

Владимирский государственный университет

Ю. Т. ПАНОВ Л. А. ЧИЖОВА

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Полимерные мембраны

Учебно-практическое пособие

Владимир 2025

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Ю. Т. ПАНОВ Л. А. ЧИЖОВА

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полимерные мембраны

Учебно-практическое пособие

Электронное издание



Владимир 2025

ISBN 978-5-9984-1943-0

© ВлГУ, 2025

© Панов Ю. Т., Чижова Л. А., 2025

УДК 675.043.84
ББК 24.7

Авторы: Ю. Т. Панов (гл. 5), Л. А. Чинова (введение, гл. 1 – 4, 6, лабораторные работы, заключение)

Рецензенты:

Кандидат биологических наук, доцент
доцент кафедры экологии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Н. В. Чугай

Кандидат химических наук, доцент
зав. кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений
Ивановского государственного химико-технологического университета
Т. А. Агеева

Панов, Ю. Т. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ. Полимерные мембраны [Электронный ресурс] : учеб.-практ. пособие / Ю. Т. Панов, Л. А. Чинова ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2025. – 160 с. – ISBN 978-5-9984-1943-0. – Электрон. дан. (4,48 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Рассмотрены вопросы теоретических основ получения мембран, выбора полимеров для мембран и оборудования для создания технологических линий мембранного разделения жидких и газовых смесей. Содержит материал для выполнения лабораторных работ.

Предназначено для студентов бакалавриата и магистрантов направления подготовки 18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология».

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 46. Ил. 55. Библиогр.: 17 назв.

ISBN 978-5-9984-1943-0

© ВлГУ, 2025

© Панов Ю. Т., Чинова Л. А., 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ПРОЦЕССЫ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ.....	9
1.1. Виды процессов массопереноса и диффузии	9
1.2. Процессы мембранного разделения	12
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН	40
2.1. Классификация мембран.....	40
2.2. Структура и свойства мембран	48
Глава 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН	66
Глава 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ	86
4.1. Получение мембран методом мокрого формования.....	86
4.2. Получение мембран методом сухого формования	97
4.3. Получение мембран методом сухо-мокрого формования	106
Глава 5. АППАРАТЫ И УСТАНОВКИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	112
5.1. Разделительные элементы и аппараты на их основе	112
5.2. Плоскокамерные разделительные элементы и аппараты.....	114
5.3. Трубочатые разделительные элементы и аппараты	116
5.4. Рулонные разделительные элементы и аппараты	119
5.5. Разделительные аппараты на основе полых волокон	122
5.6. Установки для разделения жидких и газовых смесей с помощью мембран	125

Глава 6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	129
6.1. Применение мембран в процессе обратного осмоса	129
6.2. Применение мембран в процессах ультрафильтрации	132
6.3. Применение микрофльтрационных мембран.....	136
6.4. Применение диализных мембран	139
6.5. Применение мембран для разделения газовых смесей	141
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	144
<i>Лабораторная работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ФОРМОВОЧНОГО РАСТВОРА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕМБРАН МОКРЫМ МЕТОДОМ</i>	<i>144</i>
<i>Лабораторная работа 2. ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ МЕТОДОМ МОКРОГО ФОРМОВАНИЯ</i>	<i>147</i>
<i>Лабораторная работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ МЕМБРАН</i>	<i>148</i>
<i>Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ТОЧКИ ПУЗЫРЬКА МЕМБРАН</i>	<i>151</i>
<i>Лабораторная работа 5. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ПОР МЕМБРАН МЕТОДОМ ТОЧКИ ПУЗЫРЬКА</i>	<i>153</i>
<i>Лабораторная работа 6. ФИЛЬТРАЦИЯ В ТУПИКОВОМ И ТАНГЕНЦИАЛЬНОМ</i>	<i>155</i>
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	159

ВВЕДЕНИЕ

Обмен веществ, обеспечивающий процессы жизнедеятельности в живой природе, во многом связан с транспортом различных ингредиентов через селективно-проницаемые (полупроницаемые) мембраны. Высокая энергоэкономичность природных мембранных процессов разделения жидких и газовых смесей, а также высокая селективность проницаемости биологических мембран послужили предметом пристального внимания исследователей, побудив их к созданию подобных материалов и процессов разделения.

Привлекательность мембранных процессов, их преимущества перед другими процессами разделения жидких и газовых смесей заключаются, прежде всего, в том, что мембранные процессы, как правило, протекают без энергоемких фазовых переходов веществ. Так, если для опреснения одного кубометра морской воды методом дистилляции затрачивается 230,4.10³ кДж (64 киловатт/часа) электроэнергии, методом вымораживания – 28,44.10³ кДж (7,9 киловатт/часа), то затраты энергии при опреснении воды методом обратного осмоса составляют 13,32.10³ кДж (3,7 киловатт/часа) за 1 м³. Удельные капиталовложения при создании мембранных разделительных установок сравнительно невелики, срок окупаемости их незначителен. В ряде случаев удовлетворительное разделение смесей без изменения свойств компонентов вообще невозможно другими методами, кроме мембранных. Мембранные установки просты и надежны в эксплуатации, легко автоматизируются, трудозатраты на их эксплуатацию минимальные.

К недостаткам мембранных методов разделения можно отнести необходимость предварительной очистки разделяемых систем от загрязнения взвешенными частицами. Кроме того, универсальных мембран не существует, и поэтому для разделения различных систем требуется применять мембраны разного химического состава.

Первыми мембранами, используемыми для исследовательских работ, были, естественно, материалы, созданные природой (например, бычий пузырь). Основы создания искусственных мембран были заложены Фиком, изготовившим пленку из нитрата целлюлозы и выполнившим в середине прошлого века с ее помощью свои всемирно известные работы по диффузии. Десять лет спустя Грэхем описал разделение смеси газов с помощью мембран из вулканизированного каучука. При этом он высказал ряд соображений относительно механизма разделения. В конце XIX века были предприняты попытки использовать резиновые мембраны для разделения компонентов воздуха. Развитие интереса к процессам мембранного разделения нашло свое выражение в исследованиях Бехгольда, проведенных в начале XX столетия в Германии. Заслуга Бехгольда заключается в том, что он впервые осуществил формование мембран с регулированием их характеристик. Поскольку теоретические основы переработки полимеров в то время еще не были разработаны, подходы к получению мембран носили в основном эмпирический характер. Бехгольд был первым, кто использовал уравнение Кантора для определения размеров максимальных пор в мембранах. Ему же мы обязаны термином «ультрафильтрация».

Вслед за исследованиями Бехгольда появились работы Бигелоу и Гемберлига, Малфитано, Шоепа. Варьируя различные параметры формования, эти исследователи добивались получения мембран с различными эксплуатационными свойствами. Значительным вкладом в создание метода получения мембран с регулируемыми свойствами явились работы Зигмонди. К концу 20-х годов XX столетия был накоплен и осмыслен значительный экспериментальный материал по получению и применению селективно проницаемых мембран, что позволило обобщить его в небольшой по объему монографии. В 30-х годах появились, ставшие классическими, исследования Эльфорда, Ферри, Манеголда, Грабара.

К этому же периоду относятся первые работы в области электромембранных процессов. В 1940 – 1950-х годах продолжалось совершенствование методов формования мембран для ультрафильтрации. Эти мембраны использовали в основном для исследовательских целей в биологии, медицине, физике, химии. Было издано несколько монографий, посвященных ультрафильтрации и ультрафильтрам. В

это время складываются современные представления о физико-химических основах переработки полимеров. В результате становится возможным переход от эмпирического метода получения мембран к формированию мембран с прогнозируемыми свойствами, расширяется круг полимеров, используемых для переработки в мембраны.

Но настоящий взрыв интереса к мембранным процессам произошёл после того, как в конце 1950-х – начале 1960-х годов Рейд, а затем Лоеб и Соурираджан показали техническую возможность использовать полупроницаемые мембраны для опреснения морских и солоноватых вод. Решающим фактором, обеспечившим реализацию этой возможности, явилось получение Лоебом и Соурираджаном асимметричных мембран, которые при хорошей разделяющей способности имели высокую проницаемость, что открыло возможность их использования в промышленных масштабах. Это дало толчок разработкам различных конструкций мембранных аппаратов, установок и технологических схем мембранного разделения растворов и коллоидных систем, изучению механизмов мембранного разделения, поискам новых типов мембран. Были созданы промышленные технологические процессы, базирующиеся на использовании мембранных методов разделения жидких и газовых смесей. Особенно впечатляющих масштабов достигло использование мембран для получения питьевой воды путем опреснения солоноватых и морских вод, а также обессоливание воды для технических целей. В 1976 году функционировало около 1400 опреснительных установок, которые обеспечивали получение почти 2300 тысяч кубометров пресной воды в сутки. Фактически сложилось новое направление в науке и технике – мембранная технология, которая поставила перед специалистами различного профиля ряд сложных проблем:

- изучение процессов формирования мембран, в том числе процессов образования пористых структур при распаде на фазы растворов полимеров;
- разработка и организация производства сырья для получения мембран;
- разработка технологических процессов получения мембран и оборудования для их производства;

- разработка и организация производства вспомогательных материалов для разделительных элементов и аппаратов (дренажных устройств, турбулизаторов, клеев, компаундов, корпусов и т.п.);

- разработка конструкций и технологических процессов производства разделительных элементов и аппаратов, а также оборудования для этих целей;

- разработка и организация производства насосов, фильтров предварительной очистки разделяемых систем, контрольно-измерительных приборов и средств автоматизации;

- разработка процессов разделения жидких и газовых смесей с помощью мембран, и в том числе исследование механизмов мембранного разделения;

- разработка конструкций мембранных установок, организация их производства, создание технологических схем разделения.

В связи с этим объем информации о получении и применении мембран возрос чрезвычайно. Появилась необходимость в обобщении, систематизации и анализе этого материала, объем которого лавинообразно увеличивался. Появился ряд монографий за рубежом. В СССР вышли книги Ю. И. Дытнерского, А. А. Ясминова, Ф. Н. Карелина и др.

В настоящее время мембранные процессы разделения используют в химической, нефтехимической, газовой, фармацевтической, микробиологической, атомной, электронной, пищевой промышленности, медицине, при водоподготовке с различными целевыми назначениями, в аналитическом приборостроении, устройствах для преобразования и хранения информации и в других областях.

Курс «Пористые системы» состоит из двух разделов: полимерные мембраны и газонаполненные полимеры.

Раздел полимерные мембраны представлен в данном учебном пособии.

Во втором разделе будут рассмотрены теоретические основы получения газонаполненных систем, полимеры и ингредиенты композиции (в первую очередь газообразователи) для получения вспененных систем, принципы получения таких систем и конкретные примеры получения газонаполненных систем на основе термопластов и реактопластов, свойства вспененных систем и области их применения.

Глава 1 **ПРОЦЕССЫ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ**

1.1. Виды процессов массопереноса и диффузии

Процессами массообмена называют такие процессы, в которых основную роль играет перенос вещества из одной фазы в другую. Движущей силой этих процессов является разность химических потенциалов (гл. 2).

Как и в любых других процессах, движущая сила массообмена характеризует степень отклонения системы от состояния динамического равновесия. В пределах данной фазы вещество переносится от точки с большей концентрацией к точке с меньшей концентрацией. Поэтому обычно в инженерных расчетах движущую силу приближенно выражают через разность концентраций, что значительно упрощает расчеты массообменных процессов.

Массообменные процессы широко используются в промышленности для решения задач разделения жидких и газовых гомогенных смесей, их концентрирования, а также для защиты окружающей природной среды (прежде всего для очистки сточных вод и отходящих газов). Например, практически в каждом химическом производстве взаимодействие обрабатываемых веществ осуществляется в реакторе, в котором обычно происходит только частичное превращение этих веществ в продукты реакции. Поэтому выходящую из реактора смесь продуктов реакции и непрореагировавшего сырья необходимо подвергнуть разделению, для чего эту смесь направляют в массообменную аппаратуру, из которой непрореагировавшее сырье возвращается в реактор, а продукты реакции направляются на дальнейшую переработку или использование.

Наибольшее распространение получили рассмотренные ниже массообменные процессы

1. *Абсорбция* – избирательное поглощение газов или паров жидким поглотителем. Этот процесс представляет собой переход вещества из газовой (или паровой) фазы в жидкую. Наиболее широко используется для разделения технологических газов и очистки газовых выбросов.

Процесс, обратный абсорбции, т.е. выделение растворенного газа из жидкости, называют десорбцией.

2. *Адсорбция* – избирательное поглощение газов, паров или растворенных в жидкости веществ твердым поглотителем, способным поглощать одно или несколько веществ из смеси. Этот процесс представляет собой переход веществ из газовой, паровой или жидкой фазы в твердую. Адсорбцию применяют для извлечения того или иного вещества (или веществ) достаточно низкой концентрации из их смеси.

Процесс, обратный адсорбции, т.е. выделение сорбированного вещества из твердого поглотителя, называют десорбцией.

3. *Перегонка и ректификация* – разделение жидких гомогенных смесей на компоненты при взаимодействии потоков жидкости или пара, полученного испарением разделяемой смеси. Этот процесс представляет собой переход компонентов из жидкой фазы в паровую и из паровой – в жидкую. Процесс ректификации используется для разделения жидких смесей на составляющие их компоненты, получения сверхчистых жидкостей и других целей.

4. *Экстракция (жидкостная)* – это извлечение растворенного вещества в одной жидкости другой жидкостью, практически не смешивающейся или частично смешивающейся с первой.

Этот процесс представляет собой переход извлекаемого вещества из одной жидкой фазы в другую. Процесс применяют для извлечения растворенного вещества или группы веществ сравнительно невысоких концентраций.

5. *Растворение и экстрагирование* из твердых тел – это процессы перехода твердой фазы в жидкую (растворитель). Извлечение на основе избирательной растворимости какого-либо вещества (или веществ) из твердого пористого материала называют экстракцией из твердого материала, или выщелачиванием. Применяют ее для извлечения ценных или токсичных компонентов из твердых материалов.

6. *Ионный обмен* – избирательное извлечение ионов из растворов электролитов. Этот процесс представляет собой переход извлекаемого вещества из жидкой фазы в твердую. Процесс применяют для извлечения веществ из растворов, в которых эти вещества находятся при низких концентрациях.

7. *Десорбция* – удаление влаги из твердых влажных материалов, в основном путем ее испарения. Этот процесс представляет собой

переход жидкости из твердого влажного материала в газовую или паровую фазы. Десорбцию широко применяют в технике для предварительного обезвоживания перерабатываемых веществ или обезвоживания готового продукта.

8. *Кристаллизация* – выделение твердой фазы в виде кристаллов из растворов или расплавов. Этот процесс представляет собой переход вещества из жидкой фазы в твердую. Применяется, в частности, для получения веществ повышенной чистоты.

9. *Мембранные процессы* – это избирательное извлечение компонентов смеси или их концентрирование с помощью полупроницаемой перегородки мембраны. Эти процессы представляют собой переход вещества (или веществ) через разделяющую их мембрану. Применяются для разделения газовых и жидких смесей, очистки сточных вод и газовых выбросов.

Во всех перечисленных выше процессах общим является переход вещества (или веществ) из одной фазы в другую. Процесс перехода вещества (или нескольких веществ) из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия называют массопередачей.

В отличие от теплопередачи, которая происходит обычно через стенку, массопередача осуществляется, как правило, при непосредственном соприкосновении фаз (за исключением мембранных процессов). При этом граница соприкосновения (т.е. поверхность контакта фаз) может быть подвижной (система газ-жидкость, пар-жидкость, жидкость-жидкость) или неподвижной (газ-твердое тело, пар-твердое тело, жидкость-твердое тело).

Перенос вещества внутри фазы – из фазы к границе раздела фаз (или наоборот) – от границы раздела в фазу – называют массоотдачей (по аналогии с процессом переноса теплоты внутри фазы – теплоотдачей).

Процессы массопередачей обычно обратимы. Причем направление перехода вещества определяется концентрациями вещества в фазах и условиями равновесия.

Процесс перехода вещества из одной фазы в другую в изолированной замкнутой системе, состоящей из двух или большего числа фаз, возникает самопроизвольно и протекает до тех пор, пока между фазами при данных условиях температуры и давления не установится подвижное фазовое равновесие. При этом в единицу времени из пер-

вой фазы во вторую переходит столько же молекул, сколько в первую из второй.

Как отмечалось выше, массообменные процессы протекают лишь при нарушении фазового равновесия. Только при этом условии распределяемое вещество переходит из одной фазы в другую.

1.2. Процессы мембранного разделения

Процессы разделения жидких и газовых смесей с помощью селективно проницаемых мембран характеризуются наличием трех потоков (рис. 1.1): потока, подходящего к мембране (γ_0) потока, проходящего через мембрану (γ'_1) и потока, отходящего от мембраны (γ').

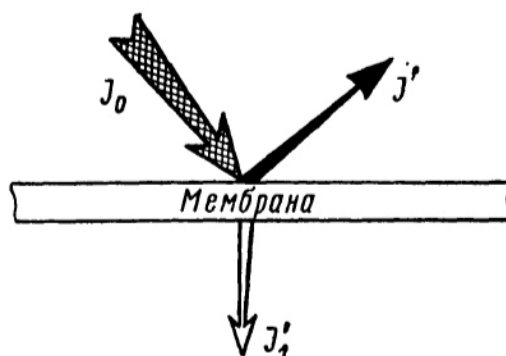


Рис. 1.1 Принципиальная схема мембранного разделения смесей

Отношение величины потока к величине потока γ_0 называют конверсией процесса и обычно выражают в процентах. Разделяющую способность мембран принято характеризовать значением селективности (R):

$$R = \frac{C_2 - C'_2}{C_2} \cdot 100\%, \quad (1.1)$$

где C_2 — концентрация задерживаемого вещества в потоке γ_0 ;

C'_2 — концентрация этого же вещества в потоке γ_1 .

Иногда для характеристики мембран используют понятия, "коэффициент отталкивания" — β :

$$\beta = \frac{\ln C'_2 / C_2}{\ln \gamma_0 / \gamma'_0} \quad (1.2)$$

и "коэффициент разделения" φ

$$\varphi = \frac{C'_2 / C'_0}{C_2 / C_0} \quad (1.3)$$

C'_2 и C'_0 - концентрация компонентов в потоке γ'_0 , а C_2 и C_0 - концентрации тех же компонентов в потоке γ_0 .

Кроме того, разделяющую способность мембран (главным образом газоразделительных) характеризуют величиной фактора разделения (F), представляющего собой отношение проходящих через мембрану потоков двух компонентов разделяемой системы:

$$F = \gamma_1 / \gamma_2 \quad (1.4)$$

Движущей силой процессов мембранного разделения в общем случае является разность химических потенциалов $\Delta\mu$. При этом поток вещества, проходящего через мембрану можно выразить:

$$\gamma = K \Delta\mu \quad (1.5)$$

где K - коэффициент, учитывающий химическую природу материала мембраны, ее структуру, геометрические характеристики, взаимодействие мембраны с разделяемой системой.

В конкретных случаях разделения жидких и газовых смесей движущей силой процессов может быть перепад давлений Δp , разность электрических потенциалов (ΔE), разность температуры (ΔT), градиент концентраций (ΔC). В табл. 1.1 приведена классификация процессов мембранного разделения по движущей силе этих процессов.

Таблица 1.1 Классификация процессов мембранного разделения по их движущей силе

Наименование процесса	Движущая сила
Диффузионное разделение газовых смесей	Перепад давлений, градиент концентраций
Испарение через мембрану	Перепад давлений, градиент концентраций
Осмоз	Градиент концентраций
Диализ	Градиент концентраций
Электроосмос	Разность электрических потенциалов
Электродиализ	Разность электрических потенциалов
Обратный осмос	Перепад давлений
Ультрафильтрация	Перепад давлений
Микрофильтрация	Перепад давлений

Диффузионное разделение газов основано на различной проницаемости мембран для отдельных компонентов газовых смесей. Выделяют пять стадий процесса: 1 – адсорбция газа на поверхности мембраны, 2 - растворение газа в поверхностном слое мембраны, 3 - диффузия газа через мембрану, 4 - выделение газа на противоположной стороне мембраны, 5 - десорбция газа с противоположной стороны мембраны.

Скорость процесса проникновения газа через мембрану лимитируется стадией диффузии [2]. Одномерная диффузия в изотропной среде описывается уравнениями Фика. Решение первого уравнения Фика для стационарного процесса диффузий имеет вид:

$$\frac{Q}{t} = DA \frac{\Delta C}{\delta}, \quad (1.6)$$

где Q - количество вещества, прошедшее за время t через пластину площадью A и δ толщиной при градиенте концентраций $\frac{\Delta C}{\delta}$. Нестационарный процесс диффузии списывается вторым законом Фика [3]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \text{ или } \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{d^2 c}{dx^2}. \quad (1.7)$$

Если диффузия в изотропной среде протекает в трех направлениях, уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (1.8),$$

Решения этого дифференциального уравнения зависят от граничных условий, определяемых параметрами процесса [3].

Согласно теории Френкеля-Эйринга, процесс диффузии представляет собой ряд последовательных перескоков молекулы из одного равновесного положения в другое. Возможность таких перескоков обеспечивается наличием в непосредственной близости от диффундирующей молекулы "дырки", то есть межмолекулярного пространства в материале мембраны, причем это пространство должно быть соизмеримо с размером диффундирующей частицы. Совокупность таких межмолекулярных пространств во всем объеме материала представляет собой свободный объем V_f , равный:

$$V_t = V_{\text{уд}} - V_0 \quad (1.9)$$

где $V_{\text{уд}}$ — удельный объем вещества при данной температуре; V_0 — объем вещества при $T = 0$.

Наличие в телах свободного объема обусловлено асимметрией колебаний составляющих его частиц, а также их нерегулярной упаковкой.

Теория диффузии рассматривает две модели — не активационную и активационную диффузию. При рассмотрении диффузии как не активационного процесса предполагается, что появление «дырки» вблизи диффундирующей молекулы не требует затраты энергии, так как свободный объем непрерывно перераспределяется между различными областями материала. Перемещение диффундирующей молекулы в этом случае должно быть связано с вероятностью (W_σ) появления вблизи нее «дырки» размеров v . Подвижность молекулы пропорциональна этой вероятности:

$$m = KW_\sigma \quad (1.10)$$

Показано, что

$$W_\sigma = \exp\left(-\frac{B}{V_t}\right), \quad (1.11)$$

где B — минимальный объем «дырки», необходимый для перемещения диффундирующей молекулы.

Подставляя (1.11) в (1.10), получим

$$m = K \exp\left(-\frac{B}{V_t}\right) \quad (1.12)$$

Известно, что

$$m = \frac{D}{RT} \quad (1.13)$$

Комбинируя уравнения (1.12) и (1.13), получим

$$D = RTK \exp\left(-\frac{B}{V_t}\right) \quad (1.14)$$

Активационная модель диффузии предусматривает, что наряду с наличием свободного объема непременным условием перемещения молекулы в элементарном акте диффузии является преодоление энергетического барьера. Согласно Френкелю, средняя продолжительность промежутков между перескоками молекул из одного равновесного положения в другое τ является функцией температуры:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1.15)$$

где τ_0 — период теплового колебания молекулы, равный 10^{-13} – 10^{-12} с; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации перескока частицы из одного равновесного состояния в другое.

Коэффициент диффузии связан с длиной перескока частицы d :

$$D = \frac{1}{6} * \frac{d^2}{\tau} \quad (1.16)$$

Из уравнений (1.15) и (1.16) вытекает:

$$D = \frac{d^2}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.17)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.18)$$

или

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (1.19)$$

где ΔH^* и ΔS^* — соответственно энтальпия и энтропия активации.

Энергия активации диффузии зависит от объема диффундирующих молекул и от свойств среды, в которой происходит диффузия. Часть энергии активации расходуется на преодоление сил взаимодействия диффундирующей молекулы с материалом мембраны, другая часть — на преодоление когезионных сил и образование «дырки».

Помимо коэффициента диффузии коэффициент проницаемости мембран для газов P определяется коэффициентом растворимости σ :

$$P = D_\sigma \quad (1.20)$$

Коэффициент растворимости σ в общем случае зависит от природы газа, природы материала мембраны, давления и температуры. Зависимость коэффициента растворимости от температуры носит экспоненциальный характер:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1.21)$$

где ΔH — кажущаяся теплота растворения газа в материале мембраны.

Поскольку процессу растворения газа в мембране предшествует его конденсация на поверхности мембраны, кажущаяся теплота растворения газа в мембране может быть выражена, как сумма теплоты конденсации ΔH_k и парциальной теплоты смешения ΔH_p :

$$\Delta H = -\Delta H_k + \Delta H_p \quad (1.22)$$

Значение ΔH_p может быть определено на основе данных о плотности энергии когезии материала мембраны и растворяемого вещества из уравнения:

$$\Delta H_p = \bar{v}(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \quad (1.23)$$

где $\bar{v}_1$ - парциальный мольный объём растворенного вещества; φ_2 - содержание растворителя; δ_1 и δ_2 - соответственно параметры растворимости Гильдебранда растворяемого вещества и растворителя.

На значения коэффициентов диффузии и растворимости влияют размеры и форма диффундирующих молекул, их масса и химическая природа. Обычно изомеры органических соединений, имеющие нормальное строение и изо-строение, проникают через мембрану с различными скоростями. Молекулы разветвленных и циклических изомеров, как правило, диффундируют медленнее, чем молекулы нормального линейного строения. С увеличением молекулярной массы вещества M коэффициент диффузии уменьшается. При этом соблюдается соотношение:

$$D = KM^{-n} \quad (1.24)$$

где $1 < n < 2$.

Увеличение мольного объема диффундирующего вещества также приводит к уменьшению коэффициента диффузии.

Как было указано выше, скорость диффузии связана с величиной свободного объема в материале мембраны. Чем больше значение

свободного объема, тем в общем случае выше коэффициент диффузии веществ в мембране. Проницаемость мембран для неполярных газов, как правило, повышается с уменьшением потенциальных барьеров вращения макромолекул. Поэтому при отсутствии специфического взаимодействия между газом и материалом мембраны, наибольшей проницаемостью обладают мембраны из высокоэластичных полимеров, например каучуков. Напротив, мембраны из жесткоцепных полимеров, содержащих значительное число полярных групп, обладают низкой проницаемостью для простых газов. Повышению газопроницаемости способствует увеличение размеров боковых групп в макромолекулах. Это явление наблюдается в том случае, когда боковые группы вызывают эффект внутренней пластификации полимера. Так, в ряду сложных эфиров целлюлозы — полимеров со сравнительно высокой жесткостью цепи увеличение молекулярной массы боковых групп ведет к повышению газопроницаемости. При близких размерах боковых групп повышенной газопроницаемостью обладают мембраны из полимеров с менее прочными межмолекулярными связями. Например, проницаемость для азота этилцеллюлозных мембран в 10 раз превышает проницаемость мембран из ацетата целлюлозы, хотя молекулярная масса боковых групп в ацетатах целлюлозы даже несколько выше, чем в этилцеллюлозе. Более высокая проницаемость этилцеллюлозы в данном случае объясняется меньшей, чем у ацетата целлюлозы, энергией когезии макромолекул и более низким энергетическим барьером вращения. Если увеличение размеров боковых групп вызывает увеличение симметрии макромолекул, т. е. способствует уменьшению свободного объема в полимере, газопроницаемость мембран понижается.

При специфическом взаимодействии газа с материалом мембраны, способствующим увеличению растворимости газа в полимере, проницаемость мембран для этого газа оказывается весьма значительной. Примером этого может служить высокая проницаемость полиамидных мембран для аммиака.

В табл. 1.2 приведены данные о проницаемости ряда полимеров для некоторых газов при температуре 20°C.

Разделение жидкостей методом испарения через мембрану также основано на различной диффузионной проницаемости мембран для паров веществ. При этом движущей силой процесса, как правило,

является перепад давлений или концентраций. Смесь жидкостей, находящуюся в контакте с мембраной, нагревают. Проникающие через мембрану пары отводят с помощью вакуумирования или потоком инертного газа. Выделяют пять основных стадий процесса: 1) перенос вещества из глубины жидкого потока к мембране; 2) сорбцию вещества поверхностным слоем мембраны; 3) диффузию вещества через мембрану; 4) десорбцию вещества с противоположной стороны мембраны; 5) удаление десорбированного вещества в паровую фазу.

Таблица 1.2. Газопроницаемость различных полимеров

Полимер	Коэффициент проницаемости $P \cdot 10^9$ $\text{м}^3 \cdot \text{м} / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$				
	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂
Натуральный каучук	32	-	14	5	0,015
Силиконовый каучук	-	1748	-	1140	0,015
Полиизопрен	346	225	159	59	0,015
Полидиметилсилоксан	3900	-	3800	1880	0,015
Полиэтилен низкого давления	13	9	4	1,3	0,015
Полиэтилен высокого давления	59	40	22	6	0,015
Полипропилен	42	-	9	2,3	0,015
Поли-4-метил-пентен-1	-	-	185	61	0,015
Полиуретан (эластичный)	-	-	7,3	2,4	0,015
Полиэтилентерефталат	5	10	0,3	0,05	0,015
Поликарбонат	105	61	11,4	1,9	0,015
Поливинилтриметилсилан	1770	-	360	83	0,015
Фторированный сополимер этилена с пропиленом **	-	471	-	19	0,015
Полистирол	69	-	13	3	0,015
Поливиловый спирт	0,3	-	0,1	-	0,015
Поливилацетат	74,7	-	-	-	0,015
Поликарбамид	7	-	-	-	0,015
Этилцеллюлоза **	-	236	0,2	0,08	0,015
Ацетат целлюлозы **	25	-	10,3	3,7	0,015
Гидратцеллюлоза	0,1	-	0,004	-	0,015

*В таблице приведены средние округленные значения, полученные разными авторами, поэтому использовать их для точных расчетов не рекомендуется; прочерк означает отсутствие данных.

**Данные получены при 30°C.

Эффективность первой стадии процесса обеспечивается интенсивным перемешиванием разделяемой смеси. При этом устраняется повышение концентрации мало проникающего компонента смеси у поверхности мембраны - *концентрационной поляризации*. Эффективность второй стадии определяется взаимодействием выделяемого компонента смеси с материалом мембраны. Обычно высокая сорбция полимерной мембраной проникающего вещества наблюдается при близких значениях параметров растворимости Гильдебранда для полимера и выделяемого компонента. Стадия сорбции мембранной проникающих веществ в значительной степени определяет скорость третьей стадии процесса. При поглощении мембраной более 1% вещества коэффициент диффузии его в мембране экспоненциально возрастает с повышением концентрации, а энергия активации линейно уменьшается:

$$D = D_0 \exp(\gamma C_1), \quad (1.25)$$

$$E_D = E_{D_0} - \gamma' C_1, \quad (1.26)$$

где C_1 — концентрация проникающего вещества в мембране; γ и γ' — постоянные.

Изменение концентрации растворенного вещества в мембране и температуры приводит к изменению свободного объема в полимере. Так, предварительная обработка мембран веществами, вызывающими набухание полимера, при повышенной температуре может привести к увеличению коэффициента диффузии более, чем на десятичный порядок. Это связано с тем, что при повышении температуры возрастает растворимость веществ в полимерах (для систем с верхней критической температурой смешения) и увеличивается подвижность полимерных цепей. Кроме того, при повышении температуры возрастает активность молекул проникающего вещества.

Скорость десорбции проникающего вещества с противоположной стороны мембраны и его переноса в газовую фазу зависит от температуры, давления под мембраной и парциального давления проникающего вещества. Помимо химической природы материала мембраны на процесс разделения существенное влияние оказывает структура мембраны. Увеличение степени кристалличности полимера обычно ведет к снижению проницаемости мембран, так как проницаемость кристаллических областей на два-три десятичных порядка ниже, чем

аморфных. Экспериментальными исследованиями установлено, что при одноосном вытягивании мембран их проницаемость также резко снижается, хотя кристалличность полимера при этом практически не изменяется. Очевидно, вследствие увеличения взаимной ориентации полимерных цепей возрастает концентрация межмолекулярных связей и уменьшается величина свободного объема. Однако, если вытягивание проводить в определенных, строго контролируемых условиях, проницаемость мембран может быть не только не уменьшена, но и резко увеличена, что было показано на примере мембран в виде полых полипропиленовых волокон. Из данных, представленных в табл. 1.2, следует, что проницаемость полипропилена для кислорода почти в четыре раза выше, чем для азота. У полых волокон, вытянутых на 30 – 200 %, проницаемость для азота оказалась выше, чем для кислорода, что является следствием перехода от диффузионной проницаемости мембраны к фазовой *. В мембране при вытягивании образовалось множество мелких пор, размеры которых меньше длины свободного пробега молекулы газа ($\sim 10^{-7}$ м при давлении 10^5 Н/м²). При этом течение газа в мембране подчиняется закону Кнудсена. Молекулярный поток Кнудсена имеет место, когда длина отверстий в мембране соизмерима с их диаметром. При этом молекулы при прохождении через поры сталкиваются со стенками. Из каждой N молекул, сталкивающихся со стенкой, часть f уходит со случайным распределением скоростей, а часть, равная $(1 - f)$, зеркально отражается.

*Под диффузионной проницаемостью понимают проницаемость, связанную с растворением в материале мембраны проникающего вещества и его диффузией. Фазовой проницаемостью называют проницаемость, не связанную с изменением фазового состояния проникающих через мембрану веществ.

Бэррер приводит уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{2} B \frac{1}{\sqrt{2\pi MR}} \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right) \frac{1}{L} \left(\frac{2-f}{f} \right), \quad (1.27)$$

где dn/dt — интенсивность потока, молекул/с; M — молекулярная масса газа; R — универсальная газовая постоянная; p — давление; T — температура; L — длина поры; B — константа, зависящая от формы пор (для цилиндрических пор $B = 16/3\pi r^2$, где r — радиус поры); значения множителя $[(2-f)/f]$ приводятся в литературе.

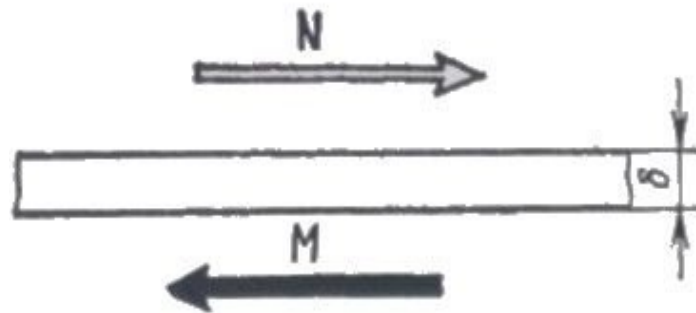


Рис. 1.2. Принципиальная схема потоков жидкостей при диализе

Разделение растворов и коллоидных систем методом диализа основано на различной проницаемости мембран для веществ с различной молекулярной массой. Движущей силой процесса является градиент концентраций. По разные стороны мембраны толщиной δ и площадью A находятся системы M и N , соответственно имеющие объемы V_M и V_N и концентрации C_M и C_N . Обычно для устранения концентрационной поляризации жидкости по обе стороны мембраны движутся (рис. 1.2). При этом растворенное вещество малой молекулярной массы из раствора с повышенной его концентрацией проникает через мембрану. При постоянной толщине мембраны процесс описывается уравнением

$$Q = D_d A \Delta C, \quad (1.28)$$

где Q — количество вещества, перенесенного за единицу времени; A — площадь мембраны; ΔC — разность концентраций переносимого вещества по обе стороны мембраны; D_d — коэффициент диализа.

Коэффициент диализа D_d зависит от коэффициентов диализа мембраны D_m и жидкой пленки, находящейся непосредственно у поверхности мембраны D_b :

$$\frac{1}{D_d} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_b} \quad (1.29)$$

Коэффициент диализа определяют экспериментально, исходя из данных, полученных при измерении величины ΔC , через определенные интервалы времени. Если D_d одинаков в обоих направлениях, а V_M и V_N постоянны в процессе диализа, проницаемость мембраны J_d может быть определена из уравнения:

$$I_d = \frac{D_d}{2\delta} = \frac{2,3V_M V_N}{At(V_M + V_N)} \frac{\lg(C_M - C_N)_0}{(C_M - C_N)_T} \quad (1.30)$$

где индексы «0» и «t» обозначают соответственно данные, полученные в начале процесса и через интервал времени t .

Диализ широко используют для очистки растворов белков и других высокомолекулярных биологически активных веществ от растворенных солей, а также для отделения щелочи от гемицеллюлоз после процесса мерсеризации целлюлозы.

Разделение растворов методом осмоса основано на проникновении через мембрану растворителя и задерживании растворенных веществ, причем движущей силой процесса является осмотическое давление π , зависящее от молярной концентрации растворенного вещества C_m :

$$\pi = iRTC_m = iRT \frac{q}{M}, \quad (1.31)$$

где T — температура; R — универсальная газовая постоянная; q — концентрация вещества (г/см³); M — молекулярная масса.

Ф. Н. Карелин сформулировал гипотезу о механизме осмотического переноса воды через мембрану. Разработанная им модель переноса может быть названа капиллярно-диффузионной. Она предполагает существование в мембране пор постоянного размера, причем размер пор несколько больше размера молекул воды, но меньше размеров гидратированных ионов и молекул. На основе этой модели предложено уравнение для расчета скорости осмотического переноса воды через мембрану

$$I_1 = D_1 \frac{q_{H_2O}^p}{d_0 \delta} A' \left(\frac{iq}{M} \right) \left(\frac{q_{H_2O}^p}{M_{H_2O}} + \frac{iq}{M} \right), \quad (1.32)$$

где I_1 — поток воды; D_1 — коэффициент диффузии воды в мембране (или ее активном слое); $q_{H_2O}^p$ — концентрация воды в разделяемом растворе; d_0 — плотность воды; δ — толщина мембраны или ее активного слоя; $A' = A_D/A$ (A и A_p — соответственно площадь мембраны и поперечного сечения пор); остальные обозначения те же, что и в уравнении (1.31).

Разделение растворов и коллоидных систем методом ультрафильтрации и микрофильтрации основано на различии в молекулярной массе или размерах частиц компонентов разделяемой системы,

причем движущей силой переноса вещества через мембрану является перепад давлений по обе стороны мембраны.

Задерживание мембраной растворенных (или иным образом диспергированных) частиц при ультрафильтрации происходит по ряду причин: во-первых, из-за того, что размер частиц превышает размер пор в поверхностном слое мембраны; во-вторых, вследствие адсорбции частиц поверхностью мембраны; в-третьих, из-за блокирования частиц внутри пор. Вторая и третья причины не являются специфическими для процессов мембранного разделения. Поэтому при расчетах их обычно не учитывают. Для характеристики процесса Манеголд и Хофманн ввели понятие «коэффициент просеивания»:

$$\Phi = \frac{C_f}{C_s}, \quad (1.33)$$

где C_f — концентрация задерживаемого вещества в разделяемой системе; C_s — концентрация того же вещества в фильтрате, измеренная одновременно с измерением C_s .

Для замкнутой системы C_f и C_s в процессе ультрафильтрации увеличивается. Если принять ряд допущений: растворенные частицы не адсорбируются и не блокируются в порах; поры имеют форму цилиндров и расположены перпендикулярно поверхности мембраны; растворенные частицы монодисперсны и движутся перпендикулярно поверхности мембраны; в порах мембраны поток движется в режиме ламинарного течения, то «коэффициент просеивания» можно рассчитать по уравнению:

$$\Phi = 2 \left(1 - \frac{r}{R}\right)^2 - \left(1 - \frac{r}{R}\right)^4, \quad (1.34)$$

где r — радиус пор мембраны; R — радиус частицы.

Уравнение (1.34) учитывает только влияние стерического фактора на процесс ультрафильтрационного разделения. Помимо этого, на процесс оказывает влияние трение между мембраной и проникающей жидкостью, которое может быть учтено вторым сомножителем в уравнении:

$$\Phi = \left(\frac{A_a}{A_D}\right) = \left[2 \left(1 - \frac{r}{R}\right)^2 - \left(1 - \frac{r}{R}\right)^4 \right] \left[1 - 2.104 \left(\frac{r}{R}\right) + 2.09 \left(\frac{r}{R}\right)^3 - 0.95 \left(\frac{r}{R}\right)^5 \right], \quad (1.35)$$

где A_a — площадь поперечного сечения пор, доступных для переноса частиц растворенного вещества радиусом R ; A_D — общая площадь поперечного сечения пор.

Объем жидкости V , прошедшей через мембрану, зависит от площади поперечного сечения пор мембраны A_D , продолжительности процесса t , перепада давлений по обе стороны мембраны Δp и «коэффициента протеканности» мембраны D_p :

$$V = D_p A_D \Delta p t \quad (1.36)$$

Произведение «коэффициента протеканности» на толщину мембраны δ и вязкость проникающей через мембрану жидкости η называют «абсолютным коэффициентом протеканности» D'_p :

$$D'_p = D_p \delta \eta \quad (1.37)$$

Ламинарное течение жидкости через мембрану может быть описано уравнением Пуазейля:

$$I_1 = \frac{\pi n r^4 \Delta p}{24 \eta \delta} \quad (1.38)$$

или

$$I_1 = \frac{W r^2 \Delta p}{24 \eta \delta}, \quad (1.39)$$

где r — радиус пор; n — число пор; Δp — перепад давлений; δ — толщина мембраны; η — вязкость жидкости; W — пористость мембраны, обычно оцениваемая по влагосодержанию.

Пористость мембраны W может быть найдена по уравнению:

$$W = \frac{\pi r^2 \delta A_D \eta}{\delta A_D} \quad (1.40)$$

Уравнение (1.39) не учитывает наличия тупиковых пор в мембране, извилистости и изменения радиусов сквозных пор, а также взаимодействия разделяемой системы с мембраной. Тем не менее это уравнение используют для ориентировочной оценки среднего радиуса пор в мембранах.

Несмотря на ряд общих закономерностей процессов ультрафильтрации и микрофильтрации между ними существуют различия. В

процессе ультрафильтрации растворенные вещества могут адсорбироваться на поверхности мембраны, взаимодействовать с нею, что не характерно для взвешенных частиц, отделяемых при микрофильтрации. Микрофильтрация, проводимая без циркуляции или перемешивания разделяемой системы, строго говоря, не является мембранным процессом, а представляет собой частный случай шламовой фильтрации.

Разделение растворов методом обратного осмоса происходит под действием перепада давлений по обе стороны мембраны, превышающего осмотическое давление разделяемой системы (рис. 1.3).

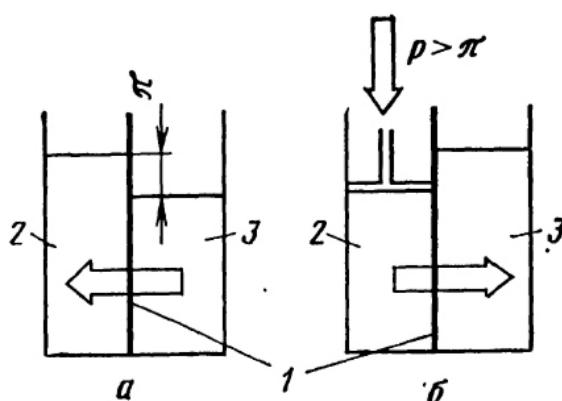


Рис. 1.3. Схема разделения растворов методами осмоса (а) и обратного осмоса (б): 2 — мембрана; 2 — раствор; 3 — растворитель

Обычно разделению подвергают водные растворы веществ с относительно малой молекулярной массой (в большинстве случаев растворы электролитов). Термодинамика процесса обратного осмоса достаточно подробно разработана одним из основоположников метода — Рейдом. Вопрос о механизме разделения растворов до настоящего времени остается дискуссионным. Ниже кратко рассматриваются наиболее популярные гипотезы относительно механизма обратного осмоса. Перед тем, как перейти к этому рассмотрению отметим, что эффективность процесса зависит от ряда факторов, к числу которых относятся взаимодействие мембраны с раствором, концентрационная поляризация, температура и перепад давлений.

Связь между концентрацией C растворенного вещества, его количеством, адсорбированным на границе раздела фаз Γ , и поверхностным натяжением на этой границе с описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \left(\frac{C}{RT} \right) * \left(\frac{da}{dC} \right) \quad (1.41)$$

Для концентрированных растворов концентрация в этом уравнении должна быть заменена активностью a [28]:

$$\Gamma = - \left(\frac{a}{RT} \right) * \left(\frac{d\sigma}{da} \right) \quad (1.42)$$

Из уравнения (1.41) следует, что если поверхностное натяжение σ увеличивается с повышением концентрации C , т. е., если $(d\sigma/dC) > 0$, то $\Gamma < 0$ или концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем во всем объеме (отрицательная адсорбция). Справедливо и обратное утверждение: если $(d\sigma/dC) < 0$, то $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция).

Для водных растворов неорганических солей $(d\sigma/dC) > 0$ (поверхностно-инактивные системы). Поэтому на поверхности мембраны из растворов адсорбируется слой воды δ' . Если в мембране имеются поры диаметром $d = 2\delta'$, вода под действием перепада давлений проникает через эти поры (рис. 1.4). Глюкауф и Бин экспериментально показали, что концентрация электролита в мембране заметно ниже, чем в исходном растворе.



Рис. 1.4. Схема механизма избирательной сорбции растворителя на мембране и капиллярного течения через поры критического диаметра

Однако расчеты, проведенные Скетчардом, противоречат концепции отрицательной адсорбции солей из водных растворов на ацетатных мембранах. Этой гипотезе о механизме обратного осмоса противоречит также и тот факт, что методом обратного осмоса удастся разделить растворы поверхностно-активных веществ, хотя в этом случае, согласно уравнению Гиббса, на мембране должна адсорбироваться не вода, а растворенное вещество.

Заслуживает внимания гипотеза Рейда и Бретона о роли связанной и капиллярной воды. Авторы исходят из того, что в мембране существуют кристаллические и аморфные области, причем кристаллические области не доступны ни для воды, ни для растворенного вещества. Вода проникает в аморфные области и связывается водородными связями с функциональными группами (R) полимера (рис. 1.5).

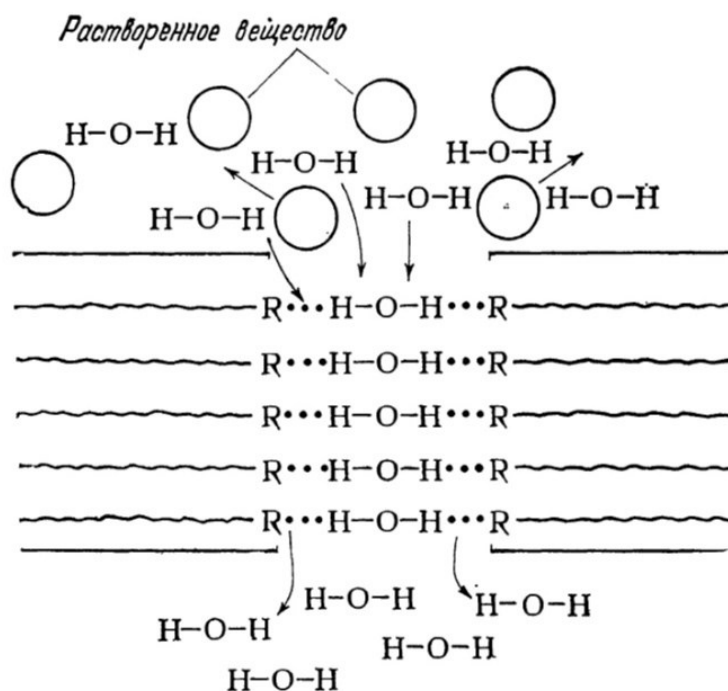


Рис. 1.5. Схема диффузии воды через поры

При этом образуется слой связанной с мембраной воды, что приводит к значительному снижению энтропии системы. Связанная вода образует упорядоченную структуру и не обладает растворяющей способностью. Если размеры аморфных областей (пор) велики, то в их центре находится вода, обладающая обычной структурой, и вместе с этой водой в мембрану проникают растворенные вещества (примеси). Под влиянием давления молекулы связанной воды перемещаются внутри пор, и их место занимают новые молекулы.

Дальнейшим развитием изложенных концепций явилась гипотеза Ю. И. Дытнерского о капиллярно-фильтрационном механизме селективной проницаемости мембран. Автор рассматривает раствор как систему ионов (или молекул), окруженных сольватными (гидратными) оболочками. Каждый ион имеет несколько уровней гидратации, при-

чем наиболее прочно с ионом связана первичная гидратная оболочка. Для растворов с концентрацией 0,1—0,5 мол/дм³ радиус вторичной гидратной оболочки составляет 0,7—1,0 нм. Связанная вода в данном случае рассматривается как особая фаза, имеющая толщину b' .

Если диаметр пор $d \leq (2\delta' + dr)$, где dr — диаметр гидратированного иона, то через такие поры под действием перепада давлений будет проходить только вода и селективность должна составлять 100%. Всякое отличие селективности от 100%-ной рассматривается как следствие того, что в мембране есть поры, превышающие величину $(2\delta' + dr)$.

Лоеб и Соурираджан сделали попытку рассмотреть процесс обратного осмоса по аналогии с ультрафильтрацией и объяснить механизм разделения «просеиванием» молекул (ионов) малого размера и задерживанием крупных молекул (ионов) по чисто стерическим причинам. Эта модель процесса достаточно наглядна, но ей, как и рассмотренным ранее противоречит ряд экспериментальных данных. В частности, ни одна из этих гипотез не может объяснить того факта, что зачастую растворенные вещества с молекулярной массой 1000 и более проникают через мембрану, в то время как соли с молекулярной массой, меньшей на десятичный порядок, задерживаются на 98—99%.

Попытку выйти из противоречий ультрафильтрационной модели, а также модели, связанной и капиллярной воды предприняли Тау, Блох и Кедем. Из экспериментальных данных ими был определен коэффициент водопроницаемости мембран:

$$L_p = \frac{\gamma_v}{\Delta\pi}, \quad (1.43),$$

где γ_v - поток воды через мембрану, $\Delta\pi$ - разность осмотических давлений по обе стороны мембраны.

Авторы помещали по одну сторону мембраны обычную дистиллированную воду, а по другую - дистиллят, обогащенный тяжелой водой и определяли коэффициент проницаемости меченой (тяжелой) воды ω_T :

$$\omega_T = \frac{\gamma_T}{RT\Delta C_T} \quad (1.44),$$

где γ_T - поток тяжелой воды, ΔC_T - разность концентраций тяжелой воды по обе стороны мембраны.

Обозначив:

$$g = \frac{L_p}{\omega_T V_m} \quad (1.45),$$

где V_m - мольный объем воды, авторы считали, что, если g близко к единице, то перенос происходит по механизму связанной воды, если же $g > 1$, то процесс идет по ультрафильтрационному механизму.

Аналогичная точка зрения нашла отражения и в более поздних исследованиях. Эти попытки создать обобщенную модель обратного осмоса при всей их привлекательности не лишены недостатков. В той же работе показано, что трение тяжелой и обычной воды о мембрану одинаково, то есть отсутствуют условия для прохождения осмотического процесса. В то же время выражение ω_T имеет физический смысл лишь тогда, когда перенос меченой воды объясняется осмосом, то есть имеет место разность осмотических давлений. По всей вероятности, перенос меченой воды может быть объяснен обычной диффузией. При этом будет всегда больше единицы, так как поток меченой воды составляет лишь небольшую часть от общего потока воды.

Капиллярно-диффузионную модель проницаемости Ф.Н. Карелин использовал для анализа механизма обратного осмоса. Эта модель предусматривает существование в мембране пор постоянного размера, причем эффективно "работающими" в процессе обратного осмоса считаются поры размером менее 1,5 мкм. При большем размере пор, как считает автор, характер переноса жидкости через мембрану соответствует ультрафильтрационному процессу и описывается применимыми к нему уравнениями.

Гипотеза с механизмом обратного осмоса с учетом роли электростатических сил была высказана Глюкауфом. Его точка зрения основана на том, что свободная электростатическая энергия иона в капиллярах пористой мембраны выше, чем в объеме раствора, так как материал мембраны имеет низкую диэлектрическую постоянную. Поэтому концентрация ионов в порах должна быть значительно ниже, чем в объеме раствора, то есть на ионы должна действовать выталкивающая сила. Эта гипотеза вполне удовлетворительно объясняет процесс разделения растворов электролитов, но не может быть применена к процессам разделения растворов многих органических веществ, как, впрочем, и другие рассмотренные гипотезы.

В то же время метод обратного осмоса может быть использован для разделения растворов органических веществ. Анализ процессов разделения этих растворов посвящена значительная часть обстоятельного обзора Мацууры. В обзоре рассмотрены процессы разделения растворов органических веществ, в которых реализуется электростатическое взаимодействие, взаимодействие за счет водородных связей и гидрофобное взаимодействие.

Решающее влияние на проницаемость мембран для растворенного вещества оказывает взаимодействие между растворителем и растворенным веществом, которое в свою очередь зависит от молекулярного строения растворенного вещества, в частности, от природы его функциональных групп. Это взаимодействие может быть описано некоторыми параметрами, а также может быть получена зависимость между этими параметрами и селективностью мембраны. Одним из таких параметров является константа Тафта σ , которая характеризует влияние полярности вещества на скорость его реакций и определяется из уравнения:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\left(\log \frac{k}{k_0} \right)_B - \left(\log \frac{k}{k_0} \right)_A \right], \quad (1.46),$$

где k_0 - константа скорости реакции незамещенного алифатического или ароматического соединения, k - константа при наличии заместителей, индекс В - характеризует соотношение констант при щелочном катализе, индекс А - при кислом катализе.

Скорость проникновения моля растворенного γ_A вещества описывается с помощью коэффициента переноса растворенного вещества $D_{AM}/K\delta$ при разности концентраций ΔC

$$\gamma_A = (D_{AM}/K\delta)\Delta C \quad (1.47),$$

D_{AM} - коэффициент диффузии растворителя в мембране, δ - эффективная толщина мембраны.

Коэффициент переноса растворенного вещества зависит от коэффициента распределения его между мембраной и растворителем (K) и коэффициента диффузии D_{AM} . Коэффициент K связан экспоненциальной зависимостью с изменением свободной энергии распределения ΔG , а в модели Эйринга для диффузии растворенного вещества в растворе D_{AM} связан такой же экспоненциальной зависимостью с высотой энергетического барьера, который необходимо преодолеть молекулам растворенного вещества при переходе из одного равновес-

ного положения в другое. Если воспользоваться линейной зависимостью изменения разности свободной энергии от изменения констант Тафта при замене растворенного вещества, то получим:

$$\frac{D_{AM}}{K\delta} = c \exp(\rho^* \times \sum \delta^*), \quad (1.48),$$

где ρ^* - мольная плотность раствора.

Используя экспоненциальную зависимость коэффициента переноса от константы Тафта для определенных классов соединений можно прогнозировать селективность мембран по отношению к этим веществам (для невысоких концентраций при отсутствии концентрационной поляризации):

$$R = \frac{1}{1 + \frac{c}{N_S} \exp(\rho^* \sigma^*)}, \quad (1.49)$$

где N_S - скорость осмотического проникновения через мембрану разбавленного раствора, равная скорости проникновения воды.

Разделение растворов, содержащих неполярные органические вещества, Мацуура связывает с гидрофобным взаимодействием между молекулами, характеризуемым модифицированными числами Смолла (S^*). Числа Смолла представляют собой мольную константу притяжения $(EV)^{1/2}$, где E - энергия когезии, обусловленная дисперсионными силами (в расчете на моль раствора); V - мольный объем.

Мацуура с целью определения гидрофобности углеводородов на основе их растворимости в воде ввел поправки к числам Смолла. В табл. 1.3 приведены значения чисел Смолла и модифицированных чисел Смолла (S^*) для различных групп атомов.

Таблица 1.3. Числа Смолла и модифицированные числа Смолла для структурных групп углеводородов при 25°C

Характеристика	Одинарная связь				Двойная связь		
	CH ₃ —	—CH ₂ —	— $\overset{ }{\underset{ }{\text{CH}}}$ —	— $\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}$ —	CH ₂ =	—CH=	>C=O
$(EV)^{1/2}$, Дж ^{1/2} ·см ^{3/2}	875	550	73	-382	785	458	78
S^* , Дж ^{1/2} ·см ^{3/2}	875	550	115	-382	578	252	-128

При исследовании зависимости степени задерживания мембраной из ацетата целлюлозы веществ с различными значениями S^* было показано, что в диапазоне модифицированных чисел Смолла от 400 до 700 задерживание веществ незначительно зависит от S^* . При повышении S^* от 700 до 1000 степень задерживания веществ возрастает. Полученные зависимости пока не получили удовлетворительного объяснения.

Рассмотрев основные гипотезы о механизме разделения методом обратного осмоса растворов электролитов, а также некоторые вопросы разделения растворов неэлектролитов, можно перейти к рассмотрению гипотезы, не связывающей проницаемость мембран с отнесением компонентов разделяемой системы к какому-то определенному классу веществ-гипотезе о проникновении через мембрану веществ по механизму активированной диффузии. Этот механизм во многом аналогичен механизму проникновения газов через мембрану.

В соответствии с этой гипотезой проницаемость мембран является функцией коэффициента диффузии жидкости в мембране и ее растворимости в полимере:

$$\gamma_1 = -D_1 C_1 \frac{\bar{V}}{RT} \frac{\Delta\rho - \Delta\pi}{\delta}, \quad (1.50),$$

где γ_1 - поток жидкости через мембрану, C_1 - растворимость жидкости в полимере, $\bar{V}$ - парциальный мольный объем проникающей жидкости, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, $\Delta\rho$ - перепад давлений по обе стороны мембраны, $\Delta\pi$ перепад осмотических давлений по обе стороны мембраны, δ - эффективная толщина мембран, D_1 - коэффициент диффузии жидкости в мембране.

Коэффициент диффузии жидкости в мембране равен:

$$D_1 = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.51)$$

где E - энергия активации диффузии.

Энергия активации процесса обратного осмоса составляют 22-25 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, что характерно для диффузионных процессов.

Поток малопроницающего компонента раствора через мембрану γ_2 является функцией коэффициента диффузии вещества в катернале мембраны D_2 :

$$\gamma_2 = D_2 K \Delta C_2, \quad (1.52)$$

где D_2 - коэффициент распределения малопроникающего компонента между материалом мембраны и разделении растворов, ΔC_2 - концентрация в мембране малопроникающего компонента разделяемой системы, δ — эффективная толщина мембраны.

Гипотеза о диффузионной проницаемости мембран ограничено применима, в основном, к полимерным материалам. В то же время она не позволяет объяснить разделение растворов с помощью стеклянных мембран. Кроме того, экспериментально определенные величины проницаемости полимерных мембран для воды оказываются в ряде случаев более высокими, чем величины, рассчитанные из уравнения (1.50).

Вполне возможно, что в процессе обратного осмоса существуют одновременно два вида потоков - диффузионный и капиллярное течение. Превалирование одного из этих потоков зависит от условий проведения процесса, химической природы и структуры мембраны состава разделяемой системы. Уравнения (1.50) и (1.52) можно записать в упрощенном виде:

$$\gamma_1 = -\alpha (\Delta p - \Delta \pi) \quad (1.53)$$

$$\gamma_2 = -\beta \Delta C_2 \quad (1.54)$$

* Знак "минус" в уравнениях (1.53) и (1.54) показывает, что процесс идет в направлении уменьшения концентрации выделяемого вещества.

Коэффициент α в уравнении (1.53) характеризует водопроницаемость мембран, а коэффициент β в уравнении (1.54) - солепроницаемость. При этом разделяющая способность мембран может быть охарактеризована отношением α/β . Поскольку зачастую при увеличении водопроницаемости α одновременно увеличивается и солепроницаемость мембран β , отношение α/β уменьшается. Поэтому часто возникает вопрос о целесообразных пределах повышения величины α при одновременном снижении α/β .

В связи с этим в ряде случаев удобно пользоваться эмпирическим «критерием качества» мембран:

$$\Psi = \alpha \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) \quad \text{или} \quad \Psi = \alpha^2 \beta \quad (1.55)$$

В отличие от других моделей модель активированной диффузии рассматривает мембрану (или ее активный слой) как материал, не имеющий пор постоянного размера. Проницаемость мембран обусловлена «дырками», имеющими флуктуационную природу, которые в совокупности представляют собой свободный объем полимерного материала.

Величины D_1 , C_1 , V в уравнении (1.50) и D_2 , K — в уравнении (1.52) зависят от природы компонентов разделяемого раствора, кроме того, на величины D_1 , D_2 , C_1 , K влияет взаимодействие раствора с материалом мембраны. Это в значительной степени определяет выбор полимеров для изготовления мембран, разделяющих ту или иную систему. В частности, для успешного разделения водных растворов важна определенная гидрофильность мембран. Известно, что вода образует ассоциаты флуктуационного характера - мерцательные кластеры, «время жизни» которых составляет 10^{-11} - 10^{-10} с, что на два-три десятичных порядка превышает период колебательного движения молекул. Кластерная структура обязана своим существованием наличию водородных связей между молекулами воды. При температуре 25 °C в одном кластере содержится около 100 молекул воды. Это значит, что при отсутствии специфического взаимодействия между водой и полимером (гидрофобный полимер) «дырки» в мембране являются недоступными для проникновения воды. Если мембрана изготовлена из гидрофильного материала, вода связывается физическими (например, водородными) связями с полимером и проникает в свободный объем. Однако, если гидрофильность полимера чрезмерно высока, вследствие его набухания в мембране образуются поры, имеющие постоянные размеры. В эти поры наряду с водой могут проникать растворенные вещества. В ряде случаев растворенное вещество имеет большее, чем вода, сродство к материалу мембраны. При этом наблюдается явление отрицательной селективности, т.е. более высокая скорость проникновения через мембрану растворенного вещества, чем скорость проникновения растворителя $J_2 > J_1$. Примером отрицательной селективности может служить более быстрое проникновение через ацетатные мембраны фенола из его водных растворов.

Процессы ультрафильтрации и обратного осмоса имеют ряд общих признаков и среди них такой существенный, как движущая сила процесса (перепад давлений). Поэтому установить границу между

этими процессами оказывается весьма затруднительно. Иногда эту границу принимают, исходя из различий в размерах задерживаемых частиц. В табл. 1.4 приведена классификация процессов мембранного разделения растворов и коллоидных систем, построенная на этом принципе. Как видно из таблицы, эта классификация носит несколько условный характер, но тем не менее из нее следует, что частицы, задерживаемые в процессах осмоса, обратного осмоса, диализа и ультрафильтрации, соизмеримы с размерами элементов надмолекулярной структуры полимеров. Отсюда следует, что регулирование разделяющей способности мембран должно проводиться на надмолекулярном структурном уровне с привлечением для этого необходимых приемов и методов. Регулирование пористости ультрафильтров (частично) и микрофильтров должно производиться на морфологическом уровне.

Таблица 1.4. Классификация процессов мембранного разделения растворов и коллоидных систем на основе различий в размерах, задерживаемых частиц

Процесс	Размер задерживаемых частиц, см	
Обратный осмос, осмос	$6 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-6}$
Ультрафильтрация, диализ	$7 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$
Микрофильтрация	$8 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-3}$
Обычная фильтрация	Более $2,5 \cdot 10^{-3}$	

Майклс, рассматривая процессы мембранного разделения, в которых движущей силой переноса является перепад давлений, основное внимание уделяет преодолению осмотического давления разделяемой системы. При этом под обратным осмосом он понимает такой процесс, при котором необходимо преодолеть значительное осмотическое давление, а под ультрафильтрацией — процесс, не связанный с преодолением больших осмотических давлений.

Такой подход к классификации мембранных процессов в ряде случаев оказывается удобным, но поскольку в основу этого положены внешние признаки процессов, классификация почти всегда производится произвольно. Более естественным подходом к анализу различий

между обратным осмосом и ультрафильтрацией является установление границы между ними, исходя из закономерностей течения жидкости через мембраны в том или ином процессе. Как отмечалось выше, течение жидкости через мембрану в процессе ультрафильтрации может быть описано уравнением Пуазейля, выведенным для ламинарного потока при условии сплошности среды. Согласно Ф. Н. Карелину, при уменьшении пор до размеров, соизмеримых с размерами молекул воды, закон Пуазейля становится неприменимым, так как теряется физический смысл такой гидродинамической величины как градиент скорости. Профиль скоростей в перпендикулярном сечении поры будет иметь в этом случае ступенчатый вид, а градиент скорости будет представлять собой функцию, изменяющуюся скачком от нуля до бесконечности при переходе от одной молекулы воды к другой или от одного ассоциата молекул к другому. Это происходит при радиусе пор около 1,5 нм.

Получили распространение *процессы мембранного разделения с наложением на систему электрического поля*. К ним относятся прежде всего электроосмос и электродиализ.

Электроосмос - процесс, в основе которого лежат электрокинетические явления, обусловленные наличием на границе фазового раздела двойного электрического слоя, толщина которого соизмерима с размерами молекул. Двойной электрический слой можно рассматривать как плоскопараллельный конденсатор, распределение зарядов в котором не зависит от налагаемого электрического поля. Твердая фаза (мембрана) представляет собой диэлектрик, а разделяемая жидкая смесь — проводник. Объем жидкости V , протекающий через мембрану при электроосмосе, может быть определен из следующего уравнения:

$$V = \frac{A\varepsilon\zeta H}{4\pi\eta}, \quad (1.56)$$

где A — площадь живого сечения пор мембраны; ε - диэлектрическая проницаемость вещества между обкладками конденсатора; ζ — электрокинетический потенциал; η — вязкость жидкости; H — градиент внешнего электрического поля ($H = \Delta E/L$, где ΔE — разность потенциалов, а L — расстояние между электродами).

Электродиализ — перенос ионов через мембраны под действием разности электрических потенциалов. При наличии мембран, селективно пропускающих одновалентные ионы, электролизом удастся расфракционировать ионы по величине их зарядов. На рис. 1.6 представлена принципиальная схема обессоливания воды методом электролиза. Скорость движения ионов U_i под действием потенциала E в направлении x может быть выражена уравнением:

$$U_i = k \frac{dE}{dx}, \quad (1.57)$$

где k — коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств иона и среды, в которой он перемещается.

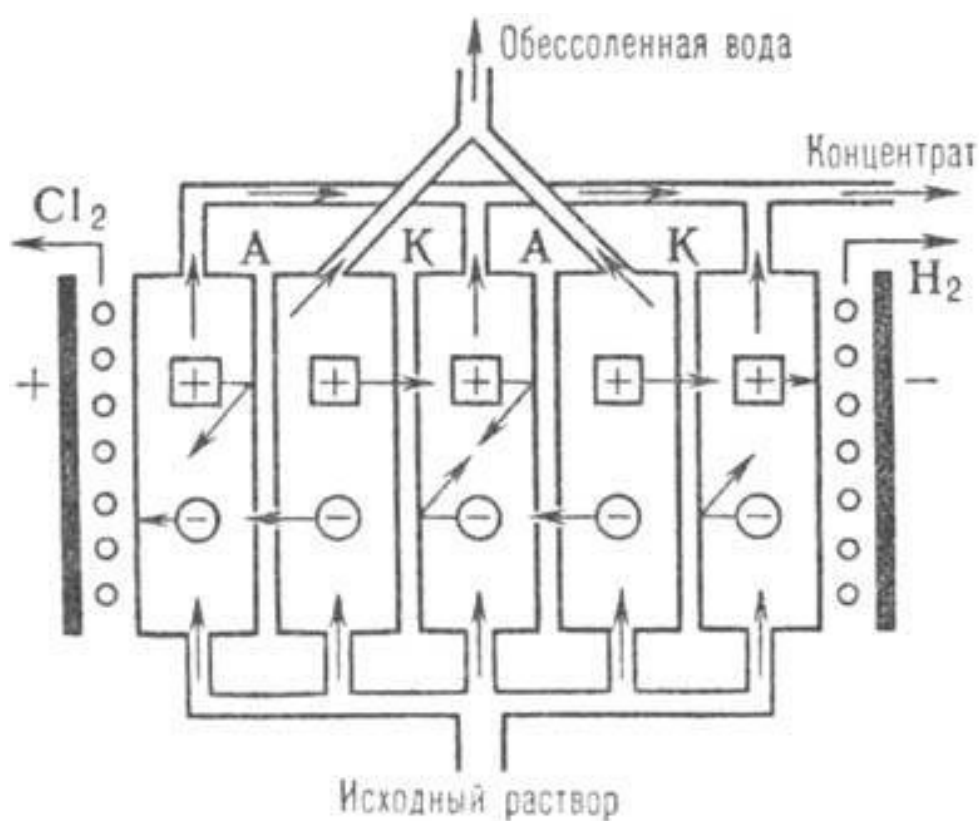


Рис. 1.6. Принципиальная схема разделения раствора
Методом электролиза

Коэффициент пропорциональности может быть рассчитан по формуле

$$k = m_i Z_i \quad (1.58)$$

где m_i — ионная подвижность; Z_i — заряд иона.

Тогда

$$U_1 = m_i Z_i \frac{dE}{dx} \quad (1.59)$$

Ионная подвижность может быть рассчитана из уравнения Нернста — Эйнштейна:

$$m_i = \frac{F D_i}{RT} \quad (1.60)$$

где D_i — коэффициент диффузии ионов; F — число Фарадея.

В последние годы внимание исследователей привлёк процесс разделения растворов методом обратного осмоса с наложением электрического поля, что повышает эффективность процесса и позволяет дифференцированно выделить ионы различной природы.

Глава 2

ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН

2.1. Классификация мембран

Необходимость в классификации селективно проницаемых мембран не существует сама по себе, а возникает либо в связи с их получением, либо в связи с их применением или изучением. Это затрудняет разработку единой универсальной системы классификации мембран. Обычно в качестве основы классификации принимают: метод получения мембран, геометрическую форму, назначение, структурные особенности, материал, из которого мембраны изготовлены.

Методы получения полимерных мембран весьма разнообразны. Наиболее распространенными из них являются: формование мембраны из расплавов полимеров; получение мембран из растворов полимеров способами сухого, мокрого и сухо-мокрого формования; образование полиэлектролитных комплексов; образование пор в полимерах с помощью ядерных частиц и последующего выщелачивания продуктов деструкции полимера; осаждение на пористой подложке продуктов плазменной полимеризации в тлеющем разряде. Подробнее о методах получения мембран см. в гл. 3 и 4.

Исходя из геометрической формы, различают мембраны в виде плоских пленок, пленок цилиндрической формы, соединенных с пористой основой, покрытий, нанесенных на поверхность различного профиля, полые волокна.

Исходя из назначения различают мембраны для разделения газовых смесей и мембраны для разделения жидких смесей. Иногда в специальную группу выделяют мембраны для разделения жидких смесей методом селективного испарения отдельных компонентов. Внутри этих классов можно выделить мембраны, предназначенные для осуществления того или иного процесса разделения, например, газоразделительные мембраны могут быть различны по типу проницаемости (диффузионному или фазовому), что зависит от структуры мембран.

Мембраны для разделения жидких смесей подразделяют на центральную, ультрафильтрационные, микрофильтрационные, диализные, осмотические, для обратного осмоса. Эта классификация не яв-

ляется строгой, так как во многих случаях, например, ультрафильтры могут быть использованы для разделения смесей методом диализа, газоразделительные мембраны широко используют для разделения жидких смесей методом испарения через мембрану и т.д.

Если в основу классификации положить различия в структуре, то все полимерные мембраны целесообразно разделить на монолитные и пористые. Монолитными следует считать такие мембраны, в которых отсутствуют поры постоянных размеров, а проницаемость обеспечивается системой "дырок" флуктуационной природы. Для этих мембран характерна диффузионная проницаемость компонентов разделяемых систем. Пористыми мембранами являются такие мембраны, в которых существует система сквозных пор (на надмолекулярном или морфологическом уровне), которая обеспечивает фазовую проницаемость компонентов разделяемых смесей. Поры в этих мембранах могут быть изолированными друг от друга или образуют лабиринтообразную систему связанных между собой каналов. Поскольку в ряде случаев разделение одних и тех же смесей может происходить как по мембранному принципу, так и по принципу закупорочной фильтрации, необходимо отметить, что к полупроницаемым мембранам относятся только те материалы, которые обеспечивают разделение смесей на поверхности материала; поры мембран должны быть недоступными для проникновения задерживаемого компонента.

Наоборот, в объемных фильтрах (бумага, картон и др.), структура которых построена по типу войлока, разделение смесей происходит вследствие задерживания частиц в лабиринте пустот, образованных волокнами, сферами или другими элементами твердой фазы фильтра. Весьма важным требованием, предъявляемым к мембранам, является жесткость структуры фильтре, гарантирующая задержание только тех размеров частиц определенного размера. Широко практикуется использование асимметричных мембран, то есть таких, у которых плотность полимера в поверхностном слое существенно отличается от плотности полимера в остальной массе. Если в этом случае поверхностный слой, ответственный за разделение жидкой или газовой смеси, является монолитным, то мембрану в целом следует относить к монолитным.

Асимметричные мембраны - это класс мембранных материалов характеризуемых анизотропной структурой строения по толщине. Как

правило, асимметричная мембрана изготавливается из одного полимера или смеси полимеров и имеет сравнительно плотные верхние слои и довольно рыхлую структуру нижнего слоя.

Как правило, плотный слой мембраны определяет ее задерживающую способность (селективность) по отношению к тому или иному компоненту смеси, а пористая ее часть служит субстратом, выполняющим роль несущей подложки. С этой точки зрения понятно стремление иметь максимально тонкий и бездефектный плотный слой. Пористые мембраны служат основой получения составных мембран, полученных наложением друг на друга и соединением нескольких мембран или мембран с другими пористыми материалами с целью увеличения прочности мембраны, изменения ее проницаемости для отдельных компонентов, разделяемых смесей, повышения производительности и т.д. Существуют различные варианты составных мембран. Примером таких материалов служат мембраны, полученные путем образования ультратонких пленок на пористых мембранах или на различных пористых подложках (ткани, бумагу и пр.). Кроме того, составные мембраны могут быть получены путем заполнения пор материала другим веществом, влияющим на процесс мембранного разделения. Динамические и жидкие - являются так же разновидностью составных мембран, их целесообразно выделить в отдельный класс, так как в отличие от других составных мембран они всегда образуются и существуют непосредственно в процессе эксплуатации при разделении жидких смесей.

Динамическими называют мембраны, образующиеся в результате подачи на поверхность пористого тела разделяемой системы, содержащей диспергированные частицы, которые, задерживаясь на поверхности, создают слой, обеспечивающий селективную проницаемость компонентов разделяемой системы. Этот слой находится в динамическом равновесии с раствором, поэтому постоянное присутствие диспергированных частиц в разделяемом растворе является обязательным условием существования динамических мембран.

В зависимости от того, какие вещества осаждаются на поверхности пористой основы, можно регулировать разделяющую способность образованной мембраны. Так, например, осаждая частицы положительно или отрицательно заряженных веществ, можно придавать селективному слою ионообменные свойства.

В качестве осаждаемых частиц при получении динамических мембран могут быть использованы золи гидроокисей металлов (Al^{+3} , Zr^{+4} , Fe^{+3} , U^{+6}), полиакриловая кислота, поливинилпирролидон, гумминовая кислота, бентониты, в качестве подложек - метеллокерамика, пористый графит в виде трубок или пластин, ультрафильтры, пористые полимерные материалы.

Жидкими мембранами называют полупроницаемые пленки из молекул поверхностно-активных веществ, образованные на поверхности пористой основы. По сути своей жидкая мембрана является разновидностью динамической. Особенно эффективным является добавление в разделяемые растворы микроколичеств (до 10 г/м^3) неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ. Необходимым условием эффективного образования жидкой мембраны является наличие водородных связей между молекулами воды и ПАВ). Такие ПАВ, как поливинилметилонный эфир и полиоксиэтилированные алкилфенолы, весьма эффективно повышают солеудерживающую способность мембран.

Из многочисленных требований к мембранам целесообразно выделить несколько общих, характерных для всех типов мембран. Важнейшими из них является: высокая разделяющая способность, высокая удельная производительность, инертность по отношению к компонентам разделяемой смеси, стабильность свойств во времени, низкая стоимость, специальные требования. Каждое из этих требований может приобретать большее или меньшее значение для конкретного вида мембран и для конкретного процесса. Иногда определяющими могут становиться два или несколько требований или определенное их соотношение. Однако, сочетание высокой разделяющей способности с высокой удельной производительностью является необходимым для всех типов мембран. Разделяющая способность мембран зависит как от химической природы полимера, структуры мембран, так и от состава разделяемой системы. Способы выражения разделяющей способности мембран приведены в гл. 1 (уравнения 1.1-1.4).

Удельная производительность, то есть количество вещества, проходящего через единицу поверхности мембраны в единицу времени обусловлена теми же причинами, что и разделяющая способность. Высокая удельная производительность является весьма важным свой-

ством мембран, так как определяет продолжительность процесса разделения и габариты разделительных аппаратов.

Инертность мембраны по отношению к компонентам разделяемой смеси является важным требованием, так как, с одной стороны, определяет применимость мембраны для разделения конкретной системы с медико-биологической, санитарно-гигиенической и других точек зрения. Кроме того, она влияет на стабильность свойств мембран при эксплуатации. Понятие инертности мембран включает ее низкую сорбционную емкость по отношению к компонентам разделяемой смеси, отсутствие химического или физико-химического взаимодействия с компонентами, приводящего к изменению их свойств.

Стабильность свойств мембраны во времени является важнейшим условием в тех случаях, когда она используется в аппаратах, предназначенных для длительной эксплуатации (в опреснителях, промышленных ультрафильтрационных установках, установка финишной очистки воды, газоразделительных установках). В случаях, когда мембрана предназначена для разового использования (в исследовательских лабораториях, при проведении разовых кратковременных операций), это требование является второстепенным.

Низкая стоимость мембраны - требование желательное во всех случаях, но особое значение оно приобретает, когда требуется частая смена мембран. В первую очередь это относится к мембранам для гемодиализа, микрофильтрационным мембранам для холодной стерилизации биопрепаратов и т.п.

Специальные требования, предъявляемые к мембранам, зависят от конкретных условий их применения. Например, к мембранам, предназначенным для длительной эксплуатации, предъявляют требование устойчивости к веществам, используемым для периодической промывки аппаратов или для консервации аппаратов на период перерыва в работе. Для мембраны, которые используются при контакте с лекарственными или биологическими препаратами, таким требованием является устойчивость к тепловым (стерилизующим) обработкам.

В ряде случаев специальные требования становятся главными и могут оказать сильное влияние на выбор марки мембраны для проведения процесса разделения. Важнейшим условием, определяющим возможность достижения необходимых характеристик мембраны, является правильный выбор полимера для ее получения.

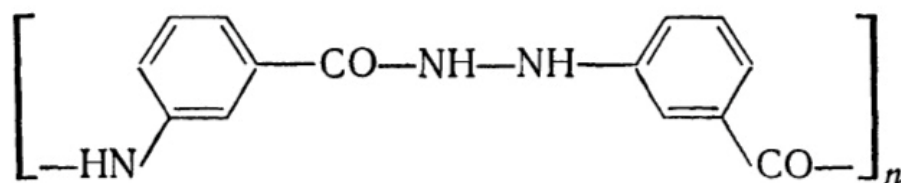
Как правило, при выборе полимера для получения мембраны того или иного назначения руководствуются, прежде всего, требованиями к мембране, вытекающими из механизма процесса разделения. Теоретическое обоснование этих принципов для каждого вида процессов приведено в гл. 1, поэтому здесь будут рассмотрены некоторые аспекты подхода к выбору полимеров для получения мембран, так как природа полимера значительно влияет на комплекс эксплуатационных свойств мембран.

При выборе полимеров для изготовления газоразделительных мембран обладающих диффузионной проницаемостью, обычно pochodят из фактора разделения компонентов смеси и проницаемости материала для целевого продукта. В зависимости от соотношения компонентов в разделяемой системе, условий проведения процесса разделения конечного состава смеси, объема смеси, подлежащей разделению предпочтение может быть отдано либо материалу, обеспечивающему высокий фактор разделения, либо высокопроницаемому материалу, причем при изготовлении мембран промышленного назначения важное значение приобретает вопрос о стоимости полимера.

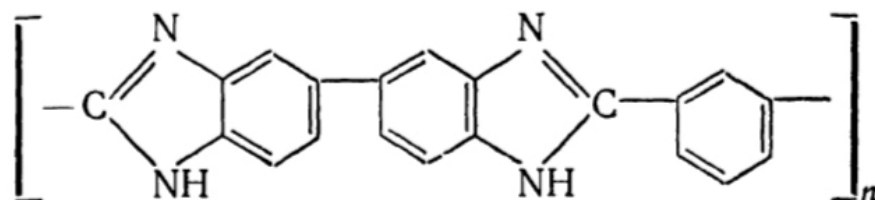
Важное техническое и экономическое значение имеет правильный выбор полимера для изготовления мембран, применяемых в процессе обратного осмоса, так как масштабы применения мембран для опреснения воды этим методом особенно велики течение долгого времени принято было считать, что уникальными свойствами для изготовления опресняющих мембран обладают эфиры, в частности, ацетаты целлюлозы, имеющие состав $C_6H_7O_2(OH)_{3-m}(OCOCH_3)_m / n$ где $m = 2,5 - 2,9$; $n = 200-300$.

Ацетаты целлюлозы являются недорогим продуктом, технологические процессы получения которого освоены во многих странах. Изменяя степень замещения эфира, можно в широких пределах варьировать гидрофильность полимера. Методы получения высокоселективных и высокопроницаемых мембран из ацетатов целлюлозы разработаны довольно подробно. Но у ацетатов целлюлозы наряду с положительными свойствами есть ряд существенных недостатков - низкая устойчивость к кислым и щелочным средам (рабочий диапазон pH среды 4,5-8,0) недостаточная устойчивость к действию многих растворителей и микроорганизмов.

Поэтому поиск новых материалов для изготовления опресняющих мембран непрерывно продолжается. Широкое применение для этих целей получили полиамиды, главным образом, ароматические. Мембраны из ароматических полиамидов имеют более высокую, чем ацетатные, устойчивость к действию агрессивных сред, нагреванию, действию многих органических растворителей и микроорганизмов. На основе полиамидов выпускают мембраны, главным образом, в виде полых волокон. Полое волокно марки -5 вырабатывали из нейлона 66. Для изготовления полого волокна марки В-9 используют полимер следующего строения:

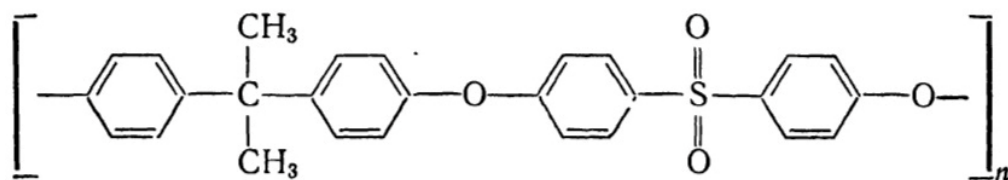


Этот полимер обладает большим средством к воде, чем нейлон 66, кроме того более стоек химически и более устойчив к повышенным давлениям. Весьма перспективным для получения мембран, разделяющих растворы по принципу обратного осмоса, являются полибензимидазолы (ПБИ), общая формула которых может быть представлена следующим образом:

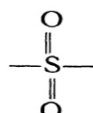


Этот полимер имеет равновесную влажность около 13% (при относительной влажности воздуха 65% и температуре 20°C), что близко к равновесной влажности целлюлозы. По ряду характеристик мембраны и ПБИ сходны с мембранами из ацетата целлюлозы, однако в отличие от последних могут быть использованы при высокой температуре.

Широкое применение для получения обессоливающих и ультрафильтрационных мембран находят ароматические полисульфоны:



Полисульфоны превосходят ароматические полиамиды по химической устойчивости, так как связи более устойчивы,



чем амидная связь. Однако термостабильность этих материалов несколько ниже. Перспективными материалами для получения мембран, используемых в процессе обратного осмоса, являются ароматические сополиамиды, сульфированные полиарилэфирсульфоны, полипиперазинамиды и некоторые другие полимеры.

Важной характеристикой полимера является его молекулярная масса. Ее величина также может оказывать влияние на эксплуатационные свойства мембран, что иллюстрируется рис. 2.1.

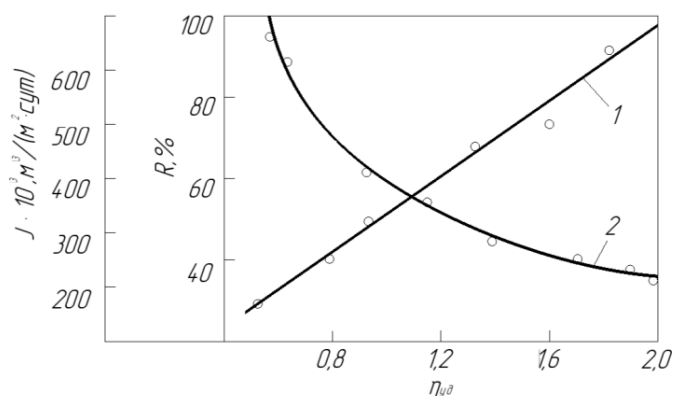


Рис. 2.1. Зависимость селективности (1) и проницаемости (2) мембран из полисульфонамида от молекулярной массы полимера, характеризуемой величиной удельной вязкости (η_{sp})

Общие требования к полимерам, используемым для получения ультрафильтрационных мембран, сформулировать еще сложнее из-за многообразия вариантов проведения самого процесса.

В качестве общего требования к полимерам для изготовления ультрафильтров можно назвать инертность по отношению к компонентам разделяемой системы. В настоящее время почти невозможно назвать класс полимеров, из которого не были бы получены ультрафильтрационные или микрофильтрационные мембраны. В большинстве случаев выбор полимера определяется спецификой конкретного процесса, в котором будет использована мембрана. Для изготовления ультрафильтров широко применяются производные целлюлозы, полиамиды, сополимеры акрилонитрила. Для работы в агрессивных средах изготавливают мембраны из полисульфонов, поливинилхлорида и фторсодержащих полимеров.

Для микрофильтрационных мембран в ряде случаев на первое место выступают такие требования, как стойкость к высоким температурам в жидких средах и биологическая инертность полимера.

Требования к полимерам для диализных мембран также определяются в основном условиями их применения. Так, диализная мембрана, используемая для очистки мерсеризационной щелочи, должна быть изготовлена из щелочестойкого материала; мембраны, применяемые для гемодиализа, должны быть изготовлены из полимеров, инертных по отношению к форменным элементам крови, обладающих атромбогенными свойствами и инертных к стерилизующим обработкам.

2.2. Структура и свойства мембран

Критерием соответствия мембран назначению является их поведение при эксплуатации, однако часто бывает необходимо получить предварительную оценку показателей. В связи с тем, что каждый тип мембран предназначен для определенных областей применения, методы оценки структуры и эксплуатационных свойств довольно разнообразны. Ниже приводится краткое описание методов оценки проницаемости мембран. Количественными характеристиками этого свойства мембран являются удельная проницаемость и коэффициент проницаемости.

Удельная производительность - количество вещества, проходящего через единицу поверхности мембраны в единицу времени. Размерность - $\text{кг/м}^2 \text{ с}$; $\text{моль/м}^2 \text{ с}$; $\text{м}^3 / \text{м}^2 \text{ с}$ и т.п.

Коэффициент проницаемости - количество вещества, проникающего через единицу поверхности мембраны, имеющей единичную толщину, в единицу времени при перепаде давления, равном единице,

Размерность: $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$; $\text{мм}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$; $\text{моль м/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$. Характеристики селективности мембран, то есть их способности иметь различную проницаемость по отношению к различным компонентам разделяемой смеси, приведены в гл. 1.

Оценка эксплуатационных свойств мембран, предназначенных для диффузионного разделения газовых смесей, в основном сводится к определению коэффициентов проницаемости различных компонентов смесей.

Определение этих величин может производиться прямыми или косвенными методами. Прямые методы предполагают непосредственное измерение количества газа, прошедшего через мембрану при заданных условиях. Использование косвенных методов предполагает определение проницаемости по экспериментально измеренным значениям коэффициентов диффузии и сорбции газа или компонентов смеси газов. Для выполнения измерений применяют манометрические, волюмометрические, массовые и концентрационные методы.

Манометрический метод определения газопроницаемости основан на измерении изменения давления газа в замкнутой камере. Принципиальная схема установки для манометрического определения проницаемости газов через мембрану приведена на рис. 2.2.

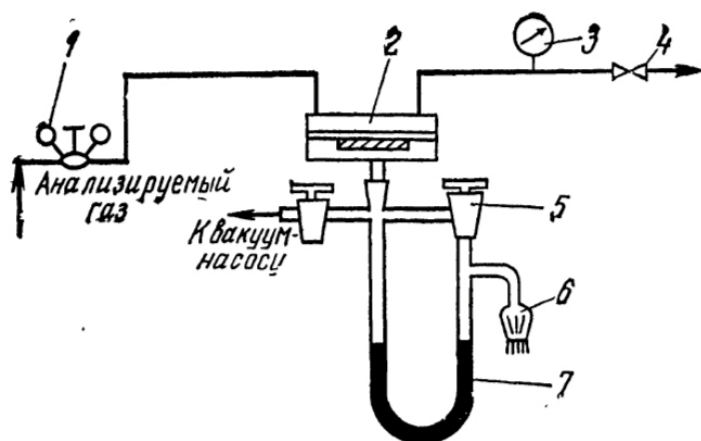


Рис. 2.2. Схема установки манометрического определения проницаемости газов.

1-редуктор; 2-ячейка для испытания; 3-манометр; 4-дроссельный регулятор расходного газового потока; 5-кран; 6- вакуумная лампа; 7-дифференциальный ртутный манометр

Исследуемый газ с помощью регулятора давления I подают в питающую камеру ячейки 2, величину потока анализируемого газа регулируют дросселем 4, давление измеряют манометром 3. Ячейка имеет дренажную подложку из пористого нейтрального материала, способного выдержать без деформаций перепад давлений до 0,3 атм. Мембрана, закрепленная в ячейке 2 на дренажной подложке, разделяет ячейку на две камеры: питающую и камеру натекания. В питающую камеру создают давление до 0,2-0,3 МПа, а в камере натекания - 0,1+1,0 Па. Проникая через мембрану, газ поступает в дифференциальный ртутный манометр 7. По времени, за которое уровень ртути изменился на определенную величину, вычисляют коэффициент проницаемости мембраны P для данного газа:

$$P = \frac{V \cdot \delta}{\Delta p \cdot A \cdot t}, \quad (2.1)$$

где - δ толщина мембраны; V - объем камеры натекания; Δp - перепад давления, измеренный дифференциальным манометром; A - рабочая поверхность мембраны; t - продолжительность эксперимента.

Недостатком манометрического метода является необходимость создания значительных перепадов давления, что может привести к деформированию мембран.

Волунометрические методы определения газопроницаемости основаны на измерении объема газа, проникшего через мембрану.

Вариант схемы установки для определения газопроницаемости мембран в широком интервале температур и давлении приведен на рис. 2.3.

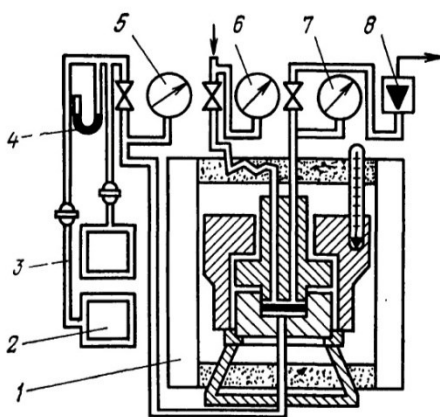


Рис. 2.3. Схема установки волунометрического измерения газопроницаемости мембран. 1- прибор с термостатирующей печью; 2-хроматограф; 3- газовая бюретка; 4- ртутный дифманометр; 5,6, 7 –прецизионные манометры; 8- ротаметр

Для проведения измерений нужно создать перепад давлений исследуемого газа по обе стороны мембраны. При этом газ диффундирует через мембрану. Измеряя объем газа, прошедшего за определенное время, рассчитывают величину потока и коэффициент проницаемости P :

$$\gamma = \frac{V_1}{At} \quad (2.2);$$

$$P = \frac{V_1 \delta}{A \cdot t \cdot \Delta p} = \frac{\gamma}{\Delta p / \delta} \quad (2.3)$$

где V_1 - объем газа, прошедшего через мембрану, приведенный к нормальным условиям; A - площадь мембраны; δ - толщина мембраны; t - продолжительность эксперимента; Δp - перепад давлений.

Волюмометрические методы определения газопроницаемости имеют сравнительно малую чувствительность, кроме того их недостатком является трудность термостатирования камер.

Весовые методы определения газопроницаемости мембран основаны на определении массы газа (пара), прошедшего через мембрану. Поскольку точное измерение массы газа, прошедшего через мембрану, представляется затруднительным из-за ее малой величины весовые методы не находят широкого применения, хотя в ряде случаев их используют для измерения проницаемости мембран по отношению к парам некоторых веществ.

Концентрационные методы основаны на измерении количества газа по его концентрации в замкнутом объеме или в потоке. Концентрацию газа можно измерять по поглощению его инертным газом - носителем, оптическими методами, путем измерения теплопроводности, хромато графически. Поскольку наиболее широкое распространение получило хромато графическое определение концентрации газов, ниже приведены два варианта реализации этого метода. Первый вариант применяют при исследовании мембран с малой газопроницаемостью. Схема установки представлена на рис. 2.4.

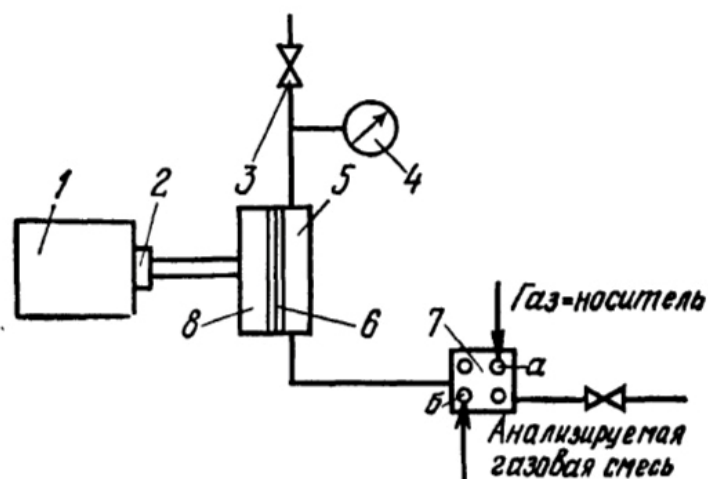


Рис.2.4. Схема установки для хроматографического определения коэффициентов проницаемости, диффузии, сорбции газоразделительных мембран:

1-хроматограф; 2-газовый кран-дозатор; 3-регулирующий вентиль;
4-манометр; 5-проточная питающая камера ячейки; 6-мембрана;
7-кран-переключатель потоков; 8-приемная камера ячейки

Кран-дозатор 2 соединен непосредственно с приемной камерой 8 ячейки которую периодически промывают газом-носителем; при повороте ручки крана-дозатора в положение "анализ" все количество натекшего через мембрану 6 газа поступает в хроматограф на анализ. Камера 5 предварительно промывают током газа-носителя, при этом переключатель крана 7 должен находиться в положении "а". При повороте крана 7 в положения "0" в камеру 5 поступает смесь газов, давление которой фиксируется манометром 4, а скорость потока регулируется вентилем 3. Кинетическая кривая изменения количества газов, поступающих в камеру 8 за постоянные промежутки времени, дает возможность рассчитать коэффициент диффузии, величину сорбции, коэффициент проницаемости. Расчет коэффициентов проницаемости газов P ведут по формуле:

$$P = \frac{S \cdot P_0 \cdot V_0 \cdot \delta}{S_0 \cdot A \cdot t \cdot P \cdot \frac{V_0 P_0 S'}{[1 - \frac{2V \cdot P_1 S_0}{P_0 S']}}} \quad (2.4)$$

где p_0 - давление анализируемого газа при калибровке рабочей газовой смеси; V_0 - объем калибровочной петли при холостом опыте; S_0 - площадь хроматографического тока анализируемого газа при калибровке рабочей смеси; p_1 - давление анализируемого газа при опре-

деления проницаемости исследуемой мембраны; S - площадь газового хроматографического тока при анализе проницаемости исследуемой пленки, мембраны; A - площадь исследуемой мембраны в ячейке; V - объем рабочей камеры ячейки; t - интервал времени между отборами газовой пробы; δ - толщина мембраны.

Определение коэффициента диффузии газов проводят по уравнению

$$D = \frac{\delta^2}{6t} \quad (2.5)$$

где δ - толщина исследуемой мембраны; t — время запаздывания; D - коэффициент диффузии.

Коэффициент растворимости об определяют из соотношения:

$$\sigma = \frac{P}{D} \quad (2.6)$$

Определение селективности мембран для обратного осмоса обычно сводится к определению способности мембран задерживать растворенный в воде NaCl, так как хлорид натрия - обязательный компонент всех природных соленых вод, причем он является одним из труднозадерживаемых компонентов. Исходную концентрацию NaCl в воде принимают чаще всего 0,5%; 1,0%; 3,5%; 5,0%. Сущность метода заключается в определении концентрации NaCl в исходной воде и в воде, прошедшей через мембрану (фильтрате).

Для проведения анализа используют стенд, схематически изображенный на рис. 2.5.

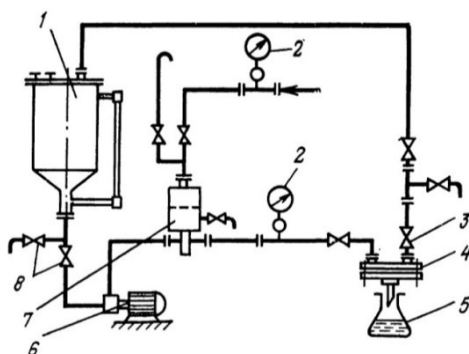


Рис. 2.5. Схема установки для испытания мембран, используемых в процессе обратного осмоса: 1-емкость с исходным раствором; 2-манометры; 3-регулирующий вентиль; 4-ячейка для испытания; 5-приемник фильтрата; 6-насос высокого давления; 7-ресивер; 8-запорные вентили

В емкости I готовят водный раствор NaCl, который подают насосом 6 в испытательную ячейку (рис. 2.6). Постепенно поднимают давление в системе до 2,5-5,0 МПа. Раствор хлористого натрия циркулирует в системе, а часть опресненной воды, прошедшая через мембрану, собирается в приемнике фильтрата 5. Через час после начала испытания отбирают пробы исходного раствора и фильтрата определяют концентрацию соли.

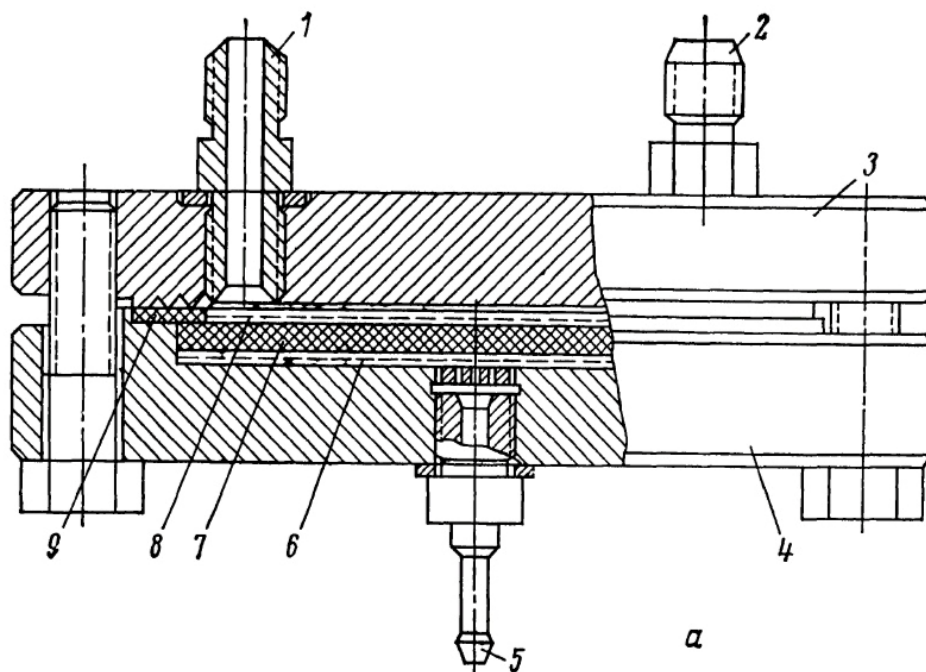


Рис. 2.6. Схема ячейки для испытания пленок используемых, в процессе обратного осмоса: 1-штуцер для подачи исходного раствора; 2-штуцер для отвода концентрата; 3-верхняя крышка ячейки; 4-корпус ячейки; 5-штуцер для отвода фильтрата; 6-мембрана (полое волокно); 7-пористая подложка; 8-дренажная сетка; 9-прокладка

Определение удельной производительности мембран, осуществляют на том же стенде (рис. 2.5). Показатель удельной производительности мембраны - величина весьма чувствительная к условиям проведения испытаний и в значительной мере зависит от конструкции и площади ячейки, размеров канала, по которому осуществляется проток исходного раствора в ячейке, от скорости течения жидкости в этом канале, от материала и характеристик дренажной подложки и других показателей. Важно поэтому сравнительные испытания раз-

личных образцов мембран проводить в одних и тех же стандартизованных условиях.

Весьма важной эксплуатационной характеристикой является стабильность производительности мембран во времени. Этот показатель зависит от совершенства конструкции аппарата, и в частности от того, насколько устранена концентрационная поляризация. В то же время может происходить уплотнение структуры мембраны под действием давления, в результате чего снижается производительность, а иногда изменяется и селективность.

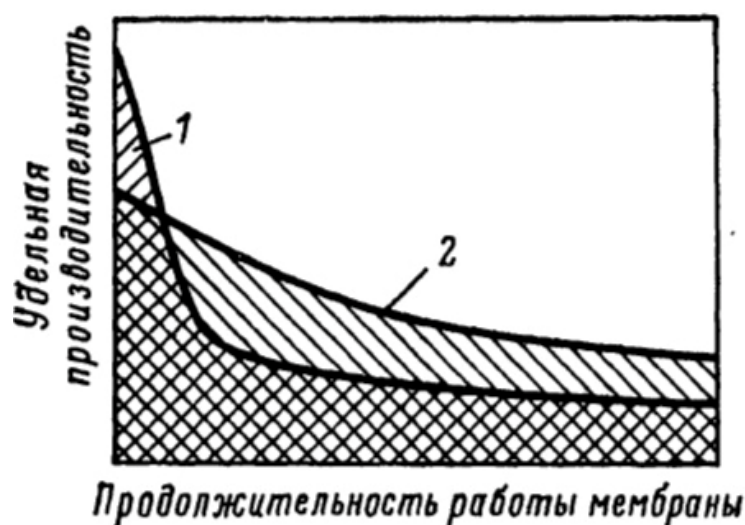


Рис. 2.7. Зависимость удельной производительности мембран от продолжительности эксплуатации

На рисунке 2.7 приведены кривые изменения удельной производительности двух различных мембран. За время работы аппарата, определяется заштрихованной площадью. При сравнении объемов фильтрата, полученных с помощью двух мембран видно, что мембрана 2, несмотря на низкую начальную удельную производительность, при длительной эксплуатации обеспечивает получение большего количества фильтрата, чем мембрана 1. Определение стабильности мембраны во времени осуществляется построением графиков или зависимости удельной проницаемости и селективности от времени промежутки при постоянном давлении.

Селективность и производительность мембран могут значительно изменяться в зависимости от величины приложенной разности давлений. При несжимаемой структуре производительность мембран

должна быть пропорциональна эффективному давлению, то есть перепаду давлений, по обе стороны мембраны, за вычетом осмотического давления разделяемой системы. Для характеристики устойчивости мембраны к действию давления измеряют производительность мембраны при двух значениях эффективного давления и о сжимаемости мембран судят по отношению потоков, проходящих через мембрану при этих значениях давления γ_{p2} и γ_{p1} , причем $(\Delta p_2 - \Delta \pi) > (\Delta p_1 - \Delta \pi)$.

Иногда отношение $\gamma_{p2} / \gamma_{p1}$ называют коэффициентом стабильности мембраны:

$$\gamma_{p2} / \gamma_{p1} = \frac{(\Delta p_2 - \Delta \pi)}{(\Delta p_1 - \Delta \pi)} \quad (2.7)$$

Для реальных мембран $\gamma_{p2} / \gamma_{p1} < \frac{(\Delta p_2 - \Delta \pi)}{(\Delta p_1 - \Delta \pi)}$

Определение проницаемости осмотических мембран для воды, соли или другого растворенного вещества без приложения внешнего давления может быть в качестве осмотической характеристики мембраны, проведено по методике, предложенной Ф. Н. Карелиным.

Для оценки осмотической проницаемости используют осмометр (рис. 2.8), помещенный в сосуд с дистиллированной водой.

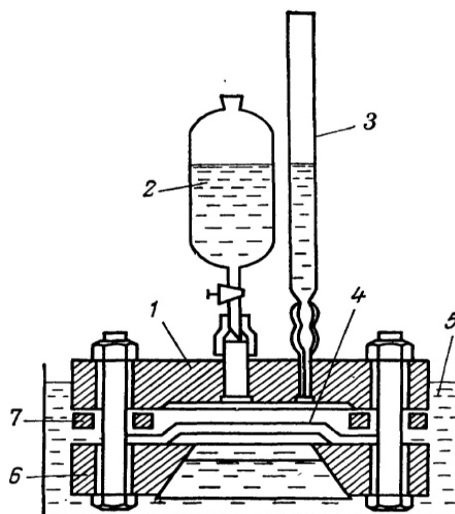


Рис.2.8. Схема прибора для определения коэффициентов водо - и солепроницаемости мембран: 1-крышка осмометра; 2-емкость для раствора соли; 3-измерительный капилляр; 4-мембрана; 5-сосуд с водой; 6-корпус осмометра; 7-прокладка

Осмометр заполняют раствором соли (или другого вещества) и по изменению уровня жидкости в капилляре судят о количестве воды, прошедшей через мембрану. Количество соли, прошедшее через мембрану, определяют по ее содержанию в сосудах 5. Коэффициент водопроницаемости (K) рассчитывают по формуле

$$k = \frac{Q}{A \cdot t \cdot C} \quad (2.8)$$

где Q - количество воды, прошедшее через мембрану; A - эффективная площадь мембраны; t - продолжительность осмотического процесса; C - концентрация исходного раствора соли.

Коэффициент солепроницаемости (α) рассчитывают по уравнению:

$$\alpha = \frac{G}{A \cdot t \cdot C} \quad (2.9)$$

или

$$\alpha = k \frac{G}{Q}, \quad (2.10)$$

где G - количество соли, прошедшее через мембрану.

Селективность мембран тем выше, чем меньшее значение имеет отношение α/k . Весьма разнообразны методы оценки свойств ультра- и микрофильтрационных мембран. Ультрафильтры характеризуют общей пористостью, размером пор, распределением пор по размерам, задерживающей способности по отношению к тем или иным веществам или частицам. Существует ряд методов определения пористости мембран. При этом вводят понятия общей пористости и эффективной пористости мембраны. Под общей пористостью понимают общий объем пор в материале, доступных для учета при выполнении определения данным методом.

Эффективная пористость - это та часть пор, которая участвует в процессе переноса жидкости или газа через мембрану, то есть - это поры, сообщающиеся между собой и образующие сквозные каналы.

Для изотропных гелей и ядерных фильтров величины общей и эффективной пористости совпадают. В остальных случаях эффективная пористость всегда меньше общей. Практически при расчетах показателей мембран пользуются понятием общей пористости, определить которую можно следующим образом.

Образец мембраны предварительно взвешивают и помещают в абсолютно смачивающую жидкость (угол смачивания θ равен нулю). После пропитки удаляют с поверхностей остатки жидкости и снова взвешивают. Пористость w (%) определяют по формуле

$$w = \frac{m_1 - m}{v_n \rho_{ж}}, \quad (2.11)$$

где m - масса сухого образца; m_1 - масса образца, пропитанного жидкостью; V_n - объем образца, пропитанного жидкостью; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости.

Если мембрану при изготовлении не подвергали высушиванию, то величину m_1 измеряют, не погружая мембрану в жидкость. Объем образца может быть измерен пикнометрическим способом или рассчитан из геометрических размеров.

Для стандартизации условий испытания целесообразно использовать ячейки с постоянной площадью мембраны, создавая постоянный перепад давлений при постоянной продолжительности измерения. Один из вариантов измерительной ячейки представлен на рис. 2.9.

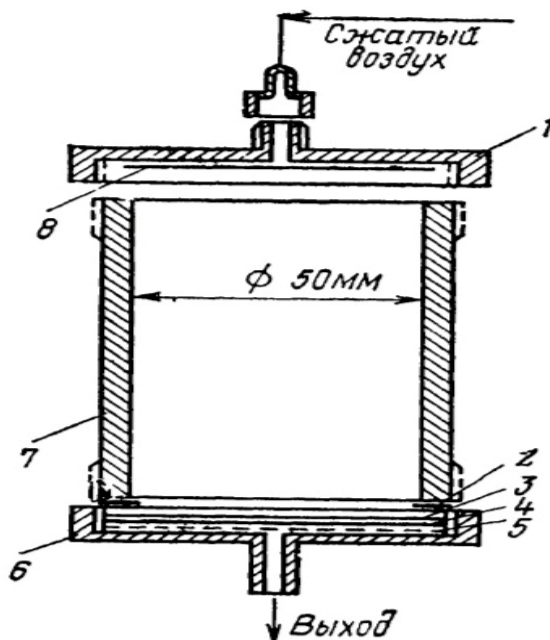


Рис. 2.9. Ячейка для определения среднего размера пор в мембранах: 1-верхняя крышка; 2-уплотнительное кольцо; 3-мембрана; 4-пористая подложка; 5-сетка; 6-нижняя крышка; 7-корпус ячейки; 8-уплотнительная прокладка

На дно нижней крышки 6 помещают металлическую сетку 5, затем жесткую пористую подложку 4, образец испытуемой мембраны 3, уплотнительное резиновое кольцо 2 и плотно привинчивают крышку к цилиндру; толщину мембраны предварительно измеряют микрометром или с помощью микроскопа. В цилиндр наливают 100 или 500 см³ жидкости и закрывают его верхней крышкой 1, создавая уплотнение с помощью резинового кольца 8. Через патрубок в верхней крышке подают сжатый воздух, давление которого поддерживается постоянным и контролируется манометром в течение всего испытания. Затем измеряют количество жидкости, прошедшей через мембрану за определенное время.

Необходимым условием получения достоверных результатов при определении размеров пор мембран по истечению жидкостей является хорошая смачиваемость материала мембраны жидкостью.

Определение максимальных размеров пор (r_{max}) по продавливанию пузырька воздуха основано на использовании уравнения:

$$r_{max} = \frac{2\sigma}{p} \cos \Theta \quad (2.12)$$

где σ - поверхностное натяжение на границы воздух-жидкость; p — давление; Θ - угол смачивания жидкостью материала мембраны.

Для проведения измерений используют установку, схематически изображенную на рис. 2.10.

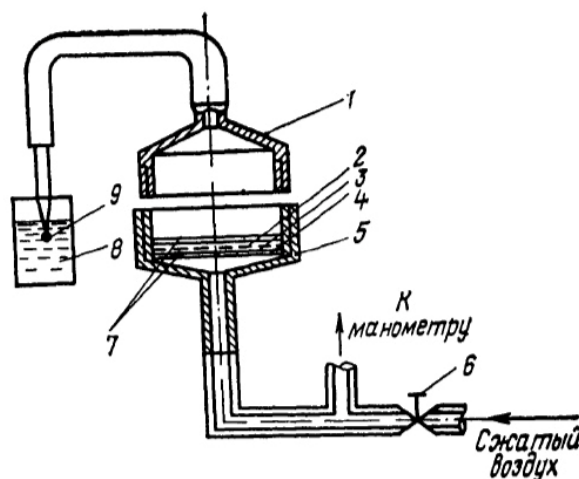


Рис.2.10. Схема установки для определения максимального размера пор в мембранах: 1-верхняя крышка;2-металлическая сетка;3-мембрана;4-пористая подложка;5-корпус ячейки;6-регулирующий вентиль;7-прокладки;8-емкость с водой; 9-пузырек воздуха

В нижнюю часть патрона помещают резиновую прокладку, испытываемый образец мембраны, пропитанный жидкостью, диск из фильтровальной бумаги для дренажа, металлическую сетку № 80 и снова резиновую прокладку. Все это скрепляют навинчивающейся верхней частью патрона. На влажный образец мембраны, зажатый в патроне, наливают слой воды высотой 3-5 мм. Медленно подают воздух, выжидая 1-2 минуты после каждого подъема давления на 10 кПа до появления первого пузырька воздуха. По манометру отмечают давление, при котором через мембрану проник первый пузырек воздуха. Это давление соответствует максимальному размеру пор и в данном образце.

Отношение $r_{\max}/r_{\text{ср}}$ служит характеристикой равномерности размеров пор в мембране. Обычно эта величина составляет 2,5-3,5. Для ультрафильтрационных мембран с малыми порами во избежание применения высоких давлений воздух заменяют жидкостью, имеющей низкое поверхностное натяжение на границе с жидкостью, в которую погружена мембрана. При этом для расчетов используют уравнение Кантора:

$$r = \frac{2\sigma}{P} \left(1 + \frac{2l}{\sigma} \sqrt{\frac{dp}{dt} \cdot \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} \right) \quad (2.13)$$

где σ - толщина мембраны; l - длина пор (толщина мембраны); dp/dt - скорость увеличения давления; η_1 ; η_2 - вязкости жидкостей.

Важной практической характеристикой мембранных фильтров является распределение пор по размерам. Существует несколько методов оценки этой характеристики.

Метод ртутной порометрии основан на дилатометрическом измерении объема ртути вдавленной в поры мембраны при изменении давления. Если поры имеют радиус « r » то, прилагаемое к ртути давление « p » действует на сечение поры с силой $F = \pi \cdot r \cdot p$. В противоположном направлении действует $F_1 = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \cos\theta$.

$$\text{При } F = F_1: \quad \pi r^2 p = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \cos\theta \quad (2.14)$$

Решив уравнение (2.13) относительно величины r , получим уравнение (2.14).

Метод ртутной порометрии позволяет получить данные об общей пористости материала, а также дифференциальную и интегральную кривые распределения пор по размерам. К недостаткам метода

следует отнести возможность деформации материала мембраны от применяемого высокого давления, а также фиксирование всех (в том числе и тупиковых) пор. Метод может быть использован только для исследования мембран, существующих в сухом виде. Нижний предел разрешающей способности метода по нижнему размеру составляет 7,5-10,0 нм.

Непосредственные наблюдения структуры поверхности мембран, а также ее поперечного среза или скола могут быть проведены методом электронной микроскопии. В случае непрозрачных для электронного пучка объектов, какими являются пористые пленки применяют метод одноступенчатых платино-углеродных реплик. Значительный объем информации о мембранах может быть получен путем сопоставления результатов, полученных при исследовании исходного раствора, фильтрата, концентрата и мембраны до и после проведения разделения на ней. Для этих целей приготавливают раствор эмульсию или суспензию с определенной концентрацией из веществ, с имеющей известную молекулярную массу или известные размеры частиц. Затем проводят разделение системы с помощью исследуемой мембраны и определяют состав фильтрата. По разности концентраций вещества в исходной системе и в фильтрате определяют задерживающую способность мембраны по отношению к данному веществу. По-видимому, к сожалению, ни один из описанных методов не дает абсолютных значений, размеров и количества пор, поэтому объективная информация может быть получена путем сопоставления данных, полученных различными методами.

В последнее время появились установки для определения сразу нескольких параметров ультрафильтрационных мембран, объединяющих метод продавливания растворителя, пузырьковый метод и метод электронной микроскопии.

Специфическими являются методы оценки свойств диализных мембран. Основной характеристикой диализной мембраны является диализная константа проницаемости. Поскольку принцип диализа широко используется в аппаратах "искусственная почка" на практике часто определяют такие показатели как клиренс и ультрафильтрационную проницаемость. Определение диализной константы и клиренса производят по определенному веществу чаще всего по витамину В₁₂, креатинину, полиэтиленгликолю и другим соединениям. Определение

диализной константы проводят с помощью ячейки, схематически изображенной на рис. 2.11.

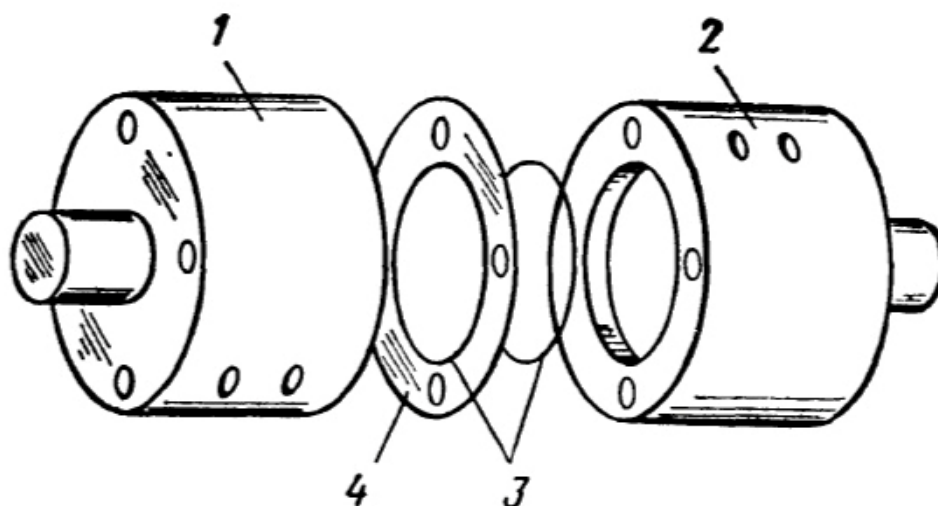


Рис. 2.11. Схема диализной ячейки: 1,2 – камеры ячейки;
3 – прокладки; 4 – мембрана

В емкость 1 помещают определенный объем дистиллированной воды, а в камеру 2 такой же объем раствора вещества, по которому ведут определение диализной константы. Диализную ячейку помещают в термостат. По истечении 6 часов из обеих камер отбирают пробы с помощью шприца и определяют в них концентрацию вещества.

Диализную константу проницаемости рассчитывают по формуле

$$P_{\alpha} = \frac{\ln \frac{C_0}{\Delta C}}{2t \cdot A} \cdot V \quad (2.15)$$

где C_0 - исходная концентрация вещества;

ΔC - разнице в концентрациях растворов между камерами по времени t ;

A - площадь мембраны;

V - объем ячейки.

Определение клиренса по тому или иному веществу является больше характеристикой диализного аппарата, заряженного мембраной, чем характеристикой мембраны. Этот показатель характеризует "мощность искусственной почки", т.е, количество крови, очищаемой

на 100% за единицу времени на данном конкретном аппарате, при заданной скорости потока диализируемой среды (перфузата) в межмембранном пространстве. Для проведения испытаний собирают установку, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.12.

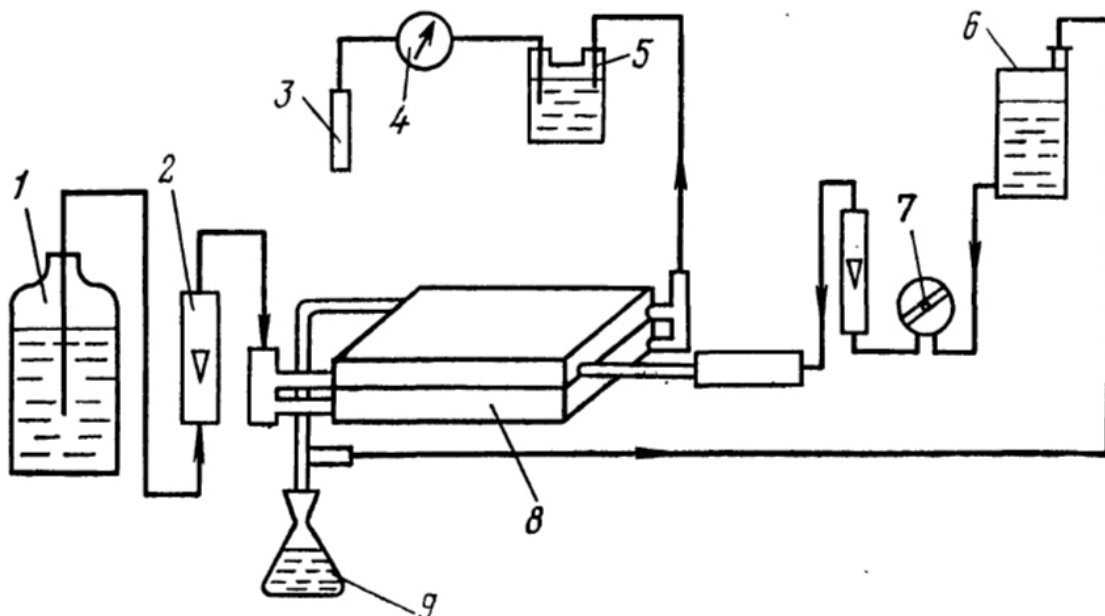


Рис. 2.12. Схема установки для определения клиренса и удельной скорости ультрафильтрации: 1-емкость с диализатом; 2-ротаметр; 3-водоструйный насос; 4-манометр; 5-промежуточная емкость; 6-емкость с перфузатом; 7-насос; 8-диализатор; 9-емкость для отбора проб

В качестве перфузата используют водный раствор мочевины с концентрацией 200 мг%. В качестве диализирующей среды - диализате - используют дистиллированную воду с температурой 37°C.

Насосами осуществляют прокачивание перфузата со скоростью 50 см³ /мин и диализата 125 см³ /мин.

Величину клиренса по мочеvine К_м определяют по формуле:

$$K_M = \frac{Q_n}{\alpha} \cdot \left(1 - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} \right) \quad (2.15)$$

где Q_н - скорость потока перфузате; α - коэффициент, численно равный диализирующей поверхности диализатора (обычно α = 0,25 м²); m - количество измерений; C_{исх} C_{кон} - концентрации мочевины на входе и на выходе перфузата.

Определение удельной скорости ультрафильтрации диализных мембран проводят на той же установке, которую применяют для определения клиренса, однако режим испытания несколько изменяют. В качестве перфузата и диализата в этом случае используют дистиллированную воду. Испытания проводят в стационарном режиме при давлении в диализирующем контуре 40 кПа, а в перфузионном 10,5 кПа. Межмембранное давление и полнота заполнения диализатора поддерживается при помощи перистальтического насоса, а разрежение в диализирующем контуре при помощи водоструйного насоса. При этом часть воды, находящейся в пространстве между мембранами переходит в диализат. Изменение ситуации для вас и вашей работы измеряется по уровню жидкости в цилиндре, из которого происходит пополнение количества перфузата.

Удельную скорость ультрафильтрации вычисляют по формуле

$$\gamma = \left(\frac{\sum_{i=1}^m \Delta V_i}{m} \right) \cdot \frac{1}{\Delta p \cdot A}, \quad (2.16)$$

где m - число измерений объема перфузата; ΔV_i - изменение объема перфузата за 1 час работы; Δp - межмембранное давление; A - поверхность массообмена.

Для исследования структурных особенностей всех типов мембран могут быть использованы различные физические, физико-химические и химические методы. Для решения определенных задач исследования с учетом химического строения полимера могут быть применимы методы оптической микроскопии, рентгенографии, измерения плотности, снятия термомеханических кривых (ТМК), различные варианты исследования сорбционной способности, исследование доступности функциональных групп, для химических реакций, снятие концентрационно-механических кривых (КМК) и другие методы.

Учитывая, что характеристики структуры, зафиксированные различными методами, могут отличаться, во всех возможных случаях необходимо стремиться к разносторонней оценке структурных особенностей материала, используя разные методы.

Сорбционная способность мембран может дать полезную информацию о внутренней поверхности материала и о величине суммарного объема межструктурных пространств.

Рентгеноструктурный анализ используют для оценки кристалличности полимера, из которого сформована мембрана. Малоугловая рентгенография может быть использована для оценки размеров пор в мембране.

Исследование различного рода деформационных характеристик позволяет получать информацию, как о структуре, так и об эксплуатационных свойствах мембран. В связи с тем, что многие марки мембран эксплуатируются в водной среде, значительный интерес представляет метод проведения динамометрических измерений влажных мембран. Измерения деформационных характеристик мембран, погруженных в жидкость с известной концентрацией того или иного вещества, при заданной температуре позволяет применять метод снятия ТМК и концентрационно-механических кривых (КМК) для прогнозирования поведения мембран в различных условиях эксплуатации.

Глава 3

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Разделяющая способность мембран, их производительность, стабильность характеристик при эксплуатации зависят не только от химической природы полимеров, но и от структуры. В свою очередь структура мембран является функцией метода и условий получения, а в ряде случаев и свойств исходного раствора и расплава полимера.

Поскольку проницаемость мембран зависит от соотношения аморфной и кристаллической фаз, важной задачей является регулирование степени кристалличности полимера.

Одним из путей уменьшения кристалличности мембран является использование разветвленных полимеров. Так, линейный полиэтилен имеет степень кристалличности 70-80%, в то время как разветвленный 50-60%. Можно полагать, что глубокий перегрев расплавов (на 100-150 °С выше температуры плавления), который приводит к образованию полностью изотропной системы, также может способствовать снижению кристалличности волокон и пленок. При этом большую роль играет скорость охлаждения расплава. Если температуру расплава быстро снизить до температуры стеклования полимера, то скорость кристаллизации практически становится равной нулю, а продолжительность кристаллизации - бесконечно большой. Согласно уравнение Колмогорова – Аврами:

$$\alpha_k = 1 - \exp(k't^{n_A}) \quad (3.1)$$

где α_k - степень кристалличности; k' - константа скорости кристаллизации; t - время; n_A - коэффициент Аврами, изменяющийся от 1 до 4 и характеризующий морфологию образующихся кристаллов, а также тип возникновения центров кристаллизации (термический или атермический).

Для процесса медленного образования структур с трехмерной упорядоченностью коэффициент Аврами равен 4, для моментального образования одномерных структур $n_A = 1$. Промежуточные значения коэффициента соответствуют моментальному образованию структур с трехмерной упорядоченностью, медленному образованию двумерно упорядоченных структур и т. д.

Улучшение проницаемости мембран может быть достигнуто и путем повышения коэффициента растворимости проникающего компонента разделяемой смеси в полимере. Для этого в расплав полимера перед формованием мембран могут быть введены небольшие количества веществ, имеющих высокое сродство к проникающему компоненту. В этом случае представляется возможным повысить разделяющую способность мембран. При получении мембран в виде одноосно ориентированных систем (полых волокон) необходимо учитывать вклад в процесс структурообразования ориентации, наведенной в канале отверстия фильеры и последующего вытягивания волокна. Обычно увеличение ориентации полимера приводит к снижению проницаемости мембран. Однако если вытягивание сопровождается образованием в мембране микротрещин, размер которых меньше длины свободного пробега молекул, возможно резкое повышение проницаемости мембраны вследствие перехода от диффузионной проницаемости к фазовой (см. гл. 1).

В ряде случаев бывает целесообразно увеличить разделяющую способность мембран путем уменьшения их производительности, что достигается повышением кристалличности материала. При этом не лишен интереса такой способ регулирования надмолекулярной структуры пленок (реже - волокон) как введение в расплав поверхностно-активных веществ или инертных зародышей структурообразования, присутствие которых позволяет ускорить процесс кристаллизации. Предполагается, что введение искусственных зародышей кристаллизации в расплав приводит к возникновению большого числа дополнительных центров структурообразования, а это в свою очередь обеспечивает получение мелкокристаллической структуры полимера.

Мембраны различных марок получают методом сухого формования, т.е. путем испарения летучих растворителей из растворов, образующих жидкие нити или пленки. Получение мембран этим способом имеет ряд общих закономерностей с процессом формования основы кинофотопленок и магнитных лент. Научные основы и технология изготовления кинофотопленок разработаны достаточно подробно.

При получении мембран методом сухого формования возможны два варианта протекания процесса: без распада исходного раствора на фазы и с распадом раствора на две фазы, из которых одна представляет собой полимерный каркас, импрегнированный смесью растворите-

ля с не растворителем, а другая - смесь растворителя и не растворителя, в которой растворено небольшое количество полимера, главным образом, его низкомолекулярные фракции. На рис. 3.1 представлена диаграмма изменения состояния системы при образовании мембраны в процессе испарения растворителя.

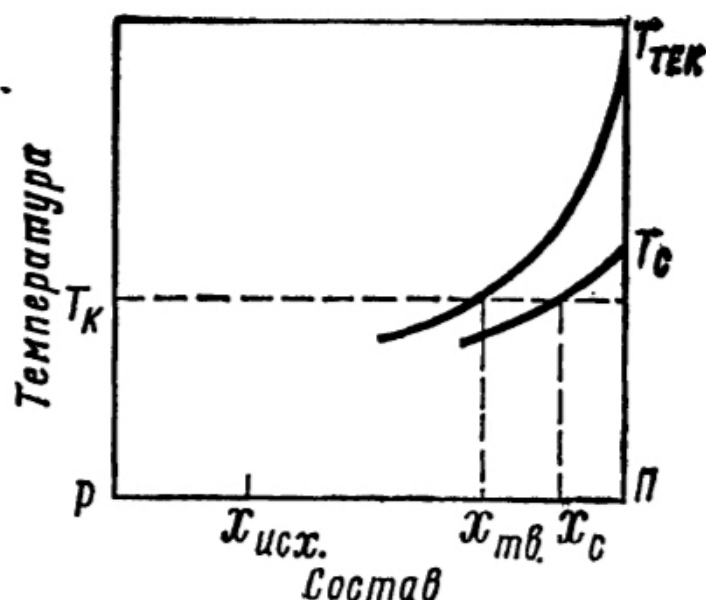


Рис. 3.1. Диаграмма изменения состояния системы при получении мембран методом сухого формования

Из раствора с составом $x_{исх}$ при повышении температуры испаряется растворитель. При некотором составе $x_{тв}$, отвечающем температуре текучести $T_{тек}$, вязкость системы возрастает на несколько десятичных порядков и система теряет текучесть. Дальнейшее удаление растворителя приводит систему к составу x_c , соответствующему температуре стеклования. При этом в системе фиксируются напряжения, возникшие в процессе образования пленки или волокна.

Наконец, система достигает состава П, отвечающего полному отсутствию в ней растворителя. Повышение вязкости системы происходит по мере удаления из нее растворителя, т.е. по мере увеличения концентрации полимера:

$$\lg \eta = \nu C^a, \quad (3.2)$$

где C - концентрация полимера; ν и a — константы, зависящие от природы полимера и растворителя.

Если в качестве исходного раствора используют трехкомпонентную систему (полимер-растворитель-не-растворитель), то изменение состава системы не обязательно будет сопровождаться распадом исходного раствора на фазы. Возможен вариант, когда одновременное удаление растворителя и не-растворителя не приведет систему в область двухфазного состояния, а также вариант, когда распад на фазы не происходит по чисто кинетическим причинам, т.е. из-за чрезвычайного быстрого удаления растворителя и связанного с этим быстрого увеличения вязкости.

Кинетика удаления растворителя влияет на ряд свойств формируемых мембран. В случае использования для получения мембран кристаллизующихся полимеров при медленном испарении растворителя может произойти частичная кристаллизация полимера. Скорость испарения растворителя из раствора является функцией давления паров над раствором p_1 . С увеличением концентрации полимера в растворе уменьшается величина p_1 и разность давления паров над раствором и давления паров над чистым растворителем p_1^0 . На рис. 3.2 представлена зависимость отношения p_1/p_1^0 от мольной доли компонентов раствора. Как видно из рисунка, растворы полимеров резко отклоняются от идеальных растворов. Для термодинамического устойчивого раствора $p_i < p_i^0$ или химический потенциал каждого компонента в растворе меньше, чем химический потенциал чистого компонента, μ_i/μ_i^0 .

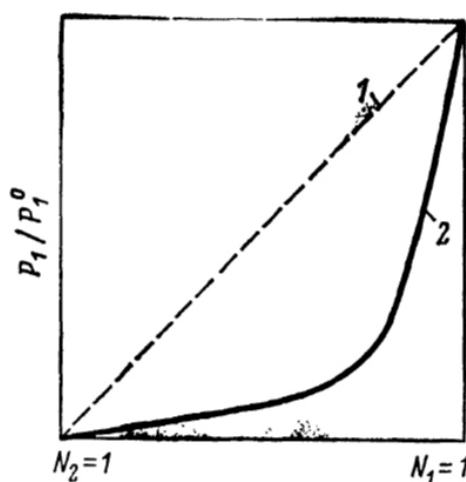


Рис. 3.2. Зависимость давления паров растворителя над раствором полимера от мольной доли компонентов:
1 - идеальный раствор; 2- реальный раствор

На первой стадии испарения растворителя концентрация полимера в поверхностном слое раствора возрастает, что является причиной уменьшения p_1 . Разность химических потенциалов в различных слоях раствора вызывает диффузию растворителя из внутренних слоев раствора. При этом для растворов средней концентрации существует зависимость

$$\frac{Q}{t} \approx bC^{\frac{1}{5}} \quad (3.3)$$

где Q - скорость диффузии растворителя в растворе; C - концентрация полимера в растворе; b – константа, зависящая от природы полимера и растворитель, температуры и других факторов

При дальнейшем повышении концентрации полимера диффузия значительно замедляется. Различная скорость удаления растворителя из разных слоев раствора приводит к возникновению анизотропии получаемых мембран. Если мембрана изготовлена в виде пленки, то в поверхностном слое полимер ориентирован перпендикулярно поверхности, в среднем слое полимер изотропен, а в нижнем слое двуосно ориентирован. Двуосная ориентация нижнего слоя связана с адгезией раствора к подложке, на которую был нанесен пленкообразующий раствор. Уменьшению двуосной ориентации способствует изготовление пленок путем нанесения раствора полимера на жидкую поверхность (например, на ртуть).

Как правило, мембраны, полученные путем испарения растворителя без распада исходного раствора на фазы, обладают диффузионной проницаемостью. Для обеспечения высокой фазовой проницаемости мембран наиболее эффективным методом их получения является образование полимерных студней вследствие разделения на фазы концентрированных растворов полимеров. Поскольку в зонах флуктуаций, имеющих в концентрированных растворах, концентрация полимера выше чем средняя концентрация полимера в растворе, появляется градиент химического потенциала, который является движущей силой массопередачи, что приводит к диффузии полимера из области высокой концентрации в область низкой концентрации, к самопроизвольному рассасыванию флуктуаций. Пока условия такой диффузии существуют, существует и раствор полимера как однофазная двух- или многокомпонентная система. Изменения температуры

или соотношения компонентов могут привести к условиям, когда диффузия оказывается невозможной. При этом время жизни контактов полимер - полимер становится бесконечно большим раствор распадается на две фазы. Для понимания термодинамической сущности происходящих процессов целесообразно рассмотреть диаграммы фазового равновесия систем полимер-растворитель. Отметим, что условием образования истинного раствора является уменьшение изобарно-изотермического потенциала системы ($\Delta G < 0$).

На рис. 3.3 представлена в общем виде диаграмма состояний бинарной системы полимер-растворитель.

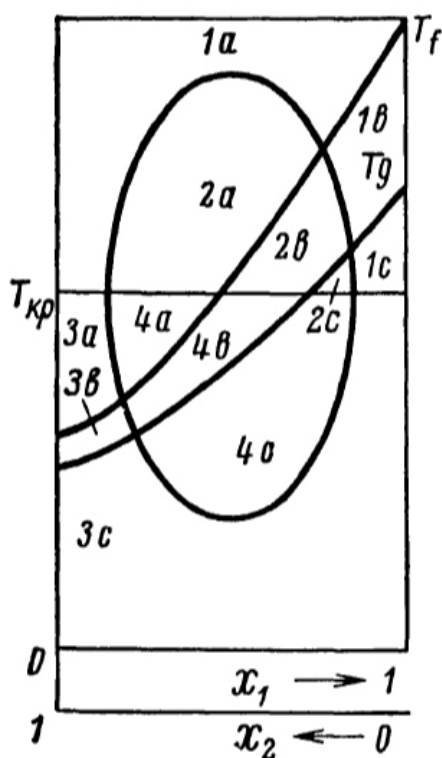


Рис. 3.3. Диаграмма состояний системы полимер-растворитель (X – состав, T – температура)

Эта диаграмма интерпретируется следующим образом: 1 - область существования термодинамически устойчивых истинных растворов полимеров в растворителе жидких (1а), высокоэластичных (1в), стеклообразных (1с); 2- область метастабильных гомогенных растворов жидких (2а), высокоэластичных (2в), стеклообразных (2с), причем растворы должны разделиться на две аморфные фазы (разбав-

ленный и концентрированный растворы полимера); 3 - область метастабильных растворов, где раствор должен разделиться на стеклообразный полимер и кристаллический растворитель; 4 - область (метастабильная), где растворы могут либо сразу перейти в стабильную систему (стеклообразный полимер + кристаллический растворитель), либо вначале разделиться на аморфные растворы полимера разной концентрации.

Обычно переработку растворов полимеров ведут выше $T_{кр}$. В этом случае диаграмма состояний для систем с верхней критической температурой смешения приобретает вид, представленный на рис. 3.4.

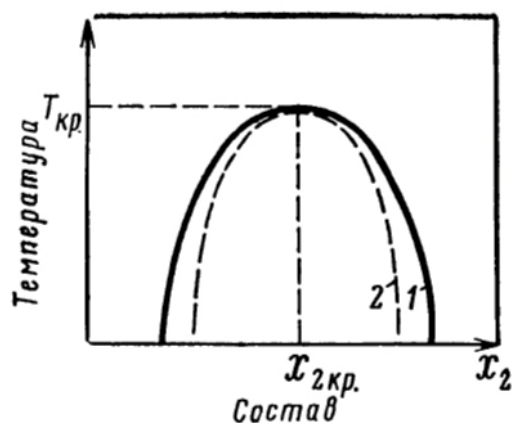


Рис. 3.4. Диаграмма фазового равновесия бинарной системы с верхней критической температурой смешения 1 - бинодаль; 2 – спинодаль

Если представить зависимость $\Delta G_{см}$ от состава системы для ограниченно смешивающихся веществ, то смеси, молярные доли которых представлены на рис. 3.5 точками на отрезках A_1P' и A_2P , всегда стабильны.

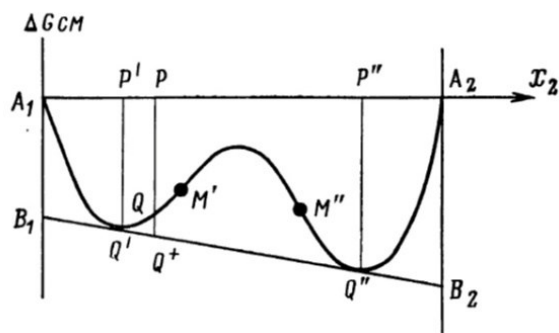


Рис. 3.5. Свободная энергия смешения для системы с ограниченной растворимостью компонентов

Фазы между Р' и Р'', для которых кривая $\Delta G_{\text{см}} = f(x_2)$ еще вогнута, как в точке с составом Р, стабильны по сравнению с распадом на фазы близкого состава, но для разделения на составы, при которых соединяющая их линия пересекает ниже точки Q, свободная энергия двухфазной системы ниже, чем гомогенной фазы. В этом случае минимум свободной энергии соответствует разделению на фазы с составом Р' и Р'' на которые и будут разделяться смеси, состав которых представлен точками, лежащими между Р' и Р''. Участком кривых О'М' Q''М'' соответствуют насыщенным раствором 3. Участком М' М'' – область абсолютно нестабильных смесей.

Для смеси двух компонентов можно записать:

$$\Delta G_{\text{см}} = x_1 \cdot \mu_1 + x_2 \cdot \mu_2 \quad (3.4)$$

где $\Delta \mu$ - химический потенциал компонента, а x - его мольная доля.

Кроме того,

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial x_2} \right)_{T, P} = \Delta \mu_2 - \Delta \mu_1 \quad (3.5)$$

Отсюда:

$$\Delta \mu_1 = \Delta G_{\text{см}} - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial x_2} \right)_{T, P} x_2 \quad (3.6)$$

$$\Delta \mu_2 = \Delta G_{\text{см}} + \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial x_2} \right)_{T, P} x_1 \quad (3.7)$$

В точках перегиба кривой (М и М'') вторая производная от $\Delta G_{\text{см}}$ по x_2 , обращается в нуль:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{см}}}{\partial x_2} \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} = \frac{\partial \Delta \mu_2}{\partial x} = 0 \quad (3.8)$$

Условием равновесия фаз является:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{см}}}{\partial x_2} \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} = \frac{\partial \Delta \mu_2}{\partial x} = 0$$

$$\Delta \mu'_1 = \Delta \mu''_1 \quad (3.9)$$

$$\Delta \mu'_2 = \Delta \mu''_2 \quad (3.10)$$

При этом отрезки, отсекаемые касательными в точках равновесия на осях ординат, должны быть одинаковыми, то есть эти касательные должны совпадать.

При изменении температуры системы точки М и М" могут сближаться и наконец, совпасть.

Точка, в которой составы двух сосуществующих фаз совпадают, является критической. Ей соответствует критическая температура и критическая концентрация. Составы фаз, на которые будет разделяться система, могут быть определены из условий, предусмотренных уравнениями (3.28) и (3.29). Зависимость этих составов от температуры может быть представлена графически в виде фазовой диаграммы бинарной системы. Из уравнения (3.27) могут быть рассчитаны точки, соответствующие абсолютно нестабильным составам. При нанесении их на фазовую диаграмму бинарной системы они образуют спинодаль (рис. 3.5). Между кривой, полученной из уравнений (3.28) и (3.29) и кривой, полученной из уравнения (3.27) лежит область метастабильного состояния. Вся область за пределами, ограниченными бинодалью, соответствует неограниченному смещению компонентов. При этом, как было сказано выше, $\Delta G < 0$.

Известно, что

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (3.11)$$

где ΔH - изменение энтальпии, ΔS - изменение энтропии, T - температура.

Распаду гомогенной системы на фазы соответствует условие:

$$(\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S) > 0 \quad (3.12)$$

В критической точке:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S \quad (3.13)$$

Верхней критической температуре смешения соответствует:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} < 0 \quad (3.14)$$

Следовательно,

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} > 0 \quad (3.15)$$

$$\Delta H > 0 \quad (3.16)$$

Нижней критической температуре соответствует:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} > 0 \quad (3.17)$$

Следовательно,

$$\Delta S < 0 \quad (3.18);$$

$$\Delta H < 0 \quad (3.19)$$

Так как количество тепла:

$$\Delta Q = -\Delta H \quad (3.20),$$

то при распаде на фазы систем с верхней критической температурой смешения тепло выделяется, а для систем с нижней критической температурой смешения поглощается.

Поскольку растворы высокомолекулярных соединений не являются идеальными, то одним из термодинамических их "качества" может служить степень отклонения от идеальности. Если $\Delta G_{\text{см}}$ свободная энергия реального раствора, ΔG_i - свободная энергия идеального раствора, то ΔG - избыточная свободная энергия, причем существует зависимость:

$$\Delta G^E = \Delta G_{\text{см}} - \Delta G_i \quad (3.21)$$

Положительные отклонения от идеальности характеризуют плохую смешиваемость компонентов. Если G^E . возрастая, достигает некоторого критического значения, система распадается на фазы. По Бауну это происходит при условии $G^E = 0,5RT$ непосредственно перед распадом на фазы вблизи критической температуры смешения система должна обладать положительными отклонениями от идеальности, причем это справедливо для систем, как с верхней, так и с нижней критической температурой смешения. Термодинамические функция ($\Delta \mu$, $\Delta G_{\text{см}}$, ΔG^E) изменяются для систем, остающихся однофазными, при приближении к критической температуре смешения.

Таким образом, распад на фазы подготавливается в гомогенном растворе задолго до его реализации и выражается в постепенном изменении термодинамического сродства между компонентами системы.

В отличие от систем, состоящих из низкомолекулярных веществ, где кинетического фактора в течение процесса пренебрежимо мал, для растворов полимеров он во многих случаях имеет решающее значение, так как спектр времен релаксации последних чрезвычайно широк. Поэтому более полно особенности полимерных систем могут быть изучены с позиций релаксационной термодинамики, которая, к сожалению, пока находится в начальной стадии развития.

Как было отмечено выше, в растворах полимеров имеет место флуктуационные образования, в которых концентрация полимера выше, чем средняя его концентрация в растворе. Изменение термодинамических условий вблизи бинодали приводит к тому, что в флуктуационных областях система проходит через бинодаль, то есть в растворе появляются микроскопические гетерофазные участки, которые могут стать зародышами новой фазы. На диаграмме состояний (см. рис. 3.3) это соответствует точке пересечения бинодали и кривой T_f . Работа образования зародышей новой фазы служит мерой мета стабильности раствора - эта работа равна нулю.

После того как контакты между полимерными цепями потеряют флуктуационный характер, концентрация полимера в растворе становится меньше, чем была в исходном растворе, так как часть полимера выведена из раствора. Поэтому вязкость раствора понижается. В результате чего увеличивается подвижность полимерных цепей и облегчается их миграция к образовавшимся зародышам.

Затем в процессе образования сплошной полимерной сетки вязкость систем и сильно возрастает, что ограничивает подвижность полимерных цепей. Вследствие этого, по-видимому, объединяются частицы фазы, обедненной полимером. В результате образуется полимерный каркас, включающий в себя изолированные участки фазы, обедненной полимером.

Рассмотренный механизм распада раствора полимера на фазы соответствует области, лежащей между бинодалью и спинодалью. Этот механизм получил название нуклеационного или механизма зародышеобразования. Если же система соответствует области, ограниченной спинодалью, то возможен и другой механизм ее распада на

фазы - спиnodальный. Возможность распада гомогенной системы на фазы по спиnodальному механизму была теоретически обоснована Каном. Робиндер и Влодавец высказали мнение, что разделение метастабильных жидких растворов на две фазы происходит не путем образования мельчайших зародышей стабильной фазы с последующим их ростом, а путем разделения гомогенной системы на сравнительно крупные области повышенной и пониженной концентрации, поверхностное натяжение между которыми вначале очень мало.

Возникшие таким образом частицы новой фазы вначале являются метастабильными жидкими растворами, и лишь постепенно их концентрация достигает равновесного значения. В результате разделения жидкого метастабильного раствора (область 2а на рис. 3.3) на две фазы вначале образуются жидкие коацерватные капли. Дальнейшая десольватация, приводящая к переходу полимера в высокоэластическое состояние (область 2в), обычно сопровождается частичной коалесценцией, при которой из первоначально сферических частиц образуются сетчатые структуры.

Необходимым условием распада гомогенной системы на фазы по спиnodальному механизму является переход ее в область абсолютно нестабильных состояний без потери гомогенности. Такими системами могут быть высоковязкие растворы, в которых коэффициент диффузии очень мал. Считается, что при объемной концентрации каждой из фаз более 15% все области больших концентраций связаны между собой, равно как и области меньших концентраций. При содержании в системе низко концентрированной фазы ниже 15% эта фаза теряет связность и представляет собой изолированные области.

При спиnodальном механизме распада составы обеих фаз постепенно изменяются в разных направлениях от некоторой средней начальной концентрации. На первых стадиях разделения фаз в системе присутствуют все концентрации, от минимальной до максимальной, и постепенно разница между экстремальными составами увеличивается. Наконец система приходит к равновесию - образуется полимерный студень, являющийся основой высокопористой мембраны.

Переход от раствора к студню может осуществляться как вследствие изменения температуры системы, так и за счет изменения ее состава. Для анализа происходящих процессов целесообразно рассмотреть диаграмму фазового равновесия трехкомпонентной системы: по-

лимер (осадитель), в растворитель общем не растворитель виде представленную на рис. 3.6.

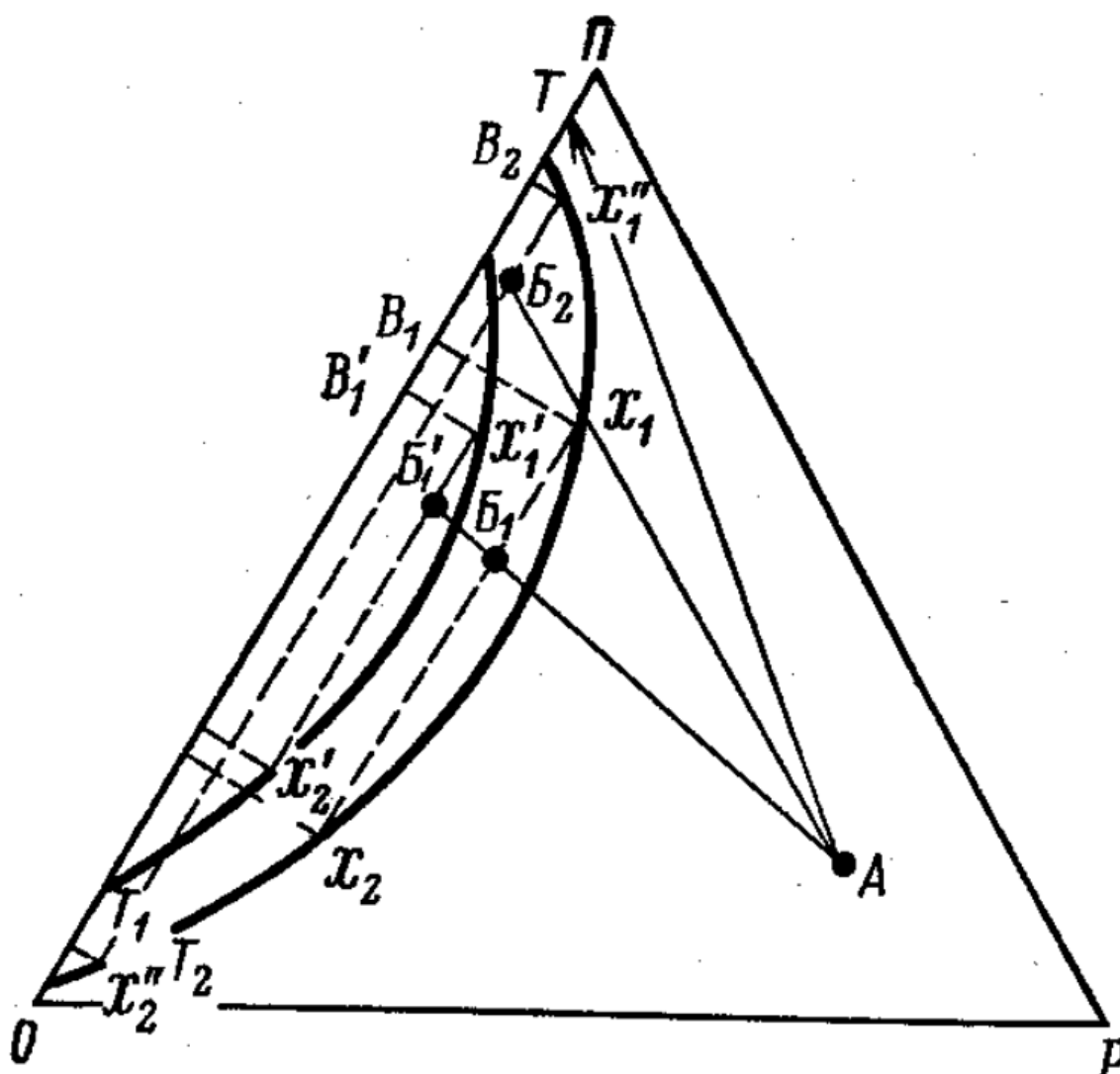


Рис. 3.6. Диаграмма фазового равновесия трехкомпонентной системы

Диаграмма фазового равновесия в виде треугольника Гиббса-Розебома позволяет проанализировать процесс перехода раствора в твердое тело при различной температуре. Раствор состава А может быть переведен в конденсированную фазу различными способами.

1. При получении изделий методом мокрого формования исходная система за счет диффузионных процессов обогащается осадителем с одновременным убыванием в ней количества растворителя. В точке B_1 ниже температуры T_2 (или в точке B'_1 ниже температуры T_2) проис-

ходит распад раствора на две фазы с составами x_1 и x_2 (ниже температуры T_2) или с составами x_1 и x_2 (ниже температуры T_1). При последующем «вымывании» растворителя система приходит к составу B_1 или B'_1 , а затем в результате сушки ($B_1П$ или $B'_1П$) — к составу $П$.

2. Если исходный раствор A содержал растворитель, упругость паров которого выше, чем упругость паров осадителя, то распад системы на фазы происходит вследствие испарения растворителя. В точке B_2 система теряет гомогенность, распадаясь на фазы с составами x_1'' и x_2'' , а затем в результате испарения растворителя и осадителя система приходит к составу $П$. Этот процесс в литературе часто называют «спонтанным гелеобразованием» (студнеобразованием), а образующиеся при этом конденсационные структуры — «гелями Эльфорда».

3. Если же осадитель оказывается более летучим, чем растворитель, то состав системы изменяется по пути $АТП$, причем система все время остается гомогенной.

Для систем с верхней критической температурой смешения $T_1 > T_2$, а для систем с нижней критической температурой смешения $T_1 < T_2$.

Из рассмотренной диаграммы видно, что для систем с верхней критической температурой смешения концентрация полимера в каркасной фазе возрастает при понижении температуры распада на фазы. Это имеет большое значение для регулирования пористой структуры мембран.

Выше были рассмотрены термодинамические аспекты распада раствора полимера на фазы. Наряду с этим должны быть учтены и кинетические факторы, решающим образом влияющие на структуру и свойства формируемых мембран. Например, как отмечает Папков, изменение состава по пути $АВ_2В_2П$ может происходить настолько быстро, что процесс распада системы на фазы не успевает реализоваться. Весьма затруднен из-за очень высокой вязкости студня переход системы из гетерогенной в гомогенную на участке $В_1П$ ($В'_1П$; $В_2П$), вследствие чего после удаления из студня осадителя система может неограниченно долгое время оставаться гетерогенной.

На структуру мембран значительное влияние оказывает скорость диффузионных процессов, переводящих систему в области, ограниченные бинадалью или спинодалью, а также скорость собственно разделения на фазы.

При получении мембран методом мокрого формования жидкая пленка или жидкая полая нить попадает в осадительную ванну. В момент контакта раствора полимера с осадителем на поверхности пленки или нити осаждается полимер в виде тонкой оболочки, через которую растворитель диффундирует в осадительную ванну, а осадитель внутрь раствора полимера. Для случая формования мембран в виде плоской пленки процесс диффузии описывается уравнением (1.7). Решение этого уравнения имеет вид:

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp\left(-\frac{x_2^2 - x_1^2}{4tD}\right) \quad (3.22)$$

Для описания диффузионных процессов при формовании мембран в виде полых волокон с некоторым приближением можно использовать уравнение для цилиндрического тела:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.23)$$

Приближенный расчет коэффициента диффузии может быть выполнен по формуле Крэнка:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{4}{R} \left(\frac{D^t}{\pi} \right)^{1/4} \quad (3.24)$$

где D - коэффициент диффузии; t - время; r - радиус цилиндра; $\bar{C}$ - средняя концентрация осадителя в ванне; C_0 - начальная концентрация осадителя в ванне.

Более строгое описание диффузии при формовании полых волокон может быть проведено с использованием уравнения диффузии для полого цилиндра:

$$Q = \pi(r_n^2 - r_b^2)C_0 \cdot \left[1 - \frac{4}{r_n^2 - r_b^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a_n^2} \cdot \frac{I_0(a_n r_n) - I_0(a_n r_b)}{I_0(a_n r_n) + I_0(a_n r_b)} \exp(-D a_n^2 t) \right] \quad (3.25)$$

Показатель α_n равен

$$a_n = \frac{n\pi}{(r_n/r_b) - 1} - \frac{(r_n/r_b) - 1}{8(r_n/r_b)n\pi} + \left\{ \frac{100[(r_n/r_b)^3 - 1]}{3 \cdot 8(r_n/r_b)^3[(r_n/r_b)]} + \frac{1}{8(r_n/r_b)^2} \right\} \cdot \frac{[(r_n/r_b) - 1]^3}{n^3\pi^3} \quad (3.26)$$

где $I_0(a_n r_n)$ и $I_0(a_n r_b)$ — функции Бесселя первого рода нулевого порядка; t - время.

Достаточно высокая точность решения обеспечивается при определении корней функции $I_0(a_n r) = 0$ путем разложения функции в ряд до $n = 5$.

При формировании мембран система состоит как минимум из трех компонентов (полимер, растворитель, осадитель). Поскольку коэффициент диффузии полимера на 2-3 десятичных порядка ниже, чем коэффициент диффузии мономолекулярных веществ, полимер в диффузионных процессах можно рассматривать как неподвижный инертный наполнитель, а систему - как бикомпонентную, принимая коэффициенты диффузии растворителя и осадителя одинаковыми. Однако в литературе приводятся данные, показывающие, что коэффициент диффузии растворителя и осадителя имеют разные значения, хотя разница между ними невелика. Обычно коэффициенты диффузии растворителей и осадителей имеют значения 10^{-5} — 10^{-6} см²/с, что довольно близко к значениям коэффициентов диффузии в жидкостях.

На свойствах мембран отражается как скорость, так и преимущественное направление диффузии. Данные, полученные Шарплесом, иллюстрируют это положение на примере мембран, сформованных из растворов ацетата целлюлозы в различных растворителях с использованием водной осадительной ванны.

В результате прохождения встречной диффузии концентрация растворителя снижается и достигает некоторого значения (порог осаждения), при котором система распадается на фазы. Продолжительность диффузии до достижения порога осаждения зависит от многих факторов (природы полимера, растворителя и осадителя, концентрации раствора, температуры, скорости движения и толщины жидкой пленки или нити и т. д.) и обычно колеблется в диапазоне 10^{-3} - 10^{-1} с. Существенное значение имеет тот факт, что нижняя граница этого диапазона соизмерима с временем релаксации надмолекулярных флуктуационных образований в концентрированных растворах полимеров. Эти времена релаксации могут быть рассчитаны из уравнения (3.10), причем колебания времени релаксации для конкретной системы достигают двух десятичных порядков. Отсюда вытекает возможность непосредственного влияния на структуру мембран флуктуационной структуры концентрированных растворов полимеров. В ряде

работ это влияние показано экспериментально на примерах переработки в пленки растворов нитрата и ацетатов целлюлозы.

Вслед за фронтом диффузии движется фронт осаждения полимера. Экспериментально трудно разделить эти стадии процесса, хотя их скорости различны. Более того, изменение условий формования в ряде случаев изменяют скорость процесса на этих стадиях в противоположных направлениях. Так, повышение температуры всегда ускоряет диффузию, но замедляет распад на фазы систем с верхней критической температурой смешения, а распад на фазы систем с нижней критической температурой смешения при этом ускоряется. При нуклеационном механизме разделения фаз ускорение процесса приводит к одновременному возникновению большого числа центров структурообразования. В результате образуется мембрана, построенная из мелких элементов структуры и имеющая малые по размеру поры. Поры в данном случае следует рассматривать как совокупность межструктурных объемов, образующую сложный лабиринт.

Помимо температуры на «жесткость» условий формования влияет и состав осадительной ванны. Увеличение содержания в ней растворителя приводит к уменьшению «жесткости» условий. Обычно это ведет к повышению равномерности структуры мембран и в ряде случаев - к увеличению размера пор. Уменьшение содержания растворителя в ванне, повышая «жесткость» осаждения полимера, вызывает быстрый распад раствора на фазы, особенно в поверхностном слое. При этом в студне возникают высокие внутренние напряжения, которые могут вызывать разрывы каркаса, в результате чего образуются крупные поры, снижающие селективность мембран.

При "жестком" осаждении ряда полимеров наблюдается капельное отделение жидкой фазы, следствием чего является образование в студне крупных вакуолей. "Смягчение" условий изменяет характер распада на фазы отделение жидкой фазы проходит по диффузионному механизму. При этом не образуется крупных вакуолей, а структура мембраны представляет собой равномерную полимерную сетку.

При исследовании процесса формования мембран из ароматических полиамидов, полиакрилонитрила и других полимеров, показано, что в зависимости от скорости осаждения обнаруживается два рода структур: одна в виде равномерной губки, а другая содержащая штифтообразные поры, направленные перпендикулярно плоскости

мембраны. Губчатая структура была получена при "мягком" осаждении полимеров из высококонцентрированных растворов, крупнопористая при "жестком" осаждении полимеров из растворов невысокой концентрации. Данные, подтверждающие эту концепцию получены Фроммером с сотрудниками. Однако Фроммер решающее значение в образования вакуолей придает экзотермического взаимодействия растворителя с осадителем. В качестве мер предотвращения этого явления предлагается уменьшение "жесткости" условий формования, в частности, повышение содержания растворителя в осадительной ванне, применение осадителей, взаимодействующих с растворителем без выделения тепла и т.п.

Метод получения мембран, включающий стадию частичного испарения растворителя (предформирование) и стадию осаждения полимера, получил название сухо-мокрого формования. Условия предформования (продолжительность, температура, состав газовой среды в зоне испарения) оказывают существенное влияние на структуру и свойства мембран. Исследованию этой стадии процесса посвящена обстоятельная работа Кунста и Соурираджана, проведенная при получении мембран из ацетата целлюлозы с использованием в качестве растворителя смеси ацетона с водным раствором перхлората магния и водной охлаждающей ванны. По данным авторов продолжительность в интервале 1-6 минут не оказывает заметного влияния на производительность мембран, но подвергавшихся последующей усадке. Исходя из концепции критического диаметра пор, авторы объясняют это тем, что количество пор в поверхностном слое незначительно зависит от продолжительности испарения. Другие исследователи, формируя мембраны из растворов ацетата целлюлозы в уксусной кислоте, получили иную зависимость - с увеличением продолжительности пре формования наблюдалось уменьшение радиуса пор и соответственно проницаемости мембран. На уменьшение размера пор и проницаемости мембран при увеличении продолжительности предформовая указывает и Кестинг по данным, полученным при формировании мембран из растворов ацетата целлюлозы в ацетонформамидной смеси.

Клейн и Смит считают, что для образования высокопроницаемой асимметричной мембраны исходный раствор должен отвечать следующим требованиям:

-все компоненты растворяющей смеси должны быть совместимы и с осадителем;

- состав раствора перед распадом на фазы должен соответствовать области, лежащей у границы растворимости;

-концентрация центров структурообразования в растворе перед распадом на фазы должна быть высока, чтобы обеспечить быстрое осаждение полимера;

-при удалении летучего компонента растворителя из раствора система должна смещаться в область ухудшения растворимости.

Результаты работ по формированию мембран из растворов вторичного ацетата целлюлозы и этилцеллюлозы в двух и трехкомпонентных растворителях находятся в соответствии с этой точкой зрения. Этот же подход позволил создать высокопроизводительные гемодиализующие ацетатные мембраны за счет замены в известной рецептуре Менджикяна формамида на этанол.

В последнее время получили развитие исследования, направленные на образование мембранных полимерных покрытий методом плазменной полимеризации в тлеющем разряде. Плазменной полимеризации подвергают различные органические соединения, в том числе и некоторые соединения, которые обычно не удается получить в полимерной форме, например, бензол. По-видимому, в тлеющем разряде бензол превращается в ацетилен, который затем полимеризуется. Известно использование в качестве мономеров ацетилена, аллиламина, 4-винилпиридина, N-винилпирролидона, 4-пиколина, 4-этилпиридина, 4-метилбензиламина, 3,5-диметилпиридина и др.

Плазменная полимеризация может быть осуществлена безэлектродным и электродным методами. Для проведения без электродного разряда разрядную трубку помещают внутри соленоида, по которому проходит электрический ток. Разряд происходит при достижении определенных значений силы тока и частоты. При этом образующийся полимер осаждается на пористой подложке в зоне тлеющего разряда. В качестве пористой подложки могут быть использованы ультрафильтры с размером пор около 25 нм, полые волокна, пористое стекло и т.п. При электродном методе полимер осаждается на электродах, расстояние между которыми составляет 5-40 мм; в качестве электродов могут быть использованы пористые пластины.

Перед подачей потока мономера из камеры плазменной полимеризации воздух откачивают до остаточного давления около 10^{-1} Па. Затем в камеру подают пары мономера, доводят давление до 10 Па и вводят затем в камеру инертный газ, в результате чего давление возрастает до 25 ± 5 Па. После этого с помощью высокочастотного генератора создают тлеющий разряд, вызывающий полимеризацию мономера.

От гидрофильности образующегося полимера, естественно, зависит водопроницаемость получаемой мембраны. Так, если в качестве исходного мономера, используют метакриловую кислоту, проницаемость мембраны составляет $5,85 \cdot 10^{-6}$ м³/м²с, то при использовании в качестве исходного мономера винилацетата проницаемость составляет $2,02 \cdot 10^{-6}$ м³/м²с при почти одинаковой селективности по хлористому натрию. Мембраны, полученные методом плазменной полимеризации в ряде случаев, обладают высокой химической стойкостью, в частности, мембраны, полученные плазменной полимеризацией системы СО/Н₂О устойчивы к действию такого агрессивного реагента как хлор.

Глава 4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Для получения мембран могут быть использованы почти все известные методы переработки полимеров. Чаще всего мембраны формируют из растворов и расплавов. Широко используются методы получения пористых мембран путем вымывания наполнителя, выделения части полимера из монолитной пленки, иногда для ускорения этого процесса или для обеспечения его направленного проведения пленку предварительно подвергают различного рода физическим или физико-химическим воздействиям. Типичным примером является получение "ядерных" фильтров, при получении которых пористость материалу придается путем выделения полимера, предварительно локально деструктурированного воздействием адгезионного ультрафиолетового излучения.

Получение мембран спеканием полимеров, строганием пористых стержней, вальцеванием, межфазной поликонденсацией пока не нашло широкого практического распространения. Доминирующее положение занимает метод формирования мембран из растворов полимеров.

4.1. Получение мембран методом мокрого формования

Значительное количество мембран получают методом мокрого формования. Этот метод является почти универсальным, так как, варьируя условия на различных стадиях процесса можно получить практически все типы мембран - от диффузионных до микрофильтрационных.

Технологический процесс включает следующие основные стадии: растворение полимера, подготовку раствора полимера к формованию, формирование необходимой формы мембраны (пленки, полового волокна), из раствора полимера, осаждение полимера в виде пленки или волокна (формование), промывку свежесформованной мембраны, реализацию определенных операций, сортировку, упаковку.

Для получения некоторых типов мембран, особенно весьма асимметричных перед осаждением полимера с поверхности раствора ча-

стично испаряют растворитель (метод сухо-мокрого формования, рис. 4.1).

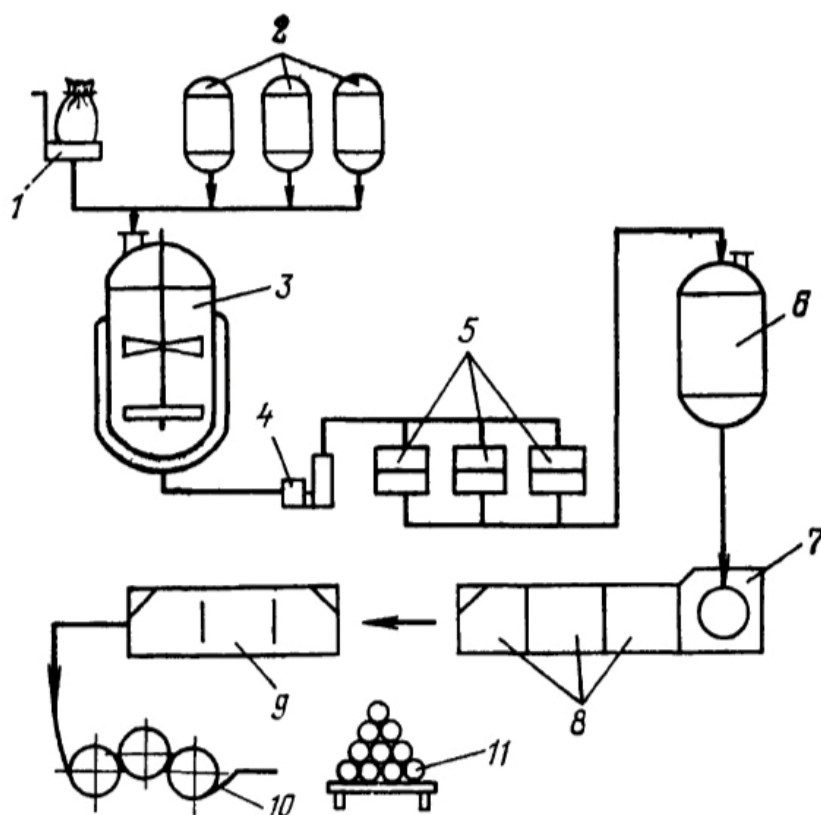


Рис. 4.1. Схема производства мембран методом мокрого формования:
1-весы; 2-мерники-дозаторы жидких компонентов; 3-бак-растворитель;
4-насос; 5-фильтры; 6-бак с формовочным раствором; 7-машина для формования; 8-машины для промывки; 9-машина для гидротермической обработки мембраны; 10-сушилка; 11-упаковочный стенд

В составе формовочного раствора входит полимер или смесь полимеров, растворитель, порообразователь (агент набухания), иногда осадитель, пластификатор и другие компоненты специального назначения.

Растворитель, применяемый для приготовления формовочного раствора, перерабатываемого методом мокрого формования, должен:

- неограниченно смешиваться с полимером и обеспечивать получение однородного концентрированного раствора;
- неограниченно смешиваться с компонентами осадительной ванны;

- не вызывать деструкций и других изменений полимера и прочих компонентов раствора;
- быть доступным, недорогим, обеспечивать возможность его регенерации.

Процесс растворения полимера является весьма ответственной операцией, так как соотношение компонентов раствора, его структура оказывают заметное влияние на свойства мембран. Продолжительность растворения полимера, однородность раствора в значительной степени зависят от типа аппарата, в котором ведут растворение, от режима перемешивания, порядка загрузки компонентов, температуры процесса.

Для приготовления формовочных растворов низкой вязкости используют аппараты с пропеллерными мешалками. Для получения высококонцентрированных растворов, с высокой вязкостью применяют аппараты с рамными, лопастными, спиральными, мешалками или аппараты со шнеками. Скорость вращения мешалки составляет 5-50 об/мин. Их изготавливают из коррозионностойкой стали или покрывают три защитными слоями эмали, стекла, стойкого полимера или иного материала.

Для лучшего растворения полимера загрузку компонентов в ряде случаев ведут частями. Сначала в аппарат заливают примерно половинное количество растворителя и проводят растворение (обычно 6-24 часов) до полного растворения полимера. Агент набухания и другие компоненты вводят либо готовый раствор, либо предварительно смешивают с растворителем или полимером. Часто во избежание образования сильно набухших комков полимера его загрузку ведут в охлажденный растворитель, затем при интенсивном перемешивании и охлаждении получают равномерную взвесь полимера в растворителе, после чего систему нагревают и получают однородный вязкий раствор.

Качество раствора контролируют, определяя его прозрачность, вязкость, концентрацию полимера, соотношение компонентов. В случае необходимости проводят корректировку по тому или иному компоненту.

Фильтрация раствора является необходимой и ответственной операцией, обеспечивающей удаление набухших частиц полимера

(гель частиц), минеральных примесей, нерастворенных частиц различного происхождения.

Фильтрация обычно проводят в несколько ступеней. Для этого применяют рамные, свечевые (металлокерамические, керамические) фильтры и фильтры с намывными слоями. Фильтрующий материал выбирают в зависимости от вязкости, загрязненности раствора и природы растворителя. В ряде случаев раствор подогревают для снижения вязкости. Величина предельного давления при фильтрации зависит от вязкости раствора и конструкции фильтра. Обычно она не превышает 2,5 МПа, хотя в отдельных случаях достигает 10 МПа. Для фильтрации растворов, имеющих невысокую вязкость, могут быть использованы фильтры, регенерируемые обратным током растворителя, а также самоочищающиеся фильтры с «металлической бумагой».

Обезвоздушивание формовочных растворов проводят для удаления из них пузырьков воздуха или другого газа. Необходимость этой операции вызвана тем, что пузырьки газа, попадая в мембрану, могут вызвать образование дефектов в материале. Растворенный воздух может выделяться в процессе формования при изменении температуры формовочного раствора и также становиться причиной появления дефектов в мембране. При получении полых волокон пузырьки газа вызывают, обрыв струек раствора, выходящих из отверстий фильеры.

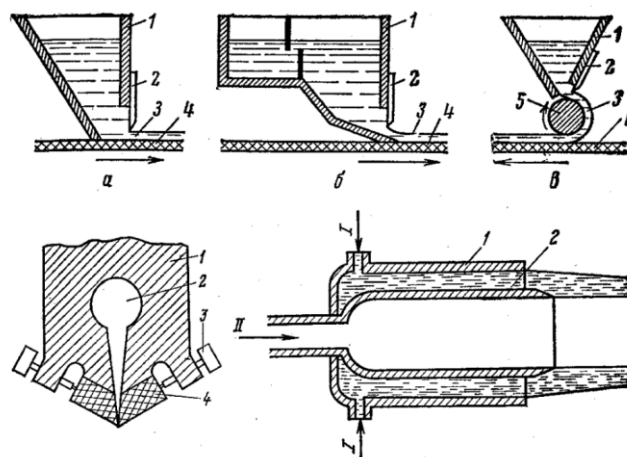


Рис. 4.2. Схемы фильер для формования мембран: а-намазывающего типа; б - льющая; в - с валиком; г - щелевая; д - кольцевая; а-в: 1 - корпус фильеры; 2 - подвижная планка (нож); 3 - формовочный раствор; 4 - движущаяся подложка; 5 - валик; г: 1 - корпус; 2 - полость для раствора; 3 - регулировочный винт; 4 - подвижная пластина; д: 1 - наружный слой; 2 - внутренний слой; 1 - формовочный раствор; 11 - осадитель

Удаление воздуха из растворов осуществляют как периодическим, так и непрерывным способами. При периодическом способе раствор длительное время выдерживают в баках при атмосферном или пониженном давлении. Продолжительность операции зависит от вязкости раствора, высоты слоя раствора и величины остаточного давления в аппарате. Обезвоздушивание растворов, содержащих малолетучие растворители, может осуществляться непрерывно при высокой температуре и под вакуумом. Для этого применяют аппараты, в которых раствор стекает по наклонно установленным внутри аппарата конусам тонким слоем.

Формирование формы мембраны раствора производят с помощью фильер, конструкцию которых выбирают, исходя из требуемой формы мембраны, вязкости раствора и летучести компонентов раствора.

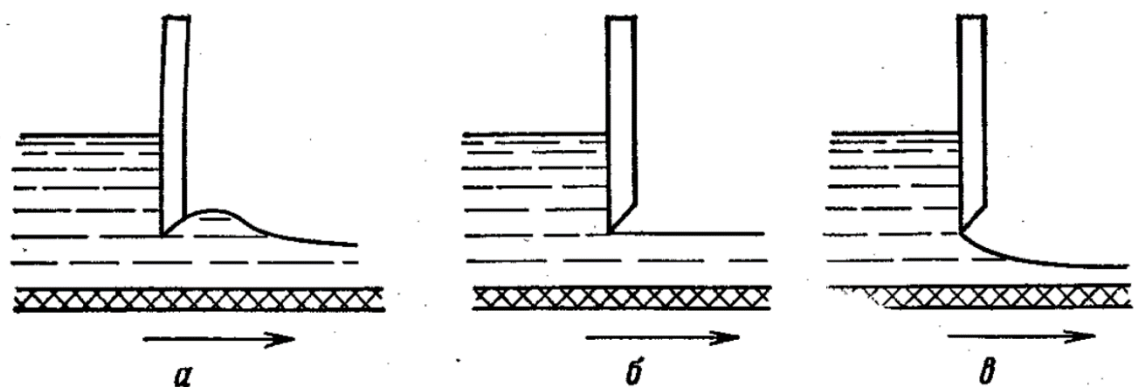


Рис. 4.3. Изменение толщины жидкой пленки при изменении скорости движения подложки: а - малая скорость; б - средняя скорость; в - высокая скорость

Для растворов высокой вязкости (выше 25 Па·с) применяют «намазывающие» фильеры (рис. 4.2, а), для менее вязких растворов используют льющие фильеры (рис. 4.2, б) или фильеры с валиком (рис. 4.2, в). Приведенные типы фильер используют при получении мембран в виде пленки для нанесения слоя раствора на движущуюся подложку (барабан, ленту). Для образования пленки при формировании мембран без предварительного нанесения раствора на подложку применяют щелевые фильеры (рис. 4.2, г). Изменением положения подвижных пластин регулируют ширину, образуемой ими щели и тем

самым устанавливают необходимую толщину мембраны. Для получения мембран в виде рукавов применяют кольцевые фильеры (рис. 4.2, д). Такую фильеру погружают краем в осадительную ванну. В зазор между наружным и внутренним корпусом подают формовочный раствор, а внутрь фильеры подают осадитель или газ для предотвращения смыкания стенок рукава.

Регулирование толщины слоя раствора, из которого будет сформована мембрана, осуществляют не только изменением величины зазора между ножом и движущейся подложкой, но и за счет изменения скорости движения последней. На рис. 4.3 приведены возможные варианты такого регулирования. За счет трения слоев раствора о нож фильеры в верхних слоях образующейся пленки наводится определенная ориентация полимерных цепей, которая может влиять на свойства мембраны.

Следует особо подчеркнуть важность тщательной шлифовки нижнего края ножа фильеры, так как от этого во многом зависит равномерность структуры будущей мембраны.

В качестве движущейся подложки для нанесения раствора используют барабаны, металлические бесконечные ленты, полимерные пленки или стеклянные пластины.

При выборе типа машины следует учитывать такие факторы, как вязкость раствора, летучесть растворителя и других компонентов формовочного раствора, коррозионную активность раствора и осадителя, продолжительность отдельных стадий процессов, характер физико-химического взаимодействия между раствором и подложкой. Как правило, формовочные машины представляют собой агрегаты, предназначенные для осуществления нескольких стадий технологического процесса получения мембран.

Машины барабанного типа более удобны для формования мембран из высоковязких растворов в легколетучих растворителях. Раствор полимера фильерой 3 (рис. 4.4) наносят на поверхность вращающегося барабана 2, который погружен в формовочную барку 1, залитую осадителем до определенного уровня. Изменяя уровень осадителя в ванне и скорость вращения барабана, можно регулировать продолжительность предформования и формования.

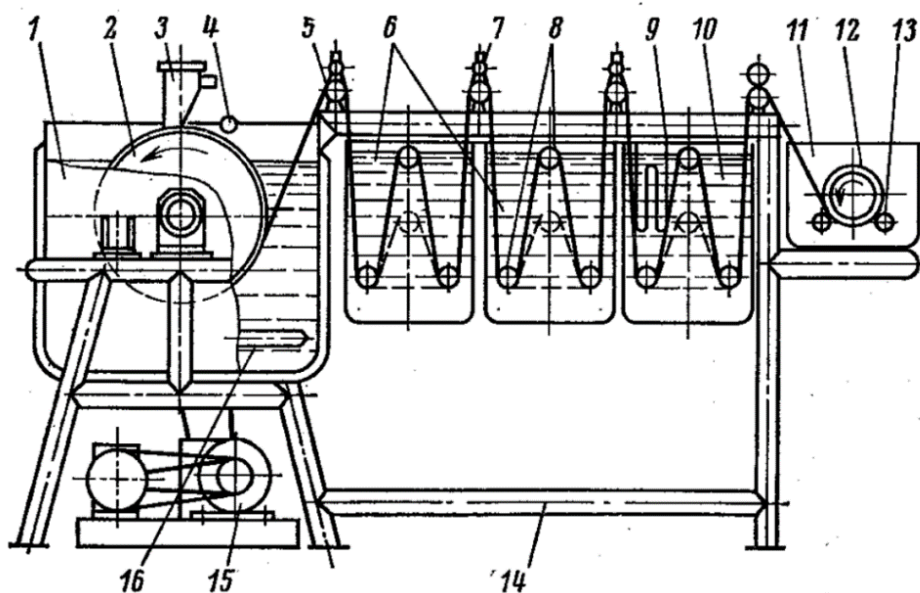


Рис. 4.4. Схема машины барабанного типа для получения мембран методом сухо-мокрого формования: 1 - формовочная барка; 2 - барабан; 3 - фильера; 4 - очиститель барабана; 5 - транспортирующий валик; 6 - барки для промывки пленки; 7 - ороситель; 8 - направляющие валики, 9 - нагреватель; 10 - ванна отжига; 11 - приемная барка; 12 - приемная бобина; 13 - приводящие валики; 14 - рама; 15 - привод; 16 - змеевик

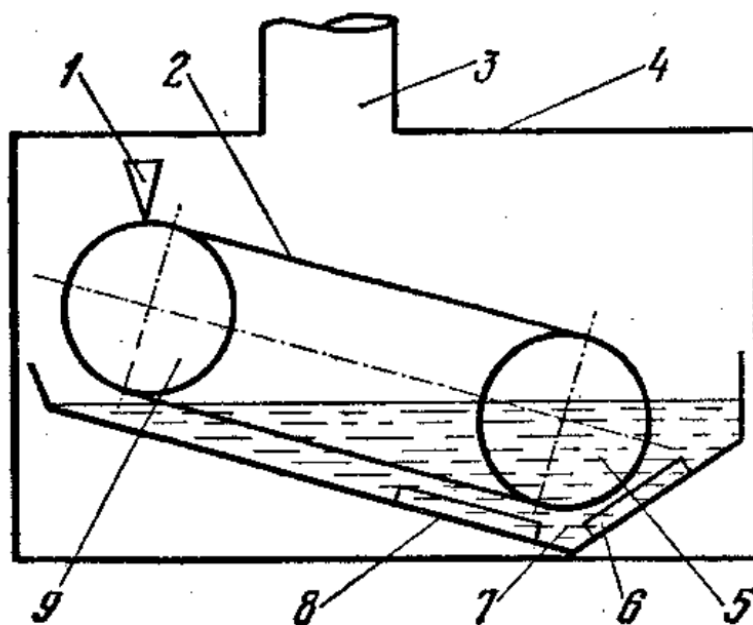


Рис. 4.5. Схема машины с бесконечной лентой для получения мембран методом мокрого формования: 1 - фильера; 2 - лента; 3 - патрубок для отсоса паров растворителя; 4 - кожух; 5, 9 - барабаны; 6 - нагреватели; 7 - осадитель; 8 - барка для осадителя

Машины ленто ленточного типа применяют при формировании мембран из растворов полимеров в труднолетучих растворителях, особенно если необходимо обеспечить сравнительно большую продолжительность предформования и в тех случаях, когда формовочный раствор имеет низкую вязкость. В отличие от барабанных машин на ленточных значительно проще осуществить перепад температур в различных зонах.

На рис. 4.5 приведена схема машины с бесконечной металлической лентой 2, натянутой на два барабана 5 и 9. Лента с барабанами заключена в кожух 4. Внутри кожуха помещена барка 8 для осадителя 7, снабженная нагревателями 6. Барабан 9 обогревается теплоносителем. Изменением положения фильеры 1 и направления движения ленты можно варьировать продолжительность предформования, температурный режим и другие параметры процесса.

Продолжительность *предформования* можно регулировать не только за счет изменения длины пути жидкой пленки до погружения ее в осадительную ванну, но и путем изменения в зоне предформования температуры и концентрации паров растворителя, а также скорости движения воздуха.

Основными технологическими параметрами стадии формования являются температура осадительной ванны и ее состав, а также скорость движения формируемой пленки.

На стадии формования в осадительной ванне образуется студень, импрегнированный смесью растворителя и осадителя. Из формовочного раствора в осадительную ванну выделяется растворитель; поэтому для поддержания постоянного состава ванны ее непрерывно разбавляют осадителем. В случае использования водной осадительной ванны для ее разбавления целесообразно использовать промывную воду с небольшим содержанием растворителя. Осадительную ванну направляют на участок регенерации растворителей. Термостатирование осадительной ванны осуществляют с помощью теплообменников, размещенных вне формовочной машины, а также с помощью змеевиков, уложенных в барке, либо заключением барки в термостатирующую рубашку.

Основными параметрами стадии отмывки мембраны от остаточного растворителя (в ряде случаев в осадителя) являются температура, скорость движения промывной жидкости и ее состав. Регулируя

эти параметры, можно изменять кинетику процесса и степень его завершения (полноту отмывки). Помимо этого, скорость и полноту отмывки зависят от конструкции используемого оборудования и структуры мембраны. Чем плотнее мембрана, тем длительнее ее промывка. Повышение температуры обычно ускоряет процесс. Однако этот путь не всегда приемлем, так как свежесформованная мембрана содержит значительное количество тепло ретракторов, и повышение температуры в нежелательных периодах промывки может вызвать изменения в структуре мембраны. Так для винил целлюлозных мембран температура стеклования в смеси воды с растворителями нехлорной и предела порядка 50°C, и нагрев промывной воды выше этой температуры может привести к деформации мембраны при проточке ее через промывные баки. Иногда отмывку мембран от остаточного растворителя и осадителя, осуществляют органическими жидкостями (спирты, ацетон и др.), не взаимодействующими с полимером.

С целью повышения производительности процесса промывки мембран организована рециркуляция проточной жидкости на последней стадии поддается чистая вода, которая по мере движения обогащается растворителем и с первой стадии промывки направляется либо на регенерацию, либо поступает в осадительную ванну. Промывка мембран может осуществляться в промывных барках (рис. 4.4), снабженных системой валиков, позволяющих удлинить путь мембраны в барке. Транспортирование мембраны через промывные баки должно осуществляться с большой осторожностью, так как физико-механические показатели мембран, благодаря их высокой пористости, очень низки. Для облегчения процесса протяжки мембраны в ваннах, все валики делают приводным.

Каскад машин обеспечивает необходимую степень промывки мембран. В этих же машинах может осуществляться обработка мембраны любыми жидкостями.

После промывки мембраны для обратного осмоса подвергают гидротермической обработке (отжигу). Отжиг мембран из ацетата целлюлозы производят в течение 1 - 10 мин горячей водой при температуре 70 - 100 °C. При этом повышается селективность мембраны и устойчивость их к повышенным давлениям. Отжиг пленочных мембран может быть осуществлен в аппарате, аналогичных промывных. Обычно эту операцию проводят, избегая натяжения пленки.

Перед сушкой во избежание необратимой усадки мембраны импонируют труднолетучими жидкостями, например, глицерином или его водными растворами. Иногда к глицерину добавляют поверхностно активные вещества. Импрегнирование может быть проведено в барке с транспортирующими валиками. Продолжительность операции составляет в зависимости от пористости мембраны и температуры от 2 до 30 минут. После импрегнирования мембрану высушивают. При этом вода испаряется, а глицерин (или другая труднолетучая жидкость) остается в мембране, заполняя поры.

Сушка мембран для обратного осмоса и ультрафильтрационных мембран, полученных по мокрому способу формования, не является обязательной операцией. Эта операция осуществляется при получении диффузионных и микрофильтрационных мембран, причем эти мембраны перед сушкой не подвергают импрегнированию. Температура сушки составляет 50 - 90 °С. Операция может проводиться контактным способом на сушильных барабанах или в туннельных сушилках горячим воздухом. В конце технологического процесса проводят *дефектоскопирование* мембран - визуальный просмотр поверхности для их отбраковки. При этом выявляют повреждения, случайные посторонние включения и другие видимые дефекты мембран. Операцию осуществляют путем перемотки мембран над поверхностью стеклянного столика, подсвеченного снизу. При просмотре на просвет легко обнаруживаются видимые дефекты.

Готовые мембраны упаковывают в виде рулонов, дисков, квадратов и листов другой формы. Упаковку производят в полиэтиленовые пакеты, пластмассовые или картонные коробки и другую тару. Упаковка должна обеспечивать длительное хранение мембран и сохранность при транспортировке.

Технологические процессы целесообразно строить таким образом, что использовать оборудование для получения широкого ассортимента мембран. На рис. 4.6 представлена схема комплексного производства ацетатных мембран для обратного осмоса, ультрафильтрации и микрофильтрации.

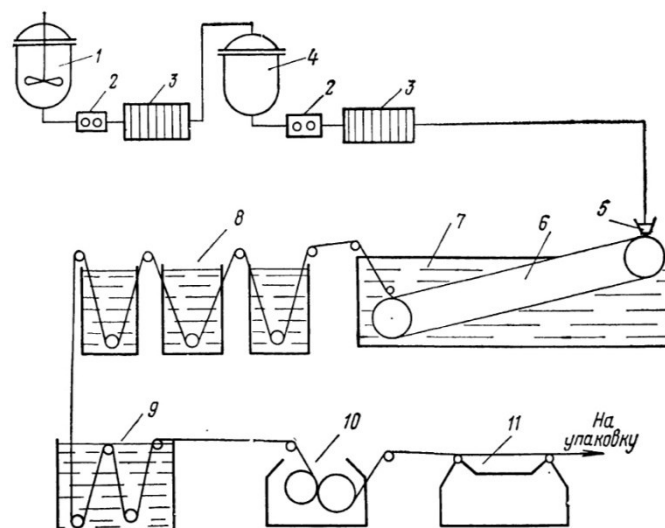


Рис.4.6. Схема производства мембран из ацетатов целлюлозы:
 1-аппарат для приготовления формовочного раствора; 2-насос;
 3-фильтр; 4-бак для обезвоздушивания формовочного раствора;
 5-фильера; 6-формовочный барабан; 7-осадительная ванна;
 8-машина для промывки мембраны; 9-машина для отделки мембраны;
 10-сушилка; 11-устройство для дефектоскопирования

В составе агрегата, узел приготовления для формования мембран, промывная машина, машина для отжига и импрегнирования мембран, барабанная сушилка и узел дефектоскопирования мембран,

На рис. 4.7 представлена схема получения мембран различных марок из растворов ароматических полиамидов в амидных растворителях.

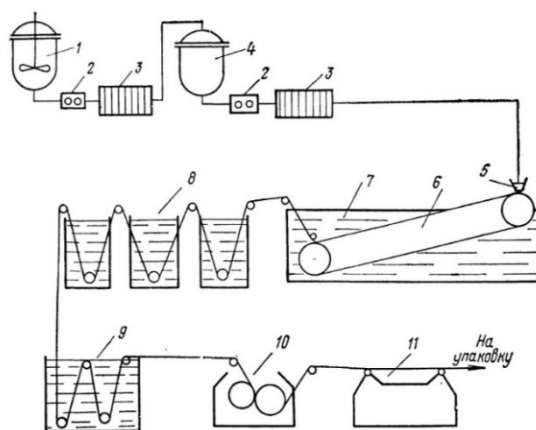


Рис.4.7. Схема производства мембран из ароматических полиамидов:
 1-аппарат для приготовления формовочного раствора; 2-насос; 3-фильтр;
 4-бак для обезвоздушивания формовочного раствора; 5-фильера;
 6-формующая лента; 7-осадительная ванна; 8-машина для промывки; 9-машина
 для отделки; 10-сушилка; 11-устройство для дефектоскопирования мембран

В этом процессе формование мембран осуществляют на машине ленточного типа по схеме, приведенной на рис. 4.5; ширина ленты 0,6 м, длина 28 м. Для промывки мембран предусмотрены машины с гидравлическим транспортированием. Решение остальных стадий процесса аналогично описанным выше для получения мембран из ацетатов целлюлозы.

4.2. Получение мембран методом сухого формования

Технологические процессы получения мембран *по способу сухого формования* складываются из стадий растворения полимера, подготовки раствора к формованию, формирования формы мембраны из раствора, отверждения полимера (формования) за счет испарения летучих растворителей, сушки, сортировки и упаковки. При необходимости в технологическую схему могут быть включены и другие стадии (промывка, импрегнирование и т. д.).

Приготовление раствора и подготовка его к формованию не отличаются от аналогичных операций, проводимых при получении мембран методом мокрого формования.

Важным технологическим требованием к растворителям при способе формования является высокая упругость паров. Это требование определяется необходимостью удаления достаточной части растворителя из формовочного раствора за время, ограниченное скоростью движения подложки с нанесенным слоем раствора и технически обоснованными габаритами машины для формования.

Формование мембран осуществляют на машинах барабанного (рис. 4.8) типа.

Отливочный барабан машины представляет собой стальной цилиндр, поверхность которого тщательно отполирована или покрыта тонким зеркальным слоем другого материала, обеспечивающего необходимую гладкость, коррозионную стойкость к компонентам раствора и низкую адгезию к материалу мембраны.

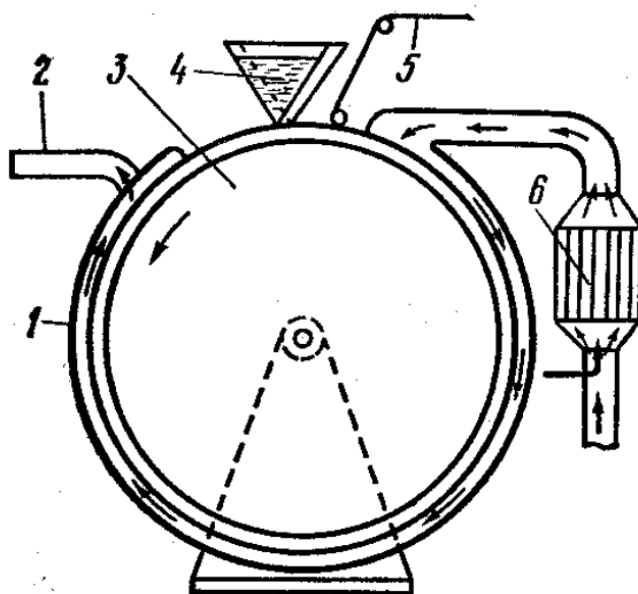


Рис. 4.8. Схема машины барабанного типа для получения мембран методом сухого формования: 1 - кожух; 2 - патрубок для отсоса газовой смеси; 3 - барабан; 4 - фильера; 5 - мембрана; 6 - подогреватель газовой смеси

Во внутреннюю часть барабана подают теплоноситель для поддержания необходимой температуры на поверхности барабана, а в кожух подают воздух или смесь газов для поддержания заданной температуры, влажности или определенного состава газовой смеси. Газовоздушная смесь должна постоянно циркулировать через систему теплообменников для поддержания необходимой температуры. Определенное количество смеси, обогащенной летучими компонентами раствора, направляют на рекуперацию.

Химическая модификация свойств полимеров в готовых изделиях, чаще всего в пленках, широко используется для придания им определенных свойств, позволяющих применять эти пленки в качестве мембран.

Модификация полимера может представлять собой либо самостоятельный технологический процесс, либо одну из стадий процесса. Примером этого может служить процесс получения гидратцеллюлозных мембран путем омыления ацетата или нитрата целлюлозы в виде пленки. Этот способ применяют в основном для получения ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран. Исходные мембраны с заданными характеристиками получают методом сухого или мокрого формования, а затем подвергают обработке спиртовыми, или

водно-солевыми, или пиридиновыми растворами щелочей. В процессе этой обработки происходит омыление сложноэфирных связей в полимерах.

Производство "ядерных" фильтров также может служить примером использования модификации полимера для получения мембран. Технологический процесс получения мембран по этому методу (рис. 4.9) состоит из стадий облучения пленки потоком заряженных частиц, например, тяжелых ионов окисления полимера, травления, вымывания продуктов деструкции и сушки мембраны. Иногда для интенсификации процессов травления мембрану дополнительно подвергают жесткому ультрафиолетовому облучению.

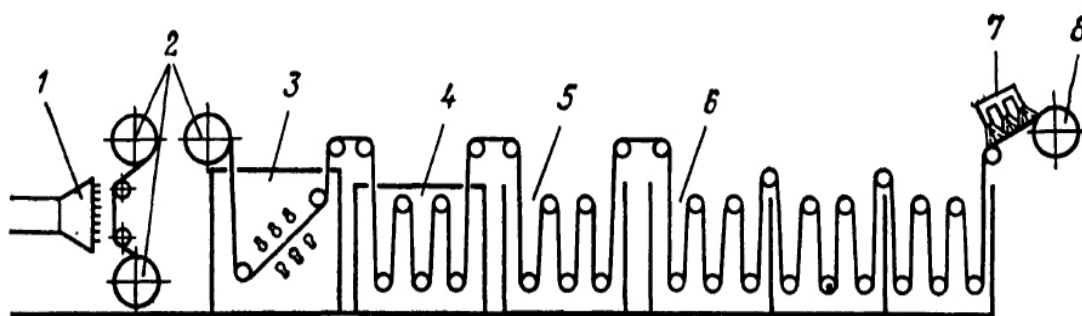


Рис.4.9. Схема технологического процесса получения «ядерных» фильтров:
1-источник ядерного излучения; 2-бобины с пленкой; 3-узел облучения ультрафиолетовыми лучами; 4-узел окисления; 5-узел травления ; 6-машина для промывки; 7-сушильное устройство; 8-бобина с мембраной

Монолитные пленки из поликарбоната, полиэтилентерефталата или иного полимера подвергают облучению потоком тяжелых ионов при перемотке с бобины на бобину. Облученную пленку заправляют в систему валиков, проводящих пленку через шкаф с лампами ультрафиолетового излучения, барку с окислителем, барку с раствором вытравливающего агента систему ванн для промывки. Затем мембрану высушивают и принимают на бобину.

Производство ядерных фильтров включает облучение пленок (в основном полиэтилентерефталатных) ионами ксеноне с интенсивностью пучка 10^{13} ион/с и последующее травление растворами щелочей. Мембранные фильтры фирмы «Нуклеопор» получают разрушением пластических материалов осколками деления, образующимися

при облучении тонкой пластинки урана- 235 потоком нейтронов из атомного реактора.

Характеристики ядерных мембран зависят от типа полимера, из которого изготовлена пленка, типа заряженных частиц, примененных для облучения, наличия примесей в полимере, состава агента травления и температуры травления, вида и продолжительности дополнительного облучения, типа окислителя, режима окисления и других факторов. Варьируются эти факторы, получают ядерные фильтры со строго заданными размерами пор и определенным количеством их на единице поверхности.

Изготовление мембран в виде покрытий или составных мембран осуществляют с целью улучшения прочностных характеристик мембраны, увеличения производительности за счет уменьшения толщины мембраны, уменьшения расхода полимера на образование мембраны, получения бездефектного селективного слоя, придания мембране сложной конфигурации.

В качестве подложек для получения составных мембран используют ткани, бумагу, нетканые материалы, пористые металлические листы, металлокерамику, пористые пластмассы, пористые пленки. Выбор подложки определяется целями, которые должны быть достигнуты при нанесении покрытия.

Составные мембраны могут быть получены любым известным способом, используемым для изготовления многослойных материалов. Покрытия из растворов и дисперсий полимеров наносят с помощью фильер валиков, а также путем погружения пористого материала в дисперсию или ее распыления. Выбор метода определяется вязкостью раствора, составом жидких компонентов (большое значение имеет летучесть жидкостей), толщиной необходимого покрытия.

Нанесение растворов полимеров на подложки из пористого материала с помощью фильер не отличается от процесса нанесения растворов на гладкие поверхности. Технологическая схема получения ультрафильтрационных мембран из ацетата целлюлозы на бумажной подложке методом сухого формования приведена на рисунке 4.10. В этой схеме роль непрерывно движущейся поверхности выполняет полотно бумаги, на которую наносится слой формовочного раствора.

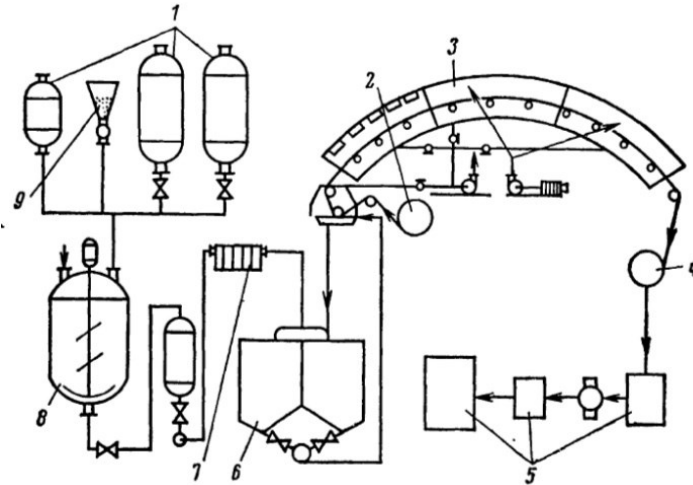


Рис. 4.10. Технологическая схема получения ультрафильтров на бумажной подложке: 1-мерники исходных компонентов; 2-рулон бумаги; 3-поливальная машина; 4-бобина с ультрафильтром; 5-узел резки; 6-бак с формовочным раствором; 7-фильтр-пресс; 8-растворитель

Режим формования волокна (температура в плавильной головке, температура в шахте, скорость приема нити и т.п.) зависит от природы полимера. Так при формировании полого волокна из поликаприама температура в прядильной головке составляет 250-260°C, при формировании волокна из полиэтилентерефталата 270-275°C, из полипропилена - около 250°C.

Полые волокна с селективно проницаемыми стенками в зависимости от значения и материала, из которого они изготовлены, имеют наружный диаметр D_n от 40 до 2500 мкм и внутренний диаметр $D_{вн}$ от 20 до 1500 мкм. С точки зрения устойчивости полых волокон к действию внешних нагрузок важной характеристикой является отношение толщины стенки δ к наружному диаметру D_n . Разрушающее напряжение P_c , коэффициент Пуассона μ , наружный диаметр D_n , внутренний диаметр $D_{вн}$ и начальный модуль E волокна связаны уравнением

$$p_c = \frac{2E}{1 - \mu^2} \left(\frac{D_n - D_{вн}}{D_n + D_{вн}} \right)^3 \quad (4.1)$$

Для равновесно набухшего в воде полого волокна из ацетата целлюлозы $E = 0,6-2,0$ ГПа [13]. При $\delta/D_n = 1/4$ P_c по уравнению (4.1) для этого волокна должно составлять 130 МПа. Практически P_c ока-

зывается значительно ниже и составляет 50-80 МПа, что связано с наличием в стенках волокна микродефектов и отклонением формы сечения от круглого. Если σ - напряжение, вызывающее деформацию волокна, то для круглого волокна справедливо уравнение:

$$\frac{P_c}{\sigma} = \frac{2\delta}{D_n} \quad (4.2)$$

Это уравнение позволяет рассчитать величину δ/D_n для волокна, предназначенного к эксплуатации при различных рабочих давлениях. Например, для волокна, используемого в процессе обратного осмоса, где давление обычно достигает 2,5-3,0 МПа, величина δ/D_n не должна быть ниже 0,25. Для волокна, используемого в гемодиализаторах, где рабочее давление мало, величина δ/D_n составляет 0,08- 0,1.

Соотношение геометрических характеристик полого волокна оказывает влияние не только на механические свойства, но и на его производительность. Соотношение значений удельной производительности полого волокна и плоской мембраны описывается уравнением

$$I_B = \frac{I_{пл}\delta}{r \ln(D_n/D_{вн})} \quad (4.3)$$

где I_B и $I_{пл}$ удельная производительность соответственно полого волокна и плоской мембраны; r — радиус полого волокна, значение которого используют для расчета разделяющей поверхности.

Обычно при подаче разделяемой системы на внешнюю поверхность полого волокна для расчетов используют r_n , а при подаче разделяемой системы в канал волокна $r_{вн}$ ($r_n = D_n/2$; $r_{вн} = D_{вн}/2$). Если необходимо сравнить значения удельной производительности полого волокна и плоской мембраны при одинаковой разделяющей поверхности, то для расчета поверхности следует принять значение радиуса

$$r_0 = \frac{r_n - r_{вн}}{\ln(r_n/r_{вн})} \quad (4.4)$$

Полые волокна получают из расплавов полимеров, из пластифицированных полимеров, а также из растворов методами сухого, мокрого и сухо-мокрого формования.

Особую роль при получении полых волокон играет выбор конструкции фильера. Для формования полых волокон применяют филье-

ры различных типов: с фигурными отверстиями, со стержнями в отверстиях и с капиллярами в отверстиях. Фигурные отверстия имеют различную форму. Например, используют фильеры с отверстиями в виде спирали, в виде V-образных прорезей, между концами которых имеются узкие перемычки, в виде одной или нескольких дугообразных прорезей (рис. 4.11). Применение фильер с фигурными отверстиями предпочтительно для формования полых волокон из расплавов полимеров. Выходящие из отверстий струйки расплава расширяются и, сливаясь, образуют волокно с каналом в центре. Достоинством этих фильер являются простота изготовления и низкая стоимость, недостатком возможность образования дефектов в местах слияния струек расплава или раствора.

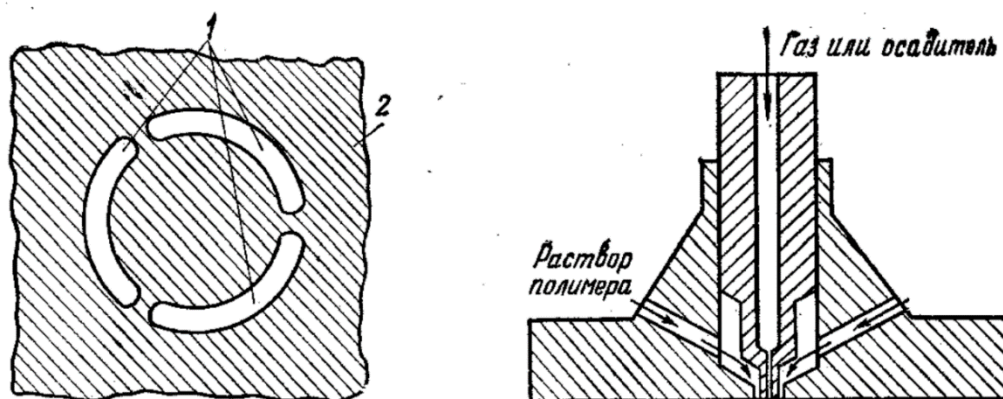


Рис. 4.11. Схема отверстий (в виде сегментных дуг) фильеры для формования полых волокон: 1 - отверстия; 2 - фильера

Рис. 4.12. Схема отверстия (с капилляром) фильеры для формования полых волокон

Вероятность образования дефектов уменьшается при использовании для формования полых волокон фильер со стержнями в отверстиях. Стержни имеют различную систему крепления. Такие фильеры с успехом применяют для формования волокон из расплавов полиамидов, полиэфиров и полиолефинов. Они могут быть использованы и для получения полых волокон методом сухого формования из растворов полимеров в летучих растворителях. При этом испаряющийся внутрь канала растворитель препятствует смыканию стенок волокна.

Наиболее совершенными и универсальными являются фильеры с капиллярами в отверстиях (рис. 4.12). Формовочный раствор подают

в зазор, образуемый корпусом фильеры и стенками капилляра. В канал капилляра подают газ или жидкость, регулируя давление которых можно изменять геометрические характеристики полого волокна.

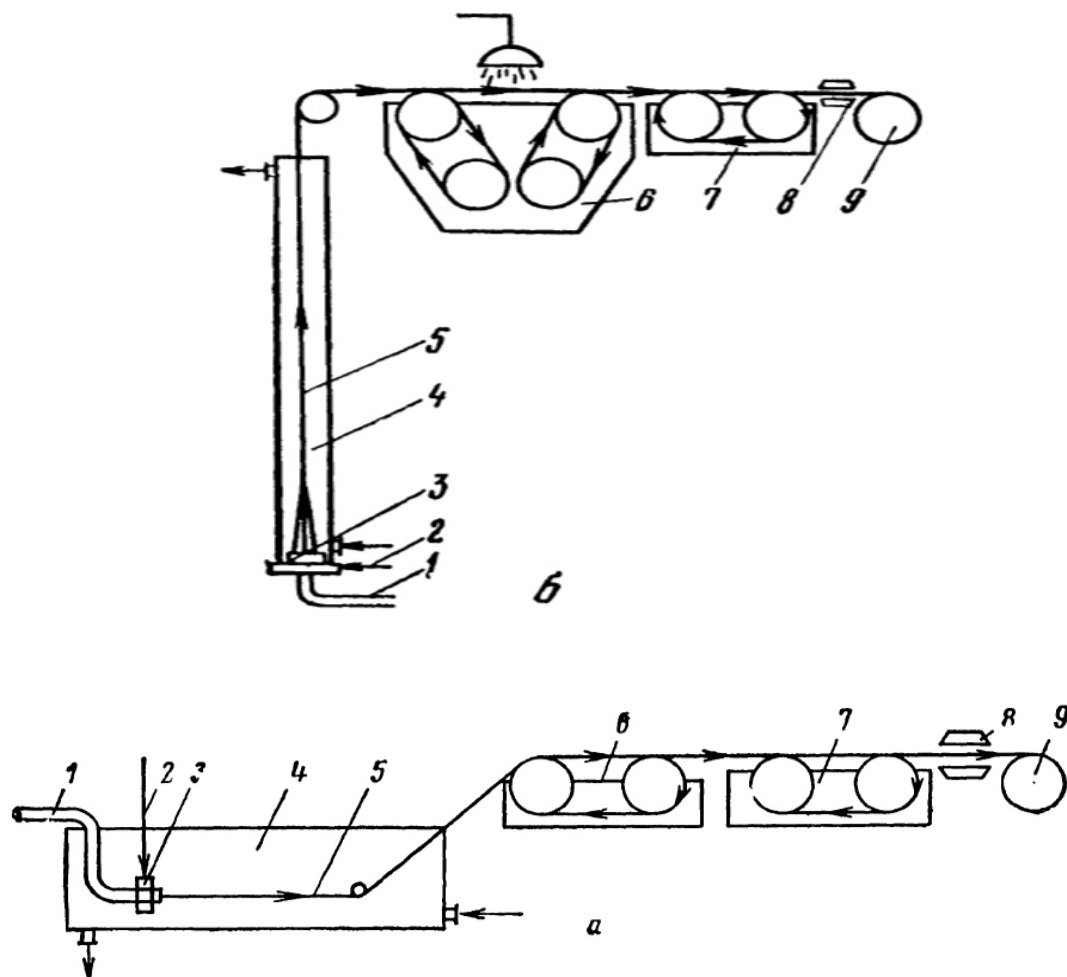


Рис. 4.13. Схемы получения полого волокна методом мокрого формования (а-горизонтальная; б-вертикальная): 1-растворопровод; 2-трубопровод для подачи газа (жидкости); 3-фильера; 4-осадительная ванна; 5-нить; 6-устройство для промывки; 7-устройство для импрегнирования; 8-сушилка; 9-бобина

Эффективным методом получения высокопористых полых волокон является мокрое формование. Получение волокна этим способом может быть реализовано по горизонтальной и вертикальной схемам (рис. 4.13). Формовочный раствор 1, а также газ (или осадитель) 2 попадают к фильере 3. Обычно используют фильеры с капиллярами в отверстиях. В осадительной ванне 4 происходит образование полый нити 5. Сформованное волокно подвергают тщательной промывке в

специальных аппаратах (барках, на цилиндрах и др.) 6 и в зависимости от назначения - отжигу и (или) импрегнированию нелетучим не-растворителем 7, сушке 8 и принимают на бобину 9.

Методом мокрого формования получают полые волокна из ацетатов целлюлозы, ароматических полиамидов, поливинилового спирта, сополимеров акрилонитрила с другими винильными мономерами, полисульфона, полибензимидазола. Этим методом формуют такое гидратцеллюлозное волокно по медноаммиачному способу, которое используют для изготовления гемодиализаторов.

Изменение условий формования, в частности, скорости осаждения полимера позволяет в широком диапазоне варьировать структуру и свойства волокон. При формовании волокна из ароматического полиамида было показано, что осаждение полимера в "жестких" условиях (водная осадительная ванна) приводит к образованию в стенках волокна крупных вакуолей, структура волокна оказывается весьма неоднородной. Увеличение в осадительной ванне содержания растворителя позволяет повышать однородность структуры стенок волокна, получить равномерную полимерную сетку. Физико-химические аспекты этого явления были рассмотрены в главе 3.

Полые волокна для процесса обратного осмоса могут быть получены методом сухо-мокрого формования (рис. 4.14).

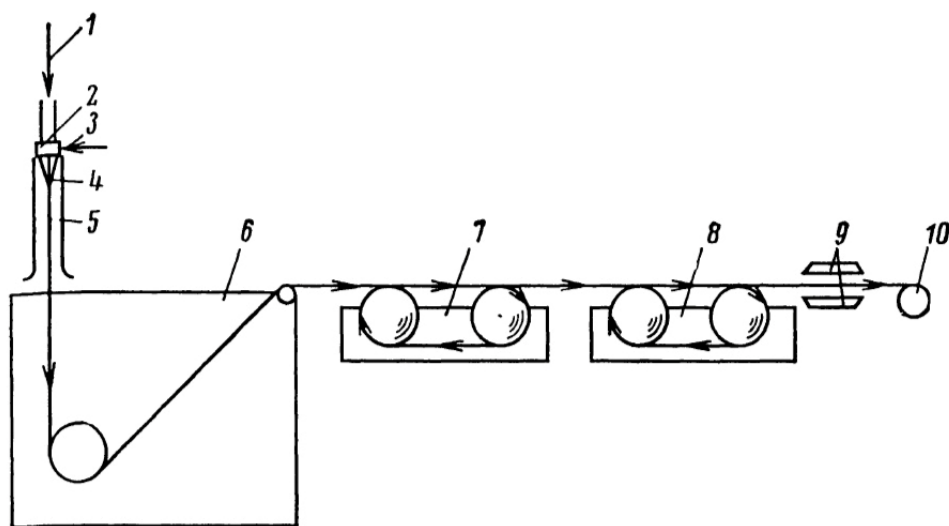


Рис. 4.14. Схема получения полого волокна методом сухого-мокрого формования: 1-формовочный раствор; 2-фильера; 3-сжатый газ; 4-струйки раствора; 5-шахта; 6-осадительная ванна; 7-устройство для промывки; 8-устройство для гидротермической обработки; 9-сушилка; 10-приемное устройство (бобина)

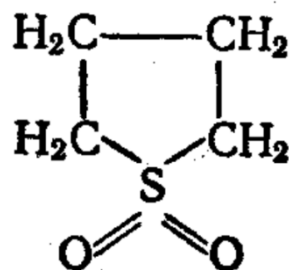
Формовочный раствор 1 подают к фильере 2. Одновременно в капилляры фильеры поступает сжатый воздух 3. Выходящие из фильеры полые струйки раствора полимера 4 поступают в шахту 5, где с поверхности струек испаряется растворитель. Затем струйки раствора поступают в осадительную ванну 6, где происходит образование волокна. Сформованное волокно отмывают от растворителя 7 и подвергают гидротермической обработке 8. в ряде случаев волокно может быть подвергнуто сушке 9, после чего его принимают на бобину 10. Во избежание смыкания пор при сушке волокно подвергают импрегнированию труднолетучим нерастворителем.

4.3. Получение мембран методом сухо-мокрого формования

Методом сухо-мокрого формования получают полое волокно из полисульфонов, ароматических полиамидов, эфиров целлюлозы и ряда других полимеров. Полисульфоновые полые волокна формируют из растворов полимера в деметилацетамиде (с добавкой в раствор поливинилпирролидона). Вязкость формовочных растворов при 50°C достигает 5000 Па·с. В качестве осадителя используют водные растворы диметилацетамида. Полученное волокно имеет ассиметричную стенку, не содержащую микропустот и уплотненных участков.

Значительный интерес представляет процесс получения триацетатного полого волокна. По сравнению с волокном из вторичного ацетата целлюлозы триацетатное волокно имеет более высокую устойчивость к действию высоких давлений и обеспечивает более высокую селективность при разделении водных растворов солей.

Для формования волокна используют триацетат целлюлозы с молекулярной массой около 40 000, в качестве пластификатора используют сульфолан:



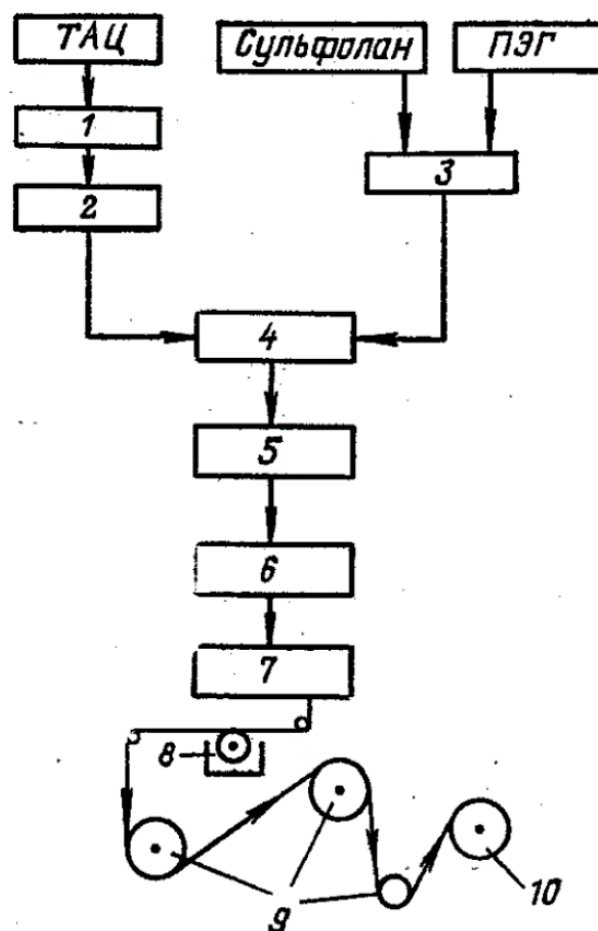


Рис. 4.15. Схема получения полого волокна формованием из пластифицированного триацетата целлюлозы: 1 - измельчение полимера; 2 – вакуумная сушка; 3 - вакуумная дистилляция растворителя; 4 - смешение компонентов; 5 - экструдирование; 6 - подача формовочной массы дозирующим насосом; 7 - формование волокна через фильеры; 8 - замасливание волокна; 9 - вытягивание волок на; 10 - прием на паковку готового волокна

Сульфолан имеет температуру кипения 287 °С, хорошо смешивается с водой. Порообразователем служит полиэтиленгликоль с молекулярной массой около 400. На рис. 4.15 представлена принципиальная схема получения триацетатного волокна. Триацетат целлюлозы (ТАЦ) подвергают измельчению и просеивают через сита с размером отверстий 0,35 мм, после чего высушивают при 175°С в токе сухого азота до влажности 0,05%. Сульфолан и полиэтиленгликоль (ПЭГ) высушивают до 0,01%. Смешение компонентов производят с помощью мешалки при повышенной температуре в токе сухого азота. Соотношение компонентов ТАЦ: сульфолан: ПЭГ = 1,00: 0,25: 0,20. Смесь вибратором подают в экструдер.

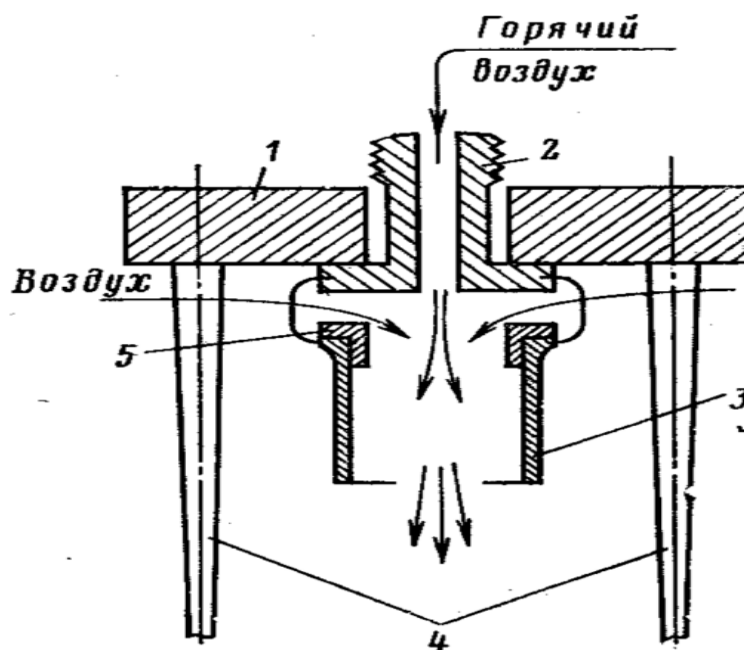


Рис. 4.16. Схемы фильеры для формирования полого волокна из пластифицированного триацетата целлюлозы: 1- корпус фильеры; 2 - полый болт; 3 - насадка Вентури; 4 - полые струйки формовочной 5 - кольцо

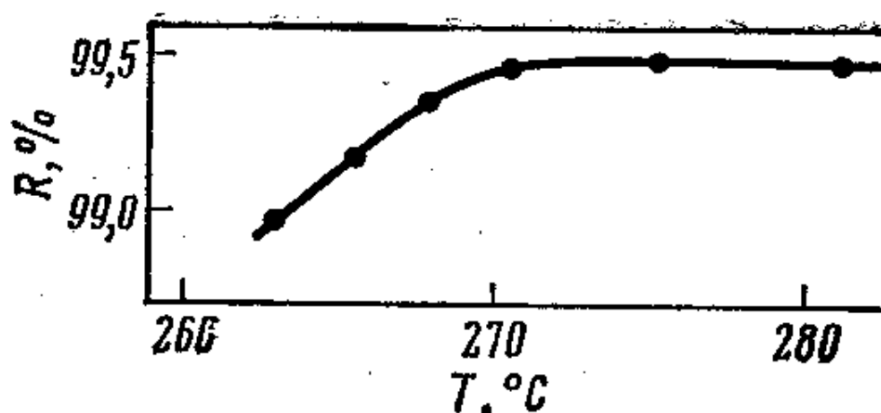


Рис. 4.17. Зависимость селективности R-триацетатного волокна от температуры формования. А - зона дозирования, Б - зона сжатия, В - зона увеличения объема

Полученная в экструдере масса дозирующим насосом подается к фильере, имеющей от 16 до 32 отверстий. На рис. 4.16 представлен разрез фильеры. Отличительной особенностью этой фильеры с капиллярами в отверстиях (на рисунке не показаны) является наличие в центре трубки Вентури.

Подаваемая через полый болт струя воздуха при прохождении трубки Вентури создает под фильерой разрежение. Из окружающей среды в зону разрежения поступает воздух, что обеспечивает быстрое охлаждение струек формовочной композиции. Это необходимо для того, чтобы зафиксировать форму полой нити, формируемой из массы, нагретой до 260-270°C. Температура формовочной композиции влияет на свойства получаемого волокна (рис. 4.17). При температуре массы ниже 240—250°C вязкость ее очень сильно зависит от температуры, формируется нить с весьма непрочными стенками. При температуре выше 300°C наблюдается пульсация формовочной, композиции, и давление газа в канале не удается стабильно поддерживать на одном уровне.

Из сформованного волокна в течение 30-60 минут водой экстрагируют сульфолан и полиэтиленгликоль, причем температура экстракции является важным технологическим параметром.

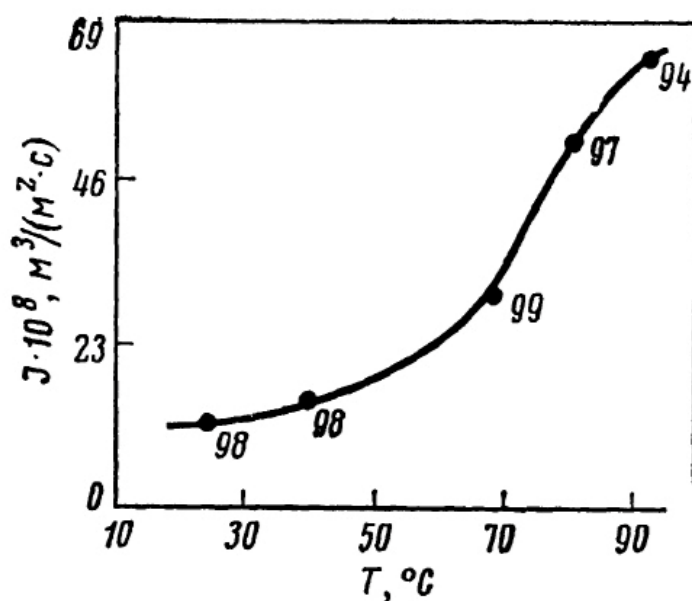


Рис. 4.18. Зависимость проницаемости J триацетатного полого волокна от температуры экстракции пластификаторов t . (Числа около точек указывают селективность по NaCl в %)

На рис. 4.18. приведена зависимость проницаемости волокна от температуры экстракции, откуда следует, что наиболее благоприятное сочетание селективности и проницаемости волокна имеет место при температуре экстрагирующей воды 70+10°C. При более высокой температуре экстракция наблюдается ухудшение селективности, при бо-

лее низкой - недостаточна проницаемость волокна. Готовое волокно имеет $D_n = 60$ мкм, $D_b = 30$ мкм. Высушивание волокна после экстракции пластификаторов приводит к необратимому изменению его свойств. Поэтому целесообразно проводить экстракцию пластификаторов после изготовления из волокна разделительного элемента.

Кроме описанных способов формования полых волокон необходимо упомянуть о способе получения составных мембран в виде полых волокон. Основой такого материала может служить крупнопористое полое волокно. На это волокно наносят тонкий плотный слой другого полимера, обеспечивающий разделяющую способность стенок. Разработан способ и создана установка для непрерывного нанесения на крупнопористые волокна слоя полисульфона из его растворов в диметилформамиде. Волокно, покрытое слоем раствора полимера, направляют в осадительную ванну, где полимер в виде тонкой пленки осаждается на волокне, после чего составное полое волокна подвергают гидротермической обработке и сушат.

Рассматривая динамику развития технологии полых волокон, нельзя не отметить непрерывное совершенствование как самих волокон (повышение селективности, увеличение проницаемости, удлинение сроков эксплуатации), так и процессов их изготовления (переход к переработке систем с высокой концентрацией полимера, повышение скоростей формования и т.п.). Эти тенденции, по-видимому, получают еще большее развитие в будущем.

Появился ряд разработок, посвященных получению ультратонких мембранных слоев на пористых основах новыми методами. Хотя эти разработки еще не получили воплощения в технологических процессах, целесообразно рассмотреть их, поскольку реализация этих процессов является весьма перспективной.

Прежде всего, это касается формования тонких пленок полимера на поверхности жидкости, с последующим нанесением их на пористые основы. Способ позволяет получать тонкие покрытия вплоть до мономолекулярных слоев. Сущность метода заключается в том, что раствор полимера наносят на поверхность инертной не смешивающейся с раствором жидкости, имеющей более высокую плотность, чем плотность раствора полимера. В результате растекания раствора на поверхности жидкости и испарения растворителя формируется тонкая пленка. Если под такую пленку подвести пористую подложку

и с ее помощью вытянуть пленку, то после удаления инертной жидкости образуется мембрана с очень тонким активным слоем. Процесс нанесения тонких пленок на подложку может быть непрерывным. В этом случае раствор полимера непрерывно стекает на поверхность жидкости по наклонной пластине, образующаяся пленка вытягивается с поверхности раствора непрерывно движущейся пористой основой. Таким образом, можно получать мембраны с толщиной диффузионного слоя от 0,5 до 5 нм. В качестве подложки используют материал с порами 50,0-200 нм. Активный слой можно изготавливать из различных полимеров, например, акрилонитрила, бутадиена, полисахаридов, галоидпроизводных, силиконовых каучуков и др.

Вариантом этого способа является метод получения мембран на границе раздел подвижных фаз. В этом случае раствор полимера прикрыт сверху инертной жидкостью, предотвращающей преждевременное испарения растворителя и изменение концентрации раствора. Вывод полимерного раствора на поверхность жидкости осуществляется с помощью барабана, погруженного в раствор полимера, который при вращении захватывает тонкий слой раствора, вынося его на поверхность. Раствор растекается по поверхности, высыхает, и высохшая полимерная пленка подхватывается непрерывно движущейся основой. Таким образом, устраняются трудности дозирования раствора и неоднородности по толщине слоя вследствие просыхания раствора при течении, на наклонной поверхности.

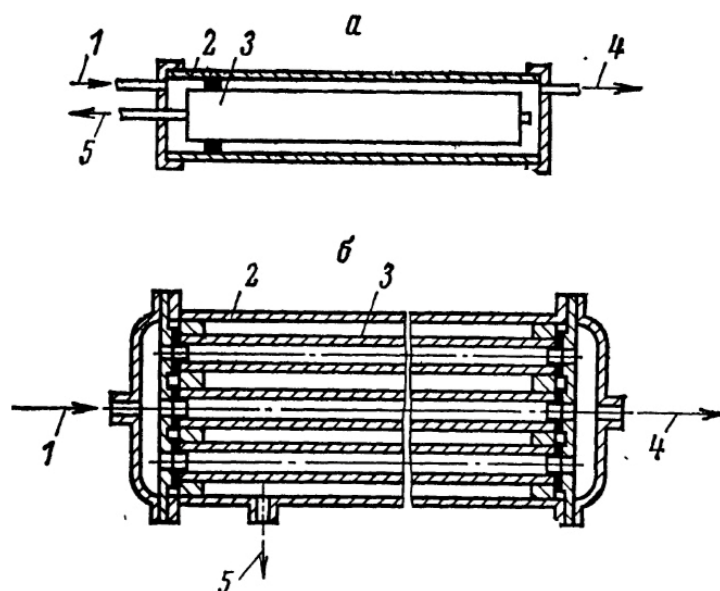
Несмотря на значительные технологические трудности получения мембран на границе раздела фаз, эти методы привлекают возможностью получения очень тонких полимерных слоев и повышения производительности мембран. Разработаны методы получения тонких полимерных пленок путем их прямого синтеза на границе раздела двух жидких: фаз в результате реакции поликонденсации. Образующуюся при этом полиамидную пленку вытягивают из жидкости и наносят на подложку. Достоинством этого метода является отсутствие стадии приготовления полимерного раствора, что значительно ускоряет процесс получения мембраны.

Глава 5

АППАРАТЫ И УСТАНОВКИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

5.1. Разделительные элементы и аппараты на их основе

Основными узлами установок мембранного разделения являются разделительные аппараты, которые включает в себя напорный и безнапорный корпус со штуцерами для подключения линий разделяемой системы и ее компонентов (рис. 5.1). Разработан так же ряд конструкций бескорпусных аппаратов для использования плоских разделительных элементов.



*Рис. 5.1. Схема разделительных аппаратов:
А-с напорным корпусом; Б-с безнапорным корпусом;
1-разделяемая система; 2-корпус; 3-разделительный элемент; 4-поток
малопроникающего компонента; 5-поток проникающего компонента*

Напорные корпуса аппаратов изготавливают из нержавеющей стали или стеклопластиков. Они должны выдерживать давление от 3,0 до 10,0 МПа в аппаратах для обратного осмоса, до 1,0 реже до 2,0 МПа в ультрафильтрационных аппаратах и от 0,1 до 10,0 МПа в аппаратах для разделения газовых смесей.

В аппаратах для мембранного разделения жидких смесей безнапорные корпуса предназначены для сбора проникающего компонента (фильтрате)* и защиты его от загрязнений и рассчитываются на работу под давлением не более 0,2 МПа. Их изготавливают из сополимера АБС, ударопрочного полистирола, ПВХ, ацетобутирата, целлюлозы и других полимеров

При использовании пленочных мембран основными составляющими разделительного элемента являются мембрана 1, подложка 2, опора, противостоящая давлению разделяемого раствора 3.

Требования к мембранам, используемым в составе разделительных элементов, изложены в главе 2. Подложка под мембрану является одной из основных составных частей всех видов разделительных элементов за исключением элементов на основе полого волокна.

Подложка должна быть мелкопористой, устойчивой к высоким давлениям, она не должна деформироваться и не должна менять, своих свойств при длительной эксплуатации. Подложка служит механической опорой для мембраны, и должна обеспечивать транспортировку проникающего компонента разделяемой системы от мембраны в отводящий канал без больших гидравлических и аэродинамических сопротивлений. При этом она не должна загрязнять фильтрат посторонними веществами. Подложки под мембрану изготавливают из пористых металлов, керамики, пластмасс, бумаги, тканых и нетканых (в том числе плетеных) материалов. Для изготовления подложек используют материалы устойчивые к гниению, коррозии и гидролитическим и микробиологическим воздействиям. Поверхность и структура подложки должны быть такими, чтобы по возможности меньше создавать в местах контакта с мембраной зоны, препятствующие выводу проникающего компонента. Если в качестве подложки под мембрану используют хорошо обработанные поверхности пористых или перфорированных металлов, керамики, иногда жестких поропластов, особенно для процессов с небольшими давлениями, то нет необходимости в дополнительной опоре для обеспечения достаточной прочности. В этом случае подложка одновременно выполняет и роль опорного элемента. В других случаях подложку укладывают на достаточно жесткую и прочную опору – каркас.

В качестве опор используют пористые стеклопластиковые каркасы, перфорированные или пористые металлические, пластмассовые

пластины, трубы, а также оплетки из высокопрочных волокон или металлической проволоки.

Опора под подложку становится ненужной, если давление в двух соседних камерах взаимно уравновешенно. Такой случай имеет место в разделительных элементах рулонного типа, а также в многоканальных элементах конструкции типа пчелиных сот.

Система подвода и распределения, разделяемых в аппаратах должна обеспечивать хорошие гидродинамические условия для разделения, отсутствие застойных зон, турбулизацию потока и предотвращение отложения осадков на поверхности мембран. Это достигается выбором определенной площади сечения потоков, скорости движения разделяемого потока и рядом конструктивных особенностей, характерных для каждого типа элементов.

Система отвода фильтрата не должна создавать больших гидравлических сопротивлений его потоку. В аппаратах часто предусматривают возможность раздельного отвода фильтрата из каждого элемента.

Для крепления разделительных элементов в корпусах аппаратах используют отводящие центральные трубки, уплотнительные кольца и прокладки. Материал для изготовления уплотнителей не должен набухать и разрушаться под действием разделяемых систем должен быть, эластичным иметь достаточный модуль упругости, чтобы обеспечить хорошую герметизацию. Для этих целей наиболее приемлемы материалы из наполненных силиконовых каучуков.

В настоящее время в промышленности используют четыре основных типа разделительных элементов: 1 – плоскокамерные в конструкциях аппаратов типа «фильтр-пресс», 2 – рулонные, 3 – трубчатые, 4 – на основе полных волокон.

5.2. Плоскокамерные разделительные элементы и аппараты

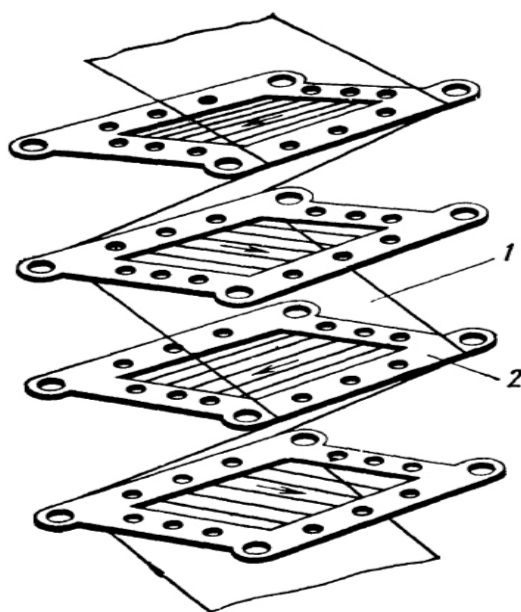
Одна из первых конструкций плоско – фильтрующих элементов было использована в аппаратах типа «фильтр-пресс» фирмой «Лероджет Дженерал».

В настоящее время разработаны многочисленные варианты аппаратов с использованием различных плоско – камерных фильтрующих элементов. В этих элементах полупроницаемую мембрану пря-

моугольной или круглой конфигурации укладывают на подложку и дренажный материал.

Положительной особенностью плоскостных элементов является простота конструктивных решений.

Основным недостатком аппаратов с плоскими элементами является использование ручных операций при их сборке и разборке, высокая металлоемкость, низкая плотность укладки мембран в единицу объема, сложность в герметизации отдельных узлов. Стремление к уменьшению трудоемкости операций по сборке аппаратов привело к созданию конструкции, в которой укладка мембран осуществляется на опорные плиты не отдельными листами, а в виде непрерывной ленты (рис. 5.2) [6].



*Рис. 5.2. Схема аппарата типа «фильтр-пресс»:
1-мембрана в виде непрерывной ленты; 2-опорная плита*

Наиболее перспективными конструкциями аппаратов с плоскими разделительными элементами являются аппараты, в которых предусмотрена блочная замена отработанных мембран. Такие блоки должны быть просты в эксплуатации и изготавливаться на специализированных предприятиях с гарантией качества используемых мембран и сборки. Это позволяет при эксплуатации аппаратов исключить сложные и трудоемкие операции по замене отработанных мембран,

так как замена блока элементов производится значительно проще и не требует высокой квалификации обслуживающего персонала.

5.3. Трубчатые разделительные элементы и аппараты

Преимуществом трубчатых разделительных элементов является возможность их использования для разделения систем, содержащих взвешенные частицы, невысокие требования к предварительной очистке разделяемых систем, возможность предотвращения образования осадка в процессе разделения и легкость очистки поверхности мембран от осадков.

По конструкции и способом изготовления трубчатые разделительные элементы делятся на три типа:

- с подачей разделяемых систем внутрь трубки;
- с подачей разделяемых систем снаружи трубки;
- с подачей разделяемых систем внутрь и снаружи трубки одновременно.

Элементы первого типа представляют собой трубки, с нанесенными на внутренней поверхности мембранами. Оптимальный диаметр трубчатой мембраны в таких элементах находится в пределах 8,5 - 25 мм. В аппарате трубки уложены в виде блоков, концы которых залиты герметизирующим компаундом.

В элементах с подачей разделяемой среды внутрь трубки мембрана работает на растяжение, аппарат имеет безнапорный корпус. Такие аппараты имеют небольшую металлоемкость, мембраны работают в благоприятных гидродинамических условиях за счет равномерности потока раствора во всех точках ее поверхности, гидродинамические сопротивления потоку фильтрата в них незначительны вследствие малой длины дренажного канала. В таких аппаратах имеется возможность их механической очистки без разборки.

Недостатком такой конструкции является небольшая плотность укладки мембран, высокие требования к точности изготовления внутреннего диаметра каркаса.

Элементы второго типа представляют собой трубки или стержни, с нанесенными на наружной поверхности мембранами. Из элементов получают цинковку, которую свертывают в рулон. Концы рулона заливают герметизирующим компаундом.

Элементы с мембраной, расположенной на наружной поверхности каркаса имеют большую плотность укладки, чем элементы первого типа, так как могут иметь малый диаметр. В этом случае не требуется высокая точность диаметра опорной поверхности каркаса и возможен визуальный контроль процесса формования мембраны на поверхности трубки. В остальном эта конструкция уступает элементам с мембраной, расположенной внутри каркаса.

Элементы с подачей разделяемых сред внутрь и снаружи трубки одновременно не нашли широкого практического применения из-за сложности конструкции, особенно уплотнения торцов элементов, а также вследствие значительных гидравлических сопротивлений из-за большой длины каналов для отвода фильтрата в продольном направлении.

В качестве опорных каркасов для трубчатых разделительных элементов используют перфорированные металлические трубки, пористые трубки, полученные прессованием металлокерамических, керамических, пластмассовых и графитовых композиций, литьем и экструдированием полимерных композиций с порообразователями и т.д. Выбор материала и способа изготовления опорных каркасов осуществляется в соответствии с конкретными условиями его применения (рН, среды, температура, требуемое качество фильтрата, давление при разделении т.д.). Наиболее распространенными в настоящее время являются каркасы на основе стеклопластиков.

Трубчатые разделительные элементы изготавливают двумя способами. Первый заключается в предварительном формовании трубчатых мембран с последующей их укладкой на опорную поверхность пористых каркасов и герметизацией краевых соединений. Этот способ малопроизводителен, требует применения ручного труда. Поэтому в промышленности наибольшее применение получили способы формования трубчатых мембран непосредственно на поверхности пористого каркаса. Известны следующие способы получения трубчатых элементов:

- нанесением формовочного раствора на внутреннюю или наружную поверхность трубки с последующим осаждением полимера;
- формированием трубки из плоской мембраны.

Нанесение формовочных растворов осуществляется перемещением кольцевой фильеры и цилиндра вдоль общей оси, либо движением жесткого самоцентрирующего формователя в трубчатом канале под воздействием гибкой тяги (рис. 5.3а), давления газа (рис. 5.3б) или электромагнитного поля (рис. 5.3в).

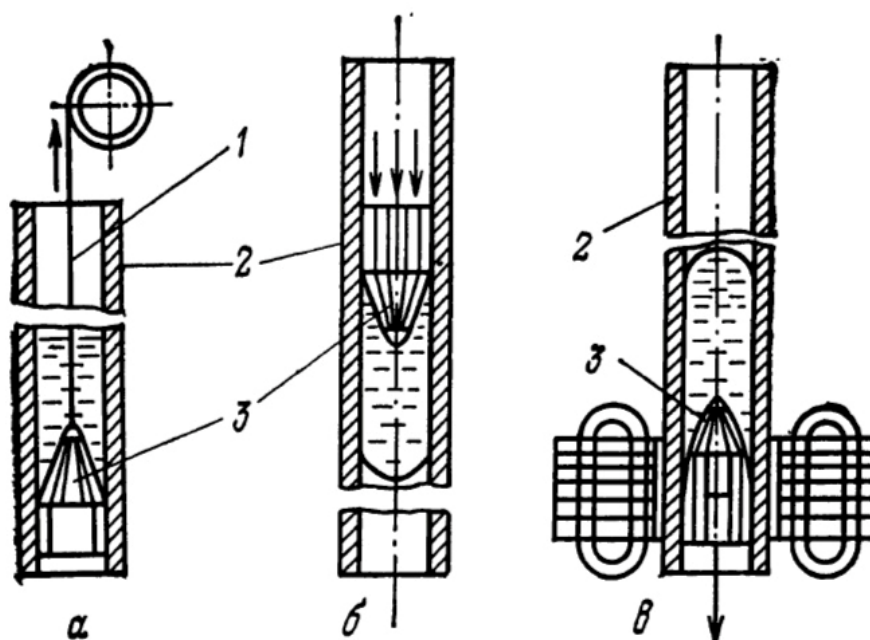


Рис.5.3. Схема движения формователя в трубном канале:
 а- с помощью гибкой тяги; б-под давлением газа; в-под действием магнитного поля; 1-гибкая тяга; 2-трубка; 3-формователь

Для нанесения формовочных растворов предлагается использовать также упругие формователи в виде наполненных газом резиновых оболочек, упругих эллипсоидов вращения и т.п. В дальнейшем процесс формования мембраны в трубчатом канале осуществляется аналогично изготовлению плоских мембран.

Изготовление трубчатого элемента из плоской полупроницаемой мембраны осуществляются путем намотки полосок мембраны по спирали на пористый каркас или сворачивания ее вдоль оправки, чтобы края мембраны, промазанные клеем, перекрывали друг друга.

5.4. Рулонные разделительные элементы и аппараты

К достоинствам разделительных аппаратов рулонного типа следует отнести:

- высокую плотность упаковки мембран в единице объема;
- удобство монтажа и демонтажа разделительного элемента в аппарате;
- простоту конструкции и низкую стоимость напорного корпуса аппарата;
- относительно низкие потери давления в аппарате;
- использование для изготовления разделительных элементов плоской мембраны, качество которой может быть предварительно проконтролировано несложными способами.

К недостаткам рулонных разделительных элементов следует отнести необходимость предварительной подготовки разделяемых систем.

Рулонный разделительный элемент изготавливают путем свертывания систем в рулон на отводящей трубке, отводящей фильтрат, сложенной вдвое мембраны и помещенного между полотнами мембраны листа дренажного материала. При свертывании рулона дренаж по контуру пропитывают клеем и склеивают с обоими полотнами мембраны. При этом получается безнапорный дренажный канал. С рабочей стороны мембраны помещают полосу турбулизатора-разделителя, создающую гарантированный зазор между полотнами мембранами и образующая таким образом напорный канал (рис. 5.4).

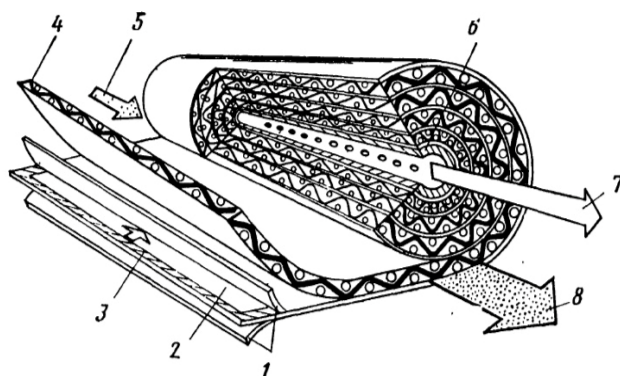


Рис. 5.4. Схема рулонного разделительного элемента: 1-мембрана; 2-дренажное устройство; 3-клеевое соединение; 4-турбулизатор; 5-поток разделяемого раствора; 6-отводящая трубка; 7-поток фильтрата; 8-поток концентрата

Разделяемая система, которую подают в аппарат под давлением, поступает в элемент и движется по напорному каналу параллельно оси трубки. Часть высоко проникающего компонента системы проходит через мембрану, попадает в дренажный слой и движется по спирали к перфорированной отводящей трубке, по которой удаляется из аппарата.

Операция намотки материалов с одновременной склейкой безнапорного дренажного канала достаточно легко может быть механизирована, в то время как операция крепления материалов к отводящей трубке выполняется вручную. Поэтому для изготовления разделительных элементов рулонного типа целесообразно использовать мембрану возможно большей длины, тем более, что увеличение длины мембранного пакета приводит к увеличению плотности упаковки мембран. Однако длина безнапорного дренажного канала ограничена по чисто конструктивным соображениям и лимитируется, прежде всего, величиной гидродинамических потерь в дренажном канале. Максимальная длина дренажного канала в промышленно выпускаемых рулонных элементах не превышает 3 м.

Эволюция конструкции рулонных элементов шла по пути разрешения противоречий между технологическими и конструктивными требованиями к длине дренажного канала. Не углубляясь в детальный анализ множества вариантов конструкций элемента, можно условно выделить три основных направления в конструировании элементов рулонного типа.

Первый путь - рационализация системы отвода из дренажного канала жидкости, прошедшей через мембрану. Один из подходов запатентован Рестморенэндом, на второй выдан патент фирме Каллиген. Эти подходы объединяет то, что сохраняется классическая конструкция разделительного элемента, но жидкость из дренажного канала отводится параллельно из нескольких участков дренажа. Несмотря на очевидные преимущества такой конструкции, технологически ее выполнение довольно сложно.

Второй путь связан с изменением направления движения разделяемой системы и фильтрата в разделительном элементе. Однако в технологическом аспекте эти конструкции сложны. Кроме того, их конструктивным недостатком является наличие раздирающих усилий

в клеевом соединении, что вряд ли позволит реализовать надежную герметизацию элемента.

Третий путь - создание многопакетных рулонных элементов. В этом случае увеличение площади мембраны достигается увеличением числа мембранных пакетов в разделительном элементе, причем длина каждого пакета не превышает критической длины дренажного канала, лимитируемой, в основном, продольной проницаемостью материала дренажного слоя. Число пакетов может достигать двенадцати при длине пакета 1500 мм. Площадь мембраны в одном таком элементе составляет 28 м².

При таком конструктивном решении элемента сохраняются основные преимущества "классической" конструкции, главным из которых является то, что клеевое соединение мембраны и дренажа испытывает только сжимающие нагрузки. В этом случае практически полностью исключается разгерметизация дренажного канала в процессе эксплуатации разделительного элемента. Тот факт, что на мировом рынке предпочтение отдано именно этому виду рулонных элементов является подтверждением высокой конкурентоспособности такой конструкции.

Характеристики некоторых образцов рулонных разделительных элементов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1 Характеристики некоторых марок рулонных разделительных элементов

Марка элемента	Диаметр элемента, мм	Рабочая площадь Мембран в элементе, м ²	Рабочее давление, МПа	Производительность элемента, $\frac{м^3}{час}$	Селективность элемента по NaCl, %
ROGA-4100	100	5,7	3,3	0,104	96
ROGA-4160	100	7,5	3,3	0,170	97
DRY-RO	96,5	5,0	3,0	0,130	94
DRY-RO	96,5	5,0	4,0	0,170	97

5.5. Разделительные аппараты на основе полых волокон

Основными достоинствами разделительных аппаратов с полыми волокнами, имеющими селективно проницаемые стенки, являются высокая удельная производительность, исключение необходимости применения специальных дренажных систем, простота эксплуатации. Кроме того, аппараты с полыми волокнами выгоднее других аппаратов при эксплуатации с энергетической точки зрения, так как для них требуются меньшие затраты энергии на турбулизацию потока. Так, для обеспечения стабильной работы трубчатого аппарата на основе динамических мембран рекомендуется значение критерия Рейнольдса 2500-3000, для аппарата плоскокамерного типа $Re = 180-200$, а для аппарата с полыми волокнами достаточно значение $Re = 20-30$. К преимуществам аппаратов на основе полых волокон можно отнести высокую плотность упаковки мембран. В табл. 5.2 приведены сравнительные характеристики разделительных аппаратов различных типов, предназначенных для опреснения соленых вод методом обратного осмоса, а в табл. 5.3 - характеристики аппаратов ультрафильтрационного назначения.

Таблица 5.2. Сравнительные характеристики разделительных аппаратов, используемых в процессе обратного осмоса

Тип аппарата и фирма-изготовитель	Селективность по NaCl, %	Рабочее давление, МПа	Объем аппарата, м ³	Плотность упаковки, м ² /м ³	Удельная производительность, м ³ воды / (м ³ сут)
Плоскокамерный аппарат 100937	99	5	0,256	110	52,5
Рулонный аппарат марки SC-1100 фирмы «Toray»	95	3	0,008	-	796
Аппарат с полыми волокнами В-9 «Permaser 4''» фирмы «Дюпон»	90	2,8	0,017	16400	910
Аппарат с полым волокном Dowex RO-4K Permeator фирмы «Дау Кемикил»	90	2,8	0,024	-	645

Таблица 5.3. Сравнительные характеристики разделительных аппаратов, используемых в процессе ультрафильтрации

Тип аппарата и фирма-изготовитель	Разделяющая поверхность A , см^2	Объем аппарата V , см^3	Плотность упаковки A/V , $\text{см}^2/\text{см}^3$	Проницаемость для воды Q , $\text{см}^3/\text{с}$	Рабочее давление, МПа	Приведенная проницаемость для воды Q/V_p , $10^{-3} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \text{ МПа с})$
Плоскокамерный фирмы «Амикон»	690	4350	0,16	3,44	0,38	2,1
Плоскокамерный фирмы «Сартorius»	2550	5064	0,41	0,20	0,20	0,5
Pellicon Cassete фирмы «Миллипор»	46450	27600	1,68	464,50	0,18	132,8
С полыми волокнами фирмы «Бергхоф»	10000	1920	5,22	33,40	0,10	174,0
С полыми волокнами фирмы «Амикон»	9300	3015	3,06	40,50	0,07	220,0

Из табл. 5.2 и 5.3 следует, что наибольшей удельной проницаемостью обладают разделительные аппараты на основе полых волокон.

Аппараты с полыми волокнами имеют много конструктивных вариантов, но несмотря на разнообразие конструкций они могут быть отнесены к двум группам: безопорные аппараты и аппараты с опорно-распределительными трубками. Безопорные аппараты в конструктивном отношении наиболее просты. Аппарат такого типа представляет собой разделительный элемент, помещенный в пластмассовый, стеклянный или металлический корпус, закрытый крышками с уплотни-

телями (рис. 5.5). Разделительным элементом в данном случае является пучок параллельно уложенных полых волокон, концевые части которых закреплены в пластмассовом блоке-коллекторе. Для закрепления концов волокон используют заливочные полимерные составы - компаунды. Операция закрепления волокон с помощью компаундов является весьма ответственной, так как именно на этой стадии изготовления разделительных элементов обеспечивается герметичность торцевых частей аппарата.

Разделительные аппараты безопорного типа в большинстве случаев используют для разделения растворов и коллоидных систем методом ультрафильтрации и диализа. В частности, безопорные разделительные аппараты нашли широкое применение в качестве гемодиализаторов для аппаратов «искусственная почка». При разделении жидких смесей методом диализа в один из штуцеров корпуса аппарата подают диализующую жидкость (вариант А, рис. 5.5), разделяемую систему обычно подают в каналы волокон через штуцер крышки аппарата. Аналогичным образом можно вести разделение жидких смесей методом испарения через мембрану.

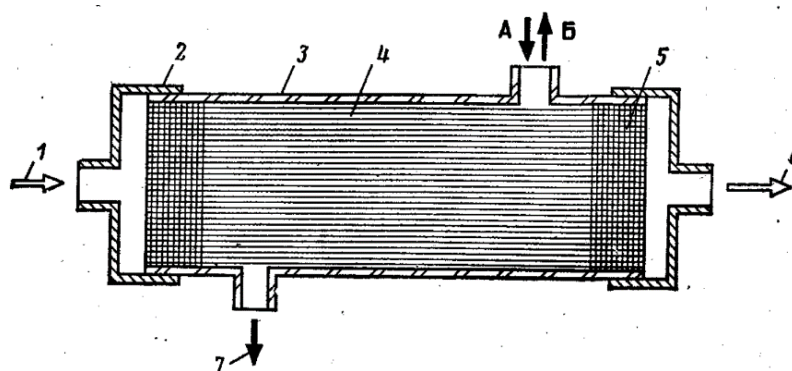


Рис. 5.5. Схема безопорного разделительного аппарата на основе полых волокон (А и Б - варианты подачи и вывода компонентов разделяемой смеси): 1 - поток разделяемой системы; 2 - крышка аппарата; 3 - корпус аппарата; 4 - полые волокна; 5 - блок-коллектор; 6 - поток, обогащенный малопроникающим компонентом смеси; 7 - поток, обогащенный проникающим компонентом смеси

При разделении жидких смесей методом ультрафильтрации, а также при разделении газовых смесей разделяемая система может быть подана либо в каналы волокон, либо в межволоконное пространство. В первом случае компонент смеси, проникающий через стенки волокон, выводят через боковые штуцера корпуса (вариант Б, рис.

5.5). Смесь, обогащенная малопроникающим компонентом, выводят со стороны, противоположной вводу разделяемой системы, через штуцер крышки. Во втором случае разделяемую систему подают в один из боковых штуцеров, а проникающий компонент смеси выводят из торцов аппарата.

Как правило, ультрафильтрационные безопорные аппараты эксплуатируют при небольших рабочих давлениях (до 0,3 МПа). Во избежание высокого гидродинамического сопротивления потоку жидкости используют волокна со значительным диаметром центрального канала (0,2-1,5 мкм). С этой же целью избегают изготовления аппаратов большой длины. Обычно длина ультрафильтрационного (или диализного) безопорного аппарата с подачей разделяемой системы внутрь каналов волокна не превышает 1000 мм. При длине аппарата, превышающей 250- 300 мм, используют полые волокна с внутренним диаметром 0,5-1,5 мм. При меньшей длине аппарата (до 250-300 мм) возможно применение волокна с внутренним диаметром 0,2 мм. Естественно, что при уменьшении диаметра создается возможность увеличить плотность упаковки волокна в аппарате.

Для разделения растворов методом обратного осмоса, как правило, используют аппараты, в которых разделительные элементы имеют центральные опорно-распределительные трубки.

5.6. Установки для разделения жидких и газовых смесей с помощью мембран

В настоящее время в мире эксплуатируется несколько тысяч установок мембранного разделения. В промышленной эксплуатации находятся установки большой производительностью от 1000 до 2000 м³/сут для очистки сточных вод в различных отраслях промышленности. В Японии для приготовления воды, используемой в паровых котлах, работает установка производительностью 9500 м³/сут. В этих установках используют аппараты на основе мембран в виде пленок. Создаются установки для переработки сточных вод производительностью от 275 000 до 400 000 м³/сут.

Принципиальная схема установок для обратного осмоса или ультрафильтрации представлена на рис. 5.6.

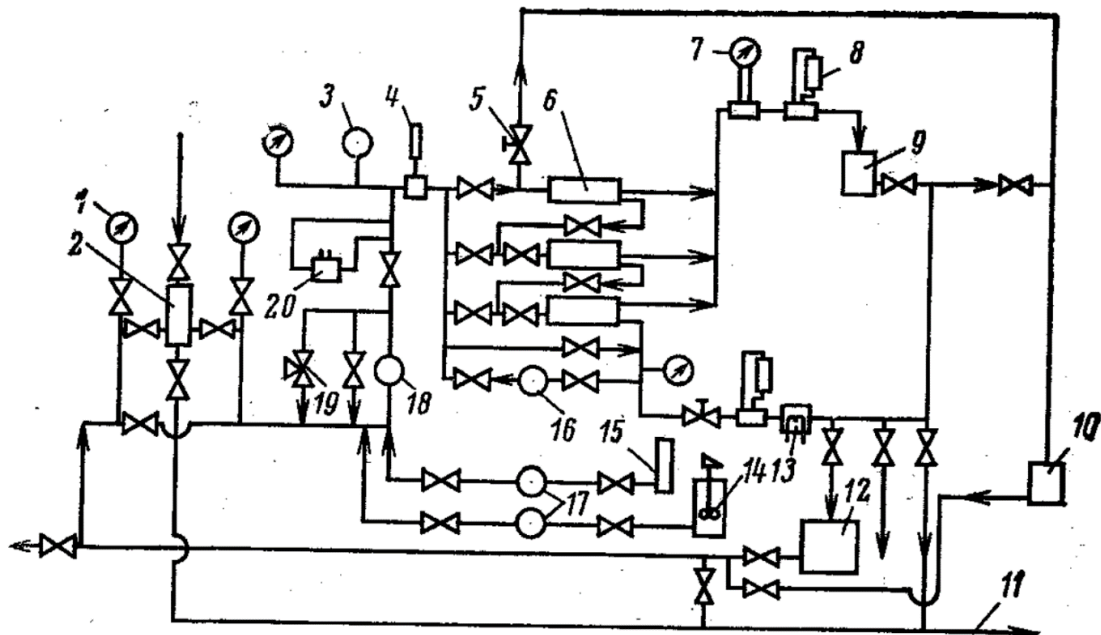


Рис. 5.6. Принципиальная схема установок для обратного осмоса: 1 - показывающий манометр; 2 - фильтр механической очистки; 3 - электроконтактный манометр; 4 - термометр (термопара); 5 - регулятор давления; 6 - разделительный аппарат; 7 - измеритель степени очистки разделяемой смеси (кондуктометр, фотоколориметр; рефрактометр или денситометр); 8 - ротаметр; 9 - сборник фильтрата; 10 - емкость для промывной жидкости; 11 - трубопровод для сброса жидкости; 12 - емкость для разделяемого раствора (сборник концентрата); 13 - теплообменник с терморегуляторами; 14 - емкость с кислотой; 15 - емкость с гексаметафосфатом или другим комплексообразователем; 16 - рециркуляционный насос; 17 - насосы-дозаторы; 18 - насос подачи разделяемого раствора к аппаратам; 19 - переливной клапан; 20 - рН-метр

В состав установок для разделения жидких смесей входят узлы предварительной подготовки исходных растворов, насосы для подачи разделяемых растворов к аппаратам, разделительные аппараты, насосы системы рециркуляции, система трубопроводов, контрольные и регулирующие приборы, система очистки мембран (рис. 5.7).

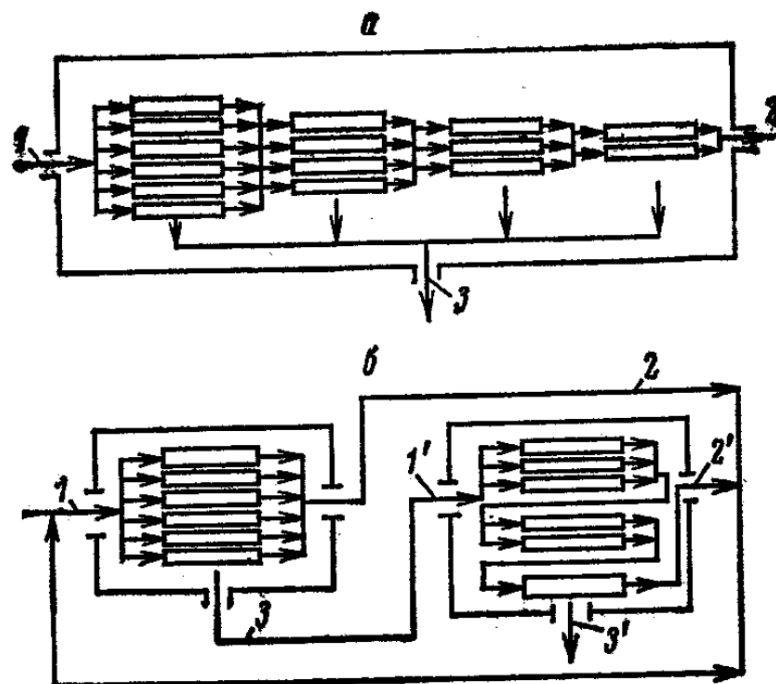


Рис. 5.7. Схемы соединения разделительных элементов и аппаратов в установках для обратного осмоса и ультрафильтрации: а - одноступенчатое разделение с переменным числом параллельно-соединенных аппаратов; б - двухступенчатое разделение с параллельным и параллельно-последовательным соединением аппаратов; 1, 1' - исходный раствор; 2, 2' - концентрат; 3, 3' - фильтрат

Выпускают установки непрерывного и периодического действия. В установках периодического действия раствор циркулирует по замкнутому контуру (из емкости исходного раствора через насос, разделительный аппарат и снова возвращается в емкость исходного раствора) до достижения требуемой концентрации растворенных веществ, после чего направляется потребителю.

В установках непрерывного действия раствор проходит через разделительный аппарат только один раз и выходит из установки с требуемой концентрацией растворенного вещества. Иногда используют также схему проточно-циркуляционного типа, где часть концентрата возвращается в исходный раствор, поступающий на разделение, а другая часть концентрата с требуемым содержанием растворенного вещества передается потребителю.

Схемы соединения разделительных элементов в установках определяются концентрацией растворенных веществ в исходном растворе, производительностью установки, свойствами мембран и характеристиками элемента.

Используют одноступенчатое разделение растворов с параллельным, последовательным или параллельно-последовательным соединением элементов (рис. 5.7), в том числе с переменным числом элементов и аппаратов (рис. 5.7, а) или многоступенчатое разделение с параллельным, последовательным или смешанным соединением элементов и аппаратов (рис. 5.7, б).

Многоступенчатую очистку используют при разделении более концентрированных растворов. Исходным раствором для последующей ступени в этом случае служит фильтрат предыдущей ступени. Последующая ступень может работать при более низком давлении, чем предыдущая.

К установкам для мембранного разделения жидких и газовых смесей предъявляют ряд требований:

- достаточная устойчивость материалов всей системы к коррозии и повышенным давлениям;
- возможность быстрой разборки и сборки установки при проведении ремонта, транспортирования и других операций;
- компактность и возможность легкого обслуживания установки при ее эксплуатации;
- возможность эффективной периодической промывки установки с целью восстановления производительности мембран и поддержания соответствующих санитарно-гигиенических условий;
- возможность предотвращения отложения осадка на мембранах;
- обеспечение возможности подогрева или охлаждения разделяемых систем.

Глава 6

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Мембранные методы разделения жидких и газовых смесей находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. С помощью мембран могут быть решены многие сложные экологические проблемы. Ниже рассматриваются основные направления технической реализации различных процессов мембранного разделения.

6.1. Применение мембран в процессе обратного осмоса

Для разделения растворов методом обратного осмоса выпускается большой ассортимент мембран, характеристики которых приведены в табл. 6.1.

Основное применение мембраны для обратного осмоса находят при разработке новых технологических процессов, решении вопросов охраны окружающей среды и рационального использования сырья, извлекаемого из сточных вод.

Использование этих мембран позволило создать эффективные процессы опреснения морских, океанских и солоноватых вод для питьевых и сельскохозяйственных нужд.

Сравнение энергетических затрат при опреснении морской воды различными методами хорошо иллюстрирует преимущества обратного осмоса:

Метод	Расход энергии, МДж/м ³
Теоретический расход	2,7
Обратный осмос	13,3
Замораживание	27
Экстрагирование растворителем	72
Электродиализ	122
Мгновенное вскипание	215

Таблица 6.1. Характеристики мембран для разделения растворов методом обратного осмоса

Фирма-изготовитель (страна)	Марка мембраны	Давление, МПа	Производительность*, $10^3, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$	Селективность*, %
ВНИИСС (РФ)	МГА-100	5	300	98
	МГА-80	5	1200	80
«Истмен Кодак» (США)	RO-97	10	800	96-98
«Кодак Патэ» (Франция)	KP-98	10	600	98
«Де Данске Суккерфабриккер» (Дания)	999	4,2	350	99
«Дайцел» (Япония)	DRS-97	4	800	96-98
«Дюпон» (США)	AP	10	600	99,5
«Абкор» (США)	AS-197	10	-	96-98

*Определено при разделении водных растворов хлорида натрия.

Высокая экономичность разделения растворов методом обратного осмоса обусловила его широкое применение для подготовки воды в коммунальном хозяйстве, для питания котлов высокого давления, получения особо чистой воды в различных отраслях промышленности, приготовления стерильной воды в медицинских и других целях.

В настоящее время обратный осмос используют для получения пресной воды в различных объемах: от $0,01 \text{ м}^3/\text{сут}$ (например, для пострадавших от кораблекрушения до огромных объемов, исчисляемых тысячами кубометров в сутки, для снабжения городов и промышленных предприятий водой,

В химической промышленности с помощью обратного осмоса решаются задачи разделения азеотропных смесей, смещения равновесия в химических реакциях за счет удаления одного из продуктов реакции, концентрирования, разделения и очистки различных химических продуктов (спиртов, кетонов, эфиров, альдегидов, кислот, краси-

телей, растворов солей редкоземельных элементов). Возможность проведения процессов обратного осмоса без применения термических воздействий определила их широкое применение в пищевой промышленности для концентрирования сахарных сиропов, фруктовых и овощных соков, растворимого кофе, пектиновых веществ, выделения лактозы и т. д. Как правило, пищевое сырье перерабатывают на небольших заводах. Использование метода обратного осмоса в этом случае особенно эффективно, так как его экономичность практически не зависит от размера установки. Низкие капитальные затраты также являются важным фактором эффективности применения установок обратного осмоса в пищевой промышленности, которая ставит своей задачей окупаемость капитальных затрат за один сезон.

Значительны возможности обратного осмоса в решении вопросов защиты окружающей среды от загрязнений. При использовании мембран становится возможным извлекать из сточных вод ценное сырье с возвращением его в технологический цикл, а очищенную воду использовать в производстве. Извлечение ценных веществ из сточных вод позволяет осуществлять рентабельно процессы их очистки, а в ряде случаев получить значительный экономический эффект. Обратный осмос уже широко используется при очистке сточных вод от поверхностно-активных веществ, деминерализации сточных вод, очистке сточных вод производства красителей, полимеров, различных органических и неорганических продуктов. Весьма эффективно применение обратного осмоса в процессах извлечения ценных веществ из промывных вод при нанесении гальванических покрытий (хромирование, золочение, серебрение и т. п.).

В мировой практике обратный осмос нашел промышленное использование при очистке коммунальных сточных вод, а также сточных вод гидрометаллургических, нефтехимических, фармацевтических, целлюлозно-бумажных и текстильных производств.

Несмотря на широкое использование обратного осмоса, необходимо указать на его ограничения, связанные в первую очередь с существованием предельных концентраций, определяющих высокие осмотические давления в системе, и с концентрационной поляризацией в процессе разделения. Повышение вязкости, вызванное увеличением концентрации в разделяемой системе, также является лимитирующим фактором для этого метода. Жидкие системы, подлежащие

обработке методом обратного осмоса, требуют тщательной предварительной подготовки, связанной с удалением взвешенных частиц.

Процесс обратного осмоса кроме самостоятельного применения хорошо сочетается с традиционными способами разделения (ионным обменом, ректификацией, адсорбцией, экстракцией, электродиализом), что открывает широкие возможности для создания принципиально новых, простых и малоэнергоёмких технологических процессов и производств с замкнутым циклом водооборота.

6.2. Применение мембран в процессах ультрафильтрации

Мембраны для ультрафильтрации производятся на основе полимерных материалов; характеристики некоторых зарубежных мембран для ультрафильтрации представлены в табл. 6.2.

В Российской Федерации выпускаются ультрафильтрационные мембраны «Владипор» на основе ацетатов целлюлозы, характеристики которых представлены в табл. 6.3.

Степень задерживания различных веществ мембранами марки УАМ характеризуется данными табл. 6.4.

Возможность проведения процессов без использования тепловых воздействий обусловила широкое использование процессов ультрафильтрации в медицине и пищевой промышленности. Получение высококачественных вакцин, сывороток, ферментов и антибиотиков невозможно без применения ультрафильтрации. Применение мембран дает возможность осуществлять очистку высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных, в частности удаление электролитов, карбамида, лактозы и других веществ из растворов протеинов. С помощью ультрафильтрации удается одно временно осуществлять процессы концентрирования и очистки белков, гормонов, антибиотиков, ферментов и т.п. При использовании ультрафильтрации не только увеличивается выход готового продукта и улучшается его качество, но и резко сокращается число стадий технологического процесса при производстве медицинских и биологических препаратов. Так были созданы новые виды препаратов, не содержащих балластных веществ и обладающих высокой активностью при введении их в организм в малых объемах.

Благодаря созданию большого ассортимента ультрафильтрационных мембран в последнее время стало возможным фракционирование белков, полисахаридов и других биополимеров.

Процессы ультрафильтрации и обратного осмоса позволили создать новые технологические схемы переработки молока и молочных продуктов с комплексным использованием сырья. Так осуществляют концентрирование белка в обезжиренном молоке без увеличения концентрации лактозы и солей, что позволяет стандартизовать содержание в молоке не только жира, но и белка. Концентрат с повышенным содержанием белка используют для получения творога, сыра, йогурта, а также сухого обезжиренного молока, продуктов детского питания и т.д. Лактозу, содержащуюся в фильтрате, концентрируют методом обратного осмоса и высушивают. Использование ультрафильтрации для концентрирования обезжиренного молока, например в производстве сыров, позволяет увеличить выход готового продукта на 15—20%. В пищевой промышленности метод ультрафильтрации используют для отделения красящих веществ от свекольного и тростникового сахара, обессахаривания яичного белка, очистки крахмала и т.д.

Таблица 6.2. Характеристики ультрафильтрационных мембран

Фирмаизготовитель (страна)	Марка мембраны	Материал мембраны	Селективность *, %
«Амикон» (США)	UM05	Полиэлектролит	90
«Миллино» (США)	PSAC	Полиэлектролит	100
«Гельман» (США)	PEM	Ацетат целлюлозы	100
«Дайцел» (Япония)	DUY-01	Сополимеры ак- рилонитрила	100
«Абкор» (США)	HFA-100	Ацетат целлюлозы	100
«Шляйхер и Шуль» (ФГР)	AC64	Ацетат целлюлозы	100
«Де Данске Суккер- фабриккер» (Дания) «»	AR6	Полисульфон	100

Таблица 6.3. Характеристики ультрафильтрационных мембран Владипор различных марок

Показатель	УАМ-50М	УАМ-100М	УАМ-150М	УАМ-200М	УАМ-30М	УАМ-500М
Средний диаметр пор, нм	До 5	75±2,5	12,5±2,5	17,5±2,5	25±5	30
Пористость, %	75±3	75±3	75±3	75±3	80 ±3	80 ±3
Производительность при давлении 0,15 Мпа $f \cdot 10^3$, м ³ /(м ² ·ч)	1,2-2,41	2-9,6	9,6-28,8	21-57	38,4-102	50

Таблица 6.4. Степень задерживания различных веществ мембранами марки УАМ

Вещество	Молекулярная масса	Селективность, %				
		100М	150М	200М	300М	500М
КН ₂ РО ₄	136	44	0	0	0	0
Рибонуклеаза	13633	84	70	23	3	0
Трипсин	23800	100	99	97	55	15-19
Террилитин	26500	100	100	99	51	16-18
Гемоглобин	69000	100	100	100	80-94	-
Декстран	40000	-	-	0	0	0
	1100000	100	100	95	-	-
Полиэтиленгликоль	1000	100	50	40	10	0
	40000	100	65	50	40	0

При проведении технологических процессов в пищевой, целлюлозно-бумажной и химической промышленности образуются огромные количества сточных вод, которые содержат органические вещества, разлагающиеся с потреблением кислорода. Их вредное влияние на водоемы заключается в снижении содержания кислорода в воде, что приводит к гибели флоры и фауны водоемов.

Технология с использованием мембран позволяет в значительной степени решить проблемы загрязнения окружающей среды. Так, использование ультрафильтрации и обратного осмоса для обработки молочной сыворотки позволяет снизить биологическую потребность в кислороде (БПК) сточных вод в 100 раз. Такая переработка сыворотки дает возможность не только снизить загрязненность водоемов, но и извлечь ценные питательные вещества. Так, с помощью ультрафильтрации повышают концентрацию белков в сыворотке до 20-30% су-

хих веществ. Концентрат в дальнейшем используют для получения творога, йогурта и других продуктов, либо для получения белков в виде порошка. В производстве творога при использовании ультрафильтрации дополнительно (на 30-33 кг) повышается выход продукта на каждые 1000 л сыворотки.

После извлечения белка из молочной сыворотки ее концентрируют методом обратного осмоса до содержания сухих веществ 20-25%, причем содержание лактозы в концентрате составляет около 88%; этот продукт является сырьем для получения лактозы.

С использованием метода ультрафильтрации очищают сточные воды производства крахмала, что позволяет значительно снизить БПК сточных вод и извлечь белок высокого качества; на каждые 100 кг крахмала извлекается до 8 кг белка.

Широкое применение находит ультрафильтрация и при регенерации моющих составов при подготовке поверхностей металлов под окраску и нанесении гальванических покрытий. Для обработки поверхности используют водные растворы, содержащие кальцинированную соду, фосфаты и эмульгаторы. При этом масла с поверхности металла переходят в ванну, образуя эмульсии типа «масло в воде». Разделение таких эмульсий методом ультрафильтрации позволяет получать фильтрат с содержанием масла не более 2 г/м³, который используют в обороте, и концентрат с содержанием масла не менее 70%, который может быть направлен на утилизацию или сжигание.

Использование ультрафильтрации в процессах электрофоретического нанесения покрытий позволило снизить потери краски на 15-30%, повысить качество изделий, снизить расход свежей воды и исключить сброс сточных вод, образующихся при промывке изделий. В этом процессе осуществлен замкнутый цикл водооборота, при котором извлекаемый из промывной воды продукт возвращают в производство, а очищенную воду повторно используют для промывки. За счет этого достигается высокая рентабельность процесса; срок окупаемости вложенных затрат составляет менее 1 года.

Широкое применение ультрафильтрация находит и для защиты окружающей среды в производстве латексов. Латексы, содержащиеся в сточных водах, концентрируют; это позволяет повторно использовать и выделенный продукт, и фильтрат. Стоимость удаления воды с помощью ультрафильтрации в три раза ниже, чем при использовании

распылительной сушки; опыт использования ультрафильтрационных установок для этих целей показал, что срок окупаемости вложений составляет 11,5 года.

Таким образом, даже краткий обзор сфер и возможностей использования ультрафильтрации показывает пути экономического и качественного усовершенствования технологических процессов. С помощью метода ультрафильтрации можно решать проблемы охраны окружающей среды при одновременном извлечении ценных веществ, создавать новые высокоэффективные технологические процессы. Не вызывает сомнения, что в ближайшем будущем процессы ультрафильтрации получат дальнейшее развитие и будут широко использованы и в других областях техники.

6.3. Применение микрофильтрационных мембран

Мембраны для микрофильтрации обычно имеют изотропную структуру. Они обладают высокой производительностью, особенно в начальный период эксплуатации. Микрофильтрацию, как правило, осуществляют при малых давлениях во избежание значительных деформаций, которым подвержены мембраны при приложении нагрузки. Мембраны для микрофильтрации чаще всего используют в виде дисков различных диаметров. В последнее время для увеличения площади фильтрации на основе микрофильтрационных мембран изготавливают патронные фильтры. Микрофильтрационные мембраны используют в основном в процессах напорной беспроточной фильтрации. Характеристики некоторых микрофильтров, выпускаемых в большом ассортименте, приведены в табл. 6.5.

Области применения микрофильтрационных мембран весьма разнообразны. Типичные примеры их использования в зависимости от размеров приведены ниже:

при величине пор 5 мкм и более - предварительная фильтрация взвесей, высокоэффективная очистка газов от взвешенных частиц, очистка высоковязких жидкостей и фотохимикатов, гравиметрический анализ гидравлических масел, анализ пыли, цитофизиологические исследования;

при величине пор 3 мкм - микрофильтрация масел и других вязких жидкостей, фильтрация тонких взвесей, цитофизиологические исследования;

при величине пор 1,2 мкм - фильтрация суспензий, очистка растворителей, гидравлических жидкостей и воздуха для приборов управления, разделение аэрозолей, исследование планктона, цитофизиологические исследования;

при величине пор 0,8 мкм - тонкая фильтрация реактивов, фильтрация газов, контроль чистоты помещений, анализ радиоактивных частиц, анализ дрожжей и плесневых грибов, исследование молочных продуктов, гравиметрический анализ и микроскопическое исследование топлива и минеральных масел;

при величине пор 0,65 мкм - тонкая фильтрация химических фармацевтических препаратов, микробиологическое исследование молочных продуктов;

при величине пор 0,45 мкм - тонкая фильтрация растворителей, получение сверхчистой воды и фото химикатов, анализ воздуха, обнаружение бактерии Е. коли в питьевой воде, выделение дрожжей и плесневых грибов из жидких дисперсий;

при величине пор 0,3 мкм - фильтрация сыворотки, анализ радиоактивных частиц, стерилизация жидкостей и газов;

при величине пор 0,22 мкм - получение оптически чистых продуктов, концентрирование некоторых бактериофагов, стерилизация жидкостей и газов, в том числе фармацевтических и медицинских препаратов, а также питательных сред, стерилизационный контроль фармацевтических препаратов.

С целью наиболее полного использования специфических свойств микрофильтров разделяемые дисперсии рекомендуется подвергать предварительной фильтрации на специальных фильтрах.

Весьма эффективным является использование микрофильтров на основе ацетатов целлюлозы в качестве стационарной фазы для электрофоретического разделения белков сыворотки крови и других высокомолекулярных веществ. Использование микрофильтров вместо бумаги в электрофоретических методах анализа позволяет в 15-20 раз ускорить проведение анализа. Их существенным преимуществом также является высокая разрешающая способность, отсутствие ад-

сорбции разделяемого препарата, малый его расход и возможность инструментальных методов обработки результатов анализа.

Таблица 6.5. Характеристики некоторых марок микрофильтрационных мембран

Марка мембраны/ фирма-изготовитель	Средний размер пор, мкм	Материал мембраны	Давление, МПа	Давление проскока пузырька, МПа
SC/«Миллипор» (США)	8,0	Смесь ацетата и нитрата целлюлозы	0,077	0,025
FA/«Миллипор» (США)	1,0	Фторопласт	0,077	0,02
EA/«Миллипор» (США)	1,0	Ацетат целлюлозы	0,077	0,1
BS/«Миллипор» (США)	2,0	Поливинилхлорид	0,077	0,07
GA-1 «Гельман (США)»	5,0	Триацетат целлюлозы	0,09	0,058
GN-6 «Гельман» (США)»	0,45	Смесь эфиров целлюлозы	0,09	0,22
Alpha-6 «Гельман» (США)»	0,45	Регенерированная целлюлоза	0,09	0,096
SM11104 «Сарториус» (ФРГ)	0,8	Ацетат целлюлозы	0,09	0,1
SM11901 «Сарториус» (ФРГ)	8,0	Полиамид	0,09	0,37
SM12801 «Сарториус» (ФРГ)	0,6	Поливинилхлорид	0,09	0,04
A10/ «Серва (ФРГ)»	0,1	Ацетат целлюлозы	0,1	0,08
N1200/ «Нуклеопр (США)»	12	Поликарбонат	0,09	0,007
Синпор-1 /«Синтезия» (Чехия)	4,0	Нитрат целлюлозы	0,01	-
МФА-1/«Владипор» (РФ)	0,1	Ацетат целлюлозы	0,05	0,4
МФЦ-1/ «Владипор» (РФ)	0,1	Гидратцеллюлозы	0,05	0,4

6.4. Применение диализных мембран

В настоящее время основным применением диализных мембран является их использование для очистки и фракционного разделения биологических продуктов и гемодиализа в аппаратах «искусственная почка». Для этих целей широко используют пленки из гидратцеллюлозы купрофан (ФРГ), целлофан, ифенофан (Япония), нефрофан (ГДР) и пленка 100 X (РФ) и другие полимеры. В последнее время ведутся работы по созданию аппарата «искусственная почка», основанного на применении метода диафильтрации, где необходима значительно большая скорость ультрафильтрации. Это потребует использования мембран с повышенной прочностью. Примером такой пленочной мембраны является влацефан. Наиболее эффективные гемодиализаторы изготавливают на основе полых волокон. Так, гемодиализаторы на основе полого волокна из омыленного ацетата целлюлозы обеспечивают клиренс по карбамиду около 160 см³/мин и скорость ультрафильтрации 11 см³/ (ч·м²· кПа). Волокна, имеющие диаметр около 200-250 мкм и толщину стенок 12-25 мкм, размещены в пластмассовом корпусе длиной 200 мм и диаметром 30 мм. Разделяющая поверхность гемодиализатора 1,0-1,5 м².

Благодаря успехам в области получения мембран и создания компактных диализаторов появилась возможность организовать лечение больных как в клиниках, так и в домашних условиях. В табл. 6.6 приведены характеристики некоторых марок мембран, предназначенных для гемодиализа.

Таблица 6.6. Сравнительные характеристики гемодиализных мембран различных типов

Показатель	Купрофан	100X	Влацефан
Толщина, мкм	14±3	20±3	14±3
Клиренс, см ³ /мин	110±10	45±10	100±10
Скорость ультрафильтрации, см ³ / (ч·м ² · кПа)	15-23	4-5	15-83
Предел прочности при разрыве, МПа сухой пленки набухшей в воде	200-250 17-18	260-280 42-52	100-180 21=27

Окончание табл. 6.6

Показатель	Купрофан	100Х	Влацефан
Удлинение при разрыве, %			
сухой пленки	8-13	15-18	30-40
набухшей в воде	10-18	60-80	50-80
Общая пористость, %	40-60	40-55	60-70
Размер пор, нм	4,2-4,5	2-3,5	3,5-4,5
Диффузия витамина В12, %	100	0	80

На рис. 6.1 представлена принципиальная схема гемодиализатора. Принцип работы «искусственной почки» основан на использовании мембран, по одну сторону которых протекает кровь, насыщенная шлаками, а по другую диализирующая жидкость. С помощью «искусственной почки» можно удалять из организма низкомолекулярные азотистые продукты обмена, избыток воды и в то же время при необходимости вводить питательные вещества и лекарственные препараты.

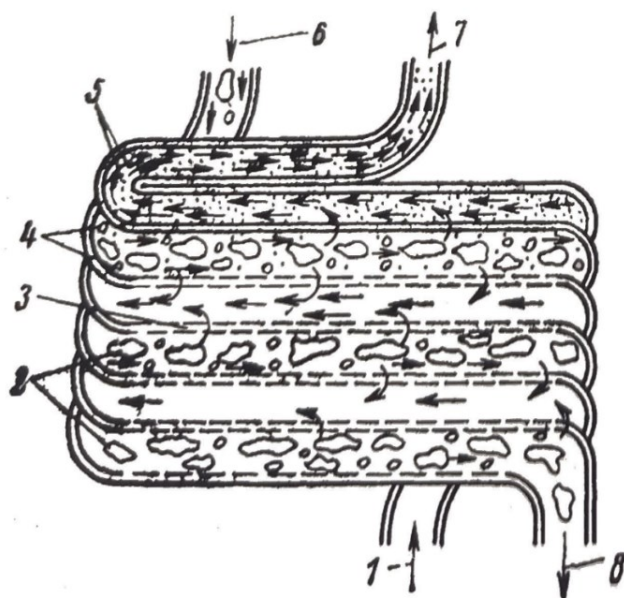


Рис. 6.1. Принципиальная схема гемодиализатора: 1 - диализирующий раствор; 2 - красные кровяные тельца; 3 - мембрана; 4 - белки крови; 5 - шлаки; 6 - кровь; 7 - диализирующий раствор, насыщенный шлаками; 8 - очищенная кровь

В медицинской практике применяют стационарные диализаторы, рассчитанные на многократное применение аппарата, в котором заменяют только мембраны, и диализаторы одноразового использования.

Потребность в средствах внепочечной очистки крови определяется значительным контингентом больных, нуждающихся в этих средствах, и многократностью процедур при хронических заболеваниях. Использование гемодиализа стало общепринятым методом лечения при острой и хронической почечной недостаточности, при пересадке почки, при острых отравлениях и в ряде других случаев.

Гемодиализ может оказаться полезным при консервации органов и тканей и в системах искусственного кровообращения.

6.5. Применение мембран для разделения газовых смесей

Газоразделительные мембраны могут применяться для следующих целей:

- разделения смеси газов, образующейся при синтезе аммиака;
- обогащения воздуха кислородом для различных технологических процессов и медицинских целей;
- выделения гелия из природного газа;
- создания регулируемого состава атмосферы для хранения овощей и фруктов;
- решения экологических задач.

В ряде стран хранение плодов в регулируемой газовой среде широко внедрено в практику. В Англии таким образом хранят 80% всех зимних сортов яблок, в Италии 30%. Известно, что после сбора урожая фрукты продолжают поглощать кислород, причем фрукты портятся тем быстрее, чем интенсивней идет кислородный обмен. Одним из способов замедления этого процесса является создание в хранилище контролируемой атмосферы, обогащенной диоксидом углерода и обедненной кислородом. Такой способ позволяет увеличить длительность хранения фруктов и сохранить их вкусовые и питательные качества.

Создание контролируемой атмосферы осуществляется за счет использования мембран, имеющих селективную проницаемость для отдельных компонентов газовых смесей. Наиболее простым вариантом реализации метода является хранение фруктов в мягких полиэтиленовых контейнерах. В контейнер вмонтирована вставка («окно») из диффузионной мембраны.

Установлено, что сроки хранения сырья увеличиваются на 2,5-3 месяца по сравнению с их хранением в холодильниках. Значительно снижается естественная убыль после 180-220 сут хранения: яблок до 0,8% (вместо 4,5%), моркови до 2,6% (вместо 11,5%), лука до 2% (вместо 8,8%). Кроме того, увеличивается выход стандартной продукции и уменьшается количество отходов, лучше сохраняются вкусовые качества продукции.

В медицинской технике применение газоразделительных мембран целесообразно при создании аппаратов для обогащения кислородом воздуха в помещениях (палатах), при изготовлении оксигенаторов для аппаратов «искусственное легкое», при изготовлении индивидуальных дыхательных аппаратов. Сверхтонкие мембраны используют для получения воздуха с концентрацией кислорода 40%, который применяют как эффективное средство лечения легочных заболеваний и сердечной недостаточности. Многочисленные испытания подтвердили безопасность, надежность, простоту в эксплуатации мембранного устройства, которое можно легко использовать в домашних условиях.

Мембранные оксигенаторы являются важнейшим узлом аппарата искусственного кровообращения. В оксигенаторе, подобно легким человека или животных, кровь насыщается кислородом и из нее удаляется избыток диоксида углерода. Принципиальная схема мембранного оксигенатора показана на рис. 6.3.

Оксигенаторы применяют для временного выключения сердца и легких человека, что позволяет выполнять сложные хирургические операции. С помощью оксигенаторов может быть обеспечено вспомогательное кровообращение, а также вспомогательная оксигенация

крови при острых заболеваниях легких. Мембранные оксигенаторы обеспечивают длительную работу аппаратов «искусственное сердце легкие» для вспомогательного кровообращения.

Важной сферой применения газоразделительных мембран является создание системы обогащения воздуха кислородом для различных технологических процессов. Установлено, что стоимость кислорода при использовании мембранной технологии значительно ниже, чем в других процессах, особенно в сферах применения, где требуется низкий расход (менее 20 т/сут).

Использование мембранных процессов в разделении газовых смесей – быстро развивающееся направление, которое, по-видимому, уже в ближайшее время позволит получить значительный экономический эффект и найдет новые сферы применения.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ФОРМОВОЧНОГО РАСТВОРА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕМБРАН МОКРЫМ МЕТОДОМ

Цель работы: приобретение практических навыков определения величины вязкости с помощью вибровязкозиметра с учетом температуры раствора модифицированной мембраны

Задание 1. Ознакомиться с методами определения вязкости формовочных растворов, при получении разных марок мембран.

Задание 2. По заданию преподавателя приготовить формовочный раствор. Определить вязкость приготовленного раствора.

Приборы, оборудование и материалы: гранулы полимера (ПА разных марок), муравьиная кислота (99%-85% и 40% раствор), вода дистиллированная. Вибровязкозиметр A&D серий SV и SV-A, весы, кюветы для определения вязкости раствора.

Практическая часть

Методика выполнения эксперимента

Величину вязкости определяем с помощью вибровязкозиметра.

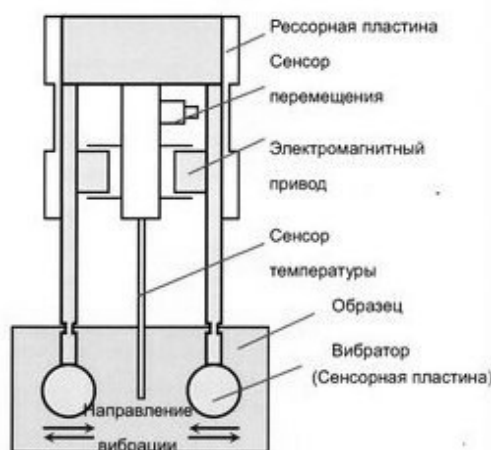


Рис. 1.1. Вибровязкозиметр A&D серий SV и SV-A

Тонкие сенсорные пластины опускаем в образец. Когда рессорная пластина вибрирует с постоянной частотой, амплитуда колеблется в соответствии с величиной силы трения, которое возникает между

сенсорными пластинами и образцом благодаря наличию вязкости. Вибровискозиметр управляет возбуждающим электрическим током, вызывающим вибрацию рессорной пластины, для того, чтобы добиться постоянной амплитуды.

Поскольку сила трения вязкости прямо пропорциональна величине вязкости, возбуждающий электрический ток (мощность возбуждения), необходимый для вибрации рессорной пластины с постоянной частотой в целях получения постоянной амплитуды, также прямо пропорционален величине вязкости конкретного образца.

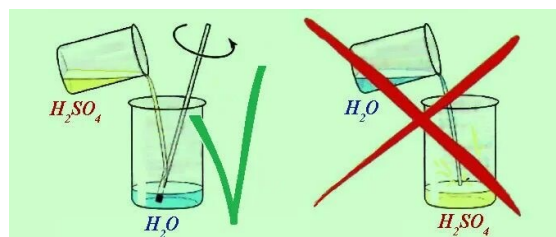
Вибровискозиметр измеряет величину возбуждающего электрического тока для того, чтобы обеспечить вибрацию сенсорных пластин с постоянной частотой и амплитудой, а затем определяет значение вязкости по величине положительной корреляции между возбуждающим электрическим током и вязкостью.

Вибровискозиметр A&D серий SV и SV-A разработан для точного измерения вязкости в широком динамическом диапазоне и при высоком разрешении. Прибор обеспечивает вибрацию с частотой 30Гц, что эквивалентно собственной частоте (резонансу) системы обнаружения вязкости.

В результате, прибор SV-10 и SV-10A работает в диапазоне показаний от 0.3 мПа·с до 10,000 мПа·с и способен выполнять непрерывные измерения в этом диапазоне с высокой повторяемостью (точностью) и стабильностью. Этот широкий динамический диапазон позволяет измерять изменения вязкости в процессе тиксотропии жидкости во время превращения золя (коллоидного раствора) в гель, или в процессе вулканизации смолы, адгезива или краски, непрерывные измерения которых невозможны при использовании обычных ротационных вискозиметров.

Методика выполнения работы. В процессе выполнения работы необходимо выполнить следующее: получить у преподавателя уточненное задание по выполнению работы, а у лаборанта необходимый инструмент и материал.

1. Из таблицы выбираем предполагаемую рецептуру получения формовочного раствора, рассчитываем необходимое количество компонентов, исходя из общей



массы формовочного раствора – 100-150г;

2. взвешиваем необходимые компоненты на весах;

3. берем емкость с крышкой помещаем туда навеску, рассчитанного количества компонентов ($H_2O \rightarrow$ муравьиная кислота, все перемешиваем $\rightarrow$ ПА).

4. компоненты раствора поместить в емкость с крышкой, включаем мешалку на небольших оборотах; перемешиваем при комнатной температуре в течение 3-6 часов;

5. останавливаем мешалку и далее раствор оставить на обезвоздушивание на 12 часов;

6. готовый формовочный раствор залить в кювету и определить вязкость раствора;

7. сделать выводы по работе;

После окончания работы выключить прибор от сети, сдать лаборанту инструмент и убрать рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.



*Рекомендуемые составы формовочного раствора
и параметров формования для получения микрофльтрационных
ПА мембран*

Ожидаемый размер пор, мкм	Состав раствора, %				Параметры процесса	
	ПА- 6	ПА- 66	H_2O	Муравьиная кислота	Температура приготовления раствора, °C	Плотность осадительной ванны, г/см ³
0,2	17,0	-	16,5	66,5	20±2	1,1
0,45	17,0	-	15,0	68	20±2	1,1
0,65	16,0	1,5	13,5	69,5	20±2	1,1

Обработка экспериментальных данных: по данным эксперимента рассчитать среднюю вязкость раствора и сделать вывод по работе.

Лабораторная работа 2

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ МЕТОДОМ МОКРОГО ФОРМОВАНИЯ

Цель работы: приобретение практических навыков получения микрофильтрационной мембраны из разных полимеров

Задание 1. Ознакомиться с методами получения микрофильтрационных мембран.

Задание 2. По заданию преподавателя приготовить формовочный раствор из разных марок ПА. Сформировать несколько мембран.

Приборы, оборудование и материалы: формовочный раствор, муравьиная кислота (40% раствор), вода дистиллированная, фильера и подложка для нанесения формовочного раствора.

Практическая часть

Методика выполнения эксперимента

В процессе выполнения работы необходимо выполнить следующее: получить у преподавателя уточненное задание по выполнению работы, а у лаборанта необходимый инструмент и материал.

1. на подложку устанавливается фильера, в которую небольшой струйкой заливается формовочный раствор;

2. далее перемещаем фильеру по подложке так, чтобы формовочный раствор распределился по всей ширине подложки ровным слоем;

3. после подложку опускаем в ванночку с 40% раствором муравьиной кислоты и даем немного выдержаться там формовочному раствору для полного образования мембраны;

4. по истечении времени начинаем промывать полученную мембрану от муравьиной кислоты в растворе дистиллированной воды в следующей емкости (ванночка с дистиллированной водой);

5. промывка мембраны от остатков муравьиной кислоты происходит до того момента, как в емкости с дистиллированной водой $pH = 7$;

6. после того как достигается нужное значение pH раствора, мембрану вынимают из дистиллированной воды и отправляют на сушку;

7. готовую высушенную мембрану подготавливают для испытаний: определения точки пузыря, производительности мембраны и наличия пор;

8. сделать выводы по работе;

После окончания работы сдать лаборанту инструмент и убрать рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Лабораторная работа 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ МЕМБРАН

Цель работы: приобретение практических навыков определения производительности мембраны.

Задание 1. Ознакомиться с методами определения производительности мембран.

Задание 2. По заданию преподавателя приготовить образцы мембран разных марок. Рассчитать производительность полученных мембран.

Приборы, оборудование и материалы: мембраны разных марок, вода дистиллированная, чашка Петри, установка для определения производительности мембран.

Практическая часть

Методика выполнения эксперимента

В процессе выполнения работы необходимо выполнить следующее: получить у преподавателя уточненное задание по выполнению работы, а у лаборанта необходимый инструмент и материал.

Определение производительности мембран и фильтрующих материалов проводится на установки, схема которой представлена на рисунке.

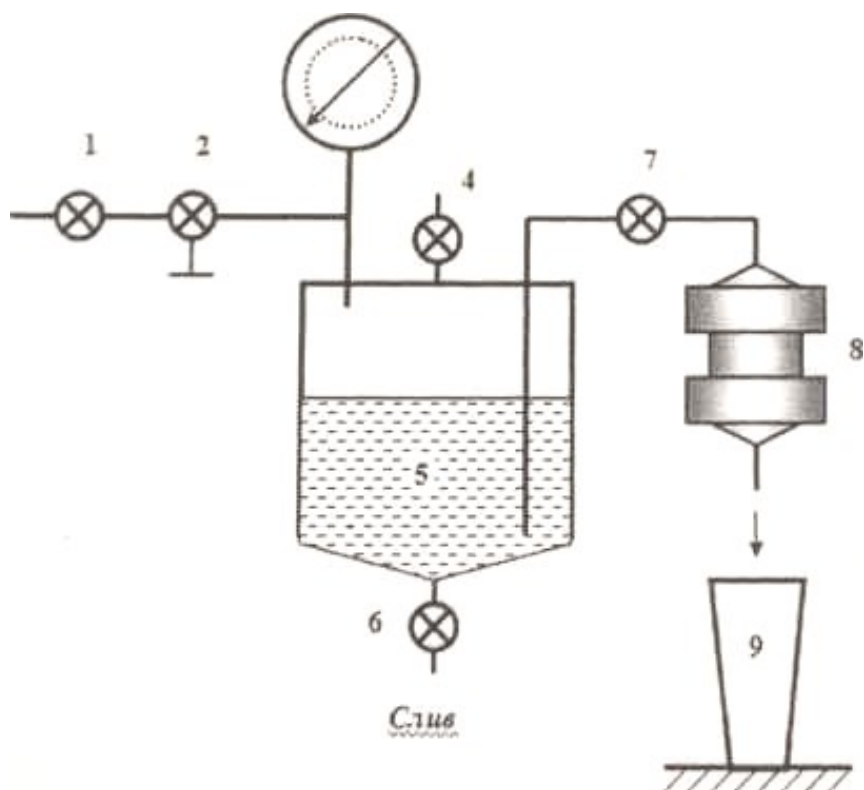


Схема установки определения производительности мембран и фильтрующих материалов: 1 и 7 – запорные каналы; 2 – редуктор воздушный; 3 – контрольный манометр; 4 – спускной клапан; 5 – напорная ёмкость с исследуемой технологической жидкостью; 6 – сливной кран; 8 – испытательная ячейка (фдиска 25 мм) с эффективной площадью фильтрации $S=3,3 \text{ см}^2$; 9 – мерный цилиндр на 500 мл

Последовательность подготовки и проведения испытаний для определения производительности микрофильтрационных полиамидных мембран выглядит следующим образом:

1. Отбирают образцы мембран или фильтрующих материалов и подготавливают их для испытаний.

2. Из полотна фильтрующего материала, с помощью вырубного ножа вырезают три диска диаметром $25,0 \pm 0,5 \text{ мм}$. Образцы для испытаний не должны иметь видимых дефектов.

3. Наливают в чашку Петри исследуемую дистиллированную воду и помещают в нее диски испытываемого фильтрующего материала на 15-20 минут

4. Заливают в напорную ёмкость (5) 550 мл исследуемой жидкости герметично закрывают её.

5. Помешают диск фильтрующего материала в испытательную ячейку. Открывают кран (1).

6. При помощи воздушного редуктора (2) выставляют давление на манометре (3), равное 1,0 атм. (0,10 МПа).

7. Открывают запорный кран (7) и по началу истечения жидкости из ячейки (8) включают секундомер. Замеряют время истечения каждые 100 мл продукта.

8. Записывают результаты.

9. По завершении процесса фильтрации закрыть кран (Г).

10. Редуктором (2) сбрасывают давление в системе.

11. Открывают спускной клапан (4) и стравить оставшийся воздух.

12. Закрывают кран (7).

13. Открывают сливной кран (6) и слить оставшуюся жидкость из напорной ёмкости (5).

14. Извлекают образец испытываемого фильтрующего материала из испытательной ячейки (8).

15. В ходе проведения опытов замеряют время истечения жидкости через поверхность мембраны, далее проводят расчёты эффективной площади фильтрации мембраны и производительности полученных мембран. Результаты проведения экспериментов заносятся в таблицу.

16. сделать выводы по работе.

После окончания работы сдать лаборанту инструмент и убрать рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Результаты проведения экспериментов

Номер (марка) мем- браны	Толщина мембра- ны, мм	Время ис- течения жидкости, с	Эффективную площадь фильтрации, мм ²	Производи- тельности Q, мл/мин·см ²	Объем профиль- тированной жидкости ΔV, мл

Эффективную площадь фильтрации мембраны рассчитывается по формуле:

$$S=\pi R^2,$$

где R – радиус мембраны и равен 2,35.

Производительность мембраны определяется путем измерения объема дистиллированной воды, прошедшей через мембрану при избыточном давлении 0,1 МПа за 1 минуту.

Величина производительности (Q , мл/мин·см²) рассчитывается по формуле

$$Q = \frac{\Delta V \cdot 60}{S \cdot \Delta t}$$

где Q — производительность, мл/мин·см ; ΔV — объём жидкости, мл; ($\Delta V = 100$ мл); S —эффективная площадь фильтрации, см²; Δt — время фильтрации каждые 100 мл жидкости, сек.

Лабораторная работа 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ТОЧКИ ПУЗЫРЬКА МЕМБРАН

Цель работы: приобретение практических навыков определения давления точки пузырька мембран разных марок.

Задание 1. Ознакомиться с методами определения давления точки пузырька мембран.

Задание 2. По заданию преподавателя приготовить образцы мембран разных марок. Рассчитать производительность полученных мембран.

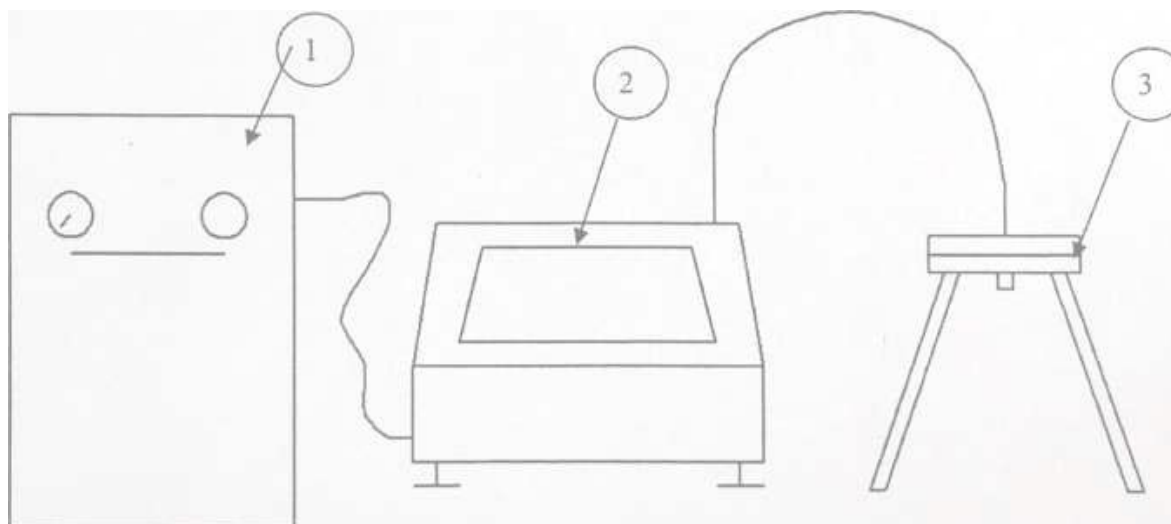
Приборы, оборудование и материалы: мембраны разных марок, вода дистиллированная, установка для определения давления точки пузырька мембран.

Практическая часть

Методика выполнения эксперимента

В процессе выполнения работы необходимо выполнить следующее: получить у преподавателя уточненное задание по выполнению работы, а у лаборанта необходимый инструмент и материал.

Определение давления точки пузырька мембран проводится на установке, схема которой представлена на рисунке.



Принципиальная схема стенда определения давления точки пузырька. 1 - компрессор; 2 - прибор «Техночек», 3 - испытательная ячейка диаметром 142 мм

Последовательность подготовки и проведения испытаний для определения давления точки пузырька полиамидных мембран выглядит следующим образом:

1. Отбирают образцы мембран и подготавливают их для испытаний.

2. Из полотна фильтрующего материала, с помощью вырубного ножа вырезают три диска диаметром $142,0 \pm 0,5$ мм. Образцы для испытаний не должны иметь видимых дефектов.

3. Наливают в емкость дистиллированную воду и помещают в нее диски испытываемого фильтрующего материала на 15-20 минут.

4. Точка проскока пузырька воздуха определяется путем измерения минимального давления газа (воздуха), при котором наблюдается постоянный равномерный поток газа (воздуха) через смоченный диск мембраны, регистрируемый с обратной стороны мембраны в виде пузырьков.

5. За результат измерения принимается среднее арифметическое значение измерений трех образцов.

6. сделать выводы по работе.

После окончания работы сдать лаборанту инструмент и убрать рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Лабораторная работа 5

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ПОР МЕМБРАН МЕТОДОМ ТОЧКИ ПУЗЫРЬКА

Цель работы: приобретение практических навыков определения размеров пор мембран разных марок.

Задание 1. Ознакомиться с методами определения размеров пор мембран.

Задание 2. По заданию преподавателя приготовить образцы мембран разных марок.

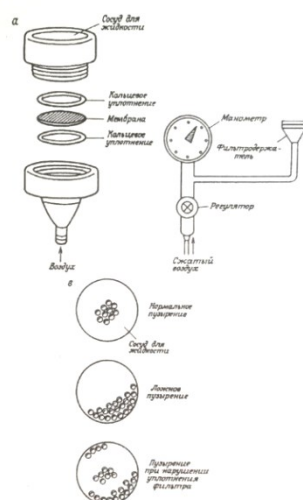
Приборы, оборудование и материалы: мембраны разных марок, вода дистиллированная, установка для определения размера пор мембран.

Практическая часть

Методика выполнения эксперимента

В процессе выполнения работы необходимо выполнить следующее: получить у преподавателя уточненное задание по выполнению работы, а у лаборанта необходимый инструмент и материал.

Определение размера пор мембран методом точки пузырька проводят по ГОСТ Р 50515-93 на установке, схема которой представлена на рисунке.



Принципиальная схема испытания по методу точки пузырька. а- схематическое изображение устройства фильтродержателя с фильтром; б – фильтродержатель с системой регулирования давления; в – различные случаи появления пузырьков

Распределения пор по размерам — статистическое понятие, определяющее отклонение размеров пор от их среднего значения.

Определение распределения размеров пор основано на том что, когда при проверке мембраны методом точки пузырька на её входе создаётся давление воздуха, через поры мембраны начинает идти его поток, скорость которого можно измерить по вытеснению воды или с помощью расходомера на выходной стороне мембраны. Если бы все поры влажной мембраны были одного диаметра, то поток воздуха в точке образования пузырьков был бы равным потоку воздуха через сухую мембрану (поскольку все поры окажутся свободными от воды и, следовательно, сухими). В действительности всегда размеры пор мембран имеют некоторые распределения, а лишь самые большие из них освобождаются от воды в точке образования пузырьков.

Последовательность подготовки и проведения испытаний для определения размера пор по методу точки пузырька полиамидных мембран выглядит следующим образом:

1. Фильтродержатель устроен таким образом, что верхняя часть мембраны контактирует с жидкостью, а нижняя — с воздухом. Корпус фильтродержателя соединён с источником сжатого воздуха, давление которого можно регулировать (рис. 5, б). Во время измерений давление воздуха постепенно поднимают, при этом в жидкости над мембраной отмечается появление пузырьков (рис. 5, в).

2. При давлениях ниже точки образования пузырьков газ проходит через мембрану лишь вследствие диффузии, но, когда давление становится достаточно высоким для вытеснения жидкости из пор, возникает объёмное течение газа. При этом давлении пузырьки становятся хорошо заметными. Это переходное давление, называется «точкой пузырька» и связано с размером пор.

3. За результат измерения принимается среднее арифметическое значение измерений трех образцов.

4. сделать выводы по работе.

После окончания работы сдать лаборанту инструмент и убрать рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Лабораторная работа 6

ФИЛЬТРАЦИЯ В ТУПИКОВОМ И ТАНГЕНЦИАЛЬНОМ РЕЖИМАХ

Цель работы: познакомиться с методами фильтрации в тупиковом и тангенциальном режимах и кинетикой фильтрации.

Задание 1. Ознакомиться с методами определения фильтрации мембран.

Задание 2. По заданию преподавателя приготовить образцы мембран разных марок.

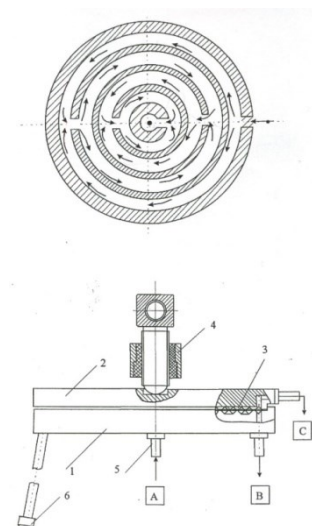
Приборы, оборудование и материалы: емкость фильтруемой жидкостью – водопроводной водой из различных источников; фильтровальная ячейка; мембраны разных марок с размером пор 0,2 мкм; насос; барометр; секундомер; мерные цилиндры.

Практическая часть

Методика выполнения эксперимента

В процессе выполнения работы необходимо выполнить следующее: получить у преподавателя уточненное задание по выполнению работы, а у лаборанта необходимый инструмент и материал.

Определение фильтрации мембран в тупиковом и тангенциальном режимах проводят на установке, схема которой представлена на рисунке.



Микрофльтрационный мембранный модуль с тангенциально-радиальным движением жидкости 1 - нижняя тарелка; 2 - верхняя тарелка; 3 - мембрана; 4 - устройство зажима тарелок; 5 - штуцера; 6- тренога

Последовательность подготовки и проведения испытаний для определения фильтрации в тупиковом и тангенциальном режиме выглядит следующим образом:

1. Мембрана устанавливается в фильтровальную ячейку;
2. Включается насос, давление устанавливают 1 атм.
3. Проводится фильтрация 10 л водопроводной воды.
4. Промежуточные и конечные результаты записываются в таблицу, обрабатываются и строятся кривые.

Результаты эксперимента

Количество отфильтрованной жидкости, л	Время при тангенциальном режиме, мин	Время при тупиковом режиме, мин
1		
2		
3		

5. За результат измерения принимается среднее арифметическое значение измерений трех образцов.

6. Сделать выводы по работе.

После окончания работы сдать лаборанту инструмент и убрать рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мембранные технологии одно из самых молодых и бурно развивающихся направлений в современной технике и технологиях.

Принято считать датой рождения мембранной технологии 12 мая 1964 года, когда был выдан первый патент на способ получения высокопроизводительной полупроницаемой мембраны и создание на ее основе первой промышленной установки опреснения воды обратным осмосом.

Созданный в этом же году центр по исследованию мембран во Владимире предопределил пути развития мембранных технологий. Это, в первую очередь, теория мембранного разделения, специальные полимеры для получения мембран, оборудование для технологических линий по мембранному разделению и системы контроля.

Новое поколение мембранных материалов, в значительной степени основанных на неорганических монодисперсных структурах, вероятно, расширит сферу применения мембран за счёт улучшенных характеристик разделения и/или новых областей применения при высоких температурах или в агрессивных средах. Однако для тщательной оценки новых возможностей необходимо тесное сотрудничество между учёными-материаловедами и инженерами-технологами.

Возможности, которые открывают новые технологии производства материалов, особенно 3D-печать, вероятно, приведут к прорыву в производстве мембранных модулей. Эта область исследований очень обширна, и следует решить множество проблем, но производственный инструмент уже существует, как и достижения в материаловедении и технологических устройствах.

Помимо традиционной функции разделения, которую мембраны выполняют на протяжении десятилетий, ожидается появление новых возможностей, когда мембраны одновременно выполняют несколько задач (фильтрация, катализ, поддержка и теплообмен). Ожидается, что разработка биомиметических и реагирующих на стимулы мембранных материалов (например, самовосстанавливающихся структур) также приведёт к появлению новых областей применения.

Развитие современных инструментов искусственного интеллекта (нейронные сети, суррогатные модели, подходы к суперструктурам и генетические алгоритмы) в области проектирования технологических систем позволяет сегодня очень быстро определять оптимальную мембрану, конструкцию процесса и условия эксплуатации. Объединение усовершенствованных алгоритмов оптимизации и вычислительных мощностей открывает путь к инновационным процессам, в которых можно тщательно прорабатывать конструкции многомембранных многоступенчатых процессов.

Кроме того, переход многих отраслей промышленности с ископаемого топлива на возобновляемые источники сырья и энергии открывает многообещающие перспективы для применения мембран. Рациональное проектирование последующих процессов для биоперерабатывающих заводов, которые, как ожидается, постепенно заменят нефтеперерабатывающие заводы, работающие на ископаемом топливе, потребует продуманного сочетания технологических элементов, где мембраны, несомненно, будут играть ключевую роль.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Брык, М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. – Киев : Наукова думка, 1989. - 288 с.
2. Дубяга, В. П. Полимерные мембраны / В. П. Дубяга, Л. П. Перепечкин, Е. Е. Каталевский. – М. : Химии, 1981. - 232 с.
3. Духин, С. С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С. С. Духин, М. П. Сидорова, А. Э. Ярощук. - Л. : Химия, 1991. - 192 с.
4. Дытнерский, Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. - 232 с.
5. Дытнерский, Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский. - М., 1978. - 352 с.
6. Дытнерский, Ю. И. Баромембранные процессы : монография / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1986. - 272 с.
7. Дытнерский, Ю. И. Мембранное разделение газов / Ю. И. Дытнерский, В. П. Брыков, Г. Г. Каграманов. - М. : Химия, 1991. - 344 с.
8. Кестинг, Р. Е. Синтетические полимерные мембраны / Р. Е. Кестинг. – М. : Химия, 1991. - 336 с.
9. Лейси, Р. Технологические процессы с применением мембран / Р. Лейси, С. Леб. – М. : Мир, 1976. - 372 с.
10. Николаев, Н. И. Диффузия в мембранах / Н. И. Николаев. – М. : Химия, 1980. - 232 с.
11. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М. : Мир, 1999. - 513 с.
12. Свитцов, А. А. Введение в мембранные технологии / А. А. Свитцов. - М. : ДеЛи принт, 2007. - 208 с.
13. Тверской, В. Л. Мембранные процессы разделения Полимерные мембраны: учебное пособие / В.Л. Тверской - М.: Изд-во МИТХТ им М.В. Ломоносова, 2008. - 59 с.
14. Тимашев, С. Ф. Физикохимия мембранных процессов / С. Ф. Тимашев. – М. : Химия, 1988. - 240 с.
15. Хванг, С. Т. Мембранные процессы разделения / С. Т. Хванг, К. Каммермейер. - М. : Химия, 1981. - 464 с.
16. Шапошник, В. А. Кинетика электродиализа / В. А. Шапошник. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1989. - 176 с.
17. Мембраны и мембранные технологии / А. Б. Ярославцев [и др.]. – М. : Научный мир, 2013. - 612 с.

Учебное электронное издание

ПАНОВ Юрий Терентьевич
ЧИЖОВА Лариса Анатольевна

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полимерные мембраны

Учебно-практическое пособие

Издается в авторской редакции

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10;
Adobe Reader; дисковод CD-ROM.

Тираж 8 экз.

Издательство Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.