

Федеральное агентство по образованию

Московская государственная академия  
тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова

Кафедра химии и технологии  
высокомолекулярных соединений  
им. С.С. Медведева

**Тверской В.А.**

**МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ**

Учебное пособие

2008

УДК 539.217

ББК 24.7

Рецензент:

д.т.н., проф. Таран А.Л. (МИТХТ, кафедра процессов и аппаратов химической технологии)

Тверской В.А.

Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны

Учебное пособие

М., МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2008.

Утверждено Библиотечно-издательской комиссией МИТХТ им. М.В.Ломоносова в качестве учебного пособия.

Поз. №        в плане изданий/2008.

Данное учебное пособие является дополнением к существующему учебному материалу по мембранным методам разделения и отражает читаемый курс лекций для студентов 5 курса по дисциплине «Химия и технология функциональных полимеров» для направления магистратуры 550810 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» очной формы обучения. В нем дано описание мембранных процессов разделения, рассмотрены возможности использования полимеров в качестве материалов для изготовления мембран.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкое развитие получили мембранные методы разделения смесей, отличающиеся простотой технологического оформления, экономичностью и эффективностью. С помощью мембранных процессов удастся охватить практически весь диапазон возникающих разделительных задач: от самых тонких – концентрирование изотопов урана, до относительно грубых – микрофльтрационная очистка жидкостей от гетерофазы субмикронных размеров.

Первое упоминание процесса разделения на мембранах относится к использованию Грэхемом диализа в 1854 г. для разделения раствора на составляющие компоненты. В 1866 г. им опубликована статья об использовании «коллоидной перегородки» для разделения газов. В 20-х годах прошлого века фирма «Сартorius» (Германия) разработала ультра- и микрофльтрационные мембраны на основе нитрата целлюлозы. В 1940 г. впервые осуществлен мембранный гемодиализ.

Мембранные процессы разделения являются неотъемлемой частью научно-технического прогресса во многих областях техники, в том числе, определяющих ее современное состояние. По оценкам Европейского общества мембранной науки и технологии в национальных программах по процессам разделения развитых стран мембранные способы занимают лидирующее положение. Их отличает простота аппаратного оформления, низкая массо-,

энергоёмкость и стоимость, надёжность и высокая эффективность. Объём рынка продаж мембранных модулей в настоящее время составляет около 10,5 млрд. долларов США, прогнозируется рост потребления мембранной продукции до 10 % в год с опережающими темпами развития процессов разделения на молекулярном уровне: обратного осмоса, нано- и ультрафильтрации, газоразделения.

Мембранные процессы разделения используют в химической, нефтехимической, газовой, фармацевтической, микробиологической, атомной, электронной, пищевой промышленности, при хранении сельскохозяйственной продукции, медицине, водоподготовке с различными целевыми назначениями, в аналитическом приборостроении, для регулирования состава газовой среды и в других областях.

В химической и нефтехимической промышленности газоразделение, ультрафильтрацию, первапорацию и другие мембранные процессы применяют для выделения водорода и гелия из природных и продувочных газов, кислорода и азота из воздуха, разделения высоко- и низкомолекулярных веществ и т.д.

В настоящее время мембранное разделение газов и жидкостей вступает в этап направленного дизайна новых высокопроницаемых высокоселективных мембран, отличающихся химической и биостойкостью, стабильностью при повышенных температурах. Разрабатываются активные мембранные системы с подвижными и фиксированными переносчиками, отличающиеся высоким

уровнем избирательности. Ожидается, что каталитические мембранные реакторы, обеспечат экономичные и легко управляемые процессы переработки жидкого и газообразного сырья.

В методическом пособии рассмотрены уже в настоящее время широко используемые мембранные процессы и применение полимеров для изготовления мембран.

## **1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ**

Существует множество мембранных процессов разделения, базирующихся на различных принципах или механизмах и применимых для разделения объектов разных размеров – от частиц гетерофазы до молекул. Однако все мембранные процессы имеют нечто общее, а именно мембрану, которую можно рассматривать как селективно проницаемый барьер между двумя фазами. Разделение достигается благодаря тому, что один компонент из сырьевой фазы переносится через мембрану с большей скоростью, чем другой компонент или компоненты. То есть разделительная мембрана – это технологическая перегородка, обладающая свойством преимущественно пропускать определенные компоненты жидких или газовых смесей.

Как правило, перенос через мембрану происходит без химических реакций. Хотя при переносе через мембрану могут проис-

ходить химические превращения с участием содержащихся в мембране катализаторов или ферментов (мембранные каталитические реакторы, биологические мембраны).

Прежде всего следует провести четкое различие мембранного процесса разделения от процесса фильтрации, с которым мембранный процесс имеет кажущееся сходство. При фильтрации проводится разделение веществ, находящихся в разных фазах, разных агрегатных состояниях. Это отделение жидкости или газа от твердых веществ, очистка газа от жидкости. Например, очистка воздуха от дыма (газ – твердое вещество), очистка воздуха от аэрозоля (газ – жидкость), очистка воды от взвеси твердых частиц (жидкость – твердое вещество). В фильтре (рис. 1а) разделение смесей происходит вследствие задерживания частиц гетерофазы в лабиринте пустот фильтра, в результате чего, по крайней мере, один из компонентов смеси задерживается и фиксируется внутри или вблизи поверхности фильтра. Поэтому фильтр со временем забивается (отрабатывается), в результате чего снижается его производительность. На фильтр подается смесь веществ, под действием разности давлений над и под фильтром ( $\Delta p$ ) один из компонентов этой смеси проходит через фильтр, другой компонент оседает на его поверхности.

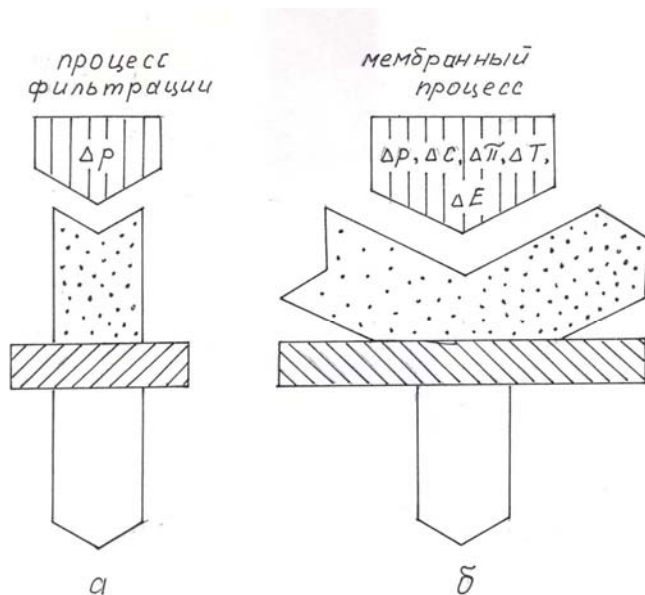


Рис. 1. Сравнительная схема фильтрации (а) и мембранного процесса (б).

В отличие от фильтра мембрана обеспечивает разделение не только веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях – многофазных систем. Мембраны позволяют разделять смеси газов, смеси жидкостей, выделять газы из жидкостей, селективно разделять ионы, разделять коллоидные растворы и другие. В мембранном процессе разделения в отличие от фильтрации происходит разделение исходного потока смеси на два, один из которых проходит через мембрану, а другой уносит часть компонентов смеси на следующие ступени разделения или в сброс (рис. 1б). При этом целевым продуктом может быть как тот, так и другой поток. К полупроницаемым разделительным мембранам относятся только те материалы, которые обеспечивают разделение смесей на поверхности материала. Поры мембраны остаются недоступными для проникновения задерживаемого компонента.

Поток смеси веществ, подающийся на мембрану для разделения, называется *сырьё*. Поток, прошедший сквозь мембрану, на-

зывается *пермеат*. Поток, не прошедший через мембрану, называется *ретентат* или *концентрат*.

Движущей силой мембранного процесса разделения является градиент химического потенциала по обе стороны мембраны. В зависимости от параметра преобладающего градиента мембранные процессы различаются на:

- барометрические при разности давлений ( $\Delta p$ );
- диффузионные при разности концентраций ( $\Delta c$ ) или парциальных давлений ( $\Delta p$ );
- термомембранные при разности температур ( $\Delta T$ );
- электромембранные при разности электрохимических потенциалов ( $\Delta E$ ).

Задачи мембранного процесса разделения:

- концентрирование (целевой продукт присутствует в низкой концентрации и растворитель должен быть отделен);
- очистка (нежелательная примесь должна быть отделена);
- фракционирование (смесь должна быть разделена на два или более целевых компонента).

Если цель процесса – концентрирование, то целевым продуктом является ретентат. Однако в случае очистки в качестве целевых продуктов в зависимости от примесей, которые должны быть отделены, могут быть как пермеат, так и ретентат. Например, если требуется получить питьевую воду из воды, в которой присутствуют следы летучих органических соединений, то для разделения могут быть использованы обратный осмос и первапорация



(эти процессы мембранного разделения будут рассмотрены ниже). В обратном осмосе растворенное вещество задерживается и пермеат (питьевая вода) является целевым продуктом. Напротив, в первапорации возможно селективное проникновение сквозь мембрану органических соединений и их отделение от воды. Поэтому целевым продуктом (питьевой водой) в этом случае является ретентат. При фракционировании целевым продуктом может быть как пермеат, так и ретентат.

Мембранные процессы разделения имеют ряд неоспоримых преимуществ перед другими процессами разделения (ректификацией, экстракцией, адсорбцией и другими):

- непрерывность;
- низкие энергетические затраты;
- легкость сочетания с другими технологическими процессами;
- мягкие технологические условия;
- возможность масштабирования;
- отсутствие необходимости введения дополнительных веществ-добавок;
- легкость контроля.

К недостаткам мембранных процессов разделения относятся:

- концентрационная поляризация и отложение осадка на мембране (ее загрязнение);
- непродолжительный срок эксплуатации некоторых видов мембран;

- во многих процессах низкая селективность мембран.

Требования, предъявляемые к мембране:

- высокая производительность и селективность по выделяемому компоненту;

- химическая стабильность, биологическая и тепловая стойкость, сохранение физико-механических и диффузионных характеристик в условиях эксплуатации и хранения (ресурс работоспособности);

- санитарные требования (при использовании мембран в пищевой и медицинской промышленности они сертифицируются на предмет вымывания из них различного типа компонентов);

- технологичность изготовления;

- низкая стоимость;

- утилизируемость мембран (отработанные мембраны относят к твердым отходам, поэтому должна быть возможность их сжигания или микробного разложения).

## **2. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ**

### **2.1. Классификация мембранных процессов разделения**

Мембраны позволяют реализовать широкий спектр процессов разделения, причем для решения разных задач требуются мембраны различного типа и с различными свойствами.

С точки зрения внутренней структуры все мембраны можно разделить на две группы – мембраны пористые и мембраны непористые (сплошные или диффузионные). В пористых мембранах перенос вещества осуществляется конвективным потоком в порах. В непористых, сплошных мембранах перенос вещества осуществляется диффузионным потоком. На рис. 2 представлены возможные фазы над- и подмембранного пространств. К методам разделения жидких сред, представленных на рис. 2а, относятся: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос, гиперфильтрация, пьезодиализ, диализ, осмос, электродиализ, термоосмос (термодиффузия), мембранная дистилляция. Из них нашли практическое применение: микро-, ультра- и нанофильтрация, обратный осмос, гиперфильтрация, диализ и электродиализ. Пьезодиализ, термоосмос и мембранная дистилляция в настоящее время не нашли практического применения, разработаны лишь принципы этих процессов.

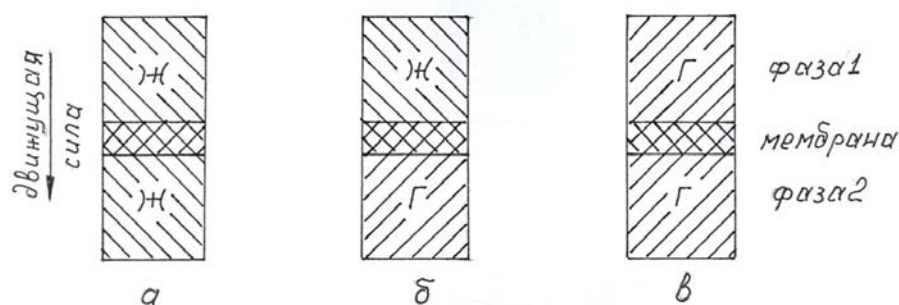


Рис. 2. Схемы фаз, разделяемых мембранами (ж – жидкость, г – газ).

В настоящем пособии рассмотрены процессы микро-, ультра-, нанофильтрации и обратный осмос. Ионитовые мембраны и процессы разделения на них (электродиализ, гиперфильтрация и пьезодиализ) в настоящем пособии не рассматриваются.

Движущей силой *диализа* является разность концентраций по обе стороны мембраны. Разделение происходит из-за различной скорости диффузии веществ с различной молекулярной массой и их различным химическим сродством к материалу мембраны. Основное применение диализа – очистка крови (гемодиализ) от низкомолекулярных токсинов: мочевины, фосфатов, креатинина и др. в аппарате искусственная почка. Также диализ используют для очистки растворов высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных солей.

*Электродиализ* – диализ под действием электрического поля.

*Пьезодиализ* (диализ под давлением) – процесс, когда через мембрану благодаря разности давлений по обе ее стороны в основном проходит растворенное вещество. В этом случае давление эквивалентно разности электрических потенциалов в электродиализе. Нельзя путать пьезодиализ с обратным осмосом, нано- или ультрафильтрацией. Различие заключается в переносимом компоненте. В пьезодиализе через мембрану проходит растворенное вещество, а в обратном осмосе, нано- и ультрафильтрации – растворитель. Для осуществления этого процесса должны использоваться так называемые мозаичные мембраны. К ним относятся ионообменные мембраны, имеющие как катионообменные, так и

анионообменные группы. Электронейтральность поддерживается одновременным прохождением через мембрану катионов и анионов.

*Мембранная дистилляция* и *термоосмос* относятся к термомембранным процессам, в которых мембрана разделяет две фазы, имеющие разную температуру. В мембранной дистилляции два водных раствора при различных температурах разделены микропористой гидрофобной мембраной. Как результат, в порах мембраны от теплой до холодной стороны в соответствии с разностью температур создается разность парциальных давлений. Процесс мембранного переноса включает два фазовых перехода. Метод предложено использовать для очистки и концентрирования водных растворов неорганических веществ.

В *термоосмосе* вместо микропористой мембраны, как в мембранной дистилляции, используется гомогенная мембрана. В этом случае нет фазовых переходов. Вследствие разности температур возникает объемный поток от нагретой к холодной стороне мембраны, сохраняющийся до установления термодинамического равновесия.

Рис. 2б иллюстрирует метод разделения, называемый *первапорацией*. В этом способе разделения к смеси жидкостей (сырью) подводится тепло, по крайней мере, равное теплоте испарения одного из компонентов. Этот компонент избирательно сорбируется мембраной и в виде паров удаляется в подмембранном пространстве. Движущей силой процесса является градиент парци-

альных давлений переносимого вещества по обе стороны мембраны. Однако селективность этого процесса определяется не различиями в летучести, как в мембранной дистилляции, а различиями в сорбции (растворимости) компонентов на входной поверхности мембраны и различиями в коэффициентах диффузии через мембрану. Поэтому селективность этого процесса определяется материалом мембраны. Этот процесс особенно эффективен при разделении азеотропных смесей органических веществ с водой по составу, близких к чистым растворителям, то есть для остаточной дегидратации растворителей. Кроме того, этот процесс часто используют для разделения неводных смесей.

В процессах *газоразделения* (рис. 2в) разделение происходит вследствие различной проницаемости газов через сплошную непористую мембрану. В результате чего происходит обогащение пермеата легкопроникающим компонентом газовой смеси и уменьшение содержания этого газа в ретентате.

Диффузионные мембранные процессы осуществляются на непористых мембранах. К этим процессам относятся диализ, электродиализ, пьезодиализ (рис. 2а), первапорация (рис. 2б) и разделение газовых смесей (рис. 2в).

## 2.2. Барометрические процессы

Наиболее часто классификацию мембранных процессов для разделения жидких сред проводят по тем методам, которые применяются в разделении или размерам задерживаемых частиц.

Если требуется задержать (отделить) частицы диаметром более 100 нм (более 0,1 мкм): устойчивые золи, эмульсии, микробные суспензии, используют мембраны с большими по размеру порами. Задерживаемые мембраной субстанции находятся относительно растворителя в гетерогенном состоянии. Такие мембраны имеют низкое гидродинамическое сопротивление и для достижения больших потоков достаточно малой движущей силы (низкого гидростатического давления). Такой мембранный процесс называется *микрофльтрацией*.

Для удаления из водных растворов макромолекул (с молекулярной массой от  $10^4$  и выше) структура мембраны должна быть более плотной (меньший размер пор). Такая мембрана имеет более высокое гидродинамическое сопротивление и для достижения больших потоков через мембрану требуется более высокое давление, чем при микрофльтрации. Эти процессы разделения называются *ультрафльтрацией*.

При разделении жидкой смеси, компоненты которой имеют приблизительно одинаковые размеры (растворы электролитов) используют очень плотные асимметричные мембраны, что требу-

ет очень высоких давлений. К этим процессам относятся *обратный осмос и гиперфльтрация*.

В *обратном осмосе* разделение происходит под действием перепада давлений по обе стороны мембраны, превышающего осмотическое давление разделяемой системы (рис. 3).

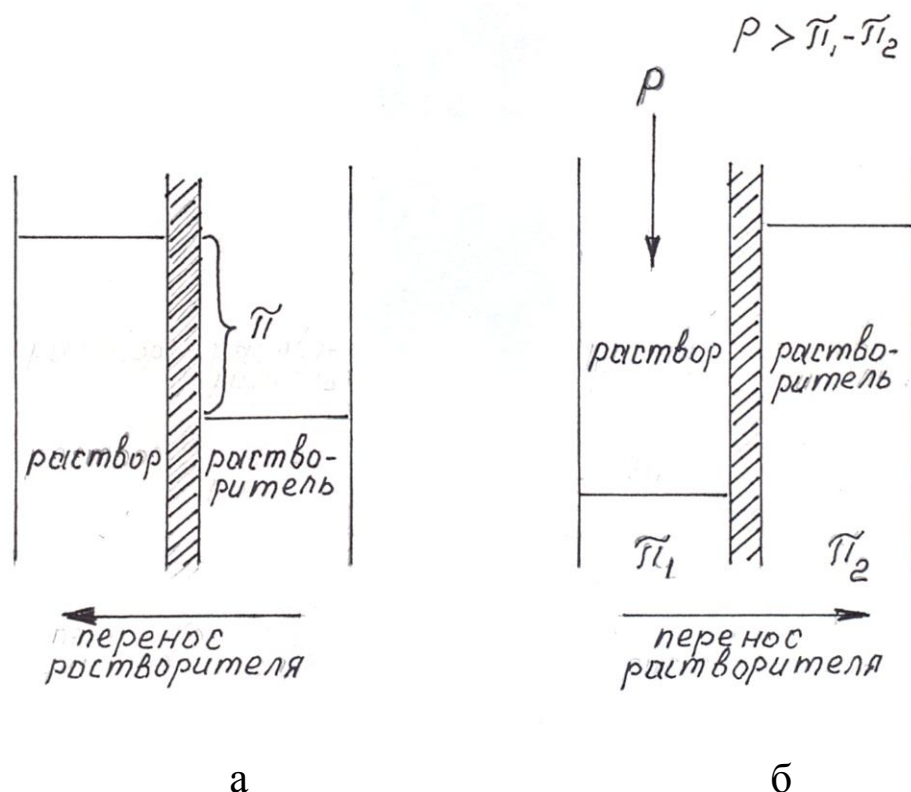


Рис. 3. Схемы переноса в осмосе (а) и обратном осмосе (б).

Осмотическое давление раствора пропорционально его концентрации:

$$\pi = RTc$$

где  $\pi$  - осмотическое давление;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $c$  – концентрация.



Движущей силой процесса является разность давлений по обе стороны мембраны:

$$\Delta p = p - (\pi_1 - \pi_2)$$

где  $p$  – давление над исходным раствором (сырьем),  $\pi_1$  и  $\pi_2$  – соответственно осмотическое давление раствора (сырья) и растворителя (пермеата, фильтрата).

Каков механизм разделения с помощью обратноосмотических мембран?

Химическая структура полимера, из которого изготавливается мембрана такова, что вода может образовывать водородные связи с функциональными группами полимера. При этом образуется слой связанной с мембраной воды, как это показано на рис.

4. Связанная вода образует упорядоченную структуру и не обладает способностью растворять в себе (гидратировать) электролиты. Тогда при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое, через поры мембраны, имеющие диаметр меньше, чем размер областей связанной воды (пора 1), будет проникать только чистая вода, то есть в этом случае  $d_{\text{поры}} \leq 2\delta$  (где  $\delta$  – толщина слоя связанной воды). Только чистая вода будет проникать через мембрану и в том случае, если поры не перекрываются связанной водой, но этот непокрытый диаметр меньше диаметра гидратированного иона ( $d_{\text{ги}}$ ):  $d_{\text{поры}} \leq 2\delta + d_{\text{ги}}$ , (пора 2). И только, если размер пор настолько велик, что в них по области свободной воды может проникнуть гидратированный ион, то через эти поры будет проникать исходный раствор:  $d_{\text{поры}} \geq 2\delta + d_{\text{ги}}$ , (пора 3).

Итак, в отличие от микро- и ультрафильтрации, где разделение происходит исключительно по размерам частиц и материал мембраны не влияет на ее задерживающую способность, в обратном осмосе разделение происходит благодаря избирательному взаимодействию одного из компонентов смеси (воды) с материалом мембраны. Вода образует водородные связи с функциональными группами полимера, из которого изготовлена мембрана.

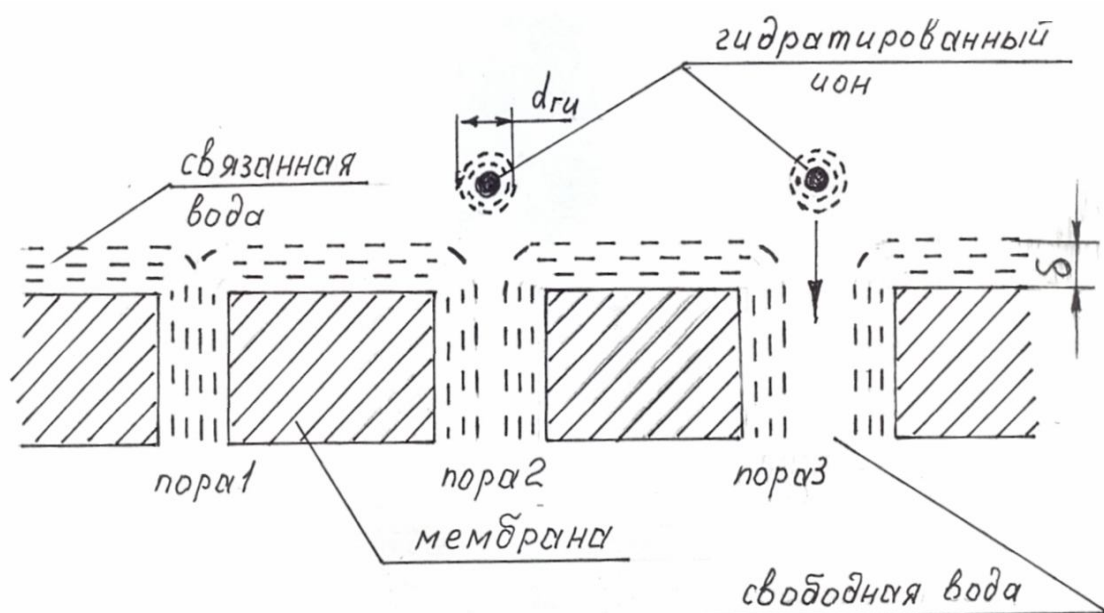


Рис. 4. Схема взаимодействия воды с мембраной.

Из сравнения обратного осмоса и ультрафильтрации видно, что высокая задерживающая способность (селективность) мембран в обратном осмосе, связанная с очень малым размером пор, обуславливает применение высоких рабочих давлений для достижения высокой производительности. Напротив, высокая произ-

водительность мембран для ультрафильтрации при относительно низком давлении вследствие большого размера пор сопровождается полным отсутствием задерживающей способности по неорганическим ионам.

Попытка совместить полезные свойства мембран обоих типов привела к тому, что на стыке диапазонов существования этих двух процессов выделился промежуточный диапазон, характеризующийся высокой задерживающей способностью по многозарядным ионам и за счет большого размера пор низким рабочим давлением. Этот промежуточный процесс назвали *наночисткой*. Эффект разделения достигается за счет того, что на мембране создается постоянный электрический заряд, отталкивающий от поверхности частицы и ионы, несущие заряд того же знака. Понятно, что, чем больше величина заряда у частицы, тем с большей силой она отталкивается мембраной. Это обстоятельство широко используется для фракционирования смесей. Например, можно задерживать над мембраной двухзарядные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , но пропускать ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  (эффект умягчения воды).

Итак, в барометрических процессах задержание мембраной растворенных веществ (молекул) или взвешенных частиц происходит из-за того, что размер этих молекул (веществ или частиц) превышает размер пор в поверхностном слое мембраны. При микрофильтрации происходит отделение взвешенных частиц. В процессе ультрафильтрации происходит отделение растворенных веществ, имеющих большие размеры молекул или агрегатов мо-

лекул (белки, полимеры, крупные молекулы красителей). В процессах нанофильтрации и обратного осмоса происходит отделение растворенных веществ, имеющих размеры, соизмеримые с размерами молекул растворителя.

Для каждого из рассмотренных барометрических процессов характерны свои диапазоны следующих параметров:

- размер или молекулярная масса задерживаемых частиц;
- размер пор мембраны;
- величина рабочего давления;
- удельная производительность мембраны.

Табл. 1 иллюстрирует основные характеристики этих барометрических процессов. Видно, что при переходе от микрофильтрации через ультра- и нанофильтрацию к обратному осмосу гидродинамическое сопротивление мембраны сильно возрастает, вследствие чего требуется все более высокая движущая сила. Напротив, поток продукта через мембрану и размер молекул (частиц), отделяемых с помощью мембраны, сильно уменьшается.

Таблица 1. Основные характеристики барометрических мембранных процессов разделения.

Наименование процесса	Размер отделяемых частиц, мкм	Давление, атм	Поток, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{атм}$	Области применения, задерживаемые вещества
Обратный осмос	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	10-100	<0,05	Обессоливание, растворенные соли
Нанофильтрация	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$	5-10	0,05-0,1	Красители, пестициды, гербициды, сахара, 2-х валентные ионы
Ультрафильтрация	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	1-5	0,1-0,5	Белки, макромолекулы, красители
Микрофильтрация	$2 \cdot 10^{-2} - 10$	0,1-2	>0,5	Отделение гетерофазы, пигменты, табачный дым, асбест
Фильтрация	>10	-	-	Угольная пыль, мука, песок, туман, пыльца, полировальный порошок

### 2.3. Технологические характеристики мембран для разделения жидких сред

Эффективность или эксплуатационные качества мембраны для разделения жидких сред определяются двумя параметрами:

потоком через нее (или ее удельной производительностью) и селективностью разделения. Итак, микро-, ультра-, нанофильтрация и обратный осмос являются барометрическими процессами, они осуществляются на пористых мембранах. Для этих процессов удельная производительность мембраны пропорциональна перепаду давлений на мембране:

$$Q = k \cdot \Delta p$$

где  $Q$  – удельная производительность, количество вещества, переносимого через единицу площади мембраны в единицу времени;  $k$  – коэффициент массопереноса или коэффициент проницаемости, количество вещества, переносимого через единицу площади мембраны в единицу времени при единичной движущей силе;  $\Delta p$  – перепад давления на мембране. В единицах СИ поток через мембрану измеряется в  $[м^3/м^2 \cdot с]$ . В литературе используются и другие единицы:  $[л/м^2 \cdot ч]$ ,  $[л/м^2 \cdot сутки]$ ,  $[гал/фут^2 \cdot сутки]$ ,  $[см^3/см^2 \cdot ч]$ . Объемный поток можно легко перевести в массовый и молярный поток, используя плотность и молекулярную массу выделяемого вещества:

$$[\text{массовый поток}] = \rho \cdot [\text{объемный поток}],$$

$$[\text{молярный поток}] = [\text{массовый поток}] / [\text{молекулярная масса}],$$

где  $\rho$  – плотность выделяемого компонента.

Селективность разделения мембраны выражается одним из двух параметров: (соле)задержанием ( $R$ ) и фактором разделения ( $\alpha$ ). Для барометрических процессов, в частности, для разделения

водных растворов солей, селективность выражается как (со-  
лее)задержание по отношению к растворенному веществу:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \%$$

где  $C_f$  – концентрация растворенного вещества в сырье,  $C_p$  - кон-  
центрация растворенного вещества в пермеате (фильтрате).

Селективность мембраны по отношению к смесям органиче-  
ских жидкостей и смесям вода/органическая жидкость выражает-  
ся в терминах фактора разделения ( $\alpha$ ). В первапарации для смеси,  
состоящей из компонентов «А» и «В», фактор разделения  $\alpha_{A/B}$   
выражается соотношением:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$$

где  $y_A$  и  $y_B$  – их концентрации в пермеате, а  $x_A$  и  $x_B$  – их концен-  
трации в сырьевом потоке. Селективность мембраны всегда абсо-  
лютно конкретна для определенной мембраны и определенной  
разделяемой смеси.

## 2.4. Разделение газовых смесей

Разделение газовых смесей относится к диффузионным мем-  
бранным процессам и осуществляется на непористых сплошных  
мембранах. Перенос вещества через такого типа мембраны в ста-  
ционарном состоянии описывается 1-м законом Фика, согласно

которому поток (или удельная производительность) в направлении «х» пропорционален градиенту концентрации:

$$Q = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

где  $Q$  – поток (или удельная производительность);  $D$  – коэффициент диффузии проникающего компонента в материале мембраны;  $dc$  – градиент концентрации проникающего компонента по обе стороны внутри мембраны;  $dx$  – толщина мембраны.

Если в стационарном состоянии давление газа над и под мембраной равны  $p_1$  и  $p_2$ , а его концентрации на поверхностях мембраны равны  $c_1$  и  $c_2$  (рис. 5), то поток газа через мембрану равен:

$$Q = -D(c_2 - c_1)/l$$

Если закон Генри применим к обеим поверхностям мембраны, то:

$$S = c_1/p_1 = c_2/p_2,$$

где  $S$  – коэффициент растворимости, величина обратная константе Генри. Тогда:

$$c_1 = Sp_1 \text{ и } c_2 = Sp_2$$

Подставив эти величины в уравнение для потока через мембрану, имеем:

$$Q = -DS(p_2 - p_1)/l$$

или:

$$Q = DS(p_1 - p_2)/l$$

Произведение « $DS$ » обозначается « $P$ » и называется коэффициентом проницаемости. Эта величина является характеристикой газопроницаемости материала, из которого изготовлена мембрана. Коэффициент диффузии ( $D$ ) является кинетической, а коэф-



коэффициент растворимости ( $S$ ) – термодинамической составляющей массопереноса.

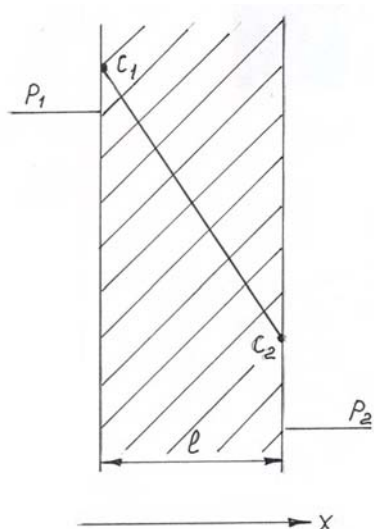


Рис. 5. Градиент концентрации газа в мембране.

Коэффициент диффузии связывают со свободным объемом материала мембраны и миграцией свободного объема. Коэффициент растворимости определяется межмолекулярными взаимодействиями между пенетрантом (газом) и материалом мембраны. Он может существенно изменяться при возникновении в системе специфических взаимодействий пенетрант-полимер (электронно-донорных, электроноакцепторных, образования водородных связей, обратимого связывания в комплексах и др.). В табл. 2 приведены величины коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости кислорода и азота для ряда полимеров.

Так как коэффициент диффузии зависит от величины свободного объема и его миграции, то при прочих равных условиях этот коэффициент наибольший для газов с малым размером молекулы

(He, H<sub>2</sub>) и неполярных полимеров, в которых минимально межмолекулярное взаимодействие и наибольшая сегментальная подвижность.

Таблица 2. Значения коэффициентов проницаемости [ $10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$ ], диффузии [ $10^6 \text{ см}^2 / \text{с}$ ] и растворимости [ $10^2 \text{ см}^3 / \text{см}^3 \cdot \text{атм}$ ] для системы сухой газ – полимер при 20 °С.

Полимер	O <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>		
	P	D	S	P	D	S
Полидиметилсилоксан	380	30	1,26	182	23,3	8,1
Натуральный каучук	14	1,4	10,2	5	0,9	5,5
Поликарбонат	1,19	0,058	21	0,22	0,018	14
Поливинилтриметил- силан	32,82	0,76	43,27	8,21	0,38	22,38
Полистирол	2,16	0,17	12,68	0,40	0,05	7,46
Поли-1-триметил- силлилпропин-1	1940	36,0	52,22	1119	25,5	44,76
Нафион-117	0,81	0,04	17,83	0,19	0,02	11,19

Если имеется смесь двух газов, то для каждого можно записать:

$$P_1 = D_1 \times S_1 \text{ и } P_2 = D_2 \times S_2$$

Отсюда селективность газоразделения материала мембраны:

$$\alpha_{1/2} = P_1/P_2 = (D_1/D_2) \times (S_1/S_2)$$

В табл. 3 приведены отношения коэффициентов растворимости (S) и коэффициентов диффузии (D), а также проницаемостей (P) для CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в некоторых стеклообразных полимерах.

Таблица 3. Селективность диффузии, растворимости и проницаемости для пары CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в различных полимерах.

Полимер	D(CO <sub>2</sub> )/D(CH <sub>4</sub> )	S(CO <sub>2</sub> )/S(CH <sub>4</sub> )	P(CO <sub>2</sub> )/P(CH <sub>4</sub> )
Ацетат целлюлозы	4,2	7,3	30,8
Полиимид (каптон)	15,4	4,1	63,4
Поликарбонат	6,8	3,6	24,4
Полисульфон	8,9	3,2	28,3
Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид	6,9	2,2	15,1

Размерность коэффициента проницаемости: м<sup>3</sup>·м/м<sup>2</sup>·с·Па. В научно-исследовательских работах часто используют следующую размерность: см<sup>3</sup>·см/см<sup>2</sup>·с·атм. Коэффициент проницаемости показывает количество газа, проникающего через единицу площади мембраны единичной толщины за единицу времени при единичном перепаде давления на мембране. В настоящее время используется 29 различных единиц коэффициента проницаемости: (м<sup>3</sup>, моль, л, см<sup>3</sup>)·(м, см)/(м<sup>2</sup>, см<sup>2</sup>)·(с, мин., ч, сутки)·(Па, атм, мм рт.ст., см рт.ст.). В американской литературе единицей измерения ко-

эфициента проницаемости является 1 баррер. 1 баррер =  $10^{-10}$   $\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт.ст.} = 10^{-17} \text{ м}^3 \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ .

Ввиду того, что из одного и того же материала могут быть изготовлены мембраны различной толщины, многослойные мембраны, то для характеристики мембраны используют величину проницаемости:

$$\Pi = P/l \text{ [см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм]}$$

Как рассматривалось выше (табл. 2) для различного типа материалов, в частности, полимеров, величины коэффициентов проницаемости изменяются в очень широких пределах (на несколько порядков) в зависимости от химической структуры и морфологии полимера. Вследствие этого в широких пределах изменяется и селективность разделения ими газов (табл. 3 и 4).

Таблица 4. Коэффициенты газопроницаемости (P) и селективности ( $\alpha$ ) некоторых полимеров при 20 °С.

Наименование полимера	$P \cdot 10^8, \text{ см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$		$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	
Полидиметилсилоксан	1582	182	8,7
Полиэтилен низкого давления	12,2	1,05	11,6
Полистирол	5,9	0,3	19,7
Полиамид-6	0,044	0,008	5,5
Полиэтилентерефталат	0,14	0,005	28
Поливинилхлорид	0,10	0,006	16,7

На практике в процессах разделения газов используют мембраны из полимеров, имеющих высокие коэффициенты проницаемости при довольно низких селективностях. Так, для разделения газов воздуха используются мембраны из полисилоксанов, поливинилтриметилсилана, поли-1-триметилсилилпропина-1 (табл. 5). Полимеры с высокой селективностью, но низкой газопроницаемостью не используют для изготовления мембран из-за их низкой производительности.

Таблица 5. Газопроницаемость полимеров, используемых для разделения воздуха.

Наименование полимера	Коэффициент проницаемости, баррер		$\alpha_{O_2/N_2}$
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
Полидиметилсилоксан	509	244	2,1
Поливинилтриметилсилан	44	11	4,0
Поли-1-триметилсилилпропин-1	2600	1500	1,7

Мембранное разделение газов используют в технологии переработки природных газов, обогащения воздуха кислородом, концентрирования водорода продувочных газов синтеза аммиака, для создания регулируемой газовой среды при хранении сельскохозяйственной продукции и многих других целей. Перспективно

применение мембранного газоразделения для очистки отходящих газов, особенно от диоксида серы и сероводорода.

### **3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕМБРАН И МЕТОДЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

#### **3.1. Материалы для изготовления мембран**

Для изготовления мембран могут быть использованы как неорганические (керамика, стекла, металлы), так и органические (в первую очередь, природные и синтетические полимеры) материалы. Выбор материала ограничивает способы изготовления, получаемую структуру (морфологию) мембраны и принцип разделения. Как отмечалось в разд. 2.1, мембраны делятся на два класса:

- мембраны с открытой пористостью, которые применяются, в частности, в процессах микро- и ультрафильтрации;
- непористые мембраны, применяемые, в частности, в газоразделении и первапарации.

К ним применяются различные требования как материалам для изготовления мембран. Для пористых мембран выбор материала не определяет напрямую характеристики разделения, так как главными факторами для этих мембран являются размер пор и их распределение по размерам. Для этих мембран основными являются требования процесса производства мембраны, ее хими-

ческая, термическая и биологическая стойкость, а также поверхностные эффекты в процессе эксплуатации, такие как адсорбция (поляризационные эффекты) и смачивание.

В связи с проблемой концентрационной поляризации и загрязнением мембран в процессах ультра- и микрофльтрации выбор материала мембраны для этих процессов учитывает возможность предотвращения загрязнения и очистки мембраны после отложения на ней осадков.

Проницаемость этих мембран носит, безусловно, фазовый характер. С морфологических позиций мембраны подобного назначения должны представлять собой капиллярно-пористые материалы, в которых множество сквозных капилляров образовано микропросветами между элементами структуры.

Для второй группы мембран, которые используются в процессах газоразделения и первапорации, выбор материала напрямую определяет транспортные характеристики мембраны (селективность и проницаемость). В общем случае проницаемость полимеров в стеклообразном состоянии ниже, чем в высокоэластическом, и температура стеклования определяет рабочий диапазон температур эксплуатации мембраны.

Ввиду того, что кристаллические области полимера ведут себя как физические сшивки и, следовательно, уменьшают поток пенетранта через мембрану, и поток через кристаллические области на порядки ниже, чем поток через аморфную фазу, степень

кристалличности оказывает существенное влияние на свойства мембраны.

### **3.2. Методы получения полимерных мембран**

Основные методы получения полимерных мембран следующие:

- формирование из раствора;
- формирование из расплава;
- спекание порошков, волокон и волокнистых дисперсий;
- травление монолитных пленок;
- растяжение монолитных пленок.

В зависимости от назначения мембраны в ней формируют или не формируют пористую структуру.

### **3.3. Получение мембран из растворов полимеров методом инверсии фаз**

Плотные гомогенные полимерные пленки могут очень эффективно разделять различные смеси газов и жидкостей. Однако из-за большой толщины (20 – 200 мкм) они имеют очень низкую проницаемость. Такие мембраны нельзя изготавливать в виде достаточно тонких (порядка 0,1–1 мкм) гомогенных пленок с по-



вышенной проницаемостью из-за потери в столь тонких пленках механической прочности. Важным успехом в области мембранной технологии явилась разработка Лебом и Сурираджаном в 1962 году «асимметричных» мембран, у которых имеется очень тонкий селективный слой (0,1–1 мкм), покрывающий пористую подложку из того же самого материала. Эти асимметричные мембраны готовятся методом инверсии фаз, заключающимся в том, что полимер из раствора переводят в отвержденное состояние через стадию образования студня, возникающего при определенных условиях фазового распада в системе полимер – низкомолекулярная жидкость. Специфическое строение студня – двухфазная система, в которой насыщенная полимером фаза представляет собой каркас, другая фаза состоит в основном из растворителя или смеси растворителя с осадителем при малом содержании полимера. Процесс получения мембран методом инверсии фаз, таким образом, сводится к трем основным этапам:

- осуществление фазового распада в системе полимер - низкомолекулярная жидкость с получением студня;
- удаление низкомолекулярных компонентов из системы при условии предотвращения смыкания стенок каркаса;
- организация сквозных капилляров в мембране.

С помощью этого метода могут быть сформованы как пористые, так и непористые (в поверхностном слое) мембраны.

В настоящее время в промышленности нашли применение два способа:

- удалением растворителя при его испарении, для чего сформованный раствор полимера в смеси растворителя и осадителя выдерживают на воздухе («сухой способ»);

- удалением растворителя при его вытеснении нерастворителем (осадителем) путем диффузии последнего из жидкости, для чего сформованный раствор полимера погружают в нерастворитель (осадитель) («мокрый способ»).

Рассмотрим процессы, происходящие при испарении растворителя из раствора полимера. При испарении растворителя пропорционально растет концентрация остающегося полимера. В какой-то момент в растворе появляется гелевый каркас (за счет сетки зацеплений), пропитанный растворителем. Гелевый каркас начинает строиться из больших макромолекул. В растворе остается низкомолекулярная фракция полимера. При дальнейшем испарении растворителя гелевая структура переходит в набухшую остатками растворителя структуру стекла, которая сохраняется до полного испарения растворителя. Если испарение быстрое, в гелевой структуре не успевают выстроиться кристаллиты. Если же испарение медленное, то в полимере формируется кристаллическая структура. Таким образом мы получаем непористую, сплошную пленку для диффузионного разделения смесей, удельная производительность которой будет зависеть от степени кристалличности.

Для получения пористых мембран в поливочный раствор вводят третий компонент – осадитель, которым должна быть

также летучая жидкость, но с температурой кипения на 30-40 °С выше, чем у растворителя, смешивающаяся с последним и не растворяющая полимер. На рис. 6 показана схема процесса формирования пористой структуры мембраны «сухим способом». В начальный момент (а) имеем гомогенный раствор полимера в смеси растворитель-осадитель. При удалении растворителя в какой-то момент в системе появляется твердая фаза, представляющая собой ассоциаты из больших макромолекул, пропитанные жидкой фазой, (б). Состав жидкой фазы внутри ассоциатов и между ними одинаков. В растворе остаются макромолекулы с низкой молекулярной массой. Дальнейшее испарение растворителя в силу диффузионных препятствий происходит прежде всего из внешней относительно ассоциатов части жидкости, что существенно ускоряет переход оставшихся в растворе макромолекул в оболочки ассоциатов (в). Они становятся крупнее. В растворе же остается совсем незначительное количество макромолекул. При удалении всего растворителя из внешней среды ассоциаты сближаются и соединяются в гель (г, д). Начинается интенсивное испарение остающегося внутри ассоциатов растворителя, сопровождающееся разрывом стенок вокруг ассоциатов и формированием пор по всему объему (е). Далее испаряется оставшийся осадитель.

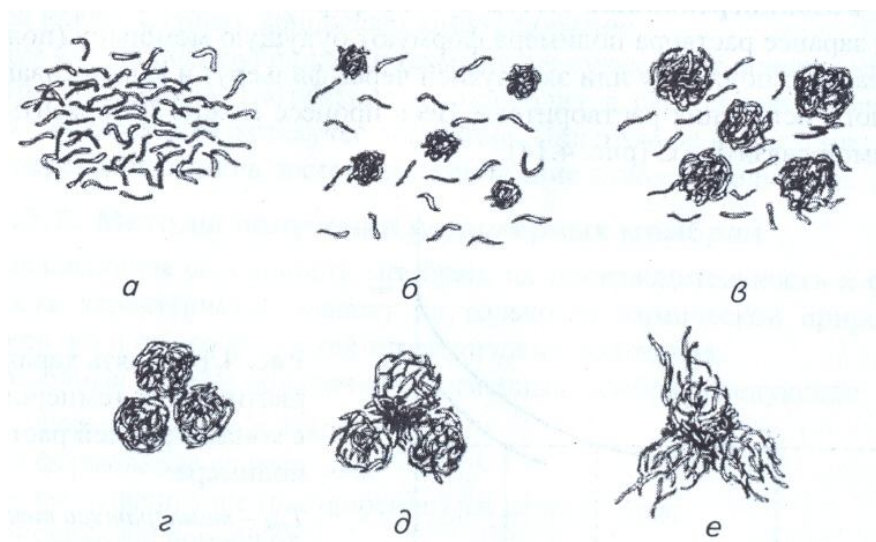


Рис. 6. Схема процесса формирования пористой структуры мембраны «сухим способом».

Анизотропия (асимметрия) в мембране возникает за счет неравномерности испарения растворителя с поверхности отливаемой пленки и из ее глубинных слоев. Прежде всего растворитель улетает с поверхности, при этом в верхнем слое повышается вязкость и затрудняется диффузия через него испаряемого растворителя. В то же время за счет адгезии пленки поливочного раствора к материалу подложки тормозится усадка нижнего слоя по мере удаления из него растворителя. Тормозящее действие подложки и диффузионный поток растворителя через поверхностный слой, ориентирующий макромолекулы перпендикулярно подложке, приводят к возникновению анизотропии размера пор по толщине и их направлению от подложки к поверхности, как показано на рис. 7.

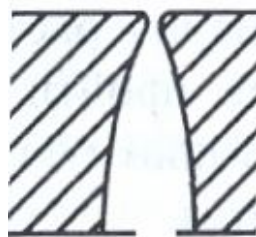


Рис. 7. Форма «идеального» канала, возникающего в пористых мембранах, полученных «сухим способом».

«Сухим способом» изготавливают только крупнопористые микрофльтрационные мембраны. Большинство мембран, производимых в промышленности, формируют осаждением путем погружения («мокрый способ»). Раствор полимера (полимер + растворитель) отливается на соответствующую подложку и погружается в коагуляционную ванну, содержащую осадитель. Осаждение происходит благодаря обмену растворителя и осадителя (рис. 8). Используемые растворитель и осадитель должны быть полностью смешиваемы. Проникновение осадителя в пленку раствора полимера происходит по всему поперечному сечению в виде фронта диффузии, вслед за которым движется фронт коагуляции (осаждения, отверждения) полимера. Действие осадителя заключается в быстром отверждении того полимерного каркаса, который существовал в жидком состоянии в растворе. Появление отвержденного геля наблюдается визуально по помутнению раствора в пленке. Окончательная структура (пористость) мембраны формируется в зависимости от соотношения скоростей диффузии растворителя и осадителя и разделения фаз.



Рис. 8. Схема «мокрого способа» формирования мембран.

Регулировать пористость можно:

- подбором пары растворитель-осадитель;
- добавлением в состав осадительной ванны растворителя;
- изменением температуры осадительной ванны.

В качестве осадителя предпочтительно использовать воду, но могут использоваться и другие осадители, при этом будут формироваться мембраны с иной морфологией. Например, пленка раствора полисульфона в диметилацетамиде (ДМАА) может быть погружена в воду или изопропанол. Поскольку совместимость ДМАА с водой намного больше, чем с изопропанолом, в воде происходит мгновенное фазовое разделение с фиксацией того расположения макромолекул, которое они занимали в растворе, что приводит к формированию пористой структуры мембраны с ультрафильтрационными свойствами. Напротив, с изопропанолом происходит фазовое разделение с запаздыванием, при этом успевает пройти релаксация с выстраиванием макромолекул в

новую более плотную структуру вплоть до кристаллической при этом пористость уменьшается, что приводит к формированию асимметричной мембраны с плотным непористым поверхностным слоем для процессов первапорации и газоразделения. В табл. 6 приведено влияние системы растворитель-осадитель на тип формируемой мембраны.

Хотя существуют и другие параметры, влияющие на тип структуры мембраны, выбор системы растворитель-осадитель является наиболее важным. Кроме того, на свойства мембраны (селективность и производительность) влияют молекулярная масса полимера и его концентрация, время испарения, влажность.

Таблица 6. Влияние системы растворитель-осадитель на тип мембраны при «при мокром способе» ее формирования.

Растворитель	Осадитель	Тип мембраны
Диметилсульфоксид	Вода	Пористая
Диметилформамид	То же	То же
ДМАА	-«-	-«-
Н-метилпирролидон	-«-	-«-
ДМАА	Пропанол	Непористая
То же	изопропанол	То же
-«-	Бутанол	-«-
Триэтилэтилен	Метанол/этанол/пропанол	-«-
Хлороформ	То же	-«-
Хлористый метилен	-«-	-«-

При коагуляции макромолекулы с высокой молекулярной массой образуют закрытые ячейки из множества запутанных друг с другом макромолекул. Макромолекулы с низкой молекулярной массой агрегируются с образованием маленьких сферических частиц. В этом случае мембраны имеют открытую ячеистую структуру. Размер сфер уменьшается с уменьшением молекулярной массы.

Другим параметром, влияющим на конечные свойства мембраны, является концентрация полимера. Ее увеличение приводит к пропорциональному повышению концентрации полимера на верхней стороне пленки, погруженной в осадитель. То есть возрастает объемная доля полимера и, соответственно, уменьшается пористость формируемой мембраны. В табл. 7 представлены потоки воды через полисульфоновую ультрафильтрационную мембрану в зависимости от концентрации полимера в поливочном растворе.

Именно градиент концентрации полимера по толщине раствора оказывает наибольшее влияние на формирование анизотропной структуры мембраны. Перед погружением в осадительную ванну политую пленку раствора полимера выдерживают на воздухе для частичного испарения растворителя. При этом повышается концентрация полимера в поверхностном слое и, когда пленку погружают в осадительную ванну, распад на фазы в поверхностном слое и внутренних слоях приводит к формированию



структур с различной пористостью (в поверхностном слое меньшей).

Таблица 7. Влияние концентрации полисульфона в поливочном растворе на производительность мембраны.

Растворитель – ДМАА, осадитель – вода.

Концентрация полимера, %	Поток, л/м <sup>2</sup> ·час
12	200
15	80
17	20
35	0

Структура и свойства поверхностного слоя зависят от продолжительности и скорости испарения растворителя, что регулируется составом паро-воздушной смеси. Иногда такой способ формирования мембран называют «сухо-мокрым».

Следует заметить, что кроме осадителя в состав поливочного раствора можно вводить и другие вещества, которые изменяют формирующуюся структуру мембраны в ходе процесса инверсии фаз. Это могут быть порообразователи и пластификаторы. В любом случае они должны быть совместимы с раствором полимера (не вызывать коагуляции последнего), должны быть растворимы в осадителе и легко вымываться из пленки в осадительной ванне. В качестве порообразователей используют, как правило, соли неорганических кислот (хлориды и нитраты кальция и магния),

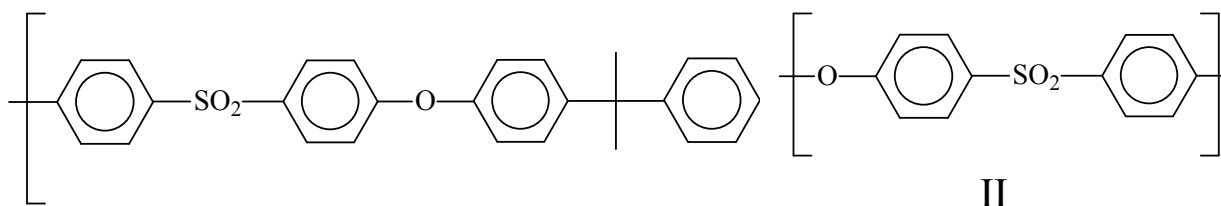
низкомолекулярные фракции полиэфиров, полиэтиленгликолей, поли-N-винилпирролидона.

Итак, для пористых (ультра- и микрофльтрационных) мембран производительность в основном определяется размером пор. Выбор полимера для изготовления мембраны определяется его термической и химической стабильностью. Выбор полимера также важен в той мере, в какой его свойства способствуют отложению осадков на поверхности мембраны.

Напротив, для непористых мембран (первапорация и газоразделение), а также обратноосмотических и нанофльтрационных мембран выбор полимера прямо влияет на производительность и селективность мембраны, поскольку характерные свойства этих разделительных мембран зависят от химической и надмолекулярной структуры полимера.

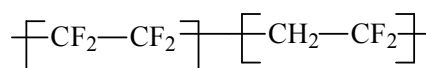
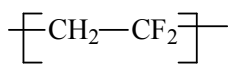
Обязательным условием является растворимость полимеров в доступных растворителях.

Для изготовления ультра- и микрофльтрационных мембран применяются следующие полимеры: полисульфон (I), полиэфирсульфон (II), поливинилиденфторид (III), сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом (IV), полиакрилонитрил (V), сложные эфиры целлюлозы (VI), полиимид (VII), полиэфиримид (VIII), полиамид (IX), полиамидоимид (X), поликарбонат (XI).



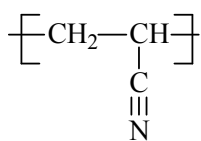
I

II



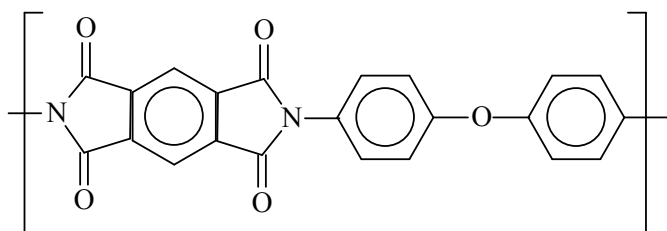
III

IV

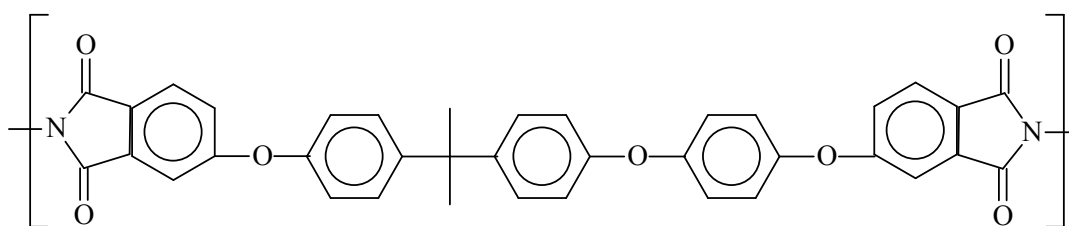


V

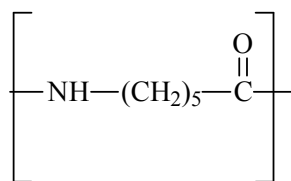
VI



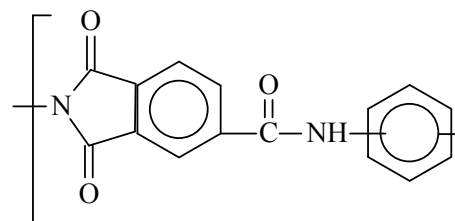
VII



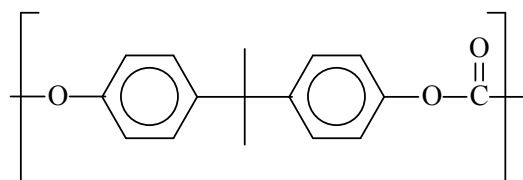
VIII



IX

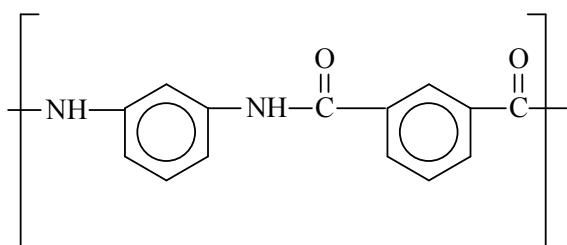


X

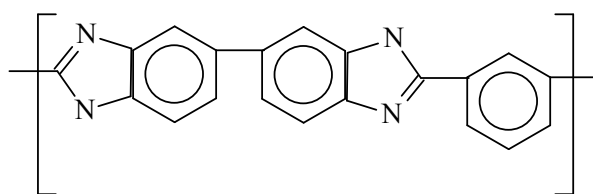


XI

Обратноосмотические мембраны изготавливают из эфиров целлюлозы, в частности, ди- и триацетата целлюлозы (VI), ароматических полиамидов (XII), полибензимидазола (XIII).

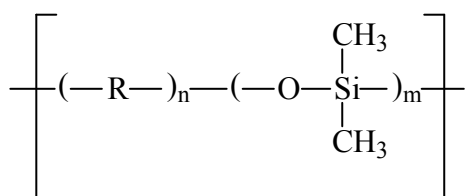


XII

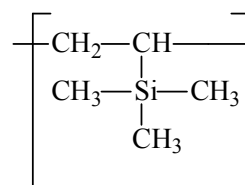


XIII

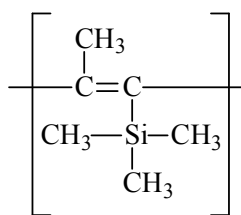
Газоразделительные мембраны изготавливают из блок-сополимеров полидиметилсилоксана (XIV), полиимида (VII), полисульфона (I), поливинилтриметилсилана (XV), поли-1-триметилсилилпропина-1 (XVI).



XIV

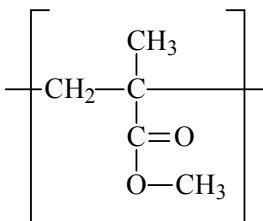


XV



XVI

Первапорационные мембраны изготавливают из блок-сополимеров полидиметилсилоксана (XIV), ацетатов целлюлозы (VI), полиакрилонитрила (V), полиметилметакрилата (XVII).



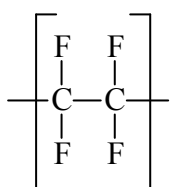
XVII

### 3.4. Получение мембран из расплавов полимеров

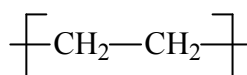
Получение мембран из расплавов полимеров возможно благодаря текучести последних под давлением и сохранением формы в отсутствие давления. Мембраны формируют экструзией расплава через фильеру. Экструдированная пленка частично кристаллического полимера вытягивается перпендикулярно направлению экструзии. В процессе экструзии кристаллические области оказываются ориентированными параллельно направлению экс-

трузии. Пористая структура мембран формируется вследствие образования микротрещин при приложении механического напряжения либо добавлением в расплав порообразователей и их последующим вымыванием. При таком методе формования получают мембраны с пористостью до 90 % и размером пор от 0,1 до 3 мкм.

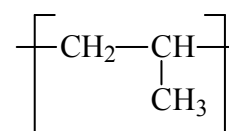
Из расплава формируют мембраны из политетрафторэтилена (XIII), полиэтилена (XIX), полипропилена (XX).



XIII



XIX



XX

### 3.5. Получение мембран методом спекания

Метод заключается в прессовании порошка полимера, содержащего частицы заданного размера, с последующим спеканием при повышенной температуре, зависящей от материала. Процедура изготовления мембран методом спекания представлена схемой на рис. 9.

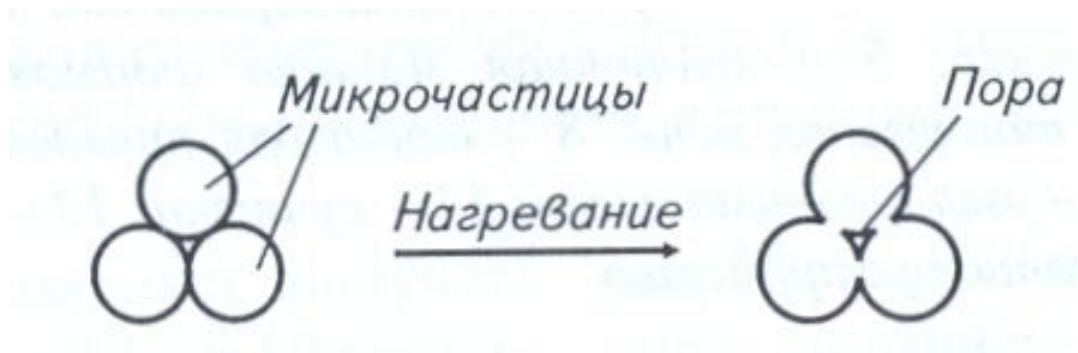
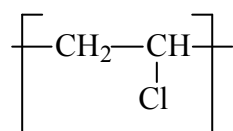


Рис. 9. Схема процесса спекания порошка полимера и формирования пор.

В ходе спекания исчезает поверхность раздела между контактирующими частицами. Размер пор зависит от размера частиц и от распределения частиц по размерам в порошке. Чем уже распределение частиц по размерам, тем уже распределение пор по размерам в формируемой мембране.

Этим методом получают только микрофльтрационные мембраны с размером пор от 0,1 до 10 мкм и пористостью от 10 до 20 %.

Спеканием формируют мембраны из полиэтилена (XIX), полипропилена (XX), политетрафторэтилена (XIII), поливинилхлорида (XXI).



XXI

### **3.6. Получение мембран травлением монолитных пленок (трековые мембраны или ядерные фильтры)**

Промышленным способом получения мембран является радиационное повреждение с последующим химическим травлением тонких монолитных пленок, сформованных из расплавов или растворов полимеров.

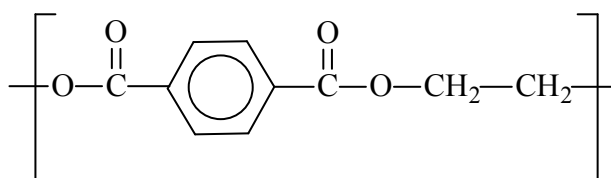
Типичным примером этого является получение «ядерных фильтров», при изготовлении которых пористость материалу придается путем выщелачивания полимера, предварительно локально деструктированного воздействием ускоренными заряженными частицами. В результате образуются поры правильной цилиндрической формы с малой дисперсией по размерам. Пористость (число пор) в основном определяется временем облучения, в то время как диаметр пор определяется временем травления.

В результате прохождения тяжелой заряженной частицы вдоль ее траектории в веществе образуются узкие области с измененной химической и физической структурой, которые называются латентными (скрытыми) треками. Визуализация и увеличение этих треков происходит в результате избирательного травления облученного полимера. Таким образом, технологический процесс получения мембран по этому методу состоит из стадий облучения пленки потоком частиц, например, тяжелых ионов или осколками деления ядер урана, последующего травления, вымывания продуктов деструкции и сушки мембраны. Иногда для ин-



тенсификации процессов травления мембрану дополнительно подвергают жесткому ультрафиолетовому облучению.

Организованное в СССР в 70-е годы прошлого века производство «ядерных фильтров» включает облучение пленок, в основном полиэтилентерефталатных (XXII), ионами ксенона и последующее травление растворами щелочей. «Ядерные фильтры» фирмы «Nucleopore Co.» получают бомбардировкой поликарбонатной (XI) пленки осколками деления, образующимися при облучении тонкой пластинки  $^{235}\text{U}$  потоком нейтронов из атомного реактора.



XXII

Методика с облучением тяжелыми ионами отличается рядом преимуществ по сравнению с «реакторной» технологией:

- бомбардирующие частицы имеют одинаковую массу и энергию, что приводит к разрушениям в полимере одинаковой интенсивности и, как следствие, получению мембран с высокой степенью однородности пор по размерам;

- энергия ускоренных на циклотроне тяжелых ионов выше, чем у осколков деления, вследствие чего первые имеют значительно больший пробег в веществе, что позволяет обрабатывать значительно более толстые пленки;

- благодаря высокой интенсивности пучков современных ускорителей тяжелых ионов производительность процесса радиационного облучения существенно увеличивается;

- ядра ускоренных ионов стабильны и, в отличие от осколков деления, не приводят к радиоактивному загрязнению облучаемого материала, что допускает его использование в контакте с различными биологическими средами.

Стандартные «ядерные фильтры» имеют толщину 5-12 мкм. Нижний предел толщины обусловлен механической прочностью мембраны.

Верхний предел диаметра пор с точки зрения практической микрофльтрации, в принципе, не ограничен и составляет 10 мкм. Нижний предел диаметра пор составляет примерно 0,015-0,02 мкм. Это ограничение вызвано воздействием на трек в процессе сушки сил капиллярного сжатия, что приводит к «залечиванию» пор.

Дисперсия диаметров пор «ядерных фильтров» составляет примерно 2 % в диапазоне диаметров от 0,05 до 10 мкм. Для пор меньшего диаметра дисперсия увеличивается и достигает 15 % для пор диаметром 0,02 мкм.

Количество пор контролируется потоком заряженных частиц и изменяется в пределах от  $10^5$  до  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>, при этом общая пористость составляет 7-10 %. По этой причине удельная производительность мембран низкая. При большей пористости становится заметным двойное или даже тройное перекрытие пор.

«Ядерные фильтры» находят широкое применение в промышленности. Прежде всего при производстве элементной базы микроэлектроники, где требования к чистоте воздуха и технологических жидкостей очень высокие. Например, содержание механических частиц в воде не должно превышать 50-150 шт/см<sup>3</sup>. Широкое применение «ядерные фильтры» находят при решении ряда проблем, связанных со стерилизацией биологических сред, фракционированием и исследованием крови, очисткой вирусных вакцин и др., в пищевой промышленности при холодной стерилизации жидких пищевых продуктов, сепарации и концентрировании пищевых и кормовых продуктов, а также для создания средств защиты органов дыхания от воздействия аэрозолей.

#### **4. ГЕОМЕТРИЯ МЕМБРАН**

При практической реализации мембранных процессов в промышленном масштабе обычно требуется большая поверхность мембраны. Минимальный блок, содержащий мембрану, называется модулем. Увеличения производительности единицы объема модуля можно достичь не только изменением толщины мембраны, но и изменением ее геометрии.

Существуют различные конструкции модулей, но все они сводятся к двум конфигурациям мембран – плоской и трубчатой. В плоскосторонних и рулонных (спиральных) модулях применяются

плоские мембраны, тогда как в трубчатых, капиллярных и полволоконных модулях используются мембраны в виде трубок различного диаметра. Как видно в табл. 8, эти мембраны обеспечивают различную плотность упаковки в модуле. Выбор типа модулей и, соответственно, конфигурации мембраны, определяется исключительно экономическими соображениями. При этом учитываются тип разделения, легкость очистки, простота обслуживания, компактность системы, возможность ее масштабирования и возможность замены мембран.

Таблица 8. Удельные поверхности мембран в модулях различного вида.

Тип модуля, мембраны	Диаметр, мм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>
Плоский	-	100-400
Рулонный	-	300-1000
Трубчатая	> 10	≤ 300
Капиллярная	0,5-10,0	600-1200
Половолоконная	< 0,5	16000-50000

В отличие от капиллярных и полволоконных мембран трубчатые мембраны не являются самоподдерживающимися, т.е. для сохранения целостности при действии рабочего давления мембраны должны опираться на трубчатый каркас. Такие каркасы изготавливают из нетканого полиэфирного материала с пропиткой

или из пористых углеродных трубок. Мембрану формируют непосредственно внутри каркаса и вместе с ним используют.

## 5. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ

Композиционные мембраны – это мембраны, состоящие из двух или более слоев материалов с различными свойствами, изготавливаемых отдельно. Композиционная мембрана, как правило, состоит из ультратонкого слоя одного вещества, расположенного на пористом слое другого вещества. На рис. 10 показаны виды композиционных мембран.

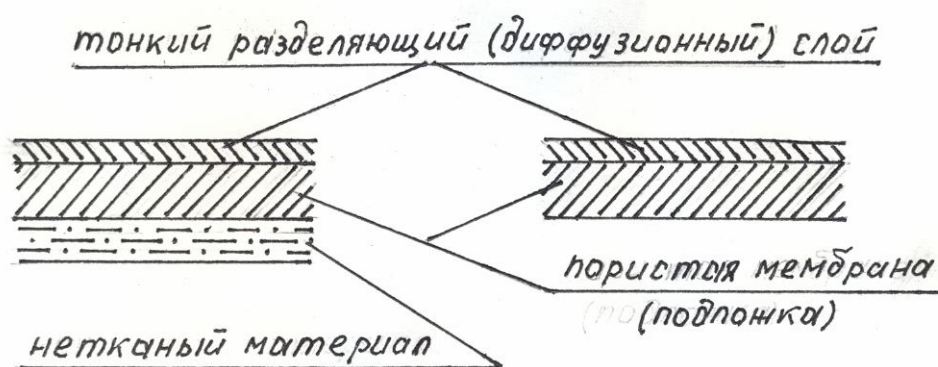


Рис. 10. Схемы композиционных мембран.

Изготовление мембран в виде покрытий или составных мембран осуществляется с целью улучшения их прочностных характеристик, увеличения производительности за счет уменьшения

толщины мембраны, уменьшения расхода дорогостоящего полимера на изготовление мембраны, получения бездефектного селективного слоя, придания мембране сложной конфигурации.

Достижением в технологии композиционных мембран является то, что для получения оптимальных транспортных параметров мембраны по селективности, проницаемости, химической и термической устойчивости каждый слой может быть оптимизирован независимо.

В качестве подложек для изготовления композиционных мембран используют ткани, бумагу, нетканые материалы, пористые металлические листы, керамику, металлокерамику, пористые полимерные пленки и волокна, уже готовые ультра- и микрофильтрационные мембраны. В последнем случае слой пористой подложки часто получается с использованием метода инверсии фаз.

Для получения композиционных мембран могут быть использованы различные методики, такие как нанесение покрытия при погружении, плазменная полимеризация, межфазная поликонденсация и др. Кроме метода нанесения при погружении, все методы основаны на процессах синтеза нового полимера в виде очень тонкого слоя.

Нанесение покрытия из раствора полимера является простым и часто используемым методом для приготовления композиционных мембран с очень тонким, но плотным поверхностным слоем. Мембраны, получаемые этим методом, используются в процессах

обратного осмоса, газоразделения и первапорации. В этом случае подложкой служит ультра- или микрофльтрационная мембрана.

Сущность метода получения композиционных мембран межфазной поликонденсацией заключается в том, что поликонденсация двух реагирующих мономеров (или одного предварительно полученного олигомера или полимера) происходит на межфазной границе двух несмешивающихся растворов, как это показано на рис. 11. Подложка в виде пленки или волокна, обычно это ультра- или микрофльтрационная мембрана (а), погружается в водный раствор, содержащий активный мономер или олигомер, как правило, диамин (б). Затем мембрану с нанесенным слоем раствора погружают во вторую ванну, содержащую не смешивающийся с водой растворитель (в), в котором растворен другой активный мономер, часто дихлорангидрид или диизоцианат. На границе фаз этих растворов происходит поликонденсация с образованием плотного полимерного слоя (г). Часто за этим следует нагревание для завершения реакции или сшивания. К преимуществу межфазной поликонденсации, как метода получения селективного слоя, следует отнести то, что реакция является самоингибируемой в результате ограниченного притока реагентов через уже образованный слой. При этом формируется очень тонкая пленка толщиной менее 50 нм.

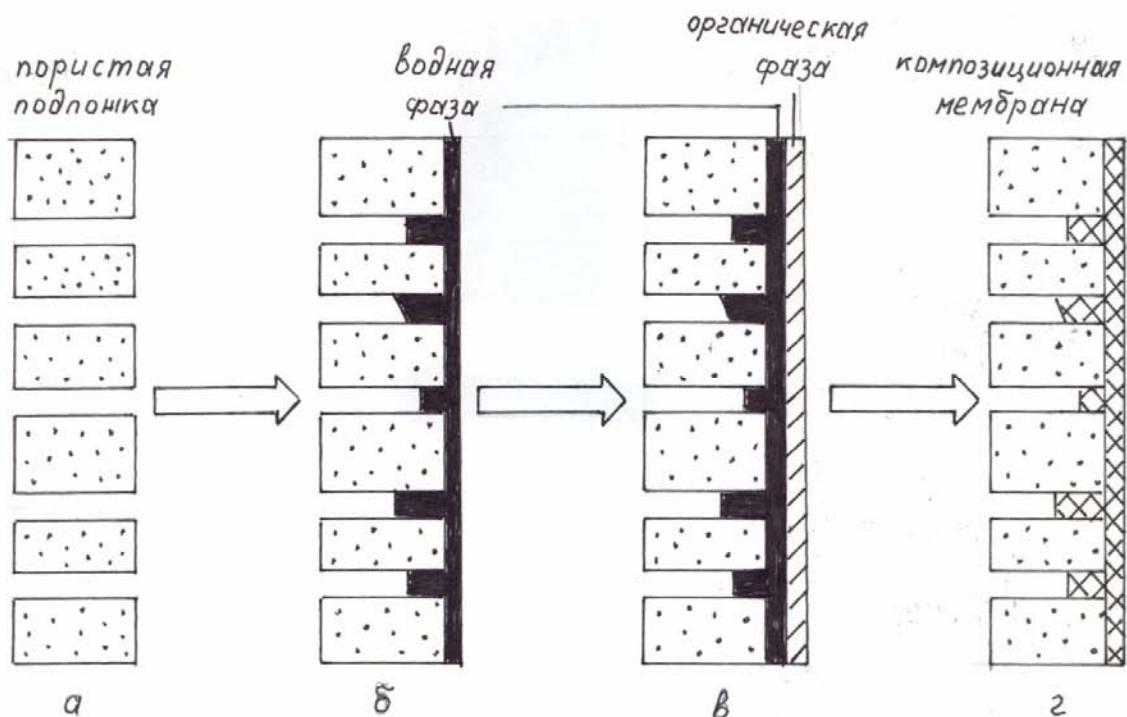


Рис. 11. Схема формирования композиционной мембраны с разделительным слоем, полученным межфазной поликонденсацией.

Связь сформированного слоя с подложкой осуществляется в основном за счет затекания раствора в поры подложки и отверждения его в виде «крючков». Более прогрессивным является соединение изотропных (монолитных или пористых) супертонких пленок с пористой подложкой без значительного внедрения материала этой пленки в подложку. Для предотвращения затекания раствора полимера в поры подложки ее предварительно пропитывают наполнителем. Это позволяет получать пленки из разбавленных растворов полимеров и существенно снизить требования к структуре пористой подложки. Для импрегнирования пористой подложки используют многоатомные спирты, растворы полиме-



ров, неорганические соли, осажденные из растворов. После формирования слоя на мембране пропитывающее вещество удаляют промывкой. Адгезию покрытия к подложке обеспечивают за счет обработки подложки различными адгезивами или веществами, способными химически взаимодействовать как с материалом подложки, так и с материалом селективного слоя.

ЛИТЕРАТУРА, ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ  
УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ

1. Мулдер М., Введение в мембранную технологию: Пер. с англ., М.: Мир, 1999. 513 с., ил.
2. Свитцов А.А., Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
3. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г., Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. 344 с.
4. Дытнерский Ю.И., Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.

Издание учебное

Тверской Владимир Аркадьевич

МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ. ПО-  
ЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Учебное пособие

Подписано в печать

Формат 60×84/16. Бумага пис-  
чая.

Отпечатано на ризографе. Уч. Листов 2,1 Тираж 100 экз. За-  
каз №

Лицензия на издательскую деятельность  
ИД № 03507 (рег. № 003792) код 221

Московская государственная академия тонкой химической  
технологии им. М.В.Ломоносова.

Издательско-полиграфический центр.

119571 Москва, пр. Вернадского 86.