

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Державний вищий навчальний заклад
„Український державний хіміко-технологічний університет”

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

З КУРСУ „ПРОЦЕСИ ТА АПАРАТИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ”,

РОЗДІЛ «МЕМБРАННІ ПРОЦЕСИ»

для студентів II-V курсів усіх спеціальностей

Затверджено на засіданні кафедри
процесів та апаратів хімічної
технології.
Протокол № 11 від 04.06. 2010.

Дніпропетровськ ДВНЗ УДХТУ 2011

Конспект лекцій з курсу „Процеси та апарати хімічної технології”, розділ «Мембранні процеси» для студентів II-V курсів усіх спеціальностей / Укл.: О.О. Тертишний, О.В. Тертишна. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2011. – 79 с.

Укладачі: О.О. Тертишний, канд. техн. наук
О.В. Тертишна, канд. техн. наук

Відповідальний за випуск П.Г. Сорока, д-р техн. наук

Навчальне видання

Конспект лекцій з курсу „Процеси та апарати хімічної технології” для студентів II-V курсів усіх спеціальностей

Укладачі: ТЕРТИШНИЙ Олег Олександрович
ТЕРТИШНА Олена Вікторівна

Редактор Л.М. Тонкошкур

Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 16.06.11. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов.-друк. арк. 3,73. Облік.-вид. арк. 3,77. Тираж 50 прим. Зам. № 191. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

1. Мембрани	4
1.1. Основні властивості мембран	4
1.2. Фактори, що впливають на мембранні процеси	7
1.3. Концентраційна поляризація	11
2. Механізми мембранного масопереносу	14
2.1. Взаємодія системи, що розділяється з мембраною	14
3. Апарати для мембранного розділення рідких середовищ	18
3.1. Апарати з плоскими мембранними елементами	19
3.2. Апарати з трубчастими мембранними елементами	21
3.3. Апарати з рулонними мембранними елементами	24
3.4. Мембранні апарати на основі пустотілих волокон	26
3.5. Розрахунок апаратів мембранного розділення рідких середовищ	29
4. Установки мембранного розділення рідких середовищ	29
4.1. Установки зворотного осмосу	30
4.2. Установки ультрафільтрації	32
4.3. Установки мікрофільтрації	36
5. Мембранний поділ газів	38
5.1. Мембрани для розділення газових сумішей. Транспорт через пористі і непористі мембрани	38
5.2. Одноступеневі і багатоступеневі мембранні установки газорозділення	42
5.3. Практичне застосування мембранного розділення газових сумішей	48
6. Випаровування через мембрану і мембранна дистиляція	52
6.1. Мембрани, які використовують для здійснення процесу випаровування через мембрану	521
6.2. Практичне застосування процесу випаровування через мембрану	55
6.3. Мембранна дистиляція	58
7. Діаліз і електродіаліз	61
7.1. Діаліз	61
7.2. Електродіаліз	62
Список літератури	65
Контрольні запитання	68
Додатки	70

Мембранна технологія – галузь хімічної технології, пов'язана з процесами розділення рідинних і газових сумішей за допомогою напівпроникних мембран.

Процес мембранного розділення – процес перетворення потоку суміші, що розділяється в два потоки, збагачених різними компонентами суміші, при переважному проникненні одного з них через напівпроникну мембрану.

Проникність мембран – здатність мембрани пропускати речовину; напівпроникні мембрани мають властивість переважно пропускати певні компоненти рідких або газових сумішей.

Найбільш поширені процеси розділення, в яких в якості рушійної сили використовують різницю тисків (зворотний осмос, ультрафільтрація, мікрофільтрація та ін.) [1, 2]. Ці процеси називають баромембранними. Енергія A в цих процесах розділення складається з роботи стискання A_c і роботи продавлювання $A_{пр}$. $A = A_c + A_{пр}$. Робота стискання рідини дуже мала і нею можна знехтувати. $A_{пр}$ можна знайти за формулою $A_{пр} = \Delta P V$, де ΔP – перепад тиску на мембрані; V – кількість рідини, що продавлюється.

Нижче наведено умовні межі застосування баромембранних процесів:

Процес	Діаметр часток, мкм
Зворотний осмос	0,0001–0,001
Ультрафільтрація	0,001–0,02
Мікрофільтрація	0,02–10

Баромембранні процеси почали розвиватися порівняно недавно, тому багато питань розробки механізму цих процесів, їх розрахунку і практичного використання потребують суттєвого наукового опрацювання та подальшого розвитку.

1. МЕМБРАНИ

Мембрани для баромембранних процесів повинні відповідати таким основним вимогам: мати високорозділюючу здатність (селективність); високу питому продуктивність (проникність); хімічну стійкість до дії середовища; механічну міцність при монтажі, транспортуванні і зберіганні. Крім того, властивості мембрани в процесі експлуатації не повинні змінюватися.

1.1. Основні властивості мембран

У кожному з мембранних процесів використовують мембрани, які характеризуються спеціальними властивостями. Важливою властивістю мембран є селективність.

Селективність – здатність мембрани мати різну проникність за відношенням до різних компонентів суміші, що розділяється.

Мірою селективності зворотноосмотичних мембран є коефіцієнт затримки речовини φ , що характеризує зміну співвідношення компонентів суміші до і після мембрани.

Селективність φ (%) процесу розділення за допомогою напівпроникних мембран визначають наступним чином:

$$\varphi = \left(\frac{x_1 - x_2}{x_1} \right) 100 = \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \right) 100, \quad (1.1)$$

де x_1 і x_2 – концентрації розчиненої речовини у вихідній суміші й у фільтраті.

Потік речовин, що пройшли через напівпроникну мембрану, називають **фільтратом**, або **пермеатом**; потік речовин, що не пройшли через напівпроникну мембрану в процесі розділення – **концентратом**.

Для мембран, що використовуються в баромембранних процесах, в якості основної характеристики поряд з селективністю розглядається **питома продуктивність (проникність)** – потік речовини (об'ємний, масовий або молярний), що проходить через одиницю поверхні мембрани в одиницю часу. Одиниці виміру: $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ і т. д. Так як проникність зростає за лінійним законом з перепадом тисків на мембрані, гідродинамічні властивості мембрани в більшій мірі характеризуються відношенням питомої продуктивності до цього перепаду тисків.

Коефіцієнт проникності – кількість розчину, перенесеного через одиницю поверхні мембрани в одиницю часу на одиницю рушійної сили. Одиниці виміру $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$; $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$; $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$; $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа})$. Так як питома продуктивність обернено пропорційна товщині ізотропної мембрани або товщині активного шару для анізотропної, коефіцієнт проникності часто відносять до одиниці товщини мембрани. Для анізотропної мембрани складність пов'язана з тим, що активний шар становить тільки частину (але значну) опору мембрани. З метою підвищення гідродинамічної проникності мембрани виготовляються у вигляді тонких плівок.

Пористість (об'ємна частка пор) також є важливою характеристикою мембрани, тому що гідродинамічна проникність тим вища, чим більша пористість. Важливість розмірів пор полягає в тому, що вони визначають селективність, і в значній мірі, проникність мембрани.

Мембрани поділяються на **пористі** і **дифузійні**. Пористі мембрани знайшли широке застосування в процесах зворотного осмосу, мікро- та ультрафільтрації. Вони мають як анізотропну, так і ізотропну структуру.

Мембрани з анізотропною структурою характеризуються високою питомою продуктивністю, відсутністю закупорки пор у процесі експлуатації. Термін дії цих мембран визначається, головним чином, хімічною стійкістю матеріалу мембрани в робочих середовищах. Для мембран з ізотропною

структурою характерне швидке зниження проникності внаслідок закупорки пор колоїдними або зваженими частинками, які містяться в розчинах.

Мембрани з анізотропною структурою виготовляють з розчинів полімерів з різними добавками, що перешкоджають ущільненню полімеру внаслідок дії капілярних сил, видаленням розчинників або попередньо введених в них добавок.

Дифузійні мембрани застосовуються для розділення газів і для розділення рідких сумішей методом випаровування через мембрану.

Практичне застосування знайшли полімерні мембрани на основі ацетатів целюлози. Основні властивості мембран на основі похідних целюлози надані в табл. Д1. Хімічна стійкість деяких полімерних мембран у різних органічних розчинниках наведена в табл. Д2.

Мембрани з ізотропною структурою отримують опроміненням тонких полімерних плівок зарядженими частками або електромагнітним випромінюванням з подальшим травленням хімічними реагентами [2].

У процесах мембранного розділення використовують заряджені мембрани. Виділяють чотири основні групи заряджених мембран, що відрізняються за складом і способом виготовлення: 1) динамічні мембрани; 2) мембрани з іоногенного полімеру; 3) мембрани, які одержані шляхом хімічної модифікації незарядженої мембрани; 4) неорганічні мембрани з жорстким каркасом. У всіх групах заряджених мембран величина заряду визначається концентрацією іоногенних груп (фіксованих іонів), віднесеної до одиниці маси сухої мембрани, або до об'єму розчину в порах. Динамічні мембрани були першими зарядженими мембранами, які представляли практичний інтерес. Основною їх перевагою можна вважати високу продуктивність при задовільній селективності.

Відомі динамічні мембрани, які виготовлені на керамічній підкладці, з використанням різних субстратів: органічних поліелектролітів, колоїдних дисперсій гідроксидів, розчинів солей, що гідролізуються, слабозшитих іонообмінників, деяких природних продуктів (глин, гумінових кислот і т. д.). З органічних поліелектролітів найкращі результати отримано для поліакрилової кислоти, яка, на відміну від багатьох інших, досить сильно дисоційована в нейтральному середовищі і має гарні мембраноутворюючі властивості.

Іоногенні полімери, які використовуються для виготовлення заряджених зворотноосмотичних мембран, містять, як правило, карбоксильні, сульфо- або четвертинні амонієві групи. Мембрани, які містять карбоксильні і сульфогрупи, є *катіонообмінними*, а які містять аміногрупи – *аніонообмінними*. До мембран з жорсткою структурою відносять мембрани металеві, з пористого скла та ін.

На світовому ринку представлений широкий асортимент мембран, які експлуатуються при низькому (до 1,5 МПа), середньому (2,5–3,0 МПа) і високому (понад 3,0 МПа) тисках і мають різні технічні характеристики. У табл. Д3 і Д4 наведені дані, що характеризують зворотноосмотичні мембрани [3].

В останній час зріс світовий рівень якості мембран, покращилися показники ацетатцелюлозних і асиметричних поліамідних мембран, з'явилися високопродуктивні тонкоплівкові мембрани.

1.2. Фактори, що впливають на мембранні процеси

На механізм селективної проникності мембран впливають такі фактори, як тиск, температура, гідродинамічні умови, електричні і магнітні поля, ультразвукові хвилі та ін. Вибір робочого тиску залежить від виду процесу, природи і концентрації розчину, що розділяється, типу мембрани, конструкції апарату, гідравлічного опору міжмембранного каналу і дренажу і т. д.

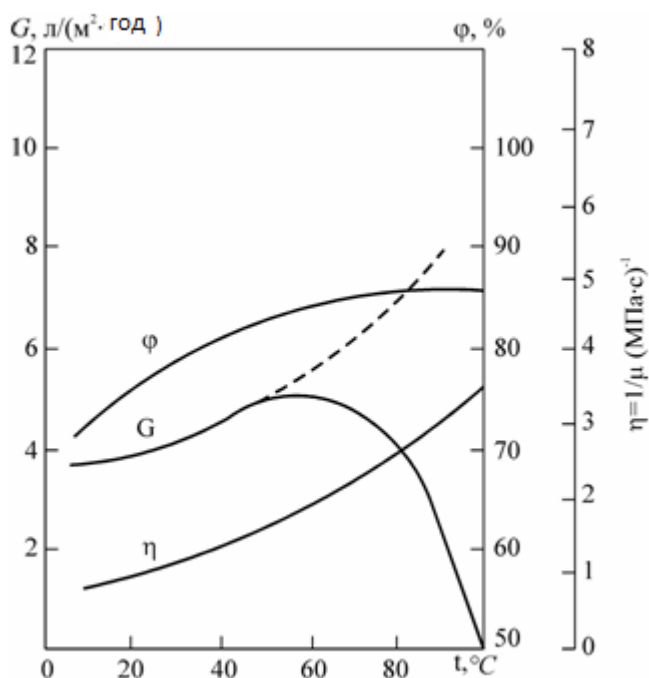


Рис. 1.1. Залежність селективності та проникності ацетатцелюлозної мембрани від температури і в'язкості 1% розчину NaCl при тиску 12 МПа

В результаті впливу тиску на полімерні мембрани спостерігаються значні залишкові деформації. Усадка структури мембрани, особливо помітна в перші години її роботи. Вона знижує проникність і підвищує селективність.

Практично сталий режим за проникністю і селективністю зазвичай настає через 4–5 год.

Аналіз даних про вплив температури на селективність і проникність ацетатцелюлозних мембран при розділенні розчинів неорганічних речовин показує, що з підвищенням температури до 50°C проникність мембрани спочатку збільшується обернено пропорційно в'язкості рідини, а потім зменшується і при 85°C падає до 0 (рис. 1.1) [2].

Однак при розділенні розчинів органічних речовин підвищення температури призводить до збільшення рухливості молекул води і не впливає на дисперсійні сили, тому селективність зростає. Це пояснюється тим, що з

підвищенню температури збільшується ймовірність зіткнення неполярних молекул і утворення великих молекулярних комплексів внаслідок додаткової гідрофобної взаємодії. Утворені комплекси, міцно зв'язуючись з поверхнею полімеру, блокують пори, зменшуючи в них поперечний переріз потоку рідини і питому проникність мембрани (рис. 1.2).

Таким чином, вплив температури на розділення залежить від природи розчинених компонентів, причому швидкість проходження цих компонентів через мембрану, в порівнянні зі швидкістю течії води, зі зміною температури може відрізнятися. Це явище можна використовувати для більш повного розділення сумішей на їх складові компоненти.

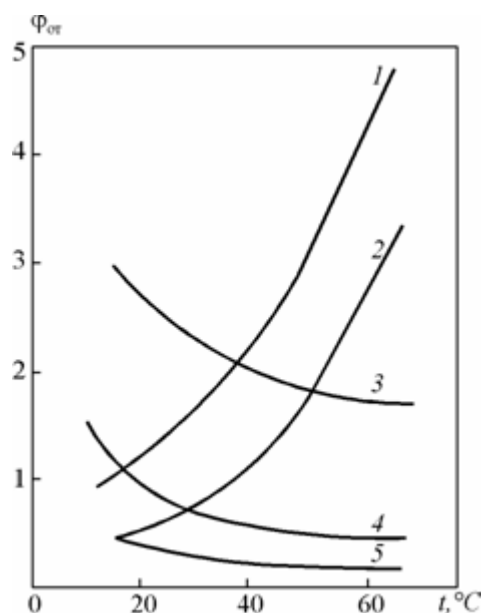


Рис. 1.2. Залежність відносної селективності від температури:

- 1 – капролактam-піперидин; 2 – тетрагідрофуран-піперидин;
- 3 – капролактam-тетрагідрофуран; 4 – капролактam-NaCl;
- 5 – тетрагідрофуран-NaCl

На робочі характеристики мембран (продуктивність і селективність) впливає концентрація розчинених речовин. Зі збільшенням концентрації підвищується осмотичний тиск розчину, а отже, знижується ефективна рушійна сила процесу розділення; крім того, збільшується в'язкість, у результаті чого зменшується коефіцієнт масовіддачі. Можливі й інші ускладнення процесу. Тому правильний вибір робочого інтервалу концентрацій – найважливіша передумова нормальної експлуатації мембранних апаратів.

Криві, що характеризують залежність селективності та проникності ацетатцелюлозних зворотноосмотичних мембран від концентрації розчинених речовин, наведено на рис. 1.3 [2].

Як впливає з рис. 1.3, в області невисоких концентрацій селективність і проникність мембран залишаються практично постійними, а потім із зростанням концентрації знижуються.

Сталість селективності при невисоких концентраціях спостерігається і для розчинів органічних речовин.

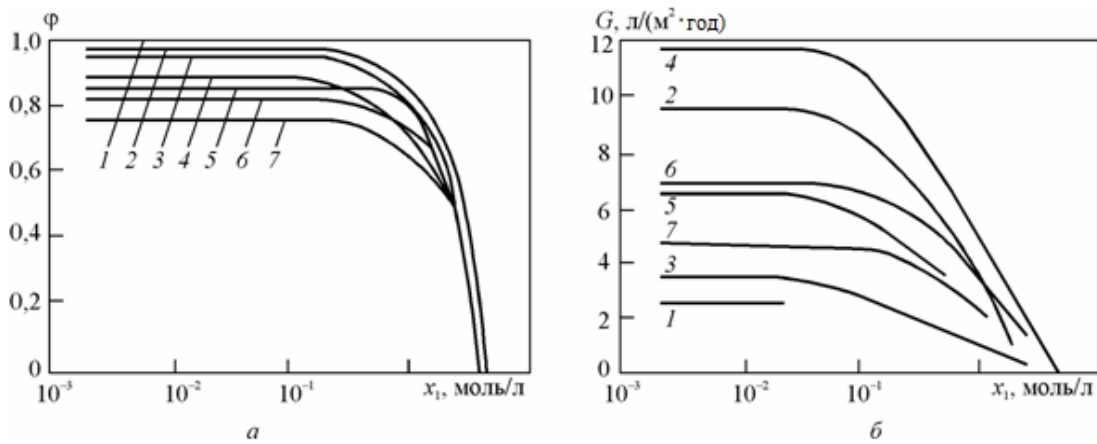


Рис. 1.3. Залежність селективності (а) і проникності (б) ацетатцелюлозної мембрани від концентрації солі у вихідному розчині: 1 – CaSO_4 ; 2 – CaCl_2 ; 3 – CaCl_2 ; 4 – NaCl ; 5 – KCl ; 6 – NaNO_3 ; 7 – KNO_3

На рис. 1.4 показано лінійний характер залежності $x_2 = f(x_1)$.

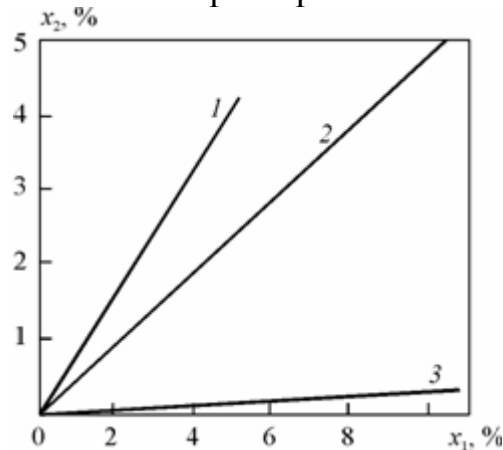


Рис. 1.4. Залежність концентрації фільтрату від концентрації розчину, який розділяється зворотним осмосом (ацетатцелюлозна мембрана, $P = 10$ МПа): 1 – ізопропанол; 2 – гліцерин; 3 – сахароза

Аналіз літературних даних [2, 5] дозволяє зробити висновок про те, що в більшості випадків зворотний осмос можна ефективно використовувати при концентрації електролітів, що не перевищує 5–10% для одновалентних солей, 10–15% для двовалентних і 15–20% для багатовалентних солей.

Для ультрафільтрації концентрації, при яких процес протікає ще досить ефективно, не перевищують 10–15% (рис. 1.5), а для мікрофільтрації – 20–50% (рис. 1.6).

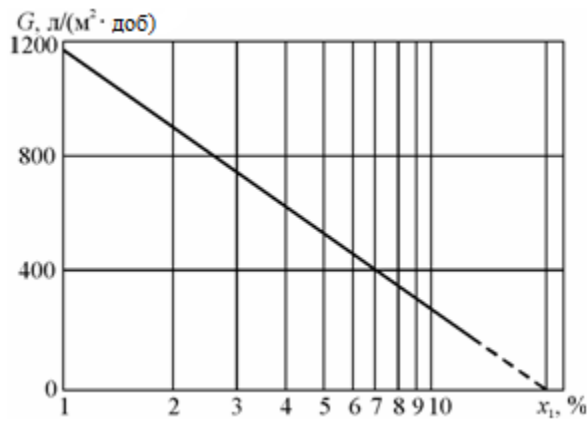


Рис. 1.5. Залежність проникності від концентрації розчину білка, що розділяється ультрафільтрацією

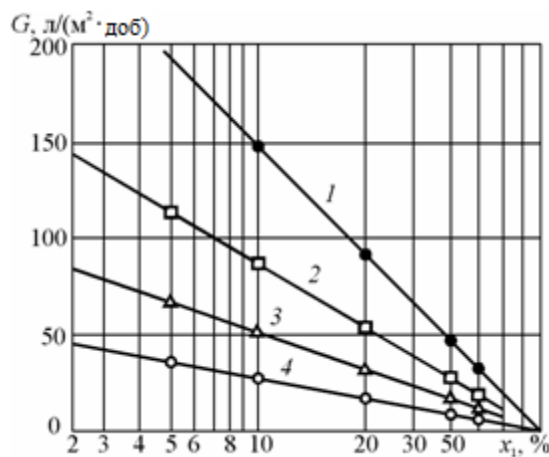


Рис. 1.6. Залежність проникності мембрани від концентрації латексу при різній кількості рециркулюючого розчину, л/с: 1 – 2,5; 2 – 1,27; 3 – 0,6; 4 – 0,3

Накладення електричного поля на баромембранні процеси суттєво впливає на перенесення речовини через мембрану і відповідно – на селективні властивості мембран [2]. Ефекти, що спостерігаються при цьому, залежать від типу системи розділення, структури мембрани, виду підведеного до мембрани електричного поля та інших факторів.

Розчинені речовини, що підлягають розподілу або концентруванню зворотним осмосом або ультрафільтрацією, зазвичай мають заряд (розчини електролітів, білків і т. п.). Часто несуть заряд і мембрани, які використовуються в цих процесах.

Наприклад, ацетатцелюлозні мембрани мають невеликий негативний заряд. Тому вважають, що зміна рН розчину може впливати на технологічні характеристики мембрани і перш за все на селективність. Крім того, рН впливає на товщину граничних шарів рідини, що значною мірою теж визначає селективні властивості мембрани. Мінімальна селективність зворотноосмотичних мембран при розділенні розчинів електролітів спостерігалася при $\text{pH} = 5-6$ [2].

Вплив рН на процес ультрафільтрації неоднаковий. Так, проникність мембран високоселективних по розчиннику зі зміною рН практично не змінюється.

В той же час проникність мембрани по білку дуже сильно залежить від рН. Різке збільшення селективності в області рН = 9–10, мабуть, обумовлено збільшенням асоціації молекул білка. Тому для різних розчинів білків оптимальні значення рН повинні бути різними, і їх встановлюють експериментально.

1.3. Концентраційна поляризація

У процесі розділення рідинних систем через мембрану проходить переважно розчинник, а розчинена речовина затримується мембраною. При цьому концентрація розчиненої речовини у граничному шарі біля поверхні мембрани підвищується. Підвищення концентрації відбувається до тих пір, поки дифузійний потік розчиненої речовини з граничного шару в розчин, що розділяється, не врівноважується конвективним потоком розчиненої речовини до мембрани з встановленням *динамічної рівноваги*.

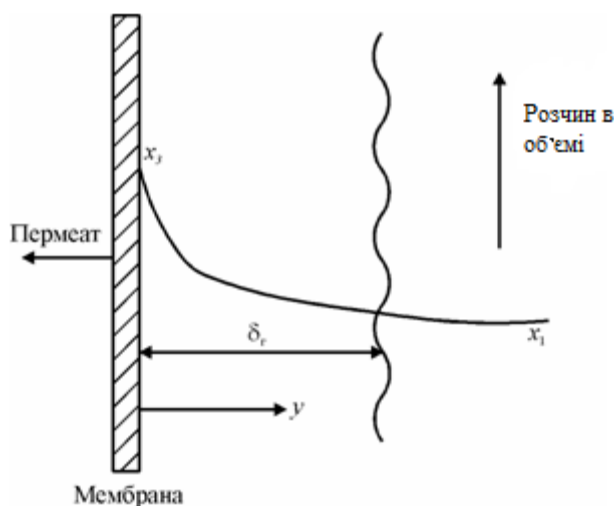


Рис. 1.7. Розподіл концентрації в граничному шарі

Відношення концентрації розчиненої речовини біля поверхні мембрани до її концентрації в розчині називають **концентраційною поляризацією (КП)**. Вплив концентраційної поляризації на процеси мембранного розділення негативний, тому що підвищення концентрації розчиненої речовини біля поверхні викликає збільшення осмотичного тиску розчину і знижується рушійна сила процесу розділення. Крім того, при цьому можливе випадання в осад на мембрані важкорозчинних солей, гелеутворення високомолекулярних сполук, що тягне за собою чищення або заміну мембран.

Розрахунок концентраційної поляризації КП проводять з огляду на різні моделі процесу масопереносу розчиненої речовини через мембрану [4].

Розподіл концентрації розчиненої речовини біля поверхні мембрани схематично показано на рис. 1.7.

Розчинена речовина переноситься в граничному шарі за рахунок молекулярної дифузії і за рахунок конвекції. У цьому випадку вираз для потоку розчиненої речовини через мембрану такий:

$$G_1 = -D \frac{dx_1}{dy} - G_1 x_1, \quad (1.2)$$

де G_1 і G_2 – відповідно питома проникність мембрани по розчиннику та розчиненій речовині; D – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини в розчині; x_1 – концентрація розчиненої речовини; y – відстань від розглянутої точки до поверхні мембрани.

Введемо поняття *істинної селективності* φ_i , тобто селективності з урахуванням явища концентраційної поляризації:

$$\varphi_i = \frac{x_3 - x_2}{x_3}, \quad (1.3)$$

де x_2 – концентрація розчиненої речовини у фільтраті; x_3 – концентрація розчиненої речовини біля поверхні мембрани.

При сталості потоку розчиненої речовини по всій довжині граничного шару

$$G_2 = -(1 - \varphi_i) x_3 G_1. \quad (1.4)$$

З урахуванням рівнянь (1.3) і (1.4) отримаємо:

$$D \frac{dx_1}{dy} + x_1 G_1 = (1 - \varphi_i) x_3 G_1. \quad (1.5)$$

Граничними умовами є:

$x = x_3$ при $y = 0$;

$x = x_1$ при $y = d_r$,

де d_r – товщина граничного шару.

Інтегруючи рівняння (1.5), отримаємо:

$$\frac{x_3}{x_1} = \text{КП} = \frac{\exp \left(G_1 \frac{d_r}{D} \right)}{\varphi_i + (1 - \varphi_i) \exp \left(G_1 \frac{d_r}{D} \right)}. \quad (1.6)$$

Відношення $\frac{d_r}{D}$ представляє собою не що інше, як коефіцієнт масовіддачі β розчиненої речовини від поверхні мембрани в об'єм розчину. Звідки отримаємо:

$$КП = \frac{\exp \frac{G_1}{\beta}}{\varphi_i + (1 - \varphi_i) \exp \frac{G_1}{\beta}}. \quad (1.7)$$

У разі $\varphi_i = 1$ рівняння спрощується:

$$КП = \exp \frac{G_1}{\beta}. \quad (1.8)$$

Розрахункові дані [2], що ілюструють залежність концентраційної поляризації від проникності мембрани і числа Рейнольдса в турбулентному потоці при розділенні 4% розчину NaCl за допомогою трубчастих мембран, наведено на рис. 1.8. Як видно, концентраційна поляризація особливо значна для мембран з високою проникністю при невеликих значеннях Re.

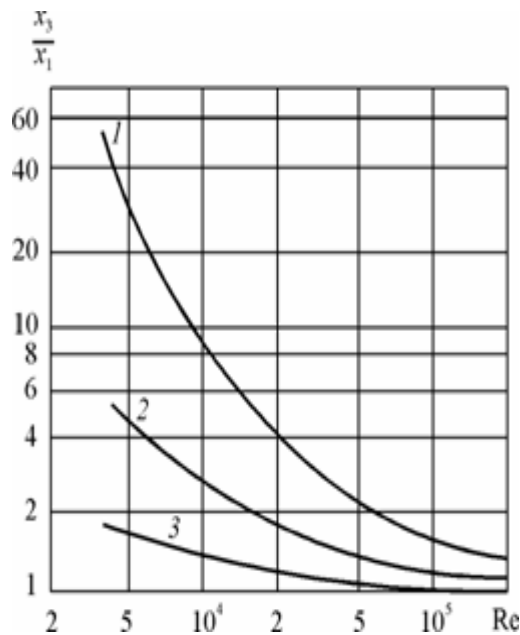


Рис. 1.8. Концентраційна поляризація в турбулентному потоці при G , кг/(м² · год):
1 – 170; 2 – 68; 3 – 17

На масопередачу, особливо при розділенні розчинів електrolітів, густина яких сильно залежить від концентрації розчиненої речовини, може істотно впливати природна конвекція.

В апаратах з горизонтальними плоскими міжмембранними каналами природна конвекція вносить істотний внесок у масопередачу за умови, що:

$$\frac{(\rho_2 - \rho_1)g^2}{\rho_1 v w} \geq 1, \quad (1.9)$$

де ρ_1 і ρ_2 – відповідно густина розчину в ядрі потоку і безпосередньо біля поверхні мембрани; g – прискорення вільного падіння.

2. МЕХАНІЗМИ МЕМБРАННОГО МАСОПЕРЕНОСУ

2.1. Взаємодія системи, що розділяється з мембраною

На перенесення речовин через мембрану великий вплив мають структурні властивості розчинника (води) та взаємодії його з мембраною.

Вода містить молекулярні групи з водневим зв'язком, що складаються із сотні молекул кожна. Стійкість таких молекулярних груп у воді залежить не тільки від температури, але і від природи розчинених у ній речовин та фізико-хімічних властивостей мембрани. Гідрофобні мембрани прагнуть відштовхнути молекули води, які перетворюються на великі малорухомі молекулярні групи.

Групи з середньою полярністю, такі як $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, можуть протидіяти тенденції молекул води до зв'язування, що призводить до руйнування груп молекул і сприяє збільшенню потоку води через мембрану.

При вивченні механізму мембранного розділення необхідно враховувати ступінь спорідненості розчину, що розділяється, і матеріалу мембрани.

Враховуючи особливу роль води як розчинника і компонента розчину, що проникає через мембрану, можна збільшувати селективність і проникність мембран, підвищуючи їх гідрофільність.

Граничні шари полярних рідин поблизу гідрофільних поверхонь мають більш упорядковану структуру, ніж рідина в об'ємі [5].

При зміні структури та складу розчину в поверхневому шарі значення деяких його фізико-хімічних властивостей (наприклад, в'язкості, діелектричної проникності) відхиляються від відповідних значень для розчину в об'ємі, причому такі властивості рідини, як в'язкість у зв'язаному шарі, можуть змінюватися в кілька разів (рис. 2.1).

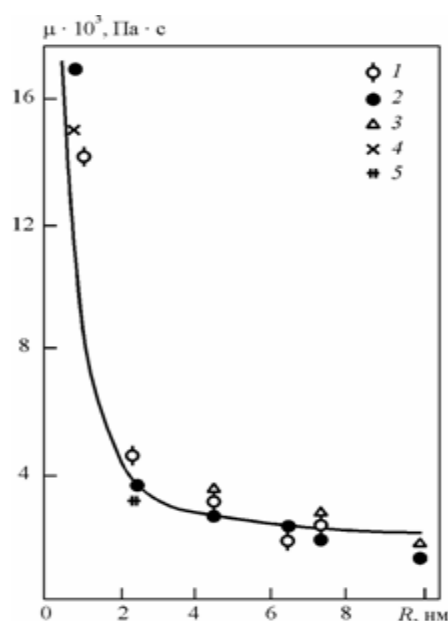


Рис. 2.1. Залежність в'язкості води від радіуса капіляра R мембрани: 1, 2, 3 – [6]; 4 – [2]; 5 – [7]

Залежно від типу систем (розчини електролітів або органічних речовин) механізми процесів їх розділення істотно розрізняються. Це зумовлено насамперед відмінністю у взаємодії розчинів з матеріалом мембрани.

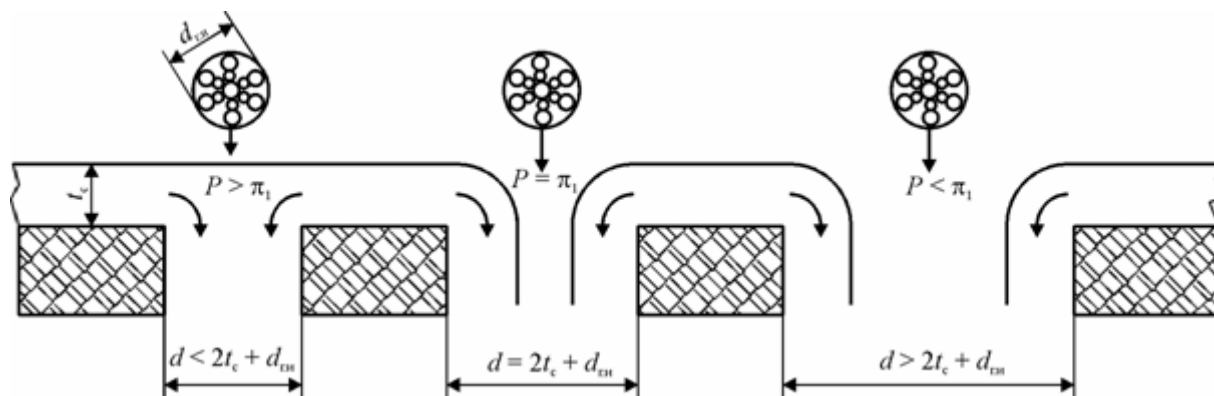


Рис. 2.2. До пояснення механізму напівпроникності мембран

Розділення водних розчинів електролітів. При теоретичному розгляді процесу розділення розчинів електролітів необхідно враховувати термодинамічні характеристики розчинів, їх будову, стеричні фактори та інші параметри.

Для опису процесу селективної проникності мембран була запропонована модель, що одержала назву капілярно-фільтраційної.

Капілярно-фільтраційна модель селективної проникності. На поверхні і всередині пор ліофільної мембрани (рис. 2.2), зануреної в розчин електроліту, утворюється поверхневий шар зв'язаної води завтовшки t_c .

Зв'язана вода має знижену здатність до розчинення, тому наявність її в порах мембрани – одна з основних причин того, що іони (або молекули), для яких зв'язана вода практично не є розчинником, не проходять через мембрану. Якщо діаметр пор мембрани дорівнює $d \leq 2t_c + d_{г.і}$ (де $d_{г.і}$ – діаметр гідратованого іона), то через пори буде проходити переважно вода, що й обумовлює селективність таких мембран.

Мембрани мають пори різного розміру, в тому числі і великі $d > 2t_c + d_{г.і}$ а зв'язана вода, хоч і в малих кількостях, але все ж розчиняє неорганічні солі, тому селективність мембран тим вища, чим більша товщина шару зв'язаної води і чим більша здатність до гідратації іона, що визначається енергією або теплотою гідратації. При переході іона з розчину в зв'язану воду його вторинна гідратна оболонка перебудовується внаслідок зниженої діелектричної проникності зв'язаної води; первинна гідратна оболонка при цьому практично не змінюється.

Розглянута якісна модель має назву *капілярно-фільтраційної* і дозволяє зробити висновок, що знесолення водних розчинів електролітів зворотним осмосом – не що інше, як дегідратація іонів, тобто відбір через мембрану води, найменш міцно зв'язаної з іонами речовин.

Капілярно-фільтраційна модель механізму селективної проникності дозволяє пояснити вплив зовнішніх факторів на процес поділу електролітів і водних розчинів органічних речовин.

З якісного аналізу капілярно-фільтраційної моделі випливають основні вимоги, які пред'являються до матеріалу і структури мембрани:

- матеріал мембрани повинен бути ліофільним (для полімерних мембран – набухаючим у рідині), тобто мембрана повинна характеризуватися селективною сорбцією за відношенням до проникаючого компонента;

- мембрана повинна мати пористу структуру;

- діаметр пор не повинен перевищувати суму подвоєної товщини шару зв'язаної води і діаметра гідратованого іона, тому що розділення відбувається на межі мембрана-розчин. Вказаний розмір пор необхідний лише у поверхневому шарі мембрани, який звернений до розчину. Для зниження гідралічного опору доцільним є виготовлення мембран з анізотропною структурою по товщині або композитних з мінімально можливою товщиною активного шару.

Для процесу ультрафільтрації визначення товщини шару зв'язаної рідини також має велике значення, особливо при порівняно невеликих діаметрах пор (порядку 5–30 нм). Тоді товщина шару зв'язаної рідини стає сумірною з радіусом пор мембрани.

Розділення полімерними мембранами рідин. При іонному транспорті через мембрани можна виділити наступні основні стадії перенесення іонів [2]:

- 1) з об'єму вихідного розчину до мембрани;
- 2) через поверхневий шар;
- 3) через активний (селективний) шар мембрани;
- 4) через великопористий шар мембрани;
- 5) через пористу підкладку (якщо вона є).

Іонний транспорт на стадіях 1, 4 і 5 лімітується перенесенням у дифузійних шарах, що граничать з активним шаром мембрани.

Гідродинамічний потік. Для багатьох мембран структура пор дуже складна і часто невідома, тому при аналізі процесів розділення на мембранах у різноманітних моделях враховуються структурні чинники: *середній діаметр пор, пористість, еквівалентний гідралічний радіус, середня довжина капіляра, діаметр частинки, розподіл пор за розмірами, звивистість і питома поверхня.*

Розділення розчинів органічних речовин зворотним осмосом. Вплив на процес розділення зовнішніх факторів можна пояснити з позицій капілярно-фільтраційної моделі механізму селективної проникності мембран.

У зв'язаному шарі рідини, що утворюється на поверхні і всередині пор мембрани, зануреної в розчин, по товщині цього шару є градієнт структурної впорядкованості та концентрації компонентів розчину. Градієнт концентрації визначається правилом Ребіндера [2]. Правило Ребіндера знайшло теоретичний розвиток [11], де показано, що перехід від складу поверхневого (зв'язаного) шару до складу розчину в об'ємі відбувається поступово.

Профіль зміни концентрацій компонентів у зв'язаному шарі схематично можна представити як показано на рис. 2.3 [12].

Внаслідок зміни властивостей рідини у зв'язаному шарі змінюється текучість рідини по його товщині (рис. 2.3, в).

При поділі неполярних органічних речовин виникають умови для переважної сорбції цих речовин на поверхні мембрани. У такій системі градієнт концентрації у зв'язаному шарі негативний (рис. 2.3, б).

У системі, утвореній з полярних розчинників і розчиненої речовини, внаслідок сильної міжмолекулярної взаємодії між ними, на поверхні мембрани сорбується той компонент суміші, полярність якого вища. Тому у таких системах градієнт концентрації у зв'язаному шарі може бути як негативним (рис. 2.3, б), так і позитивним (рис. 2.3, а) в залежності від відносної полярності компонентів розчину.

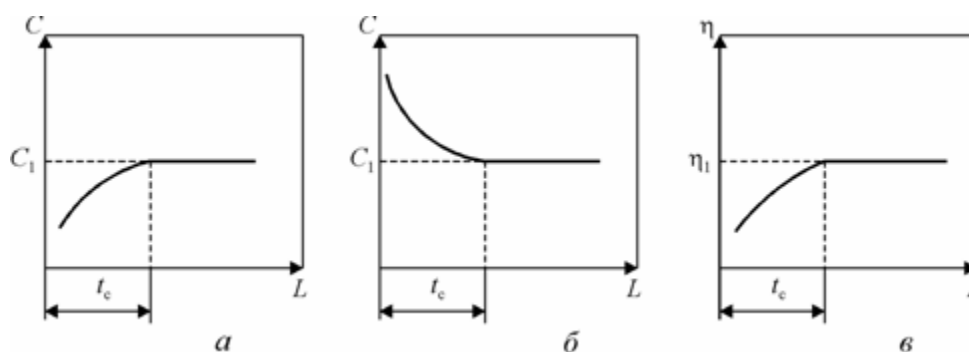


Рис. 2.3. Ймовірний профіль зміни концентрації C (а, б) і текучості η (в) у шарі зв'язаної рідини біля поверхні мембрани: а) для сумішей полярних органічних речовин з водою, коли полярність води більше полярності розчиненої речовини; б) для систем, в яких полярність розчиненої речовини вище полярності води; t_c – товщина шару пов'язаної рідини; L – відстань від поверхні мембрани

При розділенні ряду розчинів органічних речовин виявлена інверсійна точка, в якій селективність стає рівною нулю.

Поділ колоїдних розчинів і тонких суспензій (ультра- і мікрофільтрація). Поверхневі явища на межі мембрана-розчин, властивості розчину і розчиненої речовини істотно впливають на процеси ультра- та мікрофільтрації.

Порівняння залежностей в'язкості деяких рідин від радіуса капіляра, наданих на рис. 2.1, дозволяє зробити висновок, що при радіусах пор близько 100–200 нм і менше (що відповідає радіусу пор мембран для мікрофільтрації) в'язкість води помітно збільшується, а її рухливість зменшується. В'язкість таких гідрофобних рідин, як бензол і тетрахлорид вуглецю, залишається без змін, і вони течуть як звичайні ньютонівські рідини.

Наявність нерухомого і малорухливого шарів води в порах мембран для ультра- та мікрофільтрації підтверджується також аналізом залежності селективності ультра- і мікрофільтрів від співвідношення радіусів частинок r і пор R (рис. 2.4).

З рисунка видно, що для досягнення при ультра- та мікрофільтрації $\phi = 1$ (тобто близької до 100%) при діаметрі часток у системі, що розділяється, близько декількох мікрметрів і менш достатнє дотримання умови $R/r \leq 3$.

Це співвідношення дозволяє в першому наближенні підбирати раціональні розміри пор мембрани для ультра- або мікрофільтрації, якщо відомо значення r .

3. АПАРАТИ ДЛЯ МЕМБРАННОГО РОЗДІЛЕННЯ РІДКИХ СЕРЕДОВИЩ

Промислові апарати для баромембранних процесів повинні відповідати таким вимогам: мати велику робочу поверхню мембран в одиниці об'єму апарата; бути доступними для складання і монтажу; рідина при русі по секціях або елементах апарата повинна рівномірно розподілятися над мембраною і мати достатньо високу швидкість течії для зниження шкідливого впливу концентраційної поляризації; при цьому перепад тиску в апараті (тобто втрата напору вихідного розчину) повинен бути за можливістю невеликим.

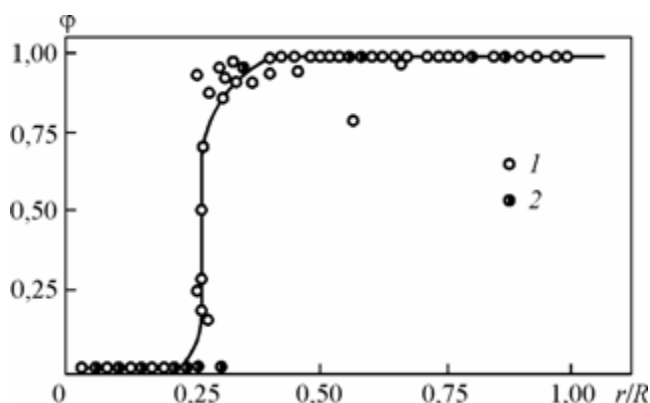


Рис. 2.4. Залежність селективності мембрани від співвідношення радіусів частинок r і пор R : 1 – для полістирольних латексів на мікрофільтраційних мембранах; 2 – для полістирольних латексів на мембранах «Ядерні фільтри»

При конструюванні апаратів необхідно враховувати також вимоги, обумовлені роботою при підвищених тисках: забезпечення механічної міцності, герметичності та ін. Створити апарат, який у повній мірі задовольняв би всім перерахованим вимогам, неможливо, тому для кожного конкретного процесу розділення слід підбирати апарат такої конструкції, яка забезпечить найбільш вигідні умови.

Апарати для баромембранних процесів поділяють на чотири типи, що відрізняються способом укладання мембран:

- з плоскими мембранними елементами;
- з трубчастими мембранними елементами;
- з мембранними елементами рулонного типу;
- з мембранами у вигляді пустотілих волокон.

У всіх апаратах для баромембранних процесів можуть бути використані як полімерні мембрани, які здатні до ущільнення, так і мембрани з жорсткою структурою.

Ці апарати можуть бути корпусні та безкорпусні. За положенням мембранних елементів їх ділять на горизонтальні і вертикальні; за умовами демонтажу – на розбірні і нерозбірні. Залежно від конструкції апаратів та схеми установок вони можуть працювати як в режимі ідеального витіснення, так і в режимі ідеального перемішування.

Для здійснення процесу мікрофільтрації частіше застосовують апарати з плоскими і трубчастими мембранними елементами, а також патронні апарати, які працюють за принципом «глухого кута».

3.1. Апарати з плоскими мембранними елементами

Основою цих апаратів є мембранний елемент, що складається з плоских (листових) мембран, укладених по обидві сторони плоского пористого матеріалу – дренажу. Відстань між сусідніми мембранними елементами (міжмембранний простір – канал, по якому протікає вихідний розчин) невелика і складає 0,5–5 мм. Розчин, що розділяється послідовно проходить між усіма мембранними елементами, концентрується і видаляється з апарата. Частина цього розчину, що пройшла через мембрану в дренаж, утворює пермеат (фільтрат).

Апарати з плоскими мембранними елементами випускають у різних модифікаціях: корпусними і безкорпусними, з центральним та периферійним виводом пермеату, із загальним відведенням пермеату або окремо з кожного елемента. За формою мембранні елементи виготовляють круглими (еліптичними) і прямокутними (квадратними). Форма елементів істотно впливає на організацію потоку розчину над поверхнею мембран і на характеристики процесу розділення.

Схема одного з апаратів з плоскими мембранними елементами еліптичної форми (випускається фірмою «ДДС», Данія) і розподіл потоків у ньому зображено на рис. 3.1.

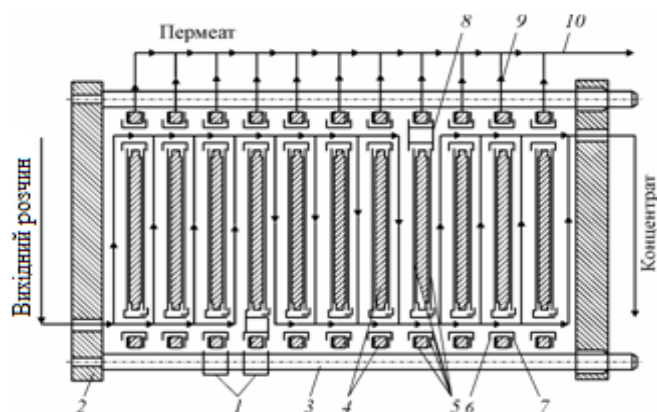


Рис. 3.1. Схема пристрою і розподілу потоків в апараті фірми «ДДС»: 1 – мембранний елемент; 2 – фланець; 3 – направляюча штанга; 4 – опорна пластина; 5 – мембрана; 6 – проточне кільце; 7 – замкове кільце; 8 – заглушка; 9 – шланг; 10 – колектор пермеату

Апарат являє собою пакет мембранних елементів 1 еліптичної форми, що знаходяться між круглими фланцями 2. Їх співвісність забезпечується двома направляючими штангами 3. На вільні кінці штанг нагвинчують гайки, затягуванням яких здійснюється опресовування апарата.

Мембранні елементи складаються з опорних пластин 4, по обидва боки яких розташовані мембрани 5. Отвори в опорних пластинах і мембранах точно з'єднуються і герметизуються двома кільцями: проточним 6 зі сторони входу розчину в переточний отвір і замковим 7 зі сторони виходу з нього. Для подачі розчину з переточного отвору в міжмембранний канал і відведення його в інший переточний отвір у проточних кільцях є прорізи в радіальному напрямку. Проточне кільце щільно входить у гніздо, що оточує отвір, чим досягається співвісність всіх отворів і надійна герметизація переточних отворів по вузьких краях мембран, розташованих між кільцями 6 і 7.

Пермеат відбирають окремо з кожного мембранного елемента по гнучких капілярних шлангах 9 з подальшим виведенням у загальний колектор 10.

Мембранні апарати з елементами еліптичної або круглої форми мають ряд істотних недоліків:

- нераціональний розкрій листових матеріалів (мембран, опорних пластин і т. д.);
- складність герметизації переточних отворів як при склеюванні, так і при використанні спеціальних ущільнюючих елементів або розділяючих пластин з фігурними проточками або отворами;
- нерівномірність руху розчину в поперечному перерізі міжмембранного каналу і можливість утворення застійних зон;
- ускладнення конструкцій апаратів при використанні розділюючих пластин для поліпшення гідродинамічних умов течії розчину, збільшення втрат робочого тиску і зменшення робочої поверхні мембран.

Ці недоліки відсутні в апаратах з плоскими мембранними елементами прямокутної форми.

Фірмою «Дорр-Олівер» (США) розроблений і випускається плоскокамерний апарат, в якому відсутні не тільки переточні отвори, але і розділові прокладки. Принцип блокового складання і заміни мембранних елементів значно спрощує монтаж апаратів.

Апарат (рис. 3.2) представляє собою корпус прямокутного перерізу, що закривається кришкою 2, в якому кріпляться секції (пакети) мембранних елементів, що складаються з дренажних пластин 4, однією стороною закріплених у несучій плиті 3, і виготовленої на її поверхні напівпроникної мембрани. Мембрану відливають безпосередньо на дренажних пластинах 4. Пермеат під мембраною по дренажних пластинах проходить крізь опорну плиту і збирається над нею, а потім по системі малих каналів надходить у загальний колектор 5. Апарати легко збираються в батарею, в якій можна створювати як послідовний, так і паралельний потік розчину.

У цих апаратах процес розділення може проводитися при високих швидкостях розчину (до 3 м/с), що дозволяє істотно знизити вплив

концентраційної поляризації. Апарати даного типу особливо перспективні для проведення ультра- і мікрофільтраційних процесів.

Недоліки цих апаратів – невисока питома поверхня мембран – 60-300 м²/м³; ручні операції з монтажу апаратів і заміни мембран.

Аналіз літератури дозволяє сформулювати основні рекомендації щодо створення апаратів даного типу:

- доцільною формою мембранного елемента є прямокутна (у плані);
- принцип монтажу апаратів повинен бути секційним, що забезпечує оптимальний гідродинамічний режим;
- кращою є безкорпусна модель апарата.

3.2. Апарати з трубчастими мембранними елементами

Будова апаратів цього типу (рис. 3.3) визначається конструкцією комплектуючих їх мембранних елементів. Трубчастий мембранный елемент складається з мембрани і дренажного каркаса. Дренажний каркас виготовляють з трубки 1, що є опорою для мембранного елемента і забезпечує відведення пермеату, і мікропористої підкладки 3, що виключає вдавлення мембрани 2 в дренажні канали трубки під впливом робочого тиску суміші, що розділяється.

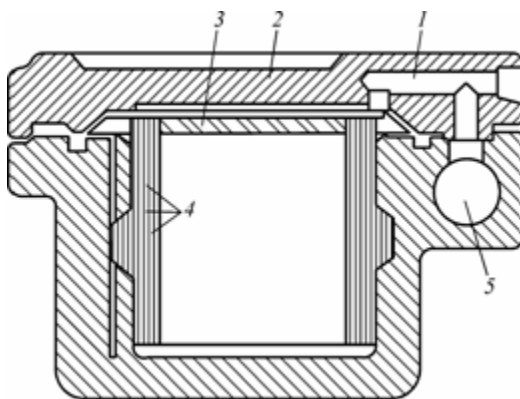


Рис. 3.2. Апарат фірми «Дорр-Олівер»: 1 – корпус; 2 – кришка, 3 – опорна плита; 4 – дренажні пластини; 5 – колектор для збору і відводу пермеату

З апаратів з трубчастими мембранними елементами найбільше застосування отримали апарати з мембраною всередині трубки. Вони мають такі переваги:

- малу матеріаломісткість через відсутність корпусу;
- низький гідравлічний опір потоку пермеату у зв'язку з невеликою довжиною дренажного каналу;
- хороші гідродинамічні умови роботи мембрани, тобто рівномірний рух потоку розчину з високою швидкістю над її поверхнею і відсутністю застійних зон;
- можливе механічне очищення мембранних елементів від осаду без розбирання апарата;
- зручність установки трубчастих мембранних елементів в апарати;

– надійна герметизація апарата.

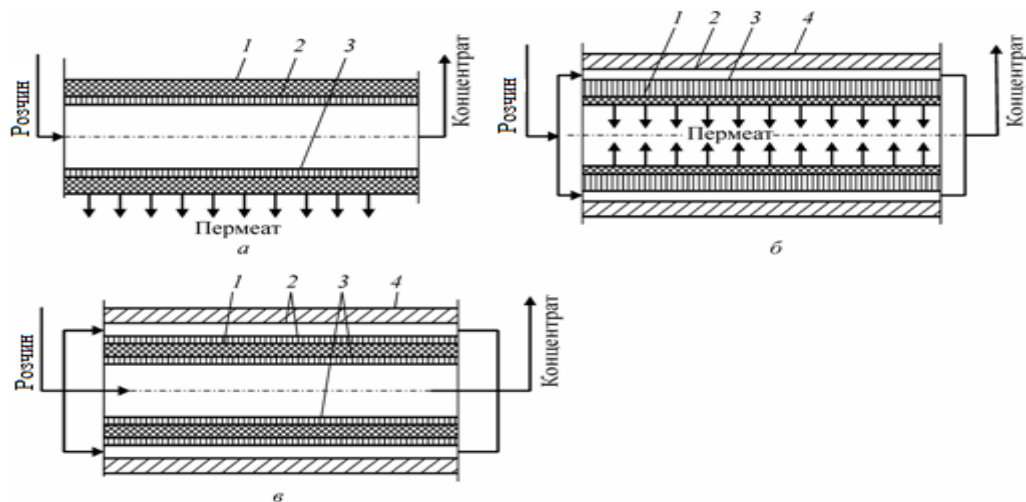


Рис. 3.3. Трубчасті мембранні елементи: а) з мембранами всередині трубки, б) з мембранами ззовні трубки; в) комбінована конструкція; 1 – трубка; 2 – мембрана; 3 – підкладка; 4 – корпус

Недоліки апаратів цього типу:

- мала питома поверхня мембран в апараті ($60\text{--}200\text{ м}^2/\text{м}^3$);
- підвищена точність виготовлення і механічної обробки внутрішньої поверхні дренажного каркаса;
- неможливий візуальний контроль процесу формування мембран.

При розташуванні мембрани зовні трубки можна отримати трубчасті мембранні елементи малих діаметрів, що дозволяє значно збільшити питому поверхню мембран в апараті. Крім того, не потрібна висока точність обробки дренажного каркасу апарата і можливий контроль процесу формування мембрани. Однак ці апарати в порівнянні з апаратами, в яких мембрану розташовують всередині трубки, відрізняються великою матеріаломісткістю (необхідний корпус, що витримує робочий тиск), поганими гідродинамічними умовами (гідравлічний опір великий через великий шлях пермеату всередині трубки), їх складніше очищати від осаду, а при заміні трубчастих мембранних елементів легко пошкодити селективний шар мембран.

Трубчасті мембранні елементи розрізняються також конструкцією дренажного каркасу і способом кріплення на ньому мембрани.

Трубки для дренажного каркасу виготовляють з поропластів, а також намотуванням на оправу декількох шарів філаментного синтетичного волокна або скловолокна (стрічок з різних матеріалів) з наступним частковим просочуванням смолою, плетінням рукавів з синтетичних ниток або нержавіючого дроту, перфоруванням металевих труб, пресуванням керамічних, металокерамічних або пластмасових порошкових матеріалів, просочуванням наповнювача термопластами.

Щоб знизити гідравлічний опір потоку пермеату, в плетених і кручених трубах іноді укладають поздовжні волокна, а при використанні непористих труб на їх поверхні роблять поздовжні пази. З цією ж метою пористі труби іноді виготовляють з пучків волокон або з гофрованої тканини, яка утворює після її просочування смолою та затвердіння жорсткий дренажний каркас з поздовжніми каналами для відведення пермеату.

В якості мікропористих підкладок використовують папір, просочений смолами, філаментні волокна і волокнисті матеріали, текстильні тканини, пластмасові сітки, пороласти, різні пористі матеріали. Підложки зазвичай виготовляють на трубках, що мають канали для відводу пермеату, в єдиному технологічному процесі.

Мембрани для трубчастих елементів готують, як правило, з концентрованих розчинів полімерів (ацетатів целюлози, поліамідів і ін.) нанесенням формувального розчину на гладку циліндричну поверхню шаблону з подальшою коагуляцією і зніманням готової мембрани, литтям формувального розчину з кільцевої філь'єри в осадову ванну, отриманням трубчастої мембрани з плоскої та іншими способами.

Порівняно короткий термін дії (до 1 року) трубчастих мембранних елементів визначає головну вимогу, що пред'являється до апаратів, – легкість заміни мембранних елементів і надійна їх герметизація. Це завдання вирішується використанням роз'ємних деталей і створенням трубчастих мембранних елементів у вигляді легкозамінних блоків стрижневих трубчастих мембранних елементів (рис. 3.4).

Герметизація трубчастих мембранних елементів гумовими кільцями або манжетами при великій їх кількості в апараті не завжди надійна і вимагає підвищеної точності обробки поверхонь, що з'єднуються. Такі ущільнення найчастіше використовують для герметизації блоків трубчастих мембранних елементів. У цьому випадку кінці мембранних елементів заправляють у гнізда, які виконані в трубних плитах, і заливають їх мономером, що полімеризується (або олігомером). Так як ущільнювальні кільця охоплюють торці всіх трубчастих мембранних елементів блока, відпадає необхідність їх герметизації окремо.

Для зменшення кількості роз'ємів фірма «Філко Форд» (США) використовує в мембранних апаратах довгі трубчасті мембранні елементи. Ці елементи довжиною в кілька десятків метрів намотують на котушку багатопаровою спіраллю, що має перегородки, і укладають у безнапірний кожух. На кінцях трубчастого мембранного елемента закріплюють штуцер для подачі розчину і штуцер для виведення концентрату.

Мембранний елемент (рис. 3.5) складається з трубчастої мембрани 5, опліток 2-4 і фланців 1.

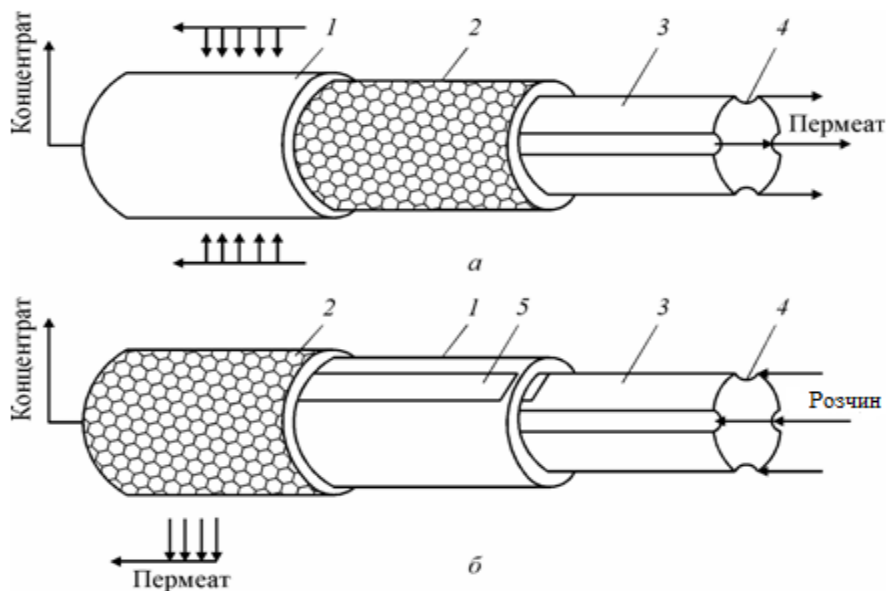


Рис. 3.4. Пристрій стрижневих трубчастих мембранних елементів з мембраною на каркасі (а) і без каркасу (б): 1 – мембрана; 2 – підкладка; 3 – сердечник; 4 – поздовжні канали; 5 – клейка стрічка

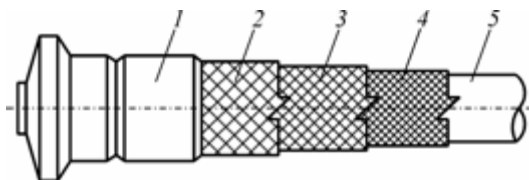


Рис. 3.5. Гнучкий трубчастий елемент «Філко Форд»: 1 – фланець; 2–4 – обплетення з волокна; 5 – мембрана

Порівняльна характеристика апаратів з трубчастими елементами наведена в табл. Д5.

3.3. Апарати з рулонними мембранними елементами

Принципова схема будови апаратів з рулонними мембранними елементами наведена на рис. 3.6. У корпусі 7 послідовно встановлено кілька рулонних мембранних елементів. Рулонний мембранний елемент складається з трубки 1, що має прорізи для проходу пермеату, і герметично приєднаного до неї пакета з двох мембран 2, розташованого між ними дренажного листа 3 та сітки-сепаратора 4, що утворює міжмембранні канали. У процесі скручування пакета для герметичного поділу напірної порожнини і порожнини збору пермеату кромки дренажного листа просочують спеціальним клеєм.

Для запобігання телескопічного ефекту (зсуву шарів у рулоні вздовж його осі), що виникає внаслідок різниці тисків біля торців мембранного елемента, в корпусі 7 апарата встановлюють фіксатори 6 (диски з отворами для проходу розчину).

До переваг апаратів рулонного типу слід віднести:

– високу щільність упаковки мембран в одиниці об'єму ($300\text{--}800\text{ м}^2/\text{м}^3$);

- зручність монтажу і демонтажу елементів в апараті;
- простоту конструкції і низьку вартість напірного корпусу апарата;
- відносно низькі втрати тиску в апараті;
- використання для виготовлення елементів плоских мембран, якість яких може бути попередньо проконтрольовано.

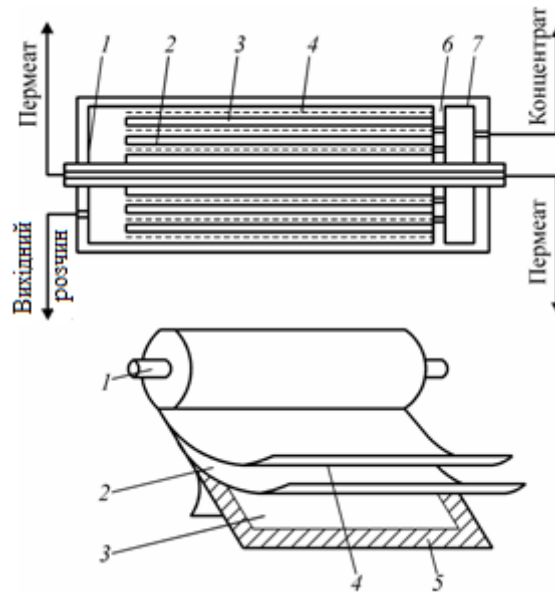


Рис.3.6. Апарат з рулонними мембранними елементами:
1 – пермеатовідвідна трубка; 2 – мембрана; 3 – дренажний лист; 4 – сітка-сепаратор;
5 – область склеювання; 6 – фіксатор; 7 – корпус

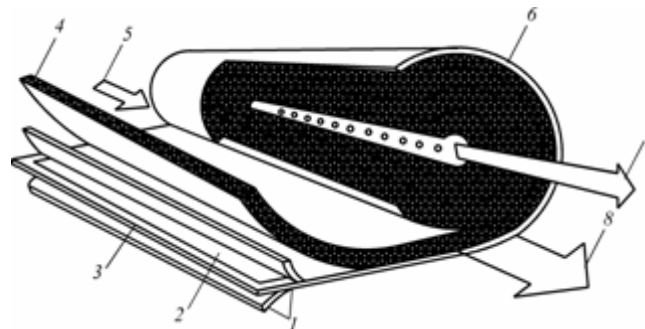


Рис. 3.7. Схема рулонного елемента: 1 – мембрана;
2 – дренажний пристрій; 3 – клейове з'єднання; 4 – турбулізатор; 5 – потік вихідного розчину; 6 – відвідна трубка; 7 – потік фільтрату; 8 – потік концентрату

До недоліків рулонних мембранних елементів слід віднести необхідність попередньої підготовки розчинів.

Рулонний мембранний елемент виготовляють шляхом згортання в рулон на трубці, що відводить фільтрат, складеної вдвічі мембрани і розміщеного між полотнами мембрани листа дренажного матеріалу. При згортанні рулону дренажний матеріал по контуру просочують клеєм і склеюють з обома полотнами мембрани. При цьому утворюється безнапірний дренажний канал. З робочого боку мембрани розміщують турбулізатор-роздільник, що створює

гарантований зазор між полотнами мембран і утворює напірний канал (рис. 3.7).

Розрізняють чотири типи апаратів з рулонними мембранними елементами: з рулонними мембранними елементами з декількома пакетами та однією пермеатовідвідною трубкою; зі спільно навитими рулонними мембранними елементами; з рулонними мембранними елементами з кількома пермеатовідвідними трубками; з рулонними мембранними елементами, що мають канали для збору пермеату.

В апаратах перших трьох типів потоки розподіляються за схемою, наведеною на рис. 3.6. У мембранних елементах апаратів четвертого типу пермеат рухається вздовж осі рулону.

Порівняльна характеристика мембранних елементів наведена в табл. Д6 [3].

3.4. Мембранні апарати на основі пористих волокон

Основними перевагами мембранних апаратів з пористими волокнами, що мають селективно проникні стінки, є висока питома поверхня мембран ($20000 \text{ м}^2/\text{м}^3$), виключення необхідності застосування спеціальних дренажних систем, простота експлуатації. Крім того, апарати з пористими волокнами вигідніші інших апаратів при експлуатації, тому що для них потрібні менші витрати енергії на турбулізацію потоку. Так, для забезпечення стабільної роботи трубчастого апарата на основі динамічних мембран рекомендується значення критерію Рейнольдса 2500–3000, для апарата плоскокамерного типу $Re = 180200$, а для апарата з порожнистими волокнами досить значення $Re = 2030$.

Апарати з пористими волокнами можна розділити на наступні групи: з паралельним розташуванням пористих волокон; з циліндричними мембранними елементами; з U-подібним розташуванням пористих волокон; зі сферичними мембранними елементами. Апарати останнього типу не знайшли широкого застосування.

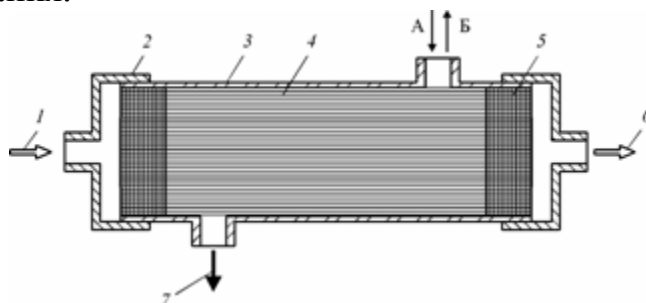


Рис. 3.8. Схема безопірного мембранного апарата на основі пористих волокон (А і Б – варіанти подачі-виведення компонентів суміші, що розділяється): 1 – потік вихідної суміші; 2 – кришка апарата; 3 – корпус апарата; 4 – пористе волокно; 5 – блок-колектор; 6 – потік, збагачений малопроникливим компонентом суміші; 7 – потік, збагачений проникаючим компонентом суміші

Апарати з пустотілими волокнами мають багато конструктивних варіантів, але незважаючи на різноманітність конструкцій вони можуть бути віднесені до двох груп: безопорні апарати та апарати з опорно-розподільними трубками. Безопорні апарати в конструктивному відношенні найбільш прості. Апарат такого типу являє собою елемент, який розміщений у пластмасовому, скляному або металевому корпусі і закритий кришками з ущільнювачами (рис. 3.8).

Розділюючим елементом у даному випадку є пучок паралельно прокладених пустотілих волокон, кінці яких закріплені в пластмасовому блоці-колекторі. Для закріплення кінців волокон використовують полімерні склади – компаунди. Операція закріплення волокон за допомогою компаундів є відповідальною, тому що саме на цій стадії виготовлення мембранних елементів забезпечується герметичність торцевих частин апарата.

Апарати безопорного типу в більшості випадків використовують для розділення розчинів і колоїдних систем методом ультрафільтрації та діалізу. Зокрема, безопорні апарати знайшли широке застосування як гемодіалізатори для апаратів «штучна нирка». При розділенні рідких сумішей методом діалізу в один зі штуцерів корпусу апарата подають діалізуючу рідину (варіант А, рис. 3.8), вихідну систему подають у канали волокон через штуцер кришки апарату. Аналогічним чином можна вести розділення рідких сумішей методом випаровування через мембрану.

При розділенні рідких сумішей методом ультрафільтрації, а також при розділенні газових сумішей вихідна система може бути подана або в канали волокон, або в міжволоконний простір. У першому випадку компонент суміші, що проникає через стінки волокон, виводять через бічні штуцери корпусу (варіант Б, рис. 3.8). Суміш, збагачена малопроникливим компонентом, виводять з боку, протилежного введення системи, через штуцер кришки. У другому випадку вихідну суміш подають в один з бічних штуцерів, а проникаючий компонент виводять з торців апарата.

Як правило, ультрафільтраційні безопірні апарати експлуатують при невеликих робочих тисках (до 0,3 МПа). Щоб уникнути високого гідродинамічного опору потоку рідини використовують волокна із значним діаметром центрального каналу (0,2-1,5 мкм). З цією ж метою уникають виготовлення апаратів великої довжини. Зазвичай довжина ультрафільтраційного (або діалізного) безопорного апарата з подачею вихідної системи усередину каналів волокна не перевищує 1000 мм. При довжині апарата, що перевищує 250-300 мм, використовують пустотілі волокна з внутрішнім діаметром 0,5-1,5 мм. При меншій довжині апарата (до 250-300 мм) можливе застосування волокна з внутрішнім діаметром 0,2 мм. Природно, що при зменшенні діаметра створюється можливість збільшити щільність упаковки волокна в апараті.

Для розділення розчинів методом зворотного осмосу, як правило, використовують апарати, в яких розділючі елементи мають центральні опорно-розподільні трубки.

Вихідну суміш подають у міжволоконний простір через опорно-розподільну трубку. Проникаючи через стінки пустотілих волокон, один з

компонентів системи (наприклад, вода) виходить з каналів волокон і потрапляє в збірні камери, які утворені блоком-колектором і кришкою апарата, звідки виводиться через спеціальний штуцер. Рідина, збагачена малопроникливим компонентом, по каналу виводиться з протилежного боку апарата [14].

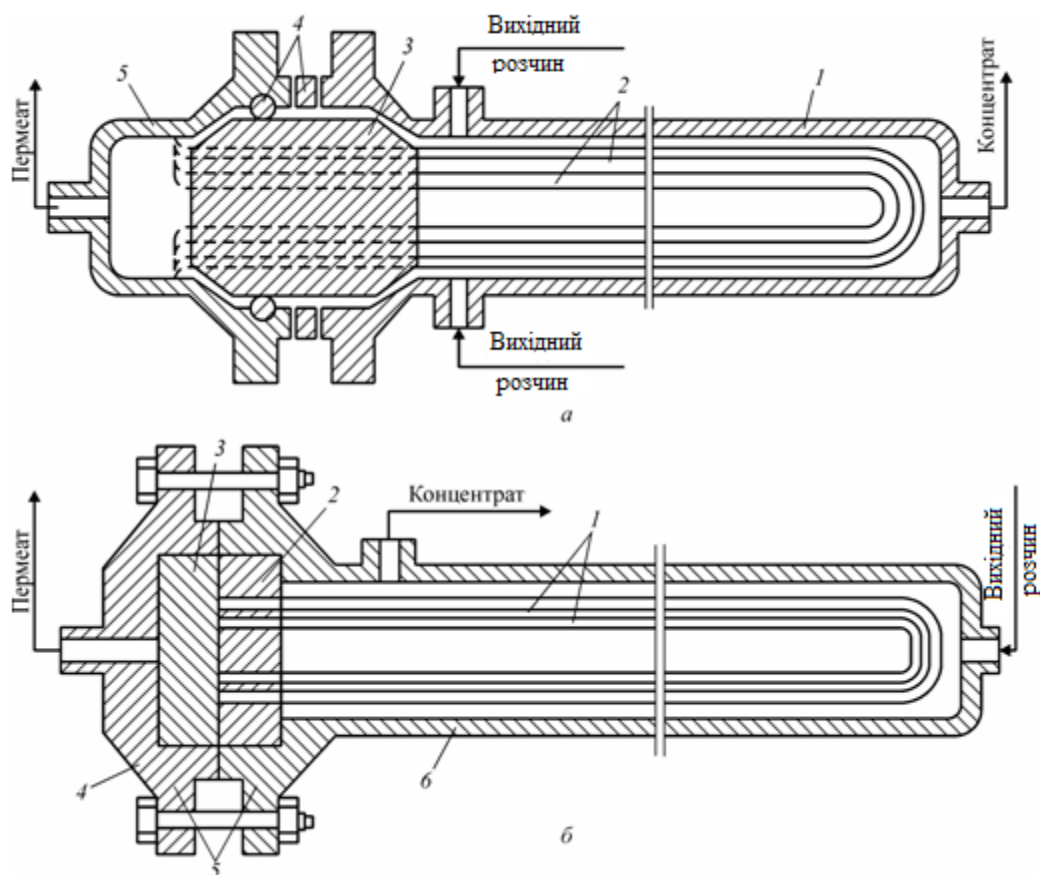


Рис. 3.9. Схема апаратів з U-подібними мембранними елементами у вигляді пустотілих волокон: а) з кінцевим опорним фланцем: 1 – корпус; 2 – пучок пустотілих волокон; 3 – шайба; 4 – кільцеві ущільнення; 5 – збірник пермеату; б) з пористою опорною підкладкою: 1 – пучок пустотілих волокон; 2 – шайба; 3 – пориста підкладка; 4 – кришка; 5 – фланцеве з'єднання; 6 – корпус

Крім конструкцій мембранних апаратів з пустотілим волокном існує безліч інших варіантів, наприклад з U-подібним укладанням волокон.

Ці апарати прості у виготовленні, монтажі та експлуатації, мають низьку матеріалоемність. Тому вони знайшли широке практичне застосування. Апарат цього типу (рис. 3.9, а) має корпус 1, збірник пермеату 5 і кільцеві ущільнення 4. Відкриті кінці U-подібного пучка пустотілих волокон 2 довжиною 1,5-2 м склеюють епоксіолігомером у шайбі 3.

До числа основних недоліків апарата з U-подібним розташуванням пустотілих волокон слід віднести досить складну систему герметизації і зменшення (на 5-10%) робочої поверхні волокон при вклеюванні їх у шайбу 3. Останнє обумовлене тим, що шайба 3 повинна витримувати вплив високого тиску і тому має велику товщину.

В апараті, конструкція якого показана на рис. 3.9, б, використовують шайби 2 значно меншої товщини (10-20 мм), тому що під ними розміщують пористу підкладку 3, розвантажувальну шайбу від механічних напружень при створенні робочого тиску в апараті, що служить для виведення пермеату з торців пустотілих волокон. Для підвищення надійності герметизації елементів апарата при виготовленні шайби замість епоксіолігомера рекомендують використовувати композиції, що забезпечують еластичність сполук, або розміщати між корпусом і шайбою спеціальне кільцеве ущільнення.

У деяких апаратах з U-подібним розташуванням пустотілих волокон встановлена центральна опорно-розподільна перфорована труба для введення або виведення розчину, що значно підвищує інтенсивність його перемішування.

Для збільшення продуктивності апарата в його корпусі розміщують декілька мембранних елементів з U-подібним розташуванням пустотілих волокон. Мембранні елементи монтують у трубній решітці або встановлюють вздовж осі апарата. Продуктивність установки визначається числом встановлених апаратів і може змінюватися в широких межах.

Порівняльна характеристика деяких з них наведена в табл. Д7 [3].

3.5. Розрахунок апаратів мембранного розділення рідких середовищ

За останні роки область практичного застосування мембранних методів розділення рідких сумішей розширилася, збільшилася продуктивність установок, ускладнилися їх схеми.

Методи розрахунку подібних систем (розподілу потоків за ступенями, їх складом, необхідною поверхнею мембран, їх селективністю і т. д.) досить складні і поки ще знаходяться в стадії розробки.

4. УСТАНОВКИ МЕМБРАННОГО РОЗДІЛЕННЯ РІДКИХ СЕРЕДОВИЩ

До складу установок для розділення рідких сумішей входять вузли попередньої підготовки (фільтри тонкого очищення від зважених речовин), насоси для подачі розчинів до апаратів, мембранні апарати, насоси системи рециркуляції, система трубопроводів, контрольні та регулюючі прилади, система очищення мембран. До установок мембранного розділення пред'являються наступні вимоги:

- виготовлення з матеріалів, стійких до корозії і з достатньою механічною міцністю;
- можливість швидкого розбирання і складання при проведенні ремонту і транспортуванні;
- компактність і легкість обслуговування при експлуатації, можливість ефективного періодичного промивання з метою відновлення продуктивності мембран і підтримки відповідних санітарно-гігієнічних умов;
- запобігання відкладення осаду на мембранах;

– забезпечення підігріву або охолодження вихідних сумішей.

4.1. Установки зворотного осмосу

Переваги зворотного осмосу – універсальність, можливість очищення води одночасно від іонних і органічних забруднень, високомолекулярних сполук, суспензій, бактерій та інших домішок. Потік фільтрату прямо пропорційний площі поверхні мембрани та обернено пропорційний її товщині. Отже, при конструюванні установки зворотного осмосу необхідно вибирати мембрану максимально можливою площею і мінімально можливою товщиною на одиницю об'єму установки [20].

Надійність установок передбачається підвищувати за рахунок резервування обладнання заміщенням, передбачаючи його багатофункціональне використання, оптимізацію числа фільтруючих модулів в окремій секції, а також за рахунок підвищення надійності фільтруючих елементів і оснащення швидкодіючою системою пошуку модуля або елемента, що відмовив.

У процесах зворотного осмосу використовуються ацетатцелюлозні та інші полімерні мембрани, у тому числі і заряджені.

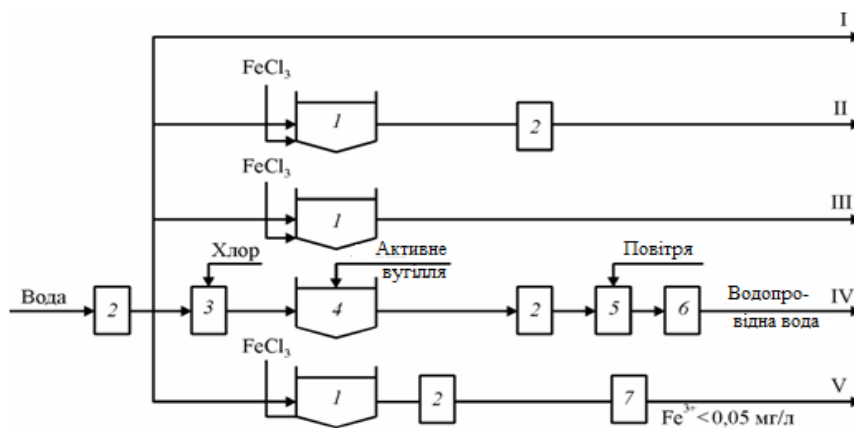


Рис. 4.1. Варіанти (I-V) принципів схем попередньої обробки води:
1 – відстійники; 2 – піщані фільтри; 3 – хлоратори; 4 – водосховище; 5 – аератор;
6 – біофільтр; 7 – піщаний фільтр тонкого очищення

Найбільш широко зворотний осмос використовується в процесах одержання прісної води з морської і солонуватої, в процесах отримання надчистої води для електронної та фармацевтичної промисловості, а також у процесах очищення стічних вод різних виробництв.

Характеристика зворотноосмотичних установок наведена в табл. Д8 [18,23].

Залежність характеристик роботи установки зворотного осмосу від часу для різних варіантів попередньої обробки води показана на рис. 4.2.

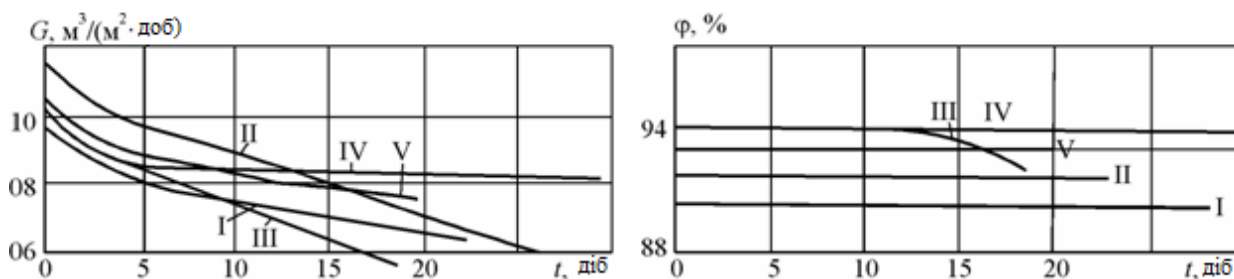


Рис. 4.2. Залежність характеристик роботи установок зворотного осмосу від часу для різних варіантів (I-V) попередньої обробки води

Дуже перспективне для обробки води перед її опрісненням у зворотноосмотичній установці застосування ультрафільтрації. Незважаючи на те, що капітальні витрати в цьому випадку виявилися вище, ніж на стандартне попереднє очищення, для малих установок цей метод має суттєві переваги, пов'язані з простотою обслуговування і зміни модулів.

На забруднення мембран впливає швидкість течії розчину, робочий тиск і ступінь концентрування. Збільшення швидкості різко знижує забруднення, у той час як збільшення тиску і ступеня концентрування призводить до більшого забруднення. Для попередження забруднення мембран, вода, що подається в апарат зворотного осмосу, повинна мати такі показники: каламутність – не більше 0,3 одиниці; загальний вміст гумінових речовин (за перманганатною окислюваністю) – не більше 10 мг/л і вміст заліза – не більше 0,05 мг/л.

Якщо в результаті роботи все ж відбувається забруднення мембран, слід періодично проводити їх очищення. Найпростіший спосіб очищення – це скидання тиску на кілька хвилин і промивання апарата сильним потоком води. При цьому забруднення відшаровуються від мембрани і вимиваються з апарата. Більший ефект дає промивання мембран слабким розчином соляної кислоти (рН = 3) з подальшим остаточним промиванням сильним потоком води.

До основних переваг опріснення зворотним осмосом у порівнянні з дистиляцією належать: робота установок при нормальній температурі; більш низькі витрати енергії (приблизно в 2 рази); відсутність «теплого забруднення» навколишнього середовища; відсутність (або незначна) корозія; порівняно легке досягнення бажаної якості води; низькі капітальні витрати на установки невеликої продуктивності, відсутність обмежень для розміщення установок; відсутність необхідності в подальшій обробці отриманої води.

Принципові технологічні схеми опріснювальних установок показані на рис. 4.3 і 4.4.

Процес зворотного осмосу окрім самостійного застосування добре поєднується з традиційними способами розділення (іонним обміном, ректифікацією, адсорбцією, екстракцією, електродіалізом), що відкриває широкі можливості для створення принципово нових, простих та малоенергоємних технологічних процесів і виробництв із замкненим циклом водообороту.



Рис. 4.3. Схеми одно- і двоступеневих зворотноосмотичних установок

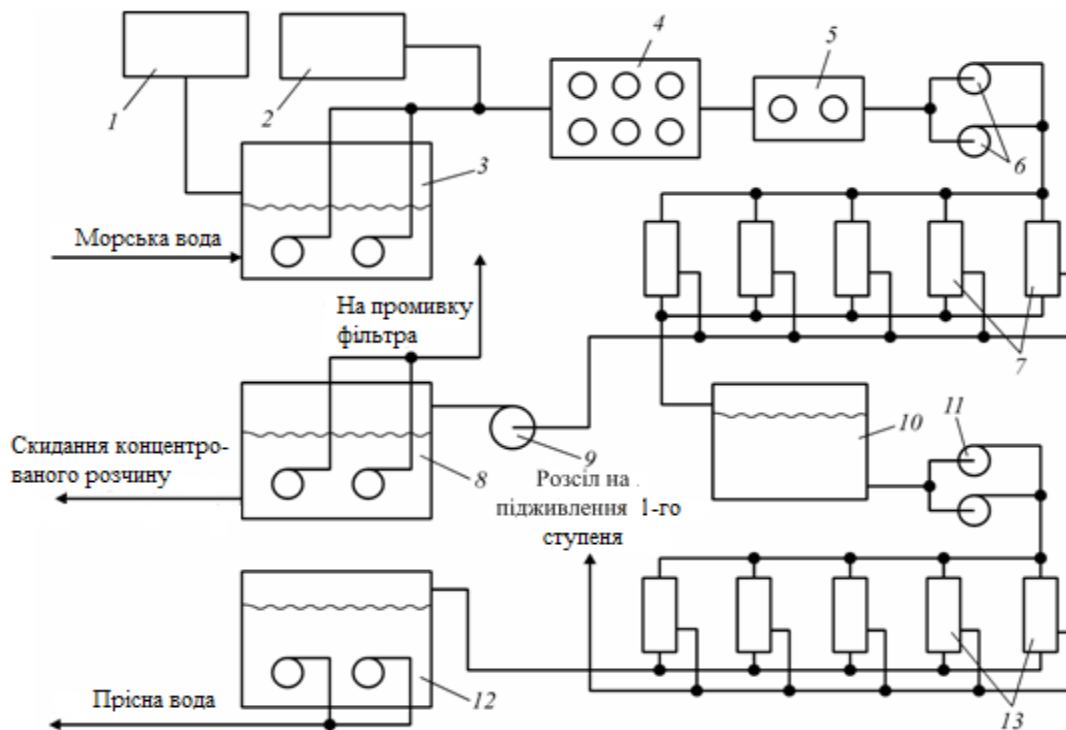


Рис. 4.4. Схема двоступеневої установки продуктивністю 3800 м³/доб:

- 1 – хлоратор; 2 – рН-метр; 3 – живильна насосна станція; 4 – піщаний фільтр; 5 – деаератор;
 6 – насосна станція I ступеня; 7 – мембранні секції I ступеня; 8 – збірник концентрату;
 9 – рекуперативна турбіна; 10 – проміжний збірник для живлення II ступеня; 11 – насосна станція II ступеня; 12 – збірник прісної води; 13 – мембранні секції II ступеня

4.2. Установки ультрафільтрації

Ультрафільтрація – процес мембранного розділення розчинів високомолекулярних та низькомолекулярних сполук, а також фракціонування і концентрування високомолекулярних сполук. Він протікає під дією різниці тисків до і після мембрани.

Ультрафільтрацію, на відміну від зворотного осмосу, використовують для розділення систем, в яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша молекулярної маси розчинника. Наприклад, для водних розчинів

приймають, що ультрафільтрація доцільна тоді, коли хоча б один з компонентів системи має молекулярну масу від 500 і вище.

Оскільки осмотичні тиски високомолекулярних сполук малі (як правило, вони не перевищують десятих часток МПа), при розрахунку рушійної сили процесу ультрафільтрації ними часто можна знехтувати. Тому ультрафільтрацію проводять при порівняно невисоких тисках (0,2-1,0 МПа).

У процесах ультрафільтрації використовуються ацетатцелюлозні мембрани (табл. Д1) і мембрани, що отримуються на основі інших полімерних матеріалів (табл. Д9) [14].

Процес ультрафільтрації широко використовується в медичній і харчовій промисловостях.

Одержання високоякісних вакцин, сироваток, ферментів та антибіотиків неможливе без застосування ультрафільтрації. Застосування мембран дає можливість здійснювати очищення високомолекулярних речовин від низькомолекулярних, зокрема видалення електролітів, карбаміду, лактози та інших речовин з розчинів протеїнів. За допомогою ультрафільтрації вдається одночасно здійснювати процеси концентрування та очищення білків, гормонів, антибіотиків, ферментів і т. п. При використанні ультрафільтрації не тільки збільшується вихід готового продукту і поліпшується його якість, а й різко скорочується число стадій технологічного процесу при виробництві медичних і біологічних препаратів. Так були створені нові види препаратів, що не містять баластних речовин і мають високу активність при введенні їх в організм у малих обсягах.

Завдяки створенню великого асортименту ультрафільтраційних мембран останнім часом стало можливим фракціонування білків, полісахаридів та інших біополімерів.

Процеси ультрафільтрації та зворотного осмосу дозволили розробити нові технологічні схеми переробки молока і молочних продуктів з комплексним використанням сировини. Наприклад, концентрування білка в знежиреному молоці без збільшення концентрації лактози і солей, що дозволяє стандартизувати вміст у молоці не тільки жиру, але й білка. Концентрат з підвищеним вмістом білка використовують для отримання сиру, йогурту, сухого знежиреного молока, продуктів дитячого харчування і т. д. Лактозу, що міститься у фільтраті, концентрують методом зворотного осмосу і висушують. Використання ультрафільтрації для концентрування знежиреного молока, наприклад у виробництві сирів, дозволяє збільшити вихід готового продукту на 15–20% (рис. 4.5) [1].

У харчовій промисловості метод ультрафільтрації використовують для відділення забарвлюючих речовин від бурякового та тростинного цукру, очищення білка, крохмалю і т. д.

Ультрафільтрація може служити основою для здійснення великомасштабних технологічних процесів поділу полімерів (у розчині) на чітко визначені фракції за молекулярною масою.

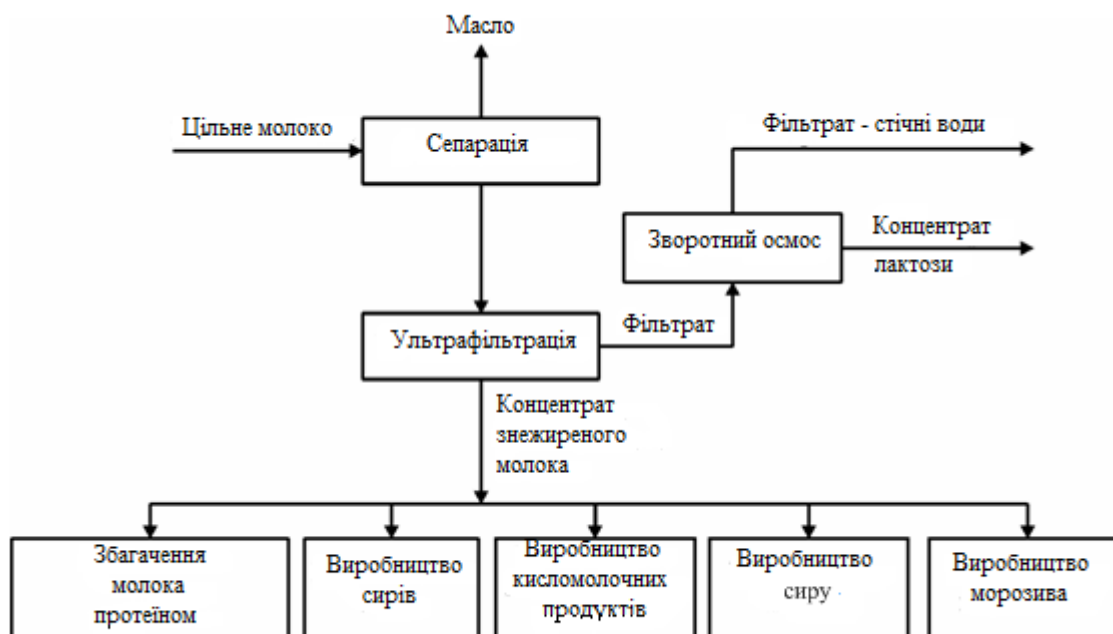


Рис. 4.5. Схема переробки молока та отримання основних молочних продуктів

Очищення ряду нафтових продуктів, особливо мастильних матеріалів, гідравлічних присадок і палива – перспективний напрямок реалізації ультрафільтраційного процесу. Суспендовані колоїдні матеріали, наприклад віск, мінеральні частинки, диспергована вода, продукти окислення полімерів, можуть бути ефективно вилучені ультрафільтрацією та мікрофільтрацією.

Якщо домішки мають невелику молекулярну масу, ультрафільтрація може використовуватися для отримання концентрату чистого продукту. Тоді ультрафільтрація є аналогом діалізу, але менш трудомістким процесом і більш економічним за часом. Якщо необхідно отримати продукт високої чистоти, проводять діалізацію. Як правило, високо проникливі ультрафільтраційні мембрани дозволяють проводити очищення в 10-100 разів швидше, ніж при аналогічному процесі діалізу.

Якщо цільовий продукт має низьку молекулярну масу і проникає через мембрану, а домішка утримується мембраною, то ультрафільтрацією можна отримати чистий продукт безпосередньо у фільтраті і з тією ж концентрацією, що і у вихідному розчині.

Проблема розділення емульсій має велике значення в багатьох галузях промисловості – хімічній, нафтопереробній, фармацевтичній, металообробній, шкіряній і ін. Склад емульсій може бути найрізноманітнішим. Часто зустрічаються на практиці емульсії типу «масло у воді» або будь-яка інша рідина, причому в залежності від концентрації компонентів можлива інверсія фаз – дисперсна фаза в результаті коалесценції крапель стає суцільною, а суцільна – дисперсною. Стабільність емульсії залежить від багатьох факторів: фазового співвідношення та відмінності густин фаз, концентрації присутніх у емульсіях електролітів, хімічної структури зовнішньої і внутрішньої фаз,

величини електростатичних сил, що виникають внаслідок хімічної реакції або адсорбції іонів та ін.

Для розділення емульсій застосовують різні методи: механічний (відстоювання, центрифугування і т. д.), електрохімічний, хімічний, термічний. Однак ці методи часто мають істотні недоліки (неекономічні, забруднюють стічні води і т. д.).

Застосування ультрафільтрації для поділу емульсій дає великі переваги: відпадає необхідність у хімікатах; досягається висока ступінь розділення, що дозволяє повторно використовувати розділені фази; процес не залежить від стабільності вихідної емульсії, а також від роду і концентрації присутніх у ній емульгаторів, стабілізаторів та електролітів; немає потреби в підводі тепла, тобто витрата енергії невелика; простота технологічної схеми та апаратури; компактність установки.

При виборі матеріалів мембрани слід мати на увазі, що найбільший ефект розділення досягається, коли мембрана ліофільна за відношенням до зовнішньої фази і ліофобна – до дисперсної.

Широке застосування знаходить ультрафільтрація і при регенерації миючих сумішей при підготовці поверхонь металів під фарбування і нанесенні гальванічних покриттів. Для обробки поверхні використовують водні розчини, які містять кальциновану соду, фосфати та емульгатори. При цьому оливи з поверхні металу переходять у ванну, утворюючи емульсії типу “олива у воді”. Поділ таких емульсій методом ультрафільтрації дозволяє отримувати фільтрат з вмістом оливи не більше 2 г/м^3 , який використовують в обороті, і концентрат – з вмістом оливи не менше 70%, який може бути направлений на утилізацію або спалювання (рис. 4.6) [1].

Використання ультрафільтрації в процесах електрофоретичного нанесення покриттів дозволило знизити втрати фарби на 15-30%, підвищити якість виробів, знизити витрату свіжої води і припинити скидання стічних вод, що утворюються при промиванні виробів. У цьому процесі здійснено замкнутий цикл водообігу, при якому отримують із промивної води продукт і повертають у виробництво, а очищену воду повторно використовують для промивки. За рахунок цього досягається висока рентабельність процесу; термін окупності вкладених витрат складає менше 1 року.

У виробництві латексів ультрафільтрацію можна застосовувати для таких цілей: 1) у технологічному процесі як проміжна ступінь між стадіями полімеризації і сушіння (для зниження витрат на сушіння); 2) для видалення неорганічних домішок (очищення від небажаних солей – діафільтрація); 3) для рекуперації латексу з промивних вод.

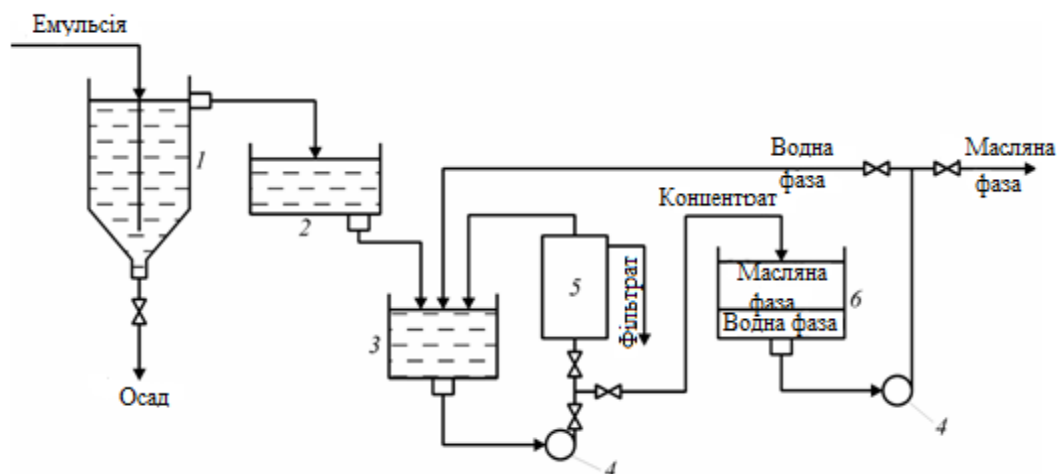


Рис. 4.6. Схема установки для розділення емульсії типу “ олива у воді ” (дисперсна фаза – олива): 1 – відстійник; 2 – збірка емульсії; 3 – ємність системи циркуляції; 4 – насоси; 5 – мембранный апарат; 6 – сепаратор

У деяких випадках ультрафільтрація може застосовуватися також для видалення мономерів з метою запобігання утворення неприємного запаху і токсичності води.

Широке застосування ультрафільтрація знаходить у процесах підготовки води для ТЕЦ і надчистої води, ефективно видаляючи з природної води навіть сліди колоїдних і макромолекулярних забруднень.

Метод ультрафільтрації перспективний для використання як на стадії підготовки води, так і фінішної, однак його застосування стримувалося відсутністю апаратів, здатних конкурувати з мікрофільтрами (при подібних продуктивності і габаритах).

Таким чином, навіть короткий огляд областей та можливостей використання ультрафільтрації показує шляхи економічного та якісного удосконалення технологічних процесів. За допомогою методу ультрафільтрації можна вирішувати проблеми охорони навколишнього середовища при одночасному вилученні цінних речовин, створювати нові високоефективні технологічні процеси.

4.3. Установки мікрофільтраційні

Процес відділення від розчинника великих колоїдних частинок або зважених мікрочастинок розміром 0,02-10 мкм називають **мікрофільтрацією**.

Мембрани для мікрофільтрації зазвичай мають ізотропну структуру. Вони мають високу продуктивність, особливо в початковий період експлуатації. Мікрофільтрацію, як правило, здійснюють при малих тисках щоб уникнути значних деформацій, до яких схильні мембрани при накладанні навантаження. Мембрани для мікрофільтрації найчастіше використовують у вигляді дисків різних діаметрів. Останнім часом для збільшення площі фільтрації на основі мікрофільтраційних мембран виготовляють патронні фільтри.

Області застосування мікрофільтраційних мембран дуже різноманітні. Типові приклади їх використання в залежності від розмірів пор наведені нижче:

- 5 мкм і більше – попередня фільтрація суспензій, високоефективне очищення газів від зважених часток, очищення високов'язких рідин і фотохімікатів, гравіметричний аналіз гідравлічних олив, аналіз пилу, цитофізіологічне дослідження;

- 3 мкм – мікрофільтрація олив та інших в'язких рідин, фільтрація тонких суспензій, цитофізіологічне дослідження;

- 1–2 мкм – фільтрація суспензій, очищення розчинників, гідравлічних рідин і повітря для приладів управління, розділення аерозолів, дослідження планктону, цитофізіологічне дослідження;

- 0,8 мкм – тонка фільтрація реактивів, фільтрація газів, контроль чистоти приміщень, аналіз радіоактивних частинок, аналіз дріжджів і цвілевих грибків, дослідження молочних продуктів, гравіметричний аналіз і мікроскопічне дослідження палива і мінеральних олив;

- 0,65 мкм – тонка фільтрація хімічних, фармацевтичних препаратів, мікробіологічне дослідження молочних продуктів;

- 0,45 мкм – тонка фільтрація розчинників, отримання надчистої води і фотохімікатів, аналіз повітря, виявлення бактерій у питній воді, виділення дріжджів і цвілевих грибків з рідких дисперсій;

- 0,3 мкм – фільтрація сироватки, аналіз радіоактивних частинок, стерилізація рідин і газів;

- 0,22 мкм – отримання оптично чистих продуктів, концентрування деяких бактеріофагів, стерилізація рідин і газів, у тому числі фармацевтичних та медичних препаратів, а також живильних середовищ, стерилізаційний контроль фармацевтичних препаратів.

З метою найбільш повного використання специфічних властивостей мікрофільтрів колективні дисперсії рекомендується піддавати попередній фільтрації на спеціальних фільтрах.

Досить ефективним є використання мікрофільтрів на основі ацетатів целюлози в якості стаціонарної фази для електрофоретичного розділення білків сироватки крові та інших високомолекулярних речовин. Використання мікрофільтрів замість паперу в електрофоретичних методах аналізу дозволяє в 15-20 разів прискорити проведення аналізу.

Важливе значення набула мікрофільтрація в процесах отримання надчистої і чистої води для різних галузей промисловості.

Так, фільтраційні системи попередньої підготовки при отриманні чистої і надчистої води включають наступне: зернисті і глибинні фільтри (наприклад, патронні, заповнені фільтруючим матеріалом) і фільтри типу екранних з фільтрувальними перегородками; мікрофільтри з тупиковою і тангенціальною фільтрацією; зернисті і глибинні фільтри (наприклад, патронні, заповнені фільтруючим матеріалом) і фільтри типу екранних з фільтрувальними перегородками; мікрофільтри з тупиковою і тангенціальною фільтрацією; комбіновані установки глибинної фільтрації, мікрофільтрації, ультрафільтрації та зворотного осмосу.

Мікрофільтрація може бути двох типів: тупиковою (патронні фільтри) і проточною з тангенціальним потоком.

Тупикова мікрофільтрація застосовується в основному для середовищ, в яких міститься невелика кількість забруднюючих речовин.

На відміну від тупикової, яка базується на затриманні домішок на поверхні і в об'ємі фільтра, тангенціальна мікрофільтрація передбачає винесення виділених домішок з поверхні фільтра паралельним потоком вихідної рідини, що запобігає їх накопиченню на поверхні фільтра.

Кінцевими продуктами процесу, як і при ультрафільтрації, є пермеат і концентрат. Продуктивність мембран значно знижується через скупчення забруднень на поверхні і забивання пор. Для підтримки їх продуктивності застосовуються три методи: автоматична продувка зворотним струмом стисненого газу (фірма «Memtec»); зворотна промивка пермеатом протягом 1–3 с при витраті 0,2–1 л/м² (фірма «Enka»); періодична промивка мембран водою і в деяких випадках хімікатами. Неорганічні мембрани мають переваги завдяки високій термічній і хімічній стійкості. Для утворення осаду застосовуються заряджені мембрани і спеціальні конструкції мембранних елементів.

У звичайних мембранах переважають ситовий і сорбційний механізми, в заряджених – електростатичний, що дозволяє затримувати мікрочастинки значно менших розмірів, ніж діаметр пор мікрофільтра. Одночасно скорочуються площа і кількість мембранних апаратів. Ефективніше відбувається затримання бактерій і ендоксинів на зарядмодифікованих мембранних фільтрах.

Мікрофільтр з модифікованого нейлону–66 із середнім розміром пор 1–2 мкм затримує частинки розміром 0,3 мкм аналогічно мікрофільтру МФФ-2 з діаметром пор 0,25 мкм. Продуктивність при цьому збільшується в 5–6 разів за умов експлуатації: $P = 0,02$ МПа, $pH = 5$; $T = 20^{\circ}\text{C}$ [36].

Метод мікрофільтрації набув великого значення поряд з такими мембранними процесами, як зворотний осмос і ультрафільтрація. Мікрофільтрація як ефективний спосіб видалення дисперсних частинок, вже більше тридцяти років успішно застосовується в різних технологіях.

5. МЕМБРАННИЙ ПОДІЛ ГАЗІВ

5.1. Мембрани для розділення газових сумішей. Транспорт через пористі і непористі мембрани

Мембранний поділ газових сумішей базується на використанні селективно-проникних мембран. Найменшою коміркою мембранного масообмінного пристрою є мембранний елемент. Зазвичай мембрана являє собою жорстку перегородку, що розділяє мембранний елемент на дві робочі зони. У цих зонах, напорному і дренажному каналах, підтримуються різні тиски і склади суміші. З напорного каналу через селективно-проникну мембрану проникають всі компоненти суміші, але з різною швидкістю. Тип мембранного елемента

визначається геометрією поверхні мембрани і схемою організації руху потоків газу. Як і для проведення рідиннофазних процесів, для газового поділу застосовуються апарати з плоскими мембранними елементами, з трубчастими мембранними елементами, з рулонними мембранними елементами, а також апарати з пустотілими волокнами. Схеми організації руху потоків можуть бути прямо- і протитечійними, з перехресним током, з рециклом суміші, що розділяється і т. д.

У результаті того, що різні компоненти проникають через мембрану з різною швидкістю, суміш, що надходить у напірний канал, збагачується важко проникливими компонентами і видаляється з нього. З дренажного каналу відводиться суміш, збагачена компонентами, проникаючими через мембрану з більшою швидкістю. Мембрани для газорозділення можуть мати однорідну структуру, але частіше використовуються асиметричні і композиційні мембрани. Такі мембрани мають тонкий селективний шар і пористу підкладку, причому основний опір масопереносу зосереджений у селективному шарі мембрани. Зазвичай припускають, що щільність потоку i -го компонента суміші G_i через мембрану лінійно залежить від різниці парціальних тисків цього компоненту над і під мембраною:

$$G_i = L_i \frac{(p_i' - p_i'')}{d}. \quad (5.1)$$

Тут p_i' і p_i'' – парціальні тиски компонента поблизу поверхні мембрани в напорному і дренажному каналах відповідно; d – товщина селективного шару мембрани; L_i – коефіцієнт проникності, чисельно рівний щільності потоку компонента при значенні градієнта парціального тиску, що дорівнює одиниці. Передбачається, що опором масопереносу у пористій підкладці можна знехтувати.

Всі мембрани поділяються на дві групи – з пористою і суцільною матрицею. Мембранні системи з пористими мембранами можуть бути [1] газодифузійними та сорбційно-дифузійними, з непористими мембранами – сорбційно-дифузійними і реакційно-дифузійними. Системи першого типу характеризуються тим, що взаємодія молекул газу з мембраною полягає тільки в зіткненнях молекул з поверхнею пор. Помітної адсорбції газів на поверхні пор, а тим більше капілярної конденсації не спостерігається. Вплив властивостей матриці мембрани на перенесення газів через неї визначається тільки структурою пор мембрани. Системи другого типу характеризуються істотним впливом поверхневих явищ, в першу чергу адсорбції, на перенесення газів через мембрану. Проникнення газів через непористі сорбційно-дифузійні полімерні мембрани являє собою складний процес, який можна розбити на кілька стадій [2]:

- 1) адсорбцію газу на поверхні мембрани;
- 2) розчинення газу в полімері;
- 3) дифузії газу через мембрану;
- 4) виділення газу з розчину на протилежній стороні мембрани;

5) десорбцію газу з цієї поверхні.

Першу і другу стадії, а також четверту і п'яту, не завжди можна чітко розрізнити. У непористих реакційно-дифузійних мембранах протікають хімічні реакції між компонентами газової суміші і матеріалом мембрани. У результаті відбувається утворення нових речовин, що беруть участь у перенесенні цільового компонента.

Розглянемо особливості процесів масопереносу в пористих і непористих мембранах. Існують як неорганічні пористі мембрани, так і полімерні пористі мембрани. Матриці пористих мембран, що застосовуються для мембранного розділення газів, мають середні радіуси пор у межах від $\sim 1,5$ нм до 200 нм. На процеси перенесення компонентів газу в таких мембранах, впливають структурні характеристики пористого середовища. До їх числа належить пористість, тобто об'ємна частка пор, сумарна поверхня всіх пор в одиниці об'єму пористого тіла, середній діаметр пор. Велике значення має також розподіл пор за розмірами і ступінь звивистості каналів.

Якщо тиски в напірному і дренажному каналах, розділених пористою мембраною, різні, буде відбуватися перенесення газу через мембрану. Перенесення газу може здійснюватися за рахунок різних механізмів. У порівняно великих порах, діаметр яких близько 10 мкм і більше, переважає в'язкісний потік. Оскільки сили інерції в даному випадку не відіграють ніякої ролі, сили тиску, повинні врівноважуватися силами в'язкого тертя. Всі компоненти газу переносяться через мембрану за рахунок цього механізму з однаковою швидкістю, тому даний вид перенесення не призводить до поділу газової суміші. Проте, якщо середній діаметр пор у мембрані малий і (або) тиск газу знижений, середня довжина вільного пробігу молекул газу виявляється порівнянною з діаметром пор або перевершує цю величину. Тоді значну роль може відігравати інший механізм переносу – так звана кнудсенівська дифузія [3]. Середня довжина вільного пробігу представляє собою середню відстань, що проходить молекула між двома послідовними зіткненнями. У газах ця величина зменшується при збільшенні тиску і збільшується пропорційно температурі. Для таких газів, як азот або кисень, при атмосферному тиску і температурі 20°C довжина вільного пробігу молекули ~ 100 нм, тобто може помітно перевищувати діаметр пор мікропористої мембрани. Співвідношення між довжиною вільного пробігу і характерним лінійним розміром розглянутої системи, в якості якого в даному випадку можна взяти середній діаметр пор,

характеризується числом Кнудсена $K_n = \frac{\lambda}{d}$. Таким чином, зазначений механізм перенесення стає суттєвим за умови $K_n = 1$. Тоді ймовірність того, що молекула газу всередині пори мембрани зіткнеться з іншою молекулою, мала в порівнянні з імовірністю її зіткнення зі стінками пори. Тому молекули газу, які проникають через мембрану, будуть проходити через пору зі своєю власною молекулярною швидкістю, тобто з середньою швидкістю теплового руху, яка обернено пропорційна кореню квадратному з молекулярної маси. Селективність розділення суміші в мембрані буде визначатися тільки дифузійним фактором:

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\frac{M_i}{M_j}}, \quad (5.2)$$

де M_i і M_j – молекулярні маси компонентів i і j , відповідно.

Тому при цьому зазвичай не вдається досягти високих ступенів поділу. Для отримання більш високих ступенів розділення слід використовувати каскади, що складаються з декількох пов'язаних між собою мембранних модулів.

У пористих сорбційно-дифузійних мембранах на поверхні пор мембран виникає адсорбований шар. Молекули в адсорбованому шарі можуть бути рухливими. У результаті буде спостерігатися перенесення компонентів суміші внаслідок градієнта концентрацій у адсорбованому шарі, названий **поверхневою дифузією**. У деяких випадках [3] за рахунок поверхневої дифузії може переноситися до 70% речовини. Вплив поверхневого потоку на процес розділення зазвичай протилежно впливу кнудсенівської дифузії. При підвищених температурах поверхневий потік зменшується, що може сприятливо позначитися на процесі розділення.

При наявності пор перехідного розміру різні механізми переносу будуть спостерігатися одночасно. Тоді перенесення газу через мембрану може відбуватися як за рахунок кнудсенівської дифузії, так і за рахунок в'язкісного перенесення і звичайної дифузії в порах. У результаті проникність мембрани буде збільшуватися, але селективність, навпаки, зменшуватися. Більш високою селективністю можуть характеризуватися непористі полімерні мембрани.

Розглянемо механізм перенесення газів через непористі мембрани. Єдиним механізмом переносу через непористу мембрану є дифузія розчиненої речовини в мембрані. Молекули газу, потрапляючи на поверхню мембрани, сорбуються цією поверхнею і розчиняються. Розчинність газів у еластомерах дуже низька.

Розглянемо основні фактори, що впливають на проникність. Коефіцієнти проникності залежать від того, чи перебуває полімер у склоподібному або високоеластичному стані. Зазвичай еластомери характеризуються більш високою проникливістю і низькою селективністю. Проникливість одного і того ж газу в різних полімерах може розрізнятися в десятки тисяч разів. У той же час селективність змінюється набагато слабкіше.

Проникність різних органічних парів зазвичай вище, ніж у газів, що може бути обумовлено більш високою їх розчинністю. Молекули органічних парів справляють на полімер пластифікуючу дію. З цієї причини коефіцієнти дифузії в цьому випадку можуть істотно залежати від концентрації. Більш докладні відомості про механізм масопереносу в пористих і непористих мембранах можна знайти в [1, 5].

Розділення деяких газових сумішей, проникливість компонентів яких істотно розрізняється, може здійснюватися за допомогою високопроникливих мембран. Якщо ж селективність виявляється недостатньою, для розділення необхідно використовувати склоподібні полімери.

Для збільшення швидкості процесу слід зменшити ефективну товщину мембрани. Зазначена причина зумовлює найбільшу придатність для розділення газів асиметричних і композиційних мембран. Щільний шар мембран цих типів має бути абсолютно бездефектним. В іншому випадку може істотно знизитися селективність. Зазвичай його товщина знаходиться в межах від 0,1 до кількох мікрометрів. Пориста підкладка мембрани повинна забезпечувати механічну підтримку щільного шару і в той же час мати розвинену мережу відкритих пор, щоб опір переносу маси в ній був мінімальним.

5.2. Одноступеневі і багаступеневі мембранні установки газорозділення

Розділення газових сумішей в одноступеневих мембранних установках застосовується в тих випадках, коли мембрана має високу селективність за відношенням до вилученого компонента. Одноступенева установка може включати один або кілька мембранних модулів, з'єднаних паралельно, послідовно чи комбіновано.

При паралельному сполученні в кожен з мембранних модулів подається приблизно однакова кількість вихідної суміші одного і того ж складу. Отримані в кожному з модулів потоки ретентату і пермеату відводяться в загальні колектори (рис. 5.1). Перевагою такої схеми є можливість відключення частини модулів при зменшенні витрат вихідної суміші, що дозволяє зберегти незмінними концентрації продуктів. Основний недолік цієї схеми – необхідність ретельного контролю над рівномірним розподілом вихідної суміші на модулі. Застосування даної схеми найбільш доцільне [6] у випадку порівняно невеликих значень коефіцієнта розділення потоку і використання мембран, що характеризуються великими значеннями проникливості і селективності.

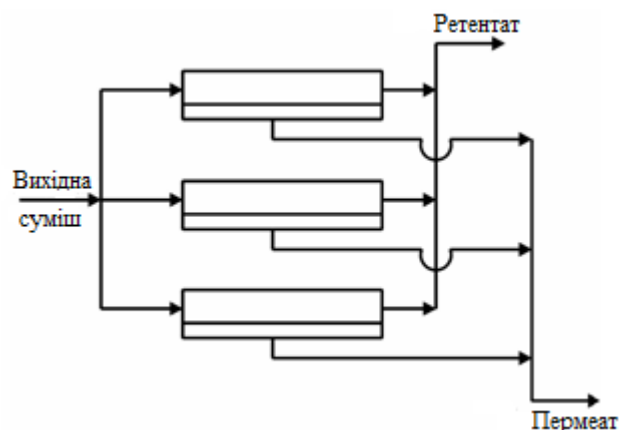


Рис. 5.1. Схема одноступеневої установки з паралельним розташуванням мембранних модулів

При послідовному з'єднанні мембранних модулів (рис. 5.2) витрати газу в напірних каналах окремих модулів зменшуються у напрямку руху газу. Для

того, щоб забезпечити однакову швидкість газу в напірних каналах всіх модулів, необхідно встановлювати модулі з розмірами, що зменшуються по ходу руху газу. В установках цього типу можливе отримання пермеату різного складу. В принципі вони можуть використовуватися для розділення багатокомпонентних газових сумішей. Пермеат перший по ходу руху газу модулів буде збагачений компонентами, що мають найбільшу проникність, пермеат останніх модулів – компонентами з проміжними значеннями проникності, ретентат – компонентами з найменшою проникністю. Недоліком розглянутої схеми є порівняно великий гідравлічний опір.

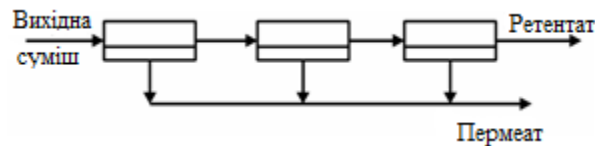


Рис. 5.2. Схема одноступеневої установки з послідовним розташуванням мембранних модулів

У багатомодульній установці з рециркуляцією (рис. 5.3) може отримуватися високий ступінь розділення компонентів суміші. За цією схемою пермеат кожного з модулів, крім першого, стискається компресором і змішується з газовою сумішшю, що надходить на попередній по ходу руху газу модуль (тобто з ретентатом з модуля, що йому передує, або з вихідною сумішшю для першого модуля). Кінцевими продуктами є пермеат першого модуля і ретентат останнього. При використанні такої схеми збільшуються капітальні та експлуатаційні витрати на проведення процесу.

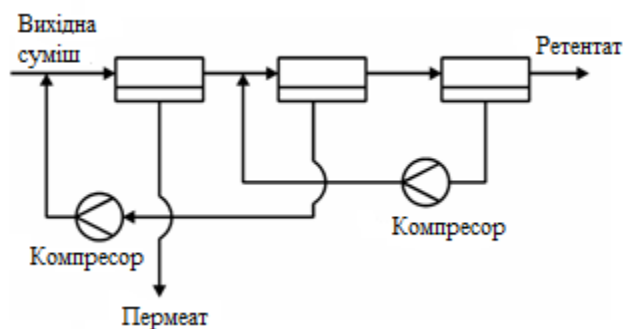


Рис. 5.3. Схема одноступінчастої установки з рециркуляцією

З числа одноступеневих установок у промисловій практиці часто застосовуються [6] установки з комбінованим (паралельно-послідовним) розташуванням мембранних модулів. Схема такої установки показана на рис. 5.4. У цьому випадку поєднується можливість роботи установки при навантаженні, що змінюється по вихідній газовій суміші з можливістю розділення багатокомпонентних сумішей.

Чим більша поверхня мембран в одному модулі і, відповідно, чим менше модулів об'єднано в одну установку, тим меншими будуть габаритні розміри і

вартість всієї установки і більш простою і надійною її експлуатація. У той же час застосування великої кількості модулів однакового типорозміру забезпечує більшу гнучкість у роботі установки.

У одноступеневих установках не завжди можливо отримати необхідну зміну складу суміші. У цих випадках застосовуються багатоступеневі (або каскадні) установки. Мембрани з великими значеннями фактора розділення, як правило, мають низькі коефіцієнти проникливості. Тому економічно більш вигідно використовувати каскади на основі модулів з високопродуктивними, але менш селективними мембранами.

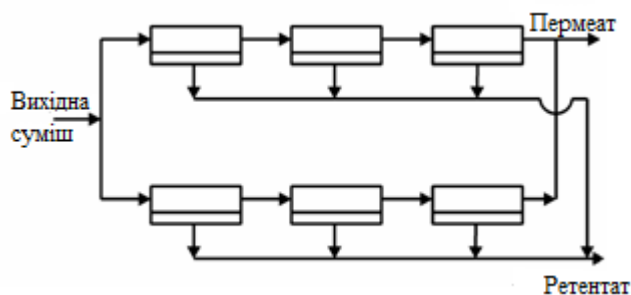


Рис. 5.4. Схема одноступеневої установки з комбінованим паралельно-послідовним розташуванням мембранных модулів

Каскадні схеми можна підрозділити на два основних типи. Перший тип (так звані прості каскади) характеризується тим, що потік проходить по черзі через всі ступені без рециркуляції проміжних потоків. У каскадах другого типу (каскади з рециклом) застосовується рециркуляція проміжних потоків.

Основні схеми простих каскадів, одноходового і кінцевого, зображені на рис. 5.5, 5.6. Тут на розділення у кожен ступінь подається пермеат попереднього ступеня.

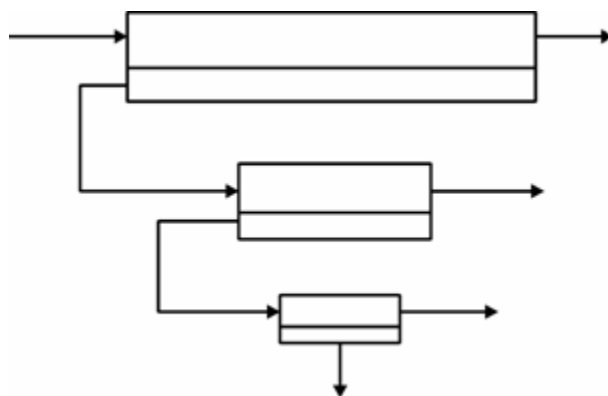


Рис. 5.5. Схема одноходового простого каскаду

Від ступеня до ступеня зменшується витрата пермеату. Тому, відповідно, зменшуються і розміри мембранных модулів, або, при кінцевому розташуванні однотипних мембранных модулів, їх число в одному ступені. На кожен наступний ступінь потік газу повинен подаватися під тиском.

З метою збільшення ступеня розділення використовують каскади з рециркуляцією частково збіднених цільовим компонентом потоків.

Пронумеруємо мембранні модулі, як показано на рис. 5.7. Ретентат, який залишає ступінь з номером i (крім $i = 1$), надходить на ступінь з номером $(i - 1)$. Попередньо він змішується з пермеатом, що залишає ступінь з номером $(i - 2)$.

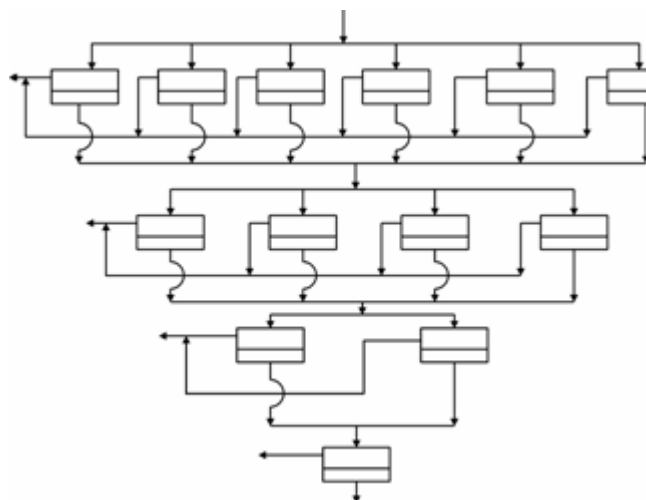


Рис. 5.6. Схема конічного простого каскаду

Ступінь, на яку подається вихідна суміш, ділить всю установку на дві частини: зміцнюючу і вичерпну. У зміцнюючій частині відбувається збагачення потоку газу компонентом, який легко проникає через мембрану. У вичерпній частині відбувається збагачення газової суміші компонентом, який важко проникає через мембрану. У тому випадку, якщо цільовим компонентом є легкопроникливий компонент, каскад може складатися тільки зі зміцнюючої частини. Якщо ж з вихідної суміші необхідно виділити важкопроникливий компонент, зміцнююча частина може бути відсутньою.

Найбільший практичний інтерес представляють *ідеальні каскади* [1]. В ідеальному каскаді всі потоки на вході в будь-яку проміжну ступінь мають один і той же склад. При розділенні багатокомпонентних сумішей неможливо домогтися рівності концентрацій усіх компонентів у потоках, що подаються в яку-небудь проміжну ступінь. У цьому випадку ідеальним називають каскад, в якому в змішуваних потоках співпадають концентрації тільки одного цільового компонента.

Можливість збагачення пермеату легкопроникним компонентом в одноступеневій установці обмежена селективністю мембрани і рівнем тисків у напірному і дренажному каналах. Для більш повного розділення газових сумішей доводиться використовувати установки з проміжним компримуванням і рециркуляцією частини потоків. Це негативно позначається на техніко-економічних показниках процесів мембранного газорозділення. Крім каскадних установок для забезпечення більш повного розділення можуть бути використані мембранні колони безперервної дії.

Термін «мембранний апарат колонного типу» не слід розуміти буквально [1]. Мембранна колона може включати в себе один або кілька послідовно з'єднаних мембранных модулів. Мембранна колона (рис. 5.8) складається зі зміцнюючої і вичерпної частин, розділених між собою точкою подачі живлення, і компресора. При русі газової суміші зверху вниз у каналі високого тиску відбувається її збіднення легкопроникним через мембрану компонентом.

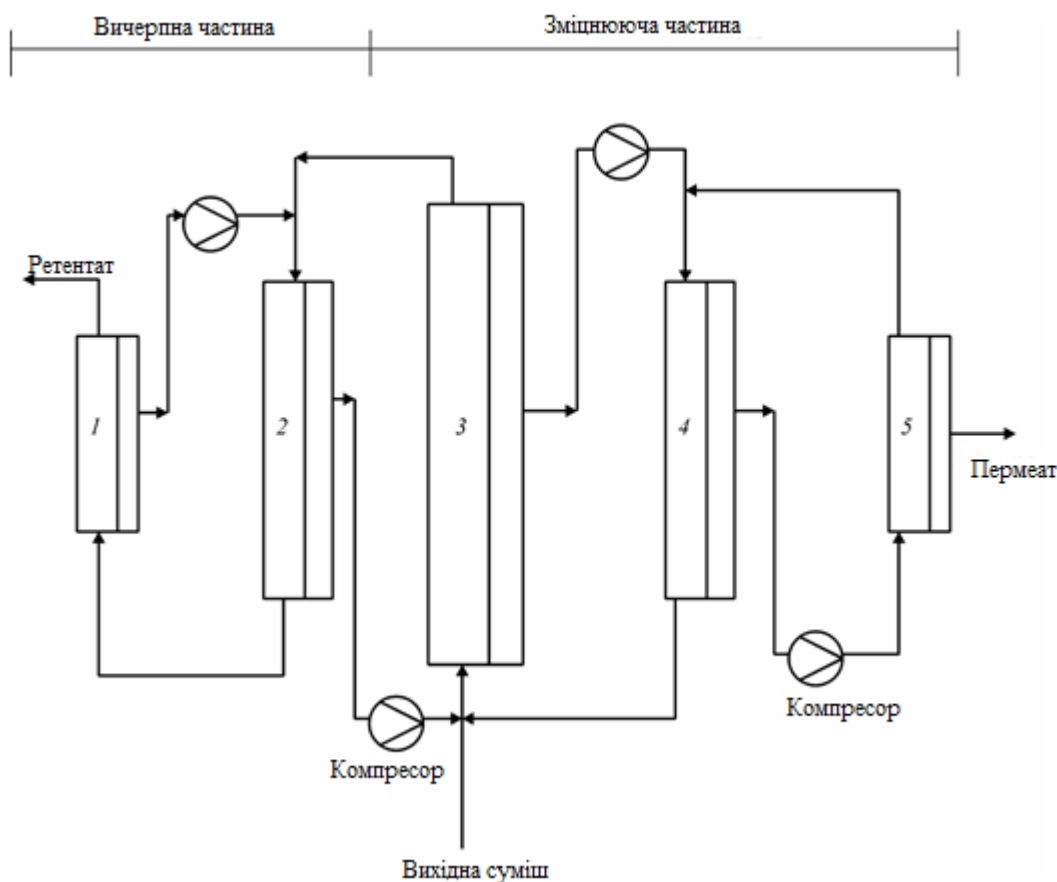


Рис. 5.7. Схема каскаду з рециркуляцією

У каналі низького тиску газ рухається протитечією за відношенням до суміші, що розділяється, і збагачується легкопроникним через мембрану компонентом. На виході із зміцнюючої частини колони виходить пермеат, що представляє собою практично чистий легкопроникний компонент. Частина цього потоку повертається в колону у вигляді газової флегми після стискування в компресорі. Частина, що залишилася, відводиться в якості кінцевого продукту.

Зі збільшенням необхідного ступеня розділення збільшується висота мембранної колони, тобто необхідна площа мембран, а також флегмове число і пов'язані з цим витрати енергії на компресію. Тут за аналогією з процесом ректифікації флегмовим числом називають відношення витрат флегми і дистилату (тієї частини газу, яка відводиться в якості кінцевого продукту розділення з верхньої частини колони). Щоб усунути зазначений недолік, можна направити газову флегму (або її частину) після компресора в напірний простір додаткового мембранного модуля (ДММ), як показано на рис. 5.9. Ретентат з ДММ направляється у верхню частину мембранної колони в канал

високого тиску. Пермеат з ДММ відводиться в якості кінцевого продукту розділення. В результаті необхідна концентрація в цьому кінцевому продукті досягається при меншій концентрації легкопроникного компонента у верхній частині зміцнюючої колони. Зменшується загальна площа мембран в установці і витрати енергії на циркуляцію газової флегми. Мембранна «колона», яка зображена на рис. 5.9, складається з декількох послідовно з'єднаних між собою стандартних модулів. Це дозволяє регулювати продуктивність установки по вихідній газовій суміші і ступінь розділення.

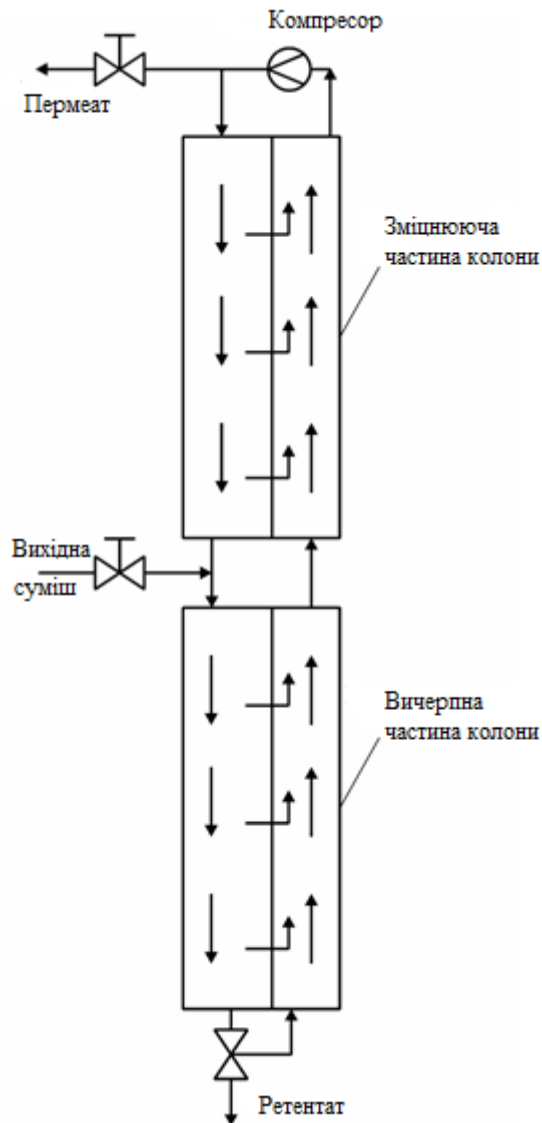


Рис. 5.8. Схема мембранної колони безперервної дії з додатковим мембранним модулем

Загальні принципи організації процесу мембранного розділення багатокомпонентних сумішей такі ж, як і для ректифікації багатокомпонентних сумішей. Кількість колон має бути на одиницю менша числа компонентів суміші. Схема мембранної установки для розділення трикомпонентної суміші показана на рис. 5.10.

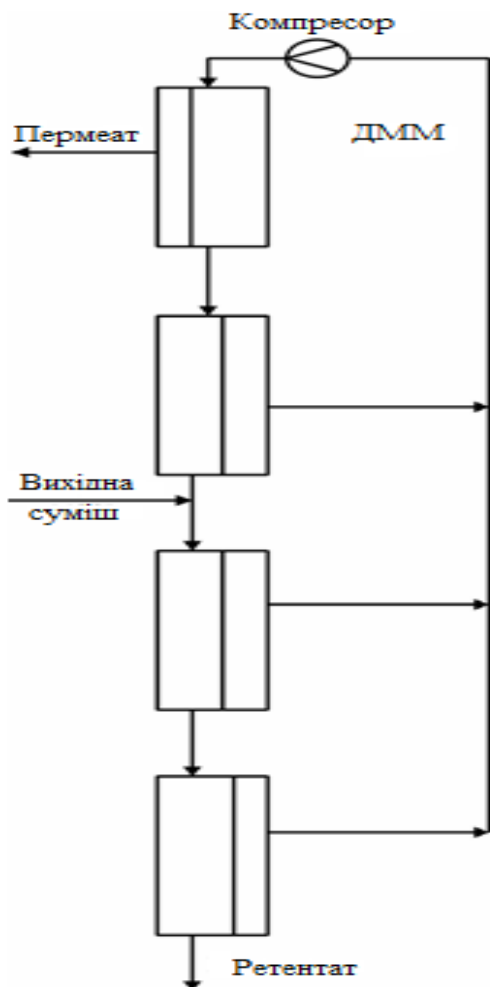


Рис. 5.9. Мембранна колона

Тут компонент А має найбільше значення коефіцієнта проникності, компонент В – проміжне значення цього коефіцієнта, а компонент С – найменше.

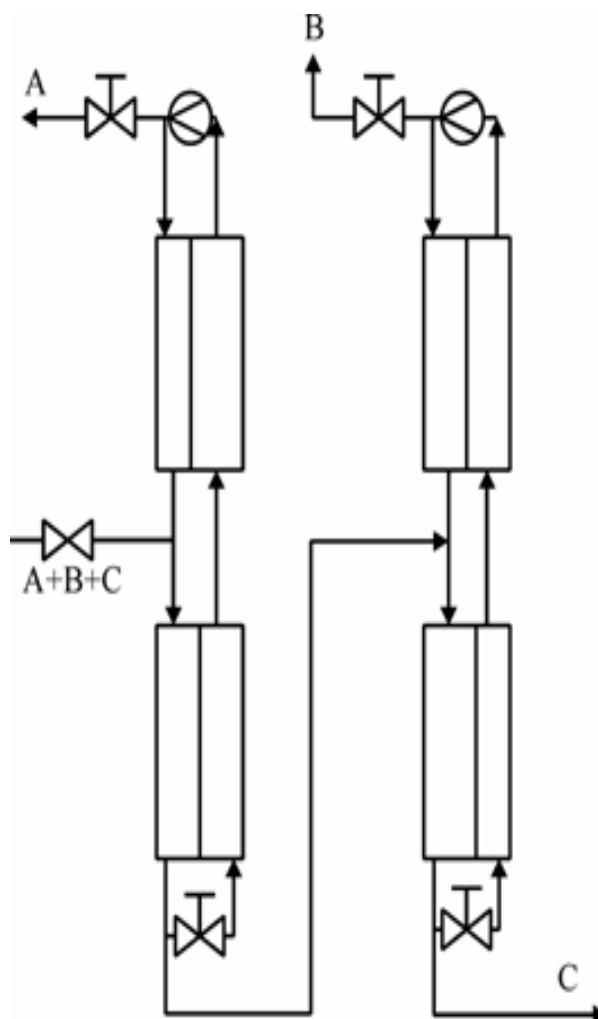


Рис. 5.10. Схема мембранної установки для розділення трикомпонентної газової суміші

Вихідна суміш під тиском подається в середню частину першої колони. Нижній продукт цієї колони подається на розділення в другу колону, а верхній продукт являє собою компонент з найбільшою проникністю. Верхній продукт другої колони є компонентом з проміжним значенням проникності, а нижній – компонент з найменшою проникністю.

5.3. Практичне застосування мембранного розділення газових сумішей

Мембрани, які використовуються для газорозділення, повинні мати високу проникність і забезпечувати відносно високу селективність. Однак мембрани з великими значеннями коефіцієнтів проникності, як правило, мають більш низькі селективності. Газорозділюючі мембрани можна розділити на мембрани з високими проникностями і мембрани з низькими проникностями.

Мембрани з високими проникностями можна використовувати в тих випадках, коли не потрібна висока селективність. Як приклад можна вказати процес отримання збагаченого киснем повітря для медичних цілей або отримання стерильного повітря для аеробних процесів ферментації [4]. Мембрани з високою проникністю можуть використовуватися також для відокремлення органічних парів від газів, які не конденсуються, таких як азот.

Коли потрібно забезпечити високу селективність, повинні використовуватися матеріали з низькими проникностями на основі склоподібних полімерів. Тоді потрібно знайти розумний баланс між проникністю і селективністю. Прикладами процесів такого типу є процеси розділення діоксиду вуглецю і метану, виділення водню з газів, що відходять при синтезі аміаку та інші. Розглянемо найбільш важливі області застосування процесів мембранного газорозділення:

1. *Розділення повітря.* Традиційно кисень і азот отримують або криогенним способом (низькотемпературна ректифікація повітря), або адсорбційним. Недоліками цих методів є складність і громіздкість апаратури, необхідність застосування низьких температур при використанні криогенного методу чи необхідність регенерації адсорбенту при використанні адсорбційного методу та ін. Мембранні установки для розділення повітря дуже перспективні. Мембранне розділення повітря має ряд особливостей. Близькі властивості кисню та азоту ускладнюють їх розділення. Як видно з табл. Д14, фактор розділення полімерних мембран, що знайшли промислове застосування, знаходиться в інтервалі від 2 до 6.

Такі значення фактора розділення не дозволяють отримувати при одноступінчастому розділенні суміші, що містять більше 55 об. % кисню або більше 95 об. % азоту. Повітря представляє собою єдиний вид природної сировини, яка є в необмеженій кількості. Витрати на проведення процесу розділення визначаються головним чином енерговитратами на стискання вихідної суміші, а ступінь вилучення компонента не є в даному випадку ключовим параметром. Коефіцієнт розподілу потоку може бути менше 0,1, тому в промисловій практиці набула поширення вакуумна схема збагачення повітря киснем. Вихідна газова суміш подається в мембранний модуль за допомогою повітродувки під тиском, близьким до атмосферного. Пермеат відкачується вакуум-насосом. Така схема розділення застосовується для мембранних апаратів з низьким гідравлічним опором (на основі плоских мембран). Звичайна компресійна схема для мембранних апаратів на основі пустотілих волокон також має особливість. Повітря на розділення подається всередину волокон, а не в «міжтрубний» простір [1]. Цей варіант схеми зазвичай застосовують для отримання азоту.

Мембранне розділення повітря може здійснюватися як з метою отримання потоку, збагаченого азотом, так і з метою отримання потоку, збагаченого киснем. Газоподібний азот, який одержують за допомогою мембранних методів розділення, знаходить застосування в металургії в процесах термообробки металів [7], збагачене азотом повітря використовується як інертний газ для зберігання палив у резервуарах, як інертну атмосферу для зберігання продуктів

і для інших цілей. Головне застосування збагаченого киснем повітря полягає в його використанні для інтенсифікації процесів горіння. Використання дешевого збагаченого киснем повітря в промислових печах і пальниках дозволяє досягати економії природного газу, підвищити температуру полум'я і зменшити викиди димових газів [7]. Збагачене за допомогою мембранних методів киснем повітря застосовується також у медицині та біотехнології.

2. *Виділення водню.* У багатьох виробництвах водень використовується не повністю. Деяка частина водню або втрачається, або використовується як низькокалорійне паливо. Мембранні методи застосовуються для виділення водню з циркуляційних газів у виробництві аміаку, а також для виділення водню з продувних та скидних газів циклічних процесів нафтопереробки і нафтохімічного синтезу (гідроочищення, гідрування вуглеводнів, каталітичного і гідрокрекінгу, синтезу вищих спиртів і т. д.). Спочатку для виділення водню пропонували використовувати металеві мембрани на основі сплавів паладію. Процес здійснюється при температурах від 673 до 900 К в один або два ступені. За допомогою металевих мембран можна отримати водень, який практично не містить домішок. Однак у промисловості металеві мембрани на основі паладію та його сплавів використовуються рідко. Це обумовлене високою вартістю мембран, незворотним «отруєнням» паладію, а також необхідністю проводити процес розділення при високих температурах. Для виділення водню знайшли застосування більш дешеві полімерні мембрани. Характеристики полімерних мембран, що застосовуються для виділення водню, надані в табл. Д15.

Продувні гази таких циклічних процесів, як синтез аміаку і переробка нафти, зазвичай мають високий (до 5,0-10,0 МПа) тиск. Тому гідравлічний опір мембранного апарата не відіграє суттєвої ролі. Вибір типу апарата визначається таким чинником, як щільність упаковки мембран (сумарна поверхня мембран в одиниці об'єму). Найбільшого поширення в установках вилучення водню знайшли мембранні модулі на основі пористих волокон. У промислових установках повинна бути передбачена стадія підготовки газу перед подачею в мембранні апарати. Це обумовлено тим, що продувні гази містять рідину в дисперсному стані. Температура газу повинна на 10-11°C перевищувати точку роси збідненого воднем газового потоку. В іншому випадку може з'явитися частина вуглеводнів на поверхні мембран. Межа підвищення температури визначається погіршенням механічних властивостей мембран, а також зменшенням їх селективності.

3. *Очищення газів від діоксиду вуглецю і сірководню.* Застосуванню мембранних методів розділення газових сумішей для очищення природного і нафтового (попутного) газів сприяє ряд факторів. По-перше, вихідний газ зазвичай знаходиться під підвищеним тиском і немає необхідності використовувати компресори. По-друге, пермеат може використовуватися безпосередньо на родовищі, наприклад для збільшення нафтовіддачі пластів і відпрацьованих свердловин. По-третє, використання мембранних методів дозволяє отримати осушений і очищений до необхідного ступеня газ. Характеристики мембран, що застосовуються для очищення газів від діоксиду вуглецю і сірководню, можна знайти в монографії [1]. При розробці проекту

мембранної установки необхідно передбачити попереднє очищення та осушення газів перед подачею безпосередньо в мембранну установку. В установках очищення природного і нафтового газів найбільше застосування отримали мембранні апарати на основі рулонних елементів.

Передбачається, що значна частина паливного газу в недалекому майбутньому буде вироблятися анаеробним розкладанням каналізаційних стоків, решток сільськогосподарської продукції і т. д. Очищення біогазу від діоксиду вуглецю і сірководню і його осушення можуть проводитися за допомогою мембранних методів.

4. *Розділення ізотопів і радіоактивних газів.* Мембранне розділення ізотопів урану з отриманням збагаченого гексафторидом урану ($^{235}\text{UF}_6$) потоку застосовується в промисловому масштабі вже більше п'ятдесяти років. Молекулярні маси ізотопів гексафториду урану дуже близькі, отже, величина ідеального чинника розділення, рівного кореню квадратному з відношення молекулярних мас, майже дорівнює одиниці (1,008). Тому для отримання збагаченого урану-235 необхідно використовувати багатоступінчасті каскадні установки, що включають кілька тисяч комірок на основі мікропористих керамічних (або металокерамічних асиметричних) трубчастих мембранних елементів. Мембранний метод використовується також для виділення радіоактивних ізотопів благородних газів (ізотопів криптону і ксенону). Застосуванню мембранного методу сприяють відносно невеликі обсяги газів переробки, надійність роботи установки, можливість повної автоматизації процесу, простота апаратурного оформлення процесу, відсутність відходів виробництва.

5. *Вилучення гелію з природного і нафтового газів.* Гелій у промисловому масштабі отримують з природного і нафтового газів. Концентрація гелію в цих газах дуже мала, тому застосування для цієї мети кріогенних методів малоефективне. Використання мембранних методів для отримання гелієвого концентрату може істотно поліпшити економіку процесу. Через малу концентрацію гелію в природному газі площа мембран у промислових установках дуже велика. Газ подають на розділення при високих тисках (до 10 МПа). Найбільше застосування отримали мембранні модулі на основі рулонних елементів і елементів на основі пустотілих волокон.

6. *Концентрування діоксиду сірки з газів.* У багатьох виробництвах утворюються технологічні гази з невеликим (0,5-2,0 об.%) вмістом діоксиду сірки. Ці гази неприпустимо викидати в атмосферу як з екологічних міркувань, так і у зв'язку з необхідністю вилучення сірки. Концентрування діоксиду сірки можна здійснювати за допомогою мембранних методів. Мембрани, які використовуються для цієї мети, повинні мати не тільки високу проникність по діоксиду сірки і високу селективність, а також хімічну і механічну стійкість матеріалу мембрани в агресивному середовищі. При проведенні процесу доцільно застосовувати вакуумну схему, тобто створювати розрідження в дренажному каналі за допомогою вакуум-насоса.

6. ВИПАРОВУВАННЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ І МЕМБРАННА ДИСТИЛЯЦІЯ

6.1. *Випаровування через мембрану чистих рідин і сумішей рідин. Мембрани, які використовують для здійснення процесу випаровування через мембрану*

Випаровування через мембрану (іноді цей процес називають первапорація) являє собою процес мембранного розділення рідин, при якому вихідна рідка суміш приводиться в контакт з однією стороною селективно проникної непористої мембрани, а речовини, що проникли через мембрану, видаляються у вигляді пари з іншого боку мембрани. Рушійною силою процесу перенесення компонента і через мембрану є градієнт хімічного потенціалу μ_i цього компонента в напрямку, перпендикулярному до поверхні мембрани. У разі випаровування через мембрану для градієнта хімічного потенціалу можна записати наступний вираз:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = \frac{d(RT \ln a_i)}{dx}; \quad (6.1)$$

$$a_i = \frac{p_i}{P_i}. \quad (6.2)$$

Тут x – координата, яка відлічується в напрямку, перпендикулярному до поверхні мембрани; a_i – термодинамічна активність компонента i ; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура; p_i – рівноважний парціальний тиск компонента i над рідкою сумішшю; P_i – тиск насиченої пари чистого компонента при температурі T . Отже, рушійна сила процесу з'являється при наявності градієнта активності компонента i (або) градієнта температури. На практиці рушійною силою, як правило, є градієнт активності. Низький парціальний тиск парів досягається або шляхом створення розрідження за допомогою вакуум-насоса, або застосуванням газу-носія (рис. 6.1).

Парціальний тиск з боку пермеату повинен бути істотно меншим тиску насиченої пари. Процес випаровування через мембрану на відміну від більшості інших мембранних процесів вимагає випаровування частини вихідної рідкої суміші. З цієї причини найбільш доцільно використовувати цей процес для виділення з рідких сумішей компонентів, які присутні у невеликих кількостях. Продуктом може бути як пермеат, так і ретентат.

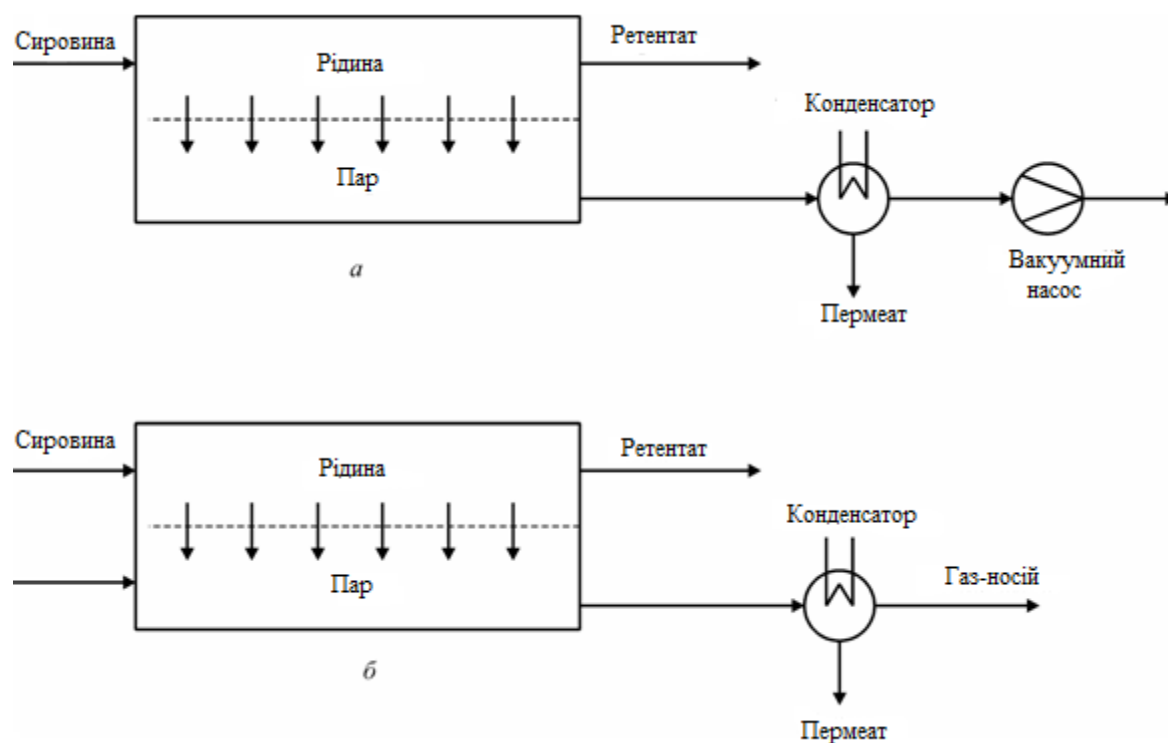


Рис. 6.1. Схема процесу первапорації при вакуумуванні (а) і при продувці інертним газом (б)

Механізмом перенесення речовин через непористі полімерні мембрани в процесах випаровування через мембрану так само, як і в процесах газорозділення, є сорбційно-дифузійний механізм. Перенесення через мембрану здійснюється в три стадії: розчинення речовин, які проникають через мембрану з боку рідини в полімерному матеріалі; дифузія цих речовин через мембрану; їх випаровування з іншого боку мембрани. Селективність процесу визначається селективною сорбцією і (або) селективною дифузією. На відміну від газорозділення сильна спорідненість компонентів рідкої суміші до полімерного матеріалу мембрани викликає підвищену розчинність рідини в полімері. У процесі первапорації відбувається значне анізотропне набухання матеріалу мембрани. З боку парової фази мембрана залишається практично сухою, а з боку рідини встановлюється рівноважний стан і ступінь набухання великий. Перенесення компонентів суміші через нерівномірно набряклу мембрану визначається величинами локальних коефіцієнтів дифузії компонентів, залежними від їх концентрацій. У результаті профіль концентрації кожного з компонентів у напрямку, перпендикулярному до поверхні мембрани, виявляється істотно нелінійним. Тоді і коефіцієнт проникності не буде постійною величиною, а буде істотно залежати від складу суміші. Наприклад, якщо для розділення системи етанол-вода в якості полімеру використовувати полівініловий спирт, то при низьких концентраціях спирту мембрана сильно набухає і селективність дорівнює нулю. При низьких концентраціях води полівініловий спирт має високу селективність за відношенням до води і досить велику проникність.

Величина гідростатичного тиску з боку рідини слабо впливає на швидкість проникнення, тому що розчинність рідини в полімері мало чутлива до тиску. Тиск з боку парової фази визначає рушійну силу процесу випаровування через мембрану. При збільшенні тиску потік речовини зменшується. При збільшенні температури спостерігається збільшення величини коефіцієнта молекулярної дифузії.

Перенесення через мембрану сумішей компонентів у процесі первапорації на відміну від газорозділення характеризується помітним взаємним впливом кожного з компонентів на перенесення іншого компонента.

Так як розчинність компонентів у матеріалі мембрани і їх коефіцієнти дифузії залежать від концентрацій компонентів, потоки кожного з них через мембрану, а також селективність процесу розділення будуть залежати від складу вихідної суміші. Селективність проникності визначається селективністю розчинності та селективністю дифузії. Як правило, спостерігається зменшення кількості речовини, що переносяться через мембрану за одиницю часу, і одночасне збільшення селективності при збідненні вихідної суміші компонентом, швидкість переносу якого через мембрану вище. Однак іноді спостерігається і зменшення селективності. Для тих систем, де превалює дифузійний механізм розділення, спостерігається зворотна залежність селективності розділення і потоку через мембрану. Це означає, що зміни структури мембрани, які призводять до збільшення її селективності, супроводжуються зменшенням швидкості перенесення через мембрану. Коли превалює сорбційний механізм розділення, як правило, відбувається одночасне збільшення і селективності, і продуктивності. Як і при перенесенні через мембрану чистої рідини, тиск з боку рідини має малий вплив на процес розділення. Підвищення тиску з боку парової фази звичайно (хоча і не завжди) призводить до зменшення селективності. При збільшенні температури потік речовини через мембрану швидко збільшується. Це має велике практичне значення, оскільки часто селективність процесу зі зростанням температури змінюється дуже слабо.

Шляхом випаровування через мембрану можуть ефективно розділятися азеотропні рідкі суміші, що проявляють позитивні відхилення від закону Рауля (суміші, в яких залежність температури кипіння від складу в азеотропній точці має мінімум). У разі негативних гомоазеотропів взаємодія компонентів сприяє їх одночасному неселективному переносу.

Мембрани, які застосовують для процесу первапорації, представляють собою асиметричні або композиційні мембрани. Як і у випадку мембран для газорозділення, пориста підкладка повинна мати відкриту пористу структуру для зменшення опору переносу пари та запобігання капілярної конденсації. Істотна вимога, що пред'являється до первапораційних мембран, – це стійкість матеріалів мембрани до компонентів суміші, що розділяється при підвищених температурах. Порівняно високі температури рідкої суміші необхідні для підтримки досить великої рушійної сили процесу випаровування через мембрану, якою є різниця парціальних тисків парів компонентів суміші, що розділяється по різні сторони від мембрани. Вибір полімерного матеріалу в

значній мірі залежить від того, для вирішення якого завдання призначена мембрана. На відміну від газорозділення, при випаровуванні через мембрану еластомери в результаті сильного набухання можуть характеризуватися невеликими проникностями, порівняно зі склоподібними полімерами.

До полімеру пред'являються суперечливі вимоги. З одного боку, мембрана не повинна набухати занадто сильно, щоб уникнути суттєвого зменшення селективності. З іншого боку, при низькій розчинності компонента в полімері і недостатньому набуханні занадто низьким виявляється потік речовини через мембрану. Полімери, що мають аморфну структуру (склоподібні полімери або каучуки), можуть виявитися кращими. Зшиті або кристалічні полімери необхідно використовувати в тих випадках, коли полімерний матеріал інтенсивно набухає, а швидкість переносу речовини через мембрану з полімеру досить висока.

Для виділення води з органічних розчинників та їх сумішей може застосовуватися [9] композиційна мембрана, що випускається фірмою «GFT». Ця мембрана складається з трьох шарів різних полімерів. Верхній щільний непористий шар товщиною 0,5 мкм складається з частково зшитого ПВС (полівінілового спирту). Середній шар товщиною 100 мкм представляє собою ультрафільтр з ПАН (поліакрилонітрилу), що має асиметричну пористу структуру. Нижній шар товщиною 100 мкм з поліефірного нетканого фільтра забезпечує додаткову механічну міцність. Як вказується в [9], ця мембрана дозволяє здійснювати зневоднення етанолу при одноступінчастому процесі з 94 до 99,8 об. % при температурах 95–100°C. Дана мембрана поєднує високу селективність з високою проникністю при достатній хімічній і механічній стабільності в умовах підвищених (близько 100°C) температур. Водоселективні мембрани на основі термопластичного і (або) хімічно зшитого ПВС, нанесеного на ультрафільтр з ПАН, випускає фірма «CM-Celfamembrantrentechnik AG». Новим типом гідрофільних мембран є композиційні мембрани, отримані шляхом осадження на пористі підкладки плазмово полімеризованих полімерних покриттів. Ці мембрани мають хімічну стійкість, високу селективність і продуктивність. Для виділення органічних речовин з водних середовищ добрі результати дають композиційні мембрани з розділюючим шаром на основі зшитого полідиметилсилоксану.

6.2. Практичне застосування процесу випаровування через мембрану

Випаровування через мембрану застосовується головним чином для відділення в якості пермеату малих кількостей одного з компонентів рідкої суміші. При використанні високоселективних мембран на проведення процесу витрачається тільки енергія, рівна теплоті випаровування майже чистого пермеату. На відміну від звичайної ректифікації, даний метод можна застосовувати для розділення азеотропних сумішей, сумішей ізомерів, а також близькокиплячих або термічно нестійких речовин. Багато органічних розчинників утворюють азеотропні суміші з водою, причому в азеотропній точці концентрація води часто буває невелика. Наприклад, азеотропна суміш

етанолу з водою має концентрацію спирту 96,6 мас. %. Процес випаровування через мембрану ефективно використовується для дегідратації таких сумішей.

Найбільш важливе застосування процес випаровування через мембрану знаходить у хімічній промисловості, нафтохімічній, біохімічній та інших галузях промисловості, включно харчову і фармацевтичну промисловості, де випаровування через мембрану використовується для концентрування чутливих до нагрівання продуктів.

Завдання, які вирішуються за допомогою випаровування через мембрану, можна розділити на три групи: виділення малих кількостей води з органічних розчинників та їх сумішей (дегідратація); виділення малих кількостей органічних компонентів з водних середовищ; розділення сумішей органічних рідин. У наш час процес випаровування через мембрану використовують головним чином для дегідратації, наприклад для видалення води із сумішей з етанолом, 2-пропанолом, етилацетатом і з іншими органічними рідинами. Як вказується в [9], крім дегідратації бінарних азеотропних сумішей, застосування даного методу особливо доцільне для дегідратації сумішей розчинників, що містять одночасно низько- і висококиплячі за відношенням до води компоненти. Розділення таких сумішей ректифікацією практично неможливе в основному з тієї причини, що ці розчинники утворюють з водою індивідуальні азеотропні суміші. З економічної точки зору найбільш вигідне використання багатоцільових первапораційних установок, коли потрібна періодична дегідратація різних органічних розчинників або їх сумішей. Виділення малих кількостей органічних речовин з водних середовищ за допомогою випаровування через мембрану застосовують для видалення спирту з ферментаційного середовища, для видалення летких органічних забруднень (наприклад, ароматичних сполук і хлорпохідних вуглеводнів) зі стічних вод. Перапораційний розподіл неводних сумішей використовується для розділення полярних і неполярних рідин (спиртів та ароматичних сполук, спиртів та аліфатичних сполук); сумішей ароматичних та аліфатичних рідин (наприклад, циклогексан-бензол); сумішей насичених і ненасичених вуглеводнів (пропан-бутен); сумішей ізомерів.

Найбільш важливим у практичному відношенні процесом випаровування через мембрану є дегідратація етанолом. Вихідна сировина містить зазвичай від 5 до 10% спирту. Для одержання спирту застосовується процес ректифікації. Однак при концентрації спирту 96,6 мас. % утворюється азеотропна суміш, і отримати спирт з меншим вмістом води за допомогою звичайного процесу ректифікації неможливо. Для видалення води з азеотропної суміші з етанолом зазвичай застосовується процес азеотропної ректифікації.

В якості агента розділення використовується або бензол, або циклогексан. Однак витрата енергії на проведення такого процесу дуже велика. З цієї причини були зроблені спроби розробки інших процесів дегідратації етанолу. Процес зворотного осмосу для вирішення цього завдання не може бути використаний, тому що осмотичний тиск етанолу дуже швидко збільшується при зростанні його концентрації.

В якості альтернативи процесу азеотропної ректифікації може використовуватися процес випаровування через мембрану. При порівняно невеликих концентраціях етанолу (до 85 мас.%), застосовувати для розділення процес випаровування через мембрану недоцільно з економічної точки зору, тому для отримання спирту з малим вмістом води (концентрація спирту перевищує 99 мас.%) застосовується гібридний процес ректифікації і випаровування через мембрану. Принципова схема процесу надана на рис. 6.2.

При проведенні процесу випаровування через мембрану на випаровування рідини витрачається тепло і температура рідини в мембранному апараті знижується. В напрямку руху рідини зменшуються рушійна сила процесу, потік речовини через мембрану і селективність процесу. Щоб зменшити шкідливий вплив зниження температури, використовують багато порівняно невеликих модулів, причому перед подачею рідини в наступний модуль її підігрівають до потрібної температури.

Слід зазначити, що процес доцільно проводити при підвищених температурах для збільшення швидкості переносу речовини через мембрану. Конденсацію пари з низькою концентрацією спирту, що залишає мембранні модулі, можна тоді проводити при кімнатній температурі і використовувати холодну воду для охолодження. Інші схеми процесу дегідратації етанолу за допомогою випаровування через мембрану та інші приклади промислового використання процесу випаровування через мембрану можна знайти в [10, 11].

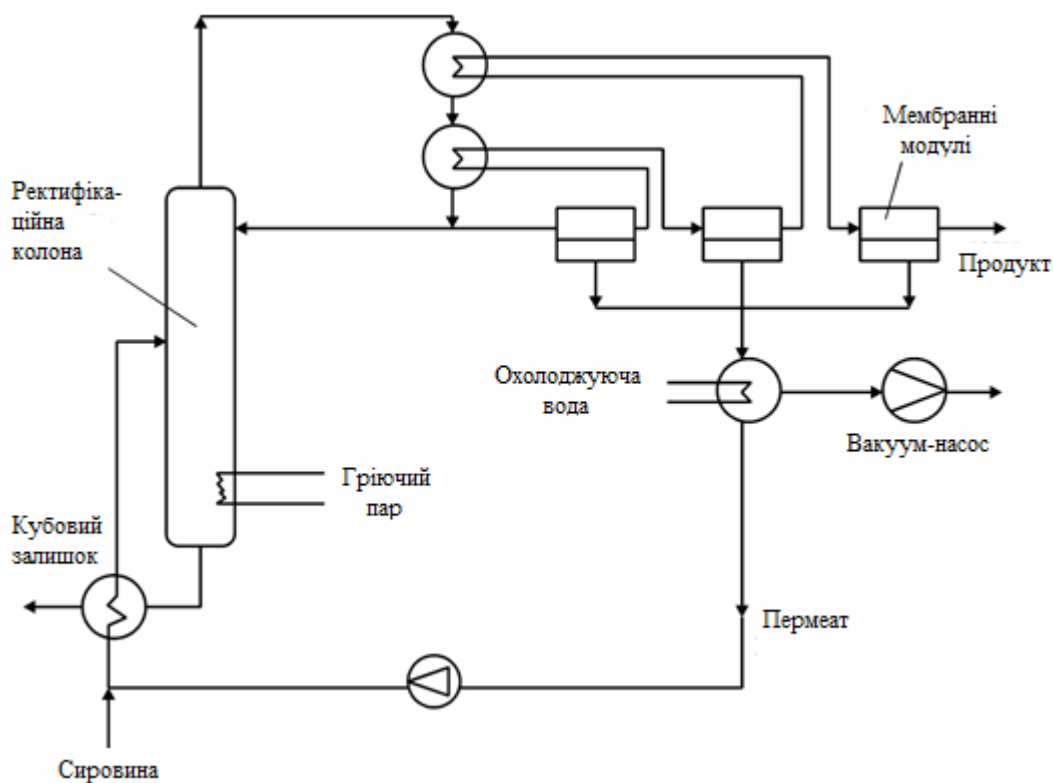


Рис. 6.2. Схема гібридного процесу ректифікації і випаровування через мембрану, що застосовується для дегідратації етанолу

6.3. Мембранна дистиляція

Процес мембранної дистиляції є одним з термомембранних процесів, що протікають під дією градієнта температури. При здійсненні процесу мембранної дистиляції дві рідини або два розчини розділені мікропористою мембраною і підтримуються при різних температурах. Рідини не повинні змочувати стінки пор мембрани, а різниця тисків по різні боки від мембрани повинна бути нижче капілярного тиску. За таких умов рідина не буде заповнювати пори мембрани, і через мембрану може проходити тільки пара, яка випаровується з боку рідини з більш високою температурою, де тиск пари більш високий, і конденсується з боку рідини з більш низькою температурою. Транспорт речовини через мембрану здійснюється в три стадії випаровування рідини з боку з більш високою температурою, перенесення пари через пори мембрани і конденсація парів з боку з більш низькою температурою. Таким чином, мембрана в процесі розділення безпосередньо не бере участь, і її роль зводиться до ролі бар'єра між двома рідинами. Селективність процесу визначається умовами рівноваги в системі рідина-пар. Якщо всі компоненти рідкої суміші є леткими, через мембрану з найбільшою швидкістю буде проникати той компонент, парціальний тиск якого в паровій фазі вище. Якщо одна з рідин представляє собою водний розчин солі, то через мікропористу гідрофобну мембрану буде проникати тільки водяна пара, і таким шляхом можна отримати дуже чисту воду.

Мембрани, які застосовуються для процесу мембранної дистиляції, не повинні змочуватися рідиною. Оцінити здатність рідини до змочування можна за величиною контактного кута θ , який рідка крапля утворює з твердим матеріалом (рис. 6.3). Цей кут отримав назву «крайовий кут змочування».

При проникненні рідини в циліндричний капіляр радіуса R утворюється рідкий меніск, що має форму сферичного сегмента, увігнутий у бік рідини, якщо рідина змочує стінки капіляра ($\theta < 90^\circ$), і у бік пари в іншому випадку. Відповідно до формули Лапласа, тиск по різні сторони від поверхні меніска буде відрізнятися на величину:

$$\Delta p = -\frac{2\sigma}{R} \cos \theta. \quad (6.3)$$

Тут σ – коефіцієнт поверхневого натягу на межі поділу рідина-пара. Таким чином, при змочуванні ($\theta < 90^\circ$) рідина мимовільно заповнює пори мембрани (під дією капілярних сил). Якщо $\theta > 90^\circ$, то $\Delta p > 0$ і рідина буде проникати в мембрану тільки за наявності різниці тисків по різні боки від мембрани, що перевищує величину Δp .

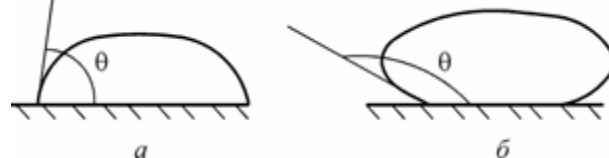


Рис. 6.3. Контактний кут рідкої краплі і поверхні твердого матеріалу

Цей перепад тисків залежить від трьох чинників: розміру пор, поверхневого натягу і величини контактного кута. Як правило, змочування спостерігається в тому випадку, коли полімер має високі значення поверхневої енергії, тому щоб уникнути проникнення рідини через мембрану необхідно використовувати мікропористі мембрани з матеріалів з низькою поверхневою енергією. Розподіл пор за розмірами має бути досить вузьким. Для практичної реалізації процесу мембранної дистиляції застосовуються мікрофільтраційні мембрани з політетрафторетилену, поліпропілену або полівініліденфториду. Потік речовини через мембрану залежить від її пористості. Але збільшення пористості зазвичай супроводжується збільшенням розміру пор. Мембрана повинна мати високу пористість (70–80%) з розміром пор порядку 0,2–1,0 мкм і достатню механічну міцність при меншій товщині.

Різниця парціальних тисків Δp залежить тільки від різниці температур по різні боки від мембрани. У свою чергу, різниця температур визначається гідродинамічними умовами здійснення процесу (тобто швидкістю рідини з двох сторін від мембрани) і конструкцією модулів. Від них буде залежати так звана температурна поляризація, яка призводить до зменшення рушійної сили процесу. При проведенні процесу мембранної дистиляції речовина переноситься через мембрану у вигляді пари. Теплота, необхідна для пароутворення, підводиться до поверхні мембрани з об'єму рідини. У результаті температура буде знижуватися у напрямку до мембрани. Різниця температур рідини на відстані від поверхні мембрани і поблизу її поверхні називається **температурною поляризацією**. Аналогічним чином з боку більш холодної рідини температура буде знижуватися в напрямку від поверхні мембрани у бік рідини (рис. 6.4). Наявність температурної поляризації призводить до зменшення перепаду температур на мембрані, тобто зменшує рушійну силу процесу.

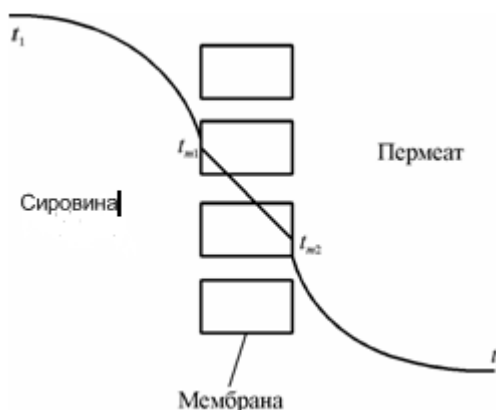


Рис. 6.4. Температурна поляризація при мембранній дистиляції

Температурна поляризація зростає при збільшенні потоку речовини через мембрану, тобто при зростанні рушійної сили процесу і при збільшенні коефіцієнта теплопровідності мембрани. Ефективний коефіцієнт теплопровідності мембрани залежить від коефіцієнта теплопровідності полімеру, з якого виготовлена мембрана, пористості мембрани і коефіцієнта

теплопровідності пари, що заповнює пори мембрани. Збільшення коефіцієнтів тепловіддачі призводить до зниження температурної поляризації.

Процес мембранної дистиляції застосовують в основному до водних розчинів, що містять розчинені неорганічні речовини. Поверхневий натяг таких розчинів порівняно великий, тому перепад тисків, при якому рідина буде проникати через мембрану значний. Так, наприклад, поверхневий натяг чистої води при температурі 20°C дорівнює 72,8 Н/м. Цільовим продуктом при проведенні процесу мембранної дистиляції може бути як пермеат, так і ретентат, частіше пермеат. За допомогою процесу мембранної дистиляції отримують особливо чисту воду для напівпровідникової промисловості, бойлерну живильну воду для енергетичних установок, опріснену морську воду [4].

При збільшенні концентрації солей у вихідному розчині потік речовини через мембрану декілька зменшується через зниження тиску пари. Якість же пермеату практично не залежить від концентрації солі у вихідному розчині.

Інше застосування даного процесу – концентрування розчинів. Процес може застосовуватися при обробці стічних вод, для концентрування водних розчинів солей, лугів та кислот до високих концентрацій, для концентрування водних розчинів з дуже високим осмотичним тиском. Цей метод може використовуватися для розділення водних розчинів з низькими концентраціями летких компонентів, наприклад, сумішей вода-етиловий спирт або вода-трихлоретилен.

В апараті для проведення процесу мембранної дистиляції температури рідких середовищ змінюються. Температура більш нагрітої рідини знижується, а більш холодної збільшується. Для того, щоб підтримувати постійну різницю температур з двох сторін мембрани, процес проводять у протитечійному режимі. Теплову енергію, яку отримує пермеат, можна частково регенерувати, як показано на рис. 6.5. Пермеат подається в теплообмінник, в якому нагрівається подана в мембранний апарат сировина.

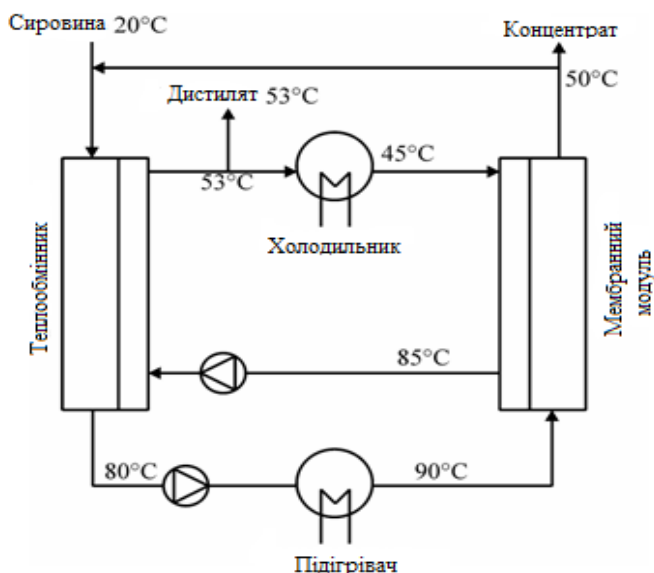


Рис. 6.5 Схема отримання дистильованої води за допомогою мембранної дистиляції з рекуперацією теплоти

7. ДІАЛІЗ І ЕЛЕКТРОДІАЛІЗ

7.1. Діаліз

Діаліз є трансмембранним процесом, за допомогою якого різні розчинені речовини, що мають різні молекулярні маси, можуть бути розділені за рахунок дифузії через напівпроникну мембрану. Схема мембранного модуля, що працює в режимі протитечії, надана на рис. 7.1. З одного боку від мембрани рухається вихідний розчин, з якого видаляються деякі компоненти. Розчин, в який переносяться деякі компоненти вихідного розчину, називається діалізатом. Рушійною силою процесу діалізу є градієнт концентрації. При наявності градієнта концентрації розчинена речовина дифундує з вихідного розчину через мембрану в діалізат. Розділення розчинених речовин досягається за рахунок того, що швидкості їх перенесення через мембрану розрізняються.

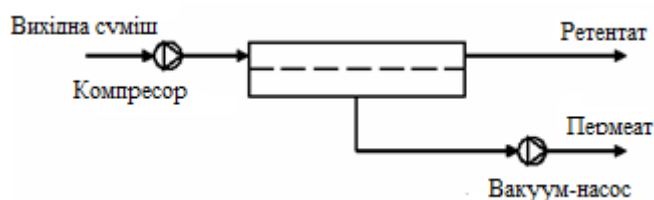


Рис. 7.1. Принципова схема процесу діалізу

Так як процес діалізу відбувається під дією градієнта концентрації, для отримання великих потоків речовини через мембрану необхідно, щоб товщина мембрани була мала, а різниця концентрацій компонента, що переноситься через мембрану по різні боки від мембрани – навпаки, велика.

При проведенні процесу діалізу використовують непористі мембрани. Для того щоб швидкість дифузії речовини в мембрані була досить велика, необхідно використовувати мембрани, які можуть сильно набухати. Відомо, що в результаті набухання мембрани коефіцієнт дифузії низькомолекулярної речовини в мембрані може збільшитися на кілька порядків. Селективність розділення досягається в основному за рахунок відмінності молекулярних мас компонентів розчину. Коефіцієнти дифузії речовин зменшуються при збільшенні молекулярної маси. Тому процес діалізу може використовуватися для відділення речовин від колоїдів з малою молекулярною масою. Прикладом може служити процес виділення каустичної соди з колоїдного водного розчину геміцелюлози у виробництві віскози [5].

Процес діалізу не знайшов такого широкого промислового застосування, як процеси ультрафільтрації, зворотного осмосу або електродіалізу. При здійсненні перерахованих процесів зазвичай можуть бути отримані більші потоки речовини, ніж при діалізі, завдяки тому, що вони протікають під дією прикладеної ззовні рушійної сили (градієнт тиску або градієнт електричного потенціалу). Так як вартість мембран дає великий внесок у сумарні витрати на проведення процесу поділу, бажано мати порівняно великі потоки речовини,

хоча енергетичні витрати при цьому виявляються більш високими. Але, між іншим, діаліз виявляється конкурентоспроможним процесом при розділенні речовин, нестійких до дії зовнішнього тиску чи електричного поля. Ефективним процесом є процес відокремлення іонів від інших розчинених речовин за допомогою діалізу.

Потік розчиненої речовини через мембрану в процесі діалізу описується за допомогою рівняння:

$$J = \frac{DK}{\delta}(c_1 - c_2), \quad (7.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії; K – коефіцієнт розподілу, тобто відношення концентрацій речовини в мембрані та в рідині; δ – товщина мембрани; c_1 і c_2 – концентрації речовини по різні сторони від мембрани. У протилежну сторону буде переноситися розчинник, потік якого пропорційний різниці осмотичних тисків по різні боки від мембрани.

Діаліз використовують, головним чином, для розділення компонентів з різними молекулярними масами. Зазвичай процес діалізу застосовується для водних розчинів. У цьому випадку використовують гідрофільні полімерні мембрани. Матеріали, з яких виготовляють такі мембрани, являють собою продукти переробки целюлози (целофан, купрофан, ацетат целюлози), полівініловий спирт, поліакрилову кислоту, поліметилметакрилат, співполімер етилену з вінілацетатом, полікарбонати.

Найбільш важливим застосуванням процесу діалізу є *гемодіаліз* [12]. У цьому випадку мембрани використовуються для видалення з крові людей, які страждають нирковою недостатністю, токсичних низькомолекулярних речовин: сечовини, креатину, фосфатів і сечової кислоти. Процес діалізу застосовується також для видалення спирту з пива.

7.2. Електродіаліз

Електродіаліз являє собою процес мембранного розділення, в якому іони речовини переносяться через мембрану під дією електричного поля. Таким чином, рушійною силою цього процесу є градієнт електричного потенціалу. Під дією електричного поля позитивно заряджені іони (катіони) переміщуються у напрямку до негативного електрода (катода). Негативні іони (аніони) рухаються у напрямку до позитивно зарядженого електрода (анода). Електричне поле не впливає на незаряджені молекули. При використанні проникних для іонів неселективних мембран можна розділяти електроліти та неелектроліти. Коли застосовуються мембрани, більш проникні для катіонів або, навпаки, для аніонів, за допомогою електродіалізу можна підвищити або знизити концентрацію розчину електроліту [13]. З цією метою використовують іонообмінні мембрани: аніонообмінні і катіонообмінні. Матриця аніонообмінної мембрани містить фіксовані катіонні групи. Заряд фіксованих катіонів нейтралізований зарядом рухомих аніонів, що знаходяться в порах мембрани. Аніони розчину електроліту можуть проникати в матрицю мембрани

і заміщати спочатку присутні в ній аніони. Проникненню в мембрану катіонів перешкоджають сили відштовхування їх фіксованими в матриці мембрани катіонами. Аналогічним чином діють і катіонообмінні мембрани, що містять фіксовані аніонні групи. У багатокамерному електродіалізаторі чергується велике число (зазвичай кілька сотень) катіонообмінних і аніонообмінних мембран, розташованих між двома електродами (рис. 7.2).

Електричний струм переносить катіони з вихідного розчину в потік концентрату через катіонообмінну мембрану, розташовану з боку катода. Катіони затримуються в цьому потоці аніонообмінною мембраною з боку катода. Напрямок руху аніонів є протилежним. Вони переносяться в потік концентрату через аніонообмінну мембрану. З боку анода аніони затримуються в потоці концентрату катіонообмінною мембраною.

Таким чином, загальний результат процесу полягає у збільшенні концентрації іонів у камерах, що чергуються при одночасному зменшенні їх концентрації в інших камерах. На електродах відбувається процес електролізу. У багатокамерному апараті непродуктивні витрати електроенергії, які обумовлені цим процесом, розподіляються на велику кількість камер. Тому в розрахунку на одиницю продукції ці витрати зводяться до мінімуму.

Іонообмінні мембрани, які застосовуються для електродіалізу, повинні мати високу електропровідність і проникність для іонів. Крім того, вони повинні мати високу селективність з помірним ступенем набухання і достатню механічну міцність. Як правило, електричний опір на одиницю поверхні іонообмінної мембрани знаходиться в межах від 2 Ом/см^2 до 10 Ом/см^2 [14].

У розчині поблизу поверхні мембрани із-за її напівпроникності завжди виникає концентраційна поляризація. При електродіалізі концентраційна поляризація проявляється ще в більшій мірі, ніж при інших мембранних процесах. Розглянемо явище концентраційної поляризації поблизу поверхні катіонообмінної мембрани. Під дією рушійної сили – різниці потенціалів – катіони будуть рухатись у напрямку до катода.

В електромембранних процесах числа переносу іонів у мембранах істотно перевершують числа переносу іонів у розчині, тому потік катіонів через мембрану, обумовлений різницею потенціалів, перевершує аналогічний потік у розчині. У результаті концентрація катіонів з боку катода поблизу поверхні мембрани буде збільшуватися, а з боку анода – зменшуватися. Це буде відбуватися до тих пір, поки в розчині з боку катода і з боку анода не встановляться такі градієнти концентрацій, при яких потік катіонів у розчині за рахунок дифузії і за рахунок різниці потенціалів не стане рівним потоку катіонів через мембрану. Таким чином, біля поверхні мембрани концентрація катіонів збільшується з боку концентрованого розчину і зменшується з боку розведеного розчину.

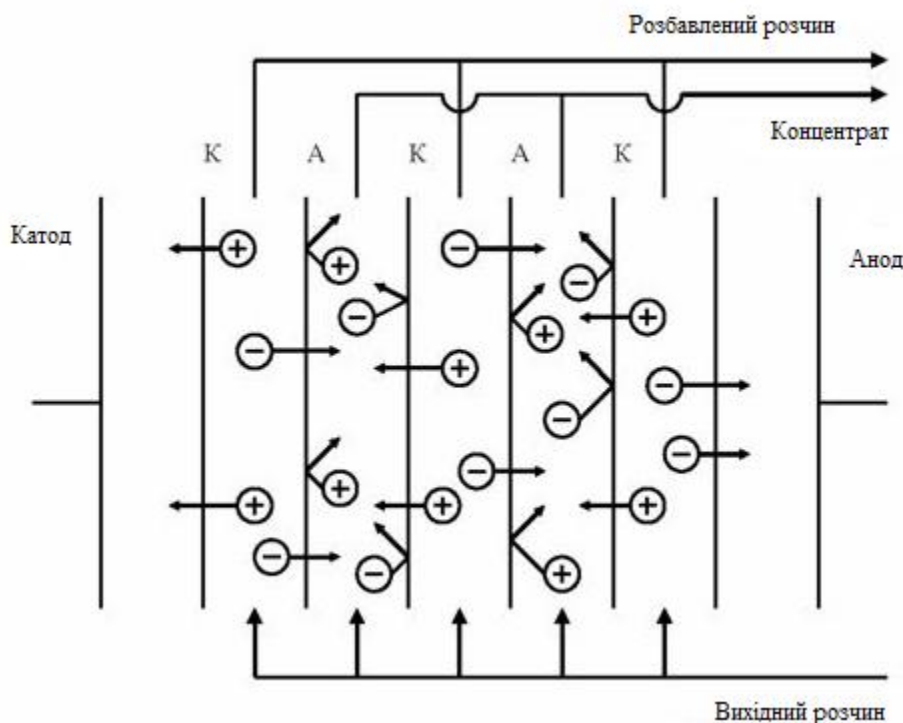


Рис. 7.2. Принципова схема процесу електродіалізу: К – катіонообмінні мембрани; А – аніонообмінні мембрани

Зменшення концентрації з боку розведеного розчину обмежує щільність електричного струму, який може бути використаний при електродіалізі. Для опису концентраційної поляризації при електродіалізі можна використовувати плівкову модель [15]. Згідно з уявленнями, покладеним в основу цієї моделі [3], поблизу твердої поверхні існує шар практично нерухомої рідини, через який відбувається перенесення за рахунок дифузії, а конвекція відсутня. Поза граничним шаром спостерігається інтенсивне перемішування рідини і концентрація в цій області постійна. Схема зміни концентрації катіонів біля поверхні катіонообмінної мембрани зображена на рис. 7.3.

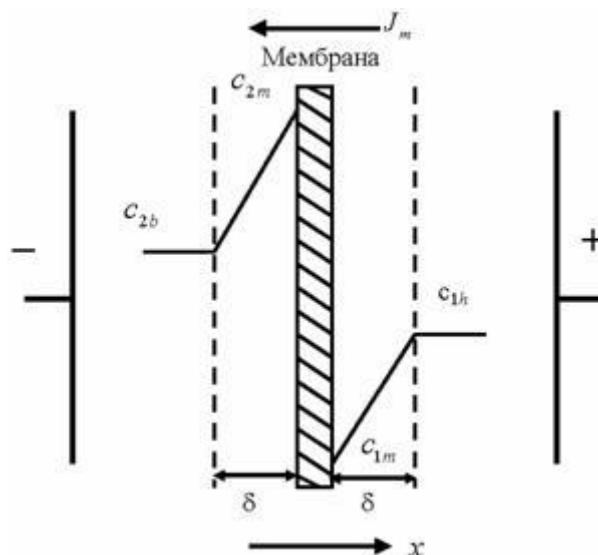


Рис. 7.3. Концентраційна поляризація при електродіалізі біля поверхні катіонообмінної мембрани

Процес електродіалізу менше використовується в промисловості, ніж процеси зворотного осмосу та ультрафільтрації. Це пояснюється тим, що за допомогою електродіалізу з розчину можна видаляти тільки іони. Найбільш широко процес електродіалізу застосовується для опріснення солонуватих вод з метою отримання питної або технічної води.

Існують і електродіалізнi установкi для отримання питної води з морської. Однак частіше цей процес використовують для обробки води, вміст розчинених солей в якій становить приблизно 10000 мг/л. У цьому випадку процес електродіалізу є більш економічним у порівнянні зі зворотним осмосом або випарюванням. За допомогою електродіалізу можна отримувати розчини солей з порівняно високою концентрацією. Завдяки цій особливості даного процесу електродіаліз застосовується також при виробництві кухонної солі та інших солей з морської води.

Електродіаліз застосовується також для попереднього очищення води для теплоенергетичних установок, обробки стічних вод, гальванічних і травильних розчинів, виробництва аміачної селітри.

У порівнянні зі зворотним осмосом електродіаліз дозволяє використовувати термічно і хімічно більш стійкі мембрани, тому процес електродіалізу може здійснюватися при підвищених температурах, а також при дуже малих або навпаки великих значеннях рН розчину. Крім того, за допомогою електродіалізу можна отримувати розчини з істотно більшими концентраціями, ніж за допомогою зворотного осмосу. Недоліком електродіалізу є неможливість видалити незаряджені компоненти, які можуть бути присутні в стічних водах. Електродіаліз застосовується в харчовій і фармацевтичній промисловостях. Так, наприклад, електродіаліз використовується для очищення від солей розчинів і водних сумішей органічних речовин: сироваток, вакцин, вітамінів, амінокислот, молока, соків та ін. Електродіаліз застосовується також для фракціонування речовин, наприклад, відділення багатовалентних катіонів від одновалентних.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Jonson G. Dialysis // Synthetic membranes: science, engineering and applications / Ed. by P.M. Bungay, H.K. Lonsdale and M.N. de Pinho. – Dordrecht: D. Reidel Publishing company, 1986. – P. 625–645.
2. Лейси Р.Е. Основы электромембранных процессов // Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – С. 11–28.
3. Strathman H. Electrodialysis // Synthetic membranes: science, engineering and applications / Ed. by P.M. Bungay, H.K. Lonsdale and M.N. de Pinho. – Dordrecht: D. Reidel Publishing company, 1986. – P. 197–233.

4. Дэвис Т.А., Брокман Дж.Ф. Физико-химические аспекты электромембранных процессов // Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – С. 29–46.
5. Гребенюк В.Д. Электродиализ. – Киев: Техніка, 1976. – 160 с.
6. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
7. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. – М.: Химия, 1978. – 352 с.
8. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. – М.: Химия, 1987. – 272 с.
9. Литвинова Т.А., Журавская Т.С., Пигорь С.Ф. Мембранное лабораторное оборудование для получения чистой и сверхчистой воды М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. 57 с.
10. Дытнерский Ю.И., Дмитриев Е.А. // Теоретические основы: Тр. / МХТИ им. Д.И. Менделеева. Вып. 122. – М.: МХТИ, 1982. – С. 64–72.
11. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Новые свойства жидкостей. – М.: Наука, 1971. – 171 с.
12. Товбина З.М. Исследования в области поверхностных сил: Сб. тр. – М.: Наука, 1967. – С. 24–29.
13. Коливадзе В.И., Курзаев А.Б. Поверхностные силы в тонких пленках: Сб. тр. – М.: Наука, 1979. – С. 211–215.
14. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. – М.: Химия, 1988. – 238 с.
15. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. – М.: Химия, 1981. – 464 с.
16. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. – М.: Мир, 1977. – 463 с.
17. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
18. Бестереков У.Б. Исследование разделения водных растворов некоторых органических веществ обратным осмосом: Дис. ... канд. техн. наук / МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М., 1977.
19. Мембранные методы очистки сточных вод на предприятиях черной металлургии. – М.: Информсталь, 1987. – 31 с.
20. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 230 с.
21. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
22. Sourirajan S. Reverse Osmosis. – London, 1970. – 578 p.
23. Шарплз А. Кристаллизация полимеров. – М.: Мир, 1968. – 200 с.
24. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы и аппараты: Текст лекций. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980. – 44 с.
25. Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. – Л.: Химия, 1991. – 192 с.

26. Азаров Н.Н., Морозов В.Н., Северин А.В., Шамяхтов А.Ш. Обратноосмотическая установка для очистки воды // Электронная промышленность. – 1985. – Вып. 2140. – С. 55–57.
27. Полимерные мембраны и мембранная технология / Экспресс-информация. Химическая промышленность НИИТЭХИМ. – М., 1988. – Вып. 1–6. – С. 18–24.
28. Гроздова Г.В. Тенденция в разработке полимерных мембран для использования их в процессах разделения жидких смесей / Химическая промышленность за рубежом. НИИТЭХИМ. – М.: 1988. – Вып. 7. – С. 307–312.
29. Мембраны и мембранная технология: Каталог. Черкассы. НИИТЭХИМ, 1988.
30. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991. – 344 с.
31. Стерн С.А. Процессы проникания газов // Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – С. 303–369.
32. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. – М.: Химия, 1982. – 696 с.
33. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
34. Hogsett J.E., Mazur W.H. Estimate membrane system area // *Hydroc. Proc.* – 1983. – V. 62. – N 8. – P. 52–54.
35. Сапрыкин В.Л. Мембранное газоразделение. 3. Разделение воздуха // *Хим. пром-сть*. 1991. № 6. С. 46–56.
36. Aptel P., Nel J. Pervaporation / *Synthetic membranes: science, engineering and applications* / Ed. by P.M. Bungay, H.K. Lonsdale and M.N. de Pinho. – Dordrecht: D. Reidel Publishing company, 1986. – P. 403–436.
37. Волков В.В. Разделение жидкостей испарением через полимерные мембраны // *Изв. РАН, сер. Химическая*. – 1994. – № 2. – С. 208–219.
38. Дытнерский Ю.И. и др. Разделение жидких смесей испарением через мембрану и мембранной дистилляцией. // Ю.И. Дытнерский, И.Р. Быков, А.А. Акобян, В.Т. Смекалов, Б.Р. Цоколаев. – М.: НИИТЭхим, 1989. – 47 с.
39. Matsuura T. *Synthetic membranes and membrane separation process*. – CRC Press: Boca Raton. – 1994. – 467 p.
40. Jonson G. Dialysis // *Synthetic membranes: science, engineering and applications* / Ed. by P.M. Bungay, H.K. Lonsdale and M.N. de Pinho. – Dordrecht: D. Reidel Publishing company, 1986. – P. 625–645.
41. Лейси Р.Е. Основы электромембранных процессов // Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – С. 11–28.
42. Strathman H. Electrodialysis // *Synthetic membranes: science, engineering and applications* / Ed. by P.M. Bungay, H.K. Lonsdale and M.N. de Pinho. – Dordrecht: D. Reidel Publishing company, 1986. – P. 197–233.
43. Дэвис Т.А., Брокман Дж.Ф. Физико-химические аспекты электромембранных процессов // Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – С. 29–46.
44. Гребенюк В.Д. Электродиализ. – Киев: Техніка, 1976. – 160 с.

45. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
46. Тертишний О.О., Тертишна О.В. Мембранные процессы разделения в химической технологии. – Днепропетровск: ДВНЗ УДХТУ, 2010. – 180 с.

Контрольні запитання

1. Що таке мембранна технологія?
2. Що таке проникність мембрани?
3. В яких процесах в якості рушійної сили використовують різницю тисків?
4. Які процеси називають баромембранними?
5. Яким основним вимогам повинні відповідати мембрани?
6. Що таке селективність мембран?
7. Як визначається селективність мембран?
8. Що розуміють під термінами «фільтрат або пермеат», «концентрат або ретенант»?
9. Що характеризує коефіцієнт проникності мембрани?
10. Як впливає на характеристики мембрани пористість?
11. Для чого застосовують дифузійні мембрани?
12. Які фактори впливають на механізм селективної проникності мембран?
13. Як змінюються характеристики мембран під впливом тиску?
14. Як впливає температура на селективність і проникність мембран?
15. Як впливає концентрація розчинених речовин на робочі характеристики мембран?
16. Що розуміють під терміном «концентраційна поляризація» і як вона впливає на процес розділення?
17. Як визначається «істинна селективність» мембранного процесу розділення?
18. Як пояснюється селективна проникність мембран на основі капілярно-фільтраційної моделі?
19. Яким вимогам повинні відповідати промислові апарати для барометричних процесів.
20. Будова, принцип дії, характеристики апаратів з плоскими трубчастими, рулонними мембранними елементами та апаратів на основі пористих волокон.
21. Які додаткові вузли входять до складу мембранних установок для розділення рідких сумішей?
22. Будова, принцип дії та застосування установок зворотного осмосу?
23. Для чого застосовують установки ультрафільтрації?
24. Особливості застосування мікрофільтраційних установок.
25. Які мембрани використовують для розділення газових сумішей?
26. З яких стадій складається процес проникнення газів через непористі сорбційно-дифузійні полімерні мембрани?
27. Які особливості процесів масопереносу слід враховувати при застосуванні пористих і непористих мембран?

28. Які схеми мембранних установок використовують для газорозділення?
29. Устрій і принцип дії мембранних апаратів колонного типу?
30. Яке практичне застосування знайшли установки мембранного розділення газових сумішей?
31. Що являє собою процес випаровування через мембрану і яке його застосування?
32. Який механізм перенесення речовини через непористі полімерні мембрани в процесах випаровування через мембрану?
33. Яке практичне застосування процесу випаровування через мембрану?
34. За яких умов здійснюється мембранна дистиляція?
35. Що розуміють під терміном «температурна поляризація»?
36. Для чого застосовується мембранна дистиляція?
37. Що являє собою діаліз? Рушійна сила процесу діалізу.
38. Які мембрани використовуються в процесах діалізу?
39. Що являє собою електродіаліз? Рушійна сила процесу електродіалізу.
40. Де на практиці застосовується діаліз і електродіаліз?

ДОДАТКИ

Таблиця Д1 – Основні властивості мембран «ВЛАДИПОР» на основі похідних целюлози

Продуктивність мембран визначена при наступних значеннях тиску: для зворотного осмосу – 5 МПа, для ультрафільтрації – 0,15 МПа, для мікрофільтрації – 0,05 МПа.

Марка	Пористість, %	Продуктивність* при 20°C по воді, л/(м ² доб.)	Діаметр пор, мкм	Солезатри- мання, %, не менше	Робочий діапазон рН
1	2	3	4	5	6
<i>Мембрани для зворотного осмосу</i>					
МГА-70	72–78	1000	–	70	4–7
МГА-80	72–78	600	–	80	4–7
МГА-90	72–78	350	–	90	4–7
МГА95	72–78	250	–	95	4–7
МГА-100	72–78	100	–	97,5	4–7
МГЕ-70	–	500	–	–	1–14
МГЕ80	–	250	–	–	1–14
МГЕ-90	–	180	–	–	1–14
<i>Мембрани для ультрафільтрації</i>					
УАМ50	72–78	30–130	До 0,005	–	4–7
УАМ-100	72–78	140–390	0,005–0,01	–	4–7
УАМ-150	72–78	400–790	0,01–0,015	–	4–7
УАМ-200	72–78	800–1400	0,015–0,02	–	4–7
УАМ-300	77–83	1600–3200	0,02–0,03	–	4–7
УАМ 500	77–83	4500–7000	0,03	–	4–7
УЭМ-100	68–72	29–58	0,0075–0,0125	–	1–14
УЭМ 200	68–72	72–140	0,0175–0,0225	–	1–14
УЭМ 300	70–74	160–360	0,0275–0,0325	–	1–14
УЭМ 500	72–76	430–580	0,0425–0,0475	–	1–14
<i>Мембрани для мікрофільтрації</i>					
МФА МА № 1	75–80	–	0,05–0,15	–	1–10
МФА-МА № 2	75–80	–	0,151–0,25	–	1–10
МФА-МА № 3	75–80	–	0,251–0,35	–	1–10
МФА-МА № 4	77–83	–	0,351–0,45	–	1–10
МФА-МА № 5	77–83	–	0,451–0,55	–	1–10
МФА МА № 6	77–83	–	0,551–0,65	–	1–10
МФА-МА № 7	78–85	–	0,651–0,75	–	1–10
МФА-МА № 8	78–85	–	0,751–0,85	–	1–10
МФА МА № 9	78–85	–	0,451–0,95	–	1–10

МФА МА № 10	78–83	–	0,951–1,05	–	1–10
Продовження табл. Д1					
1	2	3	4	5	6
МФА-А № 1	75–80	–	0,2	–	1–10
МФА-А № 2	77–83	–	0,5	–	1–10
МФА-ЕМ № 1	75–80	–	0,2	–	1–10
МФА-ЕМ № 2	77–83	–	0,5	–	1–10
МФЦ № 1	75–80	–	–	–	1–10
МФЦ № 2	75–80	–	–	–	1–10
МФЦ № 3	77–83	–	–	–	1–10
МФЦ № 4	78–85	–	–	–	1–10

Таблиця Д2 – Хімічна стійкість деяких

полімерних мембран у різних розчинниках

Матеріал мембрани											
Розчинник	Три-ацетат целюлоза	Нітроцелюлоза	Регенірована целюлоза	Полівінілхлорид	Нейлон	Полікарбонат (нуклеопори)	Ацетобутират целюлоза	Ацетонпропілацетат целюлоза	Полібензімідазол	Акрилонітрил	Поліімід
Спирти:											
Метанол	3	0	3	3	0	3	–	–	3	3	3
Етанол	3	1	3	3	0	3	–	–	3	3	3
Пропанол	3	2	3	3	1	–	–	–	3	3	3
Бутанол	3	3	3	3	2	–	–	–	3	3	3
Кетони:											
Ацетон	1	0	3	1	2	3	0	0	3	3	3
Метилетилкетон	0	0	3	1	2	–	–	–	3	3	3
Галогенвмісні вуглеводні:											
Хлороформ	0	3	3	1	2	0	0	–	3	3	3
Метиленхлорид	0	1	3	0	2	–	0	0	3	3	3
Тетрахлорид вуглецю	3	3	3	3	2	–	2	–	3	3	3
Ароматичні вуглеводні:											
Бензол	3	3	3	1	2	2	0	–	3	3	3
Толуол	3	3	3	1	2	–	–	–	3	3	3
Кислоти:											
Оцтова	0	0	3	1	3	–	1	1	–	–	–
Азотна	1	1	2	3	0	3	–	–	–	–	–
Сірчана	1	1	2	3	0	3	–	–	–	1	0
Соляна	1	1	2	3	0	3	–	–	–	–	–

Пояснення: 0 – мембрана розчиняється; 1 – взаємодія з розчинником з порушенням структури; 2 – набухає або стає нестійкою; 3 – хімічно інертна.

Таблиця ДЗ – Характеристики мембран

Матеріал мембрани	Фірма виробник	Солезатримання, %	pH середовища	Температура експлуатації, °C
<i>Анізотропні мембрани</i>				
Ацетат целюлози	«Dow Chemical»	95,0–99,5	3–8	35–40
Триацетат целюлози XFS 416712		98,7	4,0–7,5	35
Триацетат целюлози Roga-2B TFC	«UOP»	98,5	4,0–7,5	35
<i>Анізотропні мембрани</i>				
Триацетат целюлози Hollosep	«Toyobo»	99,7	3–8	40
Ароматичні поліаміди PermasepB10	«Du Pont»	98,5	5–9	35
Полібензімідазол	«Teijin»	99,0–99,7	1–12	70
<i>Тонкоплівкові композитні мембрани</i>				
Поліфуран CTA/ CM-CA	«UOP»	99,5	–	
Поліфуран NS-200	«Envirogenics»	99,0	–	–
Поліфуран NS-100		99,6	–	–
Арилалкілполіаміди або полісечовини PA-300	«UOP»	98,5–99,4	3–12	60
Ароматичні поліаміди FT-30	«Film Tec»	99,6	3–11	60
Сульфовані поліфурани PEC-1000	«Toray»	99,8	1–13	55
Поліакрилонітрил	«Sumitomo»«Kagaku»	98,0	1–10	–

Таблиця Д4 – Мембрани фірм «Nitto» і «Toray» [3]

Показник	«Nitto»		«Toray»		
	NTR-7197-S4	NTR-7250-S4	SC-3100	SC-1100	SC-L100
	Матеріал мембрани				
	композитні на основі поліаміду	композитні на основі полівінілового спирту	на основі ацетату целюлози		
Степінь вилучення, %	98,0	98,0	97,0	95,0	70
Проникність по воді, м ³ /доб.	6,8	15,0	4,4	5,8	7,5
Розчин для перевірки	0,2% NaCl	0,2% MgSO ₄	0,15% NaCl	0,15% NaCl	0,05% NaCl
Тиск, МПа	3,0	2,0	3,0	3,0	1,5
Температура, °C	25	25	25	25	25
Селективність, %:					
по NaCl	98,0	60,0	97,0	95,0	70,0
по MgSO ₄	99,9	98,0	–	–	–
по етанолу	52,0	26,0	12,0	–	–
по ізопропіловому спирту	90,0	43,0	45,0	–	–
по оцтовій кислоті	34,0	9,0	7,0	–	–

Таблиця Д5 – Порівняльна характеристика апаратів з трубчастими елементами

Фірмова марка апарата	Щільність упаковки, м ² /м ³	Переваги	Недоліки
«Абкор»	50	Можливість розбирання, огляду, чищення й заміни елементів у блоці; задовільний гідродинамічний режим потоку в напірному каналі	Відносно висока вартість 1 м ² поверхні елементів; складність регенерації каркасу; періодичність процесу виготовлення елементів
«Амікон»	150	Низька вартість одиниці поверхні елементів; безперервність процесу й можливість контролю якості мембран до виготовлення елементів	Підвищена матеріалоемність; значні гідродинамічні втрати в напірному каналі; неможливість огляду й чищення поверхні мембран; необхідність заміни всього блока і неможливість його регенерації; невеликий робочий тиск (до 0,7 МПа)
«Філко Форд»	75	Низька матеріалоемність; можливість чищення робочої поверхні мембран; задовільний гідродинамічний режим потоку в напірному каналі; безперервність процесу виготовлення елементів, зручність в обслуговуванні	Підвищена вартість матеріалу каркасу; неможливість заміни мембран і регенерації каркасу
«Порталі»	200	Низька вартість одиниці поверхні елементів; безперервність процесу виготовлення елементів	Несприятливий гідродинамічний режим потоку в напірній камері; необхідність заміни всього блока і неможливість його регенерації; висока матеріалоемність апарата
«Хавече»	60	Можливість огляду й очищення робочої поверхні мембран; задовільний гідродинамічний режим потоку в напірній камері	Підвищена вартість одиниці поверхні елементів; неможливість заміни мембрани і регенерації каркасів; періодичність процесу виготовлення елементів
«Райпак 30»	30	Можливість огляду й заміни елементів у блоці, очищення робочої поверхні мембран у процесі розділення; можливість регенерації каркасів; низька вартість матеріалу каркасу та одиниці поверхні елементів; задовільний гідродинамічний режим потоку в напірній камері	Висока матеріалоемність апарата; періодичність процесу виготовлення елементів

Таблиця Д6 – Характеристика рулонних елементів

Показник	Фірма «Toray»		НПО «Полімерсинтез»		
	SC-3100	SC-3200	ЕРО-30/400	ЕРО-Э 6,5/900	РО-215
Довжина, мм	1016	1016	475	975	1200
Діаметр, мм	102	201	100		200
Продуктивність, м ³ /доб., не менше	4,0	16	0,72	2,4	19,2
Селективність, %, не менше	96,0		90,0		
Робочий тиск, МПа, не більше	3,0		5,0		
Конверсія, %	30,0		15,0	20,0	30,0
Термін дії, років	2		1		2

Таблиця Д7 – Характеристика елементів на основі пустотілого волокна

Показники	Фірма «Du Pont»		НПО «Хімволокно»			«Toyobo»
	0040	0840	A70–150	A70–205	АРО-300	НА 8130
Довжина, мм	1350	1220	1200		1345	1240
Діаметр, мм	254	203	170	225	320	320
Продуктивність, м ³ /доб., не менше	94,64	60	2,5	6,5	9,0	60
Селективність, %, не менше	90,0		75,0			90,0
Робочий тиск, МПа, не більше	2,76		2,5			–
Конверсія, %	75					–
Термін дії, років	3		1			–

Таблиця Д8 – Характеристика зворотноосмотичних установок

Тип установки	Продуктивність, м³/доб.	Тип і площа мембран, м²	Робочий тиск, МПа	Розробник
Модуль типу «фільтр-прес»				
УГ-I	1,0	АЦ (дані відсутні)	6,3	Дослідне виробництво Академії комунального господарства, м. Москва
УГ-10	10,0			
УГОС-I	1,48	АЦ-19	4,0	Дослідне виробництво ПКБ «Пластмаш», м. Краснодар
УГОС-10	10,8	ПА-150		
Зворотноосмотична установка водопідготовки	610–620	АЦ(70)-2000	3,0	Завод «Енергозапчасть», м. Чебоксари
Модуль рулонного типу				
АОО-ВТИ-25	60	АЦ-68	4,0	Завод «Енергозапчасть», м. Чебоксари
УМР-1/100 (МР-2/50Р)	0,72	АЦ-2	5,0	Завод хім. машинобудування, м. Тамбов
УМР-20/400 (МР-40/40Р)	1,44	АЦ-40	4,0	Завод хім. машинобудування, м. Тамбов
УМР-20/2000 (МР-160/50Р)	24,0	АЦ-160		
МР-120/2000Р	250	АЦ-1500		
МРР-800–21 ДО	1300	АЦ-10000		
Модуль типу «Пустотелое волокно»				
ЭФ-150	2,0	АЦ	2,5	НПО «Хімволокно», м. Москва

* АЦ – ацетатцелюлозні; ПА – поліамідні.

Таблиця Д9 – Порівняльні характеристики апаратів для розділення в процесах зворотного осмосу

Тип апарата	Селективність по NaCl, %	Робочий тиск, МПа	Об'єм апарата, м ³	Щільність упаковки, м ² /м ³	Питома продуктивність, м ³ води/(м ² · доб.)
Плоскокамерний апарат 100937 фірми «ДДС»	99	5,0	0,256	110	52,5
Плоскокамерний апарат 100913 фірми «ДДС»	90	5,0	0,256	110	195
Рулонний апарат марки КОСА-4 160	97	5,0	0,021	990	570
Рулонний апарат марки SC-1100 фірми «Тогау»	95	3,0	0,008	–	796
Апарат з пустотілими волокнами В-9 «Permaser 4» фірми «Дюпон»	90	2,8	0,017	16 400	910
Апарат з пустотілим волокном В-10 «Permaser 4» фірми «Дюпон»	99	5,6	0,017	–	340
Апарат з пустотілим волокном «Dowex» RO-4 До Permeator фірми «Дау Ке-Микл»	90	2,8	0,024	–	645
Апарат з пустотілим волокном «Hollo-ser» HR-5330 фірми «Тойобо»	90	3,0	0,022	–	680

Таблиця Д10 – Розділення азеотропних сумішей зворотним осмосом

Система А–В	Мольний вміст компонента А, %		Проникність, кг/(м ² · год)
	у вихідній суміші	у фільтраті	
Метиловий спирт-бензол	61,4	71,5	0,73
Етиловий спирт-гептан	67,0	84,0	71,60
Етиловий спирт-чотирихлористий вуглець	38,5	48,5	100,0
Етиловий спирт-бензол	44,8	48,0	2,50
Етиловий спирт-циклогексан	44,5	74,0	43,30
Етиловий спирт-толуол	81,0	84,0	28,80
н-пропіловий спирт-бензол	20,9	26,1	28,10
н-пропіловий спирт-толуол	60,0	58,6	3,65
Ізопропіловий спирт-бензол	39,3	33,7	3,20
Ізопропіловий спирт-толуол	77,0	71,9	2,71
Ізобутиловий спирт-толуол	50,0	42,5	1,46
н-бутиловий спирт-циклогексан	11,0	41,5	3,85
н-бутиловий спирт-толуол	37,0	39,0	37,7
Ізобутиловий спирт-бензол	10,0	13,0	30,0

Таблиця Д11 – Характеристики ультрафільтраційних мембран

Фірма (країна)	Марка мембрани	Матеріали мембрани	Робочий тиск, МПа	Проникність $G \cdot 103,$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	Затримувані речовини		Селек- тивність, %
					молекуляр- на маса	найменування	
«Амікон» (США)	UM05	Поліелектро- літний комплекс	0,38	12–24	594	Рафіноза	90
	UM			24–48	18 000	Міоглобін	95
	DM5			48–60	10 000	Декстран Т10	90
	UM10	–		60–180	67 000	Альбумін	98
	PM10	–		600–2400	24 500	а-хімотрип- синоген	95
	UM20	–		300–1500	142 000	Альдолаза	
	PM30	–		1200–3000			98
	XM30	–		300–1200			95
	XM100	–	0,07	240–840	48000	Апоферитин	98
	XM300	–		420–1200	960 000	19S глобулін	
«Міліпор» (США)	PSAC	–	0,18	60	10 000	–	100
	PTGC	–		360	25 000	–	
	PSED	–		120	100 000	–	
	PTHK	–		900	200 000	–	
	PSVP	–		180	3 000 000	–	
«Дайцел» (Японія)	DUY-01	Співполімери акрилонітрилу	0,7	–	1000	–	
	DUY-10		0,71	–	10 000	–	
	DUY-15		0,7	–	15 000	–	
	DUY-20			–	20 000	–	
	DUY-50			–	50 000	–	

Таблиця Д12 – Характеристики деяких зарубіжних марок мікрофільтраційних мембран

Марка мембрани	Фірма (країна)	Середній розмір пор, мкм	Проникність для дистильованої води, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	Тиск просакування, бульбашки, МПа	Матеріал мембрани
1	2	3	4	5	6
SC	«Міліпор» (США)	8	378	0,025	Суміш ацетату й нітрату целюлози
SM		5	240	0,04	
SS		3	178	0,07	
RA		1,2	133	0,085	
AA		0,8	94	0,11	
DA		0,65	66	0,13	
HA	«Міліпор» (США)	0,45	23	0,23	Суміш ацетату і нітрату целюлози
PH		0,3	18	0,28	
GS		0,22	9	0,38	
VC		0,1	0,9	1,75	
VM		0,05	0,45	2,65	

Продовження табл. Д12					
1	2	3	4	5	6
GA-1	«Гельман» (США)	5	192	0,058	Триацетат целюлози
GA-3		1,2	171	0,075	
GA-4		0,8	132	0,096	
GA-6		0,45	42	0,22	
GA-7		0,3	24	0,24	
GA-8		0,2	18	0,34	
GN-6		0,45	42	0,22	Суміш ефірів целюлози
Alpha-6			90 (для ацетону)	0,096 (через гас)	Регенована целюлоза
Alpha-8		0,2	39 (для ацетону)	0,15 (через гас)	–
VM-1		5	420	0,01	Полівінілхлорид
DM-800		0,8	90	0,1	Співполімер полівінілхлориду й акрилонітрилу
SM11104	«Сарторіус» (ФРН)	0,8	135	0,13	Ацетат целюлози
SM11105		0,6	90	0,17	
SM11106		0,45	39	0,27	
SM11107		0,2	15	0,37	
SM11901		8	660	–	Поліамід
SM11902		3	264	–	
SM11903		1,2	180	–	
SM11904		0,8	135	–	
SM11905		0,6	90	–	
SM12801		8	660	0,04 (через 30% етанол)	Полівінілхлорид

Примітка. Р = 0,077 МПа для мембран фірми «Міліпор» і Р = 0,09 МПа для мембран фірм «Гельман» і «Сарторіус».

Таблиця Д13 – Порівняльна характеристика модулів мікрофільтрації

Показник	«Milipore» (США)		«Pall» (США)	«Sartorius» (ФРН)		«Kuraba» (Японія)	НПО «Електроника» (м. Воронеж)	
	Деіонізо- вана вода	Агресивне середовище	Деіонізо- вана вода	Агресивне середовище	Деіонізо- вана вода	Деіонізо- вана вода	Деіонізо- вана вода	Агресивне середовище
	CWD серія D1 модуль DI-10	Fluorbgard TP	Ultipor N-66	Emflon 56	ESM- 31002	Kraxfil	ФВКН- 0,25–0,2	ФККН- 0,25–0,2
Довжина, мм	246	254			250			
Діаметр, мм	70	74			74			
Продуктивність, м ³ /год	0,9	1,2	0,48	0,6	0,46	0,42	0,3	
Робочий тиск, МПа	0,08	0,025	0,03	0,01	0,02		0,05	
Розмір пор, мкм	0,2; 0,45	0,1; 0,2; 0,45	0,1; 0,2; 0,45	0,2	0,1; 0,2; 0,45	0,1; 0,2; 0,45	0,1; 0,2; 0,45	0,1; 0,2; 0,45
Ефективна площа фільтрування, м ²	0,37	0,46	0,47		0,4		0,34	
Матеріал мембрани	Ефір целюлози	Поліетра фторетилен	Нейлон- 66	Поліетра фторетилен	Ацетат целюлози	Поліетра фторетилен	Лавсан	ПВХ

Таблиця Д14 – Характеристики полімерних мембран для розділення повітря [1]

Матеріал мембран, фірма	Тип мембран	Товщина селективного шару, мкм	$\frac{Q}{m^3/(m^2 \cdot c \cdot Pa)}$		Фактор розділення $\alpha = \frac{Q_{O_2}}{Q_{N_2}}$
			O ₂	N ₂	
Полідиметилсилоксан (ПДМС)	Плоска	10	0,370	0,175	2,1
Полісілоксанарилат, «Силар»		2	0,900	0,450	2,0
Полісілоксанкарбонат, «Дженерал Електрик»		0,1	1,322	0,661	2,0
Поліфеніленоксид, «Дженерал Електрик» *		0,005	2,530	0,527	4,8
	Пустотіле волокно	0,050	0,253	0,053	
Полівінілтриметилсилан (ПВТМС)		0,2	1,476	0,410	3,6
Ацетат целюлози, ПСН + ПОС, *		0,1	0,200	0,040	5,0
«Монсанто»			0,229	0,052	4,5
Полі-4-метил-пентен-1		15	0,0164	0,004	4,1
Ацетат целюлози, «Дюпон»		9	0,0090	0,0018	5,0

* ПСН + ПОС – пористий полісульфон з нанесеним на нього поліорганосилоксаном.

Таблиця Д 15 – Характеристики полімерних мембран для виділення водню [1]

Полімер *	Тип мембрани **	Товщина селективного шару, мкм	моль·м/(м ² ·с·Па)				Фактор розділення		
			Q, м ³ /(м ² ·с·Па)				H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO
			H ₂	N ₂	CH ₄	CO			
Ацетат целюлози, «Гасеп»	А	0,1	11,0/2,5	0,17/0,04	0,18/0,04	0,27/0,06	64,7	61,0	41,0
ПМД, «Дюпон»	Б	20	78,6/0,09	3,2/0,0036	0,66/0,0007	–	24,6	119,6	–
78% ПТЕФ + 22% ПМД, «Дюпон»	Б	20	15,5/0,02	0,36/0,0004	0,86/0,001	–	43,0	18,0	–
Полівінілтриметил-силан (ПВТМС)	А	0,2	78,6/8,8	3,7/0,041	5,7/0,64	6,2/0,7	21,2	13,8	12,6
Полідиметилсилоксан (ПДМС)	А	10	179/0,4	78,0/0,17	119,3/0,27	93,5/0,21	2,3	1,5	1,9
Полісилоксанарилат, «Силар»	А	2	176/1,96	39,8/0,45	123,9/1,39	44,2/0,5	4,4	1,4	4,0
Полісилоксанкарбонат, «Карбосил»	А	0,2	115/12,9	48,7/5,4	188,0/21,1	62,0/6,9	2,4	–	1,9
4-метилпентен-1	Б	15	33,5/0,05	3,36/0,004	4,36/0,0065	–	10,0	7,7	–
Полі(2, диметил-1,4-феніленоксид)	В	–	35,1/-	–	1,03/-	1,06/-	–	34,0	22,0
Поліімід, «Дюпон»	В	–	6,7/-	–	–	0,09/-	–	–	74,0
Поліімід, «Убе косан»	В	–	1,11/-	–	–	0,009/-	–	–	121
Полісульфон, «Юніон Карбайд»	В	–	4,37/-	–	0,084/-	0,41/-	–	52,0	40,0
Ацетат целюлози, «Дюпон»	Б	9	$\frac{44,7-89,4}{0,112-0,224}$	0,73/0,0018	0,58/0,0014	0,73/0,0018	61,2–122,4	77,1–154,0	61,2–122,4
ПСН + ПОС, «Монсато»	Б	–	-/0,65	-/0,052	-/0,018	-/0,021	12,4	36,9	32,0
Фторопласт-42	Б	9	0,062/0,0018	0,042/0,0011	–	–	14,9	–	–
Ацетат целюлози	А	–	$\frac{-}{0,57-0,62}$	-/0,12	$\frac{-}{0,008-0,013}$	–	47,5–51,7	43,8–77,5	–

* ПМД – поліперфтор-2-метил-1,3-діоксалан;

ПТФЕ – політетрафторетилен;

ПСН + ПОС – пористий полісульфон з нанесеним поліорганосилоксаном;
фторопласт-42 - співполімер тетрафторетилену з вініліденфторидом.

** А, Б, В – відповідно асиметрична або композиційна плоска мембрана;
пустотілі волокна, а також асиметричні і композиційні; суцільна плівка.

