



МЕМБРА́ННЫЕ ПРОЦÉССЫ РАЗДЕЛÉНИЯ

Авторы: Д. А. Баранов

МЕМБРА́ННЫЕ ПРОЦÉССЫ РАЗДЕЛÉНИЯ, процессы разделения смесей на компоненты посредством перегородок с избирательной проницаемостью – *мембран разделительных*. К наиболее ранним, научно документированным исследованиям разделения с помощью мембран можно отнести открытие осмоса франц. естествоиспытателем Ж. А. Нолле в 1748, электроосмоса рос. химиком Ф. Ф. Рейссом в 1803, а также эксперименты по разделению компонентов коллоидной системы с помощью мембраны (диализ), проведённые в 1861 Т. *Грэмом*. Широкое пром. применение мембран началось с 1980-х гг., после того как были разработаны осн. технологии М. п. р. (в 1920-х гг. микрофльтрация, в 1930-х гг. ультрафльтрация, в 1950-х гг. гемодиализ и электродиализ, в 1960-х гг. обратный осмос, в 1970-х гг. газоразделение, в 1980-х гг. мембранная дистилляция и испарение через мембрану).

Большинство М. п. р. являются изотермическими, движущей силой в них могут быть градиенты давления (баромембранные процессы), концентрации (диффузионно-мембранные процессы) или электрич. потенциала (электромембранные процессы) по обе стороны мембраны. В результате взаимодействия с мембраной из исходной смеси выделяется компонент (или группа компонентов), который проходит через мембрану, – пенетрант; формируется прошедший через мембрану поток – пермеат; не прошедший через мембрану поток называют ретентатом. Эффективность разделения оценивают следующими показателями: селективностью $\phi = 1 - c_2/c_1$, где c_1 и c_2 – концентрации компонента в смеси до мембраны и за ней; коэф. разделения компонентов А и В, выражается соотношением $K_p = (c_{A,1}/c_{A,2})/(c_{B,1}/c_{B,2})$, где $c_{A,1}$, $c_{B,1}$ и $c_{A,2}$, $c_{B,2}$ – концентрации компонентов в исходной смеси и в пермеате; проницаемостью (удельной производительностью) мембраны $G = V/F\tau$, где V – количество смеси, прошедшей через мембрану за время τ , F – площадь поверхности мембраны. Разделяемые на практике смеси многокомпонентны, и часто одни растворённые вещества влияют на разделение находящихся в растворе др. веществ. Поэтому установленные при разделении бинарных растворов селективность и проницаемость не могут быть без эксперим. проверки перенесены на многокомпонентные смеси.

Осн. достоинства М. п. р. являются: возможность непрерывного выполнения, низкие энергетич. затраты, невысокие рабочие темп-ры, лёгкость сочетания с др. процессами разделения, высокая селективность при разделении практически любых систем благодаря широкому диапазону существующих мембран и их свойствам, возможность масштабирования процесса.

Баромембранные процессы – микрофльтрация, ультрафльтрация и обратный осмос – используются для разделения растворов и коллоидных систем. Различаются (в указанной последовательности) уменьшением размеров (молекулярных масс) задерживаемых частиц (молекул), а также возрастанием необходимого для разделения давления. Степень разделения определяется размером пор мембраны. Микрофльтрация, ультрафльтрация и обратный осмос относятся к промышленным М. п. р. Микрофльтрация применяется для очистки жидкостей от коллоидных частиц и микрочастиц (размером 0,02–10 мкм); перепад давления составляет 0,1–1,0 МПа. Ультрафльтрация используется для разделения растворов высоко- и низкомолекулярных

соединений; мембраны задерживают частицы (молекулы) размером 0,001–0,02 мкм (молекулярные массы от 300 до 300 тыс.); перепад давлений 0,1–2,0 МПа. Обратный осмос осуществляется путём преимущественного проникновения растворителя через мембрану и задержки растворённого вещества. В основе метода лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через мембрану, разделяющую растворитель и раствор, в сторону раствора; давление, при котором наступает равновесие, называется осмотическим. Если приложить давление, превышающее осмотическое, то возникает обратный процесс – поток растворителя из раствора. Обратный осмос применяется для разделения растворов низкомолекулярных веществ (менее 0,001 мкм); перепад давлений обычно 1,0–25,0 МПа.

На скорость и селективность баромембранных процессов разделения влияет ряд факторов, основные из которых – концентрационная поляризация, рабочее давление и темп-ра, гидродинамич. условия внутри мембранного аппарата, природа и концентрация разделяемой смеси. Повышение концентрации растворённого вещества у поверхности мембраны – концентрационная поляризация – происходит вследствие избират. переноса растворителя через поры мембраны. Влияние концентрационной поляризации на процесс разделения всегда отрицательно (уменьшает движущую силу процесса вследствие увеличения осмотич. давления). Уменьшить влияние концентрационной поляризации можно путём перемешивания раствора над мембраной, увеличения скорости потока разделяемой смеси или использования турбулизирующих поток вставок. В результате увеличивается производительность и разделительная способность мембранного аппарата. Повышение рабочего давления увеличивает проницаемость мембраны, однако с повышением давления полимерные мембраны деформируются. Необратимая механ. деформация мембраны приводит к уменьшению проницаемости, но селективность возрастает. Повышение темп-ры исходного раствора улучшает условия проведения процесса разделения, т. к. понижает вязкость раствора и увеличивает скорость диффузии растворённого вещества от поверхности мембраны в ядро потока. Это приводит к снижению влияния концентрационной поляризации. Природа растворённых веществ оказывает влияние на селективность и, в меньшей степени, – на проницаемость мембраны. Так, неорганич. вещества (электролиты) задерживаются мембранами лучше, чем органич. вещества с той же молекулярной массой; среди гомологов и др. родственных соединений лучше задерживаются вещества с большей молекулярной массой. Повышение концентрации растворённого вещества в исходном растворе приводит к увеличению осмотич. давления раствора, а также к возрастанию вязкости; оба фактора снижают проницаемость мембраны. Обратный осмос эффективен для обессоливания растворов электролитов с концентрацией от 5 до 20%; для растворов органич. веществ диапазон концентраций значительно шире. При ультрафильтрации высокомолекулярных соединений верхний предел концентраций растворённого вещества определяется условиями образования гелеобразного осадка на поверхности мембраны или концентрацией, при которой проницаемость становится слишком низкой из-за чрезмерного возрастания вязкости разделяемого раствора.

Обратный осмос используется для опреснения солёных и очистки сточных вод, разделения азеотропных и термолабильных смесей, концентрирования растворов и т. д.; ультрафильтрация – для очистки сточных вод от высокомолекулярных соединений, концентрирования суспензий, выделения и очистки биологически активных веществ, вакцин, вирусов, очистки крови, концентрирования молока, фруктовых и овощных соков и др.; микрофильтрация – для очистки технологич. растворов и воды от тонкодисперсных веществ, разделения эмульсий, предварительной подготовки жидкостей, напр. морской и солёных вод перед опреснением, и т. д.

К диффузионно-мембранным процессам разделения относятся диализ, испарение через мембрану, диффузионное разделение газов. Диализ – самопроизвольное разделение растворённых веществ, значительно различающихся молекулярными массами. Скорость процесса определяется в первую очередь разл. коэффициентами диффузии разделяемых веществ через мембрану, разделяющую концентрированный и разбавленный растворы. Под действием градиента концентрации растворённые вещества с разл. скоростями диффундируют через мембрану в сторону разбавленного раствора. Растворитель (обычно вода) диффундирует в обратном направлении, снижая скорость переноса растворённых веществ. Диализ применяется в произ-ве волокон, ряда биохимич. препаратов, для очистки растворов биологически активных веществ (в т. ч. при проведении гемодиализа). Испарение через мембрану (первапорация) – метод разделения жидких смесей, при котором исходный раствор контактирует с мембраной с одной её стороны, а проникающий компонент в виде пара отводится с др. стороны путём вакуумирования или в токе инертного газа. Состав паров зависит от темп-ры процесса, состава раствора и др. В аппарат для проведения процесса должно подводиться тепло, необходимое для испарения проникающего компонента. Метод применяется для разделения азеотропных смесей, жидких углеводородов, водных растворов карбоновых кислот и пр. Диффузионное разделение газов и обогащение газовой смеси одним из компонентов основано на разл. коэффициентах диффузии газов через непористые мембраны под действием градиента концентраций (или электрич. потенциала) или парциальных давлений разделяемых компонентов. Газоразделение через мембрану применяется для извлечения водорода из газовых смесей (напр., при произ-ве аммиака), для разделения кислорода и азота, метана и диоксида углерода, извлечения водорода, аммиака, гелия из природных и технич. газов, в ряде др. процессов.

Среди электромембранных процессов пром. применение (для обессоливания морской и солоноватой вод, сахарных растворов, молочной сыворотки, извлечения минер. сырья из солёных вод и пр.) находит электродиализ – разделение растворов под действием электродвижущей силы, которая создаётся по обе стороны неселективных мембран, проницаемых для любых ионов (отделение электролитов от неэлектролитов), или селективных ионообменных мембран, проницаемых только для катионов либо только для анионов (применяется для обессоливания растворов электролитов, фракционирования ионов). Разделение ионов с одинаковым знаком заряда происходит вследствие различия между скоростями их переноса через мембрану.

Перенос через жидкие мембраны может происходить в режиме диализа или электродиализа; движущая сила процесса – градиент химич. или электрохимич. потенциала. Разделение с использованием жидких мембран используется при экстракции и адсорбции, при проведении химич. реакций. Круг решаемых задач разнообразен: селективное удаление ионов (напр., катионов металлов из технологич. растворов), разделение смесей органич. жидкостей (в т. ч. углеводородов, напр. бензола и гексана), удаление органич. веществ (фенола из сточных вод) и пр.

В соответствии с конструктивными особенностями различают аппараты для М. п. р.: с плоскокамерными мембранными элементами (плотность упаковки мембраны – удельная рабочая поверхность мембран в единице объёма аппарата $a = 60\text{--}300 \text{ м}^2/\text{м}^3$); со спиральными мембранными элементами ($a = 300\text{--}800 \text{ м}^2/\text{м}^3$); с мембранами в виде полых волокон ($a = 20000\text{--}30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$). Благодаря высокой плотности упаковки аппараты с мембранами в виде полых волокон используют в установках большой производительности, напр. в опреснительных. Осн. требования к аппаратам для М. п. р.: высокая плотность упаковки мембраны; равномерное распределение разделяемой смеси вдоль поверхности мембраны; создание относительно высоких скоростей

движения разделяемых смесей относительно мембраны с целью уменьшения влияния концентрационной поляризации; герметичность; прочность; простота сборки и монтажа; надёжность в эксплуатации.

М. п. р. широко применяются в разл. технологич. операциях химич. и нефтехимич. пром-сти (в т. ч. при очистке и концентрировании растворов, разделении близкикопящих компонентов, азеотропных и нетермостойких смесей; отделении высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных растворителей; водоподготовке и глубокой очистке сточных вод), а также в разл. процессах пищевой и микробиологич. пром-сти, в медицине и пр.

Литература

Лит.: Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М., 1986; Брык М. Т., Цапюк Е. А., Твердый А. А. Мембранная технология в промышленности. К., 1990; Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999.

Processing math: 100%