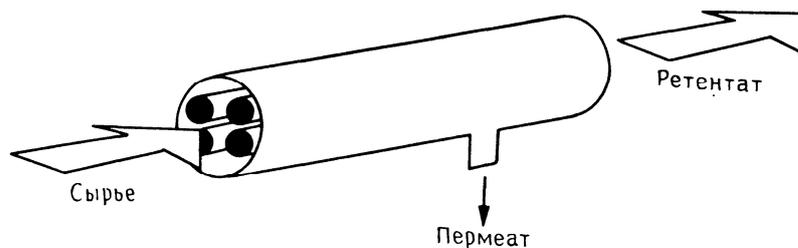


Рис. 8.8. Схема трубчатого модуля

Схема капиллярного модуля

Как явствует из названия и показано на рис. 8.9, в модулях этого типа большое число капилляров собраны в пучки. Свободные концы капилляров уплотняют специальными массами, например, эпоксидными смолами, полиуретанами или силиконовым каучуком.

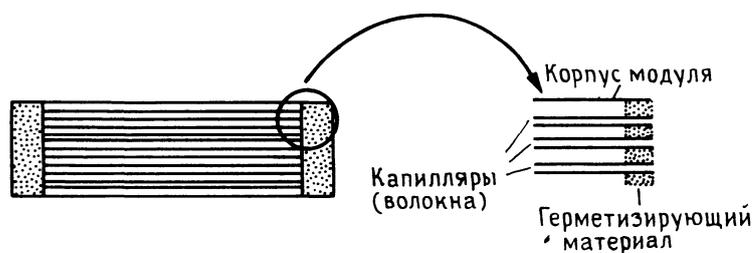


Рис. 8.9. Схема капиллярного модуля

Капиллярные мембраны достаточно прочны и не требуют применения подложек. Различают два типа конструкции модулей: 1) сырьевой поток проходит через внутренний канал капилляров, а пермеат собирается в межтрубном пространстве (8.10,а) и 2) сырьевой поток входит в межтрубное пространство и проникает через стенки капилляров, так что пермеат собирается во внутренних каналах мембран (8.10,б). Выбор между этими двумя возможностями в основном определяется конкретной задачей разделения и делается с учетом таких параметров, как давление и перепад давления в процессе, тип мембраны и т. д. В зависимости от типа модуля используют асимметричные капилляры с рабочим слоем на внутренней или внешней поверхности мембраны.

Пористые ультра- или микрофльтрационные капиллярные мембраны имеют градиент по размерам пор в направлении, перпендикулярном оси мембраны. В этом случае расположение наиболее узких пор, т. е. внутри или снаружи капилляра, также определяется конфигурацией модуля. В капиллярных модулях плотность упаковки составляет около $600\text{--}1200\text{ м}^2/\text{м}^3$, т.

е. достигается промежуточное значение между тем, что характерно для трубчатых и полволоконных модулей.

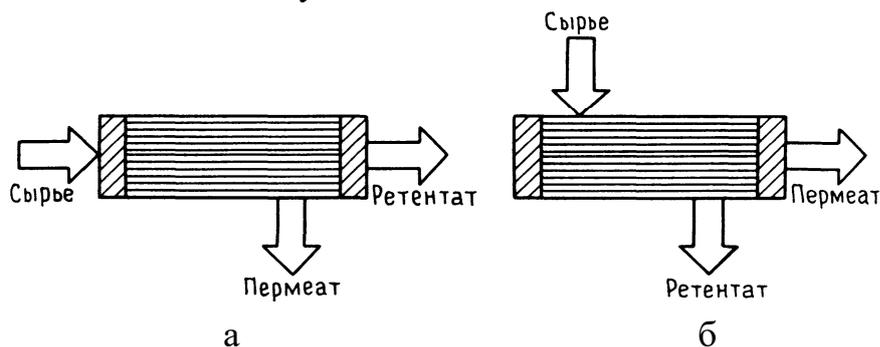


Рис. 8.10. Схема капиллярного или полволоконного модуля с подачей сырья внутрь капилляров (а) или в «межкапиллярное пространство» (б)

Половолоконные модули

Разница между полволоконными и капиллярными модулями заключается просто в размерах, поскольку принципиально модули одинаковы. И снова в полволоконных модулях сырьевой поток может проходить внутри волокон или в межволоконном пространстве (см. рис. 8.10). При обратном осмосе сырьевые растворы протекают либо радиально, либо параллельно пучку полых волокон, в то время как пермеат протекает через полый канал внутри каждого волокна. Половолоконные модули представляют собой конфигурации с наибольшей плотностью упаковки, которая может достигать $30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. В качестве примера на рис.8.11 показан вариант модуля, в котором транспорт осуществляется из межволоконного пространства внутрь полых волокон. Перфорированная центральная трубка расположена в середине модуля, через нее входит сырьевой раствор. В этом варианте волокна собраны в петлю и расположены на одной стороне, а именно на стороне пермеата. Один из недостатков такой конфигурации модуля состоит в том, что в нем возможно образование каналов, по которым осуществляется преимущественный поток газа или жидкости. Это означает, что сырье предпочтительно течет через часть модуля, при этом эффективная поверхность мембраны снижается. Благодаря наличию центральной трубки сырьевой поток более равномерно распределяется внутри модуля, так что общая поверхность мембран используется более эффективно.

Половолоконные модули используют в случаях, когда сырьевой поток сравнительно чистый, например при газоразделении или первапарации. Еще один пример процесса, где можно использовать полволоконные модули, — это обессоливание морской воды, также сравнительно чистого сырья. Конфигурация модуля, показанного на рис. 8.11, а, используется при обратном

осмосе. В газоразделительных модулях также используется конфигурация, при которой сырьевой поток диффундирует из межволоконного пространства внутрь волокна (см. рис. 8.11, б), так как при этом удастся избежать сильного перепада давления внутри волокна. При первапорации же лучше использовать конфигурацию, при которой сырье подается внутрь волокна и диффундирует в межволоконное пространство. В противном случае внутри волокна имело бы место возрастание давления. Однако при использовании коротких волокон в первапорационном модуле возможно противоположное направление транспорта через стенки мембраны. Еще одно преимущество подачи сырья внутрь волокна состоит в том, что очень тонкий селективный рабочий слой мембраны при этом лучше защищен, в то же время подача сырья в межволоконное пространство позволяет реализовать большую площадь поверхности мембраны.

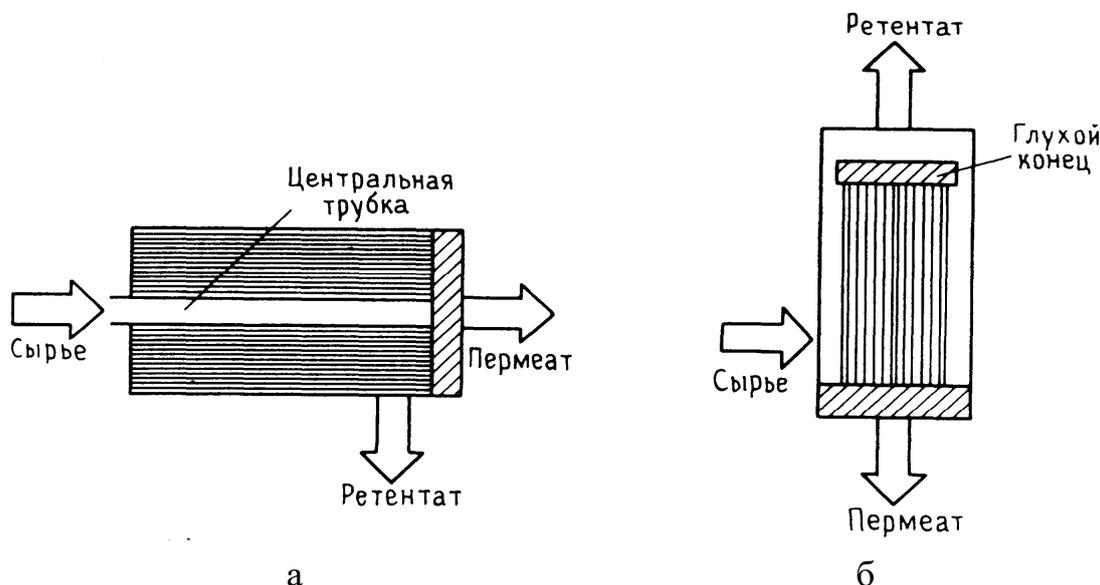


Рис. 8.11. Конструкции полуволоконных модулей для обратного осмоса (а) и газоразделения (б)

8.4. Сравнение конфигураций модулей

Как уже отмечалось, выбор модуля определяется экономическими соображениями. Это не надо понимать так, что самая дешевая конфигурация всегда наилучшая, — важен также тип процесса, где она используется. Последний фактор определяет фактически функциональность модуля. В табл. 8.1 качественно сопоставлены характеристики всех рассмотренных выше модулей.

Хотя стоимость различных модулей может значительно различаться, каждый из них имеет свою область применения. Несмотря на то что конфигурация трубчатого модуля является наиболее дорогостоящей, этот тип модуля хорошо подходит для применения, где можно ожидать высокую

тенденцию к забиванию мембран. Это вызвано хорошим контролем процесса и легкостью очистки мембран. Наоборот, половолоконные модули очень легко забиваются и очень трудно очищаются. В системах с полыми волокнами особенно важна подготовка сырья.

Часто можно сделать выбор между двумя или большим числом конфигураций, которые могут конкурировать (например, между половолоконными и спиральными модулями при обессоливании морской воды, газоразделении и первапорации). Преимущественно трубчатые или плоскостные модули используются в молочной промышленности. Стоимость весьма сложных операций очистки может существенно увеличить общую стоимость процесса за счет капитальных вложений и эксплуатационных затрат.

Таблица 8.1. Качественное сравнение различных конфигураций модулей

| Характеристика | Трубчатые | Плоскостные | Спиральные | Капиллярные | Половолоконные |
|---------------------------------|-----------|-------------|------------|-------------|----------------|
| Плотность упаковки | Низкая | —————→ | | | Очень высокая |
| Капитальные затраты | Высокие | —————→ | | | Низкие |
| Склонность к отложениям осадков | Низкая | —————→ | | | Очень высокая |
| Возможность очистки | Хорошая | —————→ | | | Плохая |
| Эксплуатационные расходы | Высокие | —————→ | | | Низкие |
| Возможность замены мембран | Есть/нет | Есть | Нет | Нет | Нет |

9. Топология мембранных установок

Под топологией мембранных установок понимают способы соединения мембранных аппаратов между собой для достижения поставленных задач. Задача инженера – соединить аппараты таким образом, чтобы оптимизировать систему, т.е. добиться минимальной стоимости продукта.

Принципиально существуют два способа проведения процессов мембранного разделения – тупиковый и проточный (рис. 9.1).

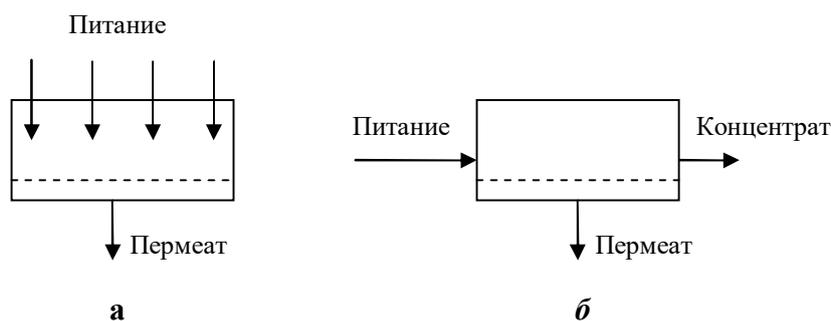


Рис. 9.1. Два способа мембранного разделения – тупиковый (а) и проточный (б)

Тупиковый используют редко, в основном на патронных мембранных элементах, хотя при введении регенерации мембран с помощью гидравлического удара обратным током пермеата со сбросом порции загрязнений из аппарата такой способ возможен и в других случаях.

При организации проточного процесса необходимо учитывать следующие обстоятельства:

- 1) по длине аппарата объемный расход разделяемого потока уменьшается за счет оттока пермеата. Пропорционально уменьшается линейная скорость жидкости вдоль мембраны и усиливается влияние концентрационной поляризации;
- 2) по длине аппарата концентрация задерживаемых мембраной компонентов растет, пропорционально повышается и концентрация их в пермеате;
- 3) по длине аппарата давление над мембраной падает из-за гидравлического сопротивления в напорном канале, соответственно снижается движущая сила процесса;
- 4) глубокое концентрирование раствора требует каскадной схемы соединения аппаратов;
- 5) глубокая очистка раствора требует многоступенчатой схемы соединения аппаратов.

В проточных схемах используют две конфигурации потоков – транзитную и циркуляционную (рис. 9.2).

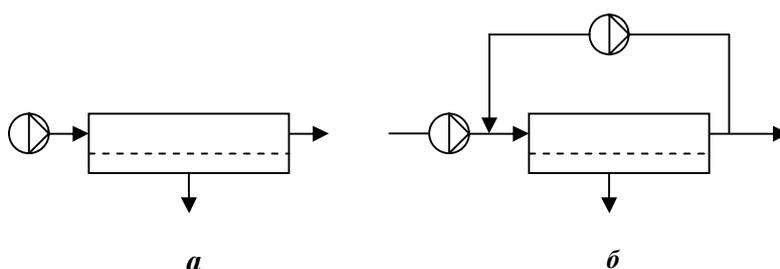


Рис. 9.2. Транзитная (а) и циркуляционная (б) схемы осуществления мембранных процессов

В транзитной схеме раствор проходит через мембранный аппарат только один раз, концентрируясь по длине. Условно можно сравнить такую схему с аппаратом идеального вытеснения. Основным для учета является обстоятельство – снижение линейной скорости по длине. Решить эту проблему можно, если транзитную схему строить по принципу конического каскада, как это показано на рис. 9.3.

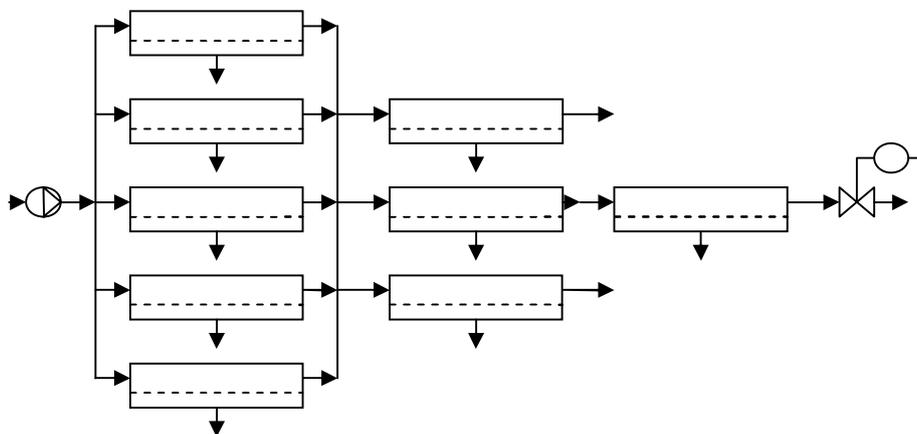


Рис. 9.3. Коническая каскадная транзитная схема

Скорость потока вдоль мембран остается одинаковой по всем стадиям каскада, но концентрация пермеата по стадиям растет.

В циркуляционной схеме необходимая скорость потока достигается за счет циркуляционного насоса, установленного на обводной линии. Условно такая схема ближе к аппаратам идеального смешения. Основным для учета здесь является обстоятельство – рост концентрации. Фактически во всем объеме циркуляционного контура находится концентрат, что понижает эффективность очистки пермеата. Решить эту проблему можно, если применить циркуляционную схему из нескольких последовательных стадий, снабдив каждую собственным циркуляционным контуром, как это показано на рис. 9.4.

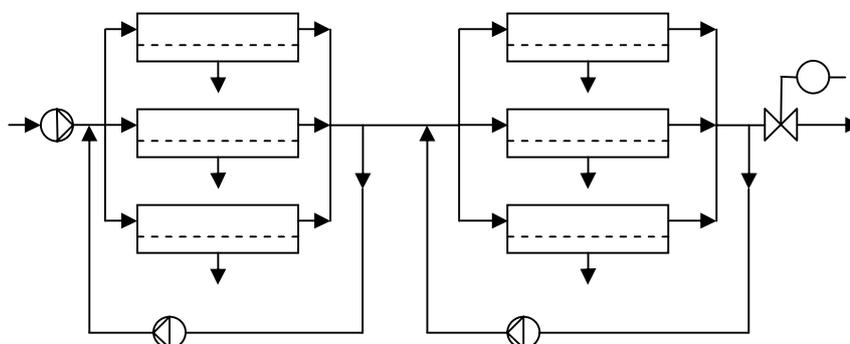


Рис. 9.4. Многостадийная циркуляционная схема

Каскадные транзитные схемы чаще используются в установках обратного осмоса при обессоливании воды, когда нет необходимости добиваться глубокого концентрирования исходного раствора. Циркуляционные схемы более гибки, поэтому им отдается предпочтение в установках микро- и ультрафильтрации, где обычно наблюдаются интенсивные отложения на мембранах.

Учитывая то обстоятельство, что иногда одного прохода через мембрану бывает недостаточно для достижения необходимой степени очистки, проектируют схемы многоступенчатые, в которых пермеат первой ступени является сырьем для второй ступени. Появляется множество вариантов соединения аппаратов для достижения различных целей: глубокой очистки пермеата, глубокого концентрирования исходного раствора, совместного достижения этих целей и т.п. Некоторые из этих схем приведены на рис. 9.5.

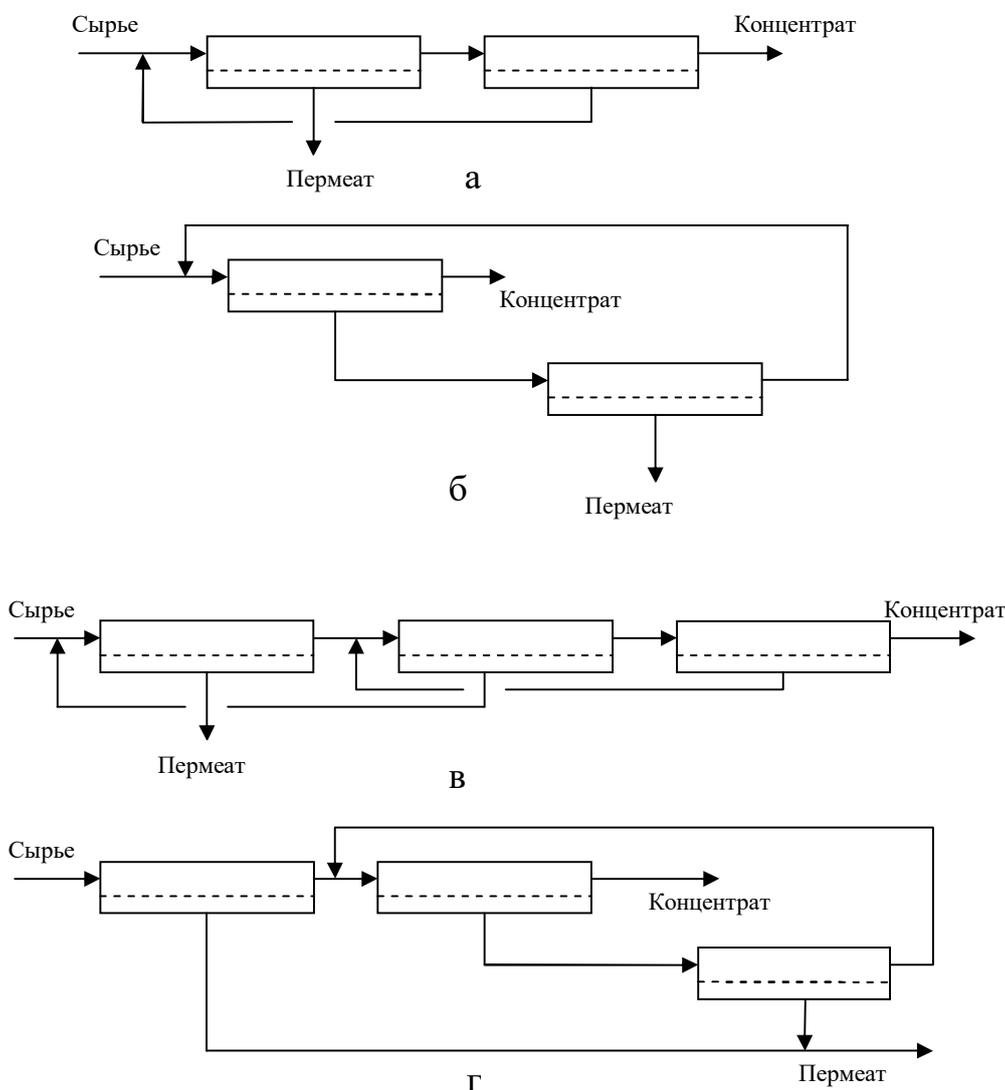


Рис. 9.5. Схемы многостадийные и многоступенчатые:

а – двухстадийная с рециклом пермеата второй стадии; б – двухступенчатая с рециклом концентрата второй ступени; в – трехстадийная с рециклом пермеатов 2-й и 3-й стадий; г – двухстадийная двухступенчатая с рециклом концентрата второй ступени

10. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Промышленное применение мембранных процессов разделения сегодня широко и разнообразно. Мембранные процессы могут быть использованы при решении следующих задач производства:

- получение обессоленной и очищенной воды;
- фракционирование смесей;
- очистка продукта от сопутствующих примесей;
- концентрирование продукта;
- регенерация ценных компонентов для повторного использования;
- холодная стерилизация;
- решение экологических проблем.

10.1. Получение сверхчистой воды

Известно, что в полупроводниковой промышленности особые требования предъявляются к качеству воды, которым не отвечает даже питьевая вода. Из воды должны быть удалены ионы, бактерии, органические вещества и любые загрязнения в коллоидном состоянии в максимально возможной степени, и для этой цели часто используются мембранные процессы. Это типичный пример, когда один мембранный процесс не дает продукта требуемого высокого качества и необходима комбинация процессов. Важными параметрами, характеризующими чистоту воды, являются:

удельное сопротивление $> 18 \text{МОм} \cdot \text{см}$;

содержание частиц $< 10 \text{мл}^{-1}$;

наличие бактерий $< 0,01 \text{мл}^{-1}$;

общее содержание органического углерода $< 20 \text{млрд}^{-1}$.

Схема системы производства сверхчистой воды приведена на рис. 10.1.

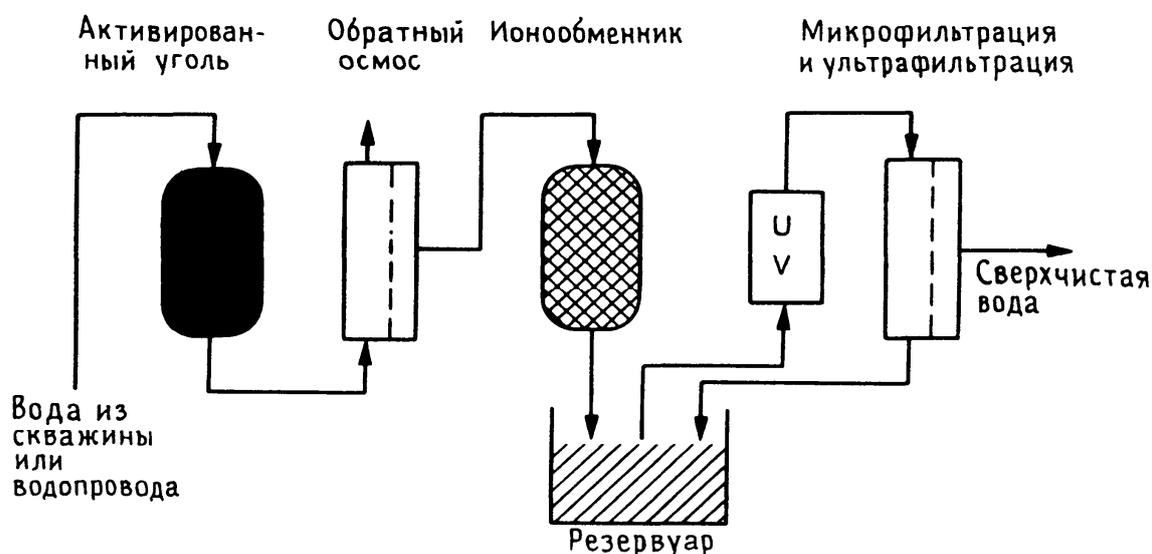


Рис. 10.1. Технологическая схема процесса получения сверхчистой воды

Для получения воды необходимого качества используется гибридная сепарационная система, а именно комбинация обратного осмоса и ионного обмена. Также необходима предварительная обработка, причем ее выбор зависит от качества источника воды.

Железо, если оно присутствует в воде источника, удаляется на стадии обработки, затем полученная вода поступает в колонну с активированным углем. Выходящая из колонны вода поступает в установку высокоэффективного обратного осмоса, где удаляются соли и органические растворимые компоненты. Полученный пермеат поступает затем в ионообменник. Для получения воды необходимого качества (удельное сопротивление 18 МОм·см, отсутствие органических веществ или твердых частиц) применяют дополнительную обработку, включающую ультрафиолетовую стерилизацию, дополнительный ионный обмен и ультрафильтрацию для удаления частиц, захватываемых в ионообменнике.

10.2. Извлечение паров органических веществ

Выброс паров органических веществ в воздух является серьезной экологической проблемой. Поскольку скорость переноса через некоторые мембраны сильно различается у азота (воздуха) и органических паров любого вида, для извлечения паров веществ и их повторного использования применяют мембранные процессы, особенно при больших концентрациях органических веществ в парах. Типичным примером высокого содержания органических веществ в парах служат топливные емкости (нефть, бензин). При заполнении емкостей топливом в воздух выделяется большое количество органических паров. Законодательные акты в разных странах предусматривают запрет на подобные выбросы в атмосферу. Схема мембранной системы для извлечения паров бензина показана на рис. 10.2.

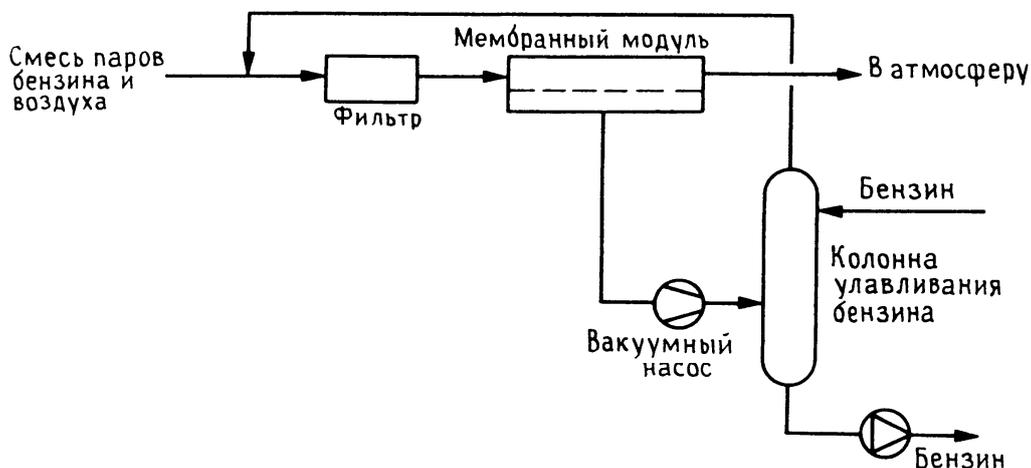


Рис. 10.2. Схема мембранной установки для извлечения паров бензина

Поскольку сырьевой поток достаточно чист, применяется простая предварительная обработка, включающая только фильтры для удаления частиц. Поток ретентата содержит низкую концентрацию органических паров и уже может выпускаться в атмосферу, в то время как пермеат конденсируется и вторично используется. Такой процесс можно использовать для любых смесей органических паров с воздухом.

10.3. Обессоливание морской воды

Это один из наиболее важных мембранных процессов. Для производства чистой воды пригодно множество методов, например, дистилляция, электролиз, мембранная дистилляция, замораживание и обратный осмос. Дистилляция все еще остается наиболее важным методом обессоливания воды, в то же время все в большей мере начинает применяться обратный осмос. Схема системы одностадийного обратного осмоса показана на рис. 10.3.

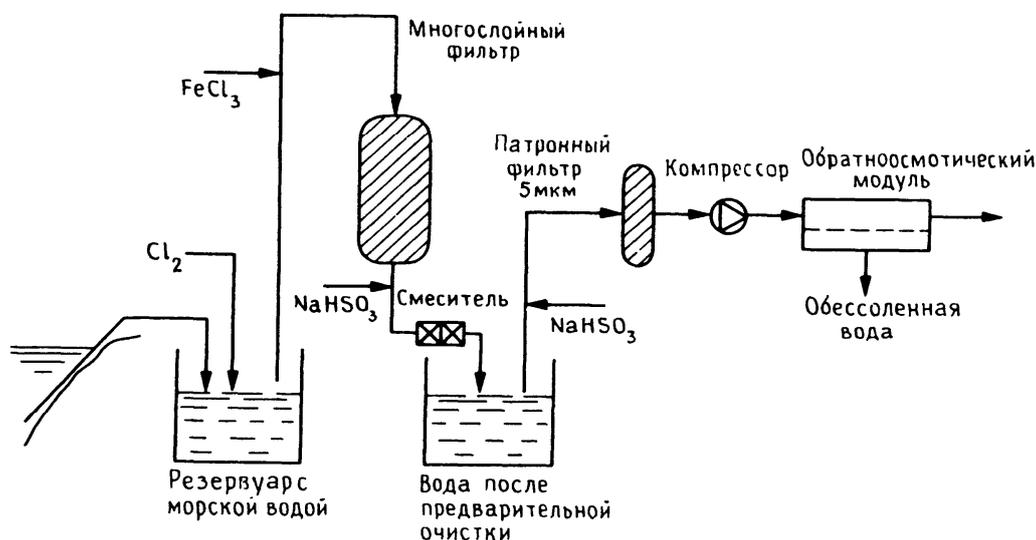


Рис. 10.3. Схема обратнoсмотической установки для обессоливания морской воды

Высокоэффективные мембраны для обратного осмоса имеют высокое задержание соли ($> 99\%$), что означает, что одностадийная система обратного осмоса может обеспечить чистоту продукта на уровне примерно 300 млн^{-1} соли. Для дальнейшего повышения качества воды часто используются двухстадийные или многостадийные системы. Несмотря на то, что морская вода представляет собой относительно чистый сырьевой поток, для уменьшения забивания и разрушения мембран необходимо осуществлять предварительную обработку. Для удаления суспендированных частиц добавляют флокулянты, такие как хлорид железа или полиэлектролиты, однако образование отложений (ржавчины) может создавать серьезные проблемы. Они возникают в результате осаждения солей, поскольку производство

растворимости в ретентате может возрастать выше допустимых пределов. В случае обессоливания морской воды проблемы создает осаждение солей кальция (CaSO_4 , CaCO_3) или кремнезема (SiO_2) в особенности на поверхности мембраны. Для уменьшения образования осадков регулируют величину pH, добавляя кислоту, поскольку соли кальция, бария и магния не осаждаются при низких pH, а кремнезем — при высоких значениях pH. Затем добавляют хлор для удаления бактерий и водорослей. Если мембранный материал неустойчив к действию свободного хлора, как например, полиамиды, необходимо проводить обработку гидросульфитом натрия (NaHSO_3).

10.4. Дегидратация этанола

Дегидратация всех типов органических растворителей может быть осуществлена с помощью первапорации. Этот процесс очень привлекателен, особенно в тех случаях, когда вода образует азеотропные смеси с растворителем при небольшом содержании воды. Типичный пример — смесь этанол/вода с азеотропным составом 96 мас. % этанола. Очистку этанола можно осуществить с помощью гибридного процесса: дистилляции с доведением концентрации до 96 % и первапорации с целью получения смеси, содержащей более чем 99 % этанола (рис. 10.4).

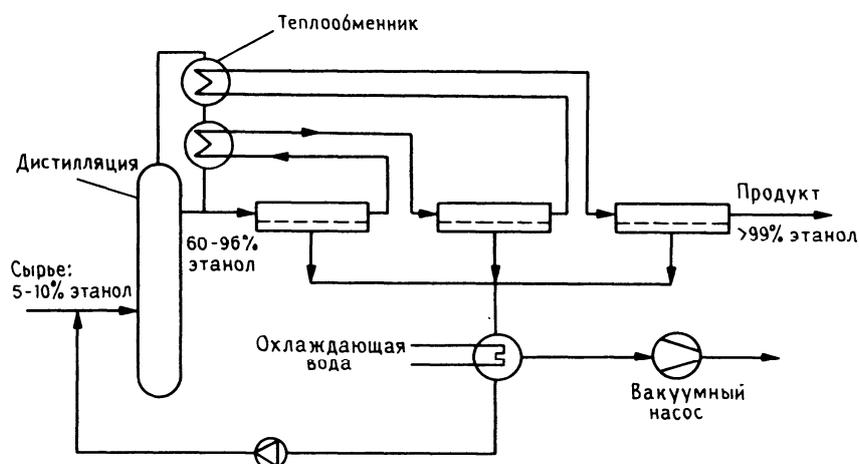


Рис. 10.4. Схема интегрированного процесса очистки этанола, включающего дистилляцию и первапорацию

Первапорационное сырье, выходящее из блока дистилляции, не содержит примесей и не требует предварительной обработки. Схема первапорационной системы отличается от схем других мембранных процессов. Первапорация является единственным мембранным процессом, который сопровождается фазовым переходом. Теплота, необходимая для испарения, обеспечивается сырьевым потоком, что означает, что температура будет снижаться на пути от входа сырьевого потока до выхода из модуля потока ретентата. Как следствие, движущая сила будет снижаться, и поток, а также селективность будут

уменьшаться. По этой причине систему разделяют на множество небольших ячеек с подогревом ретентата перед его входом в следующий модуль. Кроме того, весьма предпочтительно работать при повышенных температурах сырья, прежде всего из-за увеличения скорости массопереноса через мембрану. Скорость этого процесса подчиняется уравнению Аррениуса, так что поток примерно удваивается при повышении температуры на 10 °С. Другая особенность связана с тем, что в этих условиях конденсация может происходить при комнатной температуре, что позволяет использовать холодную воду (10 — 20 °С) в качестве охлаждающего агента.

10.5. Мембранный реактор

Концепция мембранного реактора заключается в следующем: при проведении большинства химических реакций скорость накопления продукта постоянно падает и реакция останавливается при достижении системой равновесия. Накапливающийся продукт инициирует и постоянно ускоряет обратную реакцию, при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны. Если из системы выводить продукт, можно добиться полной конверсии сырья и сохранить высокую начальную производительность процесса. Вывести продукт из реакционной среды можно с помощью полупроницаемой мембраны.

На рис. 10.5 представлены два варианта мембранного реактора – со встроенной в реактор мембраной (рис. 10.5, а) и с вынесенным мембранным аппаратом (рис. 10.5, б).

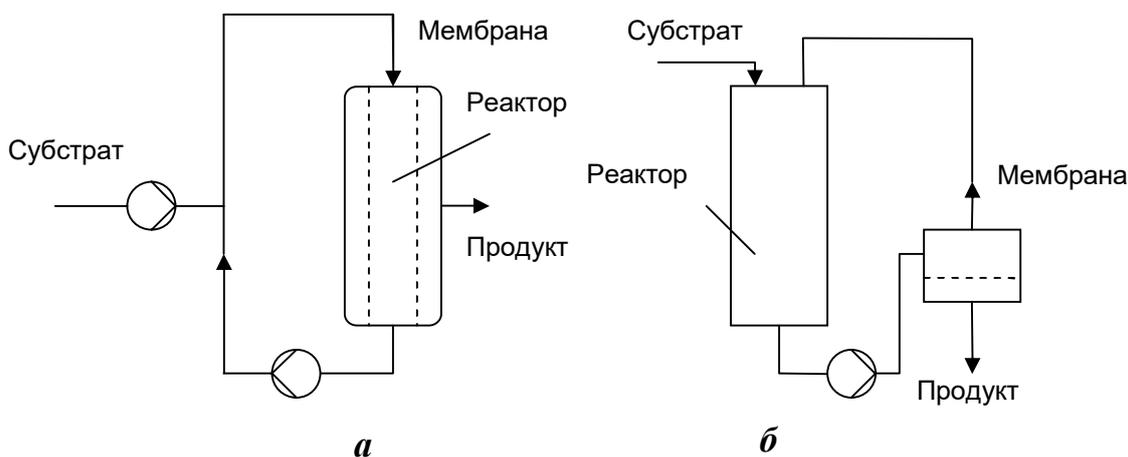


Рис.10.5. Принципиальные схемы мембранных реакторов:

а – со встроенной мембраной; б – с вынесенным мембранным аппаратом

Для реализации концепции мембранного реактора необходимо, чтобы мембрана легко пропускала продукт, но задерживала исходные реагирующие компоненты. Это ограничивает перечень процессов. Наиболее успешно концепция развивается в биотехнологии, где протекают процессы ферментативного и микробного катализа.

Список библиографических источников

1. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник. В 2 кн. Кн.2. / В.Г. Айнштейн [и др.]; под ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Логос; Высш. шк., 2002. – 912 с.
2. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. В 2 кн. Кн. 2. Массообменные процессы и аппараты: учебник для вузов / Ю.И. Дытнерский. – 2-е изд. – М.: Химия, 1995. – 368 с.
3. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
4. Дытнерский Ю. И. Мембранное разделение газов/ Ю.И. Дытнерский. - М. : Химия, 1991. - 342 с.
5. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей/ Ю.И. Дытнерский. - М.: Химия, 1975.
6. Пилат Б.В. Основы электродиализа / Б.В. Пилат. - М.: Авваллон, 2004. – 456 с.
7. Хванг С.-Т. Мембранные процессы разделения / С.-Т. Хванг, К. Каммермейер. - М.: Химия, 1981. – 464 с.
8. Горячий Н.В. Электромембранные процессы: учеб. пособие / Н.В. Горячий. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2007. – 140 с. [Электронный ресурс]. - <http://www.membrane.msk.ru/books/>.
9. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию: учеб. пособие / А.А. Свитцов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. - 170 с.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные виды движущей силы мембранных процессов.
2. Какую величину понимают под удельной производительностью мембраны?
3. Что понимают под селективностью процесса мембранного разделения смеси?
4. Назовите мембранные процессы, для которых движущей силой является градиент давления.
5. Назовите мембранные процессы, для которых движущей силой является градиент концентрации.
6. Назовите мембранные процессы, для которых движущей силой является градиент электрического потенциала.
7. Назовите мембранные процессы, для которых движущей силой является градиент температуры.
8. Какая величина является движущей силой процесса обратного осмоса?
9. Сформулируйте физическую сущность процесса обратного осмоса.
10. Сформулируйте физическую сущность процесса электродиализа.
11. Какие мембраны называют анионообменными?
12. На какие две группы по способу получения делятся ионообменные мембраны.
13. Сформулируйте физическую сущность процесса диализа.
14. Сформулируйте физическую сущность явления концентрационной поляризации.
15. Сформулируйте физическую сущность явления гелевой поляризации.
16. Назовите основные способы снижения влияния поляризационных явлений.
17. На какие группы классифицируют мембраны в зависимости от вида материала.
18. Назовите способы получения полимерных мембран.
19. На какие типы подразделяют мембранные аппараты в зависимости от способа укладки мембран?
20. Приведите примеры применения мембранных процессов.
21. Опишите структуру и принцип работы биполярной мембраны.
22. Опишите схему и принцип работы многокамерного электродиализатора.
23. Назовите основные виды потоковых схем мембранных установок.
24. Опишите устройство мембранного аппарата с плоскими мембранными элементами.
25. Опишите устройство мембранного аппарата с рулонными мембранными элементами.
26. Опишите схему и принцип работы электродиализатора с биполярными мембранами.

Учебное издание

Липин Александр Геннадьевич

Мембранные процессы

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7.