

Испарение через мембрану

1. Введение
2. Испарение через мембрану (ИМ)
 - 2.1. История развития процесса ИМ
 - 2.2. Разновидности вариантов осуществления процесса ИМ
 - 2.3. Движущая сила процесса ИМ. Природа селективности процесса испарения.
 - 2.3.1. Движущая сила процесса ИМ.
 - 2.3.2. Природа селективности процесса испарения
 - 2.4. Методы исследования процесса ИМ
 - 2.5. Лабораторные ячейки, установки, используемые в процессе ИМ
 - 2.6. Мембраны, применяемые в процессе ИМ
 - 2.6.1. Общие требования к пермеационным мембранам
 - 2.6.2. Получение полимерных мембран
 - 2.6.3. Применение полимерных мембран
 - 2.6.4. Получение и применение керамических мембран
 - 2.6.5. Получение и применение керамико-полимерных мембран
 - 2.7. Влияние основных технологических параметров на процесс ИМ
 - 2.7.1. Влияние гидродинамических факторов
 - 2.7.2. Влияние структуры мембраны, температуры и состава РЖС
 - 2.7.3. Влияние давления и температуры в паровой зоне
 - 2.8. Методы расчета, специфика конструирования аппаратов
 - 2.9. Техно-экономические аспекты ИМ
 - 2.9.1. Выделение спиртов из водных растворов
 - 2.9.2. Применение ИМ при производстве соков
 - 2.9.3. Выделение экстрактов, ароматизаторов и БАК
 - 2.10. Перспективные области применения процесса ИМ
 - 2.11. Дополнительная литература по ИМ
3. Мембранная дистилляция (МД)
 - 3.1. История развития процесса МД
 - 3.2. Разновидности вариантов осуществления процесса МД
 - 3.3. Движущая сила процесса МД
 - 3.4. Методы исследования процесса МД
 - 3.5. Лабораторные ячейки, установки МД
 - 3.6. Мембраны, применяемые в МД
 - 3.7. Влияние основных технологических параметров на процесс МД
 - 3.7.1. Влияние температуры разделяемой жидкой смеси
 - 3.7.2. Влияние качественного и количественного состава смеси
 - 3.7.3. Интенсивность перемешивания
 - 3.7.4. Прочие факторы
 - 3.8. Пути интенсификации МД. Примеры эффективного разделения смесей МД
 - 3.8.1. Способы интенсификации мембранных процессов
 - 3.8.2. Влияние деаэрации на производительность процесса МД
 - 3.8.3. Примеры эффективного разделения смесей с применением МД
 - 3.9. Техно-экономические аспекты МД. Ограничения МД, преимущества МД
 - 3.10. Дополнительная литература по МД

1. Введение

В последние годы большое развитие получили мембранные процессы с фазовым переходом. Промышленное применение подобных процессов позволяет существенно повысить эффективность многих энергоемких и длительных технологий, а следовательно, понизить себестоимость различных продуктов, регенерировать различные вещества, обеспечить более глубокую очистку и разделение смесей. Данное учебное пособие посвящено двум мембранным процессам, относящимся к процессам с фазовым переходом: испарению через мембрану (первапорации) и мембранной дистилляции.

Испарение через мембрану – это процесс разделения жидкой смеси, заключающийся в контакте жидкой смеси с одной стороной непористой мембраны, при одновременном создании паровой фазы со стороны пермеата.

Мембранная дистилляция – процесс разделения жидких смесей, основанный на проницаемости пористой гидрофобной мембраны для пара и одновременно непроницаемости этой мембраны для несмачивающих жидкостей.

Энергетический кризис и загрязнение окружающей среды заставляют исследователей искать возможности снижения энергопотребления и сокращения вредных выбросов, особенно в химической промышленности. В настоящее время интерес к процессу испарения через мембрану как к энерго- и ресурсосберегающему безреагентному процессу разделения, объясняется возможностью замены таких традиционных процессов разделения как азеотропная ректификация, экстракция, адсорбция и проч. При этом процесс испарения через мембрану отличается простотой и экономичностью.

Растущее из года в год количество публикаций, касающихся процесса мембранной дистилляции, обусловлено целым рядом специфических полезных свойств этого процесса: возможностью получения высокочистого дистиллята при незначительном влиянии осмотических эффектов, использованием низкопотенциального тепла и давлений, близких к атмосферному.

Еще одним немаловажным аспектом является расширение пищевого и фармацевтического производств. Безреагентные методы испарения через мембрану и мембранной дистилляции позволяют концентрировать биологически активные компоненты при низких температурах с высокой селективностью.

Учебное пособие разделено на две части, одна посвящена процессу испарения через мембрану, а другая - процессу мембранной дистилляции. Каждая часть состоит из нескольких разделов, в конце каждого раздела приведены контрольные вопросы, которые помогут читателю самостоятельно проверить свои знания.

2. Испарение через мембрану (ИМ)

2.1. История развития процесса ИМ

Испарение через мембрану или первапорация - это мембранный процесс разделения жидких смесей, движущей силой которого является градиент химического потенциала через непористую мембрану. При осуществлении этого процесса разделяемая смесь и концентрат являются жидкими, а пермеат проникает через мембрану в виде пара. Впервые возможность разделения жидких смесей на непористых полимерных мембранах была показана **Кахленбергом** еще в **1906**. Термин "первапорация", был введен **Кобером** в **1917** году, а в отечественной научной литературе этот процесс также называют испарением через мембрану.

Систематические исследования первапорационного разделения на гомогенных полимерных пленках начались в **50 - 60х годах прошлого века**. Следующий этап развития этого процесса был связан с разработкой **Лоэбом и Сурираджаном** технологии изготовления асимметричных мембран, с тонким непористым поверхностным слоем. Исследования **Биннинга** с сотрудниками (**Американская нефтяная компания**) показали перспективность использования процесса испарения через мембрану для разделения смесей углеводородов и других промышленно значимых смесей, а также позволили разработать конструкции мембранных модулей и технологии изготовления первапорационных мембран. Однако, по экономическим соображениям индустриализации процесса испарения через мембрану не произошло.

Начиная с середины **60-х годов**, профессор **Неель** с сотрудниками (**Университет Нанси**) также начал исследования первапорационного разделения, направленные на изучение механизма процесса и оценки его экономической эффективности. Было показано, что эффективность разделения существенно зависит от сродства разделяемых веществ с материалом мембраны, что наиболее целесообразно использовать процесс испарения через мембрану для извлечения компонентов с меньшей концентрацией в смеси, что в случае разделения азеотропных смесей первапорация может быть объединена с дистилляцией.

В нашей стране исследования процесса испарения через мембрану также начались в **60-х годах**. Длительное время они продолжались в **МХТИ (РХТУ) им. Д.И. Менделеева** под руководством **Ю.И. Дытнерского**, которым была написана первая монография, посвященная мембранным процессам разделения жидких смесей, остающаяся актуальной и в наши дни. Следует особенно отметить инженерную направленность этих исследований: в частности были изучены факторы, определяющие тепловой и гидродинамический режим в напорном и дренажном каналах мембранных элементов (скорости и относительные схемы движения потоков, ориентация мембранного элемента в пространстве, формы и размеры каналов, температуры потоков и давления в каналах, концентрации разделяемых смесей и их природа и т.д.).

Промышленная реализация процесса испарения через мембрану началась после изготовления фирмой **GFT (Gesellschaft fur Trenntechnik)** первой промышленной первапорационной мембраны с активным слоем из сшитого поливинилового спирта (ПВС), нанесенного на пористую подложку из полиакрилонитрила (ПАН). В **1982 году фирма GFT установила в Бразилии** первые пилотные первапорационные установки для осушки этилового спирта, показавшие свою конкурентоспособность по отношению к методу азеотропной дистилляции с третьим компонентом. В том же году в **Нанси** состоялся первый международный симпозиум по первапорации. Изготовление промышленной мембраны также интенсифицировало исследования процесса, число публикаций, посвященных этому процессу, начиная с 1982 года, неуклонно возрастает. Следует отметить, что на сегодняшний день большая часть исследований в области испарения через мембрану направлена на поиск новых мембранных материалов, а также на изучение различных способов модификации для изменения их транспортных характеристик. Что касается патентов, то здесь можно выделить четыре основные тематики: новые конструкции мембранных модулей, новые способы получения мембран, различные технологические приемы, а также использование первапорационных систем для разделения определенных смесей.

В период с **1982 по 2003 год фирма Sulzer Chemtech (GFT)**, лидер в сфере промышленного применения первапорации, выпустила более 60 первапорационных установок (что составляет около 90 % всех промышленных первапорационных установок в мире) для дегидратации органических растворителей (этанола, изопропанола, простых и сложных эфиров, смесей растворителей, триэтиламина) и удаления органических компонентов из воды (например, тетрахлорэтилена). Производительность установок составляет 5 - 150 м³/сутки.

2.2. Разновидности вариантов осуществления процесса ИМ

В зависимости от задачи разделения, можно выделить следующие типы первапарации: гидрофильную первапарацию и органофильную первапарацию. В свою очередь органофильная первапарация подразделяется на гидрофобную и органоселективную [1].

Гидрофильная первапарация является наиболее исследованной и развитой в прикладном отношении, она используется для решения таких задач, как дегидратация органических растворителей (например: изопропилового спирта, пиридина, уксусной кислоты) и выделение воды из различных водоорганических, в том числе азеотропных, смесей (например: из смеси с этанолом).

Применение **гидрофобной первапарации** также широко исследовалось для очистки различных сточных вод, удаления легколетучих органических компонентов из грунтовой и питьевой воды, регенерации органических компонентов в пищевой промышленности, разделения продуктов ферментации в биотехнологии.

Органоселективная первапарация перспективна для разделения смесей органических компонентов. При этом в качестве объектов разделения изучались такие азеотропные смеси, как: бензол-циклогексан, метанол – метил-трет-бутиловый эфир, этанол – этил-трет-бутиловый эфир; смеси изомеров.

В соответствии с этими задачами разделения гидрофильная и органоселективная первапарация могут быть альтернативой таким процессам, как дистилляция, ректификация, азеотропная и экстрактивная ректификация, экстракция и адсорбция.

Для поддержания движущей силы процесса первапарации на высоком уровне необходимо обеспечить благоприятные условия для удаления пермеата от поверхности мембраны, обращенной к дренажу и предотвратить конденсацию его паров на этой поверхности. Существует несколько способов поддержания движущей силы для обеспечения стационарного разделения, при этом обычно процесс первапарации проводят тремя различными способами: **(А) вакуумная первапарация; (Б) термпервапарация; (В) первапарация с газом-носителем (в поток газа-носителя)** [2].

При **вакуумной первапарации** движущая сила поддерживается вакуумированием подмембранного пространства. При этом остаточное давление в дренаже должно быть существенно ниже давления насыщенных паров компонентов при температуре разделения, чтобы они оставались в парообразном состоянии. Использование откачивания предполагается только для компенсации возможных напоров воздуха в систему. Наличие некондиционирующихся газов (например, воздуха) в дренажном канале существенно влияет на характеристики первапарационного разделения. Присутствие воздуха резко снижает интенсивность конденсации паров пермеата, так как при этом скорость конденсации определяется скоростью диффузии паров к поверхности конденсации через слой воздуха, образующийся у этой поверхности. Благодаря простоте реализации и минимальной потребности в оборудовании, в промышленности обычно используется именно вакуумная первапарация. Принципиальная схема процесса вакуумной первапарации приведена на рисунке 2.1.

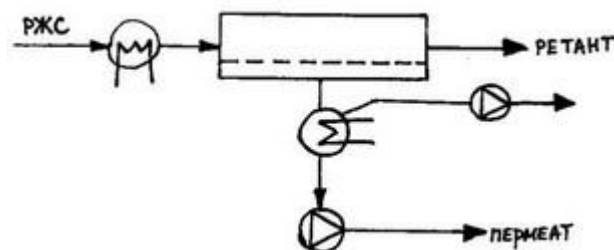


Рис. 2.1. Принципиальная схема процесса вакуумной первапарации.

В случае термопервапарации разность парциальных давлений поддерживается созданием градиента температуры через мембрану (при этом температура разделяемой смеси значительно превышает температуру пермеата). В некоторых системах устройства нагрева разделяемой смеси и охлаждения пермеата располагают параллельно мембране, и таким образом происходит непрерывный нагрев разделяемой смеси и конденсация паров пермеата на охлаждаемой поверхности, расположенной на некотором расстоянии от мембраны. Здесь следует отметить, что термин термопервапарация также используется в отечественной научной литературе для процесса мембранной дистилляции на композитных мембранах с непористым активным слоем, защищающим гидрофобную мембрану от смачивающих агентов. Принципиальная схема процесса термопервапарации приведена на рисунке 2.2.

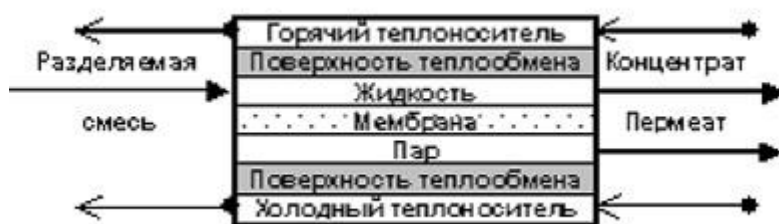


Рис. 2.2. Принципиальная схема процесса термопервапарации.

При первапарации с газом-носителем перепад парциального давления поддерживается за счет удаления пермеата от поверхности мембраны, обращенной к дренажу при помощи потока инертного газа-носителя. Так как этот газ может быть нагрет, появляется возможность подвода тепла для испарения пермеата. Этот способ реализации первапарации требует наибольшего количества оборудования, и поэтому пока ограниченно используется даже в лабораторных исследованиях. Однако, именно первапарация с газом-носителем представляет определенный интерес с точки зрения возможности автоматизации исследований, при этом, система объединяющая первапарационную установку, хроматограф и компьютер позволяет:

- избегать потерь вещества и вредной конденсации водяного пара, которые могут произойти во время открытия ловушки, содержащей пермеат;
- увеличивать точность времени отбора проб;
- сокращать время измерения (отбираемая масса порядка миллиграмма);
- выявлять срок стабилизации мембраны;
- характеризовать низкопроницаемые пленки (более короткое время измерения).

При промышленной реализации первапарации с газом-носителем возможно организовать замкнутый цикл циркуляции по газу (что позволит минимизировать загрязнения окружающей среды разделяемыми компонентами), однако при этом становятся существенными проблемы с

выбором достаточно эффективной конструкции конденсатора, в котором должна происходить конденсация паров пермеата в избытке газа-носителя. В качестве носителя, удаляющего пермеат с поверхности мембраны, может также использоваться жидкость, при этом процесс называют осмотической дистилляцией, однако, при его осуществлении велики теплотери за счет интенсивного теплообмена между разделяемой жидкостью и потоком жидкого носителя, а также возникает необходимость последующего выделения различными способами пермеата из этой жидкости. Принципиальная схема процесса первапарации с газом-носителем представлена на рисунке 2.3.

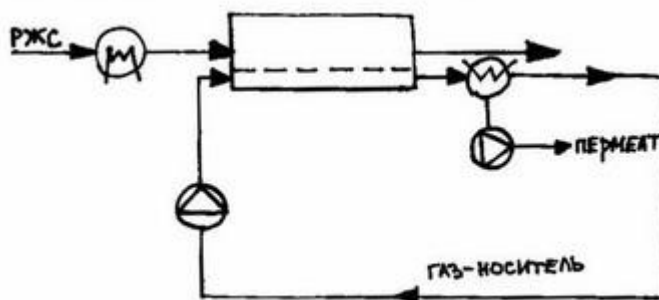


Рис. 2.3. Принципиальная схема процесса первапарации с газом-носителем.

Однако, если селективность мембраны высока, то более выгодна схема без конденсатора (рис. 2.4). При этом поток пермеата сбрасывается в атмосферу. Данная схема пригодна только в случае нетоксичности пермеата.

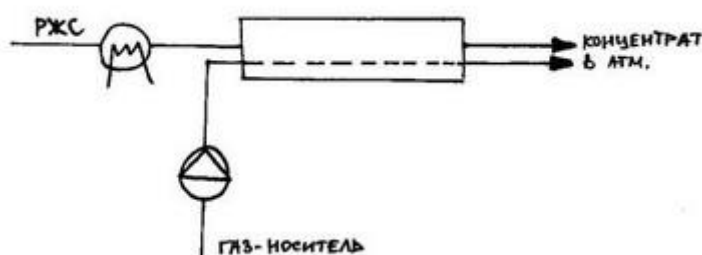


Рис. 2.4. Принципиальная схема процесса первапарации с газом-носителем.

Альтернативой первапарации с газом-носителем является первапарация с паром носителем. Принципиальная схема такой установки представлена на рисунке 2.5. В качестве пара-носителя могут выступать вода или же несмешивающиеся с водой жидкости.

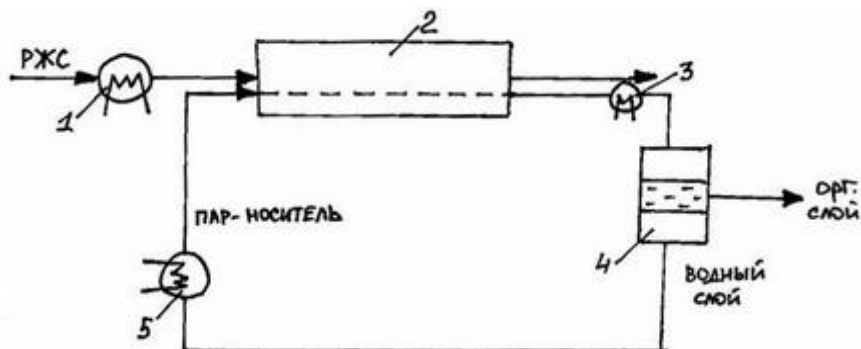


Рис. 2.5. Принципиальная схема первапарации с паром-носителем:

1 – подогреватель; 2 – мембранный аппарат; 3 – конденсатор; 4 – сепаратор (отстойник); 5 – подогреватель-кипятильник.

Следует отдельно упомянуть о том, что возможно использование схем с парциальными конденсаторами, то есть вместо одного конденсатора пермеата ставят два или более штук, что позволяет разделить проникшие через мембрану компоненты на узкие фракции.

2.3. Движущая сила процесса ИМ. Природа селективности процесса испарения.

Движущая сила процесса испарения через мембрану.

Природа селективности процесса испарения.

2.3.1. Движущая сила процесса ИМ.

Движущей силой процесса испарения через мембрану является разность химических потенциалов по обе стороны мембраны. В частности, она может быть выражена в единицах давления (мм.рт.ст.). Как правило, величина движущей силы перапарации составляет от 1 до сотен мм.рт.ст.

Для поддержания перепада химического потенциала на достаточно высоком уровне необходимо предотвратить конденсацию на поверхности мембраны, обращенной к пару. Это достигается непрерывным отводом пара, обдувом газа или вакуумированием.

В отличие от обратного осмоса и ультрафильтрации удельная поверхность перапарационной мембраны и селективность разделения в процессе испарения через мембрану практически не зависят от давления исходной смеси (до 2,0 МПа). В то же время удельная производительность и фактор разделения являются параметрами, сильно зависящими от давления со стороны паровой фазы. Следует упомянуть, что по сравнению с обратным осмосом и ультрафильтрацией движущая сила перапарации гораздо меньше.

Процесс испарения через мембрану включает в себя следующие элементарные стадии [1]:

1. Перенос компонента из ядра потока к поверхности селективного слоя мембраны.
2. Сорбция компонента смеси материалом селективного слоя мембраны.
3. Диффузия сорбированного компонента через селективный слой мембраны.
4. Десорбция прошедшего компонента с обратной стороны селективного слоя.
5. Проникание десорбированных компонентов через пористую подложку мембраны.
6. Перенос проникших через подложку компонентов в ядро потока пермеата.

Важно уточнить, что первая стадия, как правило, не селективна, а селективны стадии со второй по пятую. Лимитирующими стадиями процесса обычно являются третья и четвертая стадии, однако, в некоторых случаях, например, при использовании мелкопористых подложек, лимитирующей может быть и пятая стадия.

С учетом вышеперечисленных элементарных стадий можно изобразить следующую схему процесса испарения через мембрану (рис.2.3.1). Рассмотрим композитную мембрану, имеющую селективный слой толщиной δ м. При этом G_p – толщина пористой подложки; j – поток вещества; q – плотность потока теплоты, которая затрачивается на перенос вещества.

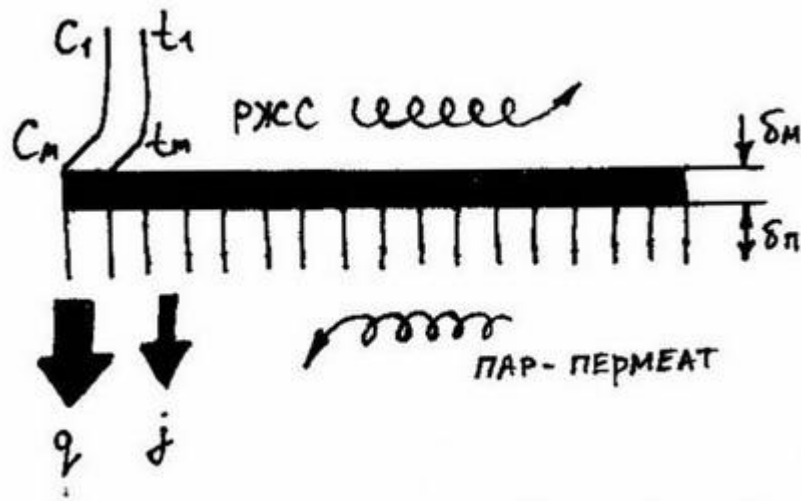


Рис. 2.3.1. Схема процесса испарения через мембрану, иллюстрирующая отдельные стадии процесса.

Выразим удельную производительность через общий коэффициент массопередачи K_M :

$$j = K_M \cdot \Delta \quad (2.3.1)$$

$$K_M = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{\delta_M}{\lambda_M} + \frac{\delta_I}{\lambda_I} + \frac{1}{\beta_2}} \quad (2.3.2)$$

где Δ – движущая сила; β_1, β_2 – коэффициенты массоотдачи от ядра потока к поверхности селективного слоя и от поверхности пористой подложки к ядру потока пермеата соответственно; λ_M, λ_{PI} – коэффициенты массопроводности мембраны и пористой подложки. Выразим плотность потока теплоты, которая затрачивается на перенос вещества через общий коэффициент теплопередачи K_T :

$$q = K_T \cdot \Delta t \quad (2.3.3)$$

$$q = K_T \cdot \Delta t = j(\Delta H_{PI} + C_{PI} \cdot \Delta t) \quad (2.3.4)$$

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_M}{\lambda_{TM}} + \frac{\delta_{PI}}{\lambda_{PI}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (2.3.5)$$

где Δt – перепад температур между ядром потока жидкости (см. схему) и поверхностью испарения; ΔH_{PI} – теплота образования пермеата; C_{PI} – теплоемкость пермеата; α_1, α_2 – коэффициенты теплоотдачи; λ_T – коэффициенты теплопроводности. При испарении в вакуум данное уравнение имеет вид:

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_M}{\lambda_{TM}}} \quad (2.3.6)$$

В случае вакуумной первапорации перенос теплоты идет только через пористую подложку и испарение идет с обратной стороны селективного слоя мембраны. Через пористую подложку течет парообразный пермеат с постоянной температурой. Из-за того, что δ_M составляет единицы микрометров, перепад температуры в формуле (2.3.3) сосредоточен главным образом в пограничном слое разделяемой жидкой смеси.

Удобным способом выражения движущей силы является выражение ее через разность давлений. В этом случае движущая сила выражается через разность парциальных давлений разделяемой жидкой смеси (РЖС) и пара:

$$\Delta = P_{РЖС} - P_{л} \quad (2.3.7)$$

2.3.2. Природа селективности процесса испарения

Более подробно рассмотрим природу селективности процесса испарения через мембрану. До последнего времени исследования были направлены, в основном, на разработку и оптимизации мембранных материалов. Очень мало известно о закономерностях массопереноса при испарении через мембрану, позволяющих рассчитывать селективность и поток пермеата при различных рабочих параметрах.

Предпринимались попытки проанализировать процесс испарения через мембрану различных систем А/В на основе испарения через мембрану отдельных компонентов А и В и предсказать удельную производительность мембраны для смеси А/В. Для этого, например, предлагали измерять степень набухания мембранного материала в бинарных смесях различного состава [3] или руководствоваться параметрами растворимости, характеризующими термодинамические свойства тройной системе "мембрана - бинарная смесь А/В" [4, 5].

Распространенным является представление об процессе испарения через мембрану, базирующееся на **модели сорбция - диффузия** [6, 7]. Фактически, первоначально гомогенная мембрана, работающая в процессе испарения через мембрану, самопроизвольно становится асимметричной, так как ее поверхность, обращенная к исходной смеси, набухает, в то время как противоположная поверхность, обращенная в сторону низкого давления, становится сухой. В процессе эксплуатации в мембране появляется сложное распределение концентраций. Перепад концентраций может достигать больших значений. В связи с этим были предложены молекулярные модели для описания концентрационной зависимости, коэффициентов диффузии [8-24].

Наиболее общей является **теория свободного объема Фуджиты** [14], которая была применена **Фелсом и Хуангом** [15, 16] к случаю проникания бинарных смесей через полимерные мембраны. Полученные ими уравнения массопереноса довольно сложны, а входящие в них параметры (свойства веществ) могут быть получены лишь с помощью трудоемких экспериментов. Кроме того, **модель Фелса-Хуанга** очень чувствительна к точности измерений параметров и совсем не работает при аномалиях в диффузии.

Модель массопереноса Раутенбаха-Албрехта [4], в основе которой лежат **уравнения Шелдона** с соавторами [32], предполагает, что в каждой точке внутри мембраны коэффициенты диффузии D проникающих компонентов А и В связаны с составом набухшего материала зависимостью:

$$D_A = D_A^* (\gamma_{AA} \cdot C_A + \gamma_{AB} \cdot C_B) \quad (2.3.8)$$

$$D_B = D_B^* (\gamma_{BB} \cdot C_B + \gamma_{BA} \cdot C_A) \quad (2.3.9)$$

где C – концентрация; γ – коэффициенты, характеризующие пластифицирующее действие каждого проникающего компонента, ускоряющее его собственную диффузию (γ_{AA} , γ_{BB}) или диффузию другого проникающего компонента (γ_{AB} , γ_{BA}).

Подстановка выражений (2.3.8 – 2.3.9) в **уравнение Фика** и интегрирование его для стационарных условий массопереноса приводит к получению довольно сложного уравнения, численное решение которого позволяет рассчитать отношение потоков j_A/j_B , если все γ -параметры и концентрации компонентов на поверхности мембраны известны.

Предсказательная способность модели Раутенбаха-Албрехта ограничивается тем, что коэффициенты γ_{AB} и γ_{BA} не могут быть получены иным путем, кроме как с помощью испарения через мембрану смеси А/В. Следовательно, они являются поправочными коэффициентами и можно лишь проверить, насколько пары значений γ при данной концентрации совпадают с экспериментальными результатами в данном диапазоне концентраций.

Известна **модель Мулдера** с соавторами [4, 25, 26], предполагающая мембрану матрицей, поддерживающей диффундирующую смесь А/В. При этом удельная производительность мембраны по i -му компоненту составит:

$$-j_i = \frac{L_i d\mu_i}{dZ} \quad (2.3.4)$$

где i – А или В; Z - координата по толщине мембраны; μ_i – локальный химический потенциал i -го компонента внутри мембраны; L_i – феноменологический коэффициент переноса;

$$-j_i = RTL_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial V_i} \frac{\partial V_i}{\partial Z} \quad (2.3.5)$$

А также

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура; a – активность; V_i – объемная доля i -го компонента в смешанном пенетранте.

Если смешанный пенетрант рассматривать как идеальный раствор $\ln a_i = \ln V_i$, то можно выразить:

$$-j_i = \frac{RTL_i}{V_i} \frac{dV_i}{dZ} = D(V_i) \frac{dV_i}{dZ} \quad (2.3.6)$$

Считая

$$L_i = \frac{V_i D(V_i)}{RT} \quad (2.3.7)$$

Получается

$$-j_i = \frac{V_i D(V_i)}{RT} \frac{d\mu_i}{dZ} \quad (2.3.8)$$

Для учета влияния полимерного материала на химические потенциалы обоих пенетрантов набухшая мембрана в дальнейшем рассматривается как гомогенная тройная система «полимер/А/В» различного состава на двух противоположных сторонах мембраны.

Соответственно:

$$-j_A = \frac{\varphi_A D(\varphi_A, \varphi_B)}{RT} \frac{d\mu_A}{dZ} \quad (2.3.9)$$

где φ_A и φ_B – локальные объемные доли А и В в тройной системе «полимер/А/В» (набухшей пленке).

После подстановки: $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$ (2.3.10)

(a_A – активность А в тройной системе) получается

$$-j_A = \varphi_A D_A(\varphi_A, \varphi_B) \left[\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \varphi_A} \right)_{\varphi_B} \frac{\partial \varphi_A}{\partial Z} + \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \varphi_B} \right)_{\varphi_A} \frac{\partial \varphi_B}{\partial Z} \right] \quad (2.3.11)$$

$$-j_B = \varphi_B D_B(\varphi_A, \varphi_B) \left[\left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \varphi_A} \right)_{\varphi_B} \frac{\partial \varphi_A}{\partial Z} + \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \varphi_B} \right)_{\varphi_A} \frac{\partial \varphi_B}{\partial Z} \right] \quad (2.3.12)$$

Входящие в эти уравнения частные производные могут быть получены из **уравнений Флори-Хаггинса**, описывающих термодинамику тройных систем "растворитель /растворитель/полимер". Если теперь определить концентрационные профили А и В по толщине мембраны, например слоевым методом [11, 19, 25, 27] измерить индивидуальные потоки j_A и j_B , то можно определить функции $D_A(\varphi_A, \varphi_B)$ и $D_B(\varphi_A, \varphi_B)$. Кроме неточностей, вносимых при определении концентрационных профилей А и В, рассмотренная модель массопереноса не совсем корректна с теоретической точки зрения, так как набухшая мембрана вначале предполагается гетерогенной, а затем гомогенной системой. Очень часто при процессе испарения через мембрану имеет место пластификация полимерной мембраны одним из компонентов разделяемой смеси, за счет чего растет перенос другого компонента. Из-за наличия этого явления очень трудно предсказать селективность и удельную производительность процесса испарения через мембрану по параметрам, полученным из экспериментов по проницанию чистых компонентов разделяемой смеси [25-28].

В литературе приводится большое количество примеров, когда сухая пленка гидрофильного полимера, не проницаемая для большинства органических жидкостей и паров, становится

проницаемой в присутствии воды. И наоборот, гидрофобные пленки, не проницаемые для чистой воды, становятся проницаемыми для смесей воды с органическими растворителями [19, 29, 30].

Сказанное показывает трудности создания единой теоретической модели процесса испарения через мембрану. В настоящее время путь к созданию крупных мембранно-испарительных установок должен проходить через стадию лабораторных экспериментов на небольших образцах мембран, но с использованием реальных разделяемых смесей, варьированием рабочих параметров с целью оптимизации.

Таким образом поступают фирмы Mitsui Engineering&Shipbiding Co. и GTF (ФРГ), наладив выпуск лабораторных мембранно-испарительных установок производительностью до 10 л/ч по безводному этанолу [31], а также пилотных сепараторов производительностью 85-200 л/ч, на которых можно моделировать процесс испарения через мембрану в условиях, максимально приближенных к производственным.

2.4. Методы исследования процесса ИМ

Как было сказано в предыдущем разделе, путь к созданию крупных мембранно-испарительных установок должен проходить через стадию лабораторных экспериментов на небольших образцах мембран, но с использованием реальных разделяемых смесей, варьированием рабочих параметров с целью оптимизации.

Как правило, эффективность разделения в процессе первапорации оценивается с помощью двух величин:

- **фактора разделения** α (безразмерная величина, от 1 до десятков тысяч):

$$\alpha = \frac{y/(1-y)}{X/(1-X)} \quad (2.4.1)$$

где y – массовая доля легкопроникающего компонента в пермеате; X – массовая доля легкопроникающего компонента в разделяемой жидкой смеси;

- **удельной производительности** j ($[кг/(м^2ч)]$ или $[л/(м^2ч)]$, от 10 г/м²ч до 10 кг/м²ч):

$$j = \frac{m}{s \tau} \quad (2.4.2)$$

где m – масса пермеата; s – единица поверхности мембраны; τ – время проникновения.

Следовательно, при изучении процесса испарения через мембрану обычно получают величины фактора разделения и/или удельной производительности в зависимости от свойств исходной разделяемой смеси, от вида используемой мембраны и от различных параметров процесса.

Движущей силой испарения через мембрану служит различие химических потенциалов по обе стороны мембраны. Для поддержания перепада химического потенциала на достаточно высоком уровне необходимо предотвратить конденсацию на поверхности мембран, обращенной к пару. Это достигается непрерывным отводом пара, обдувом газом или вакуумированием. Следовательно, при конструировании лабораторной установки изначально необходимо учесть, каким образом будет предотвращаться конденсация на поверхности мембраны в промышленной установке.

В отличие от обратного осмоса и ультрафильтрации, удельная производительность мембраны, селективность разделения в процессе испарения через мембрану практически не зависят от давления исходной смеси (- до 2,0 МПа). В то же время удельная производительность j и фактор разделения являются параметрам, сильно зависящими от давления со стороны паровой фазы. На рис. 2.4.1 изображена зависимость относительной удельной производительности $j/j_{p=0}$ от отношения давления пермеата P к давлению насыщенного пара пермеата P_0 для системы бензол/циклогексан/полиэтилен.

Видно, что при $P/P_L < 0,4$ удельная производительность мембраны остается существенно постоянной. Это означает, что рабочий диапазон давлений со стороны пермеата в данном случае составляет 370 мм. рт. ст., что легко может быть получено при использовании серийного вакуум-оборудования.

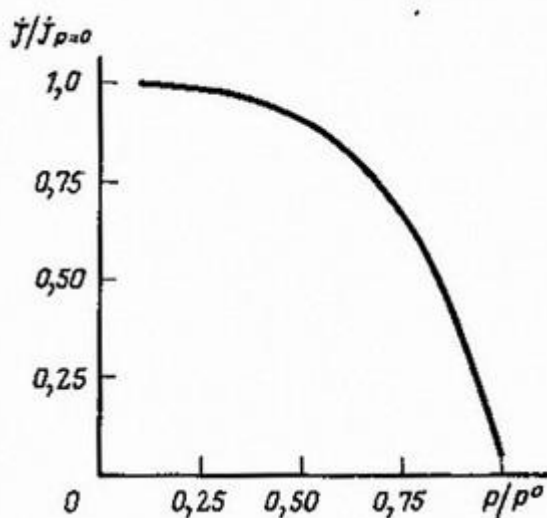


Рис. 2.4.1. Зависимость относительной удельной производительности $j/j_{p=0}$ мембраны от отношения давления пермеата P к давлению насыщенного пара пермеата P_0 для системы бензол/циклогексан/полиэтилен.

Характерными особенностями испарения через мембрану являются малая удельная производительность мембран и ее зависимость от температуры типа Аррениусовской, наблюдающаяся для большинства полимерных мембран. Селективность мембраны зависят от температуры сложным образом.

Следует заметить, что в условиях стационарного режима испарения через мембрану, селективность можно определять с хорошей воспроизводимостью, в то время как в отношении проницаемости результаты получаются более неопределенные. Эта неточность вызывается тем, что в лабораторных ячейках различных исследователей мембрана, как правило, поддерживается паропроницаемой подложкой для предотвращения деформации. В качестве подложек обычно используют перфорированный металлический диск, либо диски из пористого металла, пористого стекла, проволоочной сетки, оказывающих различное сопротивление потоку пермеата от поверхности мембраны.

2.5. Лабораторные ячейки, установки, используемые в процессе ИМ

Изучение процесса испарения через мембрану может осуществляться на различных установках и ячейках, большинство исследователей процесса испарения через мембрану экспериментировало на лабораторных ячейках типа изображенной на рис. 2.5.1. Разделяемая

жидкая смесь. интенсивно перемешивается мешалкой для обеспечения минимума концентрационной поляризации, постоянно концентраций исходной смеси создается периодической подачей в аппарат легкопроникающего компонента или избытком разделяемой смеси. Пары пермеата, улетучивающиеся со стороны мембраны, обращенной к области низкого давления, конденсируются в жидкое или твердое состояние, попадая в приемник пермеата, охлаждаемый хладагентом.

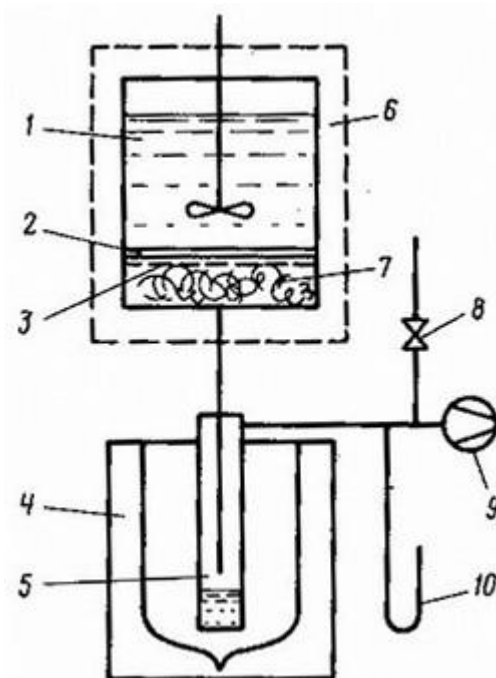


Рис. 2.5.1. Типовая лабораторная установка для изучения процессов испарения через мембрану: 1 – разделяемая жидкая смесь, перемешиваемая мешалкой; 2 – полупроницаемая мембрана; 3 – пористая подложка, поддерживающая мембрану; 4 – сосуд Дьюара с охлаждающим агентом; 5 – приемник пермеата; 6 – термостат; 7 – пары пермеата; 8 – клапан; 9 – вакуум-насос; 10 – вакуумметр.

Более полное изображение лабораторной установки приведено на рисунке 2.5.2. Разделяемая жидкая смесь находится в термостатируемом сосуде 8 объемом 2 литра под давлением 2-3 бар. Смесь в пульсационном режиме подается насосом 10 в мембранный модуль 14, где она приходит в контакт с плотным слоем мембраны 13. Ретентант возвращается в резервуар по линии #1. Со стороны пермеата в камере при помощи вакуумного насоса 20 поддерживается вакуум 6-8 мбар. Пермеат собирается в резервуар 18.

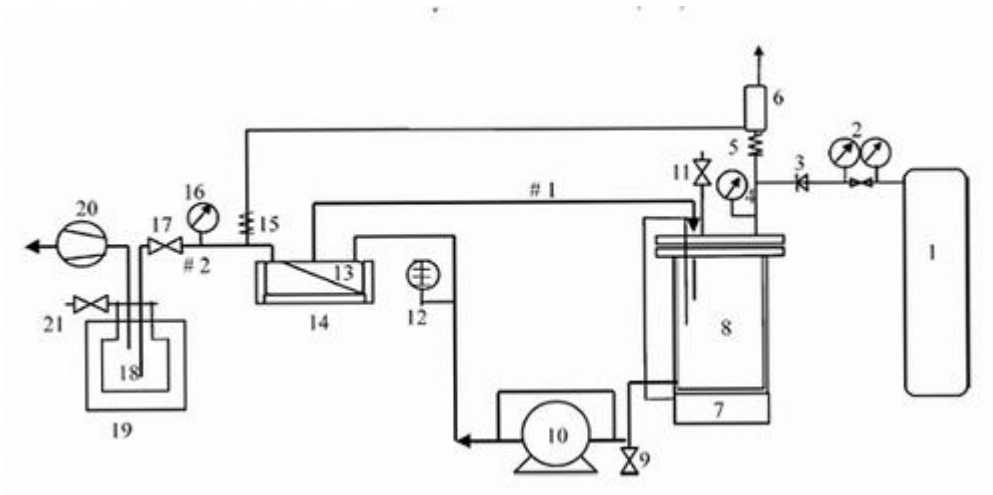


Рис. 2.5.2. Лабораторная установка для проведения процесса испарения через мембрану (пояснения в тексте).

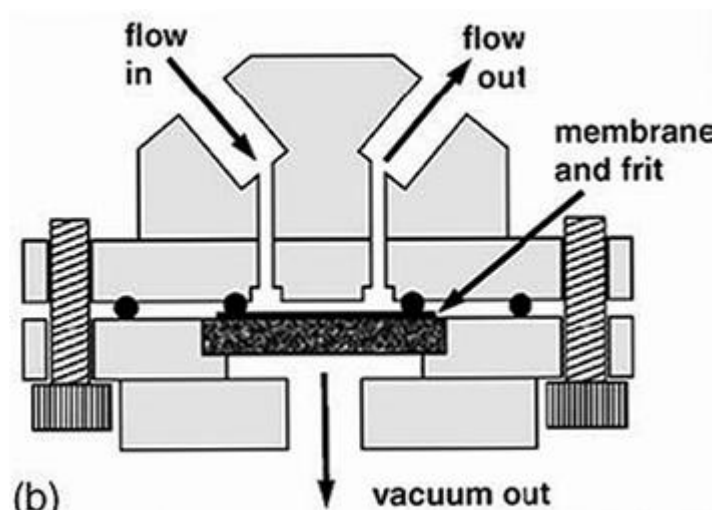


Рис. 2.5.3. Узел крепления плоской мембраны и распределение потоков в установке испарения через мембрану.

Данная схема была опубликована в работе [32], в работах [33-38] исследователи пользовались аналогичными установками. На рисунке 2.5.3 детально рассмотрен узел крепления плоской мембраны и распределение потоков в установке, используемой в работе [37].

Кроме плоских мембран в процессе испарения через мембрану широко применяются полволоконные и трубчатые мембраны.

Схематичное изображение мембранного модуля с полволоконными мембранами [39], а также фотографии мембранного модуля и пилотной установки [41] представлены на рисунках 2.5.4-2.5.5.



Рис.2.5.4. Первопарационный модуль на основе трубчатых керамических мембран.

На рисунках 2.5.6-2.5.7. приведены принципиальные схемы различных установок для проведения процесса испарения через мембрану с использованием трубчатых мембран. В процессе испарения через мембрану существенную роль играет перемешивание разделяемой жидкой смеси, поскольку присутствие перемешивания позволяет интенсифицировать подвод компонента к мембране. На рисунке 2.5.6 изображена установка, в которой не осуществляется перемешивание разделяемой жидкой смеси [40], а на рисунке 2.5.7 – установка, в которой перемешивание реализуется [41]. В свою очередь, преимуществом установки без перемешивания (рис. 2.5.6) является малый объем жидкой разделяемой смеси, что играет существенную роль при проведении некоторых лабораторных исследований.

На рисунке 2.5.8 приведена схема установки с трубчатыми мембранами, когда в лабораторном мембранном модуле находится несколько трубчатых мембран [42].



Рис. 2.5.5. Установка гидрофобной первапорации с полволоконными мембранными модулями.

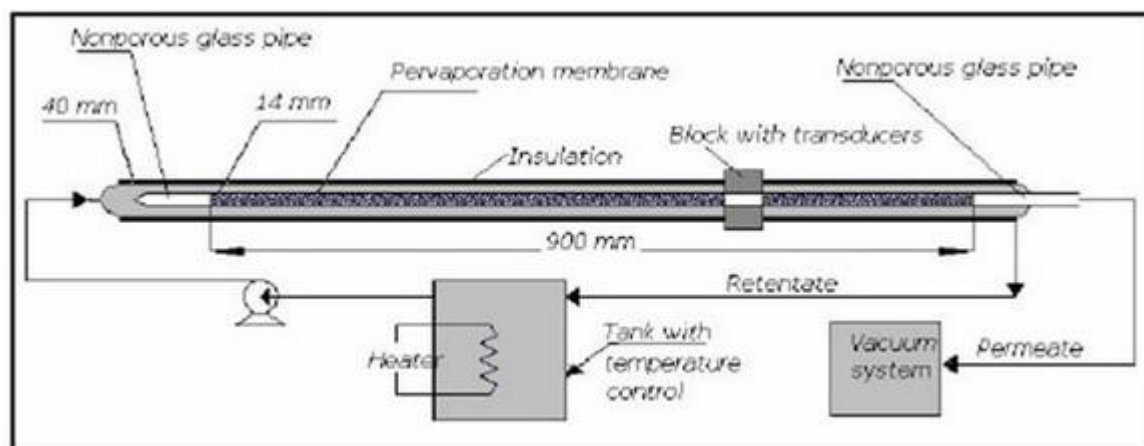


Рис. 2.5.6. Принципиальная схема установки для первапорации на трубчатых мембранах без перемешивания разделяемой смеси.

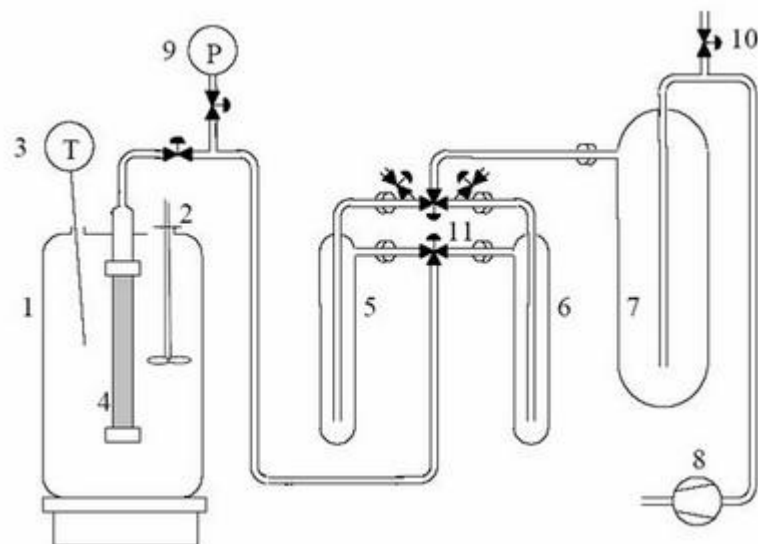


Рис. 2.5.7. Принципиальная схема установки для первапорации на трубчатых мембранах с перемешиванием разделяемой смеси.

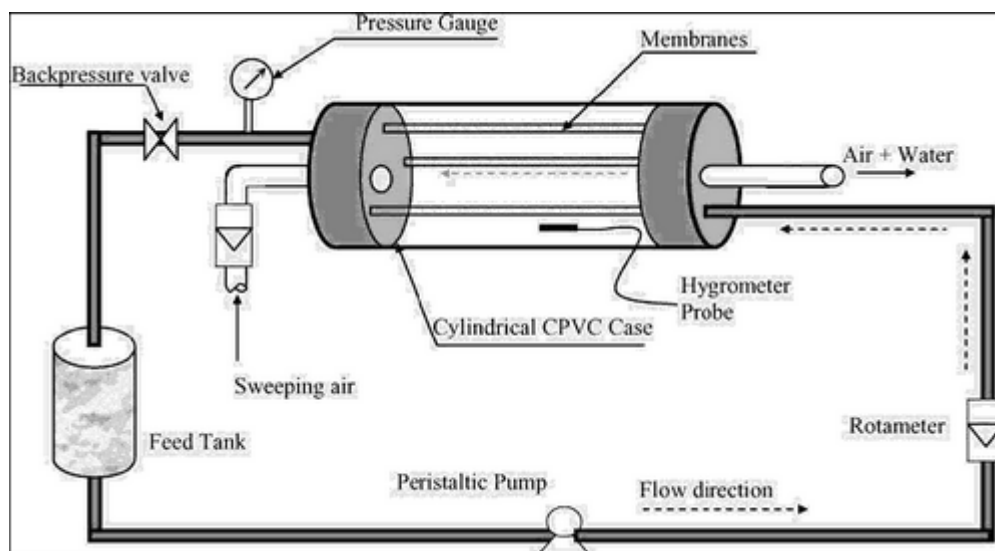


Рис. 2.5.8. Схема установки с трубчатыми мембранами, когда в лабораторном мембранном модуле находится несколько трубчатых мембран.

2.6. Мембраны, применяемые в процессе ИМ

2.6.1. Общие требования к первапорационным мембранам

2.6.2. Получение полимерных мембран

2.6.3. Применение полимерных мембран

2.6.4. Получение и применение керамических мембран

2.6.5. Получение и применение керамико-полимерных мембран

2.6.1. Общие требования к первапорационным мембранам

Для испарения через мембрану используются непористые мембраны преимущественно с анизотропной морфологией, ассиметричная структура которых состоит из верхнего плотного слоя, нанесенного на подложку с открытыми порами. Можно сформулировать **два основных требования** к микроструктуре первапорационных мембран:

- открытая пористость суппорта (подложки) для минимизации сопротивления транспорту пара и предотвращения капиллярной конденсации
- высокая поверхностная пористость с узким распределением пор по размеру.

Повышение давления на стороне пермеата приводит к увеличению активности паров и снижению потока. Если поры очень малы, то этот эффект может привести к капиллярной конденсации. С другой стороны, при больших порах в суппорте затрудняется непосредственное нанесение на него тонкого селективного слоя.

Очень важно, чтобы поверхностная пористость была достаточно высокой. Большой интерес представляют трехслойные первапорационные мембраны, состоящие из очень пористой и очень проницаемой структуры, на которую наносится неселективный промежуточный слой, а на этот промежуточный слой, в свою очередь, наносится тонкий верхний слой. Особое внимание надо обратить на механическую, химическую и термическую стойкость первапорационных мембран.

Удельная производительность мембран и различие в проницаемости для различных компонентов жидких смесей являются параметрами, указывающими на технологическую перспективность мембран. Количественной теории, позволяющей достаточно точно определять эти параметры расчетным путем, нет, поэтому производительность и селективность мембран в процессе испарения через мембрану определяются экспериментально.

2.6.2. Получение полимерных мембран

Получение плосколистовых мембран

Для плотных непористых полимерных мембран, которые в основном используются для первапорации, выбор материала, в отличие, от пористых мембран, напрямую определяет такие транспортные характеристики мембраны как селективность и проницаемость. Во многих случаях плотные непористые мембраны получают по методикам, основанным на тех же методах, что и для получения пористых мембран.

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

Плотные композиционные мембраны состоят из нескольких (минимум двух) различных материалов, причем селективный материал наносится в виде тонкого слоя на пористую подложку. Высокая селективность определяется тонким поверхностным слоем, в то время как пористая подложка выступает только как суппорт, причем пористая подложка может быть как симметричной, так и ассиметричной.

Необходимость получения композиционных мембран основана на том, что при обычных толщинах (20 – 200 мкм) мембраны показывают низкую скорость массопереноса. С другой

стороны, мембрана оптимальной толщины (0,1 – 1,0 мкм) не обладает достаточной механической прочностью. Таким образом, толщина селективного слоя обычно не превышает 0,1 – 1,0 мкм, и его наносят из подложки из того же или отличного материала.

Основными методиками для получения подобных мембран являются методы, основанные на принципе инверсии фаз (осаждение с помощью растворителя и нанесение при погружении) и методы, основанные на реакции полимеризации с образованием нового полимера в виде очень тонкого слоя (межфазная полимеризация, полимеризация *in situ* на поверхности мембраны, плазменная полимеризация, модификация (прививка) [1]:

- осаждение с помощью испарения растворителя

для того, чтобы получить плотную гомогенную мембрану необходимо испарять растворитель в инертной атмосфере, с тем, чтобы исключить контакт с парами воды. Таким методом получают ассиметричные мембраны, у которых селективный слой выполнен из того же материала, что и подложка.

- нанесение при погружении

методика аналогична методу получения пористых мембран. Используются полимерные материалы того же типа, что при получении ультрафильтрационных мембран. Материал погружается в раствор с крайне малой концентрацией полимера (менее 1 %). Далее, в отличие от метода получения пористых мембран, полученная пленка на подложке проходит термообработку, в результате которой испаряется растворитель и происходит сшивка полимерных молекул. Таким образом, толщина слоя не превышает 1 мкм, а полученные мембраны с успехом используются в процессах обратного осмоса, газоразделения и первапорации.

- межфазная полимеризация

при проведении межфазной полимеризации происходит реакция полимеризации при участии двух реагирующих мономеров на межфазной границе двух несмешивающихся растворителей. Подложка, которая обычно представляет собой ультрафиль-трационную или микрофильтрационную мембрану, погружается в водный раствор, содержащий активный мономер (или олигомер). Пленка погружается во вторичную ванну, содержащую не смешивающийся с водой растворитель, в котором растворяется второй активный мономер. Два активных мономера реагируют с образованием плотного полимерного слоя. Для более полной реакции на межфазной поверхности и для сшивания водорастворимого мономера часто применяется обработка нагреванием. Таким методом формируют пленки толщиной менее 50 нм.

- плазменная полимеризация

существуют два типа плазменных реакторов, которые используются для получения полимерных мембран: с электродами, помещенными внутри генератора и вне реактора. Плазма получается при ионизации газа электрическим разрядом высокой частоты. При вводе реагентов отдельно от плазмообразующего газа возможно получить различные радикалы при столкновении с ионизированным газом, причем эти радикалы способны реагировать друг с другом. Образующийся высокомолекулярный продукт осаждается на мембране. Таким методом получают пленки из сильно сшитого материала, толщиной до 50 нм. На характеристики мембраны влияют такие параметры как потоки плазмообразующего газа и мономера, время полимеризации, давление газа, частота разряда.

- модификация мембран (прививка)

модификация мембран бывает физическая и химическая. При помощи модификации возможно сильно изменить свойства, особенно при вводе ионных групп. К одному из видов модификации мембран относится прививка. В частности, радиационно-индуцированная прививка позволяет ввести в полимер ряд различных групп. При этом полимерная пленка облучается пучком электронов, что приводит к генерированию радикалов. Затем пленка погружается в ванну с мономером и мономер диффундирует в пленку. Полимеризация инициируется радикальными центрами в полимерном субстрате и привитой полимер ковалентно связывается с основным полимером. Однако, не все виды полимеров могут быть введены в эту реакцию полимеризации, поскольку в них должны присутствовать реакционноспособные группы, но этот метод позволяет ввести как кислотные и основные, так и нейтральные группы.

Рассмотрим более подробно некоторые способы модификации пермембран и полимеров [1]. Модификация полимеров и мембран используется в случае необходимости улучшения их транспортных и эксплуатационных характеристик. При этом все способы модификации можно условно разделить на физические, в результате которых изменяются физические свойства, и химические, изменяющие химическую структуру под действием различных физических и физико-химических воздействий. В свою очередь по степени воздействия способы модификации могут быть объемными, изменяющими свойства во всем объеме, и поверхностными, изменяющими свойства поверхности. Последние, как правило, используются именно для модификации мембран.

Введение наполнителей (цеолитов и солей), как правило, используется для увеличения селективности и потока как в случае разделения водно-органических смесей, так и в случае разделения смесей органических компонентов различных классов. Существующее многообразие коммерчески доступных цеолитов и силикатов делает этот способ модификации достаточно универсальным. В случае же наполнения мембран неорганическими солями существует опасность выщелачивания добавок при контакте мембраны с разделяемой жидкостью.

Введение нелетучих добавок (с содержанием компонентов не более 5 % масс) в отливочный раствор позволяет уменьшить число технологических операций и количество оборудования необходимого для модификации мембран. Во время испарения растворителя добавки самопроизвольно перемещаются к поверхности формируемой мембраны и модифицируют ее поверхность, незначительно изменяя физические свойства полимера. При этом, как правило, увеличивается селективность и незначительно снижается проницаемость, а также снижается загрязняемость мембраны.

Использование гомогенных смесей полимеров (полимеры совместимы во всем диапазоне составов), как правило, позволяет получать мембраны с большей селективностью и проницаемостью, а также с улучшенными механическими свойствами и более стабильные в контакте с разделяемыми смесями, чем мембраны из каждого из полимеров в отдельности. При этом часто смеси обнаруживают свойства промежуточные между свойствами образующих смесь полимеров.

Пожалуй, самым распространенным способом модификации является сшивание, которое используется, прежде всего, для улучшения эксплуатационных характеристик мембран (химической и термической устойчивости) при контакте с разделяемыми смесями, а также для увеличения селективности разделения, за счет снижения подвижности полимерных цепей. К достоинству некоторых способов функционализации поверхности мембран (галогенирование, сульфирование и т.д.) прежде всего можно отнести возможность обработки мембран непосредственно в мембранном аппарате. При этом, например фторирование не только улучшает транспортные характеристики, но и повышает устойчивость мембран к воздействию температуры и коррозионно-агрессивных сред. Однако, при этом способе модификации появляется

необходимость постмодификационной обработки мембраны для удаления продуктов взаимодействия мембраны и модифицирующего агента.

Перспективным направлением модификации является также использование в качестве мембранных материалов сополимеров. При этом варьирование состава позволяет изменять транспортные и эксплуатационные характеристики в широких пределах.

Использование прививочной полимеризации наиболее перспективно, если исходная полимерная матрица является частично кристаллической. Кристаллиты препятствуют избыточному набуханию мембраны, а, следовательно, и потере селективности. Для получения селективных мембран необходимо осуществлять прививку по всей толщине полимерной матрицы.

Использование ионных полимеров в качестве материалов пермеационных мембран наиболее перспективно в случае осушки органических растворителей и разделения смесей компонентов различных классов (полярных и не полярных веществ). Формирование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) основано на электростатическом взаимодействии между электролитами противоположных знаков.

Существует несколько способов приготовления ПЭК, например:

- смешивание катионных и анионных полиэлектролитов для достижения высокой селективности;
- одновременная поверхностная реакция между полиэлектролитами

При этом для получения тонких слоев используется плазмобработка.

Контролируемое изменение структуры мембраны в рабочих условиях возможно с использованием таких методов модификации как выдерживание в органических растворителях, различные механические воздействия и термообработка.

В зависимости от объектов и задач рассмотренные методы модификации могут применяться как индивидуально, так и комплексно.

Получение полволоконных мембран

В настоящее время существует две основных геометрических формы мембран: плоская и трубчатая. Несмотря на то, что во многих установках плоские мембраны используются весьма эффективно, наиболее технологически оправданной считается трубчатая форма мембран.

По размеру трубчатых мембран выделяют три основные категории:

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

При этом полые волокна и капиллярные мембраны являются самоподдерживающимися, а трубчатые мембраны, за счет большого диаметра, нуждаются в суппорте.

Поскольку полые волокна являются самоподдерживающимися, то в этом случае большую важность имеют размеры волокна. Этим обусловлено то, что методы получения полволоконных мембран ограничены по сравнению с прочими типами мембран. Основными способами синтеза полволоконных мембран являются:

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

Большое влияние на разделительные характеристики полученных полуволоконных мембран оказывают параметры прядения. В качестве примера рассмотрим процесс сухомокрого прядения.

Вязкий раствор, содержащий полимер, растворитель и некоторые добавки (например, второй полимер или нерастворитель), прокачивается через фильеру. Перед введением в фильеру раствор полимера тщательно фильтруется. Данный раствор полимера обычно обладает высокой вязкостью, в большинстве случаев, больше, чем 100 Пз. Жидкость, вводимая в отверстие, прокачивается через внутреннюю трубку фильеры. После короткого времени задержки в воздухе, или в контролируемой атмосфере, волокно погружается в ванну с нерастворителем, где происходит коагуляция. Затем волокно наматывается на бобину – поступает в приемник.

Можно выделить следующие основные параметры процесса формирования волокна:

- скорость экструзии раствора полимера
- скорость течения жидкости через отверстие
- скорость разрыва сплошности
- время пребывания в воздушном зазоре
- размер фильеры.

Эти параметры напрямую связаны со следующими параметрами образования мембраны:

- состав раствора полимера
- состав раствора в коагуляционной ванне
- температура раствора в коагуляционной ванне.

Важно отметить, что полуволоконные мембраны могут обладать ассиметричным строением, а также представлять собой композиционные мембраны, то есть включать в себя несколько слоев, состоящих из различных полимеров. Это открывает гораздо более широкие возможности для использования полуволоконных мембран, так как каждый из этих слоев может быть оптимизирован независимо друг от друга для получения оптимальных транспортных параметров мембраны по селективности, проницаемости, химической и термической устойчивости. Для получения полуволоконных мембран, состоящих из нескольких слоев, одним из предпочтительных методов является метод погружения. Метод погружения доступен, достаточно прост в реализации и позволяет получить очень тонкий плотный поверхностный слой, что особенно важно в случае полуволоконных мембран, используемых для первапорации.

Для нанесения поверхностного слоя сухое полое волокно погружают в специальный раствор, содержащий полимер, олигомер или мономер, причем концентрация растворенного вещества в растворе обычно не превышает одного процента. Когда полуволоконная мембрана извлекается из ванны, содержащей материал покрытия и растворитель, то к ней прилипает тонкий слой раствора. Следующим этапом является контролируемая сушка полученной мембраны. При сушке происходит два важных процесса: испарение растворителя и сшивка, которая приводит к тому, что тонкая пленка фиксируется на пористой подложке. Кроме того, сшивка улучшает мембранные характеристики мембраны, а также обеспечивает дополнительную механическую и химическую устойчивость нанесенного слоя. Подобным образом можно получить плотные слои на поверхности полуволоконной мембраны толщиной около 1 мкм.

Таким образом, полуволоконные мембраны обладают следующими характеристиками, которые делают их крайне предпочтительными для применения в установках для первапорации:

- пористый слой, обеспечивающий свободный транспорт молекул
- тонкий плотный слой на поверхности
- высокая величина рабочей поверхности мембраны.

При выборе полимеров для получения полуволоконных первапорационных мембран необходимо учитывать особенности процесса первапорации. Например, мембраны не должны сильно набухать, во избежание резкого снижения селективности. В то же время низкая сорбция, как и недостаточное набухание, приводит к очень малым потокам. Оптимальное значение общей сорбции для первапорационных мембран лежит в интервале от 5 до 25% масс. Для получения мембран более предпочтительно использовать аморфные полимеры, в частности стеклообразные полимерные материалы или каучуки, поскольку кристалличность оказывает отрицательное влияние на скорость транспорта.

В качестве примеров наиболее часто используемых полимеров для изготовления полуволоконных первапорационных мембран можно привести следующие материалы [2, 43-44]:

- полиакрилонитрил
- полиакриламид
- полиакриламид с высоким содержанием карбоксильных групп
- поливиниловый спирт
- полиэфирсульфон
- полигидразид
- хитозан
- ацетат целлюлозы
- политриметилсилилпропин.

При производстве полуволоконных модулей большое количество полуволоконных мембран собирают в пакет различного сечения, трубчатого или прямоугольного, затем фиксируют концы мембран прочным материалом (часто используют эпоксидные смолы). В мембранной установке промышленного назначения устанавливают большое количество подобных пакетов. При этом рабочая поверхность мембраны достигает до $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [1, 45].

2.6.3. Применение полимерных мембран

В настоящее время наиболее распространены полимерные мембраны. Одними из первых были исследованы полиуретановые и полиэфирные мембраны.

Применение полиуретановых мембран для разделения смесей этанол/вода испарением через мембрану широко изучалось, и эксперименты по определению сорбции, выполненные для полиуретана и полиэфира, показали большое различие набухания в воде и этаноле (рис. 2.6.1).

Мембраны на основе полиэфира получали методом фазовой конверсии с полным испарением растворителя. Их микроструктуры были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа. Исследования показали, что мембраны, полученные фазовой конверсией, являются асимметричными, а приготовленные полным испарением растворителя имеют плотную структуру. Пористость асимметричных мембран увеличилась при уменьшении времени испарения растворителя и концентрации раствора полимера.

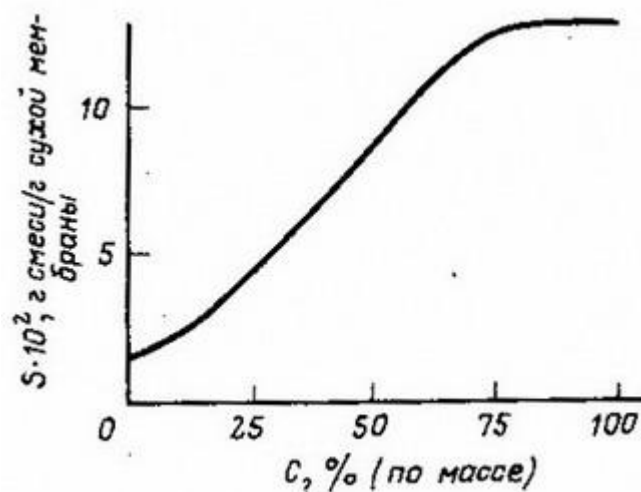


Рис. 2.6.1. Зависимость величины сорбции S от концентрации этанола C в смеси.

Было изучено влияние состава испаряемой смеси этанол/вода (рис. 2.6.2а,б). Установлено, что обезвоживание этанола с использованием полиуретановых мембран технически осуществимо. Разделение двухкомпонентных смесей бензол/метанол и бензол/циклогексан описано во многих работах.

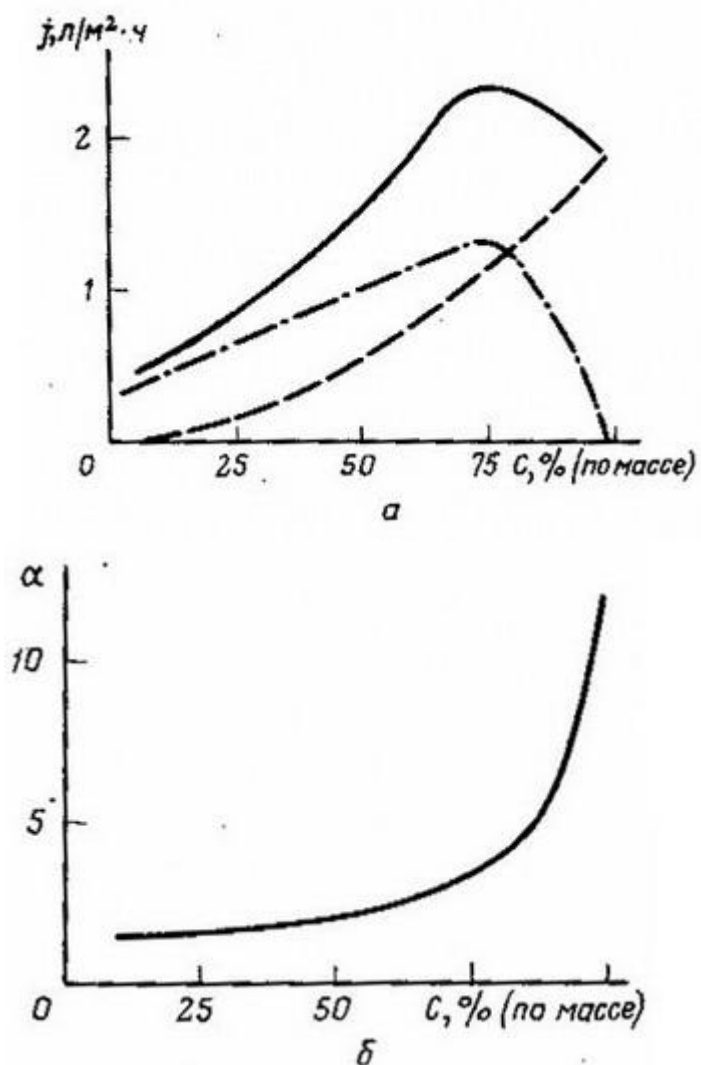


Рис. 2.6.2. Зависимость удельной производительности j (а) и фактора разделения α (б) от концентрации этанола C в смеси этанол/вода для полиуретановых мембран:

(-----) – общий поток; (- - -) – поток этанола; (- . . -) – поток воды.

В процессе испарения через мембрану испытаны коммерчески доступные полиэтиленовые мембраны толщиной $5,3 \cdot 10^{-5}$ м (производство ПНР), а также полипропиленовые (производства Италии): ориентированные в одном направлении толщиной $3,9 \cdot 10^{-5}$ и ориентированные в двух направлениях толщиной $4,0 \cdot 10^{-5}$ м. Результаты экспериментов иллюстрируются рисунками 2.6.4-2.6.9.

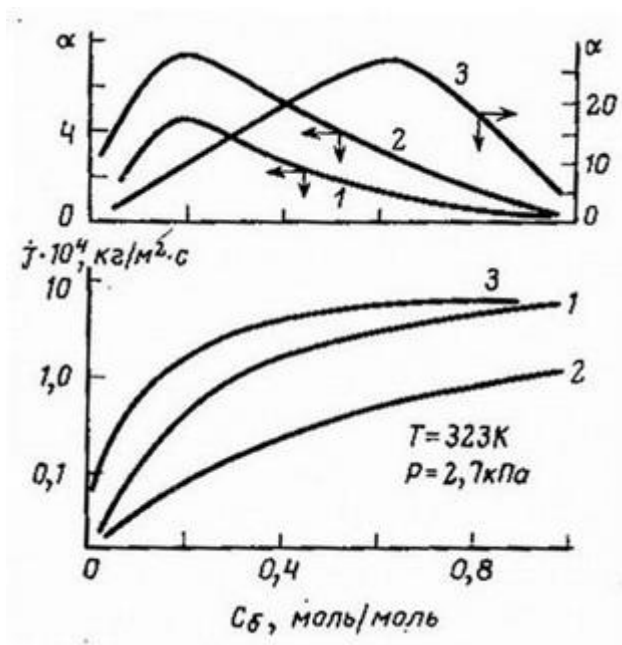


Рис. 2.6.4. Зависимость удельной производительности j (а) и фактора разделения α (б) от концентрации бензола C_b в смеси бензол/метанол: 1 – полипропилен, ориентированный в двух направлениях; 2 – полипропилен, ориентированный в одном направлении; 3 – полиэтилен; $T = 323 \text{ K}$, $P = 2,7 \text{ kPa}$.

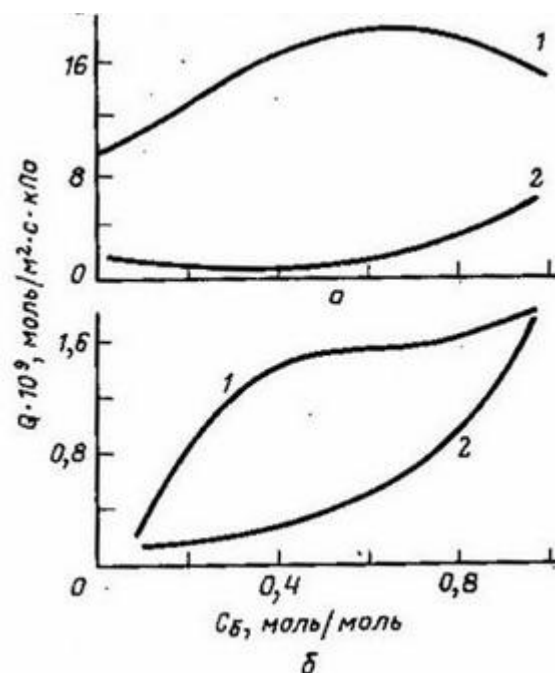


Рис. 2.6.5. Зависимость проницаемости Q бензола (1) и метанола (2) от концентрации бензола C_B в смеси: а – полиэтиленовая мембрана; б – мембрана из полиэтилена, ориентированного в одном направлении; $T = 323 \text{ K}$, $P = 2,7 \text{ кПа}$.

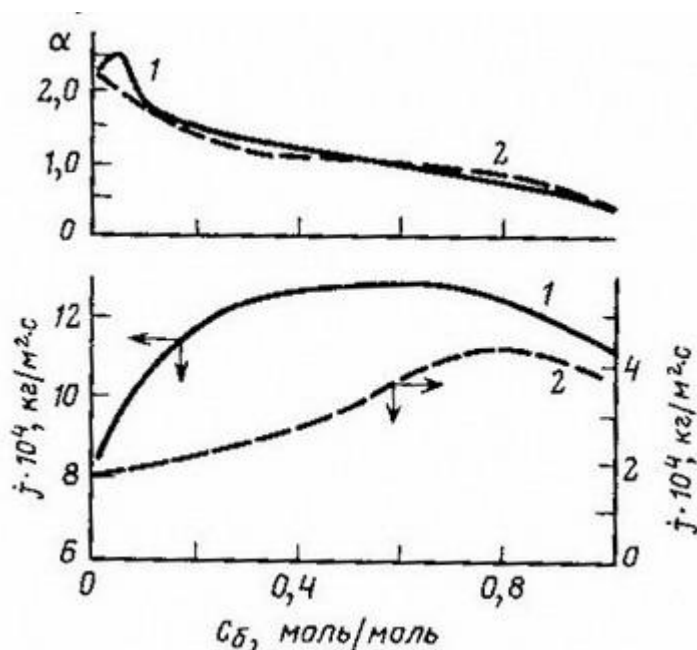


Рис. 2.6.6. Зависимость удельной производительности j и фактора разделения α от концентрации бензола C_B в смеси бензол/циклогексан: 1 – полиэтиленовая мембрана; 2 – мембрана из полипропилена, ориентированного в одном направлении.

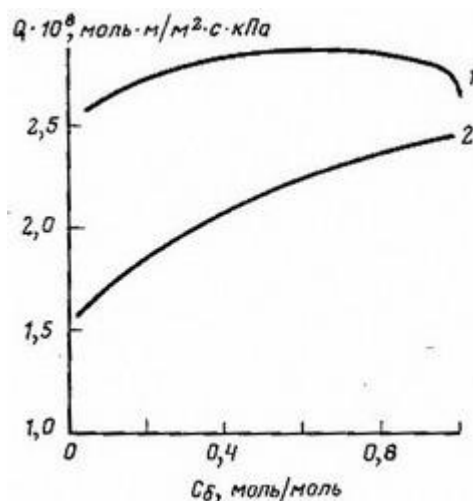


Рис. 2.6.7. Зависимость проницаемости Q бензола (1) и циклогексана (2) от концентрации бензола C_6 в смеси.

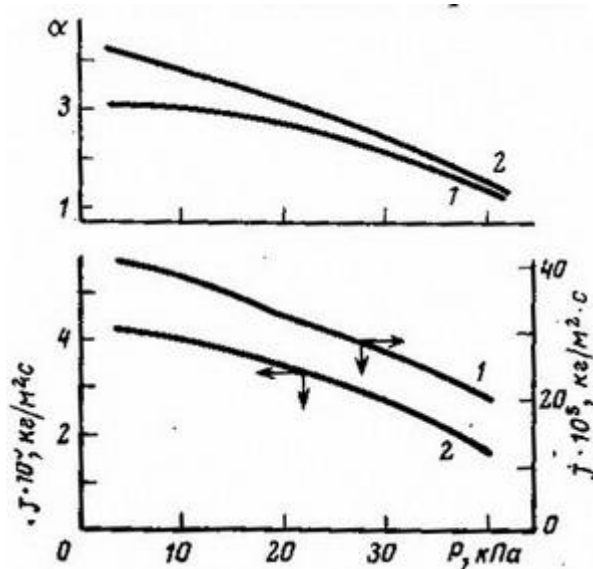


Рис. 2.6.8. Зависимость фактора разделения α и удельной производительности j от давления пермеата P : 1 – мембрана из полипропилена, ориентированного в двух направлениях; 2 – мембрана из полипропилена, ориентированного в одном направлении. $C_6 = 0,386$ моль/моль смеси бензол/циклогексан; $T = 323$ К.

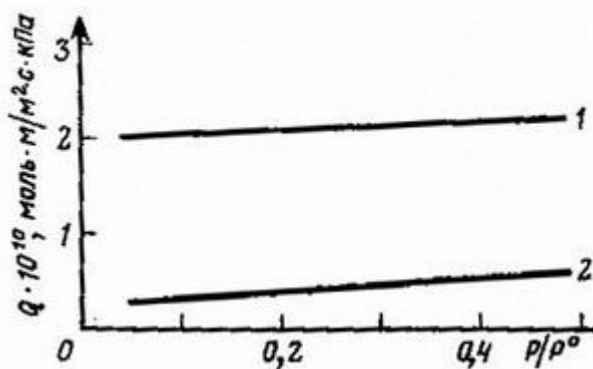


Рис. 2.6.9. Зависимость проницаемости Q от отношения давления пермеата Р к давлению насыщенного пара пермеата Р₀ в случае полипропиленовой мембраны, ориентированной в одном направлении: 1 – бензол; 2 – метанол; Т = 323 К.

В процессе испарения через мембрану определены свойства мембран, полученных конденсацией сополимера 2-гидроксиэтилакрилата-2-гидроксиэтилметакрилата с 3,4-(I) или 3,5-динитробензилхлоридом (II), по отношению к разделению смесей изомеров ксилола. Факторы разделения изомеров ксилола на мембранах I и II равны соответственно: мета/орто 2,82 и 1,37; мета/пара 2,39 и 1,95; орто/пара 2,39 и 1,95; орто/пара 1,71 и 1,82. Порядок изменения проницаемости, как оказалось, совпадает с порядком изменения констант ассоциации изомеров ксилола с мономерами, содержащими динитроэтильные группы (пара > орто > мета). Выдвинута гипотеза о том, что прочность образования комплекса изомеров ксилола с функциональными группами определяет селективность мембраны в процессе испарения через мембрану.

О чрезвычайно высокой селективности новых мембран по отношению к воде в водно-этанольных растворах сообщается в работе. Было обнаружено, что для мембран на основе полимера 1[(2-метилпропиленоил)-окси] сукцинимиды с акрилонитрилом фактор разделения составил 2000, поток через мембрану возрастает с повышением содержания воды в исходном растворе этанола, но падает с уменьшением температуры. Также утверждается, что мембрана из этого сополимера обеспечивает более сильное Н-связывание воды, чем мембрана на основе сополимера малеимида с акрилонитрилом.

Для разделения жидких смесей, образующих при ректификации азеотропы, таких, как бензол/циклогексан, этанол/вода, метанол/ацетон, ацетон/хлороформ, бензол/метанол, предложено использовать ИМ на основе сополимеров фторвинилового эфира формулы:



где X = F, CF₃, R_f

R_f – перфторалкилен,

w = 1 – 5,

A = CN, COF, COOH, COOMe, COORI, CONR₂R₃,

RI = алкил C₁₋₂₀, R₂ и R₃ = H или RI с фторолефином, (тетрафторэтилен, тексафторпропилен, тетрафторэтилен и др.)

Известно, что удельная производительность для смеси изопропанол/вода (82/8) при испарении через мембрану с применением таких мембран составляет 0,51-0,29 кг/м²ч при коэффициенте разделения 27,5-18,1 (температура 40°C).

Селективность испарения через мембрану может быть повышена добавлением нелетучих или высококипящих компонентов в разделяемую смесь. При этом добавка переносится к поверхности мембраны и образует концентрированный пограничный слой в силу своей незначительной летучести. Такой пограничный слой может рассматриваться как дополнительный селективный барьер для малопроникающего компонента. Например, декстрин, хлорид и цитрат натрия заметно повышают селективность мембран при испарении через них водно-этанольных смесей.

Подобные эксперименты были проведены с ацетатцеллюлозными мембранами. Оказалось, что после введения хлорида натрия селективность процесса значительно возрастает и остается постоянной в широком диапазоне концентраций разделяемой смеси (рис. 2.6.10).

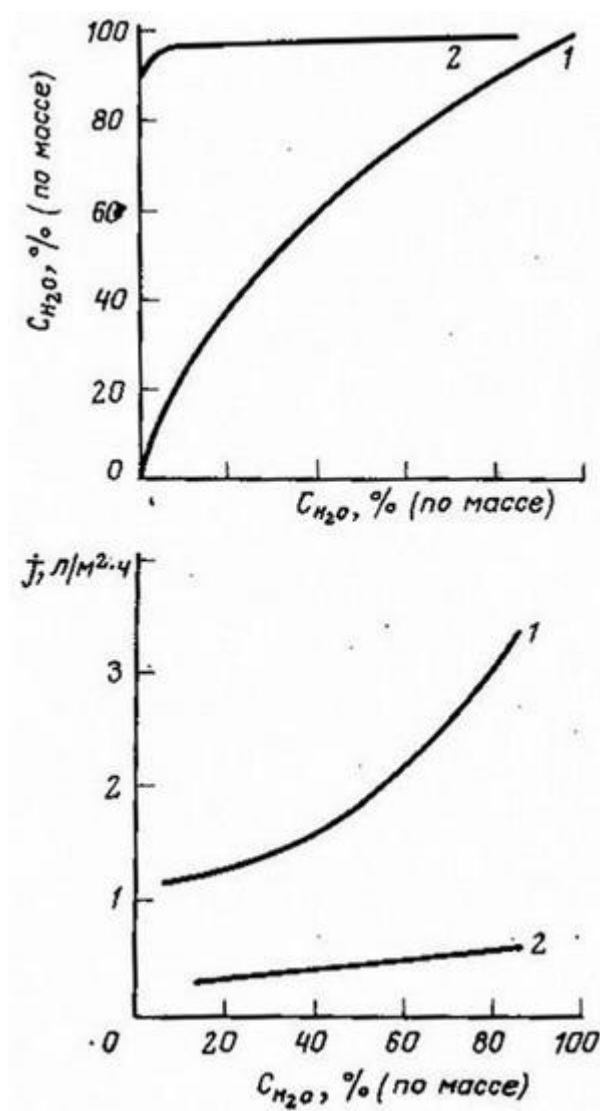


Рис. 2.6.10. Зависимость концентрации воды в пермеате C_{H_2O} и удельной производительности j при испарении через ацетатцеллюлозную мембрану от концентрации воды в питающем потоке C_{H_2O} : 1 – без добавок; 2 – с добавкой хлорида натрия.

На рисунке 2.6.11 приведены результаты опытов с системой бензол/циклогексан, в качестве добавок использовали небольшие количества тетраэтиленгликоля (ТЭГ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). ТЭГ эффективен во всем диапазоне концентраций, тогда как ПЭГ действует только в смесях с высоким содержанием бензола.

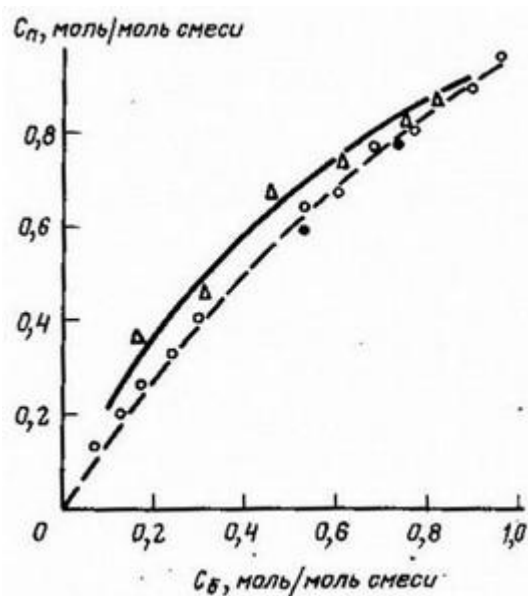


Рис. 2.6.11. Зависимость концентрации бензола в пермеате C_p от концентрации бензола C_b в исходной смеси бензол/циклогексан: (треугольники) - с добавкой 3% ТЭГ; (темные круги) – с добавкой 5% ПЭГ; (светлые круги) – без добавок; $T = 40^\circ \text{C}$, $P/P_0 = 0,2$.

Это является, вероятно, следствием различной растворимости добавок в смеси бензол/циклогексан. В растворах с концентрацией бензола ниже 70% ПЭГ практически нерастворим и, следовательно, не может переноситься к поверхности мембраны.

Были проведены эксперименты с мембранами, предварительно насыщенными в течение 1 ч при 45°C чистым ТЭГ (рис. 2.6.12). В течение 2 ч селективность возрастала, а общий поток пермеата соответственно уменьшался на 25%. Пока еще не ясно, сможет ли это явление найти промышленное применение, но тем не менее такие "динамические" мембраны представляют интерес в плане создания "высокоселективно-высокопоточного" процесса испарения через мембрану.

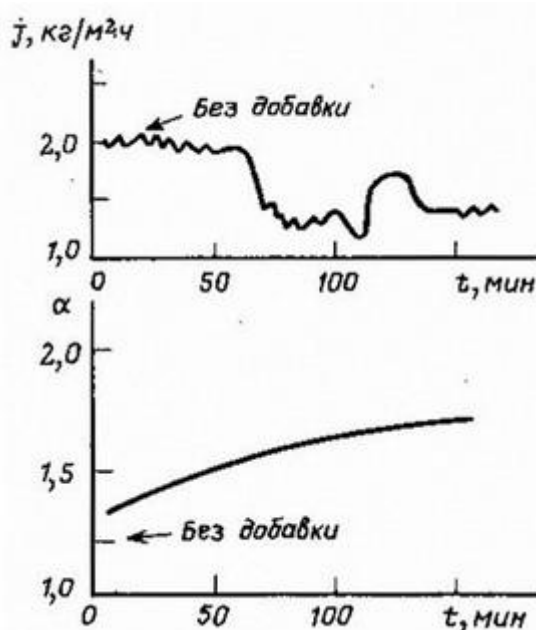


Рис. 2.6.12. Зависимость удельной производительности j и фактора разделения α от времени t при испарении через мембрану из полиэтилена, предварительно насыщенную в течение 1 ч ТЭГ. $T = 42^0\text{ C}$; $P/P_0 = 0,2$.

Имеются сообщения о получении высокоэффективных мембран для разделения смесей спирт/вода путем обработки подложек (полисульфон, поливинилиденфторид) растворами или гелями декстрина и некоторых других веществ. Эксперименты по разделению смесей этанол/вода проводили при 400 C и давлении пермеата $0,1\text{ мм. рт. ст.}$ Фактор разделения при использовании в качестве подложки поливинилиденфторида и при концентрациях этанола в растворе 20, 80, 90, 96% составил соответственно 7, 34, 162, 1877 при удельной производительности по воде (в $\text{кг/м}^2\cdot\text{ч}$) 0,290; 0,047; 0,032; 0,035. Исследования методом ЯМР показали сильное взаимодействие между этанолом и декстрином.

Известно об использовании процесса испарения через мембрану для разделения смесей этанол/вода с применением в качестве мембран сополимера 1-((2-метилпропеноил)-окси)-фталимида (I) с акрилонитрилом (II), причем строение I и II исследовано методами ИК, ^{13}C и ^1H ЯМР-спектроскопии. Сделан вывод о расположении звеньев мономеров в сополимере по принципу "голова к хвосту", причем степень разделения воды и этанола возрастает с увеличением температуры от -13 до 300 C , фактор разделения достигает 1200.

Вензлафф, Бодеккер и Хаттенбош изучали испарение водно-этанольных растворов через катионитовые (КМ) и анионитовые (АМ) мембраны в зависимости от ионной формы мембраны и состава исходного раствора. Показано, что несмотря на идентичность сорбционных кривых для АМ к КМ концентрационные зависимости селективности и величин потоков воды и спирта резко отличаются, что связывают с величиной активности спирта в мембране, которая повышается для КМ и снижается для АМ. Повышение активности спирта в КМ приводит к непропорциональному увеличению потока спирта одновременно со снижением общей селективности. Показано, что сепарационные свойства АМ в ОН-форме выше для триацетатцеллюлозных мембран.

Исследована возможность повышения селективности разделения смесей спиртов с водой за счет повышения селективности сорбции введением в мембрану частиц цеолита. Мембраны готовили из полидиметилсилоксана и частиц цеолита размером $1-5\text{ мкм}$. Толщина мембраны изменялась в пределах $60-150\text{ мкм}$, содержание цеолита составляло $0-70\%$. При испарении через такие гетерогенные мембраны 5% -ных растворов спиртов (метанол, этанол, пропанол-I, пропанол-2) селективность действительно возрастала с ростом содержания цеолита, а фактор разделения, например в случае этанола, достигал $39,1$ (без цеолита фактор разделения составлял лишь $7,0$).

Достаточно широко применяются кремнийорганические соединения в качестве материала мембран для концентрирования этанола и некоторых других органических соединений из разбавленных водных растворов, причем в случае разделения 10% -ного этанола испарением через мембрану на основе полизамещенного ацетилена ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)-$) достигнут поток пермеата $1,91\text{ кг/м}^2\cdot\text{ч}$ при факторе разделения $30,43$, температуре 30^0 C .

Предложены тонкопористые керамические мембраны для газопарового разделения смесей спирт/вода, с помощью специальной обработки крупнопористой керамической подложки получают на ее поверхности тонкий селективный слой с порами размером около 3 нм . Было изучено разделение смесей метанол/вода, этанол/вода, изопропанол/вода. Фактор разделения составлял 60 для малых водосодержаний и с ростом концентрации воды монотонно возрастал. Предположительно механизм разделения на таких тонкопористых мембранах является комбинированным: капиллярная конденсация с жидкостным потоком и молекулярно-ситовое разделение.

Обезвоживание органических жидкостей с помощью газопарового разделения разрабатывается **фирмой «Monsanto»**. Мембранный модуль содержит в себе полые волокна на основе полистирола, полиакрилонитрила, полисульфона. Смесь органического вещества и воды в виде пара омывает снаружи пучок полых волокон, находящийся в мембранном модуле; вода преимущественно проникает во внутренние каналы полых волокон. Движущая сила обеспечивается вакуум-насосом и конденсатором пермеата.

В режиме газопарового проникновения испытаны мембраны, разработанные для ИМ смесей спирт/вода. Оказалось, что сепарационные потенциалы испарения через мембрану и газопарового разделения примерно одинаковы, но поток пермеата при газопаровом разделении очень сильно зависит от перепада давлений на мембране. Преимуществом газопарового разделения является отсутствие многочисленных теплообменников, необходимых для проведения процесса испарения через мембрану. Отрицательной стороной этого процесса является необходимость обеспечения малых потерь давления как со стороны исходной смеси, так и со стороны пермеата, что приводит к росту габаритов мембранного модуля.

2.6.4. Получение и применение керамических мембран

Керамические мембраны в промышленных масштабах выпускают в виде **трех основных геометрических форм**:

- плоские;
- трубчатые;
- половолоконные.

Каждая из этих форм имеет свои преимущества и недостатки. В литературе встречаются упоминания о применении в первапарации и плоских [46] и половолоконных [47] керамических мембран. Однако, в настоящее время наиболее широко используемыми в промышленности являются трубчатые керамические мембраны.

Существуют **два варианта нанесения селективных слоев** на керамические трубчатые мембраны:

- нанесение селективного слоя на внешнюю поверхность трубчатой подложки;
- нанесение селективного слоя на внутреннюю поверхность трубчатой подложки.

Вариант нанесения селективного слоя выбирается в зависимости от процесса, в котором применяются мембраны. В случае первапарации обычно селективный слой наносят на внутреннюю поверхность мембраны. На рисунке 2.6.10 приведены микрофотографии керамических первапарационных мембран и зависимости потока пермеата при различном содержании воды в пермеате [48].

Керамические мембраны в большинстве случаев являются гидрофильными. Следовательно, они могут быть успешно применены для осушки различных органических соединений. Как видно из графиков, приведенных на рисунке 2.6.10, данные мембраны эффективны для выделения воды из смесей с самыми различными органическими жидкостями. Данные результаты были получены в ходе экспериментов со смесями, содержащими 10% масс. воды. В большинстве случаев в пермеате содержится более 80% воды, что является показателем достаточно большой эффективности данных мембран.

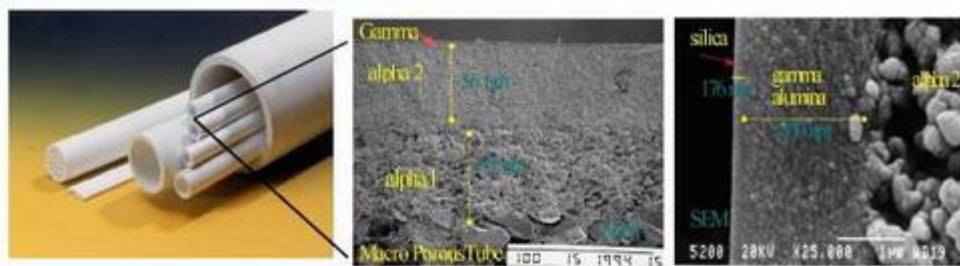


Figure 3.1 SEM micrographs of silica membranes and membrane layers

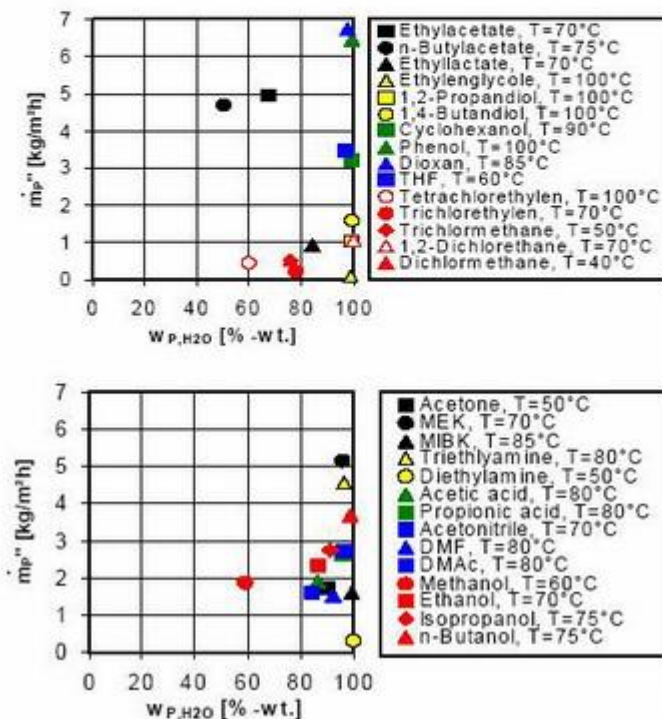


Рис. 2.6.10. Микрофотографии керамических первапорационных мембран и зависимости потока пермеата при различном содержании воды в пермеате.

2.6.5. Получение и применение керамико-полимерных мембран

Несмотря на показанную выше эффективность керамических мембран для осушки органических жидкостей, в мире продолжается поиск новых материалов. Возможно, это связано с высокой стоимостью керамических мембран с селективными слоями.

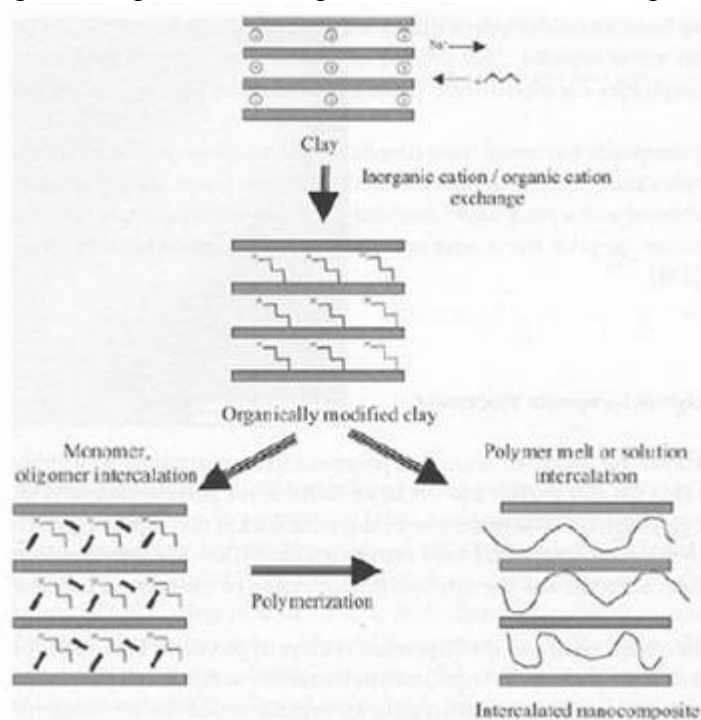
Относительно новым и поэтому интересным классом первапорационных мембран являются **керамико-полимерные мембраны**. Превалирующее большинство керамико-полимерных мембран представляют из себя керамическую подложку, на которую нанесен селективный слой из полимерного материала.

Однако, хотелось бы упомянуть о таком ответвлении как получение первапорационных мембран из органо-неорганических материалов. Подобные мембраны также можно назвать керамико-полимерными. Существует пять типов органо-неорганических материалов, причем для получения первапорационных мембран особый интерес представляют органо-неорганические мембраны 1, 2 и 5 типов. [49]:

- органическое вещество распределяется в неорганической матрице так, что отсутствуют ковалентные связи между компонентами системы;

- органическое вещество распределяется в неорганической матрице так, что существуют области, в которых присутствуют ковалентные связи между компонентами системы;
- в системе образуется структура, одновременно состоящая из органического и неорганического полимеров без ковалентных связей между фазами;
- в системе образуется структура, одновременно состоящая из органического и неорганического полимеров с ковалентными связями между фазами
- в системе наблюдается неупорядоченная полимеризация органического и неорганического полимеров.

При получении тонких слоев на поверхности керамической мембраны наблюдается появление структур аналогичных типов, просто эти структуры образуются не в объемной фазе, а в достаточно тонком поверхностном слое. На рисунках 2.6.11-2.6.12 схематично показаны подобные структуры, которые образуются при модификации поверхности глин и оксида кремния



различными полимерами [49].

Рис.2.5.11. Образование структур на различных стадиях взаимодействия полимеров с неорганическим материалом.

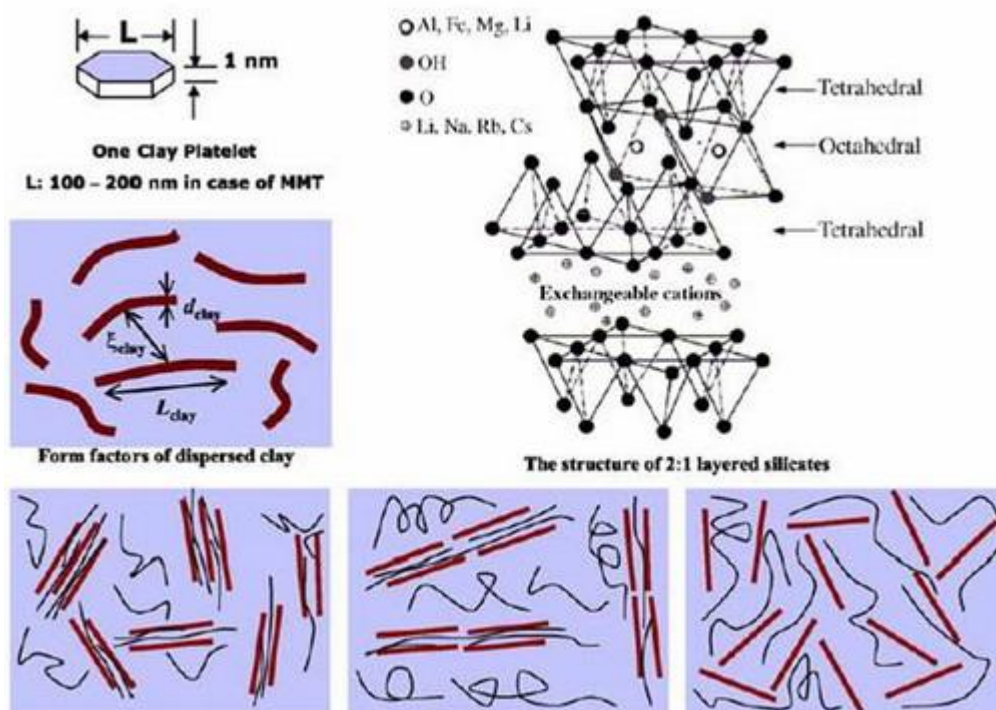


Рис. 2.5.12. Три типа термодинамически выгодных структур образующихся органо-неорганических материалов.

Однако, как было указано ранее, в качестве перапорационных мембран, наибольший интерес вызывают органо-неорганические мембраны, представленные керамической подложкой и тонким слоем полимерного материала на поверхности. На рисунке 2.5.13 схематично изображены несколько методов получения подобной керамико-полимерной мембраны [50].

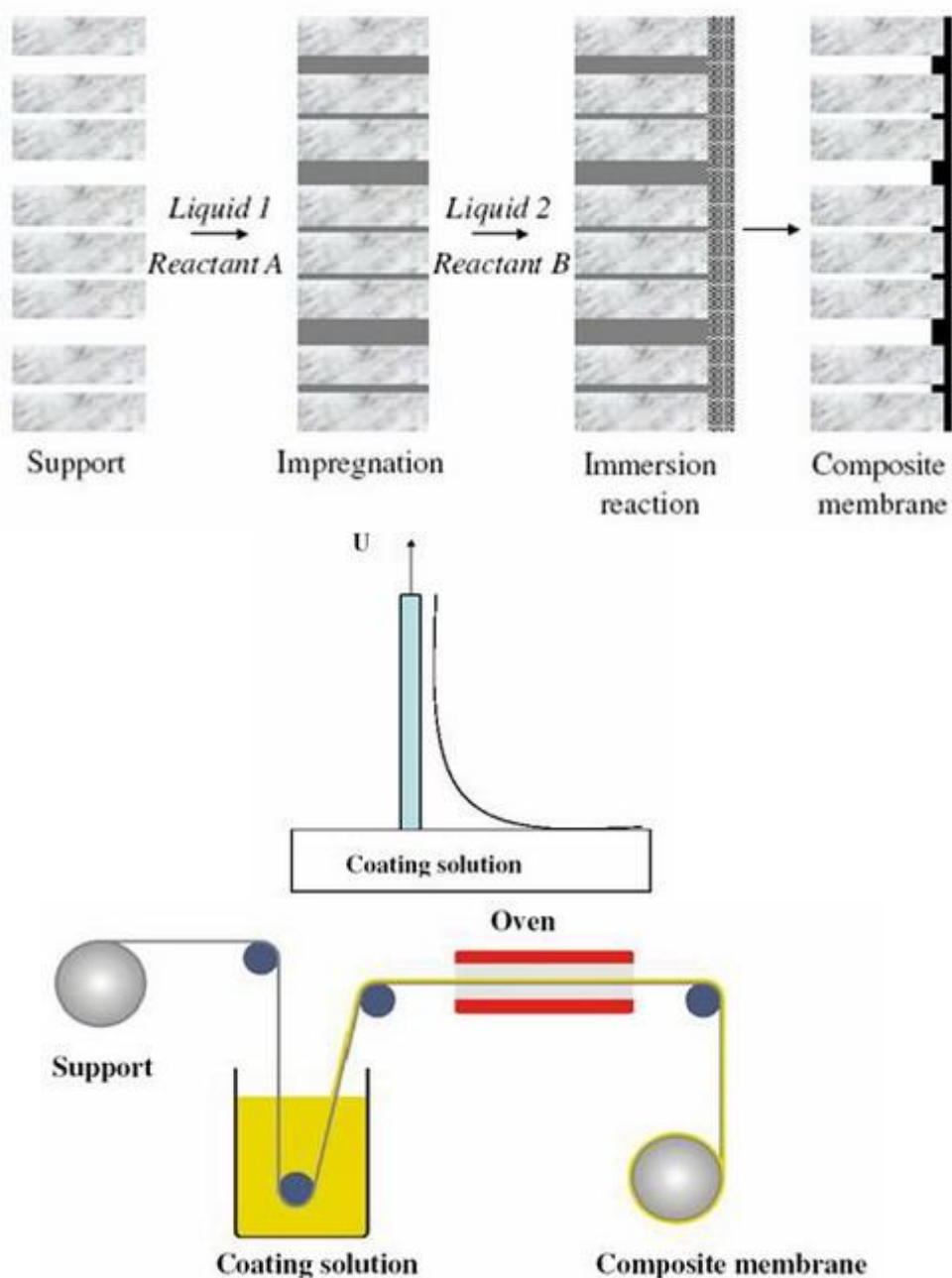


Рис. 2.5.13. Схемы получения керамико-полимерных мембран основными методами.

Подобные керамико-полимерные мембраны используются практически во всех видах первапарации: гидрофильной [51], гидрофобной [52] и органофильной первапарации [53]. Остановимся подробнее на гидрофильной первапарации. В данном случае на поверхность керамической мембраны наносят слой полимерного материала, который селективно пропускает молекулы воды. Одним из наиболее эффективных полимеров для процесса первапарации с целью осушки органических соединений является поливиниловый спирт.

На керамические подложки, в частности, на α -оксид алюминия, со средним диаметром пор около 300 нм наносят промежуточный слой γ -оксида алюминия, который, в свою очередь, модифицируют поливиниловым спиртом. Микрофотография полученной керамико-полимерной мембраны представлена на рисунке 2.5.14 [51].

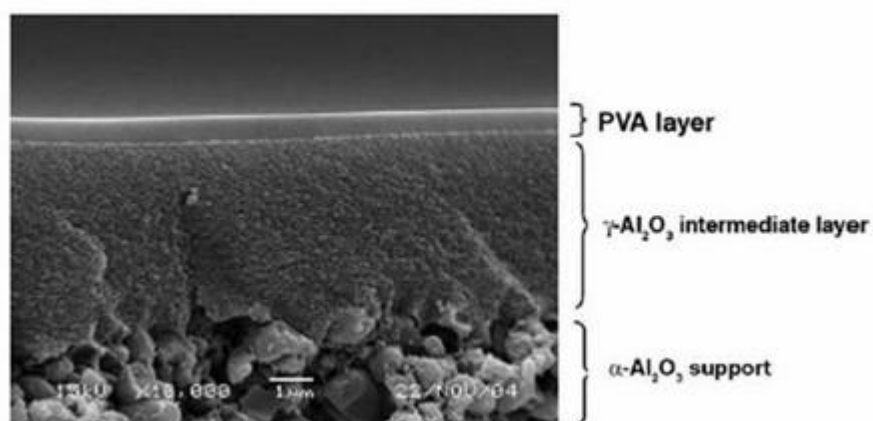


Рис. 2.5.14. Микрофотография керамико-полимерной мембраны для первапорационной осушки органических жидкостей.

Представленная мембрана оказалась эффективна при осушке бутанола. Процесс осушки бутанола во времени отражается графиком, представленным на рисунке 2.5.15. Обзор литературных данных, сделанный авторами работы [51] показал, что керамико-полимерные мембраны, полученные на подложках различной природы проявляют различные разделительные характеристики. Очевидно, что это связано с различным взаимодействием полимер (поливиниловый спирт) с подложками из оксида кремния, оксида алюминия или цеолитными материалами. Именно различное взаимодействие будет определять характеристики селективного слоя. Также немаловажное значение имеют такие параметры процесса как температура, содержание воды в разделяемой смеси и проч.

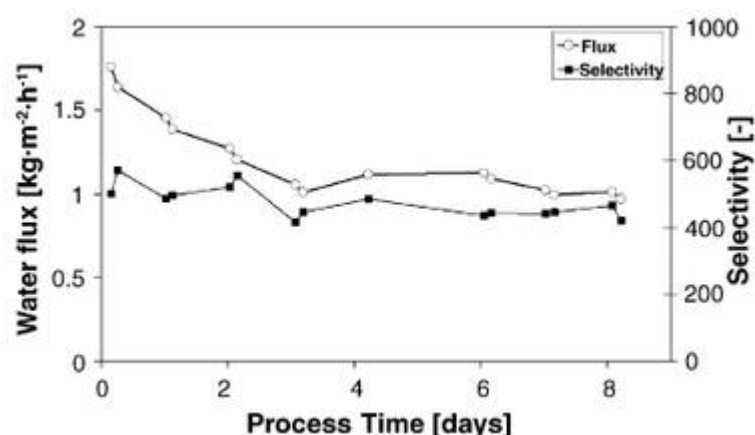


Рис. 2.5.15. Кинетика процесса осушки бутанола на керамико-полимерных мембранах.

Также немаловажное значение играет природа разделяемых жидкостей. В таблице 2.6.1 представлены зависимости разделительных характеристик от температуры для различных смесей вода - органическое соединение. Из представленных зависимостей явно видно, что разделительные характеристики меняются не только в зависимости от температуры, но также в зависимости от природы органического соединения.

Таблица 2.6.1. Основные характеристики процесса первапорационной осушки различных органических жидкостей на керамико-полимерных мембранах.

Organic compound	Support	Selective layer (μm)	Water concentration (wt.%)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Water flux ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Separation factor	Reference
1-Propanol	PAN	0.1 ^a	5	60	0.15	90	[7]
<i>i</i> -Propanol	PES	20	5	80	0.25	3800	[8]
1-Butanol	PAN	0.1 ^a	5	60	0.25	350	[9]
<i>i</i> -Butanol	PAN	0.1 ^a	4.9	80	0.4	342	[10]
Ethyleneglycol	PES	2–5	17.5	80	0.38	231	[11]
1-Butanol	PAN	0.1	5	80	0.7	180	[12]
1-Butanol	Inorganic	0.3–0.8	5	80	0.8–2.6	500–>10000	This study

^a Prepared by GFT/Sulzer, 0.1 μm thick PVA selective layer [13].

Organic compound	Permeate pressure (mbar)	Water concentration (wt.%)	Feed temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Water flux ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Separation factor	Type	Reference
1-Butanol	10	5	80	2.92–1.31	1200–900	Silica	[4]
1-Butanol	10	5	70	2.3	680	Silica	[5]
1-Butanol	10	5	75	4.5	600	Silica	[15]
1-Butanol	<2	5	75	3.0	250	Silica	[16]
<i>i</i> -Butanol	8–10	5.2	60	1.3	22.000	NaA	[10]
2-Propanol	1.33	10	75	1.76	10000	NaA	[17]
1-Butanol	10	5	80	0.8–2.6	500–>10000	PVA	This study

Содержание воды в исходной смеси также существенно влияет на параметры разделения. На рисунках 2.6.16–2.6.17 представлены зависимости разделительных характеристик от содержания воды в исходной смеси для различных смесей вода - органическое соединение.

Стоит отметить, что разделительные характеристики керамико-полимерных мембран в процессах осушки сопоставимы с разделительными характеристиками керамических мембран.

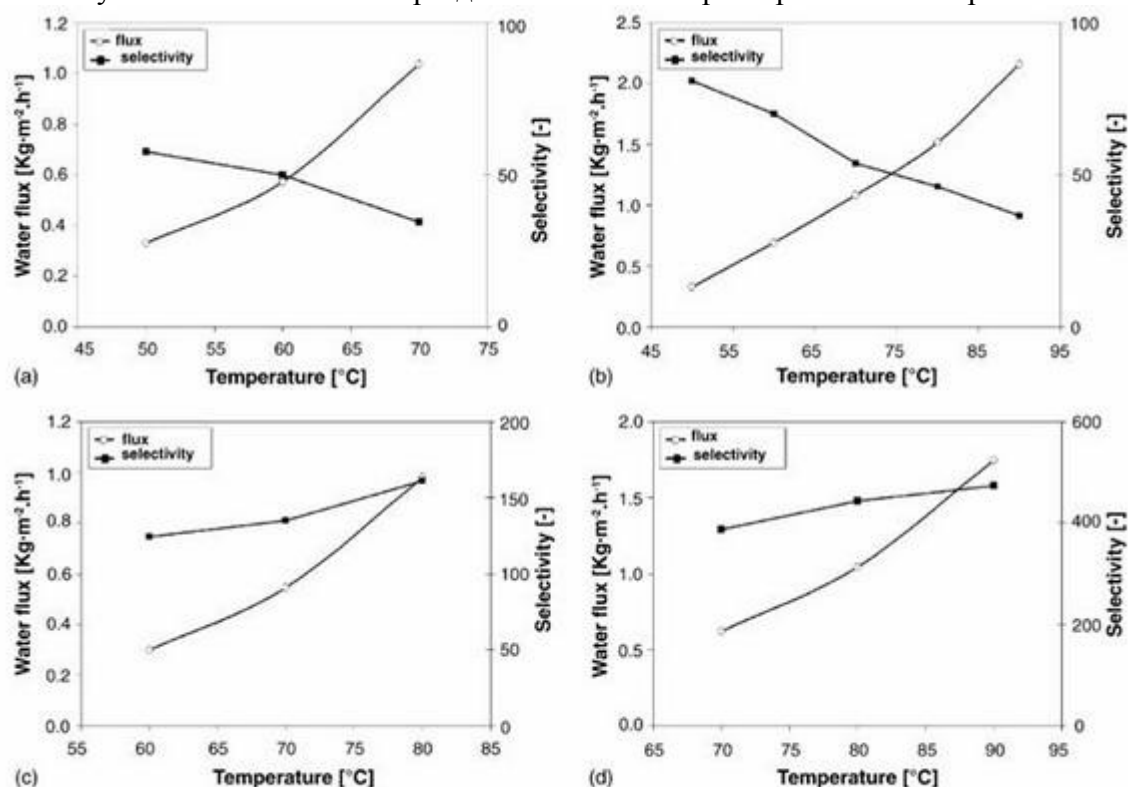


Fig. 3. Water flux and selectivity in the dehydration of aqueous alcohol mixtures, influence of temperature; membrane TNO-PVA-4. (a) Ethanol, 10 wt.% water; (b) 1-propanol, 5 wt.% water; (c) 2-propanol, 5 wt.% water; (d) 1-butanol, 5 wt.% water.

Рисунок 2.6.16. Зависимости разделительных характеристик от температуры для различных смесей вода - органическое соединение.

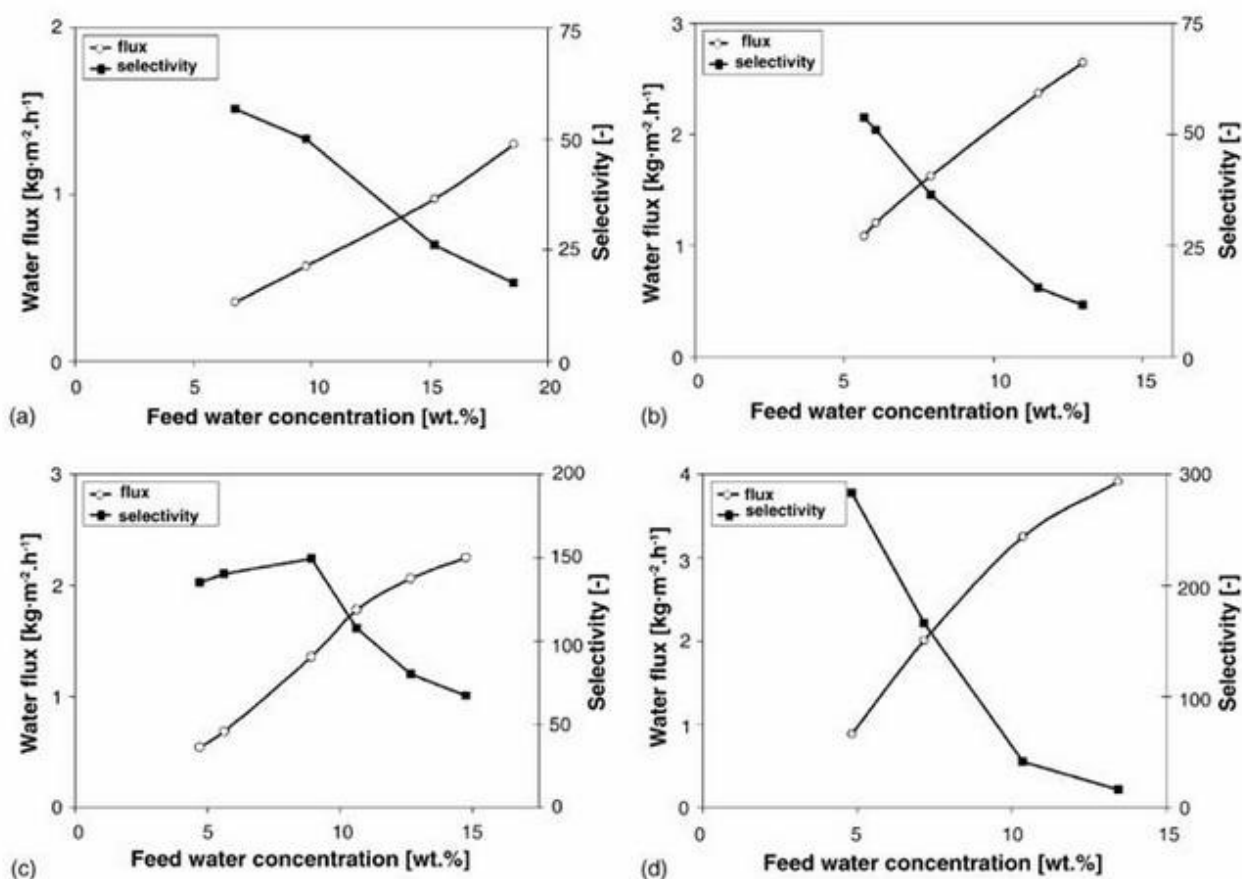


Fig. 5. Water flux and selectivity in the dehydration of aqueous alcohol mixtures, influence of feed water concentration; membrane TNO-PVA-4. (a) Ethanol, $T = 60^{\circ}\text{C}$; (b) 1-propanol, $T = 70^{\circ}\text{C}$; (c) 2-propanol, $T = 70^{\circ}\text{C}$; (d) 1-butanol, $T = 70^{\circ}\text{C}$.

Рисунок 2.6.17. Зависимости разделительных характеристик от содержания воды в исходной смеси для различных смесей вода - органическое соединение.

Кратко подведем итог данного раздела. В процессе испарения эффективны мембраны самых различных типов, самого различного химического состава и геометрических форм. Несмотря на наличие достаточно большого количества промышленных мембран, выпускаемых зарубежными компаниями, в настоящее время продолжается поиск новых материалов и новых технологических решений при получении мембран для проведения процесса испарения через мембрану.

2.7. Влияние основных технологических параметров на процесс ИМ

Перед проведением процесса испарения через мембрану необходимо определить влияние основных технологических параметров на эффективность проведения процесса. Перечислим **основные параметры**, которые возможно варьировать при поиске оптимального режима проведения процесса испарения через мембрану:

- качественный и количественный состав разделяемой жидкой смеси;
- характеристики используемой мембраны;
- гидродинамические параметры;
- температурные характеристики процесса;
- параметры отвода конденсата.

В качестве примера влияния перечисленных параметров приведена таблица 2.7.1, в которой представлены значения удельной производительности мембраны и селективность при различных концентрациях разделяемых смесей, температурах, давлениях пермеата.

Таблица 2.7.1. Сепарация некоторых бинарных смесей испарением через мембрану.

№	Компоненты разделяемой смеси А/В	Состав компонента А, % масс.	$\alpha_{А/В}$	j , кг/м ² ·ч	Материал мембраны ее тип *	Толщина сухой мембраны мкм	Т, °С	Р, мм. рт. ст
1	Вода А Изопропанол В	12,2	8,90	0,85	ПТФЭ/ПВП	12	25	1,00
2	Параксилол А Этилбензол В	50	1,21	0,06	ПВДФ	50	77	0,10
3	Вода А Изопропанол В	12,2	20,00	3,70	Ацетат целлюлозы	140	80	1,00
4	Вода А Пропанол В	28,2	6,40	1,70	ПТФЭ/ПВП	12	25	1,00
5	Вода А Втор-бутанол В	32,0	13,00	1,20	ПТФЭ/ПВП	12	25	1,00
6	Вода А Трет-бутанол В	11,8	41,00	0,35	ПТФЭ/ПВП	12	25	1,00
7	Вода А Диэтиловый спирт В	87,0	7,10	0,40	Сорафлон	12	25	1,00
8	Вода А Этанол В	4,4	2,90	2,20	ПТФЭ/ПВП	12	25	1,00
9	Вода А Этанол В	4,4	7,90	0,99	PCIOO- (UOP) полиуретан	-	43	0,08
10	Вода А Этанол В	4,4	6,00	0,98	ПТФЭ/ПВП	-	20	-
11	Вода А Этанол В	4,4	6,00	1,32	ПТФЭ/ПВП	-	55	-
12	Вода А Этанол В	4,4	11,00	0,51	2,5-Ацетат целлюлозы	-	60	20,00
13	Вода А Этанол В	6,3	1,50	1,49	UMOS (Amicon)	-	43	0,30
14	Вода А Этанол В	10,0	75,00	-	ПВС	30	40	0,10
15	Вода А Этанол В	4,4	6,60	0,64	ПТФЭ/ПВП	55	60	В поток азота
16	Вода А Этанол В	4,4	-	10,00	ПАН	25	25	-
17	Вода А Этанол В	1,0	86,00	0,10	ПВС/ПАН (GFT)	-	60	15,00

* ПТФЭ – политетрафторэтилен; ПВП – поливинилпирролидон; ПВС – поливиниловый спирт; ПВДФ – поливинилиденфторид; Amicon, GFT – названия фирм.

Рассмотрим более подробно влияние некоторых из приведенных выше технологических параметров.

2.7.1. Влияние гидродинамических факторов [54, 55]

2.7.2. Влияние структуры мембраны, температуры и состава разделяемой смеси [54, 55]

2.7.3. Влияние давления и температуры в паровой зоне [54, 55]

2.7.1. Влияние гидродинамических факторов

Скорость и селективность процесса испарения через мембрану зависит от ряда факторов: температуры и состава разделяемой смеси, давления в паровой фазе, свойств самой мембраны и ряда других. Существенное значение при исследовании процесса и его промышленной реализации имеют **гидродинамические факторы**.

В простейшем случае общее сопротивление R процессу передачи при испарении через мембрану складывается из суммы трех частных сопротивлений:

$$R = r_1 + r_2 + r_3 \quad (2.7.1)$$

Условие, при котором общее сопротивление процессу определяется скоростью процесса только в самой мембране, может быть выражено так:

$$r_2 \gg r_1 + r_3 \quad (2.7.2)$$

Так как значения r_1 и r_3 определяются в основном гидродинамикой этих фаз, выявление условий, при которых выполняется соотношение (2.7.2), является важной задачей при изучении процесса испарения через мембрану и проектировании промышленных аппаратов для осуществления этого процесса. Очевидно, что эти условия и методы описания гидродинамической обстановки будут различными для аппаратов разных типов. Результаты приведены на рисунках 2.7.1 – 2.7.4.

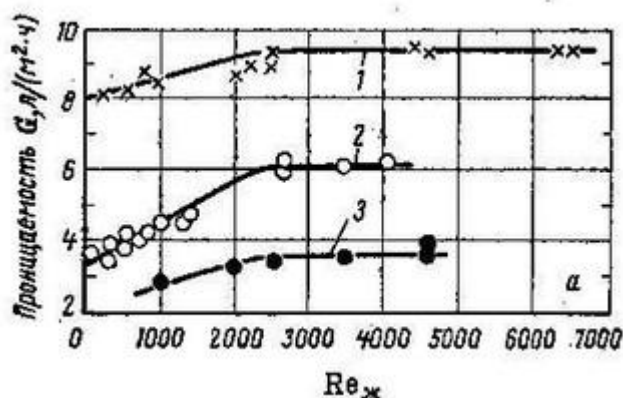


Рис. 2.7.1. Зависимость проницаемости от числа Рейнольдса для разделяемого раствора (мембрана из целлофана) для различных водных растворов: 1 – капролактама (4 масс. %), $t_{ж} = 80^{\circ} \text{C}$, $Re_r = 1750$, $t_r = 80^{\circ} \text{C}$; 2 – глицерина (36 масс. %), $t_{ж} = 80^{\circ} \text{C}$, $Re_r = 2400$, $t_r = 20^{\circ} \text{C}$; 3 – изопропанола (4 масс. %), $t_{ж} = 60^{\circ} \text{C}$, $Re_r = 1450$, $t_r = 20^{\circ} \text{C}$.

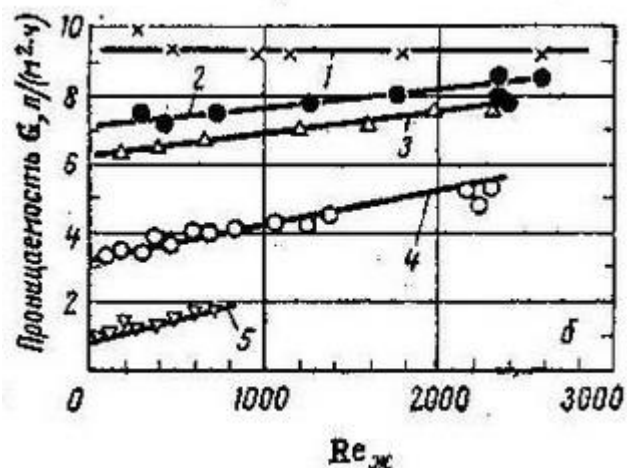


Рис. 2.7.2. Зависимость проницаемости от числа Рейнольдса для разделяемого раствора (мембрана из целлофана) для водных растворов глицерина ($t_{\text{ж}} = 80^{\circ}\text{C}$, $Re_{\text{г}} = 2400$, $t_{\text{г}} = 20^{\circ}\text{C}$) различной концентрации (масс. %): 1 – 0%, 2 – 4%, 3 – 10%, 4 – 36%, 5 – 72%.

Как следует из рис. 2.7.1-2.7.2, турбулизация разделяемой смеси повышает проницаемость. Однако увеличение проницаемости имеет место лишь в области ламинарного движения - до $Re_{\text{ж}} = 2300$, при этом критические значения числа Рейнольдса оставались неизменными для различных систем и различных значений $Re_{\text{г}}$. С уменьшением концентрации труднопроникающего компонента влияние турбулизации уменьшается и полностью отсутствует для чистой воды.

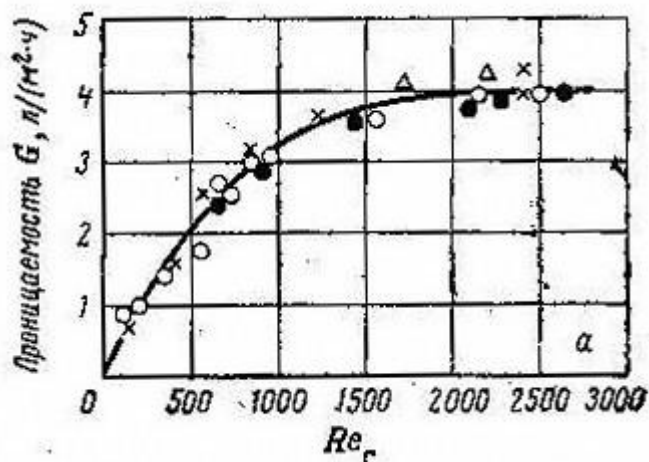


Рис. 2.7.3. Зависимость проницаемости от числа Рейнольдса для газа (мембрана из целлофана), $t_{\text{ж}} = 60^{\circ}\text{C}$, $Re_{\text{ж}} = 600$, разделяемая смесь – водный раствор капролактама 4 масс. %), белые круги - $t_{\text{г}} = 20^{\circ}\text{C}$, x - $t_{\text{г}} = 60^{\circ}\text{C}$, черные круги - $t_{\text{г}} = 80^{\circ}\text{C}$, треугольники - $t_{\text{г}} = 100^{\circ}\text{C}$.

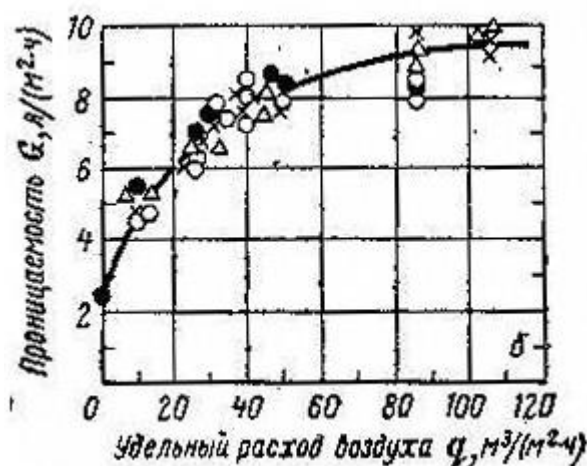


Рис. 2.7.4. Зависимость проницаемости от расхода и температуры воздуха при лобовом обдуве мембраны (мембрана из целлофана), $t_{ж} = 90^{\circ}\text{C}$, разделяемая смесь – водный раствор KCl 4 масс. %), черные круги - $t_{г} = 20^{\circ}\text{C}$, белые круги - $t_{г} = 70^{\circ}\text{C}$, х - $t_{г} = 100^{\circ}\text{C}$, треугольники - $t_{г} = 150^{\circ}\text{C}$.

Аналогичное влияние турбулизации имеет место и при отдуве паров проникших компонентов потоком воздуха (рис. 2.7.3-2.7.4). Максимальные постоянные значения проницаемости устанавливаются при $Re_{г} = 2300-2500$.

Следует отметить, что интенсивность массообмена на границе мембрана - парогазовая фаза не однозначно определяется гидродинамикой потока. Она зависит также от движущей силы процесса испарения с поверхности мембраны, на которую влияет удельная массовая скорость газа (в м^2 газа на 1 м^2 мембраны в 1 ч) и его насыщенности парами проникающих компонентов. Определение влияния каждого из этих факторов в отдельности не представляется возможным ввиду того, что движущая сила не может быть определена из-за отсутствия данных о давлении паров проникшей жидкости непосредственно под мембраной. Однако при относительно малом изменении движущей силы при прохождении газа через аппарат (что наблюдалось в описанных экспериментах, ввиду сравнительно больших удельных расходов воздуха) скорость процесса определяется в основном гидродинамикой газового потока.

При лобовом обдуве поверхности мембраны величиной, характеризующей гидродинамику газового потока, может служить расход газа, подаваемого на обдув единицы площади мембраны. Причем этот расход зависит от конструктивных особенностей распределителя газа. Как при продольном движении газа, установлено наличие критического значения гидродинамического фактора (в данном случае q), выше которого проницаемость остается неизменной. В пределах исследованных температур проницаемость, как следует из рис. 2.7.3-2.7.4 не зависит от начальной температуры подаваемого за обдув воздуха. Этот факт можно объяснить тем, что движущая сила процесса испарения с поверхности, представляемая как разность давления паров под мембраной и парциального давления паров в газовом потоке, не зависит от температуры газа, так как газ далек от насыщения, а давление пара под мембраной определяется в основном температурой жидкости $t_{ж}$, поскольку температура мембраны со стороны паровой фазы близка к $t_{ж}$.

Значительное влияние на проницаемость оказывает состояние пограничного слоя мембраны - жидкость, что подтверждается результатами экспериментов на смеси толуол-полипропилен: Эти результаты не могут быть объяснены только наличием температурного градиента, возникающего в результате больших теплопотерь в окружающую среду, поскольку при комнатной

температуре, когда потери тепла в окружающую среду отсутствуют, различия в значениях проницаемостей намного превышают ошибку экспериментов.

Тот факт, что в экспериментах не было обнаружено влияния числа оборотов на проницаемость (рис. 2.7.5), говорит о том, что незначительного перемешивания (для ячеек принятой конструкции) достаточно для поддержания температуры поверхности t_p , со стороны жидкости, близкой к температуре жидкости $t_{ж}$. Этим же можно объяснить и отсутствие влияния $Re_{ж}$ на проницаемость при продольном движении воды (прямая 1 на рис. 2.7.2). Однако здесь следует помнить, что условия термостатирования в этом случае (малое расстояние между стенкой рубашки и мембраной) и в рассматриваемых экспериментах различны.

Соблюдение соотношения (2.7.2) при проведении исследований является, таким образом, наиболее желательным условием не столько как средство достижения максимальной проницаемости, сколько потому, что только в этом случае оказывается возможным удовлетворительно провести сравнение и обобщение результатов различных авторов и накопить данные для объяснения и описания механизма процесса.

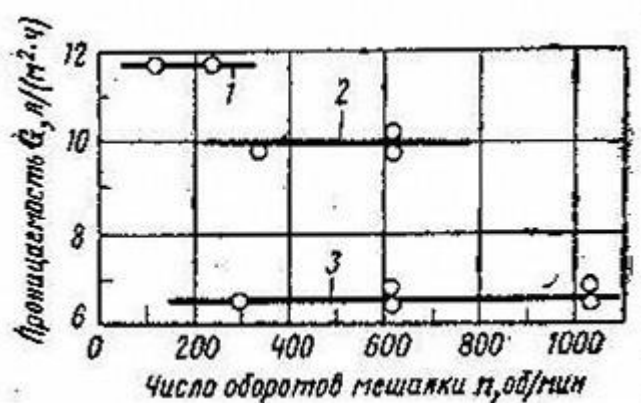


Рис. 2.7.5. Влияние перемешивания на проницаемость для системы толуол-полипропилен: 1 - $t_{ж} = 82^{\circ}\text{C}$, 2 - $t_{ж} = 80^{\circ}\text{C}$, 3 - $t_{ж} = 60^{\circ}\text{C}$.

Из результатов многочисленных экспериментов следует, что постоянные максимальные значения проницаемости достигаются при сравнительно невысоких значениях $Re_{ж}$ и $Re_{г}$ и целесообразным рабочим интервалом этих значений можно рекомендовать $Re = 2500-3000$.

Этот вывод, так же как и вывод о нецелесообразности нагревания обдуваемого газа при проведении процесса, может оказаться полезным не только при постановке исследований, но и для практических целей — при расчете и проектировании промышленных аппаратов. Кроме того, можно полагать, что создание развитой турбулентности жидкой и газовой фаз или высокого разрежения в зоне паровой фазы является необходимым и, очевидно, достаточным условием удовлетворительной воспроизводимости результатов разделения при переходе от лабораторных установок к полупромышленным и промышленным установкам.

2.7.2. Влияние структуры мембраны, температуры и состава РЖС

Как было показано в предыдущем разделе, при соответствующих гидродинамических условиях в разделительной ячейке основное сопротивление процессу оказывается сосредоточенным в мембране. Это сопротивление зависит от толщины мембраны и ее исходных структурных характеристик, а для данной мембраны — от концентрации и температуры разделяемой смеси.

Главная трудность при создании удовлетворительной теоретической модели для разделения смесей испарением через мембрану заключается в том, что структура полимерных мембран обычно меняется от партии к партии, зависит от температурных условий и предыстории работы мембраны в растворителе. Кроме того, характеристика полимерной мембраны могут меняться со временем.

Например, измерения в структуре полипропилена наблюдались при прокаливании (отжиге) полимера в растворителе и в процессе проникания растворителя через полимер в течение продолжительного времени (дни, недели) при относительно высокой температуре (50-80 °C). Природа растворителя, используемого в процессе отжига, не имела значения. В других экспериментах обработка полиэтилена парами растворителя вызывала отжиг мембраны, что приводило к увеличению равновесных значений сорбции (на единицу объема аморфной фазы полимера) при увеличении температуры обработки и соответственно к повышению скорости проникания. Эти результаты, так же как и влияние на проницаемость термической обработки полимера в среде растворителя, объясняются авторами структурными изменениями в полимере. Последние заключаются в изменении степени кристалличности под действием температуры и растворителя, вызванном градиентом осмотического давления, в выплавлении кристаллов и в рекристаллизации полимера. Ранее было установлено, что зависимость скорости проникания, например, ксилола некоторых других веществ через полиэтилен от времени проходит через максимум. Первоначальное увеличение скорости со временем объясняется разрывом кристаллов вследствие повышения осмотического давления. Последующее уменьшение связано с кристаллизацией или снятием напряжений после перегруппировки сегментов цепей в набухшем состоянии. Максимум обычно наблюдался в первый час работы и установившийся режим достигался через 4-5 ч.

В подобных случаях отмечается, что увеличение кристалличности всегда улучшает селективность и уменьшает скорость проникания. Последнее было установлено также в многочисленных исследованиях для индивидуальных растворителей и кристаллизующихся полимеров. Следует отметить, что небольшое число исследований влияния структуры на селективную проницаемость объясняется не столько трудоемкостью и специфичностью этих исследований, сколько тем обстоятельством, что в вопросах структурообразования было много неясного. В настоящее время основные принципы структурообразования в полимерах сформулированы в работах **Каргина, Китайгородского, Слонимского, Гуля** и др.

Многие исследователи считали, что наиболее удобной количественной характеристикой является степень кристалличности полимера; определяемая различными методами. Однако, как показали исследования, она является характеристикой весьма условной и не отражает многочисленных особенностей структуры, которыми объясняются многие свойства полимеров. В работах, например, **Гуля и Ковриги**, изучавших зависимость прочностных свойств полимерных пленок от их структуры, было показано, что ни параметры кристаллической решетки, ни степень кристалличности не могут однозначно определить свойства кристаллизующихся полимеров.

Структурные исследования имеют целью не только выявление механизма процесса. Они способствуют разработке обоснованных эффективных методов и режимов модификации мембран для улучшения их проницаемости, селективности и прочностных свойств. Важность структурных исследований определяется тем, что они дают ответ на первый из основных вопросов, с которым связано исследование механизма - каким образом происходит перемещение молекул через полимерную мембрану. Ответ и на второй вопрос - каким образом достигается селективность разделения, очевидно также связан с успехами этих исследований.

Современные представления о глобулярно-пачечном строении полимерных тел оказались весьма плодотворными для объяснения многочисленных экспериментальных данных в различных

областях физики, химии и физической химии полимеров, что убедительно свидетельствует о том, что эти представления действительно соответствуют реальной структуре полимерных материалов. основу этих представлений составляет предположение о том, что элементарными первичными надмолекулярными образованиями являются либо глобулы - мономолекулярные клубки, либо пачки макромолекул с различной степенью упорядоченности внутри пачки.

Структуру полимерной молекулы (т. е. тип, последовательность присоединения и ориентацию элементарных звеньев, в нее входящих) называют молекулярной или первичной; разнообразные сочетания полимерных молекул, образующие материал, - надмолекулярной ли вторичной структурой полимера. В кристаллизующихся полимерах, находящихся ниже точки плавления, вторичные структуры представлены «лентами» и «лепестками». Наиболее совершенной вторичной структурой полимера является единичный кристалл, обладающий минимальной поверхностной энергией кристаллической фазы. Менее совершенными в этом отношении являются сферолитные структуры, из которых могут быть построены «ленты» и «лепестки».

Одновременно в кристаллизующемся материале присутствует аморфная фаза, построенная из полимерных глобул, незакристаллизованных «пачек», различных дефектов, присущих кристаллическим структурам (например, области поворота «пачек» в «лентах»). В аморфных полимерах вторичная структура характеризуется жидкостной и газо-кристаллической ориентацией макромолекул внутри «пачек». В свою очередь «пачки» образуют сложные фибриллярные структуры, различные по форме и размерам.

Принимая во внимание сложноступенчатый механизм образования структуры и разрушения ее под действием температуры и растворителя, что имеет место в процессе разделения, а также сделав ряд предположений на основании анализа процесса и особенностей структуры мембраны, удается объяснить разнообразные экспериментальные данные по селективной проницаемости.

Проведение структурных исследований встречает ряд существенных трудностей. Они объясняются прежде всего тем, что структура мембраны изменяется в процессе разделения и является функцией многих параметров - разветвленности и регулярности полимерной цепи, способа и режима получения мембраны, наличия пластификатора, стабилизатора и многих других, а также трудностями количественной оценки размеров надмолекулярных структур.

Широко используемое в настоящее время понятие кристалличности не отражает многочисленных особенностей структуры и является понятием условным. Очевидно, по тем же причинам определение степени кристалличности различными методами (рентгенографически, ИК-спектроскопией, по плотности полимера или по спектрам ядерного магнитного резонанса) часто не дает сопоставимых результатов. Можно представить себе случай, когда две мембраны имеют одинаковую степень кристалличности в «пачках», но формирование структуры в одном случае остановилось на уровне «пачек», во втором - завершилось образованием сферолитов различных размеров. Упорядоченность в первом случае меньшая, чем во втором, к свойства этих мембран (в частности, их проницаемость) должны быть различными.

Ниже представлены результаты разделения смеси толуол-н-бутанол ($t_{\text{ж}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) на мембранах из полипропилена, имеющих одинаковую степень кристалличности ($\sim 70\%$), определенную по спектрам ядерного магнитного резонанса.

Мембраны получены из одного и того же исходного материала методом прессования под давлением $6,85\text{ МН/м}^2$ (70 кгс/см^2), но при различных скоростях охлаждения образцов, что обеспечило образование структур с различными размерами сферолитов. Как видно из приведенных данных, при одинаковой селективности разделения проницаемость меньше для

мембраны с большими размерами сферолитов, т. е. для мембраны с более совершенной структурой.

Температура жидкости $t_{ж}$, °C	80	50	18
Проницаемость, л/(м ² ·ч)			
с перемешиванием	10,0	4,9	2,3
без перемешивания	6,0	3,7	1,8

Рассмотренный пример относится к случаю, когда мембраны из аморфно-кристаллического полимера различаются по структуре практически на самом высоком уровне упорядоченности. Различную проницаемость следует ожидать и у кристаллических полимеров, различающихся степенью упорядоченности в «пачках», или с различным соотношением глобул, жидкостных и газокристаллических «пачек».

При рассмотрении механизма селективной проницаемости необходимо учитывать, что надмолекулярные образования в полимерах являются в различной степени устойчивыми к действию температуры, растворителя, механическим нагрузкам и т. д., причем изменение надмолекулярных структур происходит как в аморфной, так и в кристаллической части полимера. Характер и степень этих изменений зависят от природы растворителя и полимера, температуры и других факторов.

Следует отметить, что действие растворителя (а возможно, и температуры) не всегда должно приводить к разрыхлению, разупорядочению структуры. Помня о глубокой аналогии между набуханием полимеров в низкомолекулярных растворителях и явлениями пластификации, можно ожидать и обратного - под действием температуры и растворителя надмолекулярные структуры могут получить недостающую им подвижность для дальнейшего упорядочения. Это приведет со временем к уменьшению проницаемости по сравнению с первоначальной. Именно этой реструктуризацией объясняется, по-видимому, результаты Баддоура и др., отметивших уменьшение скорости проникновения ксилола и дихлорацетилена со временем для полиэтиленовых мембран.

Дополнительные возможности объяснения разнообразных экспериментальных данных для мембран из различных полимеров вытекают из следующих двух предположений. Характер изменения структуры мембраны в зависимости от природы растворителя и полимера может быть двояким: «межпачечный», когда деструктуризация происходит путем раздвижения молекулами растворителя надмолекулярных образований и «внутрипачечный» - происходит разрушение «пачек», раздвижение молекул полимера. Далее естественно предположить, что, поскольку концентрации компонентов убывают в направлении диффузии (иллюстрацией могут служить рассчитанные профили концентраций гептана в мембране из полипропилена, представленные на рис. 2.7.6), изменение структуры полимера в процессе разделения происходит не в одинаковой степени по толщине мембраны (т. е. по толщине мембраны имеется структурный градиент). Поверхность, которая соприкасается с исходным раствором, должна в большей степени подвергаться изменению, в то время как поверхность, обращенная к зоне паровой или парогазовой фазы, может в значительной мере сохранить свою исходную структуру.

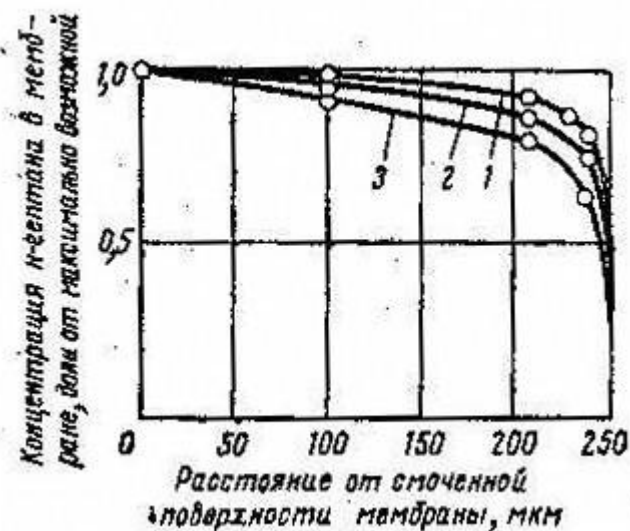


Рис. 2.7.6. Профиль концентрации гептана в мембранах из полипропилена при различных температурах: 1 - $t_{ж} = 0^{\circ}\text{C}$, 2 - $t_{ж} = 25^{\circ}\text{C}$, 3 - $t_{ж} = 53^{\circ}\text{C}$.

На рис. 2.7.7 представлены результаты исследования влияния температуры при разделении на полипропиленовых мембранах азеотропной смеси толуол - н-бутанол. Нижняя кривая соответствует изменению проницаемости при увеличении температуры в исследованном интервале. Как видно из рис. 2.7.7, и, селективность не зависит от предварительной работы мембраны при повышенных температурах. Она остается неизменной (при значительно более высоких значениях проницаемостей) и после работы мембраны при $t_{ж} = 80^{\circ}\text{C}$. Подобные релаксационные явления отмечались на системах толуол - полипропилен при изменении температуры от 20 до 80°C (рис. 2.7.8).

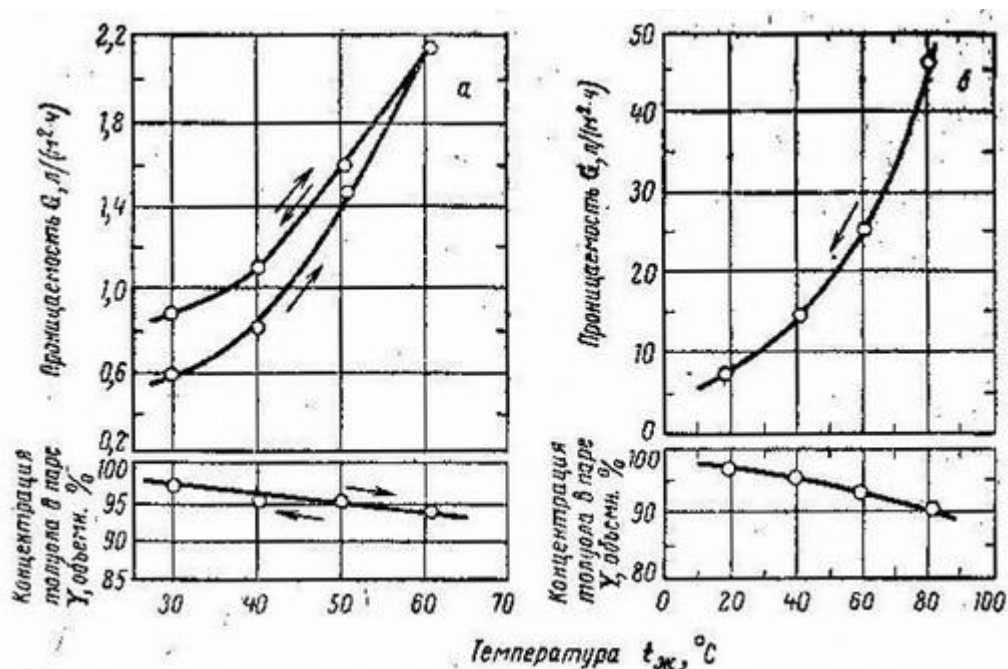


Рис. 2.7.7. Зависимость скорости и селективности разделения от температуры исходной смеси: а) разделяемая смесь: толуол - н-бутиловый спирт (28 объемн.%) азеотропного состава, мембрана из полипропилена, $\delta = 51,5$ мкм; б) разделяемая смесь: толуол - н-

бутиловый спирт (29 объемн.%) азеотропного состава, мембрана из полипропилена, $\delta = 64,4$ мкм.

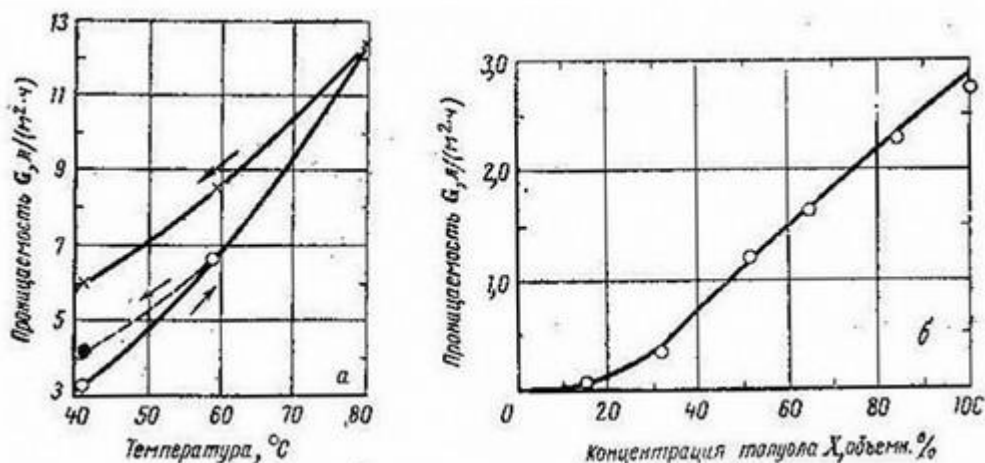


Рис. 2.7.8. Зависимость проницаемости от температуры (а) и концентрации толуола в исходной смеси (б) для система толуол-полипропилен ($\delta = 50$ мкм).

Зависимость проницаемости от предыстории работы мембраны объясняется частично необратимой реорганизацией структуры под действием температуры. Результаты представленных экспериментов могут быть полезными не только с точки зрения правильной постановки исследований. Они подсказывают также метод модификации мембраны с целью увеличения ее проницаемости путем кратковременной работы мембраны при повышенной температуре.

Скорость проникновения связана с температурой разделяемой жидкости экспоненциальным уравнением:

$$G = G_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.7.3)$$

где G_0 – предэкспонентный член; e – основание натурального логарифма; E – энергия активации процесса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура жидкости, К.

При этом селективность разделения изменяется незначительно. Следует подчеркнуть, что каждой полимерной мембране соответствует своя максимальная рабочая температура, превышение которой может привести к размягчению и растворению полимера в проникающей жидкости и прорыву мембраны.

Вместе с тем устойчивая работа мембраны определяется не только температурой жидкости, но и концентрацией компонентов разделяемой смеси. Однако результаты разделения смеси толуол – н-бутиловый спирт различных концентраций при постоянной температуре смеси, представленные на рис. 2.7.8-2.7.10, не могут быть объяснены только лишь измерением структуры полимера вследствие изменения концентрации растворителя.

Большую роль здесь, по-видимому, играет различие в парциальных значениях движущих сил, определяемых в основном равновесными значениями сорбции. Кроме того (так же, как и в предыдущем случае при изучении влияния температуры), большой интерес представляет изучение влияния предыстории работы мембраны. Аналогично температурной предыстории работы

мембраны, предварительное разделение смеси с высоким содержанием растворителя приводит к относительному увеличению проницаемости при снижении концентрации последнего.

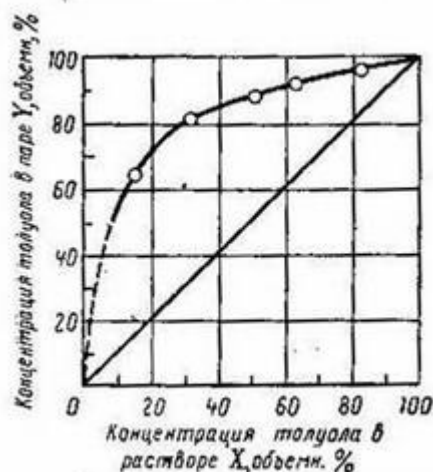


Рис. 2.7.9. Зависимость селективности разделения от концентрации толуола в исходной смеси.

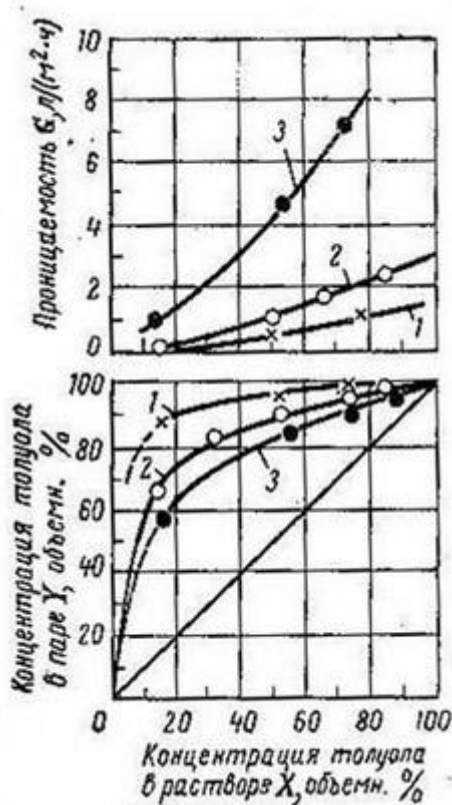


Рис. 2.7.10. Зависимость скорости и селективности разделения смеси толуол – н-бутанол от концентрации толуола в исходной смеси: 1 – материал мембраны – полиэтилен, $\delta = 56,4$ мкм, $t_{\text{ж}} = 45^\circ \text{C}$; 2 – полипропилен, полученный прессованием, $\delta = 52$ мкм, $t_{\text{ж}} = 60^\circ \text{C}$; 3 – полипропилен, полученный прессованием, $\delta = 52$ мкм, $t_{\text{ж}} = 80^\circ \text{C}$.

На рис. 2.7.11 кривая 1 соответствует зависимости проницаемости от концентрации толуола, при увеличении последней от опыта к опыту. После работы мембраны на чистом толуоле проницаемость характеризуется большей скоростью и меньшей селективностью разделения.

Правда, уменьшения селективности невелики и могут быть объяснены ошибками эксперимента, несмотря на сравнительную устойчивость результатов. Как и раньше, влияние предыстории может быть объяснено необратимыми изменениями структуры мембраны.

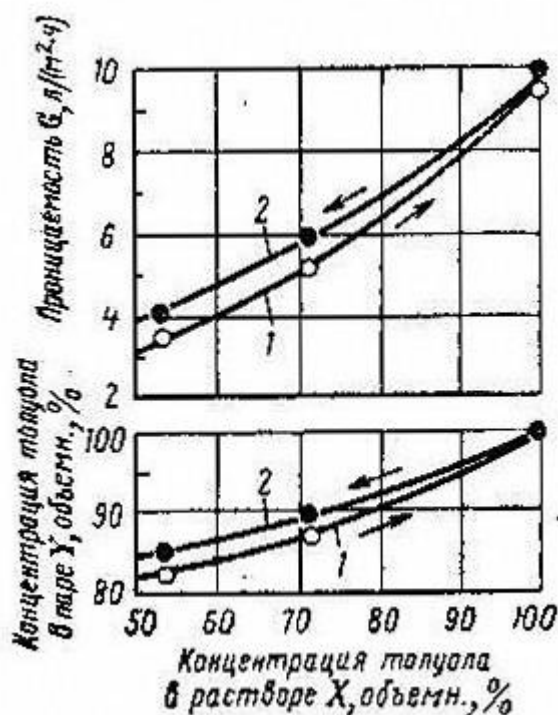


Рис. 2.7.11. Зависимость скорости и селективности разделения от концентрации толуола в исходной смеси для системы толуол – н-бутанол ($t_{\text{ж}} = 80^\circ \text{C}$, мембрана из полипропилена, $\delta = 45,7 \text{ мкм}$).

Большой практический и теоретический интерес представляет зависимость скорости и селективности разделения от толщины мембраны. В некоторых опытах полипропиленовые мембраны имели одинаковую структуру и эксперименты проводились в условиях развитой турбулентности жидкой фазы и при значительном разрежении под мембраной.

Как видно на рис. 2.7.12, результаты экспериментов согласуются с результатами работ о том, что с изменением толщины мембраны селективность остается неизменной, а проницаемость изменяется обратно пропорционально толщине мембраны δ . При этом показатель степени при δ менялся в зависимости от материала мембраны и свойств разделяемых компонентов (от 1,0 до 1,5), что можно объяснить наличием структурного градиента, т. е. неодинаковым изменением структуры полимерной мембраны по ее толщине. Влияние структурного градиента может быть учтено коэффициентом диффузии в уравнении Фика. В этом случае коэффициент диффузии оказывается зависящим не только от температуры и концентрации смеси, но и от толщины мембраны.

Структурный градиент может отсутствовать при высокой степени сшивки полимера в процессе разделения компонентов, являющихся плохими растворителями для данного полимера, при низкой температуре разделения и т. д. Для жесткоцепных полимеров (например, целлофана), имеющих сравнительно устойчивую структуру, градиент также, по-видимому, будет небольшим или отсутствовать вовсе. Очевидно, и механизм процесса для мембран из этих полимеров будет иным.

Характерно, что различия в структуре мембран в большей степени отражаются на проницаемости последних, чем на селективности разделения. Отсутствие заметного влияния на селективность таких факторов, как размер сферолитов исходных мембран, температурная или концентрационная предыстория работы мембраны (рис. 2.7.7, 2.7.8, 2.7.11), толщина мембраны, а также другие экспериментальные данные (рис. 2.7.10) позволяют предположить, что наиболее важным фактором, определяющим селективность, является природа полимера и компонентов смеси.

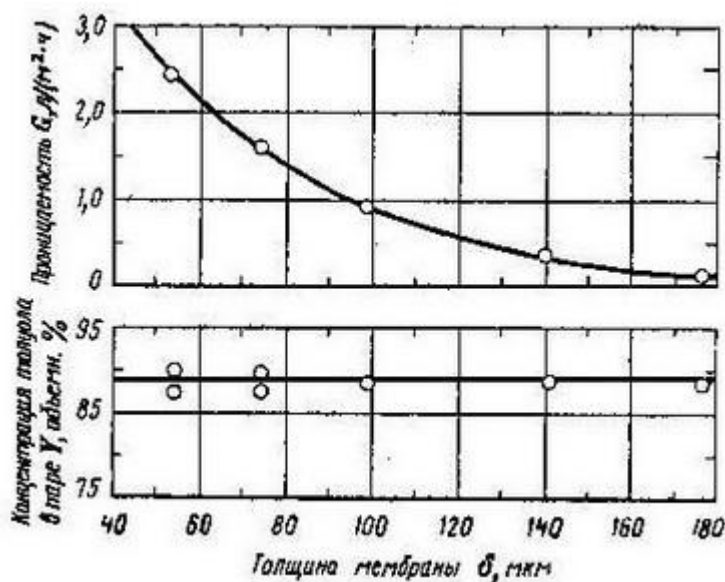


Рис. 2.7.12. Зависимость скорости и селективности разделения от толщины полипропиленовой мембраны для эквимолекулярной смеси толуол – н-бутанол ($t_{\text{ж}} = 60^\circ\text{C}$).

2.7.3. Влияние давления и температуры в паровой зоне

По теории Биннинга, проницание через полимерную мембрану не зависит от давления над разделяемой жидкостью в пределах $98\text{--}784 \text{ кН/м}^2$ ($1\text{--}8 \text{ кгс/см}^2$). Действительно, согласно диффузионной теории проницания скорость переноса вещества через мембрану пропорциональна градиенту его концентрации, и если внешнее давление мало влияет на растворимость его в полимере, то проницаемость должна слабо зависеть от внешнего давления. По Биннингу, давление в паровой зоне также не влияет на скорость проницания. К такому же выводу пришел Стукей, который исследовал процесс разделения смеси н-гептан - изооктан (50 объемн. %) на мембране из ацетобутирата целлюлозы. Лонг же показал, то независимость скорости проницания от давления только кажущаяся. На рис. 2.7.13 приведена рассчитанная им зависимость относительной проницаемости от отношений концентраций гептана в мембране из полипропилена вблизи двух поверхностей — концентрации у поверхности мембраны со стороны жидкости X_1 и концентрации вблизи поверхности, обращенной к пару, X_2 . Как видно из рис. 2.7.13, при концентрациях X_2 более 70-80% от X_1 , т. е. при приближении давления пара к давлению насыщения проницаемость резко падает.

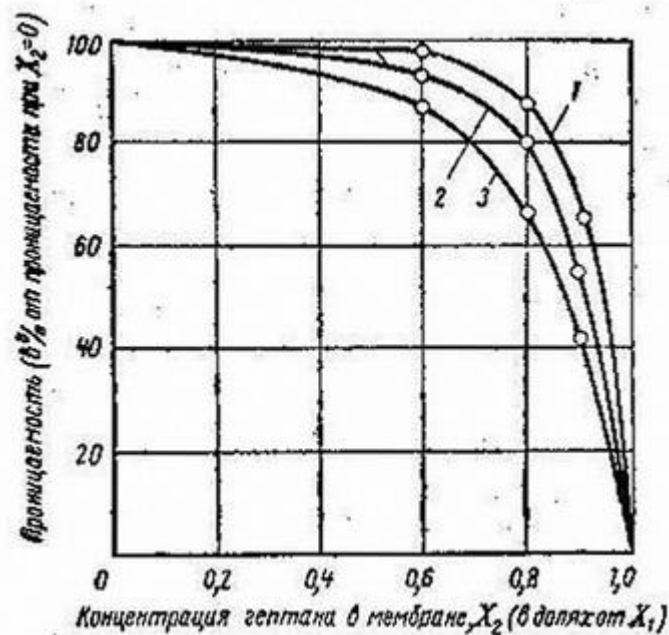


Рис. 2.7.13. Влияние концентрации н-гептана у поверхности, обращенной к паровой фазе, на проницаемость мембраны из полипропилена; 1 - $t_{\text{ж}} = 0^\circ\text{C}$; 2 - $t_{\text{ж}} = 25^\circ\text{C}$; 3 - $t_{\text{ж}} = 53^\circ\text{C}$.

Наконец, Кузнецовым и Малюсовым было показано, что скорость проникания воды через мембрану из целлофана сильно зависит от остаточного давления под мембраной, которое изменяли (при непрерывной работе вакуумного насоса) подачей воздуха через кран, установленный за конденсатором, охлаждаемым жидким азотом. Результаты экспериментов, представленные на рис. 2.7.14 хорошо согласуются с известным положением о том, что при конденсации водяного пара наличие неконденсирующихся инертных газов (в частности, воздуха) резко снижает интенсивность процесса, так как скорость конденсации определяется в этих условиях скоростью диффузии пара к конденсирующей поверхности через образующийся у этой поверхности слой неконденсирующихся газов. Результаты опытов хорошо соответствуют полученному авторами полуэмпирическому уравнению:

$$G = C \lg \frac{P_{\Pi} - P_2}{P_{\Pi} - P_1} \quad (2.7.4)$$

где C – постоянная величина, равная 1,1; P_{Π} – остаточное давление воздуха в системе, P_2 – давление насыщенных паров при температуре стенки ($P_2 \sim 0$); $P_1 = 2,67 \text{ кН/м}^2$ (20 мм.рт.ст) – давление конденсирующегося пара при 22°C (так как часть отводного паропровода находилась при комнатной температуре).



Рис. 2.7.14. Зависимости скорости проникания воды через целлофан от давления воздуха в системе на выходе после мембраны.

Поскольку литературные данные по рассматриваемому вопросу противоречивы, для выяснения влияния давления пара на скорость и селективность процесса были поставлены специальные опыты, результаты которых представлены на рис. 2.7.15 (мембрана из полиэтилена). Первая серия опытов проводилась при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 52,9^\circ\text{C}$, вторая - при $t_{\text{ж}} = 52,9^\circ\text{C}$ и $t_{\text{п}} = 200^\circ\text{C}$. Давление пара в обеих сериях изменялось от 2,67 кН/м² (20 мм рт.ст.) до атмосферного.

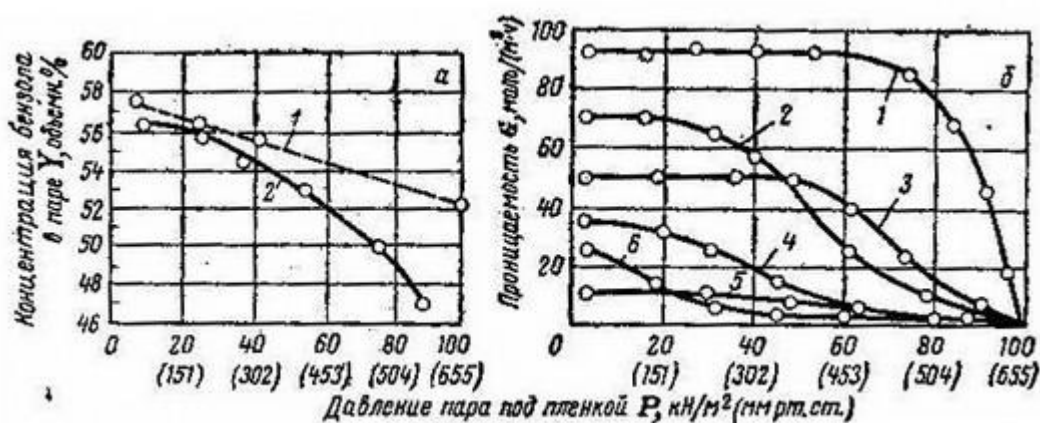


Рис. 2.7.15. Зависимость параметров процесса разделения от давления пара: а) изменение концентрации бензола в паре (селективность): 1 - $t_{\text{ж}} = 52,9^\circ\text{C}$, $t_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$; 2 - $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 52,9^\circ\text{C}$; б) изменение скорости разделения при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 52,9^\circ\text{C}$ (проницаемость): 1 - бензол - н-гексан, 2 - бензол; 3 - н-гексан; 4 - н-гексан ($t_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$); 5 - изооктан; 6 - н-октан.

Как видно во рис. 2.7.15а при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}}$ скорость проникания резко уменьшается после некоторого «критического» давления. До этого момента она не зависит от давления пара, т. е. наблюдается «плато равных скоростей», которое уменьшается с увеличением теплоты парообразования углеводорода. Исключение составляет лишь изооктан, у которого «плато» больше, чем можно было бы ожидать. Возможно, это объясняется тем, что относительная ошибка опыта в этом случае велика, тогда как абсолютные значения скорости проникания малы. При давлении пара, равном атмосферному, скорость проникания всех исследованных углеводородов близка к нулю.

Совершенно иная картина наблюдается при $t_{\text{ж}} = 52,9^\circ\text{C}$, $t_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$. При достаточно высоком вакууме [для бензола 2,67 - 45,3 кН/м² (20-340 мм рт.ст.), для н-гексана — от 2,67 до 60 кН/м²

(20-450 мм.рт.ст.) и т. д.] скорость проникания меньше, чем в первой серии опытов (при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 52,9^{\circ}\text{C}$). Вероятно, это можно объяснить тем, что средняя температура мембраны несколько ниже, так как нижняя камера охлаждается. В то же время скорость проникания при атмосферном давлении достаточно велика и незначительно отличается от скорости проникания при $P_{\text{п}} = 2,67 \text{ кН/м}^2$ (20 мм.рт.ст.).

В том случае, когда нижняя камера обогревается ($t_{\text{ж}} = t_{\text{п}}$), ее температура практически равна температуре жидкости и температуре мембраны. Когда вакуум достаточно велик, концентрация паров в нижней камере мала, а движущая сила процесса отвода молекул, проникших через мембрану с ее нижней поверхности в паровую фазу, велика. При повышении давления в системе давления паров в объеме нижней камеры возрастает, движущая сила уменьшается и в пределе при давлении пара, равном атмосферному, падает до нуля. В том случае, тогда нижняя камера охлаждается ($t_{\text{ж}} = 52,9^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{п}} = 20^{\circ}\text{C}$), давление паров в ней понижается, возникают конвективные потоки охлажденных паров вниз и движущая сила становится достаточно большой (даже при $P_{\text{п}}$ равном атмосферному давлению).

Изменение состава смеси бензол - н-гексан при прохождении через полиэтиленовую мембрану изменяется следующим образом. При $t_{\text{ж}} = 52,9^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{п}} = 20^{\circ}$ эта зависимость почти линейная. При $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 52,9^{\circ}\text{C}$ изменение состава с увеличением давления выражено значительно более резко. Особенно интересен тот факт, что при $P_{\text{п}} = 74,7 \text{ кН/м}^2$ (560 мм.рт.ст.) никакого разделения не наблюдается (т. е. состав жидкости равен составу пара). При дальнейшем увеличении $P_{\text{п}}$ пар обогащается не бензолом, а н-гексаном. Качественно это можно объяснить тем, что скорость проникания бензола с увеличением давления уменьшается быстрее (рис. 2.7.15) При $P_{\text{п}} = 4,67 \text{ нН/м}^2$ (350 мм.рт.ст.) скорость проникания бензола равна скорости проникания н-гексана, а при дальнейшем увеличении давления н-гексан начинает проникать быстрее бензола.

Зависимость коэффициента разделения бинарных смесей углеводородов от давления и температуры пара была изучено на примере разделения следующих смесей: н-гептан - изооктан, н-гексан - н-октан и др. **Анализ полученных данных позволяет сделать ряд интересных выводов.**

1. Коэффициент разделения смеси н-гептан - изооктан уменьшается от 1,68 при $P_{\text{п}} = 3,33 \text{ кН/м}^2$ (25 мм.рт.ст.) до 1,17 при $P_{\text{п}} = 73,3 \text{ кН/м}^2$ (550 мм.рт.ст.). Отметим, что коэффициент диффузии н-гептана несколько больше, чем изооктана, в то же время теплоты испарения их близки друг к другу. Как и следовало ожидать, скорость проникания н-гептана с увеличением давления уменьшается быстрее, чем изооктана. Скорости проникания смеси, вычисленные теоретически, хорошо совпадают с опытными данными.

2. Смесь н-гексан- н-октан интересна в том отношении, что теплота парообразования н-гексана много меньше, чем н-октана, в то время как коэффициент диффузии н-гексана больше, чем н-октана. Это значит, что н-гексан и диффундирует и испаряется с наружной поверхности мембраны быстрее, чем н-октан. Коэффициент разделения смеси н-гексан - н-октан быстро растет с увеличением давления пара: от 1,34 при $P_{\text{п}} = 3,87 \text{ кН/м}^2$ (29 мм.рт.ст.) до 4,86 при $P_{\text{п}} = 80 \text{ кН/м}^2$ (600 мм.рт.ст.), т. е. в 3,6 раза. Следовательно, в этом примере большее различие в теплотах парообразования сказывается гораздо сильнее, чем в первом. Совпадение же опытных значений скоростей проникания с вычисленными теоретически, как и в первом примере, удовлетворительное. Это значит, что обе смеси отвечают правилу аддитивности при любых значениях $P_{\text{п}}$ и $t_{\text{п}}$.

3. Смесь бензол - н-гексан - пример того случая, когда теплота парообразования и коэффициент диффузии одного компонента смеси (в данном случае бензола) больше, чем другого (н-гексана). Коэффициент разделения этой смеси уменьшается от 1,21 при $P_{\text{п}} = 3,33 \text{ кН/м}^2$ (25

мм.рт.ст.) до 0,72 при $P_n = 86,7 \text{ кН/м}^2$ (650 мм.рт.ст.). Следовательно, при каком-то давлении [в этом примере - между 40 и 60 кН/м^2 (300 и 450 мм.рт.ст.)] состав смеси при прохождении через мембрану не изменяется, так как парциальные скорости проникания бензола и н-гексана в их смеси оказываются разными.

4. Теплоты парообразования бензола и циклогексана незначительно отличаются друг от друга. Можно было бы ожидать, что коэффициент разделения смеси бензол — циклогексан будет незначительно уменьшаться при увеличении давления пара, что и подтверждается экспериментом: при $P_n = 3,33 \text{ кН/м}^2$ (25 мм.рт.ст.) $\alpha = 1,36$, а при $P_n = 86,7 \text{ кН/м}^2$ (650 мм.рт.ст.) - 1,21.

Следует особо подчеркнуть, что последние две смеси, в отличие от первых, не являются идеальными, т. е. коэффициенты отклонений от аддитивности заметно больше единицы. Эти коэффициенты не остаются постоянными при изменении P_n и t_n , однако характер их изменения для смесей бензол — н-гексан и бензол - циклогексан один и тот же. При увеличении давления примерно до 60 кН/м^2 (450 мм.рт.ст.) они изменяются незначительно. С дальнейшим увеличением давления y бензола (т. е. компонента, имеющего большую теплоту испарения) в обеих смесях растёт, а у н-гексана и у циклогексана уменьшаются, причем для смеси бензол — н-гексан эти изменения гораздо заметнее. Вероятно, это связано с тем, что различие в теплотах парообразования бензола и н-гексана больше, чем бензола и циклогексана, и поэтому соотношение скоростей проникания бензола и н-гексана с увеличением давления изменяется гораздо резче.

Так, при $P_n = 3,33 \text{ кН/м}^2$ (25 мм.рт.ст.) $G^\circ \text{ бензола} / G^\circ \text{ н-гексана} = 3,61/2,72 = 1,33$, а при $P_n = 86,7 \text{ кН/м}^2$ (650 мм.рт.ст.) - $0,78/1,63 = 0,48$. В то же время при $P_n = 3,33 \text{ кН/м}^2$ (25 мм.рт.ст.) $G^\circ \text{ бензола} / G^\circ \text{ циклогексана} = 3,61/2,59 = 1,39$, а при $P_n = 86,7 \text{ кН/м}^2$ (650 мм.рт.ст.) - $0,78/0,76 = 1,02$ (т. е. для смеси бензол - н-гексан это соотношение уменьшается в 2,77 раза, а для смеси бензол — циклогексан только в 1,36 раза). Аналогичные данные были получены на полипропиленовых мембранах.

Таким образом, для полиолефиновых мембран коэффициент разделения двойных смесей углеводородов при изменении температуры и давления паров, отводимых от мембраны, зависит от соотношения теплот испарения и коэффициентов диффузии компонентов смеси. Выводы, сделанные применительно к идеальным смесям, справедливы и для неидеальных смесей. Однако коэффициенты отклонения от аддитивности компонентов смеси остаются неизменными только в некотором интервале давлений: в данных примерах — от 3,33 кН/м^2 (25 мм.рт.ст.) до 60 кН/м^2 (450 мм.рт.ст.), а затем начинают изменяться.

2.8. Методы расчета, специфика конструирования аппаратов

Расчет площади рабочей поверхности мембранно-испарительных установок. Установки по испарению через мембрану могут быть рассчитаны с учетом того, что проницаемость и фактор разделения строго зависят от концентрации в жидкой и паровой фазах [56]. Предположим, что компонент А бинарной смеси А/В обладает высокой проницаемостью, а компонент В — низкой, тогда фактор разделения α определяется из выражения:

$$\alpha = \left(\frac{y_A}{1 - y_A} \right) \cdot \left(\frac{1 - x_A}{x_A} \right) \quad (2.8.1)$$

где y — мольная доля в паровой фазе; x — мольная доля в жидкой фазе.

Введем понятие **идеального фактора разделения** α^* и выразим его через относительную проницаемость Q_A :

$$\alpha^* = \frac{Q_A^i \cdot P_A^0}{Q_B \cdot Q_B^0} \quad (2.8.2)$$

где
$$Q_A^i = \frac{\text{проницаемость } A \text{ в смеси}}{\text{проницаемость чистого } A} = \frac{Q_A(X_A)}{Q_A(l)} \quad (2.8.3)$$

Модель идеального перемешивания

Рассмотрим расчет процесса испарения через мембрану, принимая за основу модель идеального перемешивания. При полном перемешивании в вакууме со стороны паровой фазы фактор разделения α становится равным идеальному фактору разделения α^* . Материальный баланс сепарационной установки (рис. 2.8.1) приводит к выражению:

$$\Theta \cdot q_f \cdot y_A^p = \frac{Q_A \cdot P_A^0 \cdot S \cdot X_A^0}{l} \quad (2.8.4)$$

$$\Theta \cdot q_f (1 - y_A^p) = \frac{Q_B \cdot P_B^0 \cdot S \cdot (1 - X_A^0)}{l} \quad (2.8.5)$$

где Θ – степень выделения; q – скорость потока в жидкой фазе; S – площадь рабочей поверхности мембраны; l – толщина мембраны; P_0 – давление в паровой фазе.



Рис. 2.8.1. Схема потоков при идеальном перемешивании в жидкой фазе.

После преобразования получается:

$$\frac{y_A^p}{1 - y_A^p} = \alpha^* \frac{X_A^0}{1 - X_A^0} \quad (2.8.6)$$

$$X_A^f = (1 - \Theta) X_A^0 + \Theta \cdot y_A^p \quad (2.8.7)$$

Требуемую площадь мембраны можно выразить:

$$S = \left(\frac{q_f^i}{Q_A(l) P_A^0} \right) \cdot \left(\frac{\Theta \cdot y_A^P}{Q_A' \cdot X_A^0} \right) \quad (2.8.8)$$

где α^* и Q_A'' величины при $X_A = X_A^0$, а $Q_A(l)$ определяют из уравнения (2.8.3).

Заметим, что первое выражение в правой части уравнения (2.8.8) является площадью мембраны, требуемой для проникания через нее q_f молей чистого компонента А. Поэтому можно определить безразмерную величину площади S'' :

$$S'' = S \frac{Q_A(l) P_A^0}{l q_f} \quad (2.8.9)$$

тогда уравнение (2.8.8) упрощается:

$$S'' = \frac{\Theta \cdot y_A^P}{Q_A' \cdot X_A^0} \quad (2.8.10)$$

Видно, что S'' зависит только от заданной степени разделения и степени вычисления, но не от q_f . Относительная величина S'' – аналог числа единиц переноса, используемого в расчетах массообменных аппаратов.

Модель идеального перемешивания позволяет рассчитать минимальную концентрацию удаляемого компонента X_{AM}^0 для данного исходного состава X_{Af} :

$$\frac{X_A^f}{1 - X_A^f} = \frac{\alpha_{AM}^*}{1 - X_{AM}^0} \quad (2.8.11)$$

где α^* оценивается при $X_A = X_{AM}^0$. Выше этой концентрации разделение данным способом не происходит.

Модель идеального вытеснения

Аналогично рассмотрим процесс испарения через мембрану, принимая за основу модель идеального вытеснения. Законы сохранения массы при прохождении вещества через элемент мембраны площадью dS (рис. 2.8.2) иллюстрируется следующими выражениями:

$$d(qX_A) = - \frac{Q_A \cdot P_A^0}{l} dS X_A \quad (2.8.12)$$

$$d[q(1 - X_A)] = - \frac{Q_B \cdot P_B}{l} dS (1 - X_A) \quad (2.8.13)$$

где Q_A и Q_B являются функциями X_A .

Преобразуя эти уравнения, получаем систему обычных дифференциальных уравнений в следующем виде:

для скорости потока

$$\frac{dq'}{dX_A} = \frac{q' [X_A + (1 - X_A) / \alpha']}{X_A(1 - X_A)(1 - 1/\alpha')} \quad (2.8.14)$$

для безразмерной величины поверхности:

$$\frac{dS''}{dX_A} = \frac{q'}{Q_A' X_A(1 - X_A)(1 - 1/\alpha')} \quad (2.8.15)$$

$$q' = \frac{q}{q_f} \quad \text{где}$$

Проблема сводится к решению системы обычных дифференциальных уравнений с начальными условиями $q'' = 1$, $S'' = 0$, при $X = X_A^f$ и нахождению $q'' = 1 - \Theta$ и S'' при $X_A = X_A^0$. Мольная доля в потоке пермеата выразится как

$$y_A^p = \frac{1}{\Theta} [X_A^f - (1 - \Theta) X_A^0] \quad (2.8.16)$$

В общем случае аналитическое решение системы обычных уравнений (2.8.24) и (2.8.15) невозможно из-за сложных функциональных зависимостей Q'' и α^* от X_A . Однако, если иметь эти выражения в виде таблиц, то при использовании соответствующего метода численного интегрирования, например, **Рунге-Кутты**, при подходящей схеме интерполяции, такой, например, как в методе **Лагранжа-Айткена**, может быть получено численное решение.

Следует отметить, что рассмотренные модельные методы расчета площади рабочей поверхности мембран справедливы для изотермических условий. В технологических расчетах необходимо также учитывать температурные зависимости параметров процесса испарения через мембрану.

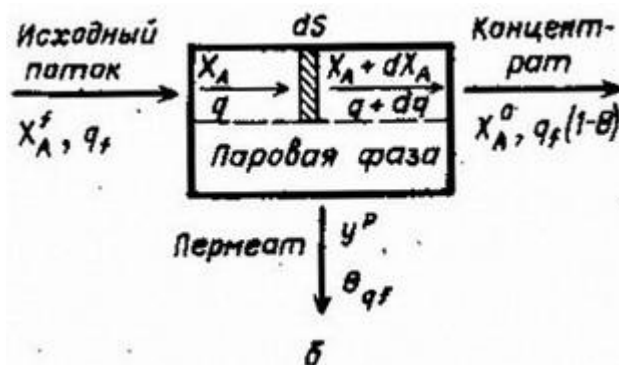


Рис. 2.8.2. Схема потоков при идеальном вытеснении в жидкой фазе.

Для обеспечения эффективного разделения жидких смесей испарением через мембрану требуются создание и поддержание низкого давления со стороны пермеата. Весь диапазон давлений со стороны пермеата может быть условно разделен на две части, каждая из которых соответствует качественно различным режимам процесса (рис. 2.8.3).

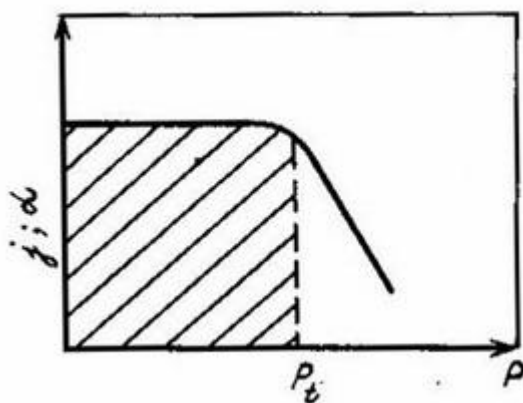


Рис. 2.8.3. Характерное влияние давления пермеата на удельную производительность и коэффициент разделения (область высокоэффективного режима испарения через мембрану заштрихована).

Высокоэффективный режим наблюдается при давлениях пермеата, меньших некоторой критической величины - так называемого переходного давления P_t . Этот режим характеризуется высокой селективностью и высокой удельной производительностью, существенно не зависящими от давления. Имеет место плато равных или квазиравных скоростей.

Максимально допустимое гидравлическое сопротивление дренажного канала мембранного испарителя ΔP_M можно выразить следующим образом:

$$\Delta P_M = P_t - P_0 \quad (2.8.17)$$

где P_0 - рабочее давление на выходе из дренажного канала мембранного испарителя.

Актуальными задачами при разработке мембранных испарителей являются расчет гидравлического сопротивления дренажных каналов этих аппаратов, а также обратная задача - определение конструктивных размеров дренажных каналов, обеспечивающих работу всей поверхности мембраны в высокоэффективном режиме, т.е. выполнение условия (2.8.17).

Некоторые авторы используют для расчета потерь давления уравнение Пуазейля [57], что не вполне корректно с теоретической точки зрения, тем как это уравнение справедливо для каналов с непроницаемыми стенками.

Рассмотрим уточненную методику расчета гидравлического сопротивления плоских и трубчатых дренажных каналов мембранных испарителей.

Предполагая в первом приближении, что режим движения разделяемой жидкой смеси в напорных каналах близок к модели идеального смешения, а изотермический поток парообразного пермеата подчиняется законам идеальных газов и движется ламинарно по дренажному каналу, имеющему два открытых конца (рис. 2.8.4), можно для каждого элемента плоского дренажного канала ΔX_i записать уравнение Навье-Стокса:

$$U \frac{\partial U}{\partial X} + \frac{V}{h} \cdot \frac{\partial U}{\partial \lambda} = - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial X} + \nu \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{1}{h^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2} \right) \quad (2.8.18)$$

$$U \frac{\partial V}{\partial X} + \frac{V}{h} \cdot \frac{\partial V}{\partial \lambda} = -\frac{1}{h\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial \lambda} + \nu \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{1}{h^2} \cdot \frac{\partial^2 V}{\partial \lambda^2} \right) \quad (2.8.19)$$

и уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial V}{\partial \lambda} = 0 \quad (2.8.20)$$

где $\lambda = y/h$ – безразмерная высота канала; U – составляющая скорости в направлении X в точке (X, λ) ; h – полувысота дренажного канала; P – плотность пермеата; V – составляющая скорости в направлении y ; μ – кинематическая вязкость; X – продольная координата.

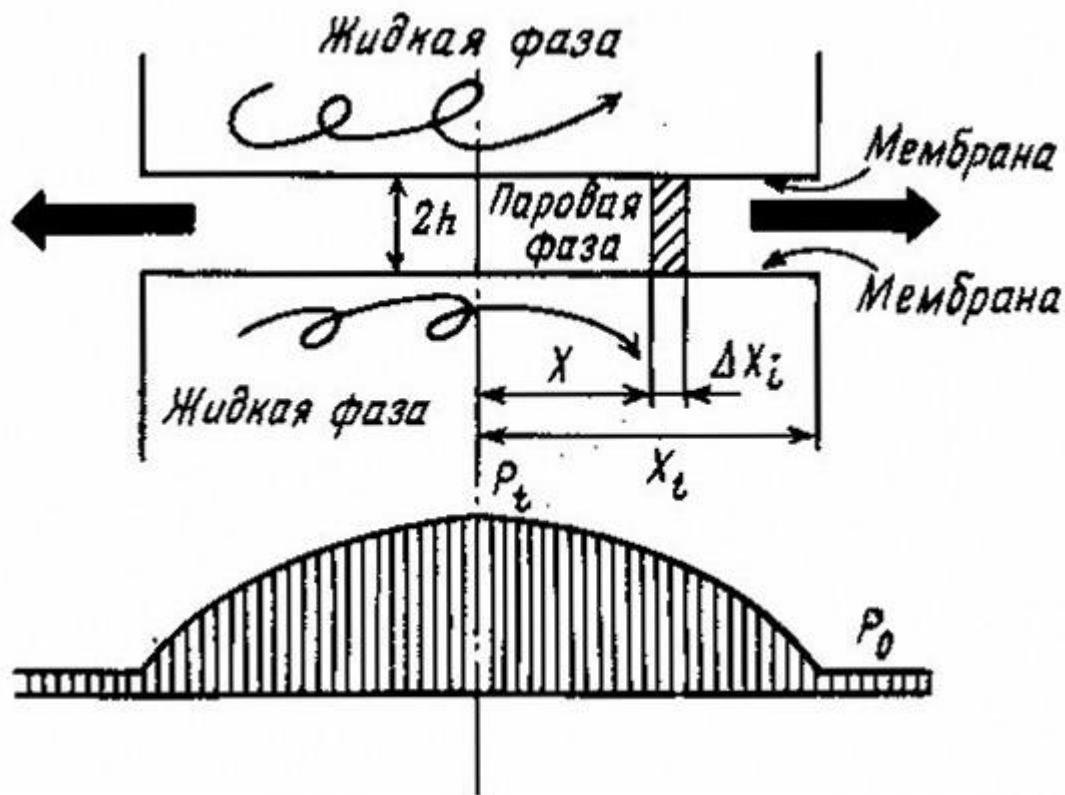


Рис. 2.8.5. Схема движения потоков и распределение давления по длине дренажного канала.

Для круглого осесимметричного дренажного канала уравнение Навье-Стокса имеет вид:

$$U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} + \nu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \partial U}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{r \partial U}{\partial X} \right) \right] \quad (2.8.21)$$

$$U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} + \nu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \partial V}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{r \partial V}{\partial X} \right) - \frac{V}{r} \right] \quad (2.8.22)$$

Уравнение неразрывности напишется в виде:

$$\frac{\partial}{\partial X}(rU) + \frac{\partial}{\partial r}(rV) = 0 \quad (2.8.23)$$

где U – составляющая скорости вдоль оси X ; V – составляющая скорости вдоль радиуса; r – радиальная координата.

Граничные условия для плоского дренажного канала выразятся следующим образом:

$$U(X; \pm 1) = 0 \quad (2.8.24)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} = 0 \quad (2.8.25)$$

$$V(X, 0) = 0 \quad (2.8.26)$$

$$V(X; \pm 1) = V_{\text{wз}} \quad (2.8.27)$$

Для круглого осесимметричного дренажного канала граничные условия составят:

$$U(X, r) = 0 \quad (2.8.28)$$

$$V(X, r) = V_{\text{wз}} \quad (2.8.29)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (2.8.30)$$

$$V(X, 0) = 0 \quad (2.8.31)$$

где $V_{\text{wз}}$ – величина поперечной скорости потока пермеата.

Если величина ΔX_i достаточно мала, то внутри каждого интервала $[X, X + \Delta X_i]$ справедливы решения систем уравнений (2.8.18) – (2.8.20) и (2.8.21) – (2.8.23) с граничными условиями (2.8.24) – (2.8.27) и (2.8.28) – (2.8.31), полученные в работах [58, 59] для постоянной скорости поперечного потока на стенке.

Для плоского канала осевой перепад давления составит:

$$\Delta P = P_i - P_{i+1} = \frac{-K_{\text{ж}} \mu}{h^2} \left(\bar{U}_i \Delta X_i - \frac{V_{\text{wз}} \Delta X_i^2}{2h} \right) \quad (2.8.32)$$

$$K_{\text{ж}} = -3 + \frac{81R_{\text{ж}}}{35} \quad (2.8.33)$$

$$R_{\text{fi}} = \frac{hV_{\text{wi}}\rho_i}{\mu}$$

- локальное число Рейнольдса для поперечного потока через стенку i-го элемента плоского дренажного канала. Для процесса испарения через мембрану характерны значения чисел R_{fi} порядка 10^{-5} - 10^{-2} , что позволяет записать соотношение (2.8.32) в следующем упрощенном виде:

$$\Delta P_i = \frac{3\mu}{h^2} \left(\bar{U}_{\text{fi}} \Delta X_i - \frac{V_{\text{wi}} \Delta X_i^2}{2h} \right) \quad (2.8.34)$$

Величина средней по сечению скорости вдоль оси X определяется с учетом изменяющейся по длине канала плотности пермеата:

$$\bar{U}_{\text{fi}} = \frac{jX}{\rho_i h} \quad (2.8.35)$$

Величина поперечной скорости пермеата также меняется по длине дренажного канала в соответствии с величиной локальной плотности ρ_i , зависящей в свою очередь от локального давления P_i :

$$V_{\text{wi}} = -\frac{j}{\rho_i} = -\frac{jRT}{P_i M} \quad (2.8.36)$$

где M - средняя молекулярная масса пермеата; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура пермеата.

Для круглого осесимметричного канала аналогичные рассуждения приводят к уравнениям:

$$\Delta P_i = \frac{-4K_{\text{fi}}\mu}{r^2} \left(U_{\text{fi}} \Delta X_i - \frac{2V_{\text{wi}} \Delta X_i^2}{r} \right) \quad (2.8.37)$$

$$\text{где } K_{\text{fi}} = -2 + \frac{3R_{\text{fi}}}{2} \quad (2.8.38)$$

$$R_{\text{fi}} = \frac{rV_{\text{wi}}\rho_i}{\mu} \quad (2.8.39)$$

R_{fi} - локальное число Рейнольдса для поперечного потока через стенку круглого дренажного канала;

$$\Delta P_i = \frac{3\mu}{h^2} \left(\bar{U}_{\text{fi}} \Delta X_i - \frac{V_{\text{wi}} \Delta X_i^2}{2h} \right) \quad (2.8.40)$$

$$\bar{U}_{\text{fi}} = \frac{2jX}{\rho_i r} \quad (2.8.41)$$

Уравнения (2.8.32) - (2.8.36) и (2.8.36) - (2.8.41) образуют системы, численное решение которых позволяет рассчитать распределение давления по длине дренажных каналов прямоугольного и круглого сечения. Рассмотрим несколько характерных примеров, которые помогут определить основные принципы расчета гидравлического сопротивления дренажных каналов мембранных испарителей.

В качестве исходных данных были использованы параметры гипотетической мембраны, полученные усреднением технологических характеристик водоселективных мембран 3-8 (таблица 2.8.1): $P_t = 14,05$ Па, $j = 1,205$ кг/(м²·ч), $T = 315$ К.

Вычисления начинают после определения величины элементарного промежутка ΔX_i , оперативно выбранного таким образом, чтобы длина дренажного канала, на которой достигается заданное давление, например $P = 0,5 P_t$, насчитывала бы порядка 10^3 элементарных промежутков.

Таблица 2.8.1. Результаты, полученные при разделении смесей испарением через мембрану.

Мем-брана	Смесь и массовое соотношение компонентов смеси	Материал мембраны	Удельная производительность, кг/м ² ·ч	Переходное давление, P_t , Па	Температура, К	Источник
1	бензол – н-гексан	полиэтилен	7,60	67 000	325,9	1
2	н-гексан	полиэтилен	4,30	60 200	325,9	1
3	вода – следы метанола	целлофан	3,00	1330	293,0	7
4	изопропанол – вода, 90 : 10	целлофан	0,18	1000	333,0	8
5	изопропанол – вода, 80 : 20	целлофан	0,47	500	333,0	8
6	вода-тетрагидрофуран, 24,9 : 75,1	купрофан	1,60	1700	293,0	3
7	вода-тетрагидрофуран, 9,6 : 90,4	купрофан	0,73	1900	293,0	3
8	изопропанол – вода, 75 : 25	GFT 1140/2	1,25	2000	343,0	9

Значение давления в сечении $X = 0$ принимали равным P_t . Затем компьютер вычислял перепад давления ΔP_1 на первом элементарном промежутке ΔX_1 по уравнениям (2.8.32) - (2.8.36) в случае плоского дренажного канала или по уравнениям (2.8.36) - (2.8.41) в случае круглого дренажного канала и вычитанием этого перепада давления из P_t определял давление в сечении $X = \Delta X_1$. После этого значения всех параметров, зависящих от давления, принимали новые значения, соответствующие новому давлению $P = P_t - \Delta P_1$, а переменная X получала новое приращение ΔX_2 . Затем вычисления циклически повторяли до достижения давления $P = 0$, P_t .

На рисунках 2.8.6 и 2.8.7 по оси ординат отложено отношение среднего по сечению давления P внутри дренажного канала к давлению P_t . Из графиков видно, что крутизне кривых,

описывающих зависимость относительного давления P/P_t от длины дренажных каналов, значительно увеличивается при уменьшении поперечного размера дренажных каналов. Гидравлическое сопротивление круглых осесимметричных дренажных каналов превышает гидравлическое сопротивление плоских дренажных каналов равных габаритов более чем в 2 раза.

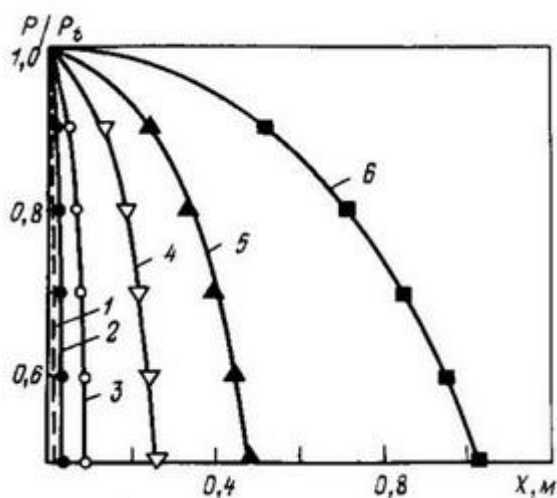


Рис. 2.8.6. Распределение давления по длине плоских дренажных каналов (пермеат – вода, $j = 1,205 \text{ кг/(м}^2\cdot\text{ч)}$, 3150 К , $P_t = 1405 \text{ Па}$): 1 – высота канала 0,1 мм, 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,8; 5 – 1,2; 6 – 2 мм).

Для определения конструктивных размеров дренажных каналов мембранного модуля необходимо задаться величиной давления откачки P на выходе из дренажных каналов. Определение этой величины в общем случае должно производиться на основе технико-экономического расчета. В первом приближении для водоселективных мембран типа мембран 3-8 (см. таблицу 2.8.1) ее можно выбрать равной $0,9 P_t$. В этом случае предельная длина $X_{\text{дренажного}}$ канала определится абсциссой точки, соответствующей значению давления P_0 .

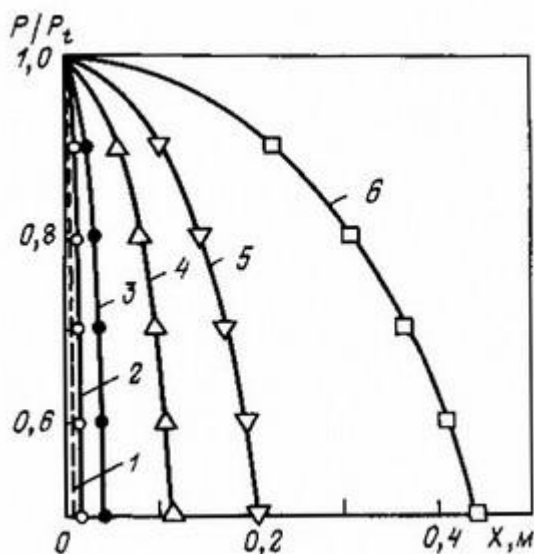


Рис. 2.8.7. Распределение давлений по длине круглых осесимметричных каналов мембранного испарителя (пермеат – вода, $j = 1,205 \text{ кг/(м}^2\cdot\text{ч)}$, 3150 К , $P_t = 1405 \text{ Па}$): 1 – высота канала 0,1 мм, 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,8; 5 – 1,2; 6 – 2 мм).

На рис. 2.8.8 приведены зависимости минимальных поперечных размеров дренажного канала (диаметра D_t и высота H_t) от его длины. Высокоэффективный режим испарения через мембрану сможет реализовываться для точек, лежащих над расчетными кривыми. Из анализа рисунка следует, что повышение плотности упаковки мембран в мембранных испарителях возможно путем уменьшения высоты дренажных каналов (диаметра) при соответствующем уменьшении их длины.

Представляло интерес исследовать влияние величины потока пермеата через мембрану j на конструктивные размеры дренажных каналов высотой (диаметром) 1 мм. Интересен тот факт, что в рассмотренном диапазоне изменения потока пермеата $[0,01-2,0 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})]$ предельная длина дренажных каналов X_t резко возрастает при уменьшении поперечного потока ниже $0,2 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и достигает величин порядка метра и более для потоков, меньших $0,01 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 2.8.9).

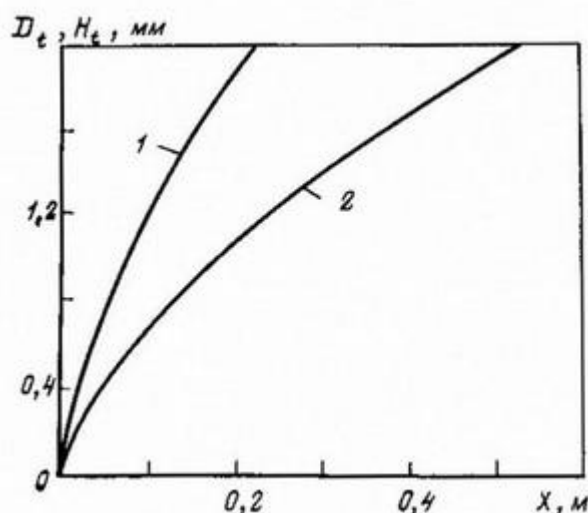


Рис. 2.8.8. Зависимость минимального поперечного размера дренажного канала мембранного испарителя от его длины (пермеат – вода, $j = 1,205 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, 3150 K , $P_t = 1405 \text{ Па}$, $P_0/P_t = 0,9$): 1 – круглый осесимметричный канал, 2 – плоский дренажный канал.

Таким образом, нами показано, что для обеспечения работы всей поверхности мембраны в высокоэффективном режиме максимально допустимое гидравлическое сопротивление дренажных каналов должно быть меньше или равно резкости между давлением перехода P_t и давлением на выходе из дренажного канала мембранного испарителя P_0 . На основе решений уравнений Навье - Стокса рассчитаны распределения давлений по длине плоских и круглых дренажных каналов с учетом характерных для процесса параметров. Предложена последовательность расчета основных конструктивных размеров круглых и плоских дренажных каналов мембранных испарителей. Эффективная длина дренажных каналов возрастает со снижением удельной производительности мембраны и увеличением поперечного размера дренажного канала.

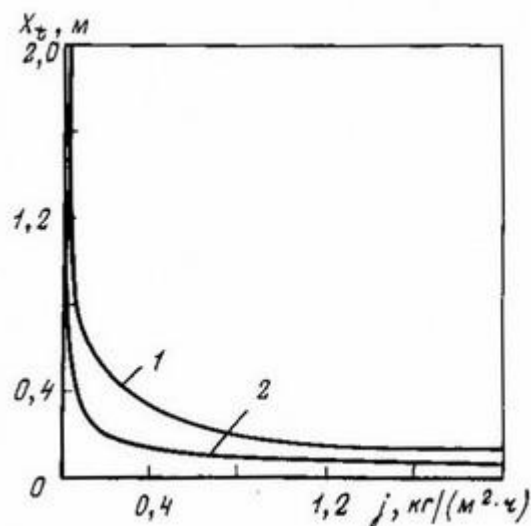


Рис. 2.8.9. Зависимость предельной длины дренажных каналов X_t различной конфигурации от удельной производительности мембраны (пермеат – вода, 3150 К, $P_t = 1405$ Па, $P_0/P_t = 0,9$): 1 – плоский канал высотой 1 мм; 2 – круглый осесимметричный канал диаметром 1 мм.

Исходя из сказанного, можно наметить последовательность расчета основных конструктивных размеров круглых и плоских дренажных каналов мембранных испарителей:

1. Экспериментально определяем величину давления перехода P_t от высокоэффективного к низкоэффективному режиму испарения через мембрану, удельную производительность и коэффициент разделения при рабочих условиях.

2. На основании технико-экономического расчета или исходя из типа имеющегося хладагента, задаем давление на выходе из дренажного канала мембранного испарителя P_0 , причем $P_0 < P_t$.

3. Если задан поперечный размер дренажного канала, то по уравнениям (2.8.36) - (2.8.41) определяем предельную длину дренажного канала X_t . Если же задана длина дренажного канала X_t , то следует провести расчеты несколько раз, предварительно задавшись поперечным размером D или H в качестве начального приближения и изменяя его в большую или меньшую сторону, пока расчетное давление P , соответствующее длине дренажного канала X_t , не совпадет с давлением на выходе из дренажного канала P_0 с требуемой точностью.

2.9. Технико-экономические аспекты ИМ

2.9.1. Выделение спиртов из водных растворов

2.9.2. Применение ИМ при производстве соков

2.9.3. Выделение натуральных экстрактов, ароматизаторов и биологически активных компонентов из природных источников

2.9.1. Выделение спиртов из водных растворов

Большинство последних публикаций о процессе испарения через мембрану посвящено совершенствованию мембранных материалов, предназначенных для сепарации этанола и других спиртов от воды. Это объясняется стремлением ряда стран использовать легковозобновляемые

ресурсы энергии, в частности этанол, получаемый из ферментного сырья, количеств которого в связи с бурным развитием биотехнологии непрерывно возрастает.

Так, например, в Бельгии уже с 1975 г. применяют бензин с добавкой 20% этанола. В 1980 г. в продаже появились автомобили, использующие вместо бензина 99% этанол [60]. Однако, в настоящее время топливный этанол дорог, так как получают его, применяя азеотропную ректификацию. При этом в качестве добавки, разрушающей азеотропную смесь (95,6% этанола и 4,4% воды), широко используется бензол. Азеотропная ректификация – высокопроизводительный процесс, однако обладающий отрицательными свойствами: поглощение ~70% всей энергии, расходуемой на концентрирование этанола [61, 62], загрязнение окружающей среды бензолом.

В связи с этим **ФРГ, Япония, Нидерланды, США, Бразилия** и ряд других стран ведут интенсивные разработки энергосберегающих методов разделения, в том числе мембранных, способных заменить азеотропную ректификацию.

Предпринимались попытки концентрировать этанол с помощью обратного осмоса, испарения через мембрану и мембранной дистилляции, которая будет подробно рассмотрена во второй части данного пособия. Оказалось, что обратным осмосом можно достичь концентраций этанола до 20-30% при использовании перепада давления на мембране 100-150 ат. Дальнейшее концентрирование этанола с помощью обратного осмоса требует применения еще больших давлений и технически трудно осуществимо.

Перспективным в плане замены азеотропной ректификации процессом представляется испарение через мембрану. Отличительной особенностью процесса испарения через мембрану является необходимость подвода теплоты для испарения пермеата. Наряду с этим мембрана может дать значительный выигрыш в селективности, в то время как при ректификации парожидкостное равновесие фиксировано. Для сравнения этих двух процессов был использован эксергетический анализ, в котором уровни энергии энергоотдающих и энергополучающих процессов откладываются в зависимости от количества трансформируемой энергии [63]. Результаты проведенного эксергетического анализа показали, что энергопотребление процесса испарения через мембрану мало и общий температурный уровень низок. При использовании воды в качестве хладагента процесс испарения через мембрану чрезвычайно эффективен. Продемонстрирована также эффективность комбинации процесса испарения через мембрану с ректификацией. В этом случае возможно уменьшение энергопотребления одновременно с увеличением движущей силы испарения через мембрану [64].

На рис. 2.9.1 приведены диаграммы, которые имеют ось ординат, соответствующую составу пара, равновесному исходной смеси. Верхняя кривая - равновесная, хорошо известная из дистилляции. Как можно заметить, этанол - более летучий компонент и, таким образом, он обогащает паровую фазу по сравнению с исходной жидкостью. Однако, в области больших концентраций спирта разница в летучестях спирта и воды уменьшается и при содержании спирта около 94% (по массе) появляется азеотропная точка, где жидкость и пар имеют одинаковый состав.

Нижние кривые на рис. 2.9.1 показывают состав пара пермеата в зависимости от состава исходного раствора, наблюдающегося при испарении через мембрану с использованием ацетатцеллюлозной мембраны и композитной мембраны **фирмы GFT (ФРГ)** [30, 65]. Можно заметить, что вода является легкопроникающим компонентом и обогащает пермеат. Нижние кривые не являются равновесными, но они характеризуют стационарный процесс испарения через мембрану.

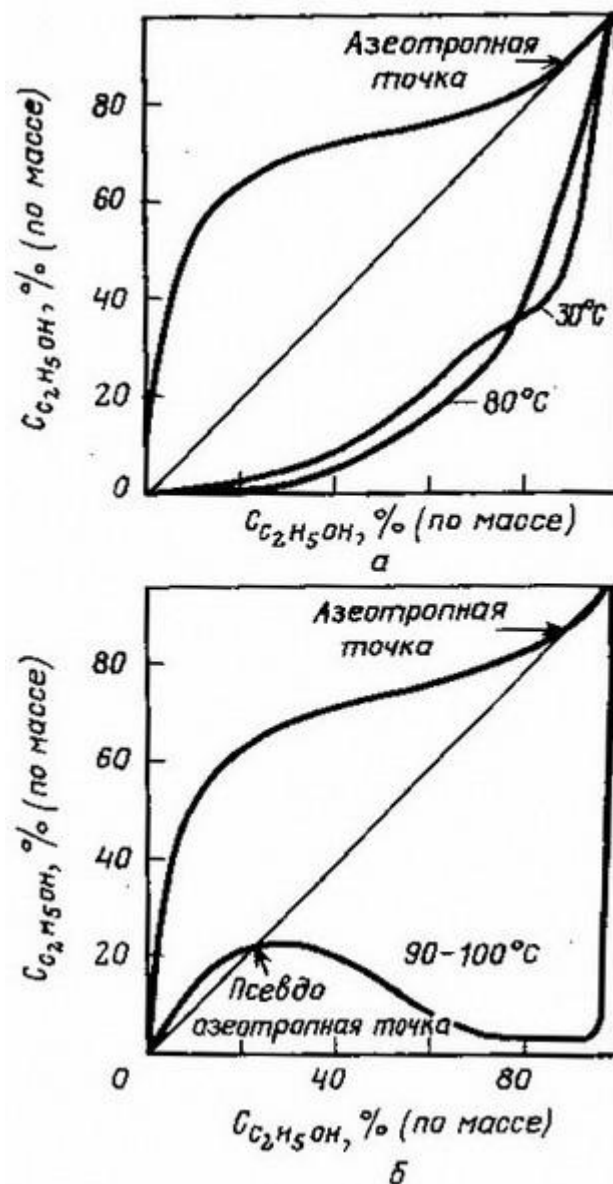


Рис. 2.9.1. Зависимости состава пермеата от состава исходной смеси этанол/вода: а) ассиметричные ацетатцеллюлозные мембраны; б) композитные мембраны фирмы GFT (ФРГ)

Мембраны фирмы GFT являются композитными, имеющими гомогенный селективный слой из поливинилового спирта и пористую подложку из полиакрилонитрила. Видно, что, начиная с содержаний воды, меньших 30%, в широком диапазоне концентраций состав пермеата практически постоянен и лишь небольшая часть этанола присутствует в пермеате. С возрастанием содержания воды в исходном растворе содержание воды в пермеате проходит через минимум, и в области больших водосодержаний находится точка, в которой мембрана теряет селективные свойства, что выглядит очень похоже на азеотропию. Однако состав азеотропа в этом случае иной, чем при парожидкостном равновесии. Как сообщается в работе [66], причиной этого явления служит появление микротрещин в селективном слое мембран.

На рис. 2.9.1, хорошо видно, что дистилляция и испарение через мембрану имели оптимальные сепарационные характеристики в различных диапазонах концентраций. Гибридный процесс, в котором каждый процесс используется в наиболее эффективно концентрационном диапазоне, дает лучшие результаты, чем каждый процесс в отдельности.

В области высоких водосодержаний этанол может быть эффективно выделен из смеси дистилляций. В области водосодержаний, меньших 40-20% по массе), мембранно-испарительный процесс становится более эффективным, а в области водосодержаний 4% и ниже процесс испарения через мембрану имеет наивысшую селективность. В основном вода удаляется из смеси, и она должна быть испарена. Для этого необходимо в несколько раз меньшее количество тепла, чем для дистилляции, где вся смесь, учитывая флегму, должна быть многократно испарена.

В связи с этим в г. Сан-Паулу (Бразилия) была построена пилотная установка для получения 2280 м³/год безводного этанола гибридным процессом, сочетающим ректификацию и испарение через мембрану [65, 67]. На рис. 2.9.2 показана диаграмма потоков такого гибридного процесса получения безводного этанола из ферментного сырья [65]. Первоначально этанол концентрируется до 80% в обычной дистилляционной колонне, а дальнейшее удаление воды производится с помощью мембранно-испарительной системы. Тепло, выделяющееся в дефлегматоре дистилляционной колонны, используется для проведения процесса испарения через мембрану. Пермеат, содержащий небольшое количество этанола, конденсируется и возвращается в дистилляционную колонну.

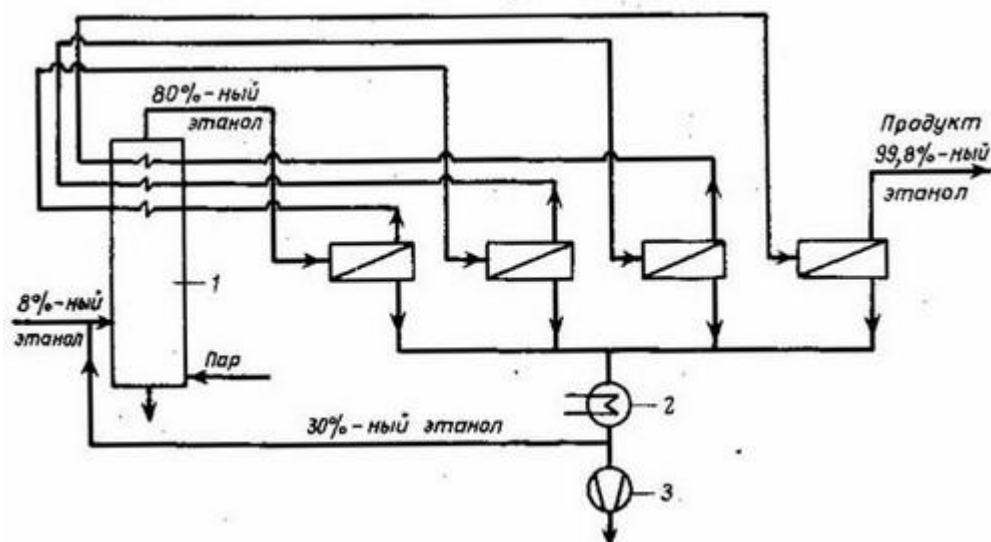


Рис. 2.9.2. Диаграмма потоков комбинированного процесса обезвоживания этанола, включающего ректификацию и первапорацию: 1 - дистилляционная колонна; 2 - конденсатор; 3 - вакуумный насос.

На рисунке 2.9.3 показана похожая система, но для переработки смесей более высоких концентраций. Пермеат поступает в небольшую стриппинг-колонну, тепло которой утилизируется для подогрева смеси при проведении процесса испарения через мембрану. При этом потери этанола близки к нулю и загрязнение окружающей среды практически отсутствует, что нельзя сказать о традиционном процессе обезвоживания этанола с помощью азеотропной ректификации.

Годинг и Бахот [68] предложили одностадийный мембранный процесс, включающий 2 ректификационные колонны (рис. 2.9.4), экономическая оценка которого [69], проведенная для обратноосмотической UOP-TFC80I и ацетатцеллюлозной мембран, работающих в режиме испарения через мембрану, дала стоимость обезвоживания этанола соответственно 200 и 50% от стоимости азеотропной ректификации.

Экономической отенке процесса испарения через мембрану посвящены работы [70, 71] Сообщается, что при обезвоживании 2000 кг/ч 94%-ного этанола до концентрации 99,85%, с использованием 12 мембранно-испарительных модулей, каждый по 50 м², капитальные затраты

составит лишь 72% от затрат на соответствующую традиционную систему, а эксплуатационные затраты не превысят 60% эксплуатационных затрат на традиционную систему. При дегидратации 100 т/сут 85%-ного изопропанола до 99%-ного с применением испарения через мембрану капитальные затраты составят 52% от затрат на проведение традиционных методов.

Если же испарительному мембранному разделению подвергается четырехкомпонентная смесь органических растворителей, содержащая 6% воды, то капитальные и эксплуатационные затраты составят соответственно 30 и 65% от затрат на соответствующую цеолитовую систему мощностью 300 т/сут по исходной смеси.

Кроме экономичности мембранно-испарительные системы характеризуются следующими преимуществами: безреагентны; обладают низкой экологической опасностью производства; высокоэффективны при низких содержаниях воды в разделяемых смесях; легко управляемы, так как мембраны работают длительное время без регенерации, в широких температурных и концентрационных диапазонах; используются для разделения смесей при температурах ниже точки кипения всех компонентов.

Приняв во внимание высокую эффективность ИМ-процесса, **фирмы Bakish Materials Corporation (США), GFT (ФРГ), Mitsui (Япония)** освоили производство ИМ-сепараторов различной мощности [31]. Схема потоков этих установок (рис. 2.9.5 – 2.9.6) и их устройство сравнительно просты. Начиная с субазеотропных концентраций, исходная смесь подогревается до соответствующей рабочей температуры и подается в мембранный модуль. По мере испарения через мембрану легкопроникающего компонента смеси последняя охлаждается. В зависимости от состава исходной смеси и технологических параметров устанавливается определенная температурная депрессия.

Жидкая смесь нагревается в подогревателе и подаётся в следующую секцию мембранного модуля. Из-за сильной температурной зависимости потока пермеата рабочая температура поддерживается на максимально возможном уровне, а температурные депрессии во всех секциях модуля сведены к минимуму. Из последней секции модуля выводится горячая жидкость, практически свободная от легкопроникающего компонента. Проходя через регенеративный теплообменник, жидкость - продукт отдает тепло исходной смеси, которая, в свою очередь, нагревается до температуры, близкой к рабочей. Движущая сила процесса поддерживается с помощью конденсатора и вакуум-насоса.

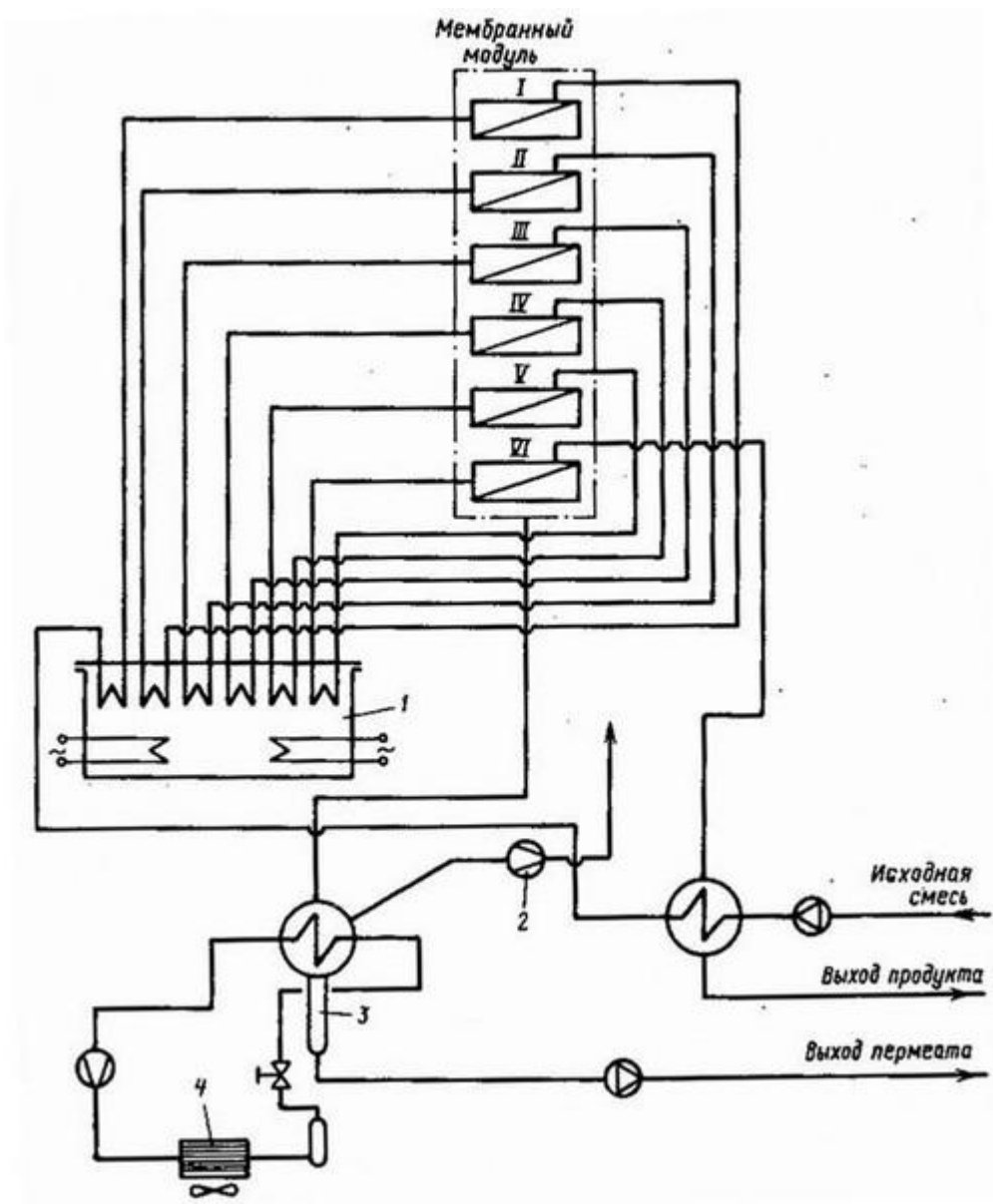


Рис. 2.9.5. Типовая схема потоков мембранно-испарительной сепарационной установки:
1 – нагреватель; 2 – вакуум-насос; 3 – конденсатор; 4 – холодильник.

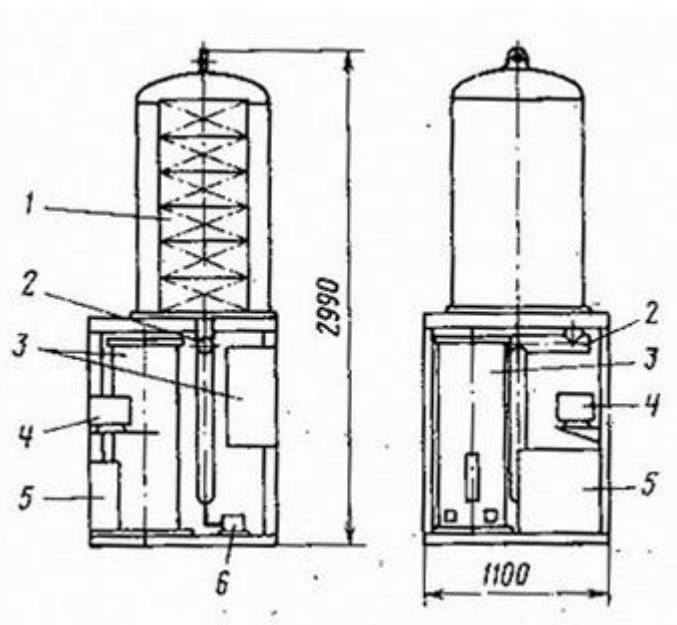


Рис. 2.9.6. Пилотная установка производительностью 1000 л/сут фирмы GFT (ФРГ) для обезвоживания этанола испарением через мембрану: 1 – мембранный модуль; 2 – конденсатор; 3 – нагреватель; 4 – вакуум-насос; 5 – рефрижератор; 6 – насос пермеата.

В пилотной установке, изображенной на рис. 2.9.6, предусмотрено применение плоских (листовых) мембран. Указанные габариты модуля, вероятно, можно снизить при использовании мембран в виде полых волокон.

Выпускаемые фирмами **Bakish Materials Corporation (США), GFT (ФРГ), Mitsui (Япония)** сепараторы, основанные на испарении через мембрану, могут извлекать определённый компонент из разнообразных органических смесей, могут быть широко использованы в процессах очистки, разделения или регенерации в таких отраслях, как нефтехимическая, фармацевтическая, электронная, оптическая, лакокрасочная, текстильная, целлюлозно-бумажная, пищевая и других.

В частности, известен опыт успешной эксплуатации в течение года установок испарения через мембрану, производящих 6 000 л/сут этанола на целлюлозно-бумажном комбинате в **ФРГ**, данные по которой приведены в таблице 2.9.1 [72].

Таблица 2.9.1. Параметры установки испарения через мембрану, установленной на целлюлозно-бумажном комбинате.

Дата пуска в эксплуатацию	май 1988 г
Предприятие-пользователь	сахарный завод
Мембраны и модули	фирмы GFT
Процесс	обезвоживание этанола, получаемого ректификацией из ферментированной биомассы
Рабочие условия:	
Концентрация, % масс. исходной смеси	93
спирта-продукта	99,8
Средняя рабочая температура, °С	90
Мощность по продукту, л/сут	150 000
Площадь рабочей поверхности мембран, м ²	2 200
Энергопотребление:	
тепло (пар), кДж/кг этанола	356
электричество, кВт·ч/кг этанола	0,0437

На целлюлозно-бумажном комбинате половина производимого этанола получалась испарением через мембрану, а другая его половина – азеотропной ректификацией с циклогексаном, что позволило сравнить эти процессы и выяснить ряд важных технологических моментов. Существенно более низкие затраты на процесс испарения через мембрану вызваны главным образом сравнительно низким энергопотреблением. При этом испарению подвергается лишь небольшое количество воды, которое проходит через мембрану. Десятикратная по сравнению с этим потребность в паре азеотропной ректификации объясняется высокими флегмовыми числами и необходимостью испарения разрушающей азеотроп добавки - циклогексана. Хотя расход добавки (циклогексана) составляет лишь 10% от общих затрат на азеотропную ректификацию, его рассеивание может вызвать дополнительные расходы в будущем на охрану окружающей среды.

Известно, что при обезвоживании 2 000 кг/час 94%-ного этанола с концентрацией 99,85% с использованием 12 мембранноиспарительных модулей (каждый по 50 м²) капитальные затраты составляют лишь 72% от затрат на соответствующую традиционную систему, а эксплуатационные затраты не превышают 60% от эксплуатационных затрат на традиционную систему. При дегидратации 85% изопропанола до 99% (производительность 100 т/сут) испарением через мембрану капитальные затраты составляют 52% от затрат на традиционные методы. Если же испарительному мембранному разделению подвергается четырехкомпонентная смесь органических растворителей, содержащая 6% воды, то капитальные эксплуатационные затраты составляют только 30 и 65% от затрат на соответствующую цеолитовую систему мощностью 300 т/сут по исходной смеси.

В таблице 2.9.2 приведены результаты работы установки **фирмы «Лурги» (ФРГ)** по обезвоживанию этанола с 94 до 99,8% (6 000 л/сут) путем испарения через мембрану и аналогичные данные азеотропной ректификации.

Таблица 2.9.2. Сравнение эффективности процессов испарения через мембрану и азеотропной ректификации в процессе обезвоживания этанола.

Затраты на 1 т 100% этанола	Азеотропная ректификация	Испарение через мембрану
Пар, т	1,0-1,5	0,123
Стоимость пара при 50 марок за 1 т пара, марки	50-75	6,25
Охлаждающая вода, м ³	75	20
Стоимость охлаждающей воды при 0,1 марок за 1 т воды, марки	7,50	2,00
Энергия, кВт/ч	15	38
Стоимость электроэнергии при 0,15 марок за 1 кВт/ч, марки	2,25	5,70
Стоимость добавки при 1,50 марки за 1 т, марки	1,6-3,0	–
Замена мембран каждые 2-4 года, марки	-	16-8
Общая сумма затрат, марки/т, марки	62 – 89 0,05 – 0,07	22 – 30 0,02 – 0,03

За последние годы за рубежом было построено и находится в эксплуатации более 100 промышленных установок осушения растворителей методом испарения через мембрану. В таблице 2.9.3 приведены характеристики некоторых установок, построенных **немецкой фирмой GFT**.

Таблица 2.9.3. Характеристики некоторых установок испарения через мембрану, построенных немецкой фирмой GFT.

Исходная смесь	Мощность пилотной установки, м ³ /сут	Количество установок
Этанол - вода	< 10	9
	< 100	6
	> 100	1
Изопропанол	< 10	3
	> 10	2
Этилацетат	< 10	3
Многоцелевые	< 10	7
	> 10	2

Кроме фирмы **GFT** разработкой процессов испарения через мембрану занимаются следующие фирмы: **Lurgi, Membrane Technology and Research, British Petroleum (Kalsep), Texaco, Setec, Vogelbusch, Separex**.

В большинстве промышленных установок используются композитные мембраны **GFT** с селективным слоем из поливинилового спирта на пористой подложке из полиакрилонитрила. Эти мембраны высокоселективны, стабильны, обеспечивают значительные потоки в широком спектре разделительных процессов.

В таблице 2.9.4 и на рисунке 2.9.7 приведены сравнительные данные [73], позволяющие оценить экономичность различных промышленных процессов на примере установки непрерывного разделения азеотропной смеси этанол - вода производительностью 1000 л/сут. Как видно, процесс испарения через мембрану более экономичен по сравнению с азеотропной ректификацией и адсорбцией. На рисунках 2.9.8 – 2.9.9 приведены принципиальные схемы **комбинированных непрерывных процессов "Ректификация-испарение через мембрану" и "Ректификация - азеотропная ректификация"**.

Таблица 2.9.4. Сравнительные характеристики различных методов разделения смеси этанол – вода.

Потребность	Испарение через мембрану GFT	Азеотропная ректификация	Адсорбция
Стоимость установки, \$	75000	140000	90000
Мощность насосов, кВт	3	2	2
Расход пара, кг/ч (давление, бар; температура, °C)	45 (1.8)	70 (7.3; 220)	90 (7.3; 220)
Расход бензола или циклогексана, л/сут	-	3	-

Примечание: Исходная смесь – 90% этанола, продукт – 99.5 % этанола [74].

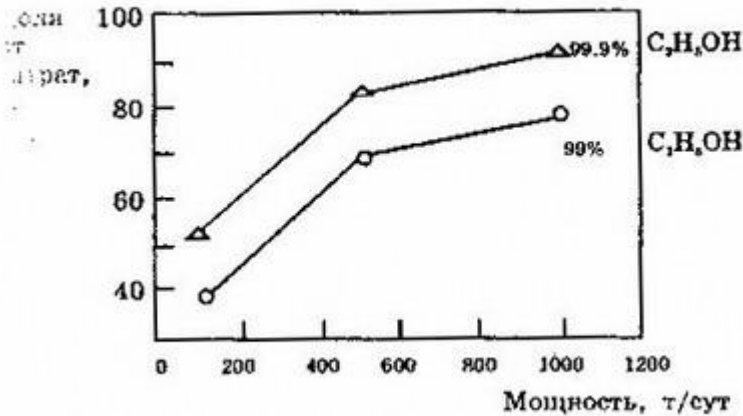


Рис. 2.9.7. Сравнение экономичности комбинированных непрерывных процессов "Ректификация-испарение через мембрану" и "Ректификация - азеотропная ректификация" смеси этанол-вода с производительностью установок 1000 кг/сут при начальной

концентрации воды 50% и конечной - 0.1% при цене мембранного модуля 1800 \$/м² (по оси ординат отложена доля затрат на традиционный процесс).

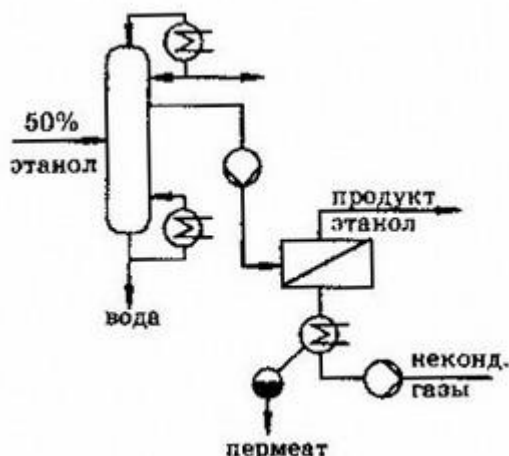


Рис. 2.9.8. Принципиальная схема процесса "Ректификация-испарение через мембрану» смеси этанол-вода с производительностью установок 1000 кг/сут при начальной концентрации воды 50% и конечной – 0,1%.

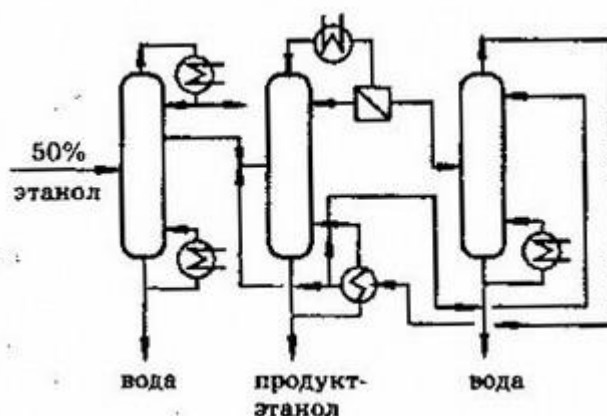


Рис. 2.9.9. Принципиальная схема процесса "Ректификация-азеотропная ректификация» смеси этанол-вода с производительностью установок 1000 кг/сут при начальной концентрации воды 50% и конечной – 0,1%.

В зависимости от мощности установок и концентрации продукта затраты на процесс испарения через мембрану составляют 40 - 90% от затрат на традиционный процесс "Ректификация - азеотропная ректификация".

По мере увеличения мощности от ~100 л/ч и более стоимость установок для испарения через мембрану возрастает практически линейно (см. рис. 2.9.7).

Основной проблемой при обезвоживании растворителей является высокая агрессивность большинства органических растворителей при температуре 90 - 100°C по отношению к пластмассовым комплектующим деталям, клеевым соединениям, многим полимерам. Поэтому в большинстве промышленных установок используются довольно дорогие плоскокамерные мембранные испарители из нержавеющей стали. Их стоимость составляет 1800 \$/м² и достигает 45% от общей стоимости мембранной установки.

В таблице 2.9.5 приведена структура стоимости установок для испарения через мембрану, в % от общей стоимости [75]:

Таблица 2.9.5. Структура стоимости установок для испарения через мембрану, в % от общей стоимости.

Потребность	Установка производительностью, кг/ч (т/сут)	
	100 – 200 (2.4 – 4.8)	3000 – 5000 (72 – 100)
Мембранные модули GFT	15	45
Корпуса, насосы, теплообменники	25	15
Холодильная установка	10	10
Приборы, КИП	20	10
Арматура, сборка	20	15
Расход на техническое обслуживание	10	5

Вероятно, усовершенствование мембран и конструкций мембранных модулей может снизить общую стоимость установок и расширить область экономичного применения процесса испарения через мембрану.

Особенно эффективны установки испарения через мембрану для проведения обезвоживания смеси растворителей, содержащих одновременно высококипящие и низкокипящие по отношению к воде компоненты. В этом случае ректификация практически невозможна из-за образования нескольких индивидуальных азеотропов с водой.

При периодическом разделении различных растворителей или их смесей с водой многоцелевые процессы испарения через мембрану часто по экономичности превосходят альтернативные процессы разделения, если такие альтернативы существуют. Это связано, во-первых, с существенно меньшим энергопотреблением, а во-вторых, со сложностям компенсации высокого удельного энергопотребления периодически действующих ректификационных колонн путем утилизации теплоты (что широко практикуют в крупных непрерывнодействующих ректификационных установках).

На рисунке 2.9.10 представлена технологическая схема периодически действующей ИМ-установки [76]. В традиционном процессе разбавленный растворитель концентрировался на периодически действующей ректификационной установке до концентрации, близкой к азеотропной. Концентрат зато сжигали, так как периодически действующая азеотропная ректификация была неэкономична [77]. В установке испарения через мембрану поверхностью мембраны **GFT**, равной 60 м² обезвоживается 2 т/сут концентрата содержания воды менее 2%, что позволяет рециркулировать концентрат в производственный цикл. Пермеат, содержащий лишние 2% растворителя, может быть направлен на биоочистку. Приведенные затраты рекуперации азеотропной смеси составляют 145 марок/т, что существенно ниже затрат на сжигание азеотропного раствора и покупку свежего растворителя (~ 1200 марок/т).

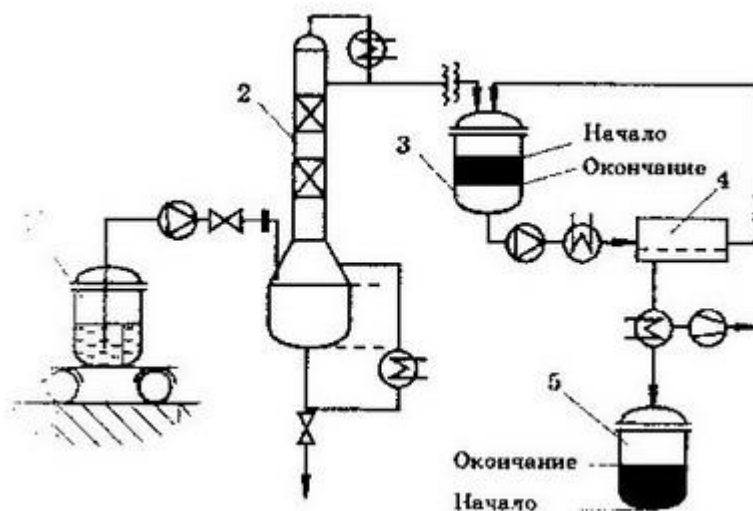


Рис. 2.9.10. Принципиальная технологическая схема периодически действующей установки осушки растворителей (производительность 2 т/сут, рабочий цикл - 16 ч), включающей стадию ректификации и стадию испарения через мембрану: 1, 3 и 5 - емкости; 2 - ректификационная колонна; 4 - мембранный модуль.

Процесс испарения через мембрану может быть эффективен при излечении органических растворителей из сточных вод. На рисунке 2.9.11 приведена принципиальная схема переработки потока, содержащего 2% этилацетата (ЭА). В ходе процесса испарения через гидрофобную мембрану на основе силиконовой резины с коэффициентом разделения 5 - 10 извлекается 90% растворителя из исходного потока [78]. При этом образуется пермеат, содержащий 45,7% ЭА, который самопроизвольно расслаивается на две фазы - органическую, содержащую 96,7% ЭА, пригодного для повторного использования, и водную, которая может быть возвращена в исходный поток путем рецикла. Капитальные затраты на установку мощностью 76000 л/сут составляют 140000 \$, а эксплуатационные - 107000 \$ или 0.26 \$/л регенированного растворителя. Цена технического ЭА равняется - 1.32 \$/л. Таким образом, срок окупаемости установки составляет несколько месяцев.

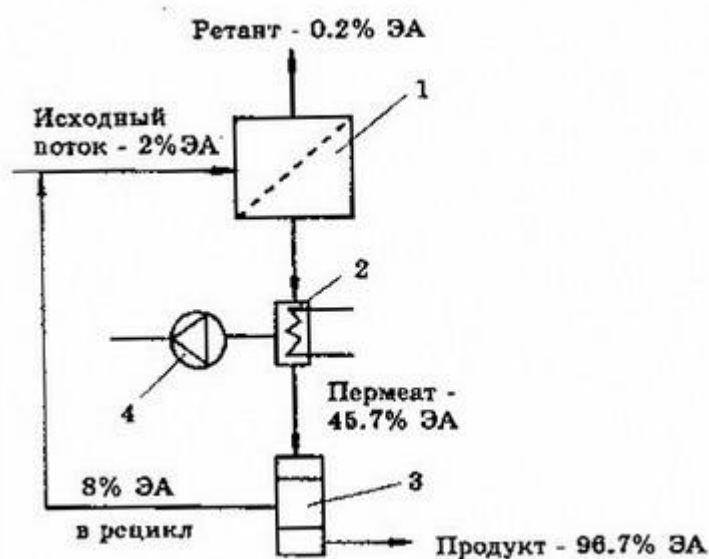


Рис. 2.9.11. Принципиальная схема установки регенерации этилацетата из технологического потока мощность – 76000 л/сут: 1 – мембранная установка ($F \sim 70 \text{ м}^2$); 2 – конденсатор; 3- сепаратор; 4 – вакуум – насос.

В таблице 2.9.6 приведены экономические показатели установки испарения через мембрану для регенерации ЭА из сточной воды.

Таблица 2.9.6. Экономические показатели установки испарения через мембрану для регенерации ЭА из сточной воды.

Затраты	Сумма, \$
Капитальные затраты	140000
Эксплуатационные затраты	
Амортизация (15%)	21000
Зарплата (10% от капитальных затрат)	14000
Замена мембранных модулей (один раз в 3 года)	12000
Энергия	60000
Всего	107000 \$/год
Эксплуатационные затраты	0.26 \$/л регенерированного растворителя

С целью изучения возможности реализации процесса испарения через мембрану в отечественной промышленности в **РХТУ им. Д. И. Менделеева** было исследовано разделение ряда важнейших азеотропных водно-спиртовых смесей. В качестве объектов исследования выбрали следующие водно-спиртовые смеси: изопропанол (ИПС) - вода, этанол (ЭС) - вода, вторбутанол (ВВС) - вода, изобутанол (ИБС) - вода.

В экспериментах на статической ячейке с интенсивным перемешиванием были испытаны мембраны на основе полиэлектролитов (МГ), ацетатов и гидрата целлюлозы (МГА, Влацефан), полиамидосульфокислоты (ПАСК) производства **АО "Полимерсинтез"**, а также гидратцеллюлозные мембраны Диацелл производства **АО "Химволокно"**. Анализ исходных смесей и пермеата проводили хроматографическим методом.

Было исследовано влияние определяющих факторов - типа мембраны, состава и температуры смеси на поверхности активного слоя мембраны и давления пермеата – на удельную производительность процесса испарения через мембрану [79].

Результаты экспериментов в статической ячейке с интенсивным перемешиванием по испарению смеси ИПС - вода через некоторые мембраны приведены на рисунке 2.9.12. Как следует из рисунка, ацетат-целлюлозные мембраны МГА-100 более селективны, чем МГА-95, но менее производительны. Для смеси ИПС - вода азеотропного состава коэффициент разделения α МГА-100 равен 30, а α МГА-95 - лишь 6. Причиной большей селективности мембраны МГА-100 по сравнению с МГА-95 является наличие более плотного селективного слоя (меньшая пористость). Разделение смесей ИПС - вода различной концентрации испарением через композиционные мембраны типа полианион-поликатион (МГ-1) и типа полианион-поликатион на пористом фторопласте (МГ-2) показало, что они превосходят мембраны типа поливиниловый спирт - полиакрилонитрил фирмы GFT по удельной производительности в три раза; причем коэффициент

разделения смеси ИПС - вода на мембране МГ-2 на порядок выше ($\alpha > 10000$). Такие высокие значения коэффициента разделения позволяют судить о специфическом взаимодействии воды с материалом мембраны МГ-2.

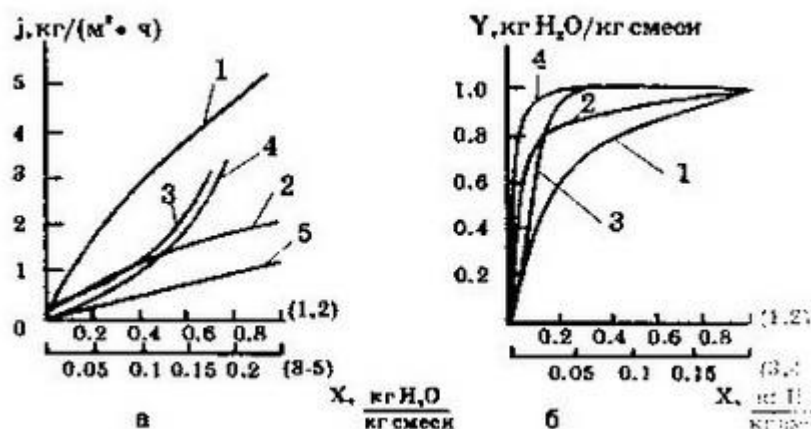


Рис. 2.9.12. Зависимость удельной производительности и состава пермеата (б) от массовой доли воды X в исходной смеси изопропанол – вода при $t = 70 - 72^\circ\text{C}$ на различных мембранах: 1 – МГА – 95; 2 – МГА-100; 3 – МГ-1; 4 – МГ – 2 (данные авторов); 5 – GFT.

Селективность мембран МГ-1 ниже, а удельная производительность выше, чем МГ-2 для малых значений X . С уменьшением массовой доли воды в исходной смеси от 0,170 до 0,009 коэффициент разделения α снижался от $(2-3) \cdot 10^3$ до 20. Удельная производительность этой мембраны составляла $0,33 \text{ кг}/(\text{см}^2/\text{ч})$ при $X = 0,01$ ($t = 72^\circ\text{C}$). Вода является преимущественно проникающим компонентом вследствие гидрофильности мембранообразующих полимеров. Рост удельной производительности мембран с увеличением концентрации воды в исходной смеси объясняется пластифицирующим действием воды на селективный слой мембран и возрастанием движущей силы процесса. Полученные в экспериментах на статической ячейке с интенсивным перемешиванием данные о влиянии состава водно-спиртовых смесей на удельную производительность и состав пермеата для мембран на основе полиэлектролитов, ацетатов и гидрата целлюлозы (МГА, Влацефан, Дидцелл) и полиамидосульфокислоты (ПАСК) были аппроксимированы многочленами для дальнейшего использования при проектировании промышленных установок (табл. 2.9.7).

Таблица 2.9.7. Основные характеристики испытанных мембран.

Мембрана	Разделяемая смесь	Удельная производительность $J_0(X)$	Состав пермеата $Y(X)$	X, кг/кг смеси	T ₀ , Кл
МГА - 95	ИПС – Н ₂ О	$0.281 + 8.70X - 3.93X^2$	$0.0228(\ln X)^2 + 0.309\ln X + 1.03$	0.005 – 1.0	345
МГА - 100	ИПС – Н ₂ О	$0.199 + 3.13X - 1.25X^2$	$0.00711(\ln X)^2 + 0.0767\ln X + 0.994$	0.005 – 1.0	345
Влацефан	ВВС - Н ₂ О	$-3.947 + 3.553X + 113.5X^2$	$-0.00574/X + 1.031$	0.01 – 0.27	352
МГ - 2	ИПС – Н ₂ О	$3.36X + 355X^2 - 3063X^3 + 11946X^4 - 19719X^5$	$0.878 + 2.69X - 12.3X^2$	0.009 – 0.17	345
ПАСК	ИПС – Н ₂ О	$4.01818X + 141X^2$	$42.9256X - 514.45X^2 + 1790X^3$	0.01 – 0.16	348
МГ - 2	ЭС - Н ₂ О	$0.092271 + 3.35604X + 75.5673X^2$	$0.0371207 + 33.9212X - 0.0351763X^2 + 1103.29X^3$	0.005 – 0.17	340
Диацелл	ИПС – Н ₂ О	$0.00585449 + 0.0271112X + 69.5641X^2$	$0.0055499* \exp(84.3637X + 351.03X^2)$	0.01 – 0.13	345

С повышением температуры исходной смеси возрастала удельная производительность вследствие увеличения движущей силы процесса и коэффициентов диффузии компонентов смеси в полимерах, образующих селективный слой мембран. Опытные точки хорошо ложились на прямую в координатах $\ln j$ - обратная температура. По результатам экспериментов с отечественными мембранами были определены энергии активации процесса (табл. 2.9.8).

Таблица 2.9.8. Величины энергий активации процесса испарения водно-спиртовых смесей через различные мембраны.

Мембрана	Соотношение компонентов смеси	Диапазон температур, °С	Энергия активации E_a , кДж/моль
МГА - 95	ИПС – Н ₂ О (88/12)	20 - 78	21.0
МГА - 100	-	20 - 80	27.0
МГ - 2	-	50 - 75	48.4
ПАСК	ИПС – Н ₂ О (82.5/17.5)	25 - 70	35.2
МГ - 2	ЭС - Н ₂ О (90/10)	40 - 75	26.3
Влацефан	ВВС - Н ₂ О (68/32)	60 - 79	44.4
Диацилл	ИПС – Н ₂ О (88/12)	40 - 78	31.5

В небольших пределах изменения температуры ($T_0 - 15^\circ\text{K}$) состав пермеата Y практически сохранялся постоянным для исследованных мембран и смесей. Указанное обстоятельство позволило полученные соотношения использовать для определения удельной производительности мембран и состава пермеата:

$$j = J_0(X) \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \frac{(T_0 - T)}{T_0 T}\right) \quad (2.9.1)$$

где $J_0(X)$ - удельная производительность мембраны в зависимости от состава смеси, измеренная при некоторой "стандартной" температуре T_0 ; E_a - "кажущаяся" энергия активации процесса испарения через мембрану.

С повышением давления под мембраной ее удельная производительность и содержание легкопроникающего компонента (воды) в пермеате снижались вследствие уменьшения движущей силы процесса и приближения состава пермеата к соответствующему равновесию пар - жидкость при атмосферном давлении.

Характер хода экспериментальных зависимостей $J(P)$ и $Y(P)$ позволил условно выделить из общего диапазона изменения давлений пермеата область эффективного режима, характеризующегося высокими селективностью и удельной производительностью, существенно не зависящими от давления (устранялось сопротивление массопереносу со стороны пермеата). Имелся участок кривой постоянного состава пермеата для $P < P_t$.

В случае мембран МГА, ПАСК, МГ-2 и смеси ИПС - вода 88/12 ($t = 72^\circ\text{C}$) величина P_t составляла порядка 0.1 от давления насыщенного пара пермеата.

В ходе работы были проведены ресурсные испытания элементов пилотного плоскокамерного мембранного модуля. В результате 225-суточного эксперимента было установлено, что конструкция элементов пилотного модуля обеспечивает длительную устойчивую работу мембран

в высокоэффективном режиме разделения [коэффициент разделения α достигал величины нескольких тысяч при удельной производительности до 3 кг/(м²·ч)].

Итак, опыт длительного промышленного использования показал, что испарение через мембрану позволяет резко снизить затраты на разделение азеотропных водно-органических смесей (до 40% от затрат на традиционные процессы).

Проведенные эксперименты показали, что мембраны на основе полиэлектролитного комплекса разработки АО "Полимерсинтез" превосходят промышленные мембраны типа поливиниловый спирт - полиакрилонитрил фирмы GFT по коэффициенту разделения смеси ИПС - вода на порядок ($\alpha > 10000$), а удельной производительности - в три раза. Это позволяет рекомендовать мембраны МГ-2 для промышленного использования.

На рисунке 2.9.13 приведена технологическая схема получения чистого этанола [80]. В подобных технологических схемах используются первапорационные установки с различными мембранными модулями, в том числе и с полуволоконными мембранными модулями [80-82]. При использовании первапорационного модуля с мембранами из поливинилового спирта удастся получить этанол со степенью очистки 99,95 %. Это происходит за счет того, что при разделении водно-этанольной смеси с помощью мембран из поливинилового спирта системы ведут себя по-разному, в зависимости от состава: при низких концентрациях воды и при низких концентрациях этанола. При концентрациях спирта менее 10% мембрана сильно набухает, вследствие чего не наблюдается никакой селективности. При концентрации воды ниже 10% тот же самый полимер обнаруживает высокую селективность по отношению к воде при достаточной величине потока (рис. 2.9.14).

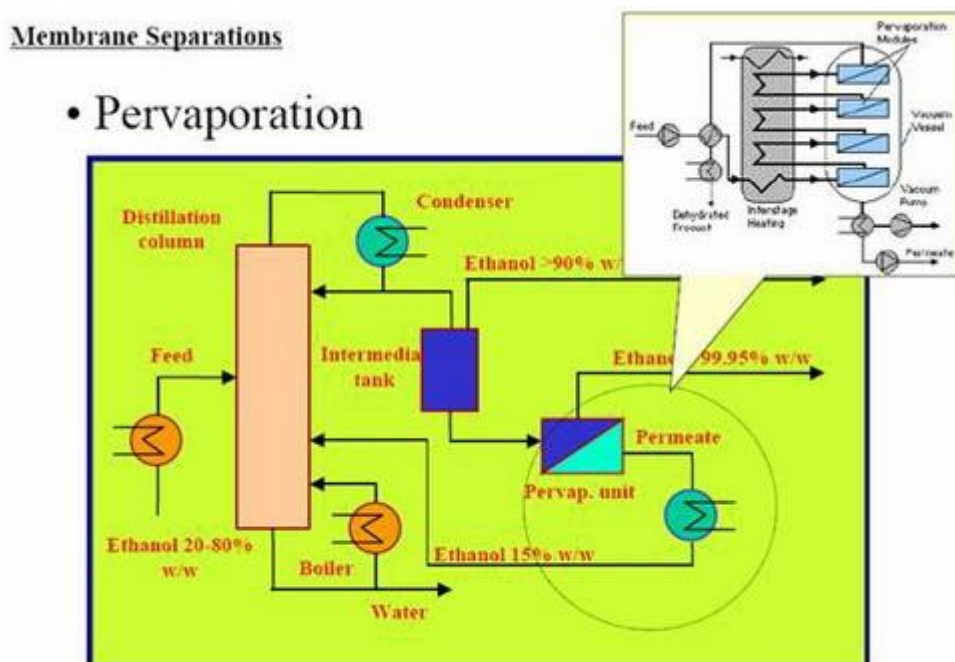


Рис. 2.9.13. Технологическая схема получения чистого этанола.

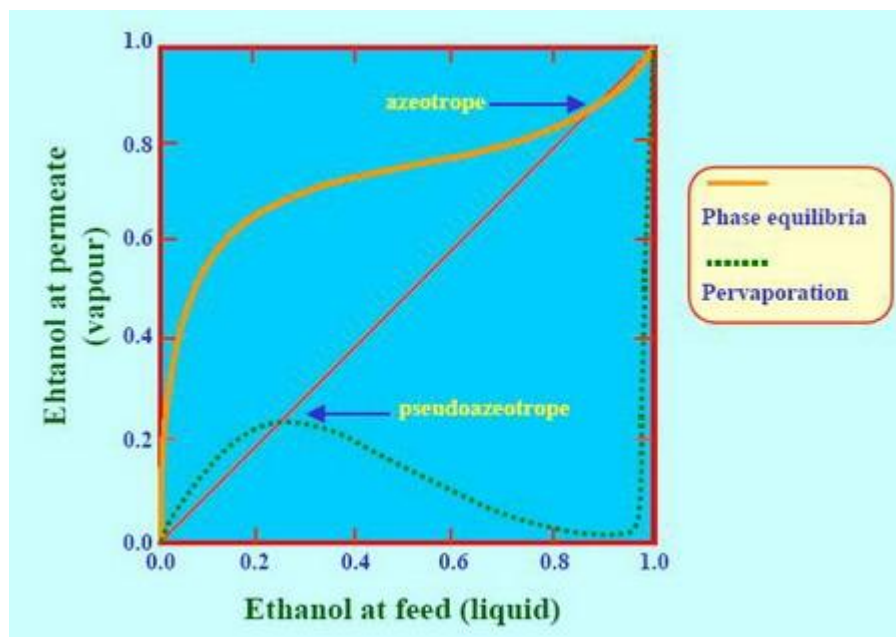


Рис. 2.9.14. Диаграмма фазового равновесия пар-жидкость в смеси этанол-вода.

Аналогичные установки используются при производстве вин и ликеров для обеспечения необходимого содержания спирта в конечном продукте. В зависимости от технологии производства спиртных напитков используются различные мембраны. В случае необходимости увеличить концентрацию спирта, например, при производстве ликеров, используются водопроницаемые мембраны [82], тогда как при необходимости уменьшить концентрацию спирта, например, при производстве вина или пива, используются мембраны, через которые проходят молекулы этанола [83-88].

В последние годы одним из интенсивно разрабатываемых подходов к проведению непрерывной ферментации биомассы является интегрирование стадии выделения спиртов с процессом ферментации – так называемая экстрактивная ферментация. Проведение процесса по такой технологии позволяет минимизировать ингибирующее действие спиртов на микроорганизмы, повысить производительность реактора и снизить энергозатраты на последующее концентрирование целевого продукта. Использование для этих целей первапорационного мембранного биореактора открывает перспективный путь экономичного получения биоэтанола и биобутанола [86-89].

Процесс испарения через мембрану активно исследуется применительно к задачам разделения ферментационных смесей и одним из наиболее перспективных органофильных полимеров является поли-1-триметилсилил-1-пропин (ПТМСП) – самый высокопроницаемый из известных на сегодняшний день полимеров. Нанопористая природа этого органофильного полимера обеспечивает высокие селективности первапорационного выделения большого класса органических соединений из водно-органических смесей. В этой связи, в рамках ряда национальных и международных программ в России ведутся исследования по разработке технологии получения мономера, полимера и высокопроизводительных первапорационных мембран из ПТМСП.

В Лаборатории Полимерных Мембран Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева впервые проведено систематическое исследование первапорационного разделения искусственных и реальных смесей этанольной ферментации через образцы ПТМСП, синтезированные в различных условиях и имеющих различные молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру цепи. Показано, что в отличие от сложившегося в литературе

мнения (данные для традиционного катализатора $TaCl_5$), образцы ПТМСР, полученные на катализаторах $TaCl_5/Al(i-Bu)_3$ и $NbCl_5$, обладают хорошей химической стабильностью в условиях разделения ферментационных смесей.

Изучен механизм засорения нанопористых мембран ПТМСР в процессе первапорационного разделения ферментационных смесей, что связано с сорбцией в нанопустотах ПТМСР низколетучих и практически не проникающих через мембрану в режиме вакуумной первапорации побочных продуктов ферментации (например, диолов). Предложена методика регенерации свойств ПТМСР мембран периодической экстракцией низколетучих веществ из мембраны с помощью обогащенного по органическим компонентам пермеата.

Разработана методика формования и получены лабораторные образцы асимметричных мембран из ПТМСР, демонстрирующие высокий уровень селективности и проницаемости в процессах органофильной первапорации.

Были синтезированы образцы ПТМСР, позволившие разработать методику получения композиционных полуволоконных мембран с активным асимметричным слоем из ПТМСР. В настоящее время зарубежные компании внедряют в промышленность аналогичные технологические схемы получения этанола из ферментативных растворов [90]. На рисунке 2.9.15 приведена технологическая схема гибридного процесса, включающая в себя две первапорационные установки, подобные установки производятся с различными мембранными модулями, в том числе и с полуволоконными модулями.

Ферментативная жидкость исходно содержит 5-10% этанола. На первой стадии процесса отфильтрованная ферментативная жидкость поступает на первую первапорационную установку (гидрофобная первапорация), с которой выходит пар, содержащий 20-25% этанола. После прохождения через дефлегматор, этанол с концентрацией около 90-95% поступает на вторую первапорационную установку (гидрофильная первапорация), где происходит дегидратация спирта. Этанол на выходе имеет чистоту более 99%.

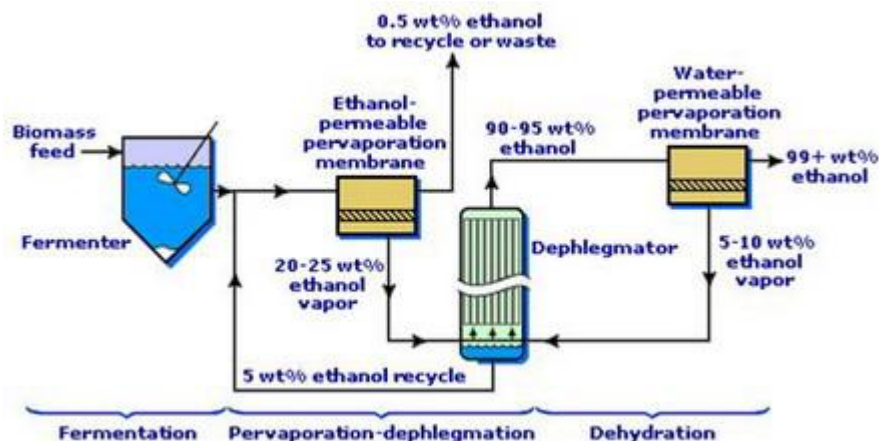


Рис. 2.9.15. Технологическая схема получения этанола из ферментативной жидкости.

2.9.2. Применение ИМ при производстве соков

Большое распространение первапорационные установки, и в частности, установки с полуволоконными мембранами, получили при производстве соков.

При производстве соков есть стадия, на которой получают концентраты. Полученные соки проходят предварительную очистку для удаления взвешенных веществ. В дальнейшем они

поступают на стадию концентрирования. Основной проблемой концентрирования подобных жидкостей является сохранение большого количества биологически активных веществ, содержащихся в подобных смесях.

При концентрировании с применением термообработки велика возможность термической деструкции органических соединений, а также большое количество соединений испаряется при термообработке. Традиционные мембранные методы концентрирования, такие как обратный осмос, являются экономически невыгодными при подобных масштабах производства [1, 80, 82, 85].

С этой точки зрения очень перспективным является метод первапорации. Существует большое количество публикаций, в которых описан метод выделения биологически активных органических соединений из соков методом первапорации [80, 82, 85, 91-93]. Этот процесс представляет собой типичный пример гидрофобной первапорации. Соки, обедненные органическими веществами концентрируют традиционными методами концентрирования, после чего на последней стадии в них добавляют концентрат биологически активных веществ, выделенный ранее методом первапорации.

2.9.3. Выделение экстрактов, ароматизаторов и БАК

В настоящее время все производства, использующие ароматизаторы, экстракты и биологически активные соединения в качестве добавок, стремятся к получению натуральных компонентов, и к сокращению использования химически полученных веществ. Перапорация оказалась одним из наиболее выгодных методов выделения ароматизаторов и биологически активных веществ, а также разделения экстрактов и различных смесей.

Компания TNO [80] выделяет три основных области применения первапорации:

- выделение биологически активных компонентов из луковой шелухи
- выделение ароматизаторов и биологически активных комплексов из кофе, какао, чая
- выделение ароматизаторов и биологически активных комплексов из фруктов.

Несмотря на перспективность переработки луковой шелухи, данное производство еще не нашло широкого применения. Выделение концентратов чая, кофе и кофе достаточно развито в мире, и на данный момент существуют традиционные технологии извлечения подобных концентратов, в частности: дистилляция, экстракция органическими растворителями, CO₂-экстракция. Однако, у этих технологий есть некоторые существенные недостатки. При проведении дистилляции большое количество биологически активных веществ подвергается деструкции или испаряется. При проведении различного вида экстракций одновременно экстрагируются другие классы соединений. Применение первапорации позволяет устранить данные недостатки, первапорационные установки обеспечивают высокую селективность извлекаемых компонентов и их химическую стабильность при извлечении [80, 82].

Третья область, применение первапорации при получении концентратов биологически активных веществ из соков, является самой распространенной из этих областей [80, 82, 94]. Существующие установки позволяют получать концентраты стоимостью 2,5-15 евро/л, при этом степень концентрирования составляет около 100-500 раз. Данная цена в несколько раз меньше, чем стоимость аналогичных концентратов, полученных другими методами [73].

При получении концентратов из соков используют полуволоконные мембраны из таких полимерных материалов как полидиметилсилоксан, сополимер этилен винил ацетата, сополимер этилен пропилен диена. Как уже описывалось ранее, на параметры разделения большое значение оказывает выбор материала для мембраны. В таблице 2.9.9 представлены параметры полуволоконных мембран, изготовленных из различных материалов.

Таблица 2.9.9. Параметры полуволоконных мембран, изготовленных из EVA (сополимер этилен винил ацетата) и EPDM (сополимер этилен пропилен диена).

Composite membrane	EVA	EPDM
$J_{\text{water}} (\times 10^3) (\text{kg/h.m}^2)$	12.16	5.0
Selectivity	4443	8171
$K_{\text{ov}} (\times 10^6) (\text{m/s})$	17.19	14.69
Membrane area required (m^2)	84	98
EH flow rate (kg/h) ^a	0.937	0.936
Water flow rate (kg/h) ^a	1.023	0.556

На рисунке 2.9.16 показано соотношение мембранных материалов, которые используются для переработки при выделении концентратов из соков [95].

В таблице 2.9.10 показаны результаты сравнения эффективности плосколистовых (Pervap 1060) и полуволоконных мембран (EPDM) при получении концентрата из соков. Полученные результаты говорят о том, что при осветлении соков полуволоконные мембраны показывают эффективность процесса, превышающую плосколистовые мембраны практически в семь раз.

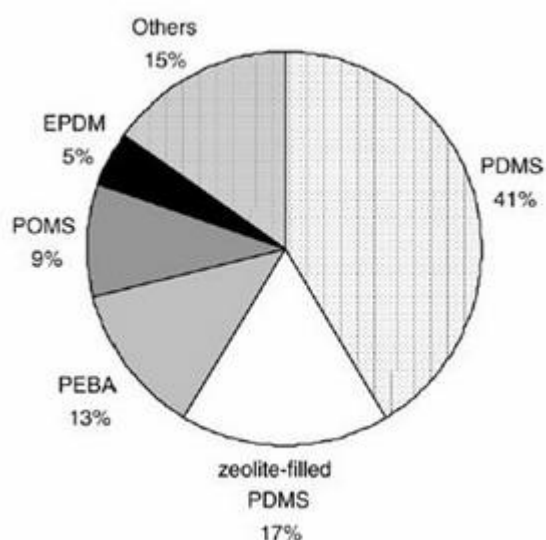


Рис. 2.9.16. Материалы переработочных мембран, используемых при концентрировании соков. EPDM – сополимер этилен пропилен диена, POMS – полиоктилметилсилоксан, PEBA – полиэфир блок полиамид, PDMS – полидиметилсилоксан.

Таблица 2.9.10. Сравнение эффективности плосколистовых и полуволоконных мембран при концентрировании соков.

Membrane	Selectivity	
	Pervap 1060	EPDM composite hollow fiber
Fruit juice		
Single-strength pineapple juice	5.7	ND
Clarified pineapple juice	≈1	6.7
Single-strength passion fruit	2.7	ND
ND, not determined		

Несмотря на эффективность применения полуволоконных мембран следует отметить, что в пищевой промышленности полуволоконные мембраны для первапорации используются гораздо реже, чем в других областях, где используются первапорационные установки.

Очевидно, это связано с тем, что при подаче смесей в первапорационный модуль, жидкость не должна содержать взвешенных частиц. При использовании полуволоконных модулей разделяемая смесь обычно подается на внешнюю сторону, и попадание взвешенных частиц в зазор между пучком полуволоконных мембран может привести к выходу модуля из строя.

В обзорной статье [95], посвященной выделению биологически активных веществ и летучих органических соединений из соков, приведена таблица, содержащая 70 вариантов эффективного разделения на первапорационных установках. Из этих 70 вариантов только 7 используют полуволоконные мембраны, что составляет ровно 10%. Наибольшее предпочтение отдается плосколистным (плоскорамным) мембранным модулям.

2.10. Перспективные области применения процесса ИМ

В химическом и нефтехимическом синтезе на различных технологических стадиях образуются трудноразделимые близкикопящие и азеотропные смеси, компоненты которых являются по своей природе растворителями. Разделение подобных смесей обычно осуществляют традиционными методами - такими как азеотропная и экстрактивная ректификация и т. д. Однако это не всегда эффективно и часто сопряжено со значительными материально-техническими затратами. Так, в основном органическом синтезе стоимость процессов разделения достигает 50% стоимости всего производства.

Наряду с высокой стоимостью традиционным процессам разделения азеотропных и близкикопящих смесей присущи такие недостатки, как загрязнение продуктов разделительным агентом, экологическая опасность, громоздкость оборудования, трудности при пуске, регулировании и остановке.

Испарение через мембрану как промышленный процесс разделения азеотропных и близкикопящих смесей в настоящее время делает лишь первые, однако, достаточно уверенные шаги. Перспективными областями применения испарения через мембрану следует считать процессы разделения, очистки, регенерации жидких смесей в химической, нефтехимической, лакокрасочной, текстильной, фармацевтической, электронной, спиртовой, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности.

Учитывая быстрый процесс в развитии этой новой технологии, можно предположить, что в будущем испарение через мембрану в сочетании с традиционными методами разделения, прежде всего с азеотропной ректификацией и некоторыми другими.

В свою очередь, перспективными направлениями развития процесса испарения через мембрану являются повышение производительности и срока службы мембран, удешевление мембранных модулей, моделирование и оптимизация комбинированных технологических схем, включающих как испарение через мембрану, так и традиционные процессы разделения.

На основании всего вышеизложенного можно сформулировать **основные преимущества процесса испарения через мембрану**. Основными из них являются:

- безреагентность, при этом снижается экологическая опасность производства;
- высокая эффективность при низких содержания воды в разделяемых смесях;
- хорошая управляемость, поскольку мембраны работают длительное время без регенерации в широких температурных и концентрационных диапазонах;
- малая чувствительность процесса к изменениям расхода исходной смеси;
- простой контроль за качеством получаемого продукта;
- продукт не содержит примесей ароматических соединений;
- простой способ пуска и остановки процесса;
- мембранные модули не требуют больших производственных помещений в отличие от высоких ректификационных колонн, применяемых в традиционных технологиях;
- простота увеличения мощности сепарационной установки, так как в случае необходимости можно подключить параллельно дополнительное число мембранных секций.

2.11. Дополнительная литература по ИМ

В данном разделе приведен полный список литературы к разделу

2. Испарение через мембрану (ИМ)

Список литературы:

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию М.: Мир, 1999. С. 513.
2. Поляков А.М. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ. Часть 1 (обзор) // Серия. Критические технологии. Мембраны, 2004, № 4 (24), с. 29-44.
3. Aptel P., Cuny J., Jozefowics, Morel G., Neel J., Chaufer B. // Europ. Polym. J. 1978. V. 14. P. 595-599.
4. Mulder M.H.V., Kruitj. F., Smolders C.A. // J. Membrane Sci. 1982. V. 11. P. 349-363.
5. Barton A.F.M. // Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 731-753.
6. Paul D.R., Ebra-Lima O.E. // J. Appl. Pol. Sci. 1971. V. 15. P. 2199-2210.
7. Paul D.R. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 1221-1230.
8. Aptel P., Cuny J., Josefovicz J., Morel G., Neel J. // J. Appl. Pol. Sci. 1974. V. 18. P. 365.

9. Cobasso I., Jagur-Grodzinski and D. Vofsi // J. Appl. Pol. Sci. 1974. V. 18. P. 2137.
10. Fuhrmann J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 303-309.
11. Kim S.N., Kammermayer K. // Separation Sci. 1970. V. 5. P. 679.
12. Brun J.P., Ph. D. thesis. University of Paris VII. June 1981.
13. Suzuki F., Onorato // J. Appl. Pol. Sci. 1982. V. 7. P. 4229.
14. Fujita H. // Fortsch. Hochpolym. Forsch. 1961. V. 3. P. 1-47.
15. Fels M. // AIChE Symp. Ser. 1972. N 86 (120). P. 49-57.
16. Fels M., Huang R.Y.M. // J. Macromol. Sci. 1971. V. 5. N 1. P. 89-110.
17. Krewinghaus A.B. Ph. S. thesis. Massachusetts Institute of Technology. April 1966.
18. Greenlaw F.W., Sheldon R.A., Thompson F.V. // J. Membrane Sci. 1977. V. 2. P. 333.
19. Tock B.W.M., Yu J. Cheung, Cook R.L. // Sep. Sci. 1974. V. 9. P. 361.
20. Aptel P., Cuny J. et. al. // J. Appl. Pol. Sci. 1974. V. 18. P. 351.
21. Huang R.Y., Lin V.J.C. // J. Appl. Pol. Sci. 1968. V. 12. P. 2615.
22. Long R.B. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1965. V. 4. P. 445.
23. Chandler H.W., Zandley E.J. // AIChE J. 1961. V. 7. P. 295.
24. McCall D.W. // J. Pol. Sci. 1975. V. 16. P. 151.
25. Mulder M.H.V., Franken A.C.M., Smolders C.A. // J. Membrane Sci. 1985. V. 23. P. 41-58.
26. Maeres P., Meares P. (Ed). Membrane Separation Processes. Elsevier. Amsterdam. 1976.
27. Rosenbaum S., Cotton C. // J. Pol. Sci. 1969. A-1. V. 7. P. 101.
28. Meares P. // Ber. Bunsengen. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 342.
29. Hermans P.H., Vermaas // J. Membrane Sci. 1946. V. 1. P. 144-155.
30. Mulder M.H.V. // Pervaporation. 1984. Twente.
31. Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. /. GFT, Bakish Materials Co. prospects 1987.
32. Arjan Willem Verkerk Application of silica membranes in separations and hybrid reactor systems // PhD Work, 2003, Technische Universiteit Eindhoven, p. 157.
33. J. Sekulić, J.E. ten Elshof, D.H.A. Blank Separation mechanism in dehydration of water/organic binary liquids by pervaporation through microporous silica // Journal of Membrane Science. 2005. V. 254. P. 267-274.
34. Ujjal K. Ghosha, Narayan C. Pradhan, Basudam Adhikari Separation of water and o-chlorophenol by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membranes and application of modified Maxwell-Stefan equation // Journal of Membrane Science. 2006. V. 272. P. 93-102.
35. Cristina C. Pereira, Cláudio P. Ribeiro Jr., Ronaldo Nobrega, Cristiano P. Borges Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices Review // Journal of Membrane Science. 2006. V. 274. P. 1-23.
36. M. Khayet, M.M. Nasef, J.I. Mengual Radiation grafted poly(ethylene terephthalate)-graft-polystyrene pervaporation membranes for organic/organic separation // Journal of Membrane Science. 2006. V. 263. P. 77-95.
37. D.M. Sullivan, M.L. Bruening Ultrathin, cross-linked polyimide pervaporation membranes prepared from polyelectrolyte multilayers // Journal of Membrane Science. 2005. V. 248. P. 161-170.
38. Christopher J. Orme, Michael G. Jones, Frederick F. Stewart Pervaporation of water from aqueous HI using Nafion®-117 membranes for the sulfur-iodine thermochemical water splitting process // Journal of Membrane Science. 2005. V. 252. P. 245-252.
39. Samuel P. Kusumocahyo, Takayuki Ichikawa, Toshio Shinbo, Takashi Iwatsubo, Mitsuyoshi Kameda, Katsuhide Ohi, Yasuo Yoshimi, Toshiyuki Kanamori Pervaporative separation of organic mixtures using dinitrophenyl group-containing cellulose acetate membrane //

Journal of Membrane Science. 2005. V. 253 P. 43–48. Nick Wynn Pervaporation Comes of Age // www.cepmagazine.org October 2001, p. 66-72.

40. Liu S.X. Membrane Technology for Postharvest Processing of fruits and vegetables // *Stewan Postharvest Review*, 2005, 2 : 1, p. 1-11.

41. Fontalvo, J., Fourcade, E., Wijers, J.G., Vorstman, M.A.G., Keurentjes, J.T.F. Design of a pervaporation module using computational fluid dynamics. Validation of the CFD calculations using ultrasound computer tomography measurements // 2003 Annual Meeting, San Francisco, Nov. 16-21 Modelling of membrane transport session, p. 1-6.

42. Edgar Quiñones-Bolaños, Hongde Zhou, Ranganathan Soundararajan, Lambert Otten Water and solute transport in pervaporation hydrophilic membranes to reclaim contaminated water for micro-irrigation // *Journal of Membrane Science*. 2005. V. 252. P. 19–28.

43. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // *Соросовский образовательный журнал*, 2001, Т. 7, №1, с. 51-56

44. Материалы официального сайта Лаборатории Полимерных Мембран Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева

45. Материалы официального сайта компании TNO <http://www.tno.com>

46. LI Gang, LIN Rui-sen, KIKUCHI Eiichi, MATSUKATA Masahiko Growth mechanism of a preferentially oriented mordenite membrane // *J Zhejiang Univ SCI* 2005 6B(5):369-372

47. T.A. Peters, J. Fontalvo, M.A.G. Vorstman and J.T.F. Keurentjes Catalytic pervaporation membrane reactors for the integrated reaction and separation in condensation reactions // 2003 Annual Meeting, San Francisco, CA, Nov 16-21, p. 1-6

48. H.M. van Veen REDUCTION OF ENERGY CONSUMPTION IN THE PROCESS INDUSTRY BY PERVAPORATION WITH INORGANIC MEMBRANES: TECHNO-ECONOMICAL FEASIBILITY STUDY // Final version of the final publishable report of project 'Inorganic membrane pervaporation': JOE3-CT97-0074, p. 1-29

49. Ulric Seah Improve Nano-Layer Silicate Thermal Stability via Silylation // THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND, Bachelor of Engineering Thesis, 2004, p. 54

50. Lieven Gevers The development and application of improved solvent resistant nanofiltration membranes, Katholieke Universiteit, hD Work, 2005, p. 224.

51. T.A. Peters, C.H.S. Poeth, N.E. Benes, H.C.W.M. Buijs, F.F. Vercauteren, J.T.F. Keurentjes Ceramic-supported thin PVA pervaporation membranes combining high flux and high selectivity; contradicting the flux-selectivity paradigm // *Journal of Membrane Science*, в печати

52. Wayne Yoshida, Yoram Cohen Removal of methyl *tert*-butyl ether from water by pervaporation using ceramic-supported polymer membranes // *Journal of Membrane Science* 229 (2004) 27–32

53. Wayne Yoshida and Yoram Cohen Ceramic-Supported Polymer Membranes for Pervaporation of Binary Organic/Organic Mixtures // *Journal of Membrane Science*, 2002, 201, p. 1-34.

54. Ю. И. Дытнерский Мембранные процессы разделения жидких смесей. М., 1975. С. 252.

55. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М., Химия, 1981. С. 464.

56. Hwang S.-T., Kammermeyer K. Membranes in Separations. New-York-London-Sydney-Toronto, 1975.

57. Rautenbach R., Albrecht R. // *J. Membr. Sci.* 1985. V.25. P.25

58. Berman A.S. // *J. Appl. Phys.* 1953. V. 24. No 9. P.1232.

59. Ерошенко В.М., Зайчик Л.И. Гидродинамика и теплообмен на пористых поверхностях. М., Наука, 1984, С. 158.

60. Shimizu H. // *J. Membr. Sci.* 1984. V. 17. P. 219 – 227.

61. Small-Scale Fuel Alcohol Production, USA-Department of Agriculture, Washington, DC, March 1980.
62. Menta G.D. // J. Membrane Sci. 1982. V. 12 P. 1-26.
63. Ishida and Kawamira K. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1982. V. 21. P. 690 – 695.
64. Ishida and Kawamira K. // J. Membrane Sci. 1985. V. 24 P. 271 – 283.
65. Ballweg A.H., Bruschke H.E.A., Schneider W., Tusel G.F. 5-th Int. Symp. On Alcohol Fuel Technology, Auckland, New Zeland, 1982.
66. Nguen Q.T., Maazouz A., Clement R. The 1987 Int. Congress on Membrane and Membrane Processes. Tokyo, 1987, (ICOM-87). P. 572.
67. Пат. 4405409 США, В 01 Д 13/01.
68. Gooding C.H., Bahouth // Chem. Eng. Commun. 1985. V. 35. P. 267 – 279.
69. Coldblatt M.E. Gooding, Ind. Membr. Process Symp. Houston – Texas, March 1985.
70. Xokhtari E. – Nejad and Scheider W. Membranes and Membrane Processes Plenum Press. New-York – London, 1986. P. 573 – 579.
71. Bruschke H.E., Tusel G.F. Membrane and Membrane Processes Plenum Press. New-York - London, 1986. P. 573 – 586.
72. Ю.И. Дытнерский, И.Р. Быков Испарение через мембрану как альтернатива азеотропной ректификации // Хим.Пром-ть, 1989, N 8. С. 569–577.
73. Fleming H.L. // Int. Conf. Of Fuel Alcohols and Chemicals. Guadalajara, Mexico, 1989.
74. Bruschke H.E.A. // Proc. Of 6-th ICPPCI-92. P. 499.
75. Ю. И. Дытнерский, И.Р. Быков Испарение через мембрану как промышленный процесс разделения азеотропных водно-органических смесей // Хим. Пром-ть, 1995, N 8. С. 439 – 445
76. Krug J. Losungsmittelruckgewinnung durch Pervaporationvom Experiment zur Industriellen Anwerdung AachenerKollodium, Aachen. Marv. 1991.
77. Deutsche Carbone, Geschäftseinheit GFT Firmenschrift – Referenzliste Friedrichsthaler Str., 19, 6680 Neunkirchen, Germany.
78. Blume I., Wijmans J.G., Baker R.W. // J. M. Sci., 1990. V. 49. P. 253.
79. Huang R.Y.M. // Pervaporation Membrane Separation Processes. 1991. P. 190.
80. Материалы официального сайта компании TNO
81. Материалы официального сайта компании по производству этанола из сахара Betheniville, France
82. Liu S.X. Membrane Technology for Postharvest Proceeeding of fruits and vegetables // Stewan Postharvest Review, 2005, 2 : 1, p. 1-11
83. Shujuan Tan, Lei Li, Zeyi Xiao, Youting Wu, Zhibing Zhang Pervaporation of alcoholic beverages—the coupling effects between ethanol and aroma compounds // Journal of Membrane Science 264 (2005) 129–136
84. S.J. Tan, Z.Y. Xiao, L. Li, F.W. Wu, Z.H. Xu, Z.B. Zhang, Experimental research on dealcoholization of wine bypervaporation, Fine Chem. 20 (2003) 69-75
85. H.O.E. Karlsson, G. Tragardh, Applications of pervaporation in food processing, Trends Food Sci. Tech. 7 (1996) 78-84
86. Материалы официального сайта Лаборатории Полимерных Мембран Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева
87. V.V. Volkov, A.G. Fadeev, V.S. Khotimsky, E.G. Litvinova, Ya.A. Selinskaya, J.D. McMillan, S.S. Kelley, Effects of Synthesis Conditions on the Pervaporation Properties of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] Useful for Membrane Bioreactors, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 91, 2271-2277

88. A.G. Fadeev, S.S. Kelley, J.D. McMillan, Ya.A. Selinskaya, V.S. Khotimsky, V.V. Volkov, Effect of yeast fermentation by-products on poly[1-trimethylsilyl]-1-propyne pervaporation performance, J. Membr. Sci, 2003, 214, 229-238
89. В.В.Волков, В.С.Хотимский, М.Б.Гокжаев, Е.Г.Литвинова, А.Г.Фадеев, С.С.Келли, Плотность и свободный объем сплошных мембран из политриметилсилилпропина, используемых для концентрирования этанола методом органофильной первапорации, Ж. физ. хим., том 71, №9, 1997, С.1556-1559
90. Материалы официального сайта компании MTR Inc.
91. Peng. M., Liu S.X. Recovery of aroma compounds from dilute bluebeny solution by pervaporation // Journal of Food Science, 2003, 68 (9), p. 2706-2710
92. Peng M., Vane L.M., Liu S.X. Recent Advances in voc removal from water by pervaporation // Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(1-3), p. 69-90
93. Jouquieres A., Clement R., Lochon P., Neel J., Dresch M., Chretien B. Industrial state-of-art of pervaporation in the countries // Journal of Membrane Science, 2002, 206, p. 87-117
94. Cristina Cardoso Pereira, Justino Meira Rufino, Alberto Claudio Habert, Ronaldo Nobrega, Lourdes Maria CorreiaCabral, Cristiano Piacsek Borges Membrane for processing tropical fruit juice // Desalination 148 (2002) 57–60
95. Cristina C. Pereira, Cl.audio P. Ribeiro Jr., Ronaldo Nobrega, Cristiano P. Borges Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices // Review, Journal of Membrane Science 274 (2006) 1–23

3. Мембранная дистилляция (МД)

- 3.1. История развития процесса МД
- 3.2. Разновидности вариантов осуществления процесса МД
- 3.3. Движущая сила процесса МД
- 3.4. Методы исследования процесса МД
- 3.5. Лабораторные ячейки, установки МД
- 3.6. Мембраны, применяемые в МД
- 3.7. Влияние основных технологических параметров на процесс МД
- 3.8. Пути интенсификации МД. Примеры эффективного разделения смесей МД
- 3.9. Техничко-экономические аспекты МД. Ограничения МД, преимущества МД по сравнению с другими процессами
- 3.10. Список дополнительной литературы к разделу

3.1. История развития процесса МД

Процесс мембранной дистилляции считается достаточно молодым процессом. Только в XX веке мембранная дистилляция начала привлекать к себе повышенное внимание исследователей. Начало изучения процесса мембранной дистилляции во многом являлось эмпирическим.

Процессы диффузии подробно рассматривались в научном мире, причем как в газовой, так и в жидкой фазе. Было отмечено, что молекулярная диффузия может происходить не только под действием градиента давления, концентраций или электрических потенциалов, но и под действием градиента температуры. В совершенно неподвижной газовой или жидкой смеси неизбежно возникает градиент концентрации в направлении данного температурного градиента (эффект Соре). Например, в двух соединенных между собой колбах, содержащих смесь, состоящую из 35,6% водорода и 64,4% неона устанавливается разница концентраций, равная 6,9%, если в одной колбе поддерживать температуру 290,4 К, а в другой 90,2 К [1]. Температурный градиент может вызвать диффузию какого-либо вида молекул в смеси при отсутствии градиента концентрации. В настоящее время этот процесс известен под названием термодиффузии. Более подробно теория термодиффузии излагается в работах [2, 3].

При развитии различных мембранных процессов появились процессы разделения, в которых движущей силой являлся градиент температур. В 50-60 годах учеными различных стран было опубликовано достаточно большое количество работ, посвященных подобным мембранным процессам. Следует упомянуть, что до 80-х годов мембранные процессы разделения жидких смесей, проходящие под влиянием температурного градиента, называли термоосмосом или термодиализом, причем если поток относится к кнудсеновскому режиму, то его называют термическим истечением.

Так же были осуществлены попытки разделения газовых смесей через плотные мембраны из различных материалов. Автор работы [4] показал экспериментально, что под действием температурного градиента через непористую резиновую мембрану преимущественно проходит либо CO_2 , либо H_2 .

В первую очередь пристальное внимание на процессы переноса через мембрану под действием температурного коэффициента было обращено биологами. Например, в работе [5] анализируется значение термоосмоса в биологических мембранах. В 1964 году автор работы [6] с сотрудниками, используя в качестве жидкой фазы воду, обнаружили значительные термоосмотические потоки в экспериментах с целлофановой мембраной Дюпон-600. Теоретическая интерпретация подобных явлений была достаточно подробно представлена только через несколько лет (1967) в работе [7].

Самое существенное в работах до 80-х годов – гипотеза о переносе через мембрану потока жидкой фазы, а не паров растворителя, как принято считать сейчас. Тем не менее, анализ экспериментального материала, содержащегося в этих ранних работах, может быть полезен для общего понимания процесса.

Данные разных исследователей имеют значительное расхождение. Так, например, авторы статьи [8] не обнаружили эффект термоосмоса на целлофановых мембранах, в то время как в работах [9-14] на таких же мембранах были зарегистрированы значительные термоосмотические потоки.

Расходятся данные, показывающие зависимость удельной производительности от температурного градиента. Авторы работ [10, 15] сообщают об увеличении потока пермеата с ростом перепада температур через мембрану. Имеются сведения о постоянстве потоке пермеата при изменении разности температур.

В различных работах встречаются разные точки зрения относительно связи средней температуры системы с удельной производительностью. Удельная производительность, как правило, увеличивается с увеличением средней температуры системы [10, 15, 16]. В то же

время имеются сообщения об уменьшении потока пермеата [12, 13] для тех же самых полимерных систем. Более того, показано, что при $T_{ср} = 55^{\circ}\text{C}$ направление потока через мембрану претерпевает инверсию, т.е. вода идет от холодной зоны к тёплой. В работе [17] установлено увеличение потока воды с увеличением $T_{ср}$ в пористых мембранах. Есть точка зрения, что термоосмотический эффект может встречаться только в мембранах, имеющих поры малого диаметра [9, 10, 15, 16]. Однако авторы работ [17-20] обнаружили значительные потоки через крупнопористые мембраны. Ранее опубликованные результаты опытов с пористыми тефлоновыми мембранами свидетельствуют о прохождении через эти мембраны наибольших термоосмотических потоков.

В работе [21] впервые был рассмотрен массоперенос между частями полужеек для малой разности температур и давления. В работах [14, 16] рассмотрена модель мембраны положительного проникания пермеата как системы, в которой пермеат является растворённым веществом, а мембрана является зафиксированным растворителем при определенных внешних условиях.

В начале 80-х годов авторами работ [14, 18, 19, 22] было показано, что массоперенос в пористых мембранах идет не в соответствии с эффектом Сора, а имеет место процесс испарение-диффузия-конденсация под действием капиллярных сил. Процесс получил в то время название **мембранной дистилляции (МД)**. Движущей силой МД является разность химических потенциалов по обе стороны мембраны, которая обусловлена градиентом температуры и соответственно градиентом давления паров. Под действием градиента давления паров парообразный растворитель двигается внутри сообщающихся пор и переходит от теплой стороны мембраны к холодной. Решающую роль играет гидрофобность мембраны, которая препятствует проникновению жидкой фазы в поры, причем поры гидрофобной мембраны заполнены только парогазовой смесью. Таким образом, в 80-х годах было сформулировано понятие мембранной дистилляции как процесса, основанного на проницаемости пористой гидрофобной мембраны для пара и одновременно непроницаемости этой мембраны для несмачивающих жидкостей. Схематично процесс мембранной дистилляции представлен на рисунке 3.1.1, а основные характеристики процесса в таблице 3.1.1.

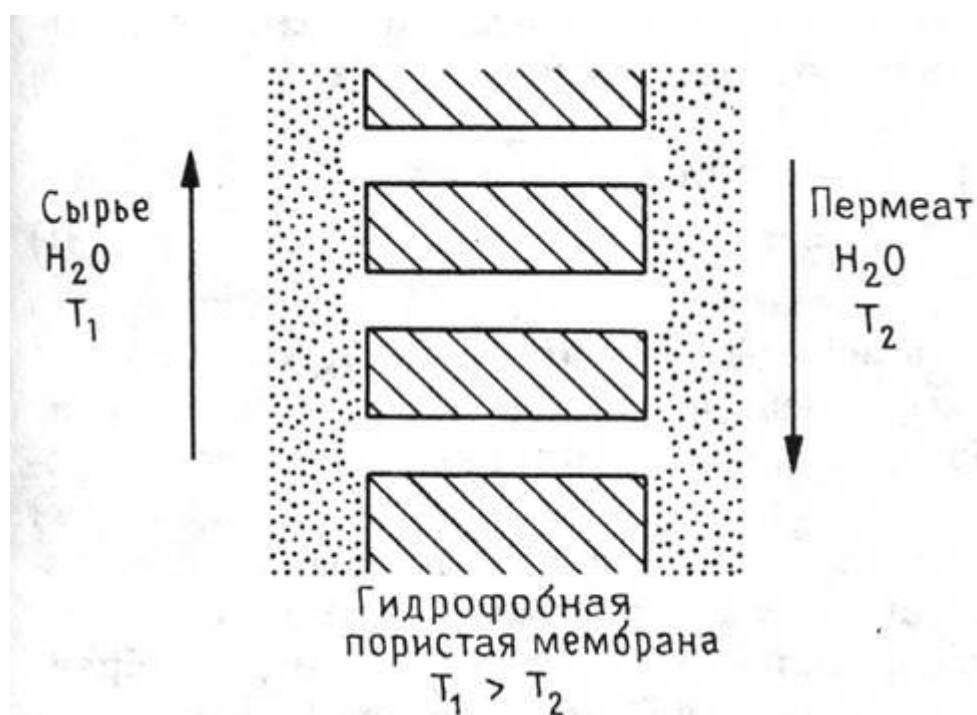


Рис. 3.1.1. Схематичное представление процесса мембранной дистилляции.

Таблица 3.1.1. Основные характеристики процесса мембранной дистилляции.

Движущая сила	Разность температур и давлений пара
Размер пор	0,2 – 1,0 мкм
Тип мембраны	Пористая симметричная или асимметричная
Мембранные материалы	Гидрофобные (ПТФЭ, полипропилен)
Пример объекта разделения	Получение чистой воды из растворов солей

За последние два десятилетия процесс мембранной дистилляции развивался следующим образом [23].

В 1997 году Лаусоном и Ллойдом (Lawson and Lloyd) был опубликован обзор, посвященный мембранной дистилляции, в котором была дана общая терминология и концепция процесса, включающий в себя описание транспорта в процессе мембранной дистилляции, свойства мембран и конструкции мембранных модулей. В этом же году **Сиркар (Sirkar)** опубликовал обзор о мембранных методах разделения, включающий в себя мембранную дистилляцию, так же в этом обзоре были описаны области применения мембранной дистилляции и возможность включения данного процесса в гибридные технологии.

К 1999 году появилось несколько публикаций о применении мембранной дистилляции как высокоэффективного процесса разделения. **В 1999 году** исследование **Грита и Каракульски (Gryta and Karakulski)** показало, что в процессе концентрирования концентрированной эмульсии масло-вода методом мембранной дистилляции возможно получить высокообогащенную маслом систему.

В 2000 году Томашевска (Tomaszewska) рассматривает процесс мембранной дистилляции как альтернативу традиционным методам очистки сточных вод и водоподготовки в пищевой промышленности, а также как метод концентрирования неорганических кислот.

Анализ литературы, посвященной прямой контактной мембранной дистилляции, выявил широкие области применения мембранной дистилляции в промышленности, такие как обессоливание растворов и очистка воды (**Burgoyne and Vahdati, 2000; Cath et al., (2004). Gryta et al. (2001) and Karakulski et al. (2002)**), что позволило предположить возможность использования мембранной дистилляции для очистки сточных вод и получения питьевой воды.

Также **в 2001 году Грита (Gryta)** рассматривает возможность применения мембранной дистилляции для получения ультрачистой воды, удаления продуктов метаболизма в биореакторах, концентрирования растворов солей и кислот.

Применение вакуумной мембранной дистилляции для концентрирования фруктовых соков впервые было описано **Калабро** с сотрудниками еще **в 1994 году (Calabro)**. **В 2002 году Бандини и Сартти (Bandini and Sarti)** создана экспериментальная установка и опубликованы результаты ее испытаний.

В 2003 году Дхаби с сотрудниками (Dhahbi and Bouguecha) рассматривают процесс мембранной дистилляции как энергомичный процесс, позволяющий использовать

термическую энергию различных источников, например, геотермальную энергию, используя гибридную установку мембранной дистилляции с газовым зазором, совмещенную с кристаллизацией в кипящем слое для обессоливания воды.

3.2. Разновидности вариантов осуществления процесса МД

В процессе мембранной дистилляции нагретая разделяемая смесь (водный раствор) приходит в контакт с одной стороной гидрофобной микропористой мембраны. Гидрофобная природа мембраны препятствует проникновению воды в поры, что приводит к образованию парожидкостной поверхности раздела на каждом выходе из поры. На рисунке 3.2.1 изображен разрез гидрофобной мембраны с прямыми цилиндрическими порами, которая находится в контакте с водным раствором. Данный рисунок иллюстрирует, как граница раздела пар-жидкость расположена в открытых порах [24].

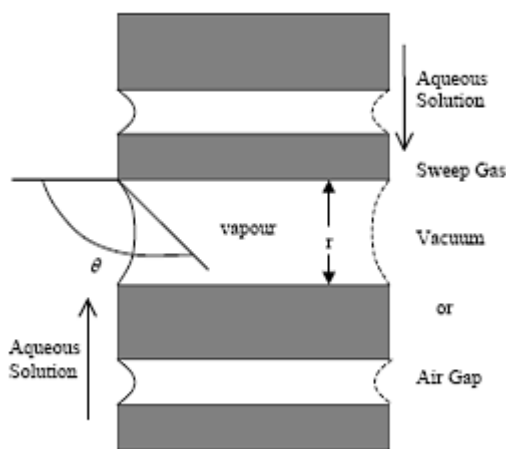


Рис. 3.2.1. Граница раздела пар-жидкость в открытых порах при мембранной дистилляции.

Можно выделить четыре основных варианта проведения процесса мембранной дистилляции, которые различаются по способу формирования поверхности, на которой происходит конденсация пара, прошедшего через мембрану [24-26].

1. Контактная мембранная дистилляция (КМД)

При контактной мембранной дистилляции в аппарате с двух сторон мембраны находятся жидкости с различной температурой. Данный процесс имеет высокую удельную производительность, до 75 л/м²ч пермеата, при пониженной селективности – около 98-99%. Схематично процесс представлен на рисунке 3.2.2.

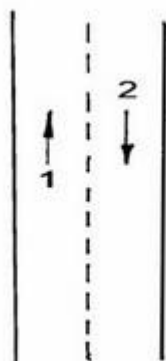


Рис. 3.2.2. Принципиальная схема процесса контактной мембранной дистилляции: 1 – нагретый раствор; 2 – холодный дистиллят.

2. Мембранная дистилляция с газовым зазором (МДГЗ)

При мембранной дистилляции с газовым зазором поверхность, на которой конденсируется пар, отделена от мембраны газовым зазором. Данный процесс имеет высокую селективность ($> 99,99\%$ по солям) и низкую производительность – до $20 \text{ л/м}^2\text{ч}$. Схематично процесс мембранной дистилляции с газовым зазором представлен на рисунке 3.2.3.

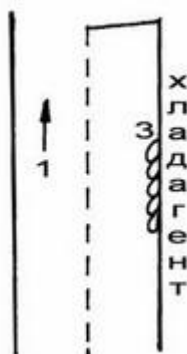


Рис. 3.2.3. Принципиальная схема процесса мембранной дистилляции с газовым зазором: 1 – нагретый раствор; 3 – капли конденсата.

На рисунке 3.2.4 представлена более детальная схема процесса мембранной дистилляции с газовым зазором, который подробно разобран в работе [24].

Механизм данного процесса включает в себя следующие стадии:

- подвод тепла из объема к поверхности мембраны 1;
- испарение воды из горячего раствора на поверхности 1;
- диффузия пара через мембрану, от поверхности 1 к поверхности 2;
- диффузия водяного пара через газовый зазор, от поверхности мембраны к пленке конденсата 3;

- конденсация водяного пара на пленке конденсата 3;
- отвод тепла через пленку конденсата к хладагенту, от 3 до 4.

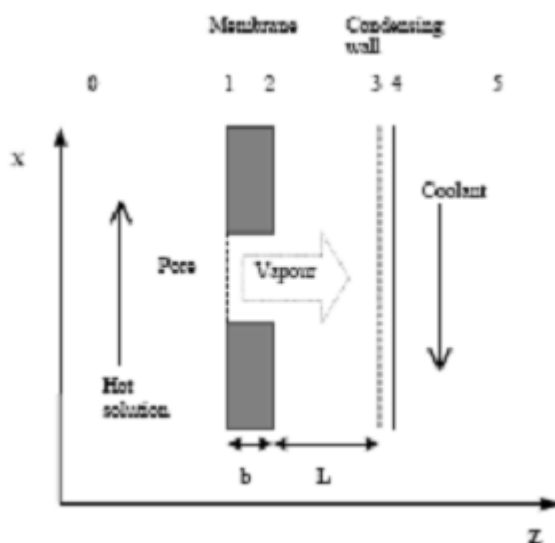


Рис. 3.2.4. Схематичное изображение модуля для мембранной дистилляции с газовым зазором: «0-1» - канал для потока горячей разделяемой смеси; «1-2» - высокопористая мембрана; «2-3» - газовый зазор; «3-4» - тонкий конденсационный слой; «4-5» - канал для хладагента.

3. Мембранная дистилляция с газом-носителем (МДГН)

При мембранной дистилляции с газом-носителем поверхность, на которой конденсируется пар, отделена от мембраны потоком инертного газа-носителя. Такой процесс имеет высокую селективность ($> 99,99\%$ по солям) и высокую производительность – до $50-70 \text{ л/м}^2\text{ч}$. Схематично процесс мембранной дистилляции с газом-носителем представлен на рисунке 3.2.5.

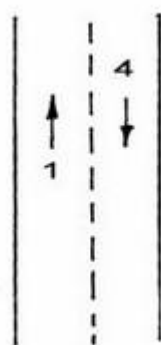


Рис. 3.2.5. Принципиальная схема процесса мембранной дистилляции с газом-носителем: 1 – нагретый раствор; 4 – газ-носитель.

4. Вакуумная мембранная дистилляция (ВМД)

При вакуумной мембранной дистилляции поверхность, на которой конденсируется пар, отделяется от мембраны путем создания вакуума с другой стороны мембраны. Высокая удельная производительность и низкая селективность, это связано с наличием гидрофильных дефектов на поверхности мембраны. Схематично процесс вакуумной мембранной дистилляции представлен на рисунке 3.2.6.

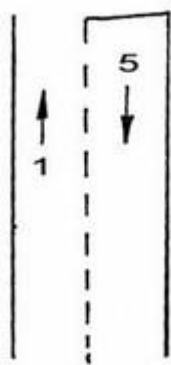


Рис. 3.2.6. Принципиальная схема процесса вакуумной мембранной дистилляции: 1 – нагретый раствор; 5 – вакуум.

5. Мембранная дистилляция с жидкостным зазором (МДЖЗ)

При мембранной дистилляции с жидкостным зазором наблюдается низкая селективность и низкая производительность. Однако одним из основных преимуществ мембранной дистилляции с жидкостным зазором является простота схемы, в частности, отсутствие циркуляции дистиллята, что позволяет успешно использовать данную схему, например, в процессах опреснения воды. Схематично процесс мембранной дистилляции с жидкостным зазором представлен на рисунке 3.2.7.

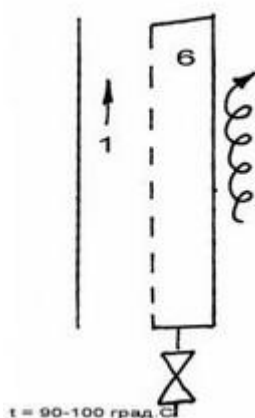


Рис. 3.2.7. Принципиальная схема процесса мембранной дистилляции с жидкостным зазором. 1 – нагретый раствор; 6 – жидкостной зазор.

В настоящее время успешно используются установки мембранной дистилляции, работающие по все четырем схемам, однако, наибольшее распространение получили вакуумная мембранная дистилляция и мембранная дистилляция с газовым зазором.

3.3. Движущая сила процесса МД

Процесс мембранной дистилляции осуществим при соблюдении **следующих параметров** [24]:

мембрана должны быть пористой;

мембрана не должна смачиваться разделяемой жидкой смесью;

в порах мембраны не должно проходить капиллярной конденсации;

наличие мембраны не должно нарушать парожидкостное равновесие компонентов разделяемой жидкой смеси;

как минимум одна сторона мембраны должна быть в прямом контакте с жидкостью;

для каждого компонента движущая сила разделения на данной мембране соответствует градиенту парциальных давлений в газовой фазе.

В процессе мембранной дистилляции жидкость благодаря гидрофобным свойствам мембраны не может войти в мембрану. Внутри мембраны находится воздух с водяным паром, и пар с легкостью проникает с горячей стороны мембраны с поверхности менисков (рис. 3.3.1). Существенным фактором, снижающим эффективность процесса, является процесс капиллярной конденсации в порах под действием капиллярных сил.

Ряд авторов [18, 27-29] описывают процесс мембранной дистилляции с позиций необратимой термодинамики. Предполагается, что по обе стороны мембраны устанавливается парожидкостное равновесие.

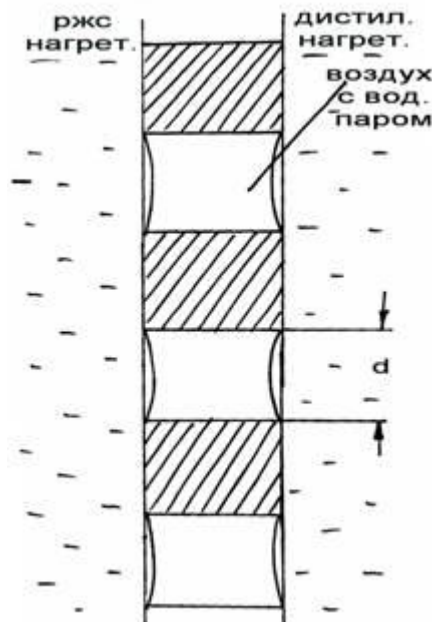


Рис. 3.3.1. Принципиальная схема механизма мембранной дистилляции.

В зависимости от размера пор мембраны, температуры, количества растворенных в жидкостях газов и других параметров мембранная дистилляция может осуществляться **различными механизмами переноса**, а в частности:

1. механизм молекулярной диффузии
2. механизм кнудсеновской диффузии
3. механизм вязкого течения.

Запишем уравнение Кельвина:

$$P = \frac{2\sigma \cos \beta}{r} \quad (3.3.1)$$

где P – давление смачивания (давление, под действием которого жидкость входит в поры); σ – поверхностное натяжение жидкости; β – краевой угол смачивания; r – радиус пор.

Для каждого радиуса пор существует критическое давление пробоя мембраны. Для фторопластовых мембран с порами 0,2 мкм критическое давление составляет 3 атмосферы. При давлении менее 3 атмосфер проникновения жидкости, кроме как через дефекты, не наблюдается.

Мембранный дистилляционный поток через мембрану под действием градиента давления составит [29]:

$$j = K_M \Delta P \quad (3.3.2)$$

где K_M – коэффициент массопередачи; ΔP – разность давлений паров по обе стороны мембраны.

Теплопередача через мембрану происходит передачей скрытой теплоты парообразования и теплопроводностью через мембрану:

$$q = \frac{K_T}{l} \Delta T \quad (3.3.3)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи; l – толщина мембраны.

Коэффициент теплопередачи можно определить из следующего уравнения:

$$K_T = \varepsilon \lambda_A + (1 - \varepsilon) \lambda_M \quad (3.3.4)$$

где ε – пористость мембраны; λ_G и λ_M – коэффициенты теплопроводности газа и материала мембраны.

где D – коэффициент диффузии; χ – коэффициент извилистости пор; M – молекулярная масса; y – мольная доля пара; z – координата по толщине мембраны.

При малой разности температур можно пренебречь изменением температуры по толщине мембраны и проинтегрировать уравнение (3.3.5), считая $T = T_{cp}$:

$$j = \frac{\varepsilon_M}{\lambda R} \frac{P_{\varphi} D_{\varphi}}{T_{\varphi}^b} T_{\varphi}^{b-1} \ln \left(\frac{1-y_0}{1-y_l} \right) \quad (3.3.6)$$

где P_{φ} – среднее давление паровоздушной смеси; T_{φ} – средняя температура по толщине мембраны; y_l, y_0 – мольные доли пара на входе и выходе из пор; b – коэффициент, равный 2,334 по Бирду [30].

Если воздух в порах мембраны отсутствует, а свободный пробег молекул пара существенно меньше размера пор, то реализуется вязкое течение, описываемое уравнением Пуазейля:

$$j = 0,125 \frac{r^2 \varepsilon}{\lambda} \frac{M P_{\varphi}}{\eta R T} (P_l - P_0) \quad (3.3.7)$$

где P_l, P_0 – давления пара на входе и выходе из пор; η – вязкость; r – радиус пор.

Когда свободный пробег молекул пара существенно больше размера пор мембраны, процесс описывается уравнением Кнудсена:

$$j = 1,066 \frac{r \varepsilon}{\lambda} \left(\frac{M}{R T} \right)^{1/2} (P_l - P_0) \quad (3.3.8)$$

Принимая во внимание сложность структуры реальных мембран, используемых для МД, можно предположить возможность существования перечисленных выше механизмов переноса в комбинированном виде, которые могут быть описаны следующим уравнением:

$$j = \left(\frac{1}{a P_{\varphi}^c} + \frac{P_{\varphi}}{d} \right)^{-1} \Delta P \quad (3.3.9)$$

где a – константа мембранной проницаемости; c – экспонента для кнудсеновского—пуазейлевского течения переноса; d – диаметр поры.

Обратим особое внимание на процесс массопереноса между частями полуючеек для малой разности температур и давления, который подробно рассмотрен в работе [21]:

$$j = A \frac{\Delta P}{l} + B \frac{\Delta T}{l} \quad (3.3.10)$$

где j – удельная производительность мембраны; A – механическая проницаемость; B – термоосмотический коэффициент (проницаемость); ΔP и ΔT – перепады давления и температур через мембрану. При стандартном состоянии, когда $j = 0$

удельная тепловая нагрузка составит:

$$q = \left(\frac{B}{A} \right) T_{\varphi} \quad (3.3.12)$$

или

$$q = - \frac{\Delta P}{\Delta T} T_{\Phi} \cdot V \quad (3.3.13)$$

где V – молярный объем пермеата.

В работах [14, 16] рассмотрена модель мембраны положительного проницания пермеата как системы, в которой пермеат является растворённым веществом, а мембрана является зафиксированным растворителем при определенных внешних условиях.

3.4. Методы исследования процесса МД

При изучении любого мембранного процесса одним из эффективных методов является разбиение процесса на отдельные стадии и последовательное изучение каждой из стадий, выбор параметров, наиболее сильно влияющих на сравниваемые показатели, и определение оптимального режима проведения процесса.

Упрощенно процесс мембранной дистилляции происходит по следующим стадиям:

- испарение на поверхности мембраны со стороны горячего раствора;
- диффузия через поры гидрофобной мембраны;
- конденсация на стороне холодного дистиллята.

Испарение на поверхности мембраны зависит не только от температуры разделяемой жидкой смеси, но и от ее количественного и качественного состава, интенсивности перемешивания, наличия или отсутствия рециклов. Немаловажное значение для всех стадий имеют характеристики используемой мембраны, ее толщина, пористость, природа (степень гидрофобности мембраны). Одним из важнейших моментов является выбор способа отвода конденсата, то есть выбор типа мембранной дистилляции.

При изучении процесса особое внимание следует уделить цели проводимого исследования. Если данное исследование необходимо для сравнения каких-либо параметров или выяснения механизмов данного конкретного процесса и служит в основном научным целям, то лабораторная установка может быть выполнена в максимально удобном для лабораторных исследований варианте, а также разделение можно проводить на модельных системах, что обеспечивает более корректный анализ полученных данных. Тогда как если целью данного исследования является оптимизация конкретного промышленного процесса, то следует соблюдать **условия**, которые будут реализованы на производстве, в частности, такие как:

- качественный и количественный состав жидкой разделяемой смеси (наличие примесей в реальных системах)
- геометрическая форма мембраны;
- наличие или отсутствие рециклов;
- интенсивность перемешивания;

- метод отвода конденсата.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при изучении мембранной дистилляции особое внимание обращают на **зависимости фактора разделения и селективности процесса:**

- от температуры разделяемой жидкой смеси;
- концентрации разделяемых компонентов в смеси;
- интенсивности перемешивания;
- характеристик мембраны (например, от толщины мембраны);
- параметров, характеризующих процесс конденсации пермеата (глубина вакуума, скорость подачи газа-носителя и проч.).

3.5. Лабораторные ячейки, установки МД

Для проведения процесса мембранной дистилляции используются **мембраны самых различных геометрических форм:**

- плоские;
- трубчатые;
- полволоконные;
- рулонные.

Соответственно, лабораторные ячейки несколько различаются не только в зависимости от типа мембранной дистилляции, но и в зависимости от типа мембраны. На рисунке 3.5.1 представлено схематическое изображение лабораторной установки с полволоконными мембранами [31].

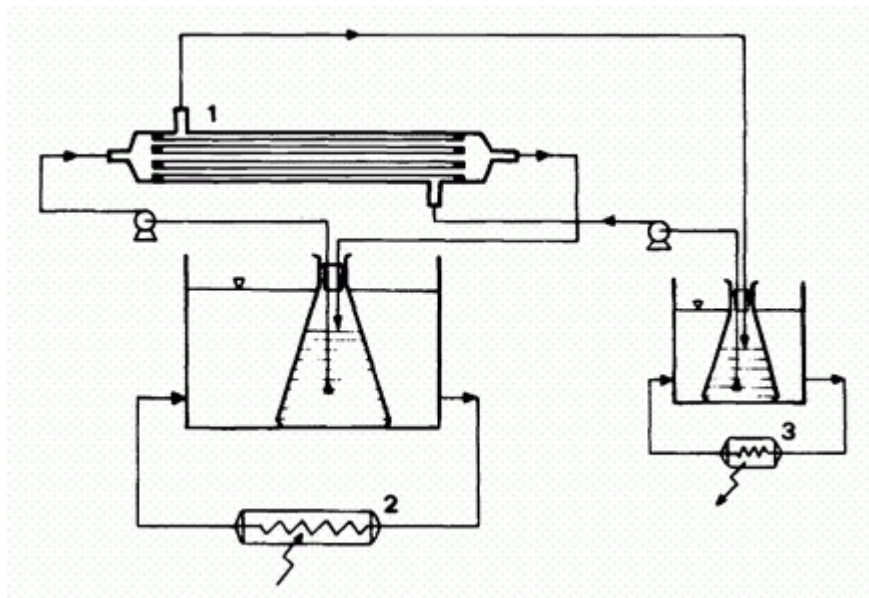


Рис. 3.5.1. Схематическое изображение лабораторной установки мембранной дистилляции с полволоконными мембранами: 1 – мембранный модуль; 2 – нагреватель; 3- конденсатор.

На рисунке 3.5.2 приведена схема ячейки с плоскими мембранами для исследования процесса мембранной дистилляции в лабораторных условиях.

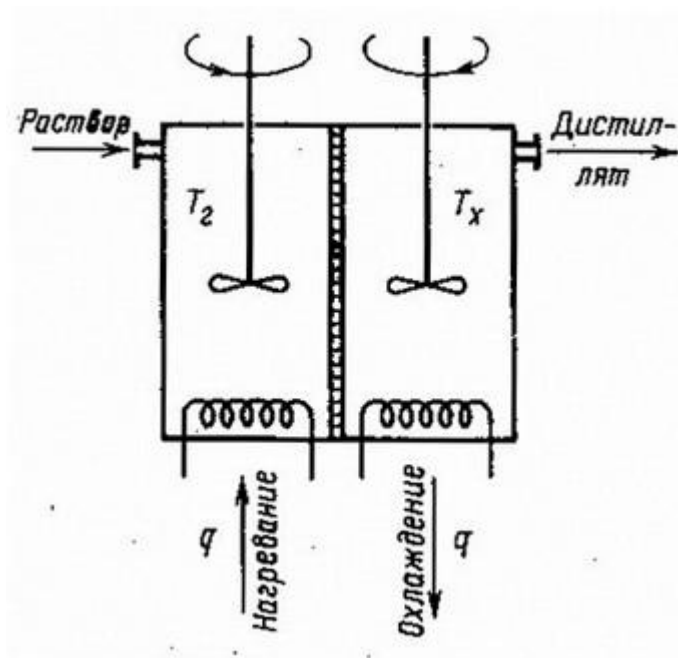


Рис. 3.5.2. Схема ячейки для изучения процесса мембранной дистилляции в лабораторных условиях.

Более детальные схемы установок мембранной дистилляции приведены на рисунках 3.5.3 и 3.5.4. На рисунке 3.5.3 изображена установка, рассчитанная на небольшие объемы разделяемой смеси, тогда как на рисунке 3.5.4 изображена более масштабная установка. Рассмотрим более подробно устройство установки, изображенной на рисунке 3.5.4. Она включает в себя два циркуляционных контура - раствора и пермеата. Установка работает следующим образом: исходный раствор из термостата 1 подается в мембранную ячейку 2, где происходит его концентрирование в результате удаления растворителя через полупроницаемую мембрану 3. Расход исходного раствора контролируют с помощью ротаметра 4, температуру на входе и выходе из ячейки измеряют термометрами 5 и 6 соответственно. Циркуляцию пермеата осуществляют посредством термостата 7 с насосом. Производительность процесса оценивают по уровню пермеата в емкости 8. Расход пермеата определяют ротаметром 9, температуру на входе и выходе из ячейки измеряют термометрами 10 и 11 соответственно.

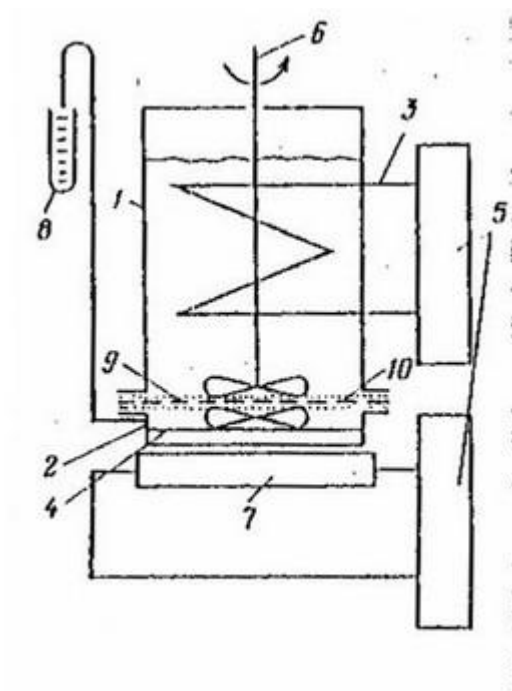


Рис. 3.5.3. Схема лабораторной установки мембранной дистилляции с плоскими мембранами: 1 – раствор; 2- пермеат; 3 – змеевик; 4 – рубашка; 5 – термостаты; 6 – механическая мешалка; 7- магнитная мешалка; 8- мерная колба; 9 – мембрана; 10 – решетка.

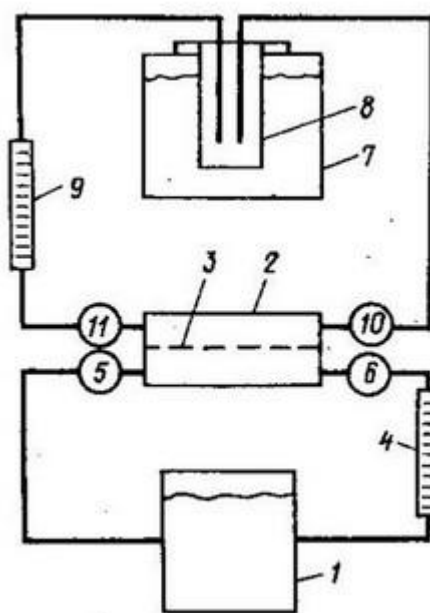


Рис. 3.5.4. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – емкость для исходного раствора (термостат); 2 – мембранная ячейка; 3 – полупроницаемая мембрана; 4,9 – ротаметры; 5,6,10,11 – термометры; 7 – термостат с насосом (не указан); 8 – емкость для пермеата.

Как видно на приведенных схемах, типичная установка для мембранной дистилляции состоит из двух резервуаров, разделенных пористой мембраной. В случае применения плоских мембран, две камеры разделяет непосредственно мембрана, жестко закрепленная в ячейке. В случае использования мембран трубчатой формы или полволоконных модулей одним из

резервуаров служит собственно внутренняя полость мембраны, и конфигурация модуля аналогична кожухотрубчатому теплообменнику. К поверхности мембраны разделяемая жидкая смесь должна подаваться нагретой до определенной температуры (выбор температуры индивидуален для каждого конкретного процесса). В лабораторных условиях возможна установка нагревательного элемента непосредственно в мембранный аппарат (рис.3.5.2-3.5.3), однако это целесообразно только при небольших объемах мембранного аппарата, а также при отсутствии рецикла.

Более эффективным решением является создание отдельной емкости, в которой производится нагрев разделяемой смеси, а затем ее подача при помощи насоса в мембранный аппарат. Подобная конструкция установки обеспечивает возможность создания рецикла и позволяет проводить разделение при помощи мембран различной геометрической формы (рис. 3.5.1, 3.5.4).

Вторым важным узлом установок мембранной дистилляции является конденсатор, который может представлять собой вакуумный резервуар, либо иметь иную конструкцию, в зависимости от типа реализуемой мембранной дистилляции.

Для интенсификации процесса лабораторные установки часто снабжают перемешивающим устройством. Обычно это применяется в аппаратах с плоскими мембранами и при отсутствии рециркуляции потока жидкости.

Для фиксирования параметров процесса любая установка должна быть снабжена необходимыми контрольно-измерительными приборами и предполагать возможность отбора проб как исходной смеси, так и пермеата.

На рисунках 3.5.5 и 3.5.6 приведены принципиальные схемы пилотных установок прямой контактной мембранной дистилляции и вакуумной мембранной дистилляции соответственно, предложенные исследователями из Технологического Института Нью-Джерси [26].

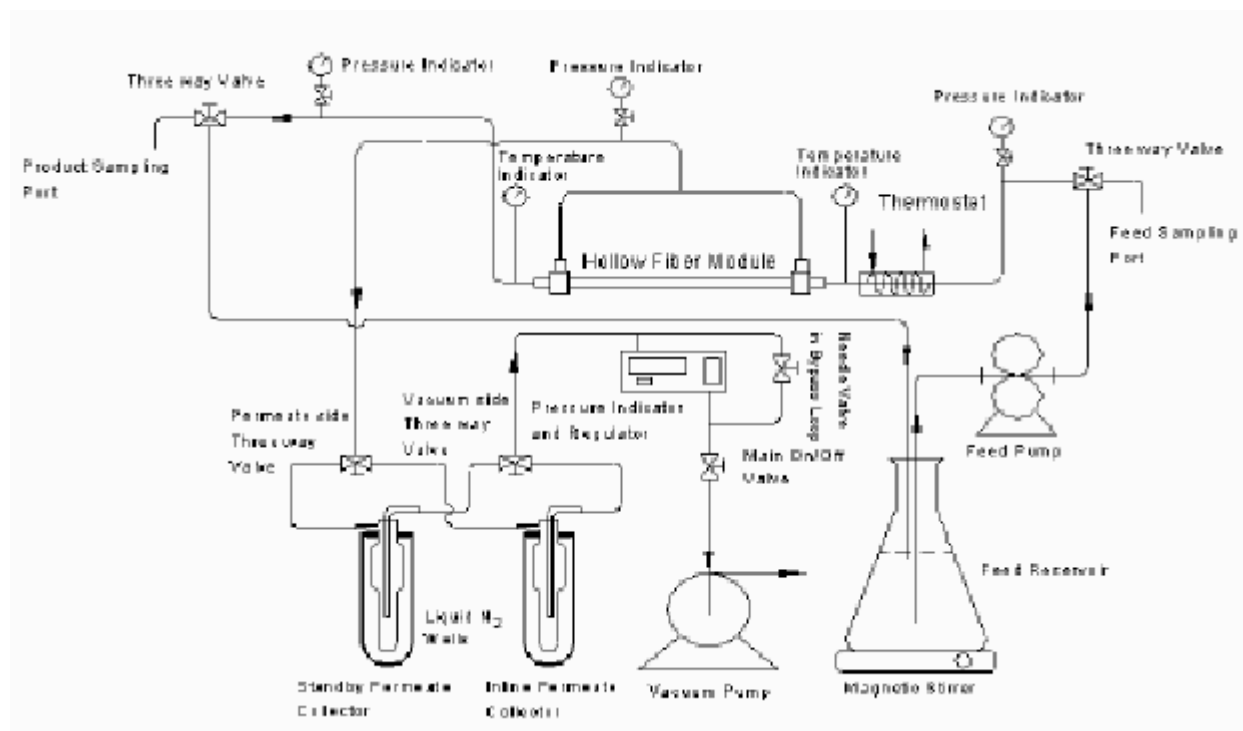


Рис. 3.5.6. Принципиальная схема пилотной установки вакуумной мембранной дистилляции.

На рисунке 3.5.7 приведена принципиальная схема установки вакуумной мембранной дистилляции, установленной на станции обессоливания морской воды на судах [32].

Следует отметить, что при масштабировании процесса часто оказывается более оправдано наличие нескольких теплообменников, последовательно нагревающих разделяемую жидкую смесь до требуемой температуры.

3.6. Мембраны, применяемые в МД

К мембранам для мембранной дистилляции предъявляются **следующие требования**: гидрофобность, высокая пористость (свыше 70%), водонепроницаемость (по жидкой воде), низкий коэффициент теплопроводности, химическая стойкость, механическая прочность, диаметр пор порядка 0,1-2,0 мкм, низкая стоимость.

Структура мембраны имеет большое значение. Так, максимальное давление P_0 , при превышении которого жидкость проникает в поры мембраны, можно вычислить с помощью закона Кнудсена [108, 110]:

$$P^0 = 2\sigma \cos \frac{\beta}{r} \quad (3.6.1)$$

где σ – сила поверхностного натяжения жидкости; β – угол контакта между мембраной и жидкостью (краевой угол смачивания); r – радиус пор.

Для каждого радиуса пор существует критическое давление проникновения. Важно учитывать, что величина критического давления проникновения существенно зависит от поверхностного натяжения жидкости и краевого угла смачивания. Следовательно, этот факт необходимо учитывать при разделении смесей, содержащих поверхностно-активные вещества, поскольку даже очень малые количества данных соединений значительно снижают поверхностное натяжение жидкостей, и уменьшают гидрофобность поверхности мембраны [25].

Одной из важнейших характеристик мембран, которая влияет на производительность процесса, является пористость. С увеличением пористости увеличивается диффузионная область внутри мембраны, что немаловажно для транспорта газовой фазы. Некоторые исследователи рекомендуют использовать мембраны с пористостью выше 70% [36]. Но во-первых, высокая пористость обычно связана с увеличением размера пор [25], тогда как авторы работы [31] показывают, что максимальный размер пор не должен превышать 0,5-0,6 мкм, а во-вторых, при пористости свыше 70-75% механическая прочность полимерных мембран слишком мала.

На рисунке 3.6.1 приведены зависимости удельной производительности мембран в зависимости от пористости [24]. Данные мембраны применялись в установках мембранной дистилляции с газовым зазором (L).

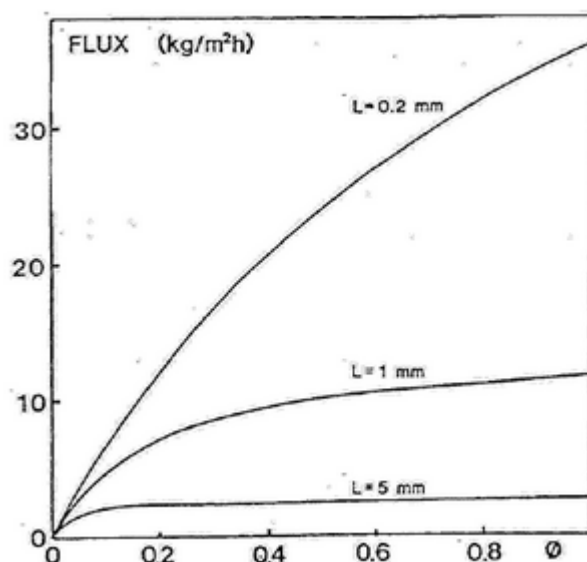


Рис. 3.6.1. Зависимость удельной производительности от пористости мембраны: $T_{\text{ржс}} = 60^\circ \text{C}$, $T_{\text{перм}} = 20^\circ \text{C}$, толщина мембраны 0,2 мм, диаметр мембраны 0,8 мм, L – ширина газового зазора.

По-видимому, целесообразно было бы изготавливать мембраны из неорганических материалов (пористый металл, керамика, и др.). Однако, в процессе мембранной дистилляции важную роль играет гидрофобность мембраны. Поэтому для получения мембран используют полимерные материалы с низкой поверхностной энергией. Краевые углы смачивания на таких материалах больше 90° (признак гидрофобности материала) и примерно составляют $108-109^\circ$. Неорганические материалы же в большинстве случаев проявляют свойства гидрофильных поверхностей.

Также немаловажное значение играет толщина мембраны. На рисунке 3.6.1 приведена зависимость удельной производительности от температуры исходного раствора для мембран различной толщины. Видно, что удельная производительность растет с увеличением перепада температур по зависимости, близкой к экспоненциальной, соответствующей связи пара с температурой, причем вид зависимости для всех кривых аналогичен. Поэтому температурная разность, например, 5 К на уровне 90°C , во всех случаях более эффективна, чем те же 5 К на уровне 50°C . С ростом толщины мембраны, как показано на рисунке 3.6.2, удельная производительность существенно уменьшается, особенно в области высоких температур [33-35].

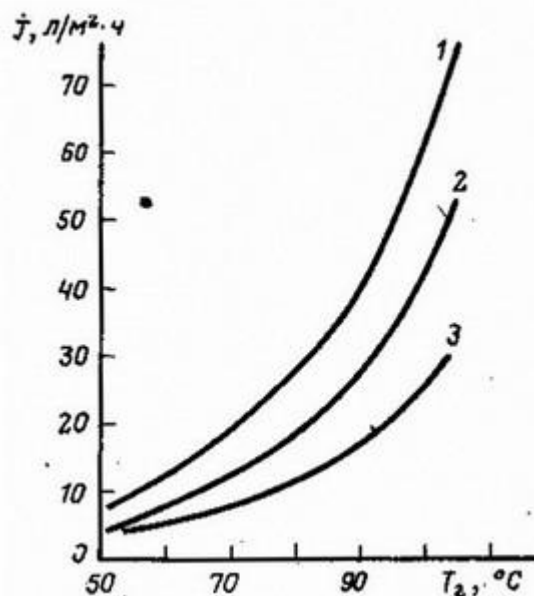


Рис. 3.6.2. Зависимость удельной производительности j МД от температуры раствора $T_Г$ для различных трубчатых мембран: 1 – внутренний диаметр 1,8 мм, наружный 2,6 мм, пористость 74%, средний диаметр пор 0,51 мкм; 2 - внутренний диаметр 4,2 мм, наружный 6,2 мм, пористость 80%, средний диаметр пор 0,85 мкм; 3 - внутренний диаметр 5,5 мм, наружный 8,6 мм, пористость 75%, средний диаметр пор 0,55 мкм.

Данные зависимости, как и типичные температурные зависимости удельной производительности имеют экспоненциальный характер. Для подбора оптимальной толщины мембраны более удобно использовать зависимости удельной производительности от обратной толщины мембраны, полученные при фиксированных температурах, которые имеют линейный вид (рис. 3.6.3).

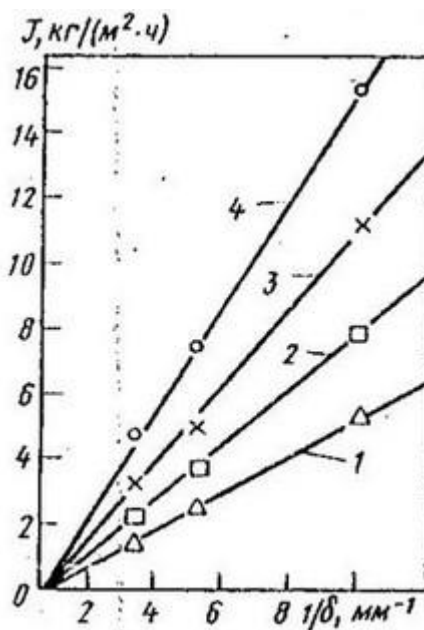


Рис. 3.6.3. Зависимость удельной производительности мембраны Ф2 от обратной величины толщины мембраны при $\Delta T = 100$ С и $T_{ср}$ равной 35, 45, 55 и 65° С соответственно (кривые 1-4).

На рисунке 3.6.4 приведена зависимость удельной производительности мембран различной толщины, применяемых в установке мембранной дистилляции с газовым зазором [24].

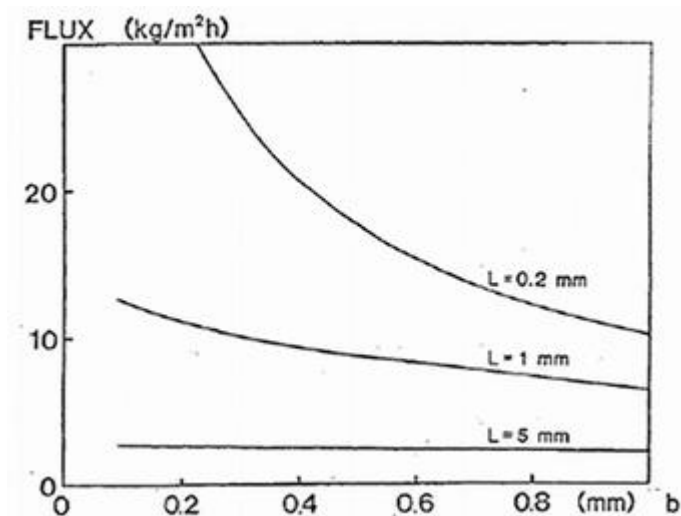


Рис. 3.6.4. Зависимость удельной производительности от толщины мембраны: $T_{\text{ржс}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{перм}} = 20^{\circ}\text{C}$, толщина мембраны 0,2 мм, диаметр мембраны 0,8 мм, L – ширина газового зазора.

Для практической реализации процесса мембранной дистилляции в настоящее время за рубежом применяются микрофльтрационные (политетрафторэтилен, полипропилен) мембраны, отвечающие вышеприведенным требованиям. Для обеспечения всех необходимых параметров многие коммерческие мембраны являются ассиметричными, то есть на подложку наносится дополнительный слой, обладающий требуемыми разделительными характеристиками.

В таблице 3.6.1 приведены характеристики некоторых коммерческих мембран, применяемых для мембранной дистилляции [24]. Как видно из таблицы, толщина мембраны в среднем составляет порядка 100-150 мкм, хотя встречаются мембраны толщиной 50-60 и даже 25 мкм. Следует обратить особое внимание, что при этом средний размер пор и пористость для мембран с толщиной 25 мкм составляют 0,02-0,03 мкм и 0,35-0,38 соответственно, тогда как для мембран с толщиной 100-150 мкм в большинстве случаев эти показатели лежат в интервале 0,20 – 0,45 мкм (средний размер пор) и 0,60-0,75 (пористость). Звездочкой (*) в таблице обозначены композиционные мембраны, поэтому следует учесть, что приведенные данные характеризуют непосредственно селективный слой, а не подложку, на которую он нанесен.

Таблица 3.6.1. Характеристики некоторых коммерческих мембран, применяемых для мембранной дистилляции.

Производитель	Торговая марка	Материал **	Толщина, мкм	Средний размер пор, мкм	Пористость
3M		ПП	< 100	различные	различные
Enka (Akzo)		ПП	150	0,43	0,70
		ПП	140	0,10	0,75
		ПП	100	0,20	0,75
Gore	Gore-Tex	ПТФЭ*	< 50	различные	различные
Gelman Inst. Co	TF 200	ПТФЭ*	60	0,20	0,60
	TF 450	ПТФЭ*	60	0,45	0,60
	TF 1000	ПТФЭ*	60	1,00	0,60
Hoechst-Celanese	Celgard 2400	ПП	25	0,02	0,38
	Celgard X-20	ПП	25	0,03	0,35
Millipore	Durapore	ПВДФ	110	0,45	0,75
Millipore	Durapore	ПВДФ	140	0,22	0,75

** приведенные сокращения: ПП – полипропилен, ПТФЭ – политетрафторэтилен, ПВДФ – поливинилиденфторид.

В таблице 3.6.1 в основном приведены характеристики плоских мембран. В последнее время при проектировании промышленных установок все большее распространение получают полволоконные модули, в частности, это объясняется большей рабочей площадью поверхности по сравнению с иными геометрическими формами мембран. В таблице 3.6.2 приведены основные характеристики полволоконных мембран и мембранных модулей, используемых для мембранной дистилляции [26].

Таблица 3.6.2. Основные характеристики полволоконных мембран и мембранных модулей, используемых для мембранной дистилляции.

Номер модуля	1	2	3	4	5
Тип мембраны	Celgard X 20	Celgard X 20	Celgard X 30	Akzo Netherlands	Akzo Netherlands
Селективный слой	силикон	нет	нет	силикон	фторсодержащий полимер
Количество волокон	300	78	нет данных	300	6 000
Пористость мембраны	0,40	0,40	0,40	0,60	0,60
Внешний диаметр волокна, мкм	290	290	260	305	305
Внутренний диаметр волокна, мкм	240	240	210	200	200
Плотность упаковки	0,20	0,20	нет данных	0,30	0,27
Эффективная длина волокна, см	20,5	32,0	нет данных	17,1	25,5
Эффективная площадь, см ²	547	227	2323	491	9 600
Производитель	NJIT	NJIT	Medtronics Inc., Minneapolis, MN	AMT Inc., Minnetonka, MN	AMT Inc., Minnetonka, MN

Анализ приведенных данных показывает, что основными параметрами мембран для мембранной дистилляции являются:

- гидрофобность материала;
- пористость;
- средний размер пор;
- толщина мембраны.

3.7. Влияние основных технологических параметров на процесс МД

В главах 3.4 и 3.6 уже были перечислены основные параметры, влияющие на процесс мембранной дистилляции. Некоторые из них, в частности, выбор типа мембранной дистилляции (способ отвода конденсата) и мембраны для разделения (характеристики собственно мембраны) выбираются при проектировании установки и, обычно остаются

постоянными при дальнейшей работе установки. Рассмотрим более подробно **параметры, которые можно варьировать** при проведении процесса, с целью его оптимизации.

Основными из них являются:

- температура разделяемой жидкой смеси;
- качественный и количественный состав смеси;
- интенсивности перемешивания;
- некоторые другие факторы.

3.7.1. Влияние температуры разделяемой жидкой смеси

3.7.2. Влияние качественного и количественного состава разделяемой жидкой смеси

3.7.3. Интенсивность перемешивания

3.7.4. Прочие факторы

3.7.1. Влияние температуры разделяемой жидкой смеси

Температура разделяемой жидкой смеси существенно влияет на удельную производительность мембраны в процессе мембранной дистилляции. Многими исследователями были получены различные температуры зависимости, однако, большинство из них имеют аналогичный вид. Как видно из рисунка 3.7.1, удельная производительность мембраны практически экспоненциально возрастает с увеличением температуры разделяемой жидкой смеси.

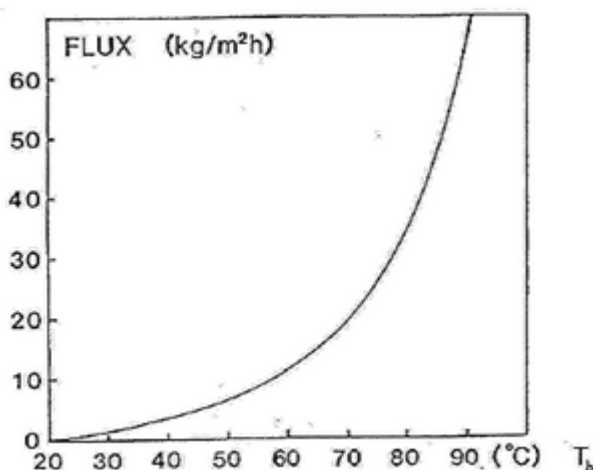


Рис. 3.7.1. Зависимость удельной производительности от температуры разделяемой жидкой смеси, $T_{\text{конд}} = 20^{\circ}\text{C}$, толщина мембраны 0,2 мм, диаметр мембраны 0,8 мм.

При экспоненциальном характере зависимости очевидно, что изменение температуры на ΔT при низких и при высоких температурах даст совершенно различное увеличение удельной производительности.

Рассмотрим температурный профиль процесса мембранной дистилляции (рис. 3.7.2). В данном случае разделяемую жидкую смесь нагревают до требуемой температуры T_2 . Молекулы пара, соприкасаясь с поверхностью мембраны, обладают температурой T_1 , а после прохождения через мембрану – температурой T_0 . Затем прошедшие пары конденсируются в жидкость, имеющую температуру T_x .

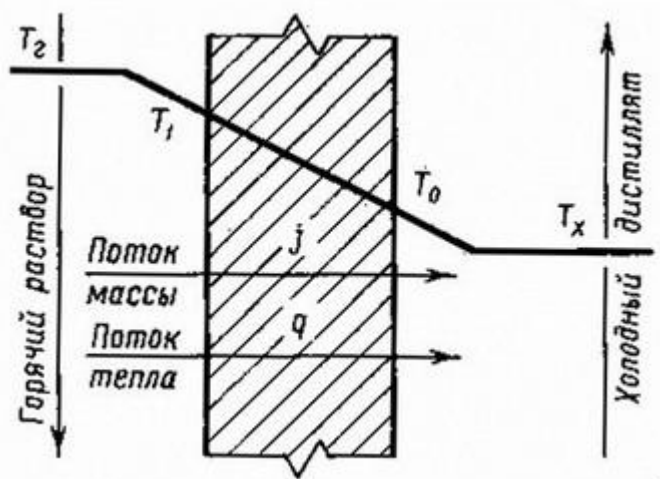


Рис. 3.7.2. Схематичное изображение температурного профиля процесса мембранной дистилляции.

Таким образом, при исследовании температурных зависимостей особый интерес представляет **зависимость удельной производительности** от:

- температуры разделяемой жидкой смеси;
- температуры пермеата;
- разницы температур исходной смеси и пермеата.

С повышением температуры увеличивается парциальное давление паров, что приводит к увеличению движущей силы процесса мембранной дистилляции. Это происходит потому, что даже если учесть, что при увеличении температуры разделяемой жидкой смеси увеличивается скорость испарения, то температурная разница между температурой горячей смеси и холодного пермеата остается постоянной (рис. 3.7.3).

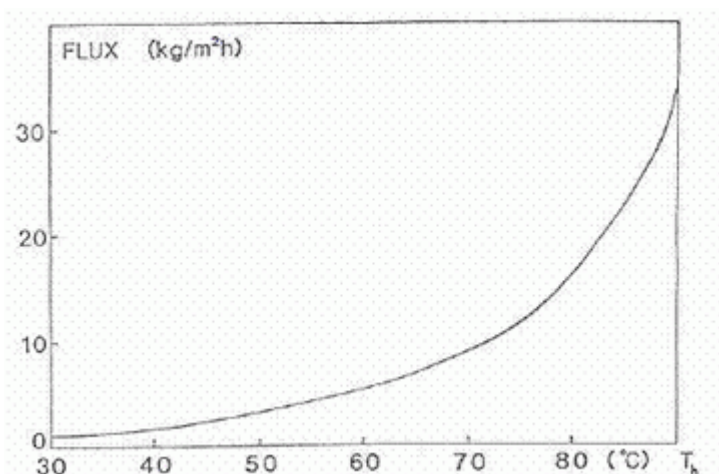


Рис. 3.7.3. Зависимость удельной производительности от температуры разделяемой жидкой смеси при постоянной разнице температур смеси и пермеата. $\Delta T=10^0$ С, толщина мембраны 0,2 мм, диаметр мембраны 0,8 мм.

Если же температура разделяемой жидкой смеси поддерживается постоянной, то испарение увеличивается с ростом разницы температур между горячей и холодной сторонами мембраны (рис. 3.7.4). Однако, важно отметить, что при этом уменьшается скорость испарения.

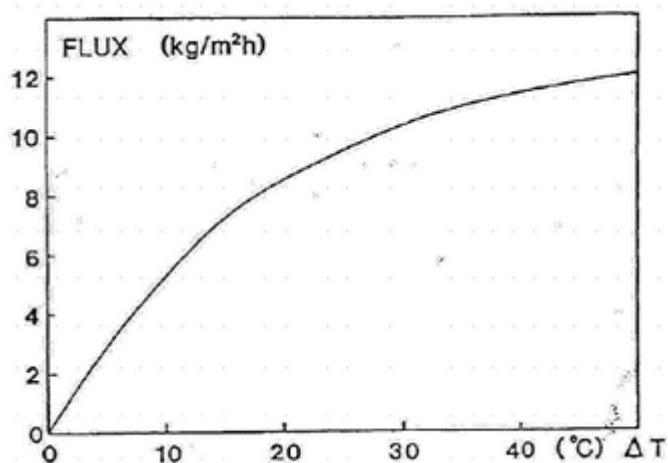


Рис. 3.7.4. Зависимость удельной производительности от разности температур разделяемой жидкой смеси и пермеата при температуре смеси $T=60^0$ С, толщина мембраны 0,2 мм, диаметр мембраны 0,8 мм.

На рисунке 3.7.5 представлены зависимости удельной производительности мембран при работе на дистиллированной воде.

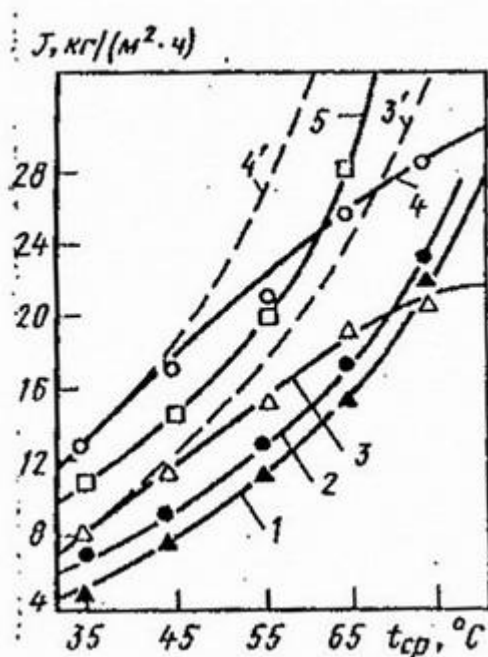


Рис. 3.7.5. Зависимость удельной производительности мембран от средней температуры в системе ($\Delta T=10^0$ С) при работе на дистиллированной воде на обеих сторонах мембраны: 1 и 1" – $\Phi 2$, 2 и 2" – $\Phi 4$, 3 и 3" – K2, 4 и 4" – K4, 5 и 5" – Миллипор.

Из рисунка 3.7.5 видно, что с увеличением средней температуры разделяемой жидкой смеси с 35 до 75⁰ С происходит увеличение удельной производительности в несколько раз. Пунктирными линиями на рисунке обозначены экстраполированные зависимости, которые не учитывают снижение производительности. Анализируя приведенные данные можно сделать вывод, что во всем диапазоне температур максимальной производительностью обладают мембраны Миллипор и К4, а минимальной – мембрана Ф2.

3.7.2. Влияние качественного и количественного состава смеси

На эффективность разделения в процессе мембранной дистилляции несомненно влияет качественный и количественный состав разделяемой жидкой смеси. На рисунке 3.7.6. представлены зависимости удельной производительности и селективности мембран от концентрации электролита в разделяемой жидкой смеси. Из представленных данных видно, что при концентрации растворов менее 10% масс. селективность разделения приближается к 100%, а при дальнейшем увеличении незначительно снижается (до 99% при концентрации электролита в разделяемой смеси 20% масс.). В отличие от селективности, которая слабо зависит от концентрации раствора, при увеличении содержания электролита удельная производительность уменьшается в несколько раз. а при концентрации около 20% масс. разделение подобных смесей методом мембранной дистилляции становится экономически невыгодным.

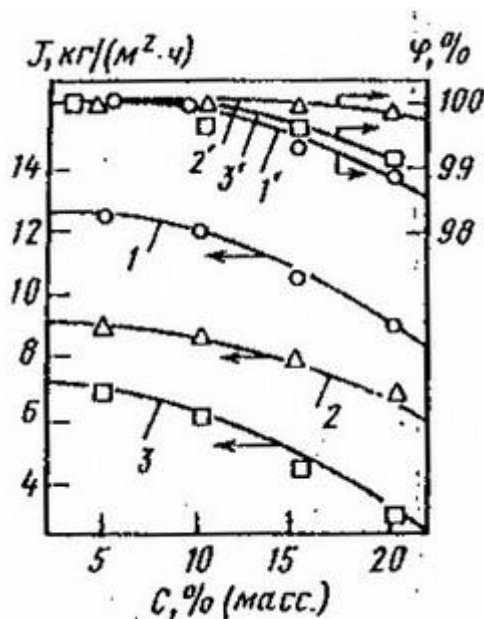


Рис. 3.7.6. Зависимости удельной производительности (кривые 1-3) и селективности мембран (кривые 1"-3") от концентрации исходного раствора: 1 и 1" – CaCl₂-H₂O, Ф4, $T_{ржс} = 60^0$ С, $T_{перм} = 50^0$ С; 2 и 2" – Na₂B₄O₇ – H₂O, Ф2, $T_{ржс} = 60^0$ С, $T_{перм} = 50^0$ С; 3 и 3" – NaCl – H₂O, Ф4, $T_{ржс} = 50^0$ С, $T_{перм} = 40^0$ С.

Проанализировав данные, представленные на рисунке 3.7.6 можно сделать вывод, что наиболее эффективно процесс мембранной дистилляции проходит если концентрация электролита в разделяемой смеси не превышает 5% масс. На рисунках 3.7.7-3.7.9 представлены температурные зависимости удельной производительности мембран при разделении 3% масс. растворов различных электролитов на различных мембранах.

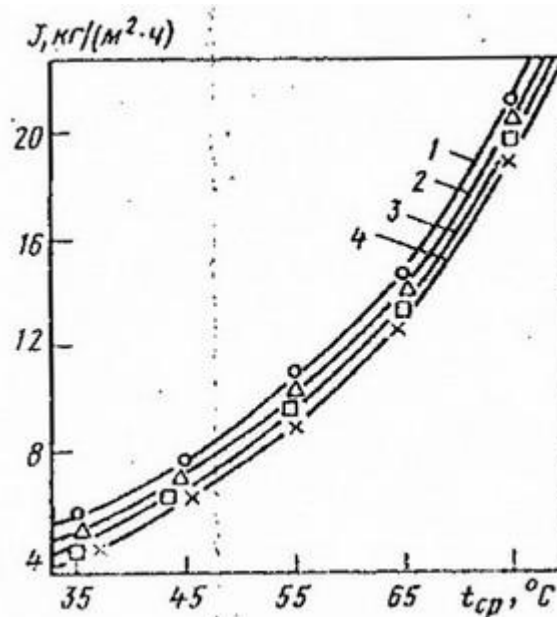


Рис. 3.7.7. Зависимости удельной производительности мембраны $\Phi 2$ от средней объемной температуры в системе при $\Delta T = 10^\circ \text{C}$ и исходной концентрации раствора 3% масс.: 1 – $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, 2 – $\text{KCl-H}_2\text{O}$, 3 – $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, 4 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$.

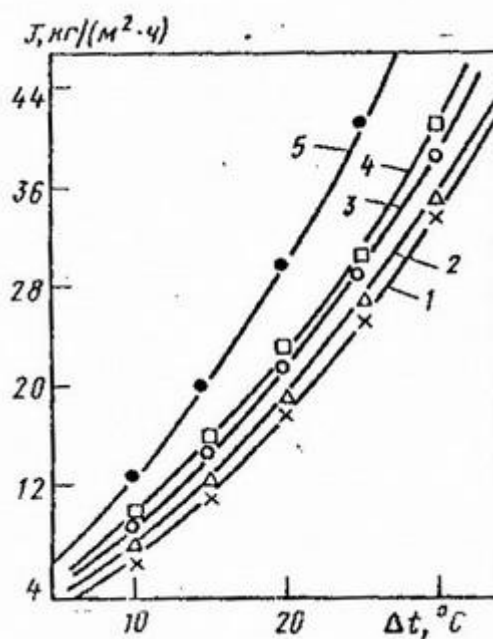


Рис. 3.7.8. Зависимости удельной производительности мембраны от объемной разности температур в системе при $T_{\text{перм}} = 40^\circ \text{C}$ и исходной концентрации раствора 3% масс.: 1 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$, $\Phi 2$; 2 – $\text{KCl-H}_2\text{O}$, $\Phi 2$; 3 – $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\Phi 4$; 4 – H_2O , $\Phi 4$; 5 – $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, Миллипор.

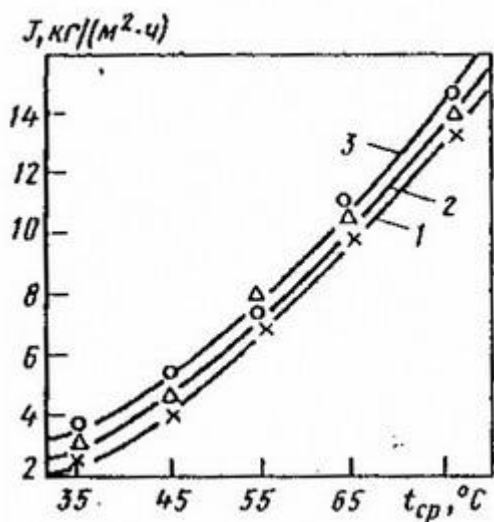


Рис. 3.7.9. Зависимости удельной производительности мембран Ф2, Ф3 и Ф4 от средней температуры в системе при $\Delta T=10^0$ С и исходной концентрации раствора 3% масс. (соответственно, кривые 1 -3).

Проанализировав представленные данные можно сделать вывод, что при правильном подборе мембраны селективность и удельная производительность слабо зависят от природы электролита в исходном растворе. В свою очередь концентрация электролита также слабо влияет на селективность, но ее увеличение выше 5% масс. существенно снижает удельную производительность мембранной дистилляции.

3.7.3. Интенсивность перемешивания

При разделении жидких систем через мембрану проходит преимущественно растворитель. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны повышается до тех пор, пока диффузионный поток растворенного вещества из пограничного слоя в разделяемый раствор не уравнивается потоком растворенного вещества через мембрану с установлением так называемого динамического равновесия.

Отношение концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны к его концентрации в разделяемом растворе называется концентрационной поляризацией. Ее влияние на рабочие характеристики мембраны всегда отрицательно. В процессе мембранной дистилляции также следует отметить отрицательное влияние концентрационной поляризации на характеристики разделения и наличие температурной поляризации, возникающей вследствие разности температур в ядрах потоков и на поверхностях мембраны. Отношение разности температур на поверхностях мембраны к разности температур в ядрах потоков называется коэффициентом температурной поляризации.

Интенсивное перемешивание обеспечивает снижение влияния концентрационной и температурной поляризации, за счет чего существенно повышается удельная производительность мембраны. На рисунках 3.7.10 и 3.7.11 приведены зависимости удельной производительности от числа оборотов мешалки при работе на дистиллированной воде и на растворах различных электролитов соответственно.

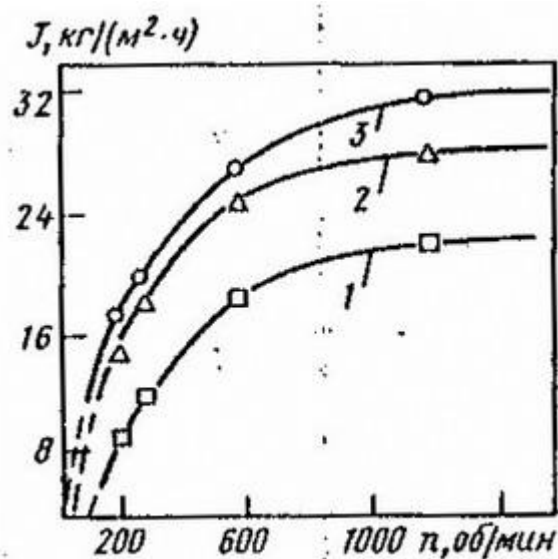


Рис. 3.7.10. Зависимость удельной производительности мембраны Ф2 от числа оборотов мешалки ($T_{\text{ржс}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{перм}} = 40^{\circ}\text{C}$) при работе на дистиллированной воде на обеих сторонах мембраны и размерах ячеек подложки 0,1 x 0,1, 1 x 1, и 2 x 2 мм соответственно (кривые 1-3).

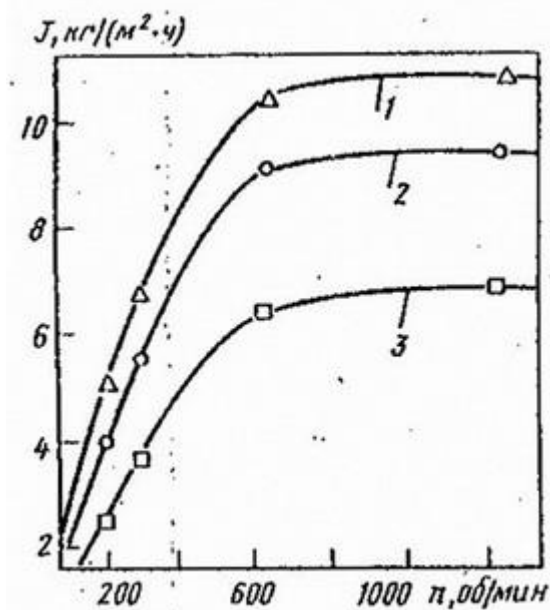


Рис. 3.7.11. Зависимость удельной производительности мембран от числа оборотов мешалки ($T_{\text{ржс}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{перм}} = 50^{\circ}\text{C}$, концентрация электролита 3% масс.): 1 – $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, Ф4; 2 – $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, Ф2; 3 – $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, Ф1.

Из представленных данных можно сделать вывод, что существует определенное число оборотов, при превышении которого удельная производительность достигает своего максимального значения и дальше не изменяется (плато на зависимостях удельной производительности от числа оборотов мешалки). Следовательно, дальнейшее увеличение числа оборотов мешалки приведет только к дополнительным энергетическим затратам. В данной главе приведены только общие зависимости параметров мембранной дистилляции от интенсивности перемешивания. Более подробно этот фактор будет рассмотрен в главе 3.9.

3.7.4. Прочие факторы

Помимо подробно рассмотренных технологических параметров на эффективность процесса мембранной дистилляции могут влиять и другие факторы. Например, скорость разделения существенно зависит от ориентации аппарата в поле сил земного тяготения. В режиме с теплой нижней стенкой и в режиме вертикальной ячейки массовый поток в 4-6 раз больше, чем в режиме с теплой верхней стенкой. Увеличение массового потока связано с влиянием свободной конвекции, которая увеличивает скорость теплообмена. в результате чего растет градиент температур [36, 37] через мембрану. При длительной эксплуатации целесообразно поддерживать со стороны теплого исходного раствора несколько меньшее абсолютное давление, чем со стороны дистиллята. В этом случае при возможном появлении небольших участков смачиваемости или при неплотности пермеат не загрязняется исходным раствором. При этом поток утечки имеет обратное направление и лишь немного снижает поток, проходящий через мембрану.

Абсолютное давление на одной стороне мембраны имеет существенное значение для пермеатного потока, что объясняется следующим образом: при использовании вакуума на одной стороне мембраны, к примеру, на стороне исходного раствора или с обеих сторон, из пор мембраны удаляются неконденсируемые газы (воздух). Благодаря этому снижается диффузионное сопротивление и происходит переход от вышеописанного технологического состояния «диффузионный поток» к режиму «поток через поры».

Еще существует целый ряд параметров, связанных с отводом пермеата, которые зависят от типа установки мембранной дистилляции. Приведем несколько примеров.

Для мембранной дистилляции с газовым зазором существенное значение имеет ширина зазора. Как видно из зависимостей, приведенных на рисунке 3.7.12, удельная производительность существенно снижается с уменьшением газового зазора [24].

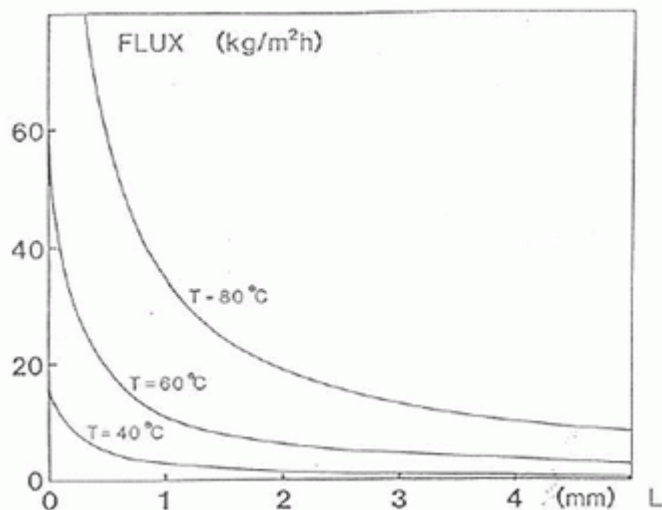


Рис. 3.7.12. Зависимость удельной производительности от ширины газового зазора: $T_{\text{см}}=60^\circ\text{C}$, $T_{\text{перм}} = 20^\circ\text{C}$, толщина мембраны 0,2 мм, диаметр мембраны 0,8 мм.

При использовании мембранной дистилляции с газом-носителем большое значение играет скорость, с которой подается газ-носитель [38]. Из рисунков 3.7.13 и 3.7.14 видно, что на зависимость удельной производительности от скорости подачи газа-носителя наблюдается плато, следовательно существует оптимальная скорость подачи, превышение которой уже не будет оказывать влияния на эффективность процесса.

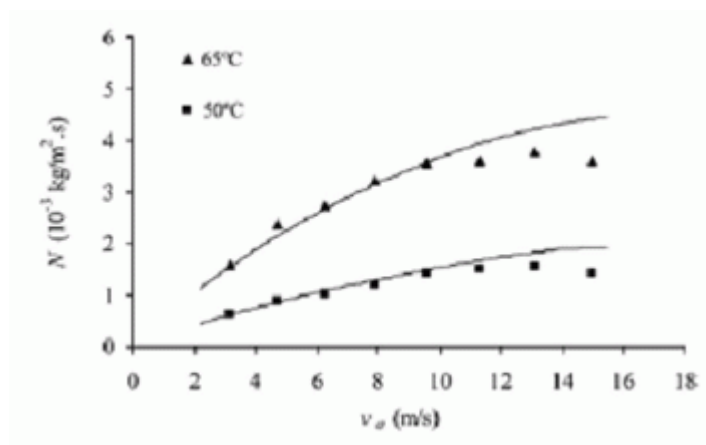


Рис. 3.7.13. Зависимость удельной производительности от скорости подачи газа носителя при различных температурах разделяемой смеси. $T_{\text{перм}} = 20^0 \text{ C}$.

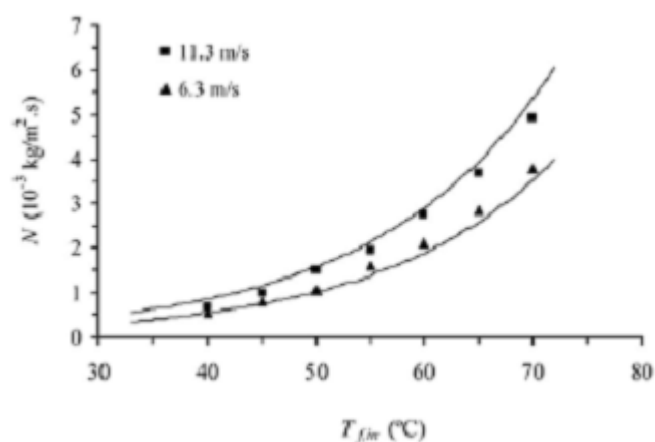


Рис. 3.7.14. Зависимость удельной производительности от температуры разделяемой смеси при различных скоростях подачи газа-носителя. $T_{\text{перм}} = 20^0 \text{ C}$.

3.8. Пути интенсификации МД. Примеры эффективного разделения смесей МД

В предыдущих главах были подробно рассмотрены параметры, влияющие на эффективность процесса мембранной дистилляции. Некоторые из них подбираются на стадии проектирования установки, и в дальнейшем практически недоступны для изменения. К ним относятся собственно параметры установки и характеристики мембраны. Так же выше были рассмотрены непосредственно технологические параметры, которые позволяют выбрать оптимальные условия для разделения конкретной смеси на имеющейся установке.

Коротко их можно сформулировать следующим образом. **Установлено** [22, 27]:

- при постоянном перепаде температур производительность и селективность возрастают с уменьшением концентрации исходного раствора;
- при постоянной концентрации исходного раствора увеличиваются с повышением перепада температур;
- температурная разность на высоких уровнях более эффективна, чем та же разность на низких уровнях;

- селективность по растворенному веществу не зависит от температурного градиента;
- проницаемость растворенного вещества строго пропорциональна градиенту концентрации.

Данный раздел в свою очередь посвящен способам интенсификации процесса мембранной дистилляции и их практической реализации. Следует отметить, что эти способы определяются, в первую очередь, явлениями, которые имеют место у поверхности мембраны.

3.8.1. Способы интенсификации мембранных процессов

3.8.2. Влияние деаэрации на производительность процесса МД

3.8.3. Примеры эффективного разделения смесей с применением МД

3.8.1. Способы интенсификации мембранных процессов

Для интенсификации мембранных процессов используют способы, направленные на «исправление» профиля концентраций (уменьшение концентрации растворенного вещества в пограничном слое) и температур у поверхности мембраны, а также предотвращение появления осадка на мембране или устранение его в процессе образования. На эффективность того или иного способа интенсификации большое (нередко решающее) влияние оказывает качество подготовки разделяемого раствора [41]. Нежелательное влияние концентрационной и температурной поляризации можно уменьшить путем применения турбулизирующих вставок в каналах, по которым движется поток.

Многочисленные описанные в литературе **способы по интенсификации мембранных процессов** можно разделить следующим образом:

- турбулизации разделяемого раствора; физико-химические (с применением электромагнитных полей, регулированием pH и ионной силы раствора и т. д.);
- механические (промывка и регенерация мембраны, отбор концентрированного раствора из пограничного слоя и т. д.).

Некоторые из перечисленных выше способов интенсификации оказывают комплексное воздействие на мембранные процессы. Например, при движении в разделяемом растворе твердых частиц наблюдается не только очистка мембранной поверхности, но и перемешивание раствора [42]. В плоскокамерных аппаратах для интенсификации мембранного разделения в подавляющем большинстве случаев турбулизацию разделяемого раствора осуществляют путем прокачивания его по напорным каналам высотой 1-3 мм со скоростью 1-5 м/с и выше [43]. Но и при этом на мембране постепенно образуется осадок, для удаления которого аппараты периодически промывают различными растворами и газожидкостными эмульсиями. Этот способ интенсификации характеризуется большими затратами энергии (высокая производительность циркуляционных насосов и значительные потери напора в пере-точных отверстиях мембранных аппаратов). На циркуляцию разделяемого раствора может приходиться до 40 % всех эксплуатационных затрат.

Перспективным способом интенсификации процесса мембранной дистилляции [44] является также создание возвратно-поступательного движения потока жидкости над мембраной; при этом затраты энергии в несколько раз ниже, чем в циркуляционных установках. Турбулизовать разделяемый раствор также можно путем перемешивания его

мешалками [40], а также с помощью коротких напорных каналов в аппарате и турбулизаторов различных конструкций: неподвижных и подвижных, в аппаратах с гофрированными разделительными или опорно-дренажными пластинками, а также при движении мембранного элемента относительно разделяемого раствора (с расположением мембран на вращающихся дисках и цилиндрах). В качестве турбулизаторов в каналах ячейки могут были использованы сетки с различными свободным сечением и конфигурацией (рис. 3.8.1)

В случае применения вибрации и ультразвука энергия передается разделяемому раствору как через корпус аппарата, так и через специальные излучатели, погруженные в разделяемый раствор.

Обширный обзор по промышленным типам турбулизаторов представлен в работе [45]. Предполагают, что в результате применения турбулизаторов «старение» мембран замедляется, однако потери давления в аппарате увеличиваются.

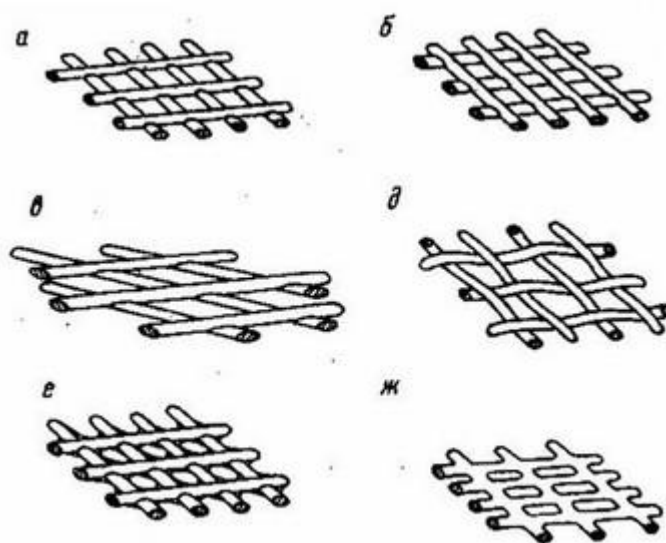


Рис. 3.8.1. Схемы экспериментальных турбулизаторов со свободным сечением 40 (а-г, е), 55 (ж) и 60% (д), а также размером ячейки 3 х 3 (а-в, е), 2 х 2 (г), 1,1 х 1,1 (д) и 0,8 х 1,8 мм (ж).

3.8.2. Влияние деаэрации на производительность процесса МД

Считается, что по обе стороны мембраны устанавливается парожидкостное равновесие [46]. Движение водяного пара затрудняется, когда в порах мембраны скапливается воздух. Это возможно, если исходный разделяемый раствор не деаэрирован.

Принимая во внимание сложность структуры реальных мембран, используемых для мембранной дистилляции, можно предположить возможность существования различных механизмов переноса (подробно см. 3.2) в комбинированном виде, которые могут быть описаны следующим уравнением:

$$j = \left(\frac{1}{\alpha P_{\varphi}^e} + \frac{P_{\varphi}}{d} \right)^{-1} \Delta P \quad (3.8.1)$$

где ΔP - разность давления паров; $P_{\text{ср}}$ - среднее давление паровоздушной смеси; a - константа мембранной проницаемости; c - экспонента для кнудсеновского-пуазейлевского течения переноса; d - диаметр поры.

В работе [47] показано, что уравнение (3.8.1) достаточно точно моделирует процессы аэрации/ деаэрации при мембранной дистилляции.

Воздух в порах мембраны препятствует диффузии водяного пара и снижает его поток через мембрану. Зависимость величины потока от размера пор при различных парциальных давлениях воздуха приведена на рисунке 3.8.2. Видно, что при малых размерах пор, когда преобладает кнудсеновская диффузия, удаление воздуха приводит лишь к незначительному увеличению потока. Для мембран с большими размерами пор деаэрацией можно реально увеличить поток.

Деаэрация может быть достигнута либо деаэрацией исходного раствора (в этом случае воздух, изначально находящийся в порах, будет растворяться в дистилляте без его дальнейшего пополнения, что приведет к возникновению в порах вакуума), либо понижением давления жидкостных потоков, следовательно, контролированием максимального давления газа в порах мембраны [48]. В работе [49] показано, что при проведении процесса мембранной дистилляции посредством деаэрации и уменьшения давления воздуха в порах мембраны поток можно увеличить в 7 раз. Однако на практике этого можно достичь только на 20-50 %, так как увеличение потока ограничивается температурной поляризацией. Это показывает более важное значение интенсификации теплопереноса в процессе мембранной дистилляции, чем улучшение структуры и свойств мембраны.

Следует отметить, что деаэрация приводит к уменьшению теплопереноса через мембрану, который обычно может составлять 20-40% от вводимой энергии, что обуславливает возникновение температурной поляризации. Теплоперенос может быть уменьшен за счет увеличения толщины мембраны; при этом величина потока через мембрану также будет уменьшаться.

Деаэрация является простым и эффективным способом снижения теплопереноса через мембрану. Компьютерная обработка опытных данных показала, что вследствие уменьшения парциального давления воздуха в порах мембраны тепло-перенос (при температуре исходного раствора 90 °C) изменяется от 25 % до менее чем 10 %.

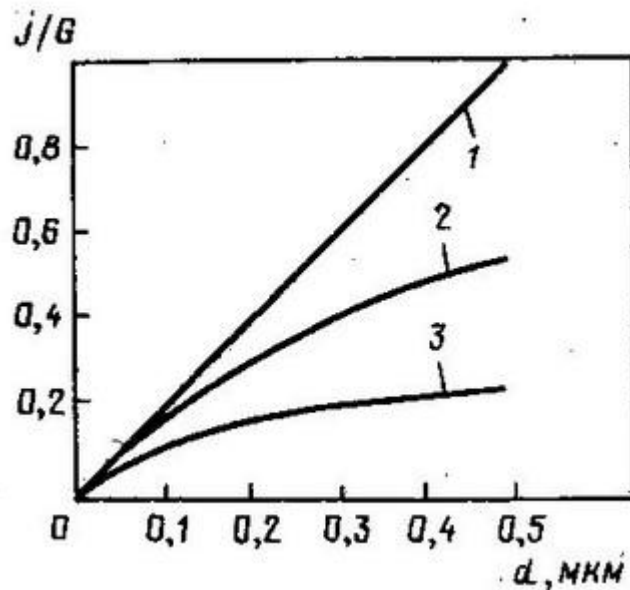


Рис. 3.8.2. Зависимость величины потока от радиуса пор при парциальном давлении воздуха, равном 0,20 и 80 кПа (кривые 1-3 соответственно).

На рисунке 3.9.3 приведена зависимость удельной производительности мембраны от числа Рейнольдса потоков в каналах при длине ячейки 150 мм, $T_{исх} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{пер} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данные, полученные в работе [50], позволяют сделать вывод о лимитирующей стадии процесса мембранной дистилляции. Из рисунка 3.8.3 видно, что существует такое число Рейнольдса, при котором дальнейшего увеличения потока через мембрану не наблюдается. Это значение Re необходимо учитывать при выборе оптимальных параметров процесса. Анализируя данные рисунка 3.8.3, можно сделать вывод о том, что турбулизация исходного раствора более эффективна для интенсификации мембранной дистилляции, чем турбулизация пермеата.

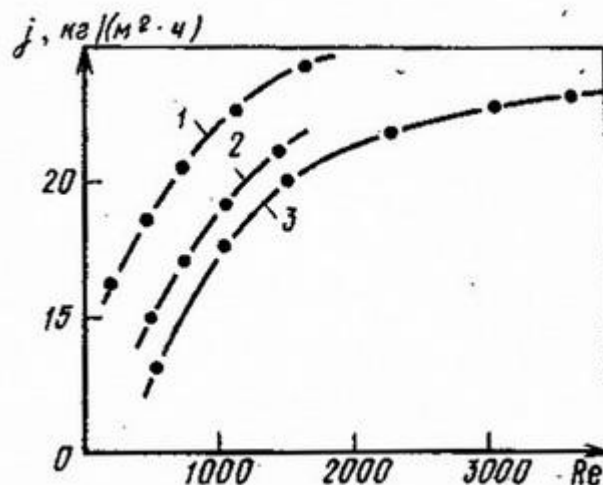


Рис. 3.8.3. Зависимость удельной производительности мембраны от числа Рейнольдса при $Re_{исх} = 1500 = \text{const}$, $Re_{пер} = \text{var}$ (кривая 1), $Re_{исх} = Re_{пер} = \text{var}$ (кривая 2) и $Re_{пер} = 1500 = \text{const}$, $Re_{исх} = \text{var}$ (кривая 3).

Зависимость удельной производительности мембраны от температуры исходного раствора представлена на рис. 3.8.4, откуда видно, что на удельную производительность процесса

мембранной дистилляции влияют скорость и турбулизация как исходного раствора, так и пермеата.

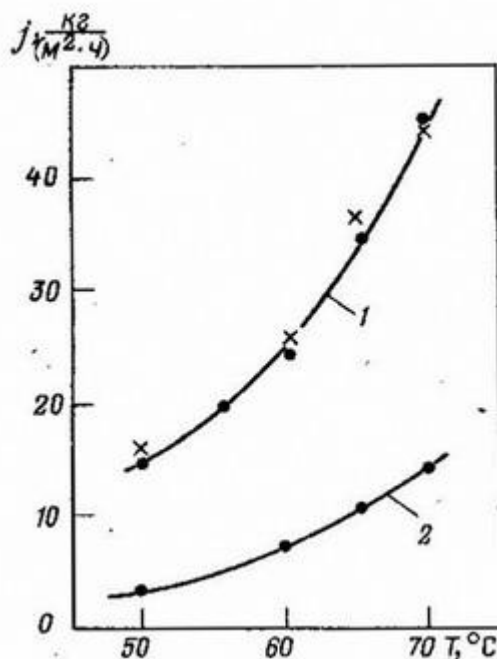


Рис. 3.8.4. Зависимость удельной производительности мембраны от температуры исходного раствора при температуре пермеата 20 и 40°C, длине ячейки 150 и 430 мм (кривые 1 и 2 соответственно), а также скорости пермеата 0,36 и 0,18 м/с (x и • соответственно).

Из литературных данных известно, что на мембранное разделение влияет расположение мембраны в аппарате (вертикальное, горизонтальное, сверху или снизу напорного канала). В связи с этим были проведены эксперименты [50] по исследованию влияния естественной конвекции на процесс мембранной дистилляции (рис. 3.8.5). При этом мембрану в ячейке располагали горизонтально, а исходный раствор подавали над или под мембраной. Из рисунка 3.8.5 видно, что при прохождении исходного раствора над мембраной удельная производительность заметно ниже, что необходимо учитывать при конструировании мембранного модуля.

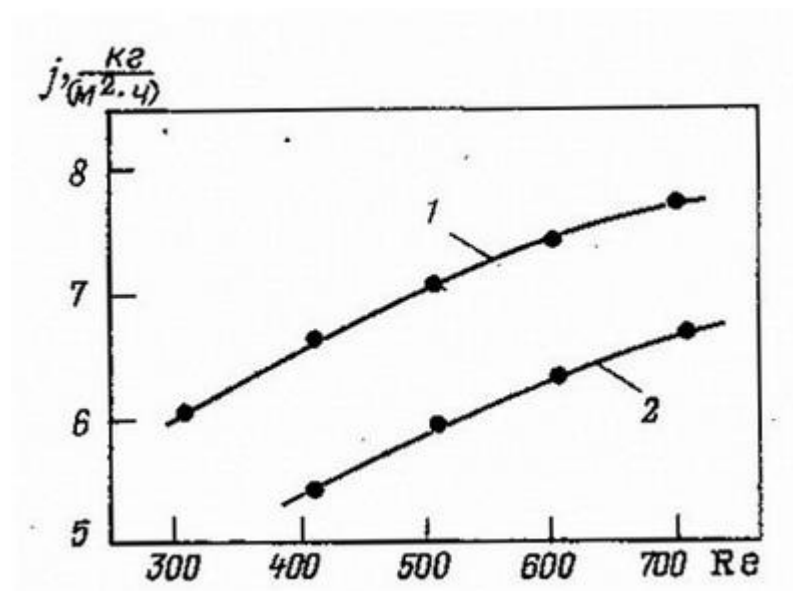


Рис. 3.8.5. Зависимость удельной производительности мембраны от Re при использовании ячейки длиной 430 мм в случае подачи исходного раствора под (кривая 1) и над (кривая 2) мембраной.

Зависимости удельной производительности мембраны от средней разности температур при использовании в качестве турбулизаторов в каналах ячейки опорных сеток с различными свободным сечением и конфигурацией (см. рис. 3.8.1) приведены на рисунке 3.8.6, откуда видно, что тип турбулизатора оказывает существенное влияние на процесс мембранной дистилляции. Наиболее перспективными для проведения процесса из испытанных турбулизаторов являются опорные сетки конфигураций в, г и д, изображенные на рисунке 3.8.1.

Как отмечалось выше, удельная производительность мембраны зависит также от линейных размеров каналов ячейки. Кривые на рисунке 3.8.7, построенные на основе математического моделирования процесса [51], отражают влияние разности температур на удельную производительность процесса мембранной дистилляции при различных высотах каналов ячейки.

Таким образом, анализируя изложенные выше данные, можно отметить, что путем предварительной деаэрации и турбулизации разделяемого раствора, достигаемой с помощью опорных сеток, можно интенсифицировать процесс мембранной дистилляции. Следует также отметить, что турбулизация пермеата (или холодной жидкости) на процесс мембранной дистилляции оказывает существенно меньшее влияние, чем турбулизация исходного раствора.

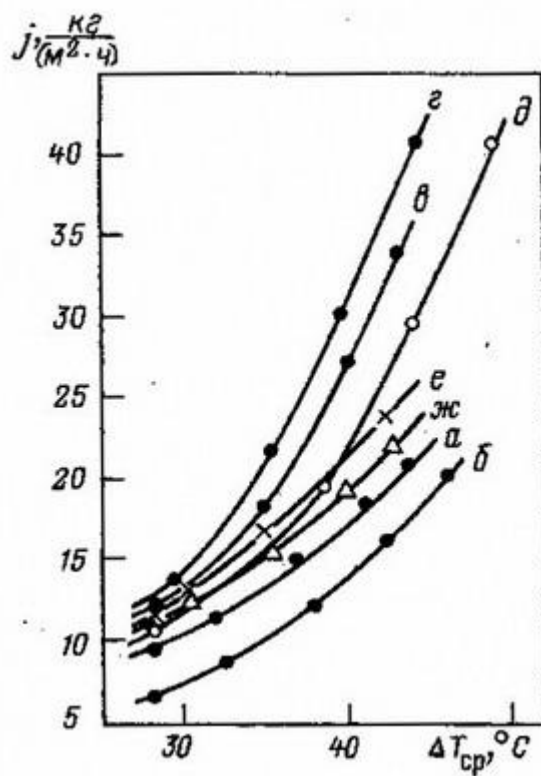


Рис. 3.8.6. Зависимость удельной производительности мембраны от средней разности температур при использовании в каналах ячейки различных турбулизаторов (см. рис. 3.8.1).

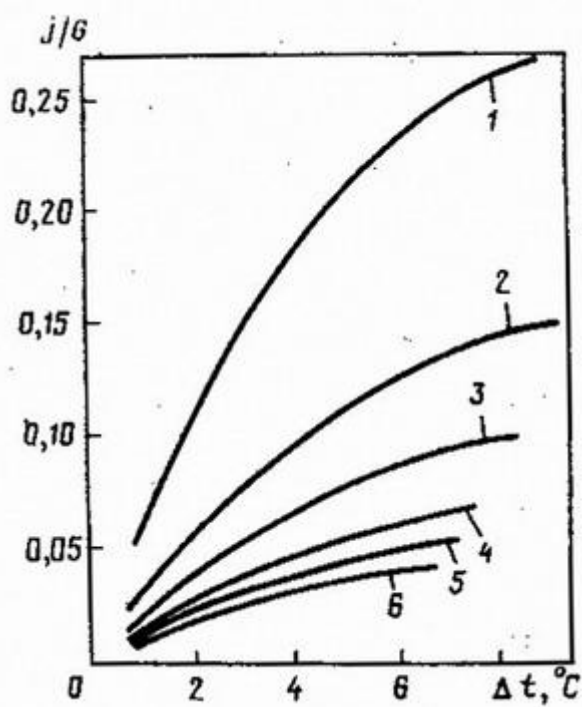


Рис. 3.8.7. Зависимость отношения j/G от разности температур при высоте каналов, равной 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мм (кривые 1-6 соответственно).

Следует отметить, что помимо приведенных выше общих стадий и схем процесса мембранной дистилляции разрабатываются другие варианты процесса. В работе [52] рассмотрен процесс, так называемый термопервапорации, в котором проникающие через гидрофобную мембрану поры конденсируются на охлажденной стенке. Принципиальная схема процесса приведена на рисунке 3.8.8.

На рисунке 3.8.9 приведена схема лабораторной установки термопервапорации. Экспериментальным путем установлена оптимальная величина зазора, равная 1,5 – 2,0 мм. Процесс отличается высокой степенью очистки пермеата. При проведении термопервапорации 3,4% раствора хлорида натрия на политетрафторэтиленовой мембране степень очистки составляет 99,99%.

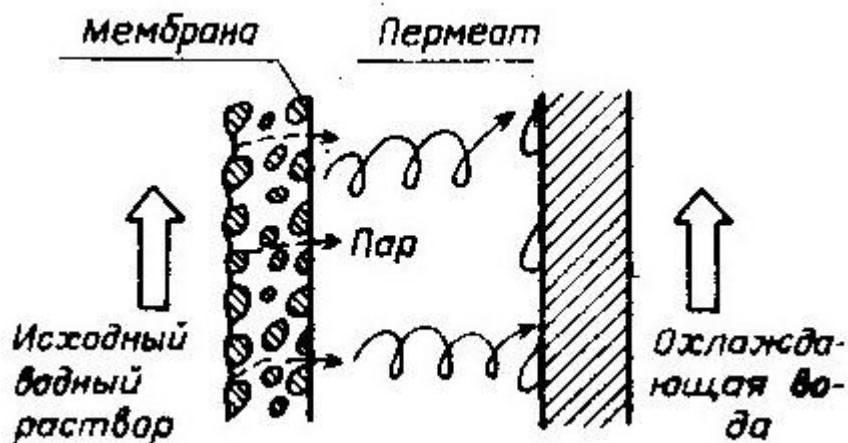


Рис. 3.8.8. Принципиальная схема процесса термопервапорации.

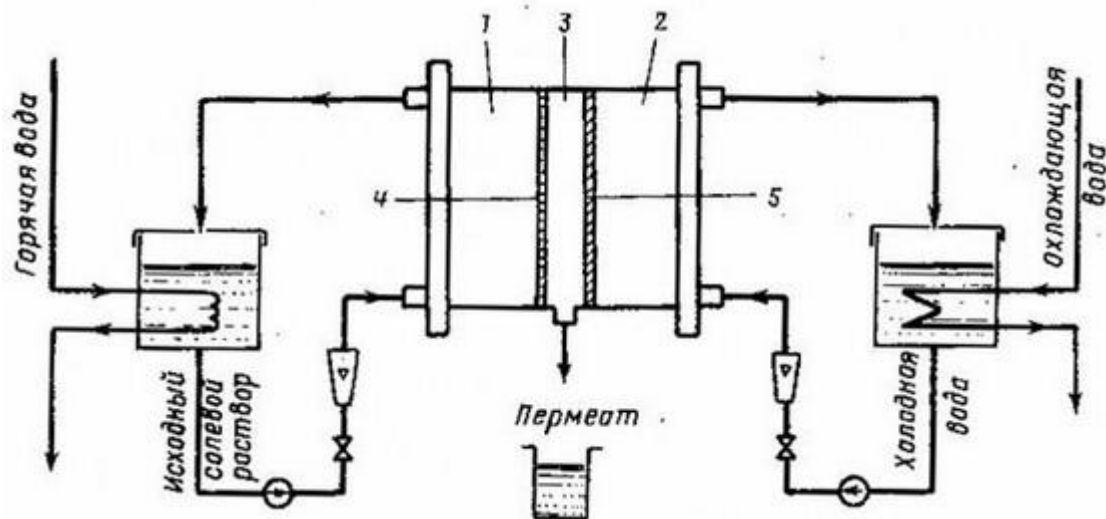


Рис. 3.8.9. Схема экспериментальной установки для изучения процесса термопервапорации: 1- испарительная камера, 2 – охлаждаемая камера; 3 – конденсационное пространство; 4 – гидрофобная мембрана; 5 – стенка.

3.8.3. Примеры эффективного разделения смесей с применением МД

Анализ литературы, посвященной процессу мембранной дистилляции, показывает, что этот процесс может быть использован для **решения следующих проблем:**

- обессоливание морской воды [53-55];
- концентрирование водных растворов солей, щелочей и кислот до высокой концентрации [25, 56];
- концентрирование органических соединений из их водных растворов [25, 57-59];
- получение особо чистой воды [61];
- концентрирование водных растворов с очень высоким осмотическим давлением [61].

Рассмотрим некоторые примеры эффективного разделения смесей с применением мембранной дистилляции.

Обессоливание морской воды. Вопрос получения пресной воды из морской является крайне актуальным во всем мире. Многие исследователи работают над решением этой проблемы. Создание эффективных опреснительных установок могло бы обеспечить пресной водой засушливые районы, а также целые страны, ресурсы пресной воды которых ограничены. Так же это бы позволило получать пресную воду на различных автономных объектах, расположенных вдали от берега. К подобным объектам можно отнести исследовательские и прочие суда, нефтедобывающие станции и проч.

В статье [53] описан модуль производительностью 5 м³/сут для опреснения морской воды, который эксплуатируется на предприятиях **Швеции**. Используются дешевые конструкционные материалы, в основном, полимерные. На установке возможна замена вышедших из строя секций без останова станций опреснения. Обслуживание установки несложно.

В работе [33] сообщается, что на модуле, работавшем несколько месяцев на отфильтрованной речной воде в качестве исходного потока, не выявлено эффекта загрязнения мембраны. Агрегат, имеющий модуль с площадью рабочей поверхности мембраны 50-100 м², находится на стадии конструирования.

В статье [54] сообщается об использовании модуля типа фильтр-пресса для обессоливания морской воды (2,5-3,0%) методом мембранной дистилляции. Модуль имеет 60 кассет, содержащих политетрафторэтиленовые мембраны. Площадь поверхности мембраны в одной кассете была 0,3 м². Рабочее давление в аппарате 1-2 мм. вод.ст., что позволили изготовить тонкостенный аппарат из пластмасс.

В 2006 году в **Китае** было проведено испытание пилотной установки для обессоливания морской воды, которая располагается на судах дальнего плавания [32]. Данная установка имеет небольшие габариты и высокую надежность. Испытания показали, что в течение 5 месяцев использования установка работала стабильно, при этом удельная производительность и селективность составляли 5,4 кг/м²час и 99,99% соответственно.

Очистка сточных вод. Немаловажное значение также имеет возможность очистки сточных вод при помощи мембранной дистилляции. В работе [55] было проведено разделение

промывных вод предприятия, производящего кино- и фотопленку. Исследование трансмембранных потоков, возникающих в результате перепада температур между очищаемым соевым раствором (промывная вода) с одной стороны мембраны, и чистым растворителем с другой, показало практически полное отсутствие в них, загрязняющих компонентов.

В качестве разделительной перегородки использовалась гидрофобная мембрана МФФК-2 со средним размером пор 0,2 мкм. Разделению подвергали промывные воды после стадий фиксирования (А) и отбеливания (Б) стандартного процесса обработки киноплёнки ЦП-8Р, которые имели следующий состав (г/л): А - тиосульфата натрия ~ 10; сульфит натрия ~ 3,5; серебро ~ 0,3; желатин ~ 0,2; Б - гексацианоферраты ~ 0,5; КВг ~ 0,15; желатин ~ 0,15. Потоки наблюдаются уже при разности температур $\Delta T=20^{\circ}\text{C}$ (удельная производительность мембраны (P_p) при этом составляет 1,5 л/м²ч) и экспоненциально возрастают, достигая $P_p=10\text{ л/м}^2\text{ч}$ при $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$. На протяжении шести месяцев исследований мембрана показала стабильную работу, даже при значительном увеличении концентрации (до 170 г/л по тиосульфату).

Так же был проведен ряд опытов с отбеливающе-фиксирующим раствором процесса “Kodak RA100 Royal”(EDTA NH₄Fe - 50 г/л, серебро - 0,8 г/л). При $T = 50^{\circ}\text{C}$ производительность составила 3,3 л/м²ч, а селективность по всем компонентам не менее 99%. Таким образом, метод позволяет производить очистку промывных вод различного состава, с последующим возвратом ее в технологический процесс, а также осуществлять концентрирование растворов с возможной последующей их утилизацией.

Концентрирование растворов неорганических соединений. Рассмотренные выше примеры были ориентированы на получение пермеата – обессоленной воды. Наряду с подобными технологиями, существуют технологии для получения концентрированных растворов. Например, в работе [25] описано применение метода мембранной дистилляции для концентрирования неорганических кислот.

Более подробно остановимся на одной из новых разработок, также ориентированной на извлечение неорганических соединений [56]. Предлагаемая технология направлена на создание опытной установки по концентрированию и извлечению ценных элементов и их соединений (галогенов, щелочных и редких металлов) из минерализованных геотермальных вод. Ее новизна состоит в сочетании низкоэнергетических методов концентрирования растворов с методами высокоселективной сорбции извлекаемых компонентов. В основе технологии лежит метод мембранной дистилляции. Определены закономерности процесса мембранной дистилляции растворов, содержащих улетучивающиеся компоненты (йод, бром), их критические концентрации и другие физико-химические параметры систем. Разработаны практические способы селективного выделения ионов щелочных и тяжелых металлов из концентрированных растворов с помощью естественных неорганических сорбентов (силикатов и цеолитов), микроорганизмов и комплексообразующих ионитов синтетического и естественного происхождения. Применение сорбентов позволит извлекать ценные элементы в отдельности от других компонентов с минимальными их потерями. Разработана комплексная технология замкнутого цикла, спроектирована и изготовлена опытная установка для опреснения минерализованных вод и извлечения из концентрированных технологических растворов таких ценных компонентов, как йод, бром, литий, рубидий, цезий, медь, никель, кобальт и прочие. Применение метода мембранной дистилляции позволит обеспечить высокую степень очистки воды, сконцентрировать неорганические электролиты до уровня, достаточного для извлечения из них необходимых веществ. Разработанные технологии и оснащение целесообразно использовать на предприятиях добычи йода и брома, станциях обессоливания морских вод, заводах по переработке рассола, геотермальных станциях и пр.

Концентрирование растворов органических соединений. Помимо концентрирования неорганических соединений мембранная дистилляция широко используется для концентрирования органических соединений. Основными потребителями подобных концентратов является пищевая и фармацевтическая промышленность. Выбор использования установок мембранной дистилляции из большого числа методов концентрирования обусловлен высокой селективностью процесса, приемлемой производительностью, экономичным аппаратным оформлением. Однако, в данной области основным преимуществом мембранной дистилляции являются низкие температуры разделяемой жидкой смеси, что позволяет сохранить биологически активные органические соединения, и не допустить их термического разложения. В работе [25] рассматриваются установки концентрирования этилового спирта, растворов сахара, ферментов.

В работах [57-59] рассматриваются варианты применения метода мембранной дистилляции для концентрирования соков. В данных работах использовались установки вакуумной мембранной дистилляции, мембранной дистилляции с газовым зазором и прямой контактной мембранной дистилляции. Проведенные эксперименты показали, что при использовании данных установок удалось повысить концентрацию фруктовых соков с 10-12% до 65-75%.

Помимо применения индивидуальных установок мембранной дистилляции в настоящее время разрабатываются схемы установок, включающих в себя как мембранную дистилляцию, так и другие мембранные процессы. Например, НАСА разрабатывает установки, включающие в себя стадии прямого осмоса, осмотической дистилляции и мембранной дистилляции, которые авторы работы [60] планируют использовать для очистки продуктов метаболизма в космических кораблях.

3.9. Технико-экономические аспекты МД. Ограничения МД, преимущества МД

Мембранная дистилляция является одним из высокоэффективных процессов мембранного разделения. В первую очередь применение мембранной дистилляции получило широкое распространение в процессах обессоливания и концентрирования растворов электролитов. Большой интерес представляет сравнение технико-экономических аспектов мембранной дистилляции с иными методами обессоливания растворов. На данный момент исследователи обладают достаточно ограниченными данными о экономической эффективности мембранной дистилляции, поскольку многие из полученных результатов являются коммерческой тайной, принадлежащей фирмам-производителям. Однако, даже сам факт, что мембранная дистилляция все более и более широко внедряется в самые различные сферы: от засушливых районов нашей планеты до морских судов и космических кораблей, говорит о том, что экономические преимущества мембранной дистилляции несомненно велики.

В частности, в работе [48] была проведена экономическая оценка процесса мембранной дистилляции. Утверждается, что в процессе мембранной дистилляции неэкономично использовать современные тетрафторэтиленовые микрофльтрационные мембраны, так как они имеют высокую стоимость. Авторы работы [48] отметили высокое качество дистиллята и подчеркнули, что для повышения удельной производительности необходима дегазация исходного раствора. Опытный образец с площадью рабочей поверхности мембраны 50 м² имеет производительность 1 т/час [33].

Существенно снизить экономические затраты на проведение процесса мембранной дистилляции возможно при использовании схемы с рекуперацией теплоты. Компьютерная модель была использована для оптимизации процесса мембранной дистилляции получения 500 кг/час дистиллированной воды по схеме с рекуперацией теплоты (рис. 3.9.1) в работе [62].

В данном случае исходный раствор с температурой 20° С представлял собой отфильтрованную морскую воду или иную воду, которая поступает в теплообменник 1, где она нагревается до температуры 80° С, после чего поступает во второй теплообменник, где нагревается еще на 10° С. Далее раствор поступает в мембранный аппарат 3. В мембранном аппарате 3 исходный раствор частично испаряется при контакте с микропористой мембраной, при этом охлаждаясь до 50° С. Образующийся поток концентрата ? частично рециркулируется в теплообменник 1. При этом с противоположной стороны мембранного модуля циркулирует поток дистиллята, который при этом нагревается от 45 до 85° С. Проходя через теплообменник 1 дистиллят охлаждается с 85° С до 53° С смешанным потоком концентрата и исходного раствора.

При проведении мембранной дистилляции по этой схеме можно получать 4 кг дистиллята на 1 кг израсходованного пара, таким образом, данная установка по эффективности сравнима с четырехкорпусным выпарным аппаратом. При изучении данной схемы следует учесть, что вышеуказанные температуры приведены для примера и могут варьироваться при оптимизации работы конкретной установки.

Оказалось, что стоимость мембранной дистилляции снижается с ростом температуры исходного раствора и при 90° С достигает минимальной стоимости получения высококачественной воды по традиционной технологии (2 дол/м³).

Характерными чертами мембранной дистилляции являются малое потребление энергии на циркуляцию потоков, мягкие требования к прочности трубопроводов, а следовательно, возможность изготовления аппаратов из полимерных материалов, что значительно удешевляет стоимость, а так же существенно снижает вес установки. Не менее важным преимуществом процесса мембранной дистилляции перед другими традиционными процессами является нечувствительность мембранной дистилляции к ориентации установки в поле сил тяжести.

Для сравнения в таблице 3.9.1 приведены основные характеристики процесса мембранной дистилляции с газовым зазором и выпарной установки. Из представленных данных видно, что капитальные затраты на процесс мембранной дистилляции для малых и средних производительностей существенно ниже, чем для процесса выпаривания. Однако, следует отметить, что при больших производительностях установок, разница в капитальных затратах существенно снижается.

Таблица 3.9.1. Основные характеристики процесса мембранной дистилляции с газовым зазором и выпарной установки.

Метод	Производительность, кг/час		
	45	4	45
		500	000
	Капитальные затраты, DM		
Выпаривание	400 000	50 0 000	2 800 000
Мембранная дистилляция с газовым зазором	50 000	29 0 000	2 500 000

Проведена также экономическая оценка компактной мембранной дистилляции опресняющей установки производительностью 50 кг/час, использующей солнечную энергию. Капитальные затраты составили от 10 до 15 тыс. дол., стоимость получения 1 л дистиллята 1-1,5 цента, что выше стоимости опреснения воды обратным осмосом. Однако, такие гелиоопреснительные мембранной дистилляции установки могут быть полезны для удаленных

районов пустынь, благодаря высокой степени автономности и необходимости лишь минимальной предварительной подготовки исходной воды.

При использовании опреснительных установок мембранной дистилляции, работающих на традиционных источниках энергии, данные установки могут более уверенно соперничать с традиционными методами (табл. 3.9.2).

Таблица 3.9.2. Сравнительные характеристики процессов ионного обмена, обратного осмоса и мембранной дистилляции с газовым зазором при обессоливании воды.

Метод	Приведенные затраты, DM/т·ч	Эксплуатационные затраты, DM/т
Ионный обмен	20 000	1,7
Обратный осмос и ионный обмен	40 000	1,5
Мембранная дистилляция с газовым зазором	30 000	1,0

Из представленных данных видно, что мембранная дистилляция более экономически выгодна, чем использование обратного осмоса с ионным обменом, причем несмотря на то, что мембранная дистилляция уступает ионному обмену по сумме приведенных затрат, эксплуатационные затраты при использовании процесса мембранной дистилляции существенно ниже.

Ограничения процесса мембранной дистилляции.

Анализируя материал, изложенный в предыдущих разделах, можно выделить некоторые ограничения процесса мембранной дистилляции.

Нелетучесть разделяемых компонентов. Мембранная дистилляция не является эффективным процессом при разделении смесей неорганических летучих кислот, а также летучих органических соединений.

Отсутствие поверхностно-активных веществ в разделяемой смеси. В присутствии поверхностно-активных веществ значительно изменяются физико-химические характеристики раствора, в частности, поверхностное натяжение, а также улучшается смачивание гидрофобной мембраны жидкой смесью. Эти факторы негативно влияют на процесс разделения.

Диапазон концентраций разделяемой жидкой смеси. При высоких концентрациях разделяемой смеси существенно снижается производительность процесса.

Необходимость интенсивного перемешивания разделяемой смеси и пермеата. При отсутствии перемешивания разделяемой жидкой смеси и пермеата возникают явления концентрационной и температурной поляризации, что существенно снижает эффективность процесса.

Преимущества процесса мембранной дистилляции.

В конце данного раздела коротко выделим преимущества мембранной дистилляции по сравнению с традиционными и/или мембранными процессами.

Небольшая скорость испарения. Работа конвекционной дистилляционной колонны зависит от высокой скорости испарения, которая обеспечивает взаимодействие пар-жидкость. В свою очередь, в мембранной дистилляции граница раздела пар-жидкость создается при использовании гидрофобной пористой мембраны.

Небольшой объем камеры с газовой фазой. Значительные объемы, заполненные газовой фазой, необходимые для работы конвекционной дистилляционной колонны, в случае мембранной дистилляции заменяются на объем пор в пористой мембране, толщина которой в общем случае не превышает 100-150 мкм.

Компактность и простота аппаратного оформления. Высокая степень автономности и мобильности. В случае мембранной дистилляции величина рабочей поверхности мембранного модуля высока, поэтому данные установки занимают существенно меньшую площадь. Установки мембранной дистилляции не требуют большого количества дополнительного оборудования, что позволяет устанавливать их на самых различных объектах.

Низкие рабочие температуры. Рабочие температуры в процессе мембранной дистилляции существенно ниже, чем при проведении иных процессов, так как нет необходимости нагревать смесь до температуры кипения. Обычно, температура разделяемой смеси находится в интервале от 60 до 90⁰ С, однако, при необходимости процесс мембранной дистилляции возможно проводить при 30⁰ С. Данный факт позволяет использовать альтернативные источники энергии, что делает процесс мембранной дистилляции более экономически выгодным.

Низкие тепловые потери. При проведении мембранной дистилляции тепловые потери в окружающую среду крайне невелики по сравнению с другими процессами.

Низкие рабочие давления. Поскольку движущей силой мембранной дистилляции является разность температур, а не давлений, по сравнению с такими мембранными процессами как обратный осмос, то рабочие давления невелики. Это делает процесс мембранной дистилляции более безопасным.

Высокая степень очистки. Селективность процесса мембранной дистилляции достигает 100%, при этом природа растворенных веществ практически не играет значения. Этим процесс мембранной дистилляции выгодно отличается от таких мембранных процессов, как обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация и проч.

Высокая производительность. При 100% селективности и при прочих преимуществах процесса удельная производительность мембранной дистилляции около 75 кг/м²час, что сравнимо с производительностью обратного осмоса.

Химическая стабильность мембран. Существенным преимуществом процесса мембранной дистилляции перед такими мембранными процессами как обратный осмос, микро- и ультрафильтрация, является минимальная роль мембраны в активном разделении. В процессе мембранной дистилляции мембрана выступает как поддерживающая поверхность для границы раздела пар-жидкость, и практически не контактирует с разделяемыми компонентами, что существенно увеличивает срок ее работоспособности. К тому же мембраны для мембранной дистилляции выполняются из химически стойких полимеров. Длительный срок работы мембран существенно снижает затраты в процессе эксплуатации установок мембранной дистилляции.

3.10. Дополнительная литература по МД

В данном разделе приведен полный список литературы к разделу
3. Мембранная дистилляция (МД)

Список литературы:

1. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. М.: Химия, 1982
2. Hirachfeder J.O., Courties C.F., Bird B.B. Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New-York, 1964
3. Bird R.B., Hoopes J.W., Drew T.B. // Advances in Chemical Engineering. 1956. V. 1. P. 155-239
4. Denbigh K.G. // Nature. 1949. V. 163. P. 60
5. Spanner D.C. // Symp. Soc. Exptl. Biol. 1954. V. 8. P. 76.
6. Rastogi R.P., Blokhira R.L., Apgarwala R.K. // Trans. Faraday Soc. 1964. P. 1386.
7. Ketchalsky A., Currau P.F. Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard University Press. Cambridge, Mass., 1967.
8. Carr C.W., Solliner K. // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 616.
9. Rastogi R.P., Blokhira R.L., Apgarwala R.K. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 535.
10. Rastogi R.P., Singh K. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 1754.
11. Haase R., Steinert C. // Zeitschrift Phys. Chem. N. F. 1958. V. 21. P. 270.
12. Haase R., De Creiff H.J.. // Zeitschrift Phys. Chem. N. F. 1965. V. 44. P. 301.
13. Haase R., De Creiff H.J.. // Zeitschrift Naturforsch. A. 1971. N. 26a. P. 1773.
14. Vink H., Chishti S.A.A. // J. Membrane Sci. 1976. V. 1. P. 149.
15. Mengual J.I., Aguilar J., Fernandez C. – Pineda // J. Membrane Sci. 1978. V. 4. P. 209.
16. Dariel M.S., Kedem O. // J. Phys. Chem. 1971. V. 79. P. 1773.
17. Bellucci F., Gaeta F.S., Paglinca N., Mita D.G., Tomadacis D. Developmente in Biophysical Research. Plenum Press. 1980.
18. Gaeta F.S., Mita D.G. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 2276.
19. Gaeta F.S., Mita D.G. // J. Membrane Sci. 1978. V. 3. P. 191.
20. Bellucci F., Drioli E., Summa F.C., Gaeta F.S., Mita D.G., Feglinka N. // Trans. Faraday Soc. 1979. V. 75. P. 247.
21. Haase R. Termodinamics of irreversible processes. Addison-Wesley Publ. Comp., Reading Mass. 1969.
22. Menesberger H.R. (Ed.). Textile Fibers. Wiley, New-York, 1954. P. 886.
23. Sarti G.C., Gostoli C. Membranes and Membrane Processes. Plenum Press, New-York – London, 1986.
24. Ashiq Moinul Islam Membrane Distillation Process for Pure Water and Removal of Arsenic // M. Sc. thesis for the Int. Master's Program in Appl. Env. Measurement Techniques, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2005.
25. M. Tomaszewska Membrane Distillation - Examples of Applications in Technology and Environmental Protection // Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 1 (2000), 27-36.
26. NOVEL MEMBRANE AND DEVICE FOR DIRECT CONTACT MEMBRANE DISTILLATION BASED DESALINATION PROCESS // New Jersey Institute of Technology, Newark NJ, Program Report No. 87, March 2001, p. 64.
27. Drioli E., Yonglie Wu // Desalination. 1985. V. 53. P. 339-346.
28. Drioli E., Chlubek N., Punzo A. // La Chimica l'Industria. 1984. V. 66. P. 3.
29. Drioli E., Chlubek N., Punzo A. // La Chimica l'Industria. 1984. V. 66. P. 147.
30. Bird R.B. Steward W.E., Lighfoot E.N. Transport Phenomena. Wiley, New-York, 1960.

31. E. Drioli, V. Calabrd, and Y. Wu Microporous membranes in membrane distillation // Pure & Appl. Chem., 1986. V. 58. N. 12, P. 1657—1662.
32. Ying Xu, Bao-ku Zhu, You-yi Xu Pilot Test Of Vacuum Membrane Distillation For Seawater Desalination On A Ship // Desalination, 186 (2006), p. 165-169.
33. Scheneider K., Jonhanes T. van G. // Chem. Eng. Techn. 1984. V. 56. N 7. P. 514-524.
34. Jonhanes T. van G., Scheneider K. Membranes and Membrane Processes Plenum Prese. New-York – London, 1986.
35. Scheneider K. // Kunststoffe. 1981. V. 71. P. 183.
36. SCHNEIDER K., HOLZ W., WOLLBECK R., RIPPER GER S., Membranes and modules for transmembrane distillation // J. Membrane Sci. 1988. V. 39. P. 25.
37. Costoli C., sarti G.C. // Separ. Sci. and Technol. 1987. V. 22. N 2-3, P. 855-872.
38. Bellucci F., Bobik M., Driolly E. // Can. J. Chem. Eng. 1978. V. 56. P. 698.
39. Khayet M., Godino M.P., Mengual J.I. Theoretical and Experimental Studies on Desalination Using the Sweeping Gas Membrane Distillation Method // Desalination. 2003. V. 157. P. 297-305.
40. Дытнерский Ю. И., Акобян А. А. // Хим. пром. 1990. № 8. С. 465/
41. Хванг С. Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения / Пер. с англ. Под ред. Ю. И. Дытнерского. М.: Химия, 1981.
42. Пат. 3541006 США.
43. Bruin S., Kikkert A., Weidring J.A., Hiddink J. // Desalination. 1980, V.35, P. 223.
44. Заявка 278129 ФРГ.
45. Belford G., Giter G.A. // Desalination. 1972, V. 10, P. 221.
46. Дытнерский Ю. И., Быков И. Р., Акобян А. А. и др. Разделение жидких смесей испарением через мембрану и мембранной дистилляцией. М.: НИИТЭХим, 1989.
47. Schofield R. W., Fane A. G., Fell C. J. D., Macoun R. // Desalination. 1990. V. 77. P. 279.
48. Fane A. G., Schofield R. W., Fell C. J. D. // Desalination. 1987. V. 64. P. 241.
49. Fane A. G., Schofield R. W., Fell C. J. D. // ICOM - 90. CHICAGO - USA. 1990. V. 1.
50. Ю.И.Дытнерский, Г.Г.Фалилеева Интенсификация процесса мембранной дистилляции // Хим. Пром-ть, 1992. N 8. С. 34-38.
51. Dytnersky Yu., Agashichev S. P., Romanenko Yu. K. // Desalination. 1991. V. 81, P. 265.
52. Carleson L. // Desalination. 1982. V.45. P. 222.
53. Anderson S.I., Kjellander N., Rodesjo // Desalination. 1985. V. 56. P.345-354.
54. Hanbury W.T., Hodgkless T. // Desalination. 1985. V. 56. P. 287-297.
55. Сенаторов В.Е., Греков К.Б. ОЧИСТКА И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ И ПРОМЫВНЫХ ВОД МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ // ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, Санкт-Петербург, 2005, С. 81.
56. Брык М.Т., Бурбан Х.В., Хворов М.М. Мембранная технология извлечения ценных минеральных составляющих из геотермальных вод // Международная конференция «Извлечение минеральных компонентов из геотермальных растворов», Петропавловск-Камчатский, 12-16 сентября 2005 . С. 15.
57. V. Soni, S J. Abildskov, C G.E. Jonsson, and R. Gani Model and Analysis of Vacuum Membrane Distillation for the Recovery of Volatile Aroma Compounds from Black Currant Juice // Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, CAPEC, Lyngby, Denmark
58. Rico Bagger-Jorgensen and Gunnar Jonsson Recovery of volatile fruit juice aroma compounds by membrane distillation //Membrane Group/Computer Aided Process Engineering

Center, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark

59. Vincenza Calabro,¹ Bi Lin Jiao,² and Enrico Drioli Theoretical and Experimental Study on Membrane Distillation in the Concentration of Orange Juice // Ind. Eng. Chem. Res. 1994,33, 1803-1808.

60. Tzahi Y. Cath, Dean Adams, Amy E. Childress Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space II. Combined direct osmosis, osmotic distillation, and membrane distillation for treatment of metabolic wastewater // Journal of Membrane Science 257 (2005) 111–119.

61. Дытнерский Ю.И., Быков И.Р., Акобян А.А., Смекалов В.Т., Цоколаев Б.Р. Разделение жидких смесей испарением через мембрану и мембранной дистилляцией. НИИТЭХИМ. Москва. 1989. С. 50.

62. Kurokawa H., Yamada A., Takahashi S. // Congress of Membranes and Membrane Progresses. Tokio. 1987. P. 582-583.