

**Министерство образования и науки Российской Федерации**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева**

# **УЛЬТРА- И МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ**

**Москва 2014**

Орлов Н.С.

Ультра- и микрофльтрация: учебное пособие./ Н.С. Орлов. – М. РХТУ им. Менделеева, 2014. – 117с.

*Изложены основные понятия баромембранных процессов. Даны описания моделей массопереноса. Изложены методики расчета основных параметров при баромембранном разделении. Представлены примеры использования ультра- и микрофльтрации в промышленности.*

*Предназначается для студентов, аспирантов и инженеров-технологов широкого круга специальностей, интересы которых связаны с мембранной технологией.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Адрес  
Университета: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Ультра- и микрофильтрация

1. Ультра- и микрофильтрация. Введение.
  - 1.1 Сферы применения.
  - 1.2 Термины и определения.
2. Классификация. Методы получения мембран.
3. Массоперенос через мембрану.
4. Методы определения характеристик мембран.
  - 4.1 Влияние гидратации на задерживающую способность мембран.
5. Модели переноса.
  - 5.1 Модель Кедем– Качальского.
  - 5.2 Модель “растворение – диффузия”.
  - 5.3 Модель тонких пор.
6. Явление концентрационной поляризации.
  - 6.1 Методы исследования явления КП.
7. Введение в расчет осмотического давления.
8. Введение в расчет селективности при разделении многокомпонентных растворов.
9. Аппаратурное оформление.
10. Введение в расчет эксергетического КПД модуля.
11. Примеры применения ультра и микрофильтрации.
  - 11.1 Разработка принципиальной технологической схемы регенерации водных растворов технических моющих средств.
  - 11.2 Предложения по модернизации технологической схемы очистки сточных вод Улан– Уденского тонкосуконного комбината.
  - 11.3 Стерилизующая фильтрация.
  - 11.4 Методы внепочечного очищения крови
    - 11.4.1 Принципиальные схемы процессов внепочечного очищения крови.
  - 11.5 Применение ультрафильтрации в водоподготовке.
    - 11.5.1 Применение предварительной коагуляции.
    - 11.5.2 Применение адсорбентов.
    - 11.5.3 Применение окислителей.
    - 11.5.4 Ультрафильтрация в составе технологической схемы водопроводной станции.
    - 11.5.5 Ультрафильтрационные модули и аппараты на полых волокнах.
    - 11.5.6 Список литературы.
  - 11.6 Применение ультрафильтрации в производстве творога.
    - 11.6.1 Развитие метода ультрафильтрации в молочной промышленности.
    - 11.6.2 Характеристики молочного сырья
    - 11.6.3 Направления использования концентрата и пермеата, полученных при УФ– обработке молочного сырья
    - 11.6.4 Производство творога
    - 11.6.5 Мембраны, применяемые в производстве творога

11.6.6 Очистка мембран от загрязнений

11.6.7 Использованная литература

11.7 Применение ультрафильтрации в производстве соков.

11.8 Применение ультра и микрофильтрации в производстве вина.

11.8.1 Загрязнение и очистка мембран при очистке вин.

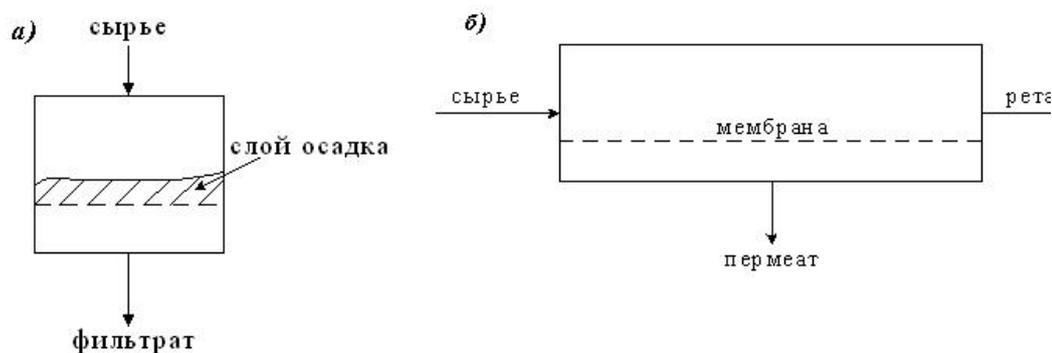
11.9 Применение ультра и микрофильтрации в производстве пива.

## 1. Ультра- и микрофльтрация. Введение.

### 1. Ультра- и микрофльтрация. Краткая характеристика процессов. Сферы применения. Терминология.

Мембранные процессы – это процессы разделения, осуществляемые на полупроницаемых мембранах под действием приложенной движущей силы. К наиболее распространенным промышленным мембранным процессам относятся обратный осмос, ультра-, микро- и нанофльтрация, диализ, электродиализ, мембранная дистилляция, испарение через мембрану (первапорация) и мембранное разделение газов. Кроме того необходимо упомянуть разделение на жидких мембранах (транспорт с переносчиком) и многочисленные процессы, протекающие на биологических мембранах.

Кроме того, для мембранных процессов характерно использование не тупиковой схемы организации потоков, что характерно для механической фильтрации (Рис. 1, а), а трехпоточной, в которой сырьевой поток (исходная смесь) разделяется на два потока (Рис. 1,б): прошедший через мембрану (пермеат, фильтрат, элюат) и не прошедший (ретант, концентрат, ретенат).



**Рис. 1.** Схемы организации потоков при фильтрации и мембранных процессах.

Микро- и ультрафльтрация – это баромембранные процессы разделения, в которых мембраны не пропускают частицы и растворенный макромолекулы размером свыше 0,1мкм (Микрофльтрация) и 0,003мкм (Ультрафльтрация). Баромембранные процессы осуществляются под действием перепада давлений. Под влиянием движущей силы, т.е. приложенного давления, растворитель и молекулы некоторых растворенных веществ проникают через мембрану, тогда как другие молекулы или частицы в различной мере задерживаются мембраной (точнее не проходят через нее). Кроме микрофльтрации и ультрафльтрации существует другой баромембранный процесс – обратный осмос. Размеры отделяемых частиц при переходе от МФ к ОО уменьшаются и, следовательно, размер пор также необходимо делать меньшим. Как следствие будет возрастать

сопротивление мембран массопереносу. И соответственно потребуется более высокое давление. Сравним микрофильтрацию с другими процессами по нескольким характеристикам.

**Табл.1. Сравнение баромембранных процессов**

Характеристика	Микрофильтрация	Ультрафильтрация	Обратный осмос
Объекты разделения	Частицы(бактерии, дрожжи)	Макромолекулы(белки)	Низкомолекулярные растворенные вещества– соли, сахара и др.
Осмотическое давление	Оч. низкое	Оч. низкое	Высокое (5– 25 бар)
Рабочее давление	<2 бар	1– 10 бар	10– 60 бар
Морфология мембран	Часто гомогенные	Асимметричные	Асимметричные
Толщина рабочего слоя	10– 150 мкм	0,1– 1,0 мкм	0,1– 1,0 мкм
Критерий разделения	По размеру частиц	По размеру частиц	Различия в коэффициентах растворимости и диффузии

(по М. Мулдер «Введение в мембранную технологию»)

Размеры пор в микрофильтрации варьируют от 10 до 0,05мкм. В данном процессе вся толщина мембраны дает вклад в сопротивление транспорту, особенно при использовании симметричных пористых мембран. Для УФ мембран сопротивление локализуется в верхнем слое, а нижний слой выполняет лишь функцию подложки.

## **1.1 Сферы применения.**

### 1.1 Сферы применения.

Насущной задачей ряда отраслей промышленности является обеспечение высокого качества получаемых изделий. Решение поставленной задачи базируется на технологиях, содержащие в своей основе особо чистые

технологические среды. Для этой цели в последние годы широко применяются баромембранные процессы – обратный осмос (ОО), ультрафильтрация (УФ) и микрофильтрация (МФ). Главной особенностью этих методов является наличие полупроницаемой мембраны, обладающей преимущественной проницаемостью по определённым компонентам разделяемой смеси.

К настоящему времени баромембранные процессы широко используются в системах водоподготовки, приконцентрировании и фракционировании растворов, для опреснения соленых вод, для очистки различных промышленных жидких отходов, а также для концентрирования растворов пищевых продуктов и во многих других областях.

Принципиальным отличием ОО от МФ является отсутствие гетерогенности. И исходная смесь, и продукт, прошедший через мембрану – пермеат, и продукт, оставшийся над мембраной – ретант, находятся в жидкой фазе и различаются лишь концентрациями компонентов.

Образование аморфного осадка – геля на поверхности полупроницаемой мембраны резко ухудшает условия её работы, и с этим явлением приходится бороться.

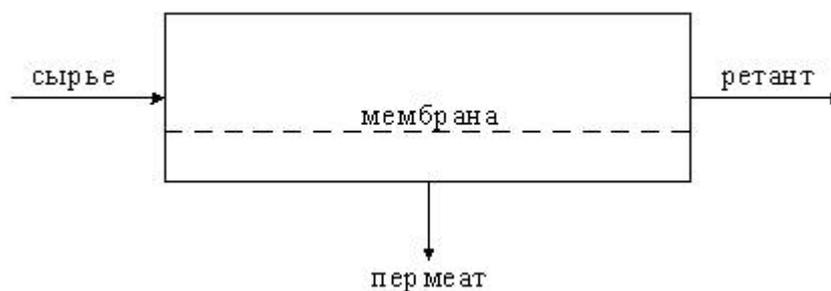
Многочисленными исследованиями было установлено, что эффект разделения в обратном осмосе обусловлен не простым механическим просеиванием молекул в зависимости от их размеров через поры в мембране, а может быть объяснён лишь с учетом сложных физико-химических взаимодействий между молекулами растворителя и растворённого вещества с мембраной.

Относительно же ультрафильтрации до недавнего времени существовало мнение, что лишь соотношение размеров молекулы растворенного вещества и пор в мембране определяет, селективна (избирательна) или неселективна мембрана по отношению к данному веществу. Проведенные в последние годы исследования заставили иначе взглянуть на процесс ультрафильтрации, они показали, что и здесь молекулярные взаимодействия играют существенную роль.

Микрофильтрация всегда протекает с образованием осадка на мембране. Но и в этом процессе адгезионные и электростатические взаимодействия частиц с поверхностью мембраны играют не последнюю роль.

Области применения ультрафильтрации и обратного осмоса не имеют четких границ. Можно приблизительно определить, что обратноосмотические мембраны могут задерживать частицы размером более  $5 \cdot 10^{-4}$  мкм, т.е. гидратированные неорганические ионы. Ультрафильтрационные мембраны могут задерживать макромолекулы и макроионы. Соответственно микрофильтрация позволяет эффективно задерживать частицы от 0,1 мкм до 10 мкм, т.е. такие, которые практически не осаждаются в поле гравитационных сил.

Один из вариантов разграничения мембранных процессов в зависимости от размеров пор мембран приведен на схеме (рис. 1.1.1).



**Рис. 1.1.1** Принципиальная схема установки для мембранного разделения жидких смесей.

Однако такое деление достаточно условно из-за сложного характера взаимодействий в системе мембрана – раствор. Механизм мембранных процессов изучен еще недостаточно полно, и его следует рассматривать для каждого процесса отдельно. При исследовании механизма любого мембранного процесса необходимо рассматривать три основных фактора:

- Структуру мембран: (пористая, непористая, изотропная, анизотропная);
- Физико-химические свойства компонентов разделяемой системы (термодинамические свойства растворов);
- взаимодействие компонентов разделяемой смеси с мембраной и между собой.

Среди разнообразных промышленных применений МФ и УФ основными являются стерилизация и осветление всех видов напитков и лекарственных препаратов в пищевой и фармацевтической промышленности. Эти процессы могут производиться при любой температуре, даже при низких. МФ и УФ используется для получения ультрачистой воды в полупроводниковой промышленности. Новые области применения МФ и УФ – биотехнология и биомедицинская технология. В биотехнологии МФ и УФ особенно эффективны для концентрирования клеток и как составная часть мембранного биореактора. В биомедицинской области – для плазмофореза: отделения плазмы с ее ценными компонентами от клеток крови. Итак, применение МФ и УФ:

- холодная стерилизация напитков и лекарственных веществ;
- концентрирование клеток;
- осветление фруктовых соков, вин и пива;
- получение ультрачистой воды в полупроводниковой промышленности;
- извлечение металлов в виде коллоидных оксидов и гидроксидов;
- обработка сточных вод;
- непрерывная ферментация;
- разделение эмульсий масло– вода;
- дегидратация латексов и т.д.

## 1.2 Термины и определения.

### 1.2 Термины и определения.

Основным функциональным элементом МП является (полупроницаемая) мембрана.

МЕМБРАНА – полупроницаемая перегородка, оказывающая различное сопротивление переносу компонентов раствора.

ПОЛУПРОНИЦАЕМОСТЬ – способность переносить (пропускать) одни компоненты и задерживать другие.

Если в пределах мембранного аппарата выделить локальный участок мембраны I, рис. 1.1. Эффективность разделения по отношению к конкретному компоненту можно охарактеризовать тремя параметрами:

– коэффициентом разделения (K):

$$K = C_{2i}/C_{1i} \quad (1.1)$$

– наблюдаемой селективностью (задерживающая способность) (R):

$$R = (C_{1i} - C_{2i})/C_{1i} \quad (1.2)$$

– истинной селективностью  $R_u$ :

$$R_u = (C_{3i} - C_{2i})/C_{3i} \quad (1.3)$$

где  $C_{1i}$  и  $C_{2i}$  – концентрации  $i$ -ого компонента в объёмах потоков прошедшего через мембрану и поступающего на мембрану соответственно;

$C_{3i}$  – концентрация  $i$ -ого компонента в поступающем на мембрану потоке вблизи её поверхности.

Из уравнения (1.1) и (1.2) следует, что

$$K = 1 - R \quad (1.4)$$

Параметры  $K$ ,  $R$  и  $R_u$  связаны с коэффициентом удельной производительности (проницаемости)  $J_0$  мембраны:

$$J_0 = V/(F \cdot t \cdot \Delta P) \quad (1.5)$$

где  $V$  – объём пермеата [ $\text{м}^3$ ], полученный за время  $t$  [с];

$F$  – поверхность мембраны [ $\text{м}^2$ ];

$\Delta P$  – разность давлений в напорном и дренажном каналах мембранного аппарата.

**ОБРАТНЫЙ ОСМОС.** Объектами разделения являются растворы неорганических компонентов сравнительно невысоких концентраций. Такие растворы в диапазоне концентраций не превышающих произведение растворимости характеризуются как истинные и идеальные.

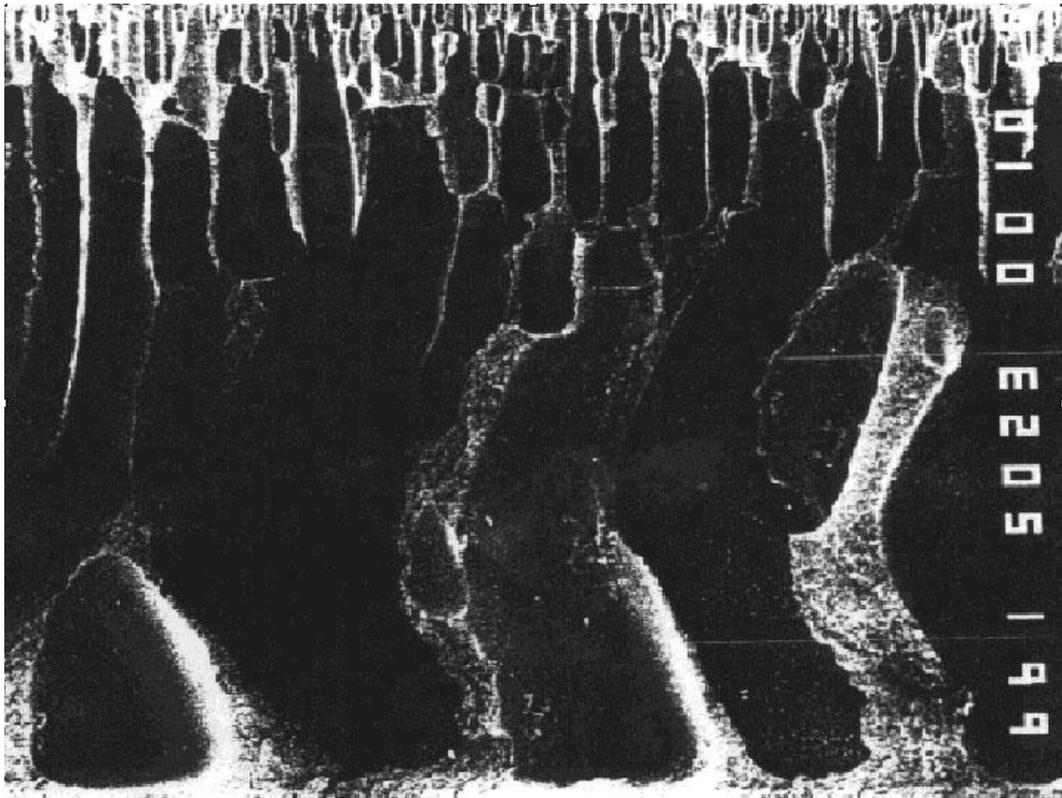
В отношении физико-химических свойств неорганических компонентов растворов имеется обширная и сравнительно достоверная информация.

Однако, получить аналогичную информацию о свойствах компонентов растворов непосредственно внутри мембраны, несмотря на обилие современных инструментальных методов исследования, не представляется возможным.

Из существующих методов исследования характеристик пористости обратноосмотических мембран единственным доступным является метод определения среднего радиуса пор, основанный на уравнении Пуазейля.

Вместе с тем, достоверность полученных результатов сравнительно невелика из-за анизотропии структуры мембраны и изменения вязкости воды в "тонких порах" за счет поверхностных взаимодействий с матрицей мембраны.

Электронная микроскопия в силу недостаточной разрешающей способности позволяет получить сравнительно ограниченную информацию, касающуюся толщины активного слоя и крупнопористой подложки при исследовании поперечных срезов мембран (рис. 1.2.1)



**Рис. 1.2.1** Поперечный срез анизотропной мембраны.

Поэтому, выпускаемые в настоящее время обратноосмотические мембраны, как отечественные, так и зарубежные, характеризуются величиной  $L_p$  и селективностью по раствору NaCl с концентрацией 1,5 г/литр, при номинальном давлении эксплуатации.

Информация, касающаяся гидродинамических режимов эксплуатации элементов на основе обратноосмотических мембран, косвенно отражена через рекомендуемое соотношения  $W/P$  потоков ретанта и пермеата соответственно.

Таким образом, в качестве определяющих параметров ОО в зависимости от используемых моделей переноса в «мембранной фазе» следует рассматривать – растворимость, коэффициенты диффузии, пористость, теплоты гидратации ионов.

**УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ.** Определяющие параметры – радиусы ( $R_p$ ) пор мембран, гидратация, молекулярная масса ( $M$ ) растворенного вещества, производными которой в зависимости от структуры макромолекул в растворе являются радиусы ( $r_{эфф}$ ) эффективных гидродинамических эллипсоидов.

Для расчета истинной задерживающей способности предложено уравнение:

$$R_u = 1 - \frac{C_2}{C_3} = \frac{\sum_{r_{max}}^{r_{mp}} n_i r_i^4}{\sum_{r_{max}} n_i r_i^4} \quad (1.2.6)$$

основанное на характеристиках распределения  $n_i = f(r_i)$  “число пор – радиус гидратированных пор” мембран и пороге задержания  $r_{эфф}/R_p$  в виде соотношении Стоксовского радиуса макромолекул к радиусу пор. Количественная интерпретации порога задержания основана на расчете толщины  $H$  «связанного слоя» в порах мембраны.

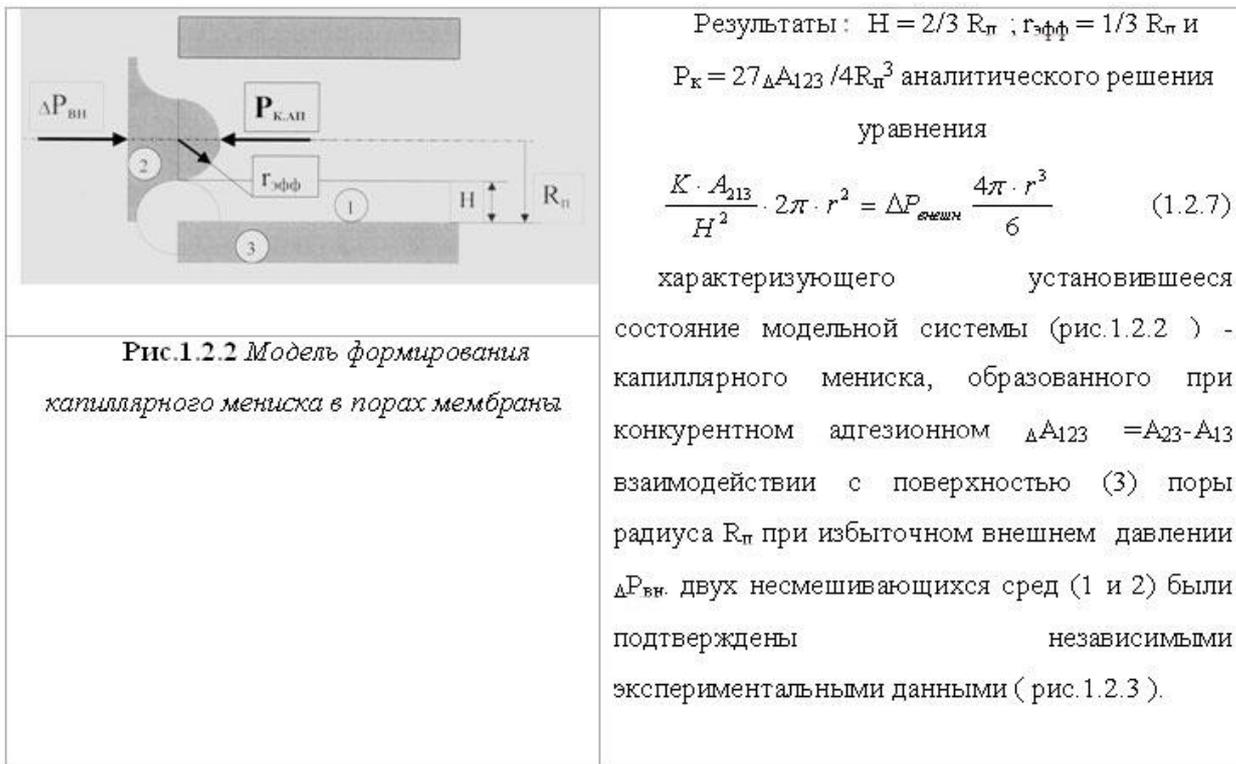


Рис.1.2.2 Модель формирования капиллярного мениска в порах мембраны

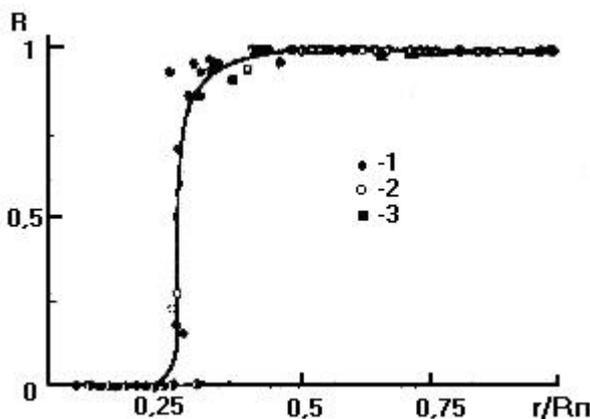


Рис.1.2.3 Зависимость задерживающей способности  $R$  от отношения  $r_{эфф}/R_p$  для глобулярных белков и мембран серии УАМ (1), латексов и мембран ФМ (2), латексов и мембран «ядерные фильтры» (3)

(данные Черкасова А.Н. с сотрудниками)

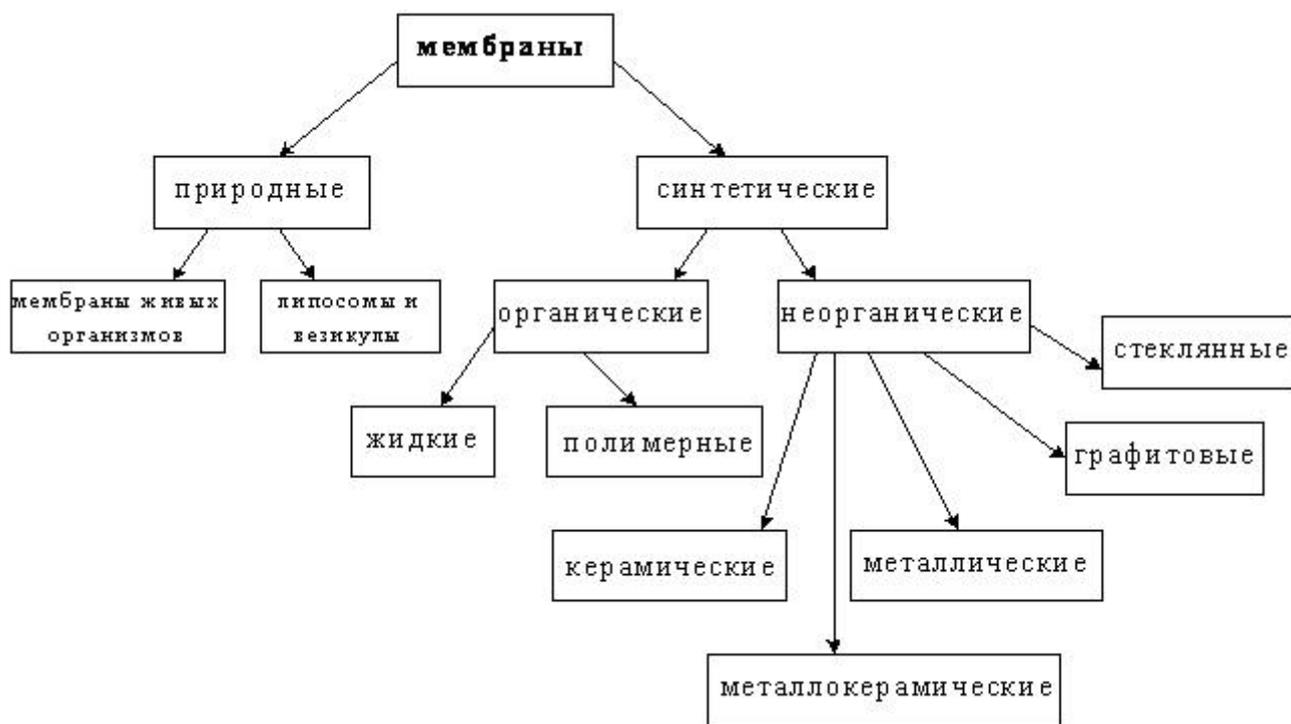
МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ. При разделении эмульсий в соответствии с определяющими параметрами являются конкурентное адгезионное взаимодействие фаз с матрицей мембраны и размеры пор. При разделении

суспензий прогнозирование задерживающей способности крупнопористых микрофльтрационных мембран основывается на экранном механизме, т.е. соотношении размеров частиц и пор без учета их гидратации. Наиболее характерным примером является общепринятая методика контроля задерживающей способности стерилизующих мембран на основе тест-организма «Pseudomonas diminute» как наименьшей из бактерий ( $d = 0,27$  мкм.) встречающихся в природе.

## 2. Классификация. Методы получения мембран.

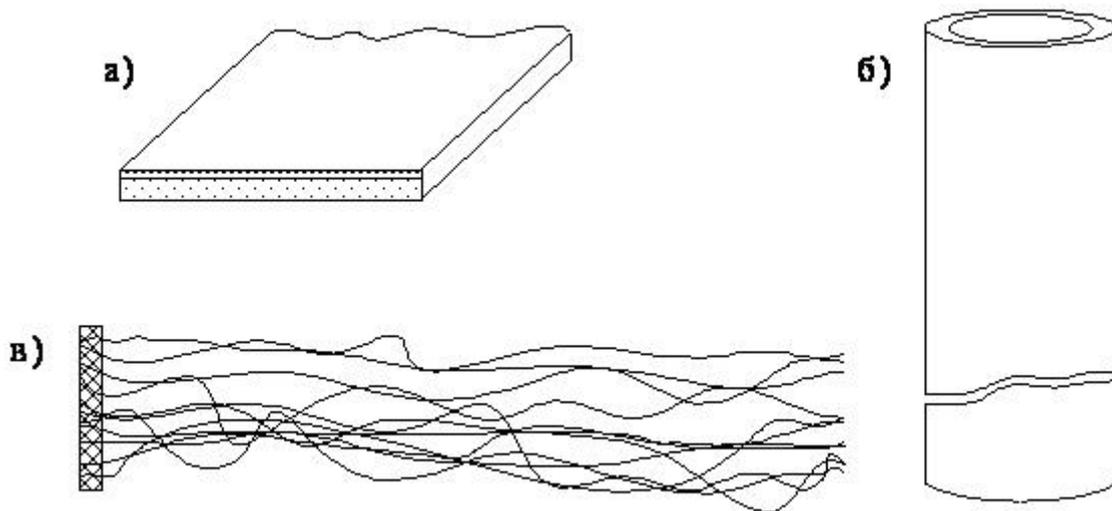
### Классификация мембран.

Мембраны, используемые в различных мембранных процессах можно классифицировать по разным признакам. Наиболее простой является классификация всех мембран на природные (биологические) и синтетические, которые, в свою очередь, подразделяются на различные подклассы исходя из свойств материала (Рис. 2.1).



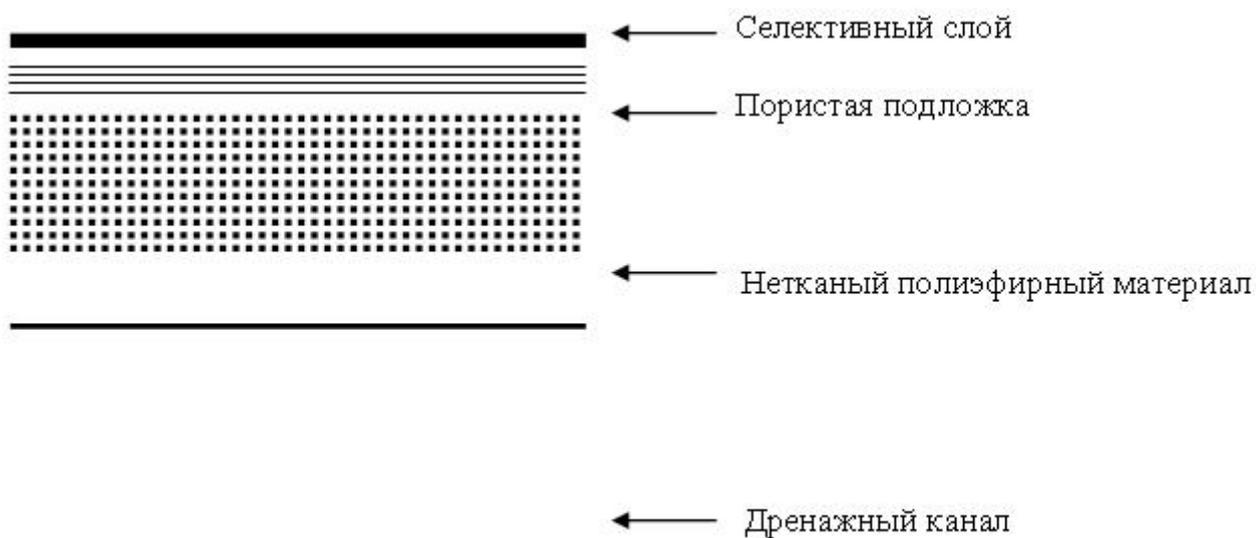
**Рис. 2.1** Классификация мембран по материалу и происхождению.

Другой способ классификации мембран – по морфологии – позволяет разделить твердые синтетические мембраны на пористые и непористые, симметричные и асимметричные, композиционные и однородные по материалу – по структуре, а также на плоские, трубчатые и половолоконные – по форме (Рис. 2.2).



**Рис.2.2** Мембраны различных форм: а) – плоские, б) – трубчатые, в) – пучок полых волокон.

Под асимметричными понимаются мембраны, состоящие из двух или более структурно неоднородных слоев одного и того же материала, а под композиционными – мембраны, состоящие из химически неоднородных слоев (Рис. 2.3). В этих случаях крупнопористый слой большей толщины называют подложкой, а мелко- или непористый слой – селективным, т. к. именно он обеспечивает разделительные свойства мембран.



**Рис. 2.3** Композиционная мембрана.

Половолоконные мембраны – это трубчатые мембраны с диаметром менее 0,5 мм. Трубчатые мембраны с диаметром от 0,5 до 5 мм называются капиллярными.

Жидкие мембраны обычно представляют собой жидкость, заполняющую поры пористой мембраны и содержащую молекулы вещества– переносчика, которое и обеспечивает транспорт.

Пористые мембраны используются для разделения молекул и частиц, различных по размеру. Селективность таких процессов (микрофильтрация, ультрафильтрация) в основном определяется соотношением размера пор и размера разделяемых частиц, а материал мембраны мало влияет на разделение.

Непористые мембраны способны отделять друг от друга молекулу примерно одинакового размера, но с различной растворимостью и/или коэффициентом диффузии. Селективность таких процессов (обратный осмос, первапарация, диализ, мембранное газоразделение) практически полностью зависит от специфических свойств материала мембраны.

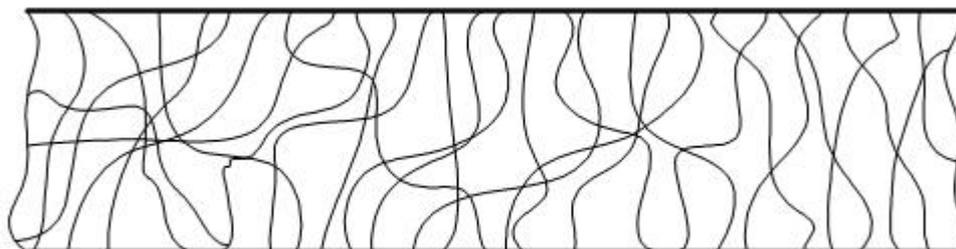
### Методы получения мембран.

#### **Получение полимерных мембран**

Полимерные мембраны получили широчайшее распространение в промышленности и для их получения разработан ряд методов, из которых можно выделить следующие основные:

- а) формование из расплава;
- б) формование из раствора (инверсия фаз);
- в) травление треков;
- г) спекание порошков.

Двумя первыми методами могут быть получены как пористые, так и непористые мембраны, причем поры в таких мембранах представляют собой «пустоты» между цепями полимерных молекул (Рис. 2.4).



**Рис. 2.4** Пористая полимерная мембрана.

#### **Формование из расплава**

Для частично кристаллических полимеров используется метод экструзии (продавливания) расплава полимера через специальное формовочное устройство (фильеру) и дальнейшем вытяжении. Принцип действия экструдеров основан на текучести расплавов полимеров под давлением и сохранении формы без давления. Схема установки для формования мембраны из расплава полимера (на примере полого волокна) показана на Рис. 2.5

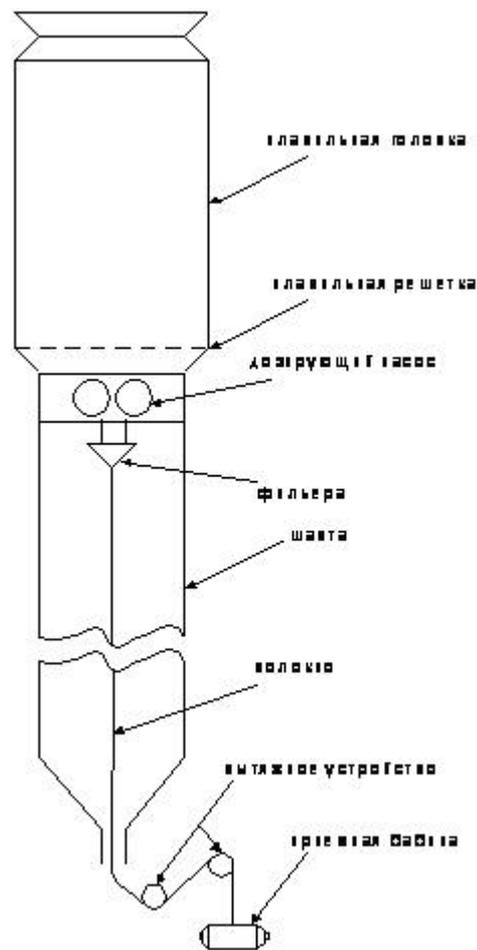
Гранулы полимера в данной схеме поступают в плавильную головку, далее расплав полимера продавливается через фильеру с помощью дозирующего шестеренчатого насоса и поступает в шахту, где нить охлаждается и затвердевает под действием вытяжения и наматывается на приемную бобину.

### **Фазоинверсионные методы**

В ряде методов в ходе формования осуществляется инверсия фаз – переход полимера из раствора в твердое состояние. В зависимости от того, под действием какого агента происходит коагуляция полимера, различают мокрое, сухое формование и комбинацию этих двух методов.

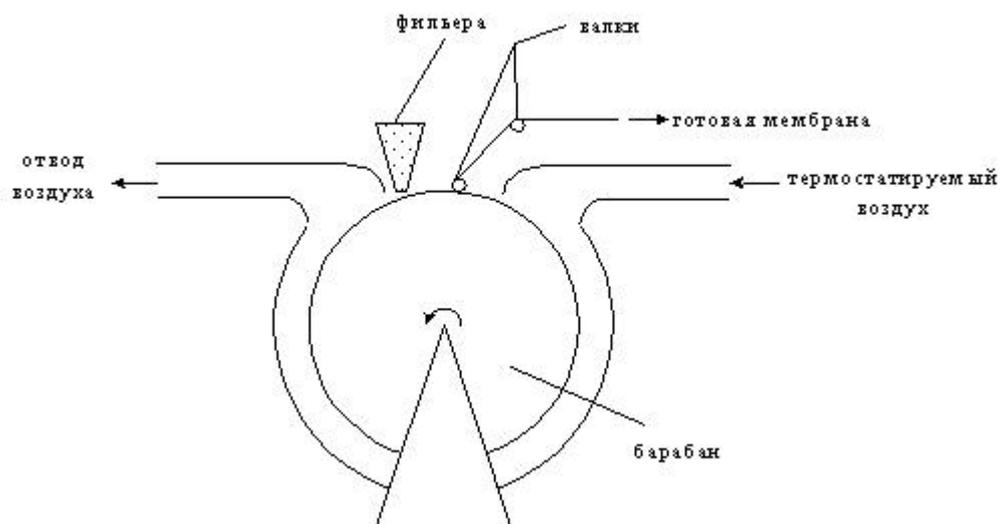
#### ***Сухое формование***

Сухое формование или коагуляция с помощью испарения растворителя – наиболее простая методика получения фазоинверсионных мембран, в ходе которой растворитель испаряется из раствора полимера в воздушной среде или среде инертного газа, которая специально создается во избежание контакта волокна с парами воды.



**Рис. 2.5** Формование полого волокна из расплава полимера.

Регулируя интенсивность испарения растворителя (изменение температуры, термостатирование), можно получить поры заданного размера, в том числе и анизотропные, то есть поры переменного диаметра, а также непористые мембраны. Другим способом создания анизотропии является использования в качестве формовочного раствора смеси полимера с растворителем и нерастворителем. В таком варианте сухого метода формования более летучий растворитель быстрее выводится из раствора, что в итоге приводит к образованию тонкого селективного слоя. Схема получения плоской мембраны сухим прядением показана на Рис.2.6.



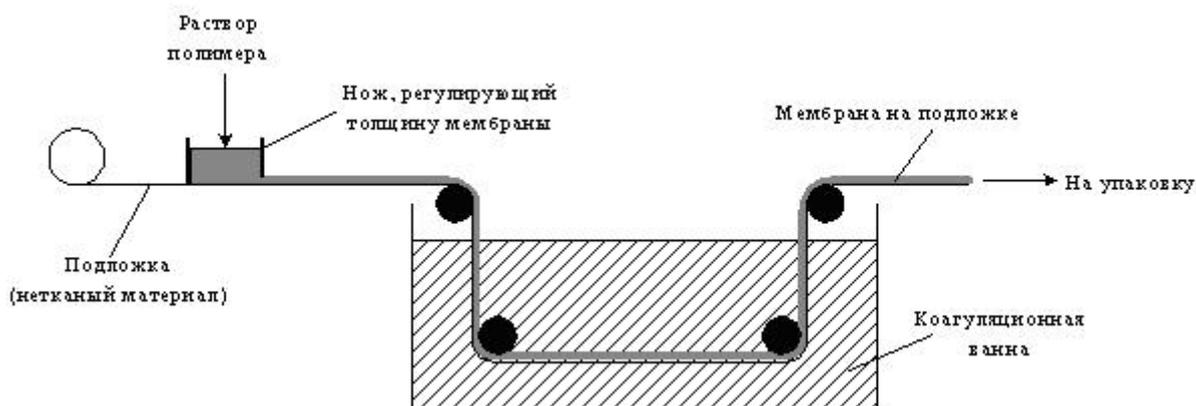
**Рис. 2.6** Барабанная машина для получения мембран сухим формованием.

Профильтрованный, обезвоздушенный и нагретый раствор полимера продавливают через щелевую фильеру на полированную боковую поверхность цилиндрического барабана. В цилиндрический кожух вокруг барабана противоположно вращению подается воздух или другой газ контролируемой температуры и влажности, внутри барабана расположена полость, в которую также подается теплоноситель для термостатирования. Таким образом, воздух и полимерная лента мембраны движутся противоточно, что обеспечивает равномерность испарения растворителя. Готовая плоская мембрана в дальнейшем сматывается в рулон.

### ***Мокрое формование***

Большинство промышленных мембран получают методом коагуляции при погружении раствора полимера в ванну с нерастворителем, т. е. мокрым формованием. Сначала на поверхности контакта полимера и осадителя (нерастворителя) формируется тонкая оболочка из полимерной сетки, а затем по диффузионному механизму осадитель замещает растворитель в толще мембраны.

На Рис. 2.7 показана схема получения плоских композиционных мембран мокрым формованием. Раствор полимера (часто называемый поливочным раствором) наливается прямо на материал подложки (суппорта), например нетканый полиэфирный материал, причем толщина слоя контролируется формовочным ножом. Толщина отлитого слоя может меняться примерно от 50 до 500 мкм. Отлитая пленка затем погружается в ванну с нерастворителем, где происходит обмен между растворителем и нерастворителем и, в конечном итоге, происходит осаждение полимера. В качестве нерастворителя часто используется вода, но также могут быть использованы и другие нерастворители.



**Рис. 2.7** Получение плоской композиционной мембраны мокрым формованием.

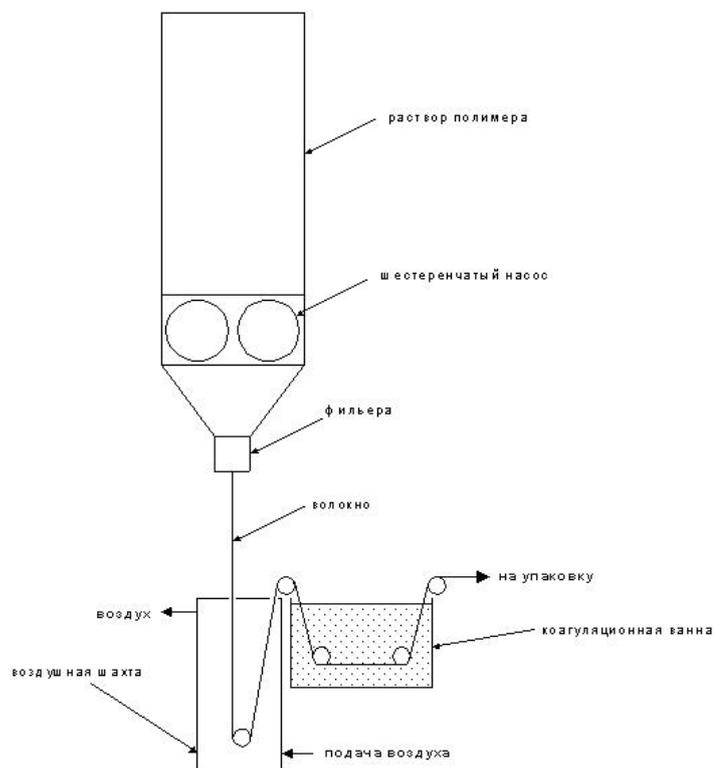
Некомпозиционные плоские мембраны могут быть получены по этой же методике с использованием подложек с низкими адгезионными свойствами к полимеру мембраны (полимерные или металлические пленки), которые после коагуляции и отмывки отделяются от мембраны.

Таким методом могут быть получены мембраны из поливинилацетата (ПВА), поливинилхлорида (ПВХ), полиамидов и некоторых других полимеров. Исходя из того, какую по свойствам мембрану необходимо получить, подбираются полимер, пара растворитель–осадитель и условия проведения процесса (концентрация полимера, температура и т. д.), варьируя эти параметры можно получать мембраны как пористые, которые потом могут быть использованы в качестве подложки для композиционных мембран, так и непористые, а также асимметричные.

### ***Сухо–мокрое формование***

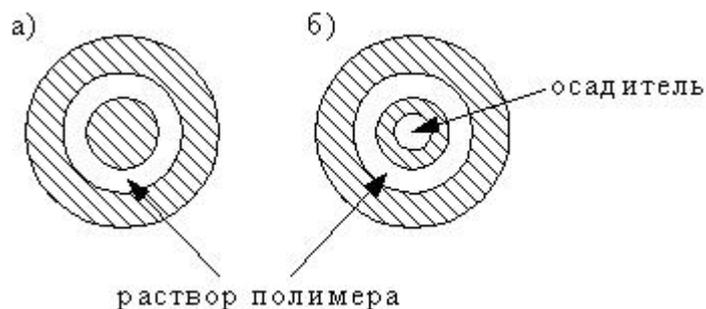
Для получения мембран с ярко выраженной анизотропией (асимметричностью) используется метод сухо–мокрого формования, т. е. перед погружением мембраны в осадительную ванну проводят выдержку мембраны в воздушной или какой–либо другой атмосфере. При этом в поверхностном слое волокна концентрация полимера повышается, и коагуляция в этом тонком слое происходит быстрее, что приводит к образованию большого числа мелких пор (см. Рис. 2.8).

Для получения полого волокна таким способом используются такие же фильеры, как и для мокрого формования (см. Рис. 2.9) с подачей осадителя в центральный канал – происходит образование односторонней анизотропии (конические поры).



**Рис. 2.8** Сухо– мокрое прядение полого волокна.

Варьируя условия испарения (температуру, время, влажность и состав паро–воздушной смеси) и условия осаждения (температуру и состав нерастворителя) можно получить нужную структуру как селективного слоя (благодаря изменению условий испарения), так и подложки (изменение условий коагуляции).



**Рис. 2.9** Разрезы фильер для формования (прядения) полого волокна а) – для прядения из расплава и сухого прядения, б) – для мокрого и сухо– мокрого прядения.

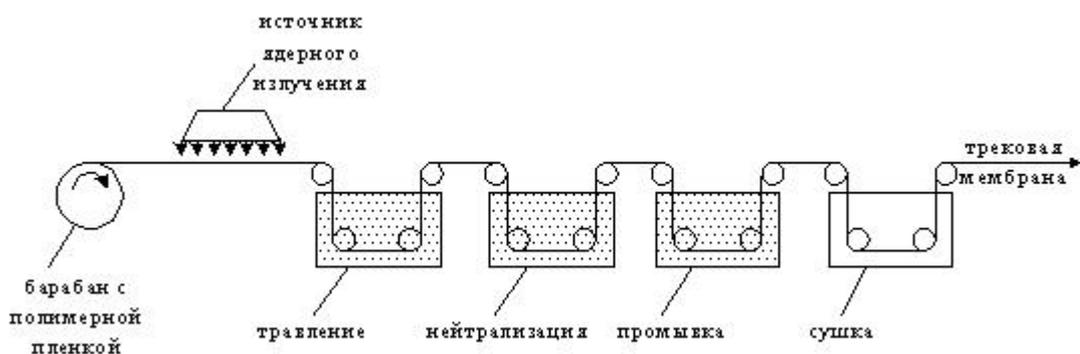
### Травление треков

Простейшая геометрия пор в мембране – ансамбль параллельных цилиндрических пор одинакового размера (Рис. 2.10). Такая структура может быть получена с помощью травления треков.



**Рис. 2.10.** Трековая мембрана.

По этому методу полимерная пленка (поликарбонатная, полиэтилентерефталатовая, лавсановая, ацетатцеллюлозная и др.) подвергается облучению тяжелыми ионами высоких энергий (Xe, U<sub>235</sub>, U<sub>238</sub>, Am<sub>241</sub>, Cf<sub>252</sub> и др.) в результате чего в толще полимерного материала образуются дефекты структуры одинаковых размеров и плотности – треки. После чего пленка погружается в ванну с щелочью или кислотой (в зависимости от материала мембраны) и после травления образуются цилиндрические поры с узким распределением по размерам. Размер пор трековых мембран (ядерных фильтров) от 0,02 до 10 мкм, пористость – около 10%. Схематически процесс получения трековых мембран показан на Рис. 2.11.

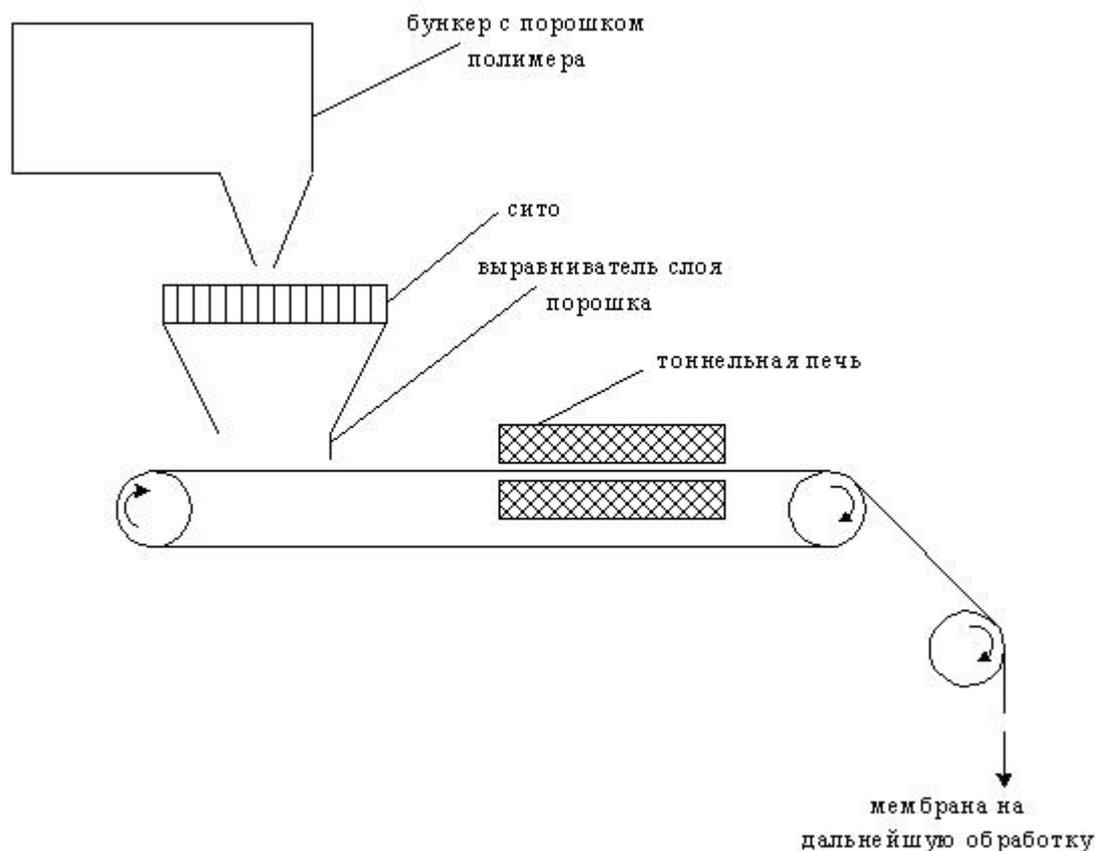


**Рис. 2.11** Получение трековых мембран.

### Спекание порошков

В случае, когда полимер малорастворим в большинстве растворителей (например политетрафторэтилен ПТФЭ), и мембраны из него невозможно получить фазоинверсионными методами, то формование мембраны производится спеканием порошка (гранул) данного полимера, так что размер пор зависит в основном от размеров гранул.

Для получения достаточно узкого распределения пор по размерам частицы классифицируют на ситах так, чтобы размер частиц в слое, из которого формируется мембрана, был максимально одинаков, стремятся также к шарообразности частиц. После формирования слоя порошка заданной толщины с помощью специального устройства типа ножа (см. Рис. 2.12) происходит спекание в тоннельной печи, после чего полученная мембрана подвергается дальнейшей обработке (например, гидрофилизации), если это требуется.



**Рис. 2.12** Производство полимерной мембраны спеканием порошка.

Помимо полимеров для получения полупроницаемых мембран могут использоваться и неорганические материалы, такие как стекло, металлы, керамика, графит, а также комбинации этих материалов (металлокерамика).

По сравнению с полимерными, неорганические мембраны обладают как достоинствами, так и недостатками. К первым можно отнести следующие:

- высокая термостойкость (возможность стерилизации паром);
- высокая химическая стойкость (возможность разделения агрессивных сред);
- высокая механическая стойкость;
- микробиологическая невосприимчивость;
- длительный срок службы (до 10 лет и более);
- разнообразие геометрических форм;

Возможно также выделить следующие недостатки:

- ограничение по пористости (либо крупнопористые, либо непористые);
- высокая стоимость;
- хрупкость (низкая ударопрочность);
- низкая производительность (из-за большей толщины);
- невозможность использования в традиционных аппаратах.

## **Мембраны из стекла**

Стеклами называются аморфные тела, получаемые переохлаждением расплавов смесей неорганических веществ. Среди этих веществ обязательно присутствует кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), а также различные добавки  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.

Полупроницаемые мембраны обычно изготавливают из натрийборосиликатного стекла марки «Викор» ( $\text{SiO}_2 - 70\%$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 - 23\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 7\%$ ), которое состоит из двух фаз – одна обогащена нерастворимым в минеральных кислотах  $\text{SiO}_2$ , а другая почти полностью состоит из оксидов натрия и бора, и после погружения в кислоту эта часть выщелачивается с образованием сложной системы пор размером от 5 до 50 нм.

Стекланные мембраны выпускаются в основном в виде капилляров, трубок и плоских пластин и используются в основном в мембранном разделении газов.

## **Металлические мембраны**

Все металлические мембраны следует разделить на две группы:

- непористые, которые используются в диффузионных мембранных процессах;
- пористые, используемые для ультра- и микрофльтрации.

Кроме того, необходимо упомянуть композиционные мембраны с селективным слоем из металла (часто палладия), полученного плазменным напылением.

Непористые металлические мембраны обычно изготавливаю в виде плоских пластин и капилляров литьем, прокаткой и вытяжкой и используют в основном в мембранном разделении газов. Такие мембраны производят из палладия и палладиевых сплавов ( $\text{Pd-Ag-Ni-Nb}$ ).

Пористые металлические мембраны получают спеканием металлических порошков (сталь, титан и титановые сплавы), а также выщелачиванием какой-либо части сплава (например, нержавеющей стали). На такие пористые подложки часто производят напыления  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  и других металлов для формирования селективных слоев.

## **Керамические мембраны**

К керамике относятся изделия из неорганических неметаллических материалов, как природных (глина, каолин, тальк, шпинель, карбонаты, карбиды), так и техногенных (оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и их комбинации, а также карбиды,  $\text{Ba}_2\text{Ti}$  и др.)

Часто для производства керамических мембран используется глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), особенно прочной и химически стойкой модификацией которого является  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд), в который  $\beta$ - и  $\gamma$ - формы переходят при  $1480^\circ\text{C}$ .

В процессе производства керамических мембран следует выделить три стадии:

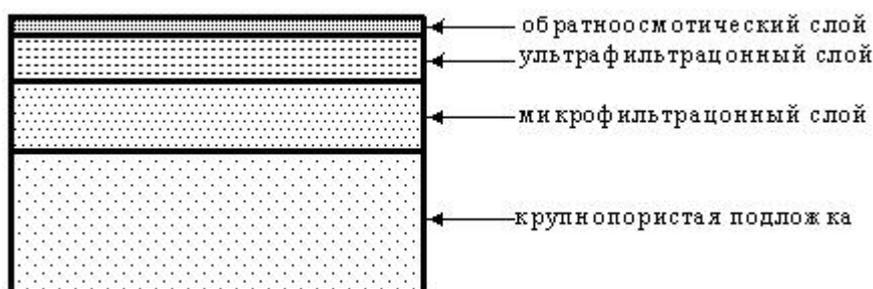
1. формование мембраны;
2. сушка;
3. обжиг.

Формование осуществляют сухим прессованием (воздействие давлением 200–700 ат на порошок, смоченный небольшим количеством масла или воды), шликерным литьем (шликер – суспензия керамики, содержащая до 35 % твердой фазы) и экструзией (керамическая масса продавливается через фильеру с образованием трубок). Керамические мембраны вообще чаще всего формируются в виде трубок.

Сушка обычно осуществляется либо на стеллажах в воздушной атмосфере при комнатной температуре, либо в инфракрасных или СВЧ– сушилках.

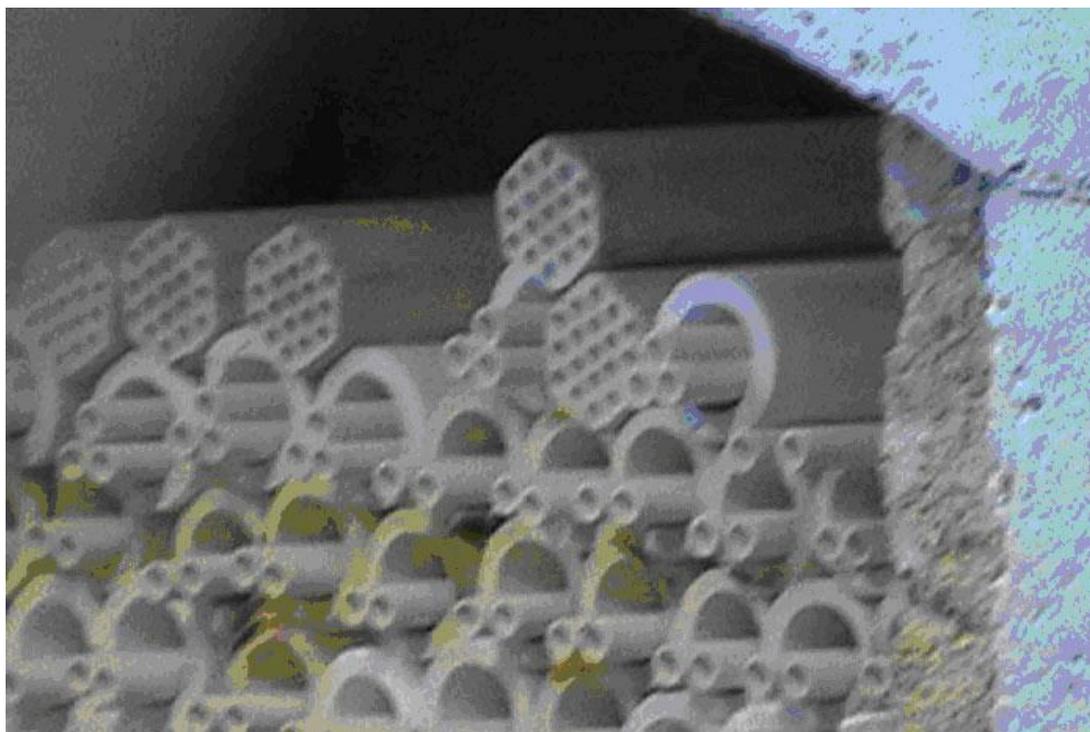
Обжиг (спекание), в ходе которого образуются физико– химические связи между частицами керамических порошков, осуществляется в различных печах при температуре  $1100$ – $1500^\circ\text{C}$ .

Керамические мембраны обычно состоят из нескольких слоев различной пористости (см. Рис. 2.13), которые последовательно наносятся на пористую подложку шликерным литьем или с помощью золь–гель технологии, после чего каждый слой подвергается сушке и обжигу.



**Рис. 2.13** Многослойная керамическая мембрана.

Формуются как одноканальные, так и многоканальные трубчатые керамические мембраны (см. Рис. 2.14).



**Рис. 2.14** *Керамические мембраны в обжиговой печи.*

### ***Мембраны из графита***

Существуют два метода получения графитовых мембран:

1. карбонизация (обугливание) полимерных мембран;
2. спекание порошка кокса.

В первом случае готовую мембрану из неплавкого полимера нагревают до 800–1000°С, полимер обугливается и получается пористая высокоселективная графитовая мембрана низкой механической стойкости (хрупкая).

При втором методе получения графитовых мембран используется смесь порошка кокса и терморезактивной смолы, наносимой на пористую подложку и подвергающейся осаждению в воде и обжигу, в результате чего образуется трехслойная мембрана, состоящая из крупнопористого слоя подложки, среднепористого коксового слоя и мелкопористого селективного слоя из коксосмолы.

Пористая подложка может быть как графитовой, так и керамической и в этом случае мембрана композиционная.

### ***Металлокерамические мембраны***

Металлокерамические мембраны представляют собой плоские или трубчатые мембраны состоящие из пористой металлической подложки

(нержавеющая сталь, титан, различные сплавы) и селективного керамического слоя ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZrO}_2$ ).

Керамический слой наносится шликерным литьем на готовые листы металлической подложки, вода шликера отсасывается через подложку с помощью вакуум– насоса, затем слой прессуется валками и обжигается в печах при температуре до  $1000^\circ\text{C}$ .

По сравнению с керамическим

и графитовыми, металлокерамические мембраны обладают значительно большей ударопрочностью.

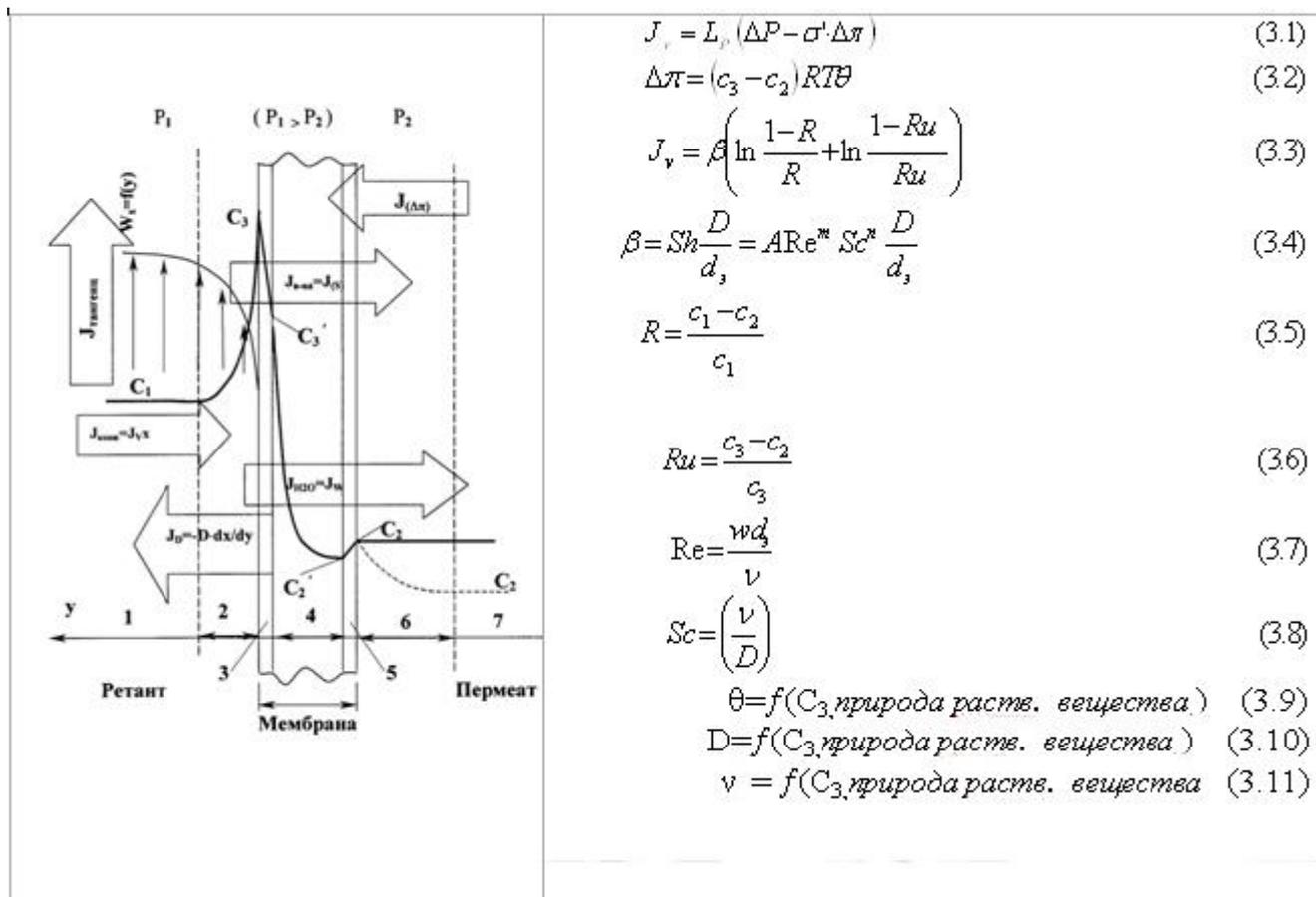
### *Динамические мембраны*

Динамическими мембранами называются композиционные мембраны, селективный слой которых образован частицами, содержащимися в разделяемом растворе и формирующими слой осадка на пористой подложке.

## **3. Массоперенос через мембрану.**

### 3. Массоперенос через мембрану на уровне локального объема мембранного аппарата.

В качестве схемы, иллюстрирующей перенос компонентов бинарной смеси в локальном объеме аппарата, рассмотрим два раствора с разными концентрациями компонентов, разделенные асимметричной мембраной. (см. рис. 3.1) Перенос растворенного вещества (s) и растворителя (w) осуществляется слева направо за счет разности давлений.



**Рис.3.1** Качественный анализ профиля концентраций ( $C$ ) растворенного вещества и потоков ( $J$ ) в локальном объеме мембранного аппарата.

Выделим соответствующие области и потоки.

Области 1 и 7 – это объемные части потоков ретантa  $W$  и пермеата  $P$  вдоль мембраны. Они характеризуются постоянством свойств компонентов раствора и параметров за исключением незначительных градиентов давления в направлениях, параллельных поверхности мембран.

Области 2 и 6 – пограничные слои, характеризующиеся градиентами концентрации, давления, скорости в направлении нормали к мембране. В области 2 растворенное вещество переносится к поверхности мембраны конвективным

$$J_D = -D \frac{dx}{dy}$$

потоком  $J_{конв.}$ , часть его за счет молекулярной диффузии транспортируется в противоположном направлении, часть переносится через мембрану и часть может обратимо адсорбироваться на ее поверхности.

В области 6 отмеченные эффекты проявляются менее выражено, т.к. диффузионный и конвективный потоки здесь совпадают по направлению.

Области 3 и 5 – это "связанные" с мембраной слои жидкости. В слое 3 из-за малых пор и отдельных дефектов мембраны могут иметь место три процесса –

диффузия растворенного вещества вдоль мембраны, адсорбция на поверхности и в мембране (растворение). Разница в "растворимостях" компонентов раствора обуславливает селективные свойства мембраны. По отношению к ультрафильтрации обычно селективные свойства мембраны характеризуют соотношением размеров пор и макромолекул разделяемых компонентов.

Тем не менее при феноменологическом описании такая детализация не имеет большого значения. Из-за тонкопористой структуры активного слоя концентрация внутри мембраны вблизи поверхности значительно меньше, чем со стороны раствора. Соотношение этих концентраций обычно называют коэффициентом распределения либо коэффициентом растворимости. В области 5 эта величина близка к единице из-за крупнопористой структуры дренажного слоя мембраны, хотя и имеет место некоторый эффект десорбции растворенного вещества из мембраны.

Область 4 – это активный и дренажный слои мембраны. Первый – очень плотный с микропористой структурой, второй – крупнопористый, что характерно для анизотропных асимметричных мембран. Перенос растворенного вещества в активном слое осуществляется диффузией и конвекцией. Считается, что концентрация растворенного вещества снижается по толщине этого слоя по экспоненте. Влияние дренажного слоя, т.е. крупнопористой части матрицы мембраны, проявляется в дополнительном гидравлическом сопротивлении потоку растворителя и вследствие этого некотором снижении селективности, т.к. при увеличении давления в области 3 возрастает и "растворимость".

Поскольку, при осуществлении мембранных процессов массоперенос обусловлен взаимодействием всех рассмотренных потоков (см. рис. 1.34), то для сопоставления их взаимного влияния (степени сопряжения) необходимо следовать некоторому общему принципу. Одним из таких принципов является релаксационный формализм неравновесной термодинамики.

Анализу основ кинетической и термодинамической теории молекулярной релаксации и данных по релаксации поступательных, вращательных и особенно колебательных степеней свободы, а также по релаксации диссоциации, ионизации и др., уделено значительное внимание в обзоре.

Математические модели переноса при наличии релаксационных явлений обычно базируются на системе уравнений сохранения массы, импульса и энергии. Кроме того, эту систему дополняют уравнениями кинетики релаксационных процессов:

$$D_c \xi = \frac{1}{\tau_{\text{рп}}} [\xi(\tau) - \xi(0)] \quad (3.12)$$

где  $\xi$  – переменная, являющаяся непрерывной функцией  $Y$ .

Например,  $Y$  может иметь смысл плотности частиц. Переменная  $\xi$  подчиняется уравнению неразрывности.  $D_c \xi$  – полная производная;  $\xi(0)$  – равновесное значение параметра релаксации;  $\tau_{xy}$  – время релаксации процесса;  $\xi(\tau)$  – отклонение параметра от его равновесного значения  $\xi(0)$ .

Следует иметь в виду, что все феноменологические методы описания релаксационных процессов требуют независимого определения либо феноменологических коэффициентов, либо времени релаксации или констант скоростей реакции, если массоперенос сопровождается химической реакцией.

Проиллюстрируем на примере работы анализ уравнения (3.12.), приведенного к более общему виду:

$$\frac{dF}{d\tau} = \frac{\partial F}{\partial \tau} + [H, F] = 0, \quad (3.13)$$

где  $F$  – некоторый параметр, а  $H$  – функция Гамильтона;  $[H, F]$  – скобка Пуассона.

Для данного случая  $[H, F] = const$  и:

$$[H, F] = -\frac{F - F_0}{\tau} = StF, \quad (3.14)$$

где  $F_0$  – равновесное значение параметра  $F$ ;  $F - F_0$  – возмущение;  $\tau$  – время релаксации;  $StF$  – интеграл столкновений. Разделяемые в мембранных процессах растворы в большинстве случаев представляют собой растворы электролитов. Поэтому, необходимо охарактеризовать геометрию однородного и изотропного заряда в системе. Это можно сделать следующим образом. В равновесных условиях параметр постоянен вдоль фазовых траекторий, т. е. он независим от

времени:  $\frac{\partial F}{\partial \tau} = 0$ , следовательно,  $StF = 0$  и  $\frac{\partial F}{\partial \tau} = [H, F] = 0$ . (3.15)

При использовании вместо  $F$  плотности числа ионов получают уравнение непрерывности, поскольку  $StF = 0$  обеспечивает сохранение массы и заряда:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \text{div} \rho w = 0 \quad (3.16)$$

В свою очередь, закон сохранения энергии следует из (3.15.) при замене  $F$

функцией Гамильтона  $H$ . При этом  $\frac{dH}{d\tau} = [H, H] = 0$ . Раскрывая скобку Пуассона и

учитывая, что  $\dot{\rho} = \frac{d\rho}{d\tau} = -\frac{\partial H}{\partial q}$  и  $w = \frac{dq}{d\tau} = \frac{\partial H}{\partial p}$ , получают уравнение движения:

$$m \frac{dw}{d\tau} = - \frac{\partial H}{\partial q} = - \frac{\partial U}{\partial q} \quad (3.17)$$

Заменяя в (3.15.)  $F$  на напряженность  $E$ , поскольку эта величина – важная для растворов электролитов, получают уравнение Пуассона:

$$\Delta \varphi = -4\pi \cdot re \cdot \rho \quad (3.18)$$

В результате получают систему уравнений гидродинамического приближения:

$$m \frac{dw}{d\tau} = zeE \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial \tau} + \rho_0 \operatorname{div} w = 0 \quad (3.20)$$

$$\Delta \varphi = -4\pi \cdot ze \delta \quad (3.21)$$

решением которой является Ленгмюровская частота:

$$\omega_L = \left( \frac{4\pi \cdot z_1^2 e^2 c_i^2 N_A}{m_i 1000} \right)^{1/2}, \quad (3.22.)$$

где  $\rho_0 = \frac{c_i N_A}{1000}$ ;  $c_i$  – концентрация, моль/м<sup>3</sup>;  $N_A$  – число Авогадро;  $m_i$  – масса негидратированного иона;  $\delta$  – возмущение ( $\delta = F - F_0$ );  $e$  – заряд электрона.

В процессах мембранного разделения причиной возникновения ленгмюровских колебаний может являться пространственное разделение зарядов из-за накопления растворенного вещества у поверхности мембраны. Аналитическое решение (3.22) получено для идеализированной системы, в которой рассматривают ион в растворе как "газ в вакууме".

Это решение принципиально подтверждает высказанное ранее предположение о наличии колебаний в процессах мембранного разделения и является очень важным с точки зрения интерпретации механизма мембранного разделения с различных позиций. В частности, скорость  $w$  является скоростью движения ионов, а концентрация  $c_i$  в (3.22.) считается как бы равномерно распределенной в объеме раствора. В общем случае компоненты раствора переносятся из области 1 в область 7 (рис. 3.1) под действием градиентов давления, концентрации и электрического потенциала, поэтому в качестве движущих сил потоков отдельных компонентов принимают градиенты их электрохимических потенциалов:

$$\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial y} \bar{V}_i + RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial y} + z_i^1 F_{\neq} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \quad (3.23)$$

В частных случаях при описании процессов, протекающих в граничных областях, например, 1, 2 или 6, в качестве уравнений, характеризующих природу сил, предлагается ряд уравнений состояния:

$$fPV = \Phi V = RT \quad (3.24)$$

$$\bar{\mu}_i = P\bar{V}_i + RT \ln a_i + z_i^1 F_{\neq} \varphi + \mu_{0i} \quad (3.25)$$

$$K_p = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (3.26)$$

(для гомогенного равновесия реакции типа  $aA + bB = cC + dD$ )

где  $P$  – давление,  $V$  и  $\bar{V}_i$  – объем и парциальный мольный объем соответственно;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $a$  – активность компонента;  $z^1$  – заряд;  $\varphi$  – электрический потенциал;  $F_{\neq}$  – число Фарадея;  $K_p$  – константа равновесия;  $f$  – коэффициент фугитивности,  $\Phi^1$  – величина, названная фугитивностью.

Поскольку "метод активности" Льюиса, строго говоря, термодинамический метод, то его применение для процессов направленно протекающих во времени, требует обоснования. Например, в соответствии с гипотезой Гиббса процесс диффузии как достаточно медленный, протекает через ряд квазиравновесных состояний, поэтому движущей силой его можно считать градиент химического потенциала. Аналогичный подход был использован Лайтфуттом. В результате поток растворителя, обусловленный бародиффузией, выражается уравнением:

$$J_w = -D_w \left[ \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_p}{\partial \ln x_p} \right) c \frac{\partial x_w}{\partial y} + \frac{\bar{V}_w \partial P}{RT \partial y} \right] \quad (3.27)$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности.

Отмечается, что (3.27.) имеет широкую область применения. В частности, если в пределах пограничного слоя раствор останется жидким, т.е. при отсутствии на поверхности мембраны геля либо слоя адсорбированного вещества, либо осадка, то вторым слагаемым в квадратных скобках можно пренебречь.

В случае механической фильтрации (3.27.) приводится к виду:

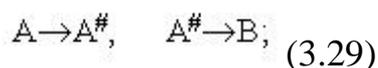
$$J_w = - \left( \frac{D_w \bar{V}_w}{RT} \right) \frac{\partial P}{\partial y} \quad (3.28)$$

Вместе с тем, для случая ультрафильтрации решение (3.27) затруднено, поскольку на сегодняшний день отсутствуют надежные методы расчета коэффициентов активности компонентов макромолекулярных растворов. В

уравнении (3.27) выражение  $D \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x} \right)$  – есть реальный коэффициент диффузии, зависящий от концентрации, а само уравнение напоминает первый закон Фика, который может оказаться справедливым в "концентрационной" форме для высококонцентрированных неидеальных растворов.

Следующим вопросом является обоснование применения уравнения состояния в форме закона действующих масс, поскольку процессы образования и разрушения осадков и гелей на поверхности мембраны целесообразно рассматривать по аналогии с химической реакцией. Возможность применения понятия активности в кинетике химических реакций обосновывается теорией активированного комплекса Эйринга.

По данной теории скорость реакции определяется скоростью распада активированного комплекса, а исходные вещества и продукты реакции находятся в равновесии с активированным комплексом, причем продукты реакции не влияют на равновесие, предшествующее замедленной стадии. Для реакции  $A \rightarrow B$  записывают:



где  $A^\ddagger$  активированный комплекс.

Скорость распада активированного комплекса определяют из уравнения

$$w' = K x_{A^\ddagger} \exp \left( \frac{-A^\ddagger}{RT} \right), \quad (3.30)$$

где  $A^\ddagger$  – энергия активации;  $x_{A^\ddagger}$  – концентрация активированного комплекса.

Для стадии образования активированного комплекса справедлив закон действующих масс:

$$K_1 = \frac{a_A}{a_{A^\ddagger}} = \frac{x_A \gamma_A}{x_{A^\ddagger} \gamma_{A^\ddagger}} \quad (3.31)$$

Подставляя  $x_{A^\ddagger}$  из (3.31) в (3.30), получают:

$$w' = \frac{K}{K_1} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{A^*}} \cdot x_A \exp\left(-\frac{A'}{RT}\right) \quad (3.32)$$

Допуская, что  $\gamma_{A^*}$  не зависит от концентрации реагирующих веществ и, принимая  $\frac{K}{K_1 \gamma_{A^*}} = K$ , получают:

$$w' = K \gamma_A x_A \exp\left(-\frac{A'}{RT}\right) = K \cdot a_A \exp\left(-\frac{A'}{RT}\right) \quad (3.33)$$

Рассмотренный в данном разделе материал схематично отражает совокупность явлений переноса компонентов раствора при осуществлении мембранных процессов на примере разделения бинарной смеси.

Существенным допущением является рассмотрение одномерных потоков, направленных по нормали к поверхности мембраны.

Поэтому необходимо проанализировать особенности массопереноса в объеме мембранного аппарата, т.е. в новых граничных условиях.

Необходимо также обратить внимание на принятые допущения, т.к. большая детализация одних условий всегда оборачивается существенным загромождением других.

#### **4. Методы определения характеристик мембран.**

##### 4. Методы определения характеристик мембран.

Для определения характеристик микрофльтрационных мембран используются следующие методы:

- Сканирующая электронная микроскопия;
- Метод точки пузырька;
- Ртутная (интрузионная) порометрия;
- Измерения проницаемости.

Три первых метода состоят в определении морфологических или структурных параметров, последний является способом определения характеристик массопереноса.

Рассмотрим *метод пузырька*. В методе измеряется давление, необходимое для проскока воздуха через мембрану, заполненную водой. Верхняя часть фильтра находится в контакте с водой, нижняя часть контактирует с воздухом и при постепенном увеличении давления воздух проскакивает через мембрану. Соотношение между давлением и радиусом пор задается уравнением Лапласа:

$$P_{\text{кап}} = (2 * \sigma * \cos \theta) / r, \quad (4.1)$$

где  $P_{\text{кап}}$  - капиллярное давление;

$r$  - радиус поры, имеющей форму капилляра;

$\sigma$  - поверхностное натяжение на границе жидкость-воздух;

$\theta$  - краевой угол смачивания.

Пузырек воздуха будет проникать через пору при выполнении условия равенства радиуса пузырька радиусу поры. Этот метод можно использовать для измерения радиуса самых больших активных пор. Недостатком этого метода является несовпадение результатов измерения при использовании различных жидкостей. Скорость увеличения давления и длина пор также могут влиять на результаты измерения.

**Табл.4.1** Связь между давлением смачивания и радиусом пор по уравнению Лапласа (смачивающая жидкость –  $H_2O$ )

Радиус поры, мкм	Давление, бар
10	0,14
1,0	1,4
0,1	14,5
0,01	145

**Метод ртутной порометрии** и **метод проницаемости** являются разновидностями метода пузырька. В первом случае ртуть продавливают в сухую мембрану, причем объем ртути определяется величиной приложенного давления. Здесь связь между давлением и размером поры выражается уравнением Лапласа. Вследствие несмачиваемости мембраны ртутью ( $>90^\circ$  и  $\cos$  принимает отрицательное значение), формула (4.1) принимает вид:

$$P = -(2 * \sigma * \cos \theta) / r \quad (4.2)$$

Контактный угол ртути на полимерных материалах обычно равен  $141,3^\circ$ , поверхностное натяжение  $480 \text{ мН/м}$  и тогда (4.2) будет:

$$P = 4792/r, \quad (4.3)$$

Где  $r$  выражается в нм, а  $P$  – в барах.

С помощью ртутной порометрии можно определить как размер пор, так и распределение пор по размерам. Недостатком метода является высокая стоимость оборудования. Другой недостаток связан с тем, что поры малых размеров требуют

применения высоких давлений, что может приводить к искажению мембранной структуры. Кроме того, в данном методе измеряются все поры, присутствующие в структуре, включая и тупиковые. Но метод РП определяет распределение пор по размерам с высокой точностью, т.к. объем ртути можно определить очень точно.

Метод проницаемости чрезвычайно прост и состоит в измерении потока воды через мембрану в зависимости от приложенного давления. При некотором минимальном давлении самые большие поры становятся проницаемыми, в то время как поры меньшего размера все еще остаются непроницаемыми. Величина минимального давления зависит в основном от типа изучаемого мембранного материала (критерий – контактный угол), природы пенетранта (характеризуемой по поверхностному натяжению) и размера пор. В соответствии с уравнением (4.4), увеличение потока жидкости пропорционально увеличению приложенного давления.

**Уравнение Хагена– Пуазейля:**

$$J = (\varepsilon \cdot r^2 \cdot \Delta P) / 8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta L \quad (4.4)$$

Где  $J$  – поток через мембрану при движущей силе  $\Delta P / \Delta L$ ,

$\Delta P$  – разность давлений,

$\Delta L$  – толщина мембраны,

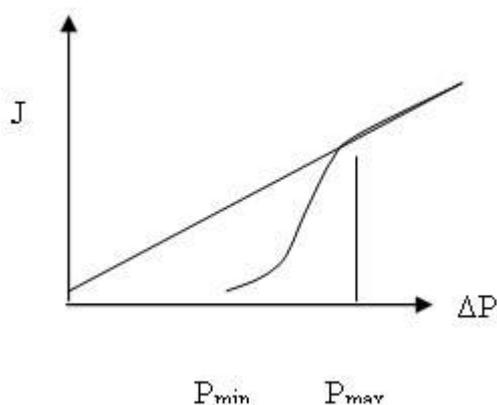
$R$  – радиус пор,

$\mu$  – вязкость жидкости,

$\tau$  – фактор извилистости,

$\varepsilon$  – пористость мембраны.

При давлении ниже мембрана непроницаема, при достижении  $P_{\max}$  становятся проницаемыми даже самые маленькие поры. Линейная зависимость потока наблюдается только после достижения  $P_{\max}$ .



Как и для большинства других методов, применяемых для характеристики микрофльтрационных мембран, основная трудность здесь заключается в неопределенности геометрии пор.

### Расчетные формулы.

**Объемный поток** через микрофльтрационные мембраны подчиняется закону Дарси: поток через мембрану прямо пропорционален приложенному давлению

$$J = K \cdot \Delta P,$$

где константа проницаемости зависит от структурных факторов, таких, как пористость и размер пор, в константу входит вязкость проникающей жидкости. Для мембраны из прямых капилляров используют соотношение Хагена–Пуазейля.

При нодулярной структуре (зернистой, напоминающей ансамбль сферических частиц) мембраны используется *уравнение Козени – Кармана*:

$$J = (\varepsilon^3 \cdot \Delta P) / [K \cdot \mu \cdot S^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot \Delta L] \quad (4.5)$$

Расчет *селективности* ( $\varphi$ ):

$$\varphi = (C_1 - C_2) / C_1 \quad (4.6)$$

где  $C_1$  – концентрация растворенного вещества в разделяемом растворе,

$C_2$  – концентрация растворенного в-ва в пермеате.

*Истинная селективность* ( $\varphi_{\text{И}}$ ):

$$\varphi = (C_3 - C_2) / C_3 \quad (4.7)$$

$C_3$  – концентрация растворенного в-ва у поверхности мембраны со стороны разделяемого р–ра.

*Удельную производительность* можно также выразить через уравнение Пуазейля (как для трубы, но с учетом количества пор):

$$J_v = V/(F \cdot t) = Q/F \quad [M^3/(M^2 \cdot c)] \quad (4.8)$$

$$Q = (\Delta P \cdot \pi \cdot d^4 \cdot n) / (128 \cdot \mu \cdot L) \quad (4.9)$$

Где  $n$  – число пор. Тогда, учитывая, что порозность:

$$\varepsilon = V_{св}/V_{об} = (\pi \cdot d^2 \cdot L \cdot n / 4) / (F \cdot L) = (\pi \cdot d^2 \cdot n) / 4F, \quad (4.10)$$

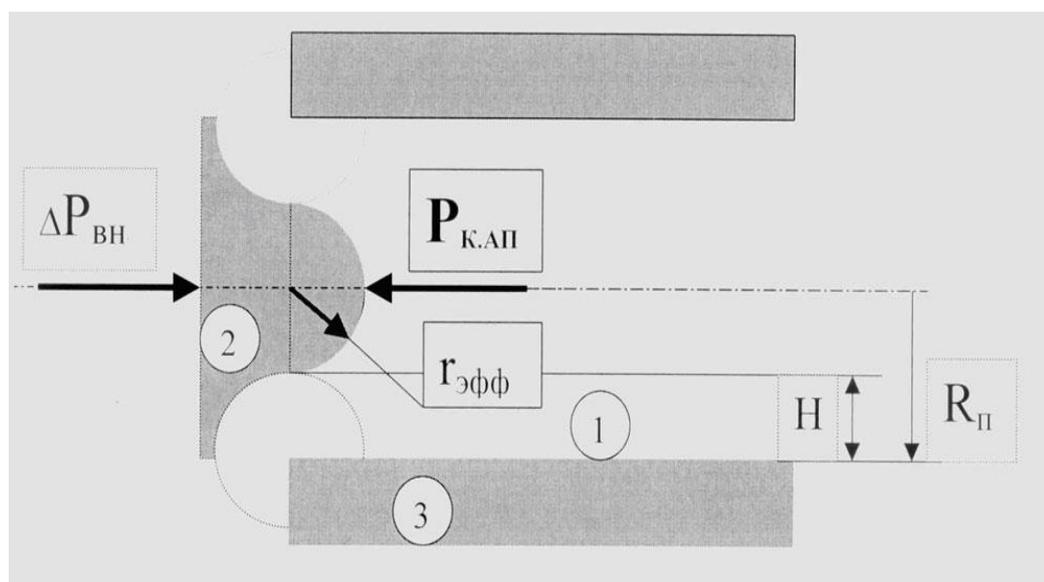
$$J_v = (\Delta P \cdot d^2 \cdot \varepsilon) / (32 \cdot \mu \cdot L) \quad (4.11)$$

Но эти ф-лу можно применять лишь в случае прямых пор.

#### 4.1 Влияние гидратации на задерживающую способность мембран.

##### 4.1 Влияние гидратации на задерживающую способность мембран.

Исходя из современных представлений о связанной жидкости, развитых в работах Б.В. Дерягина, Н.В. Чураева и др. процесс течения раствора через пористую мембрану можно представить следующим образом. На поверхности и внутри пор лиофильной мембраны, находящийся в растворе, формируется слой связанной жидкости некоторой толщины  $H$ , который образует особую фазу со своей границей раздела. В первом приближении слой связанной жидкости можно моделировать последовательным пропусканием через мембрану двух жидкостей, что показано на рис. 4.1.1 в виде схемы, иллюстрирующей взаимодействия двухфазного потока с поверхностью цилиндрического капилляра.



**Рис. 4.1.1** Условия формирования мениска в процессе вытеснения из поры мембраны 3 смачивающей жидкости 1 проникающей средой 2.

Перемещение жидкости 2 в пору сопровождается формированием капиллярного мениска, направление которого в данной системе обусловлено

следующим соотношением сил адгезии:  $F_{13} > F_{23}$ , где нижние индексы 1 и 2 характеризуют смачивающую и проникающую жидкости, а 3 – материал мембраны. Переход мениска из состояния "а" в "б" (рис. 4.1.1) возможен при условии, что перепад внешнего давления  $\Delta P_{\text{внешн}}$  через мембрану равен капиллярному  $P_K$ , т.е.  $\Delta P_{\text{внешн}} = P_K$ .

Согласно уравнению Лапласа для капилляра произвольного сечения

$$P_K = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (4.1),$$

а для цилиндрического капилляра

$$P_K = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma}{R-H}, \quad (4.2)$$

где  $r_1=r_2=r$  в рассматриваемой модели равен разности между радиусом поры  $R$  и толщиной связанного слоя  $H$ . При уменьшении толщины слоя  $H$  радиус мениска  $r$  увеличивается и своим пределом имеет радиус поры  $R$ , но это увеличение связано с вытеснением смачивающей жидкости со стенок капилляра, поэтому со стороны связанной жидкости действует расклинивающее давление, обусловленное силами адгезии, препятствующее вытеснению. Энергию адгезии  $W_a$  элементарного объема жидкости, находящегося на расстоянии  $H$  от поверхности, отнесенную к единице поверхности контакта фаз, выражают в виде:

$$W_{a13} = \frac{K \cdot A_{13}}{H^2} \quad (4.1.3)$$

где  $A_{13}$  – константа Гамакера. Поскольку вытеснение производится другой жидкостью 2 (рис. 4.1.1), а последняя также обладает адгезией  $A_{23}$  к поверхности, то уравнение (4.1.3) при условии конкурентного взаимодействия преобразуется к виду:

$$W_{a213} = \frac{K \cdot A_{213}}{H^2} \quad (4.1.4)$$

### **Равновесное состояние модельной системы.**

При рассмотрении перехода системы из состояния "а" в "б" (рис. 4.1.1) примем следующие допущения: 1 – пора имеет цилиндрическую форму; 2 – формирование мениска осуществляется без затрат энергии на трение внутри элемента радиусом  $r$ . В приведенных условиях энергию, необходимую на формирование мениска выразим в виде:

$$W_{(\Delta P_{\text{внешн}})} = PV' = \Delta P_{\text{внешн}} \frac{4\pi \cdot r^3}{3 \cdot 2}, \quad (4.1.5)$$

где  $V'$  – соответствует объему полусферы. Энергию, обусловленную молекулярной составляющей расклинивающего давления, препятствующую вытеснению, представим в виде:

$$W_{(H)} = \frac{K \cdot A_{213}}{H^2} \cdot 2\pi \cdot r^2 \quad (4.1.6)$$

На основании принятых допущений, баланс энергий, соответствующий равновесному состоянию мениска, запишем в виде:

$$\frac{K \cdot A_{213}}{H^2} \cdot 2\pi \cdot r^2 = \Delta P_{\text{внешн}} \frac{4\pi \cdot r^3}{6} \quad (4.1.7)$$

Представим уравнение (4.1.7) в виде:

$$Y_{(H)} = \frac{3K \cdot A_{213}}{H^f} - \Delta P_{\text{внешн}} (R_{II} - H) = 0, \quad (4.1.8),$$

где  $(R_{II} - H) = r$ ,  $f = 2$ .

Для получения аналитического выражения толщины связанного слоя необходимо найти корни уравнения (4.1.8), т.е. определить такие значения  $H$ , при которых

$Y_{(H)} = 0$ . Практический интерес представляет решение, удовлетворяющее условиям: а –  $R - H > 0$ ; б – из всего диапазона давлений  $0 < \Delta P_{\text{внешн}} < \infty$ .

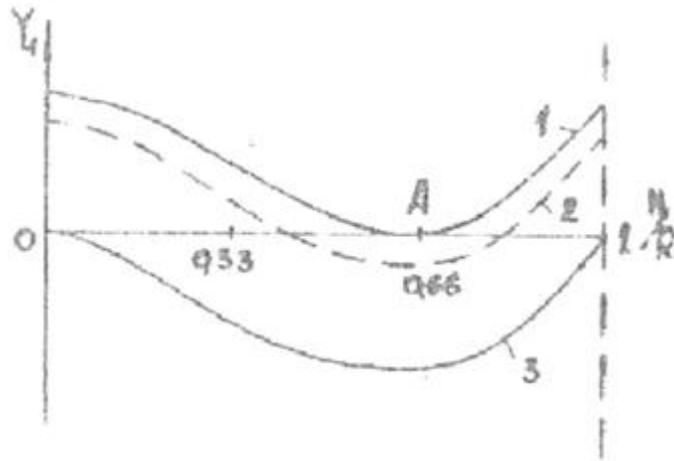
Решение должно существовать при  $\Delta P_{\text{внешн}}$ , которое удовлетворяло бы принятому допущению  $Y_{(H)} = 0$ . Таким образом, задача сводится к поиску избыточного давления  $\Delta P_{\text{внешн}}$ , при котором система характеризуется состоянием "б".

Для поиска корней уравнения вычислим производную функции  $Y_{(H)}$ :

$$\begin{aligned} Y'_{(H)} &= \left( -\Delta P_{\text{внешн}} \cdot R_{II} \cdot H^f + \Delta P_{\text{внешн}} \cdot H^{(f+1)} + 3K \cdot A'_{213} \right) = \\ &= -f \cdot R_{II} \cdot H^{(f-1)} + (f+1)H^f = 0 \end{aligned} \quad (4.1.9)$$

Преобразуем выражение (4.1.9) к виду:

$$H^{(f-1)}(-f \cdot R_{II} + (f+1) \cdot H) = 0 \quad (4.1.10)$$



**Рис. 4.1.2** Иллюстрация решения уравнения (4.1.9), характеризующая в равновесных условиях зависимость толщины слоя смачивающей жидкости от внешнего давления:

1 -  $\Delta P_{\text{внешн}} = P_K$ ; 2 -  $\Delta P_{\text{внешн}} > P_K$ ; 3 -  $\Delta P_{\text{внешн}} \rightarrow \infty$ .

Как следует из рис. 4.1.2, случай  $H = 0$  нас не интересует, т.к.  $Y(H) = \text{max}$ .

В приведенных условиях  $-f \cdot R_{II} + (f+1) \cdot H = 0$ , следовательно,

$$H = \frac{f \cdot R_{II}}{f+1} \quad (4.1.11)$$

Подставим  $H$  в (3.21) и определим  $\Delta P$  при  $Y(H) = 0$ .

$$Y_H = 3K \cdot A'_{213} - \Delta P_{\text{внешн}} \left( R - \frac{f \cdot R_{II}}{f+1} \right) \left( \frac{f \cdot R_{II}}{f+1} \right)^f = 0$$

$$\Delta P_{\text{внешн}} = \frac{3K \cdot A'_{213}}{R_{II} \left( 1 - \frac{f}{f+1} \right) R^f \left( \frac{f}{f+1} \right)^f} = \frac{3K \cdot A'_{213}}{R_{II}^{(1+f)} \left( \frac{f+1-f}{f+1} \right) \left( \frac{f}{f+1} \right)^f} =$$

$$= \frac{3K \cdot A'_{213} \cdot (f+1)^{(f+1)}}{R_{II}^{(1+f)} \cdot f^f} \quad (4.1.12)$$

Таким образом, при  $f = 2$ ,  $Y_1 = 0$ ,  $\Delta P_{\text{внешн}} = \frac{27K \cdot A'_{213}}{4R_{II}^3}$ ,  $r = \frac{1}{3} R_{II}$ . (4.1.13-4.1.14.)

Графически вся область решения уравнения (4.1.10) представлена на рис. 4.1.2. Кривая 1 рис. 4.1.2 соответствует равновесному состоянию мениска "б"

системы рис. 4.1.1 При увеличении внешнего давления следовало ожидать снижения величины  $H$ , что иллюстрируется кривой 2, рис. 4.1.2

Но, как уже отмечалось, при  $\Delta P_{\text{внешн}} > P_K$  начинается течение жидкости 2. Более того, течению жидкости 1 в связанном слое кроме сил вязкости ничто не препятствует, т.к. при замещении элементарных объемов  $\Delta A = 0$  и оно будет иметь место при  $\Delta P_{\text{внешн}} < P_K$ . Следовательно, течение в связанном слое будет воздействовать на мениск, т.е. перемещать его в пору. В приведенных условиях баланс энергии системы выразится в виде:

$$W(\Delta P_{\text{внешн}}) = W(A) - W(\mu). \quad (4.1.15)$$

Кроме того, на формирование мениска существенное влияние оказывает ряд факторов, например присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и электростатические взаимодействия. Учет рассмотренных факторов важен при анализе процессов разделения устойчивых эмульсий, т.к. для решения данной проблемы в последнее время широко используются ультра- и микрофльтрация. Полагая, что жидкость (2) совершенный проводник условие дестабилизации поверхности мениска записывают в виде:

$$P = P_{\sigma} - P_{\text{эл}}. \quad (4.1.16)$$

Для рассмотренного случая

$$P_K = \frac{27K \cdot A'_{213}}{4R_{II}^3} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \cdot E^2. \quad (4.1.17)$$

Здесь необходимы следующие пояснения. Величину  $P_K$  можно представить двумя равноценными выражениями:

$$P_K = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma}{R_{II} - H}, \quad (3.15) \quad P_K = \frac{27K \cdot A'_{213}}{4R_{II}^3}. \quad (4.1.18)$$

Какому из них отдать предпочтение? Для "системы" с известной величиной межфазного поверхностного натяжения  $s$  целесообразно использовать первое выражение. Однако во многих случаях  $\sigma$  неизвестна. Например, для стабилизации эмульсий, добавляют ПАВ, которые снижают  $s$ . В порах из-за влияния поверхностных сил также изменяется  $\sigma$ . Поэтому было получено уравнение (4.1.13), позволяющее рассчитать  $P$  через константы молекулярного взаимодействия. Следует отметить, что расчет констант Гамакера для системы "раствор – мембрана" на сегодняшний день является очень сложной задачей.

## 5. Модели переноса.

### 5. Модели переноса компонентов раствора непосредственно через мембрану. Внутренняя задача.

Все модели переноса через мембрану были выведены из двух независимых положений:

– Модели, основанные на неравновесной термодинамике необратимых процессов, рассматривают мембрану как “черный ящик”, в котором протекают относительно медленные процессы, близкие к равновесию.

При этом мембрана представляется отдельной фазой, разделяющей (прерывающей) две другие фазы – растворы. Поэтому модели называют прерывистыми. В таких моделях все градиенты заменены разностями параметров.

– Вторая группа моделей основывается на известном механизме переноса, учитывающем геометрические характеристики структуры мембран, такие, как пористость, размеры пор, их извилистость и физико-химические свойства, например, растворимость и коэффициенты диффузии компонентов раствора в мембране.

В таком случае мембрана рассматривается как “непрерывная” фаза, соответственно называются непрерывными и модели переноса. В ряде случаев “непрерывные” модели могут быть получены на основе неравновесной термодинамики. При этом линейные законы, связывающие потоки и силы, применяются к дифференциальному элементу внутри мембраны. Одним из основных допущений неравновесной термодинамики является принцип локального равновесия, согласно которому неравновесная система делится на множество подсистем с внутренним равновесием.

При течении самопроизвольных необратимых процессов энтропия возрастает, а свободная энергия рассеивается.

Скорость локальной диссипации (рассеяния) свободной энергии на единицу объема в необратимом процессе называется диссипативной функцией  $\sigma$ , определяемой выражением:

$$\sigma = T \frac{dS}{d\tau} \quad (5.1)$$

Для мембранного разделения растворов электролитов величина  $\sigma$  представляется в виде:

$$\sigma = J_{\text{энт}} \cdot \text{grad}(-T) + \sum_{i=1}^n J_i \cdot \text{grad}(-\tilde{\mu}_i) + J_{\text{элм}} \cdot \tilde{A}, \quad (5.2)$$

где  $J_{\text{энт}}$ ,  $J_i$  и  $J_{\text{хим}}$  – потоки энтропии и компонентов через единицу поверхности, а также скорость химической реакции на единицу объема;  $\tilde{A} = -\sum v_i \tilde{\mu}_i$  – электрохимическое сродство;  $v_i$  – число ионов сорта  $i$ , диссоциированных из одного моля растворенного вещества. При выводе данного уравнения предполагалось, что система находится в механическом равновесии, т.е. пренебрегается действием конвекции, обусловленной скоростными градиентами, и допускается, что нет внешних сил, действующих на нее. Если раствор является электролитом, электрохимическое сродство заменяется на химическое, а электрохимический потенциал – на химический потенциал.

$$\tilde{A} = -\sum v_i \tilde{\mu}_i = -\sum v_i (\mu_i + z_i F \varphi) = -\sum v_i \mu_i - F \varphi \sum v_i z_i \quad (5.3)$$

Так как в химической реакции заряд сохраняется, т.е.  $\sum v_i z_i = 0$ , следовательно  $\tilde{A} = -\sum \mu_i z_i = A$ . Аналогично (5.2) можно записать уравнение для локальной скорости увеличения энтропии на единицу объема системы в виде:

$$\sigma = J_q \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^n J_i \text{grad} \left( -\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) + J_{\text{хим}} \cdot \frac{\tilde{A}}{T}, \quad (5.4)$$

где  $J_q$  – тепловой поток. Обычно уравнение (5.4) используется для изотермических систем. Эти уравнения ценны тем, что они позволяют выразить сумму произведений потоков и сопряженных с ними сил в виде диссипативной функции, т.е.

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (5.5)$$

Из (5.5) определяются условия сравнения отдельных потоков или их движущих сил. Например, для установившегося потока движущие силы должны быть выбраны такими, чтобы произведение потока и соответствующей ему движущей силы имело размерность диссипативной функции. Второе требование заключается в том, что сумма произведений потоков и сил должна оставаться той же самой для любого изменения потоков и сил, т.е. независимой от их трансформации.

Рассматриваемые два условия хотя и необходимые, но, тем не менее, они не достаточны для правильного выбора потоков и сил.

Третье условие заключается в том, что сопряженные силы должны удовлетворять выражению:

$$X_i = \frac{\partial eS}{\partial a_i^*}, \quad (5.6)$$

где  $eS$  – локальная энтропия;  $\partial a_i$  – отклонение переменных, таких, как температура, давление, концентрация и др., известных как координаты Онзагера. При равновесии  $\partial a_i^* = 0$ .

### **Феноменологические уравнения сопряженных потоков.**

Для достаточно медленных процессов потоки выражаются в виде линейной зависимости от сопряженных с ними сил, т. е.

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (5.7)$$

где  $L_{ik}$  – феноменологические коэффициенты.

Ограничения, налагаемые на феноменологические коэффициенты, заключаются в следующем: согласно требованиям термодинамики в любом необратимом процессе энтропия должна возрасть, т.е.  $\sigma > 0$ . Применяя линейный закон (5.7), получают:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \left( \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \right) X_i > 0 \quad (5.8)$$

Для удовлетворения этому уравнению необходимо выполнит два условия.

$$L_{ii} \geq 0 \text{ и } \sqrt{L_{ii} \cdot L_{kk}} \geq L_{ik},$$

т.е. все коэффициенты, связанные с сопряженными силами, должны быть положительными или равными 0, а перекрестные коэффициенты должны быть ограничены по величине квадратным корнем из произведения прямых коэффициентов. Для изотермических систем и в отсутствие химической реакции уравнение (5.4) преобразуется к виду:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i \text{grad}(-\tilde{\mu}_i), \quad (5.9)$$

а для установившегося состояния (5.9) интегрируется следующим образом:

$$\sigma_m = \int_0^{\Delta y} \sigma \cdot dy = \Phi_m \int_0^{\Delta y} \sum_{i=1}^n J_i \text{grad}(-\mu_i) dy \quad (5.10)$$

или  $\sigma_m = \sum_{i=1}^n J_i \Delta \mu_i$ , где  $\sigma_m$  – функция диссипации для мембраны в целом;  $\Delta y$  – толщина мембраны. Здесь был использован прием замены локальных сил-градиентов, которые неизвестны, разностями  $\Delta \mu_i$ .

## 5.1 Модель Кедем– Качальского.

### 5.1 Модель Кедем– Качальского.

Для бинарной системы (5.10) преобразуется к виду:

$$\sigma_m = J_w \Delta \mu_w + J_s \Delta \mu_s, \quad (5.1.1)$$

где  $w$  и  $s$  – нижние индексы, характеризующие растворитель и растворенное вещество соответственно. Для любого вещества химический потенциал при некоторой температуре  $T$  и давлении  $P$  записывается в виде:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a + \bar{V}_i (P - P_0) \quad (5.1.2)$$

Объединяя (5.1.1) к (5.1.2) и учитывая, что  $\Delta \mu_i^0 = 0$ , получают:

$$\sigma_m = J_w [RT \Delta(\ln a_w) + \bar{V}_w \Delta P] + J_s [RT \Delta(\ln a_s) + \bar{V}_s \Delta P], \quad (5.1.3)$$

где  $\Delta P$  – разность давлений по обе стороны мембраны. Если перегруппировать (5.1.3), получим:

$$\sigma_m = [J_w \bar{V}_w + J_s \bar{V}_s] \Delta P + RT [J_w \Delta(\ln a_w) + J_s \Delta(\ln a_s)] \quad (5.1.4)$$

Предполагая, что  $\bar{V}_w$  не зависит от давления, осмотическое давление представляют в виде:

$$\pi = -\frac{RT}{V_w} \ln a_w, \quad (5.1.5)$$

где  $a_w = j_w x_w$ . Так как  $x_s \ll x_w$ ,  $\ln a_w \cong \ln x_w \cong \ln(1 - x_s) \cong -x_s$ , следовательно,

$$\pi = \frac{x_s}{V_w} RT \cong c_s RT, \quad (5.1.6)$$

где  $c_s$  – концентрация растворенного вещества (моль  $s/m^3 w$ ). Из (5.1.5) следует, что

$$RT\Delta(\ln a_w) = -\Delta\pi\bar{V}_w \quad (5.1.7)$$

По аналогии осмотическое давление через концентрацию растворенного вещества выражают в виде:

$$RT\Delta(\ln a_s) = \frac{\Delta\pi}{(c_s)_{\ln}} \quad (5.1.8)$$

$$\Delta(\ln a_s) = \ln \frac{a_s^0}{a_s^{\Delta y}} \approx \frac{c_s^0 - c_s^{\Delta y}}{(c_s)_{\ln}} = \frac{\Delta c_s}{(c_s)_{\ln}} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta\pi}{(c_s)_{\ln}}, \quad \text{где } (c_s)_{\ln} = \frac{c_s^0 - c_s^{\Delta y}}{\ln \frac{c_s^0}{c_s^{\Delta y}}}$$

В результате получают:

$$\sigma_{\text{ж}} = [J_w \bar{V}_w + J_s \bar{V}_s] \Delta P + \left[ \frac{J_s}{(c_s)_{\ln}} - J_w \bar{V}_w \right] \Delta\pi \quad (5.1.9)$$

Таким образом, в данном уравнении с обобщенными силами  $\Delta P$  и  $\Delta\pi$

связаны, соответственно, потоки: объемный  $J_V = [J_w \bar{V}_w + J_s \bar{V}_s]$  и  $J_D = \left[ \frac{J_s}{(c_s)_{\ln}} - J_w \bar{V}_w \right]$  и, отражающий скорость переноса растворенного вещества относительно скорости растворителя.

Так как  $J_s = (c_s)_{\ln} \cdot w_s$  и  $J_w = (c_w)_{\ln} \cdot w_w$ , а также  $\bar{V}_w \cong \frac{1}{(c_w)_{\ln}}$ , то  $J_D \cong w_s - w_w$ ,

где  $w_s$  и  $w_w$  – линейные скорости растворенного вещества и растворителя в мембране. Поскольку потоки и сопряженные с ними силы известны, то потоки на основании (5.7) представляют в виде:

$$J_V = J_w \overline{V_w} = L_p \Delta P + L_{pD} \Delta \pi = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (5.1.10)$$

$$J_D = L_{Dp} \Delta P + L_D \Delta \pi, \quad (5.1.11)$$

Дальнейшее преобразование  $J_V$  и  $J_D$  приводит к виду:

Результаты:

$$J_V = L_p (\Delta P - \sigma' \Delta \pi); \quad (5.1.12)$$

$$J_S = (C_s)_{ln} (1 - \sigma') J_V + \omega \Delta \pi, \quad (5.1.13)$$

где  $\omega = (C_s)_{ln} \frac{L_D L_p - L_{pD}^2}{L_p}$  – проницаемость растворенного вещества при нулевом объемном потоке, т. е.

$$\omega = \left( \frac{J_S}{\Delta \pi} \right)_{J_V=0}$$

$$\sigma' = - \frac{L_{pD}}{L_p} \quad \text{– коэффициент Ставермана.}$$

Таким образом, данная модель базируется на трех экспериментально определяемых коэффициентах  $L_p$ ,  $\sigma'$  и  $\omega$ , которые зависят от концентраций разделяемых потоков.

Основным условием этой модели является отсутствие движения центра масс относительно мембраны, т.е. отсутствие конвективного потока. Таким образом, перенос и растворенного вещества ( $s$ ) и растворителя ( $\omega$ ) через мембрану осуществляется бародиффузией.

Так как при выводе уравнений переноса была использована диссипативная функция для мембраны в целом, что является отступлением от гипотезы локального равновесия, Спиглер и Кедем в 1966 году усовершенствовали данную модель с целью устранения отмеченного недостатка.

## **5.2 Модель “растворение – диффузия”.**

### **5.2 Модель “растворение – диффузия”.**

Основывается на допущении о том, что компоненты раствора “растворяются” в гомогенном активном слое мембраны, и каждый из них переносится независимо молекулярной диффузией за счет градиента химического потенциала.

Поток воды определяется уравнением

$$J_w = -D_w \frac{dC_w}{dy}, \quad (5.2.1)$$

где  $C_w$  и  $D_w$  - концентрация и коэффициент диффузии в мембране.

В соответствии с законом Генри

$$d\mu_w = -RT d \ln C_w = -RT \frac{dC_w}{C_w} \quad (5.2.2)$$

приводится к виду:

$$J_w = \frac{D_w C_w}{RT} \cdot \frac{d\mu_w}{dy} \approx \frac{D_w C_w}{RT} \cdot \frac{\Delta\mu_w}{\Delta y} \quad (5.2.3)$$

Преобразуется при допущении  $(D_w, C_w \bar{V}_w) \neq f(\Delta P)$  к виду:

$$J_w = \frac{D_w C_w \bar{V}_w}{RT \Delta y} (\Delta P - \Delta \pi) = A (\Delta P - \Delta \pi), \quad (5.2.4)$$

где  $A$  - коэффициент проницаемости растворителя.

Поток растворенного вещества в соответствии с первым законом Фика:

$$J_s = -D_s \frac{dC_s}{dy} \approx D_s \frac{\Delta C_s}{\Delta y}, \quad (5.2.5)$$

где  $D_s$  - коэффициент диффузии растворенного вещества в мембране.

Предполагается, что  $D_s \neq f(C)$ .

С учетом коэффициента распределения поток  $J_s$  можно связать с концентрациями в растворе у поверхности мембраны:

$$J_s = -D_s K_s \frac{C_P - C_R}{\Delta y} = K_2 (C_R - C_P), \quad (5.2.6)$$

где  $K_2$  - коэффициент проницаемости растворенного вещества.

Приближение  $-\frac{dC_s}{dx} \cong \frac{\Delta C_s}{\Delta x}$ , использованное в (5.2.4), основывается на линейном профиле концентраций внутри мембраны.

В данной модели на основании (5.2.4) и (5.2.6) задерживающую способность представляют в виде:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_R} = 1 - \frac{D_s K_s}{D_w C_w \bar{V}_w} \cdot \frac{C_P - C_R}{C_R} \cdot \frac{1}{(\Delta P - \Delta \pi)} \quad (5.2.7)$$

В соответствии с позицией Пауля уравнения справедливы, если содержание воды в мембране не превышает 15%. Для сильно набухших мембран уравнение (5.2.6) приводится к виду:

$$J_s = \frac{D_s K_s}{\Delta y} (C_R - C_P e^{-\bar{V} \Delta P / RT}) \quad (5.2.8)$$

Данное уравнение адекватно для ультрафильтрационных мембран, а также для растворов с большим молярным объемом, например, растворов, содержащих органические молекулы и биологически активные вещества.

### 5.3 Модель тонких пор.

#### 5.3 Модель тонких пор.

Как уже отмечалось, поверхностный слой асимметричной мембраны оказывает основное сопротивление переносу и обуславливает эффективность разделения. Поэтому внимание исследователей было сосредоточено на оценке характеристик активного слоя. По данным Лонсдейла и Кенстинга толщина активного слоя  $\delta$  ацетатцеллюлозной мембраны составляет 0.1 – 0.25 мкм. По другим для ароматических ПА мембран  $\delta$  составляет 0.015 – 0.035 мкм. Слой крупнопористой подложки, в свою очередь, имеет поры диаметром 15 – 500 Å. Для полых волокон с общей толщиной стенки 70 мкм  $\delta$  составляет 0.4 мкм.

Наличие пор в активном слое и динамических пор подразумевает конвективный поток через мембрану. Поэтому модель тонких пор базируется на следующих положениях:

- Перенос растворителя осуществляется вязким потоком.
- Разделение достигается только при условии, что "концентрация в поре" отличается от концентрации в объеме.
- Полный объемный поток описывается законом Пуазейля

$$\varepsilon \cdot u = - \frac{\varepsilon \cdot r_p^2 dP}{8\mu dy} = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2 \Delta P}{8\mu \cdot \tau \cdot \Delta y}, \quad (5.3.1)$$

где  $u$  – локальная скорость центра масс жидкости в поре;  $\varepsilon$  – порозность;  $\mu$  – вязкость жидкости в поре;  $r_p$  – эквивалентный радиус пор;  $\Delta y$  – толщина активного слоя;  $\tau$  – кривизна пор.

Общий поток растворенного вещества является суммой двух составляющих: движения центра масс и диффузии растворенного вещества по отношению к центру масс, т.е.

$$N_s = C_s \cdot u + J_s, \quad (5.3.2)$$

где  $C_s$  – концентрация растворенного вещества на единицу объема мембраны.

Граничные условия: при  $y=0$   $C_s = K'_s C_R$      $y=2\delta$   $C_s = K''_s C_P$

Принимая  $J_s = -D_{s\omega} \frac{dC_s}{dy}$  и подставляя в (5.3.2), и считая постоянным  $N_s = (\epsilon u) C_P$ ,

получают 
$$\frac{C_P}{C_R} = \frac{K'_s \exp\left(\frac{u\epsilon\delta}{D_{s\omega}}\right)}{K'_s - \epsilon + \epsilon \exp\left(\frac{u\tau\delta}{D_{s\omega}}\right)}, \quad (5.3.3)$$

при этом профиль концентраций в мембране является экспонентой.

$$J_s = m_{s\omega} C_s \left[ - \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial C_s} \right)_{T,P} \frac{dC_s}{dy} + F_{sm} \right], \quad (5.3.5)$$

где  $m_{s\omega} = \frac{1}{f_{s\omega}}$  – подвижность растворенного вещества в мембране;

$$F_{sm} = -f_{sm} (u_s - u_m^0) = f_{sm} u_s = -f_{sm} \frac{N_s}{C_s} \quad (5.3.6)$$

Поэтому для разбавленных растворов  $\left( \frac{\partial \mu_s}{\partial C_s} \right)_{T,P} = RTC_s$ , (1.153) представляется в виде

$$J_s = \frac{RT}{f_{s\omega} C_s} \frac{dC_s}{dy} - f_{sm} \frac{N_s}{C_s} \quad (5.3.7)$$

Объединяя (5.3.1) и (5.3.2), получают

$$N_s = -D_e \frac{dC_s}{dy} + \frac{C_s}{b} u, \quad (5.3.8)$$

где  $D_e = \frac{RT}{f_{s\omega} b}$ ,     $b = 1 + \frac{f_{sm}}{f_{s\omega}}$ .

Если предположить, что  $N_s = (\epsilon u) C_P$ , а  $b$  и  $f_{s\omega}$  являются константами, уравнение (5.3.8) может быть проинтегрировано с целью получения профиля концентраций растворенного вещества в мембране.

$$C_s = \varepsilon \cdot C_p b + \frac{(K'_s C_R - K''_s C_p) \exp\left(\frac{u y}{b D_e}\right)}{1 - \exp\left(\frac{u \tau \delta}{b D_e}\right)} \quad (5.3.9)$$

Представляя (5.3.9) в виде (1-R) получают

$$(1 - R) = \frac{C_p}{C_R} = \frac{K'_s \exp\left(\frac{u \tau \delta}{b D_e}\right)}{K'_s - b \varepsilon + b \varepsilon \exp\left(\frac{u \tau \delta}{b D_e}\right)} \quad (5.3.10)$$

## 6. Явление концентрационной поляризации.

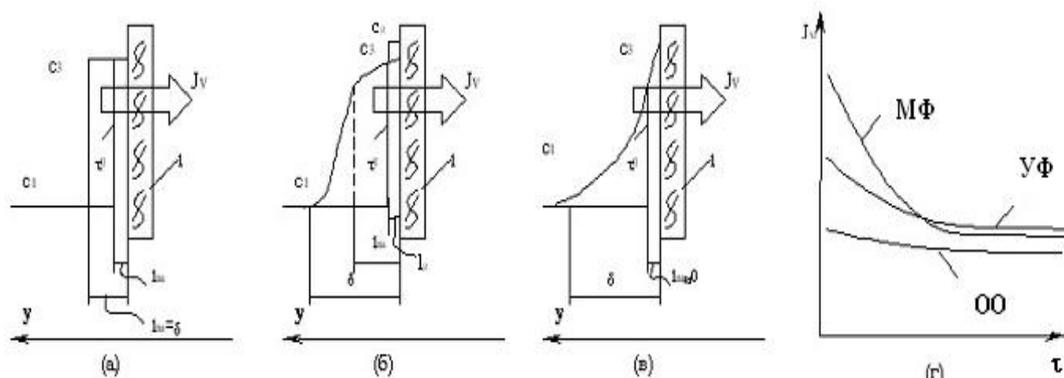
### 6. Явление концентрационной поляризации.

Созданные в последние годы высокопроизводительные композиционные мембраны для ОО, УФ и МФ позволили резко повысить производительность мембранного оборудования и перейти к проектированию систем сравнительно большой единичной мощности. Вместе с тем, при эксплуатации таких мембран у их поверхности, вследствие высокой начальной удельной производительности  $J_V$ , интенсивно накапливается растворенное вещество. Этот процесс сопровождается рядом явлений:

- формированием диффузионного пограничного слоя (КП);
- образованием осадка или геля на поверхности мембраны;
- адсорбцией растворенного вещества на поверхности мембраны;
- проникновением растворенного вещества в поры мембраны (коллимация).

В литературе существенное внимание уделено анализу установившихся режимов эксплуатации баромембранных процессов. Однако, динамика этих процессов, особенно на начальном этапе, практически не рассматривается.

Специфика и степень проявления каждого из рассмотренных явлений в баромембранных процессах качественно отражена на рисунке 6.1.



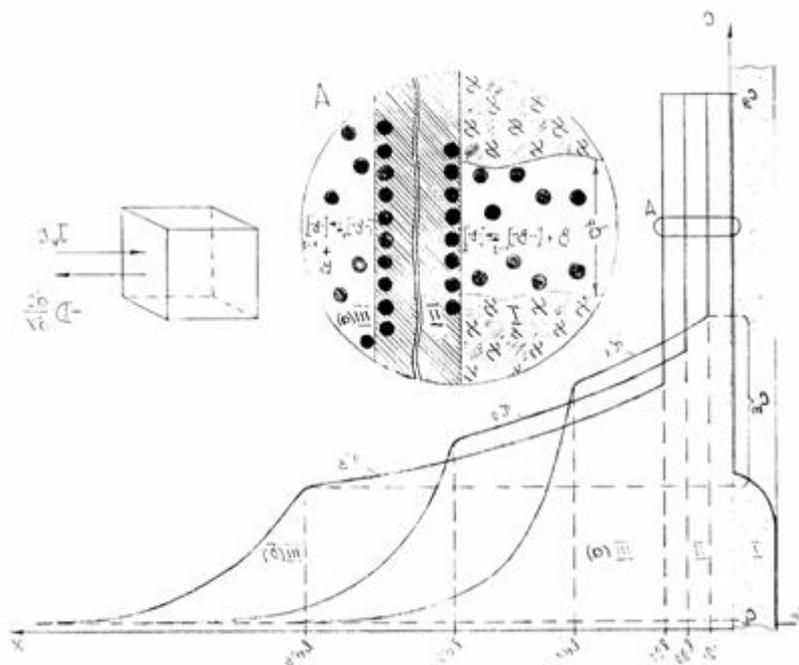
**Рис. 6.1** Качественный анализ динамики формирования профилей концентраций растворенных веществ в процессах: МФ – (а); УФ – (б); ОО – (в) и удельной производительности  $J_v=f(\tau)$  – (г).

$l$  – мембрана;  $\tau$  – время;  $\tau_0 = \delta$   $\tau$  – первоначальный момент времени;  $y$  – расстояние по нормали от мембраны;  $l_g$  – толщина слоя осадка или геля;  $\delta$  – толщина диффузионного пограничного слоя;  $l_m$  – толщина "неподвижного подслоя";  $c$  – концентрация растворенного вещества; ( $c=c_1$  при  $y=\delta$  и  $c=c_3$  при  $y \leq l_m$ ).

В первоначальный момент времени  $\tau_0 = \delta$  в каждом из процессов вследствие  $J_v \rightarrow \max$  имеет место скачкообразное изменение концентрации у поверхности мембраны до величины  $c_3$ .

Динамика последующего изменения концентраций в каждом из процессов определяется прежде всего величинами  $D$  и  $J_v$ . В соответствии с природой разделяемых компонентов раствора и характеристиками мембран для трех рассмотренных процессов МФ, УФ и ОО очевидны следующие соотношения:  $D_{(в)} \gg D_{(б)} \gg D_{(а)} \approx 0$  и при  $\tau_0 = \delta \cdot \tau$   $J_{v(а)} > J_{v(б)} > J_{v(в)}$ , причем при установившихся режимах разделения величины  $J_v$  практически выравниваются, при этом нередко  $J_{v(а)} \leq J_{v(б)}$ .

Физическая модель, учитывающая отмеченную совокупность явлений у поверхности мембраны, характерных для процессов ОО и УФ, и в ограниченных случаях для МФ, приведена на рис. 6.2.



I, II, III – диффузионный пограничный слой, слой геля и матрица мембраны соответственно; IIIa – подслой толщиной  $l_m$  в пределах слоя I – в котором растворенное вещество неподвижно относительно мембраны, т.е.  $w_s=0$ ;  $\delta$ ,  $l_g$  – толщины диффузионного пограничного слоя и слоя геля (осадка) соответственно.  $c_1$ ,  $c_m$ ,  $c_g$ ,  $c_2$  – концентрации растворенного вещества в объеме раствора, слое  $l_m$ , слое геля и пермеате соответственно.

Обозначим момент времени  $\tau_0 = \delta \cdot \tau$ , как некоторое первоначальное состояние, характеризуемое откликом системы "мембрана – раствор" на воздействие  $\Delta P$  в виде скачкообразного изменения концентрации у поверхности мембраны от  $c_1$  до  $c_3 = c_m$  и формирования подслоя некоторой толщиной  $l_m$ .

Выделим наиболее характерные стадии динамики баромембранных процессов.

Стадия I. В начальный момент времени  $\tau_0 = \delta \cdot \tau$ , вследствие внешнего воздействия  $\Delta P$ , у поверхности мембраны формируется подслой Ia некоторой толщины  $l_m$  с концентрацией растворенного вещества  $c_3 = c_m$ .

Стадия II. При  $\tau_2 > \tau_0$  высокий градиент концентраций  $(dc/dy) \rightarrow \max$  вызывает:

- Обусловленный молекулярной диффузией поток растворенного вещества от левой границы слоя Ia в раствор, приводящий к размыванию резкой границы и формированию подслоя Ib некоторой толщины  $(\delta - l_m)$ .
- Формирование на поверхности мембраны слоя геля или осадка в зависимости от природы растворенного вещества и материала матрицы мембраны. Этот процесс можно описать на основе квазихимической реакции.

- Проникновение растворенного вещества из слоя геля или осадка в поры мембраны – коллимацию пор.
- Снижение удельной производительности мембраны  $J_V(\tau > \tau_0) \leq J_V(\tau_0 = \delta \cdot \tau)$ , за счет дополнительного гидравлического сопротивления со стороны слоя Ia.

Стадия III характеризует установившееся состояние, т.е.  $J_V = \text{const}$  и  $dc/dt=0$ .

Все рассмотренные явления переноса осуществляются одновременно, однако каждое из них имеет свой масштаб времени. Для того, чтобы оценить степень взаимного их влияния, необходимо в первую очередь определить время достижения стационарного состояния.

Чтобы исключить неопределенность трактовки результатов, обусловленную большим числом переменных, трехмерная задача внешнего массопереноса была сведена к одномерной, поэтому эксперименты проводились в мембранной ячейке без перемешивания разделяемого раствора.

В рассмотренном случае (одномерный перенос в направлении нормали к мембране) имеет место конкуренция двух процессов – конвекционного переноса растворенного вещества к мембране  $J_V \cdot c$  и молекулярной диффузии в противоположном направлении, обусловленной  $D_s$  и  $dc/dy$ .

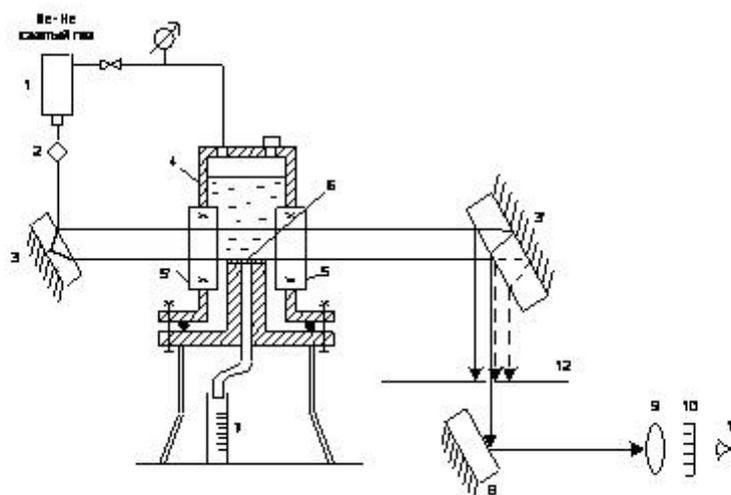
Время  $\tau_a$  между первоначальным скачкообразным изменением концентрации  $\tau_0 = \delta \cdot \tau$  и  $\tau_2$  – достижением стационарного состояния профиля концентраций назовем временем релаксации. Анализ динамики поведения приведенной на рис. 6.2 системы рассмотрен в работе. Ниже приводятся краткие выдержки результатов исследования. Учет нестационарности осуществлялся традиционным способом, за счет дополнения уравнения одномерной конвективной диффузии компонентой  $\frac{\partial c}{\partial \tau}$ , т.е.

## **6.1 Методы исследования явления КП.**

### 6.1 Методы исследования явления КП.

Существуют прямые и косвенные методы исследования концентрационной поляризации.

1. Прямой метод основан на использовании интерферометра Маха – Целдра. Метод так называется из-за проведения исследований на рабочем разделяемом растворе. Схема лабораторной установки представлена на рис. 6.1.1.



**Рис 6.1.1** Схема лабораторной установки исследования концентрационной поляризации прямым методом.

1 – лазер; 2 – коллиматор; 3, 3' – отклоняющие пластины с двойной отражающей поверхностью, составляющие основу интерферометра Маха – Целдра; 4 – мембранная ячейка с окнами (5, 5') из оптического прозрачного материала; 6 – мембрана; 7 – мерный цилиндр; 8 – отклоняющая пластина; 9 – линза; 10 – интерференционная картина; 11 – наблюдатель; 12 – диафрагма.

*Достоинство* этого метода заключается в изучении реального объекта в реальных условиях.

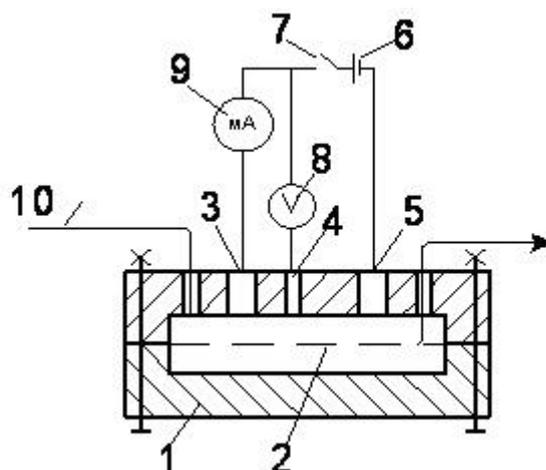
*Недостатками* являются:

- Эксперимент идет без перемешивания.
- Все поверхностные аппараты не содержат полых каналов, а имеют сетки.
- Луч отклоняется, когда макромолекулярные размеры
- Тяжело сделать так, чтобы луч прошел близко к поверхности мембран, так же профиль мембраны не линеен.

Косвенный метод исследования концентрационной поляризации.

Данный метод основан на кинетике электро– химической реакции (электродифференциальный метод).

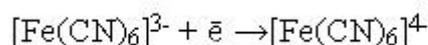
Схема лабораторной установки представлена на рис. 6.1.2.



**Рис 6.1.2** Схема лабораторной установки косвенного метода.

1 – корпус; 2 – мембранный канал; 3, 4, 5 – электроды рабочий, сравнения и вспомогательный; 6 – источник питания; 7 – ключ; 8 – вольтметр; 9 – миллиамперметр; 10 – модельный раствор, а именно красно– желтая кровяная соль.

Модельный раствор в ионном виде:



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  - перемещается к поверхности электрода 3, где протекает реакция.

*Вольтамперная характеристика.*

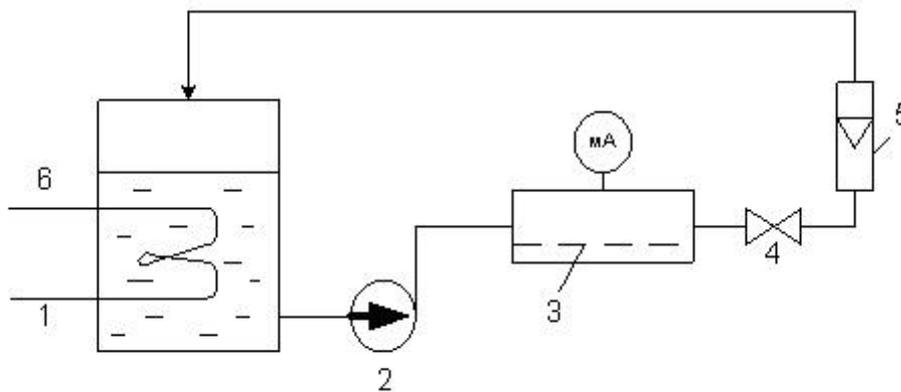
Энергия активации такова, что электроны стремятся уйти к иону  $3^-$ . Для определения коэффициента массоотдачи используют уравнение Шервуда:

$$\beta = \frac{i_{\text{пр}}}{zF(c - c_{\text{зп}})S_{\text{эл}}}$$

Где,  $S_{\text{эл}}$  – площадь электрода, определим его размерность:

$$\text{А}/(\text{Кл/моль} * ((\text{моль/м}^3) * \text{м}^2)) = (\text{Кл/с} * \text{м})/\text{Кл} = \text{м/с}$$

$c_{\text{зп}} \approx 0$ , так как эта концентрация  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  у поверхности электрода, но это при условии что  $i_{\text{пред}}$  и ионы  $\text{Fe}^{3-}$  принадлежат  $\infty \rightarrow 0$ , то есть процесс протекает за очень короткий промежуток времени. Чтобы решить уравнение Шервуда, необходимо выбрать  $i_{\text{пред}}$ , а потом изменяют расход. Для исследования данной зависимости используют следующую лабораторную установку.



**Рис 6.1.3** Лабораторная установка для исследования вольтамперной характеристики.

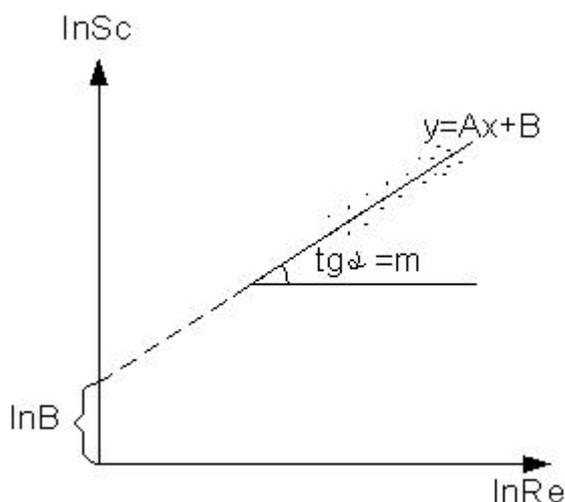
$v$	$i_{пред}$	$\beta$	$Re=(v dp)/\mu$

Получив значение числа Рейнольдса ( $Re$ ) становится возможным вычислить критерий Шервуда:

$$Sh = ARe^m Sc^n$$

Прологарифмируем данное уравнение:

$$\ln Sh = \ln A + m \ln Re + n \ln Sc$$

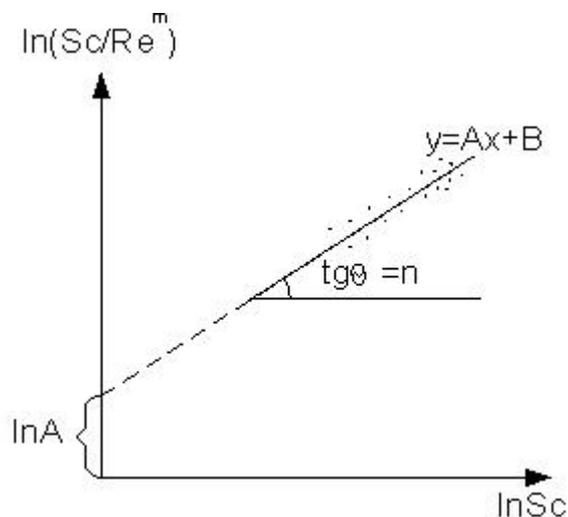


**Рис 6.1.4** Логарифмическая зависимость  $Sc$  от  $Re$

$$\ln B = \ln A + n$$

Можно видеть из вышеприведенного уравнения зависимость  $Re$  и  $Se$ .

Для вывода критериальных уравнений необходимо получить несколько зависимостей  $Re$  от  $Se$ , поэтому необходимо менять вязкость, для этого в раствор добавляют глицерин.



**Рис 6.1.5** Логарифмическая зависимость  $Sc/Re^m$  от  $Re$

В результате чего уравнение  $Sh = (\beta d_3)/D$  преобразуется в уравнение  $Sh = v/D$ .

Недостатки данного метода:

- Метод основан на модельном растворе.
- Нет потока проникания.

Для того, чтобы создать поток проникания, необходимо воспользоваться следующими уравнениями:

$$1) J_V = L_p(\Delta P - \sigma' \Delta \pi)$$

где  $\Delta \pi = (c_3 - c_2)RT\theta$ , но неизвестно  $c_3$  и  $c_2$ , поэтому вычисление провести нельзя;  
 $\sigma \approx 1$ .

$$2) \ln\left(\frac{1-R}{R}\right) = \frac{J_V}{\beta} + \ln\left(\frac{1-Ru}{Ru}\right), \text{ - исходя из условия } c_2 \ll c_1 < c_3$$

$$3') J_V = \beta \ln\left(\frac{c_3}{c_1}\right)$$

$$4) Sh = \beta \frac{d_3}{D} = A Re^m Sc^n$$

– данное уравнение имеет решение только для бинарных смесей.

## 7. Введение в расчет осмотического давления.

### 7. Введение в расчет осмотического давления макромолекулярных растворов.

Предложенное Вант– Гоффом для расчета осмотического давления уравнение

$$\pi = cRT \quad (7.1)$$

подтверждалось экспериментальными результатами для разбавленных растворов сахарозы и других низкомолекулярных компонентов.

Вместе с тем для растворов ряда солей такого соответствия не наблюдалось, поэтому уравнение (7.1) было модифицировано введением эмпирического коэффициента.

$$\pi = IcRT \quad (7.2)$$

Отмеченные расхождения экспериментальных и расчетных значений  $\pi$  возрастали в зависимости от сложности молекулы растворенного вещества, поэтому для растворов, содержащих NaCl и NaNO<sub>3</sub>, пришлось принять  $I=2$ , а для растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> –  $I>2$ . Вант– Гофф связывал коэффициент  $I$  с природой вещества, но сущность его раскрыть не смог.

Эта задача была в последующем решена Аррениусом, который предложил следующее соотношение:

$$I = 1 + \alpha(v-1) \quad (7.3)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации,  $v$  – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы в растворе.

Расчет осмотического давления растворов солей на сегодняшний день не вызывает проблем и хорошо подтверждается экспериментальными данными.

Обширный экспериментальный материал, касающийся практических осмотических коэффициентов, позволяет преодолеть отмеченные сложности расчета коэффициента  $I$ .

Вместе с тем расчет осмотического давления макромолекулярных растворов, характерных для ультрафильтрации, по уравнению (7.1) дает пренебрежимо малые по сравнению с рабочим давлением величины.

Анализ причин такого несоответствия приведен нами в работах.

Ниже приводится краткое изложение метода расчета осмотического давления макромолекулярных растворов.

При высоких концентрациях макромолекулярных растворов следует использовать уравнение, основанное на вириальном разложении по степеням, относительно молекулярной плотности в виде:

$$\frac{\pi}{kT} = c + B_2c^2 + B_3c^3 + B_4c^4 + \dots \quad (7.4)$$

где  $c = \frac{N_A c_p \cdot 10^3}{M_p}$ ,  $[M^3]$  – молекулярная плотность растворенного вещества в растворе;

В водных растворах макромолекулы ряда биологически активных соединений имеют форму эллипсоидов вращения. В этом случае вириальные коэффициенты выражают в виде:

$$B_2 = V_m + R_1 s_1 \quad (7.5)$$

$$B_3 = V_m^2 + 2R_1 s_1 V_m + \frac{1}{3} (R_1 s_1)^2 \quad (7.6)$$

$$B_4 = V_m^3 + 3R_1 s_1 V_m^2 + (R_1 s_1)^2 V_m \quad (7.7)$$

$$R_1 = \frac{a}{2} \left[ 1 + \frac{1 - \varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right] \quad (7.8)$$

$$s_1 = 2\pi b^2 \left[ 1 + \frac{\sin^{-1} \varepsilon}{\varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2}} \right] \quad (7.9)$$

$$\varepsilon^2 = 1 - \frac{1}{p^2} \quad (7.10)$$

Из уравнений (7.5– 7.10) следует, что расчет вириальных коэффициентов основывается на двух величинах:  $V_m$  и  $P$ . Их определение базируется на теории жестких непроницаемых эллипсоидов. Из уравнений характеристической вязкости:

$$[\eta] = \lim_{c_s \rightarrow 0} \frac{\left[ \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right]}{c_s} \quad (7.11)$$

и

$$[\eta] = \frac{N_A \cdot \nu \cdot V_m}{M_s} \left[ \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right] \quad (7.12)$$

определяют фактор формы ( $\nu$ ) или инкремент вязкости. Эта величина зависит от отношения осей  $p$  эллипсоида вращения и показывает, во сколько раз характеристическая вязкость суспензии эллипсоидов больше характеристической вязкости суспензии сферических частиц того же объема:

$$\bar{V} = \frac{N_A V_m}{M_s} = \frac{[\eta]}{\nu}$$

где  $\bar{V}$  – парциальный удельный или исключенный объем,  $\text{м}^3/\text{кг}$ , а при размерности  $[\text{м}^3/\text{моль}]$  – парциальный молярный объем. Для белков  $V = 0.74 \pm 0.02$   $[\text{м}^3/\text{кг}]$ . Для расчета  $\nu(p) = f(p)$  в соответствии с теорией жестких непроницаемых эллипсоидов используются следующие полуэмпирические уравнения:

$$\nu(p) = 1.6 + \frac{p^2}{5} \left[ \frac{1}{3(\ln 2p - 1.5)} + \frac{1}{\ln 2p - 0.5} \right] \quad \text{для } p > 15 \quad (7.14)$$

$$\nu(p) = 2.5 + 0.4075(p - 1)^{1.508} \quad \text{для } 1 < p < 15 \quad (7.15)$$

При вращении молекула теряет энергию из-за трения о среду. Обозначим:

$f$  – средний коэффициент трения вращения при бесконечном разбавлении;

$f_0$  – коэффициент трения сферы с радиусом  $R_1$ , имеющей тот же объем, что и эквивалентный эллипсоид, который подчиняется закону Стокса. Для эффективного гидродинамического эллипсоида имеется следующая полуэмпирическая связь:

$$\frac{f}{f_0} = \frac{1}{F} \quad (7.16)$$

$$F = \frac{1}{p^{2/3} \sqrt{1-p^2}} \ln \left[ \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{1}{p^2}} \right) p \right] \quad \text{для } p > 1 \quad (7.17)$$

$$F = \frac{1}{p^{2/3} \sqrt{\frac{1}{p^2} - 1}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1}{p^2} - 1} \quad \text{для } p < 1 \quad (7.18)$$

$$f_0 = 6\pi \cdot \eta \cdot a_0 \quad (7.19)$$

$$a_0 = \frac{3}{4\pi} V_m^{1/3} \quad (7.20)$$

$$f = \frac{f_0}{F} = \frac{6\pi \cdot \eta \cdot a_0}{F} = \frac{(162\pi^2)^{1/3} (V_m)^{1/3} \eta}{F} \quad (7.21)$$

Согласно уравнению Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{f} \quad (7.22)$$

Объединяя (7.22), (7.12) и (7.21), получим:

$$\frac{D[\eta]^{1/3} M_p^{1/3} \eta}{kT} = \left( \frac{N_A}{162\pi^2} \right)^{1/3} F \nu^{1/3} \quad (7.23)$$

Для сокращения записи введем обозначения:

$$\frac{D[\eta]^{1/3} M_p^{1/3} \eta}{kT} = \beta',$$

$$\left( \frac{N_A}{162\pi^2} \right)^{1/3} = j' = \text{const},$$

следовательно

$$\beta' = \gamma F \nu^{1/3}, \quad (7.24)$$

так как  $F \nu^{1/3}$  является функцией одной переменной –  $p$ , находим ее, решая уравнение (7.24).

Объем молекулы растворенного вещества можно рассчитать двумя способами:

1. По известной величине  $\rho$ , рассчитываем  $v(\rho)$  по (7.14) или (7.15) и затем

$$V_m = \frac{[\eta]M_s}{N_A v}; \text{ по} \quad (7.25)$$

$$2. V_m = \frac{\bar{V}_s M_s}{N_A}, \quad (7.26)$$

где  $\bar{V}_s = 0.74 \pm 0,2$

Следует отметить, что результаты расчета  $V_m$  для молекулы бычьего сывороточного альбумина (БСА) в рассмотренных примерах 1 и 2 различаются вдвое:  $V_m = 40$  [А<sup>3</sup>/частицу] и  $V_m = 80$  [А<sup>3</sup>/частицу], так как при расчете по первому методу не учитывается набухание макромолекул. Допуская, что при набухании не искажается форма макромолекулы, величину  $\rho$  следует рассчитывать по уравнению (7.24), а величину  $V_m$  – по уравнению (7.26), и затем, зная величины  $V_m$  и  $\rho$ , можно рассчитать осмотическое давление по уравнению (7.4).

В рассмотренном методе расчета осмотического давления макромолекулярных растворов, вириальные коэффициенты отражают энергию парного, двойного и последующих взаимодействий между молекулами растворенного вещества, но в них также отражена и энергия взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Ниже приводится алгоритм расчета осмотического давления:

$$1. \quad \beta = \frac{D[\eta]^{1/3} M_p^{1/3} \eta}{kT}, \quad j = \frac{N_A}{162\pi^2}$$

$$2. \quad \frac{\beta}{j} = Fv^{1/3}$$

3. Определение итерационным методом  $\underline{p}$  из уравнений при  $1 < p < 15$

$$\frac{\beta}{j} = Fv^{1/3} = \frac{\ln(p + \sqrt{p^2 - 1})}{\sqrt{p^2 - 1}} \sqrt[3]{2.5p + 0.4075p(p-1)^{1.508}},$$

- при  $p > 15$

$$\frac{\beta}{j} = Fv^{1/3} = \frac{\ln(p + \sqrt{p^2 - 1})}{\sqrt{p^2 - 1}} \sqrt[3]{1.6p + \frac{p^3}{5} \left( \frac{1}{3 \ln 2p - 1.5} + \frac{1}{2p - 0.5} \right)}$$

4. Расчет  $v(p)=f(p)$  при известном  $\underline{p}$  по уравнению (7.21) или (7.23).

$$5. \quad \text{Определение } V_m = \frac{[\eta]M}{N_A v}$$

6. Расчет  $a$  и  $b$  по известным  $V_m$  и  $\underline{p}$ .

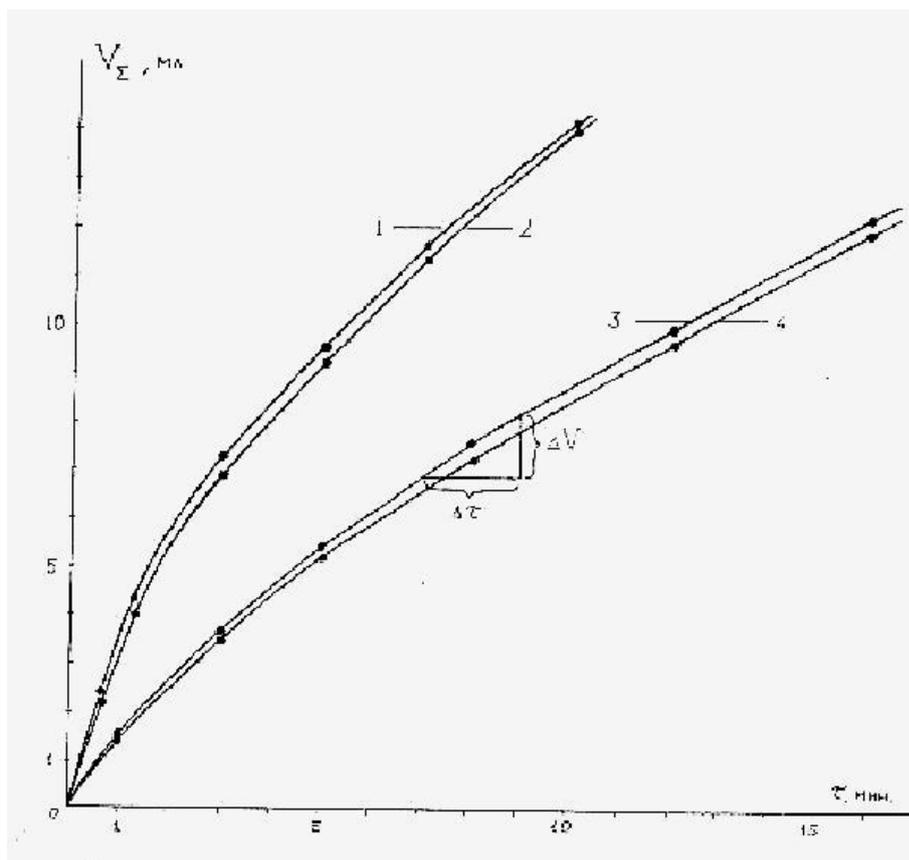
7. Расчет  $\epsilon, R, S, B_2, B_3, B_4$  по уравнению (7.5 – 7.10).

8. Расчет  $\lambda$  по уравнению (7.4).

Как отмечалось выше, скорость адсорбции растворенного вещества на поверхности мембраны, а следовательно и толщина  $l_m$ , а также и величина осмотического давления определяются в первую очередь концентрацией  $c_3$ .

Учет влияния рассмотренных факторов на удельную производительность ультрафильтрационных мембран, с целью определения лимитирующих факторов, осуществлялся следующим образом.

Обработка результатов эксперимента (рис. 7.1) позволила рассчитать  $J_v$  в разные моменты времени.



**Рис. 7.1** Зависимость суммарного объема пермеата от времени:

1 – УАМ– 500;

2 – УАМ– 500R;

3 – УАМ– 100;

4 – УАМ– 100R.

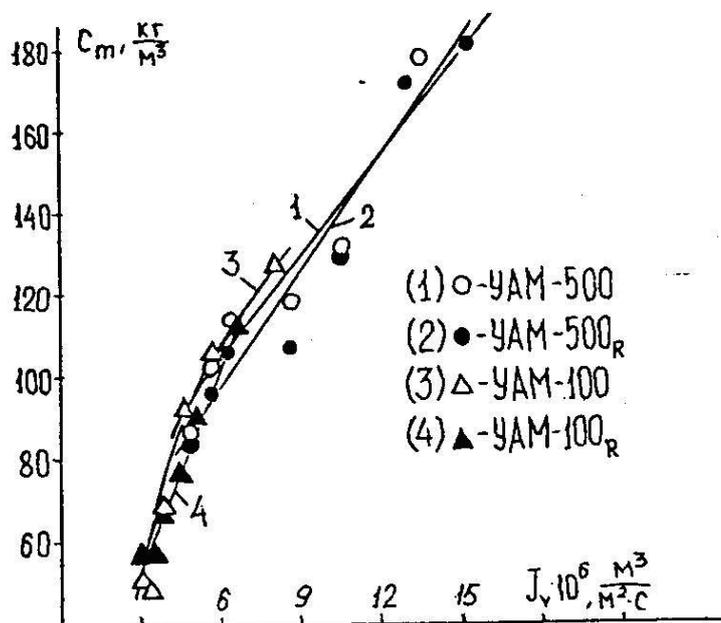
Результаты расчета величин  $c_3$  и  $l_m$  представлены на рис.(7.2) и (7.3).

Экспериментальные данные (7.2) со всей очевидностью свидетельствуют о том, что фактором, лимитирующим  $J_v$  в процессе ультрафильтрации, является внешнее диффузионное сопротивление. Причем  $J_v$  не зависит от мембраны, а практически является функцией  $c_3$ . Эту зависимость (7.2.) можно рассматривать в качестве некоторой обобщенной характеристики для определенных классов объектов разделения.

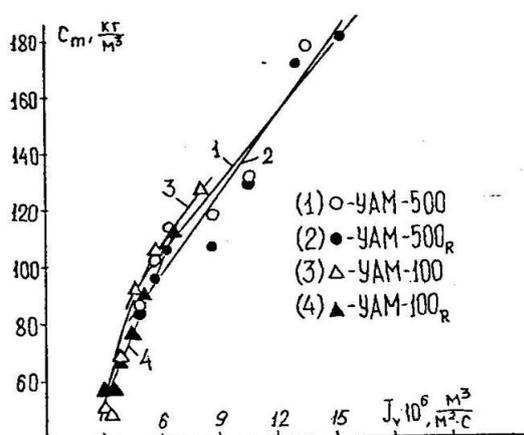
В свою очередь, экспериментальные данные характеризуют насколько велико влияние адсорбции на  $J_v$ .

Для использования полученных корреляций на практике необходимо решить две задачи:

- осуществить анализ лимитирующих стадий баромембранных процессов на уровне объема мембранного аппарата;
- оценить масштабные коэффициенты при переходе от элементарного акта взаимодействия на уровень объема аппарата.



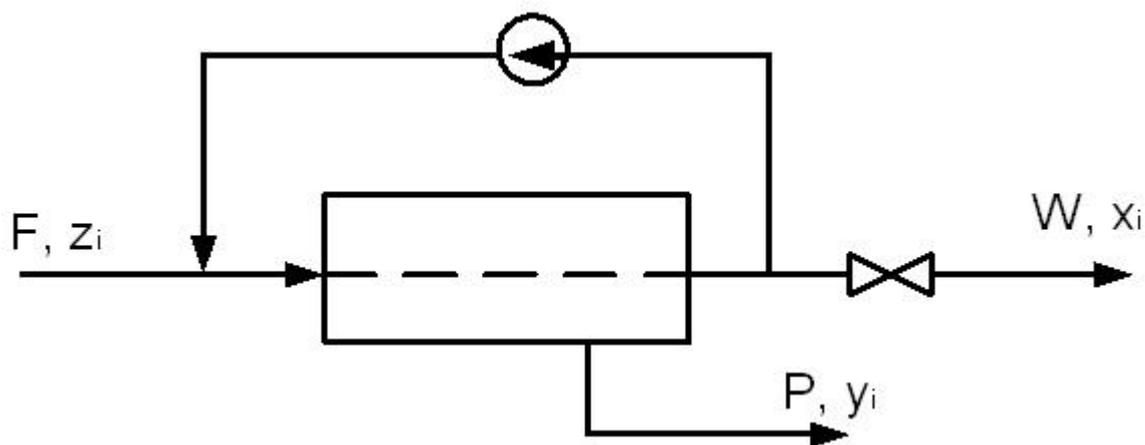
**Рис. 7.2** Зависимость концентрации  $c_m$  РВ в подслое III (а) от удельной производительности  $J_v$  мембран



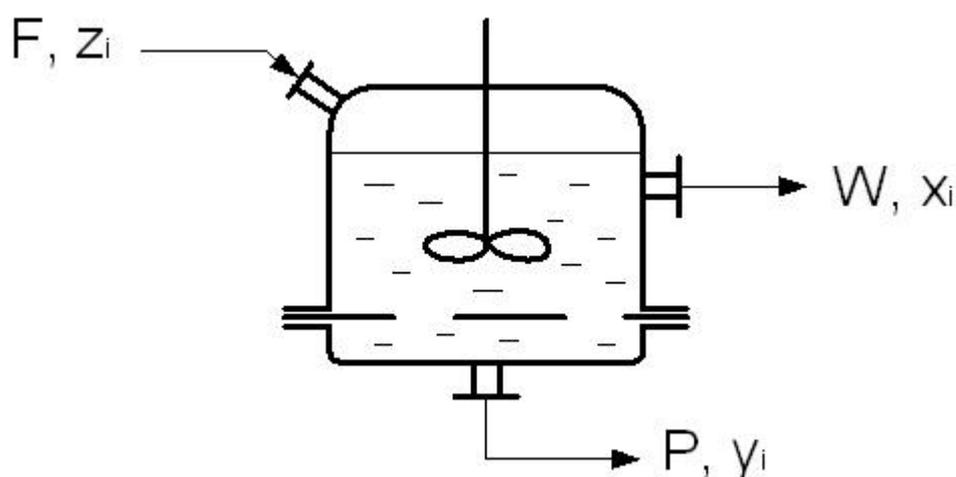
**Рис. 7.3** Зависимость толщины  $l_m$  подслоя III (а) от времени

## **8. Введение в расчет селективности при разделении многокомпонентных растворов.**

Рассмотрим материальный баланс по  $i$ -ому компоненту на примере модели идеального смешения (МИС) (см. рис. 8.1, 8.2).



**Рис 8.1** Схема мембранного аппарата с рециклом.



**Рис 8.2** Схема аппарата модели идеального смешения.

$$Fz_i - Py_i - Wy_i = 0 \quad (8.1)$$

где  $F, P, W$  – потоки исходной смеси, пермеата и ретанта соответственно; а  $z_i, y_i, x_i$  – их концентрации.

$i$  – нижний индекс характеризующий порядковый номер компонента смеси.

Введем понятия:

*Степень переноса* – доля перенесенного через мембрану  $i$ -ого компонента от его содержания в исходной смеси.

$$R_i = \frac{Py_i}{Fz_i}$$

*Степень задерживания* – доля оставшегося в концентрате мембрану  $i$ -ого компонента от его содержания в исходной смеси.

$$g_i = Wx_i / Fz_i$$

*Степень разделения* – соотношение долей компонентов в разделенных потоках.

$$S_i = Py_i / Wx_i$$

Из уравнения (8.1) получим следующие соотношения:

Если разделить (8.1) на  $Fz_i$ :

$$1 - R_i - g_i = 0 \text{ или } R_i + g_i = 1 \quad (8.2)$$

Если разделить (8.1) на  $Py_i$ :

$$\frac{1}{R_i} - 1 - \frac{1}{S_i} = 0 \text{ или } S_i = \frac{R_i}{1 - R_i} \quad (8.3)$$

Если разделить (8.1) на  $Wy_i$ :

$$\frac{1}{g_i} - S_i - 1 = 0 \text{ или } S_i = \frac{1 - g_i}{g_i} \quad (8.4)$$

По аналогии с равновесными моделями введем коэффициент разделения  $m_i$ :

$$m_i = y_i / x_i \quad (8.5)$$

$$m_i = (1 - R_i) \quad (8.6)$$

Рассмотрим последовательность расчета при следующих исходных данных:

Рассмотрим последовательность расчета при следующих исходных данных:

- расход исходной смеси  $F$ ;
- концентрации всех компонентов смеси  $z_i$ ;
- коэффициент удельной проницаемости  $L_p$ .

Остается одна независимая переменная которую так же необходимо задать. Следует иметь в виду то, что схема расчета зависит от выбора независимой переменной.

Независимая переменная – степень разделения одного из компонентов смеси:  $S_k$

$k$  – называют ключевым компонентом.

Все остальное определено системой уравнений:

$$y_i = m_i x_i \quad (8.5)$$

$$y_k = m_k x_k \quad (8.5a)$$

Разделим (8.5) на (8.5a) и умножим обе части уравнения на  $P/W$ .

$$\frac{y_i}{y_k} = \frac{m_i}{m_k} \cdot \frac{x_i}{x_k} ;$$

$$\frac{y_i P}{y_k W} = \frac{m_i x_i P}{m_k x_k W}$$

Перегруппируем:

$$\frac{y_i P}{x_i W} = \frac{m_i P y_k}{m_k x_k W}$$

$$S_i = \frac{m_i}{m_k} S_k \quad (8.7)$$

Преобразуем (8.1) к виду:

$$Fz_i - Py_i - Wx_i \frac{Py_i}{Py_i} = Fz_i - Py_i - \frac{Py_i}{S_i} = 0$$

$$Py_i = \frac{Fz_i}{1 + \frac{1}{S_i}} \quad \text{ИЛИ} \quad y_i = \frac{Fz_i}{P(1 + \frac{1}{S_i})} \quad (8.8)$$

Просуммируем (8.8) по всем компонентам:

$$\sum_{i=1}^n y_i = \frac{F}{P} \sum \frac{z_i}{1 + 1/S_i}, \text{ так как } \sum y_i = 1 \text{ следовательно:}$$

$$P = F \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{1 + 1/S_i} \quad (8.9)$$

Выполним преобразование аналогично (8.1).

$$Fz_i - Wx_i - Py_i \frac{Wx_i}{Wx_i} = Fz_i - Wx_i - Wx_i S_i = 0$$

$$Wx_i = \frac{Fz_i}{1 + S_i} \quad x_i = \frac{Fz_i}{1 + S_i} \quad (8.10)$$

Просуммируем (8.10) по всем компонентам.

$$\sum_{i=1}^n x_i = \frac{F}{W} \sum \frac{z_i}{1 + S_i} \text{ так как } \sum x_i = 1 \text{ следовательно:}$$

$$W = F \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{1 + S_i} \quad (8.11)$$

### **Расчет истинной селективности на основе термодинамической модели.**

$$Jv = Lp(\Delta P + \frac{Lp_0}{Lp} \Delta \pi) = Lp(-\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (8.12)$$

Выполним преобразование (8.11) следующим образом.

$$\frac{Jv}{Lp} = \Delta P - (c_{3s} - c_{2s})RT\sigma; \quad (c_{3s} - c_{2s}) = (\Delta P - \frac{Jv}{Lp}) / RT\sigma$$

Обозначим часть уравнения  $(\Delta P - \frac{Jv}{Lp}) / RT\sigma$  через  $K$ :

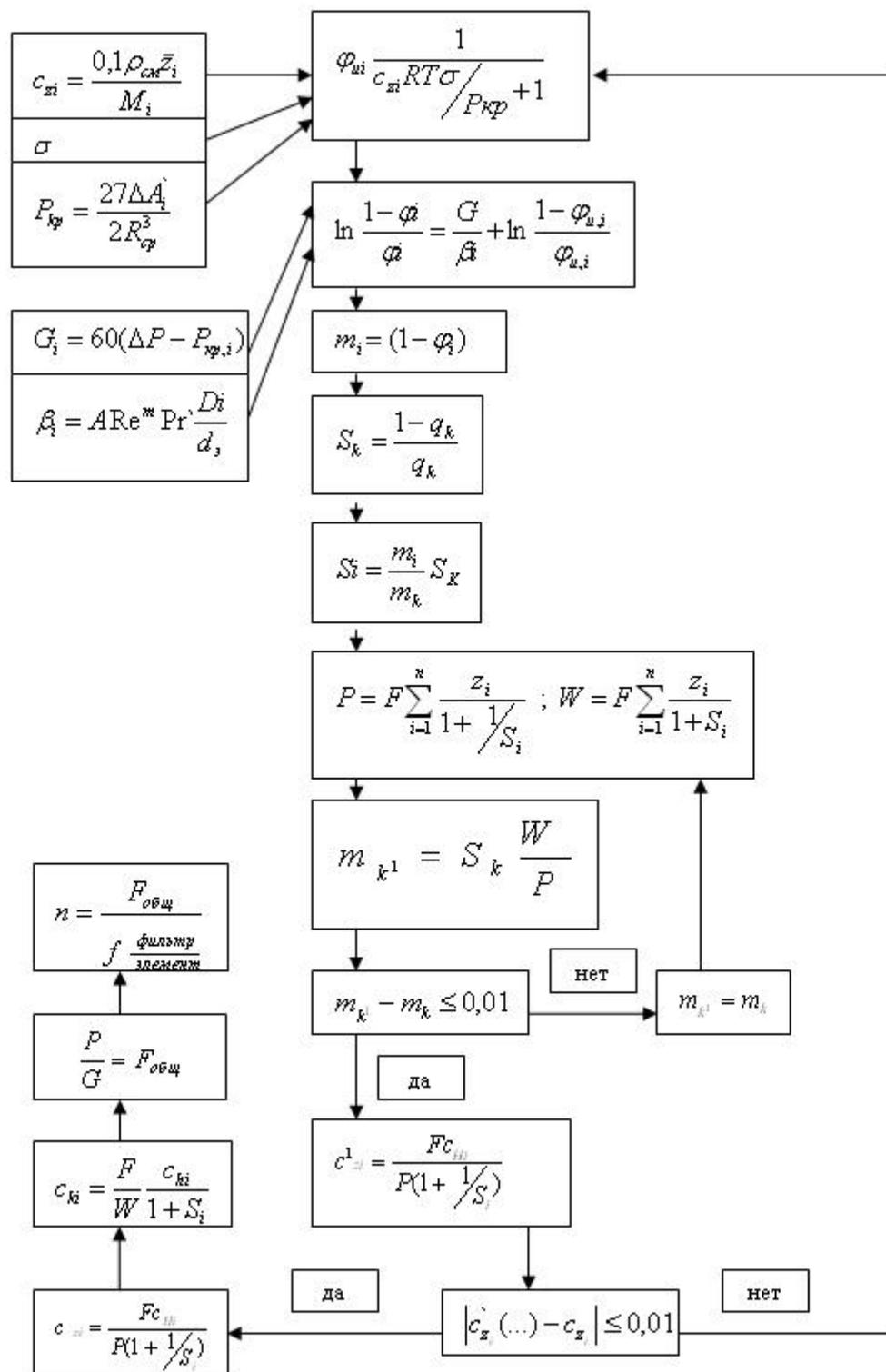
$$c_{3s} = c_{2s} + K \text{ так как } c_{3s} = \left(\frac{1}{1 - Ru}\right)c_{2s} \text{ получим } c_{2s} + K = c_{2s} / 1 - Ru \text{ или}$$

$$1 - Ru = c_{2s} / c_{2s} + K, \quad Ru = 1 - c_{2s} / c_{2s} + K = \frac{1}{c_{2s} / K + 1}$$

Раскрывая значение  $K$  получим:

$$Ru = \frac{1}{\frac{c_{2s}RT\sigma}{\Delta P - \frac{Jv}{Lp}} + 1} = \frac{1}{\frac{c_{2s}RT}{\Delta \pi} + 1} \quad (8.13)$$

**Рис 8.3** Блок– схема расчета составов разделенных потоков.



## 9. Аппаратурное оформление.

### 9. Аппаратурное оформление ультра и микрофльтрации.

В нашей стране и за рубежом 70– е и 80– е годы явились периодом бурного развития конструкций мембранных аппаратов. Он характеризовался многообразием конструкций мембранных элементов, дренажных и сепарационных устройств, корпусов и типов аппаратов.

Основные тенденции в поиске новых типов конструкций мембранных аппаратов заключались в достижении следующих требований:

- высокой удельной поверхности мембран;
- обеспечения развитых гидродинамических режимов потоков разделяемых растворов за счет применения "турбулизирующих" вставок и поддержания высоких скоростей потоков в напорных каналах;
- равномерном распределении потоков разделяемых растворов с целью исключения застойных зон в напорных и дренажных каналах;
- снижении материалоемкости, а также простоты сборки и обслуживания.

К концу 80-х годов число вариантов конструкций мембранных аппаратов (см. табл. 9.1) резко сократилось, что свидетельствовало о существенном прогрессе в данном направлении.

**Таблица 9.1** Типы мембранных аппаратов и их конструктивные и эксплуатационные характеристики.

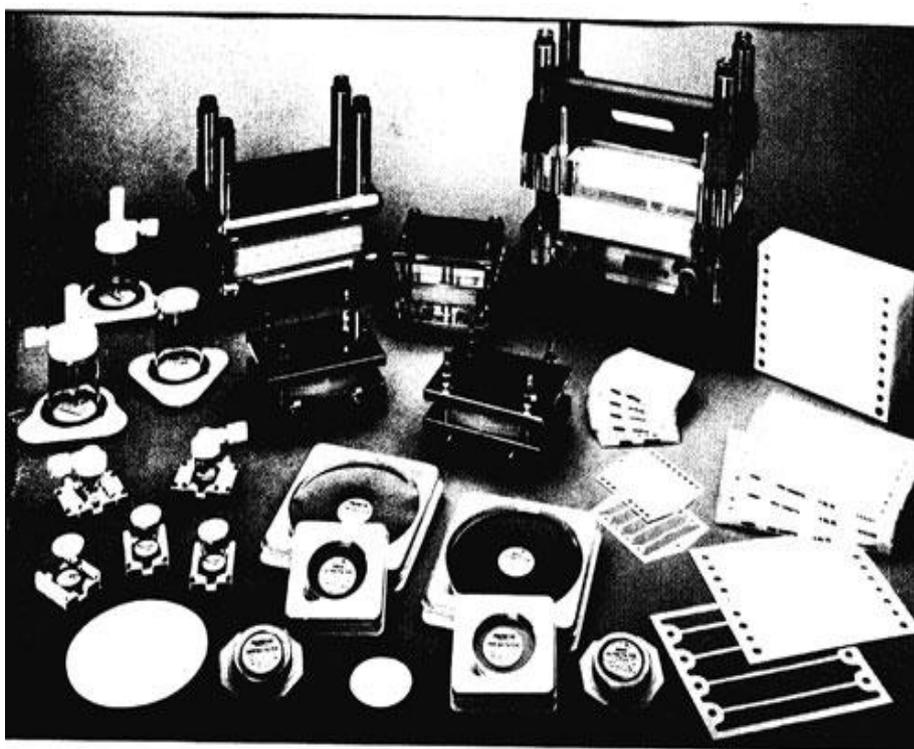
Тип мембранного аппарата	Подача обрабатываемого раствора	Удельная поверхность мембран	Структура дренажного слоя	Степень засорения	Трудоемкость очистки
Плоско-камерный		Сравнительно-большая	Сложная	Высокая	Простая
Трубчатый	Внутри трубы	Малая	Простая	Низкая	Простая
Трубчатый	Снаружи трубы	Малая	Простая	Низкая	Сравнительно-сложная
Рулонный		Большая	Сравнительно-сложная	Высокая	Сложная
С полыми волокнами	Внутри волокон	Очень большая	Нет	Очень высокая	Очень сложная
С полыми волокнами	Снаружи волокон	Очень большая	Нет	Очень высокая	Очень сложная

В последние годы наряду с рассмотренными тенденциями все большее внимание уделялось удовлетворению специфических требований, обусловленных сферой применения мембранных аппаратов.

Передовые позиции в области разработок мембранных аппаратов занимают такие зарубежные фирмы, как Millipore, Sartorius, DDS, Du Pont, Degremon, NITTO, HYDRANAUTICS, Fresenins, Remicon и ряд других.

Характерной особенностью большинства из них является полный цикл разработки, включающий производство мембран, аппаратов, установок и технологии. Проанализируем основные тенденции в разработке мембранного оборудования.

Кассетные мембранные модули "ПЕЛИКОН" и "ПРОСТАК" фирмы Миллипор, рекомендуемые для применения в биотехнологии.

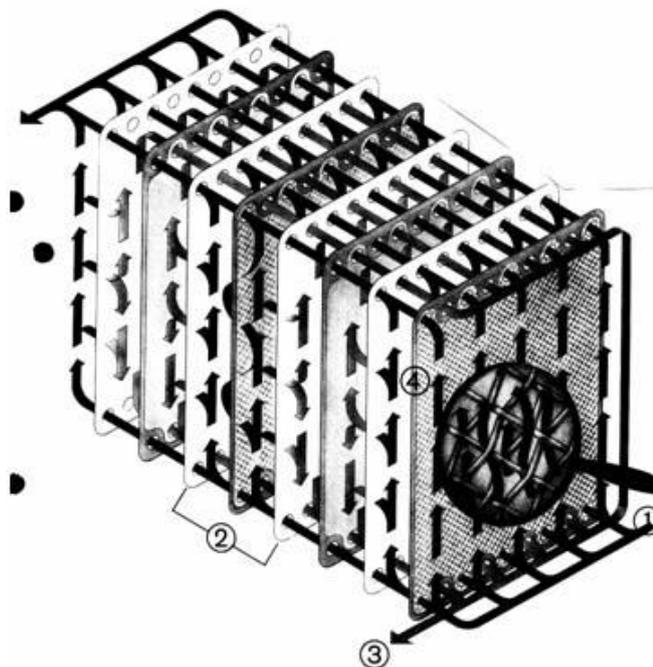


**Рис.9.1** Мембраны, кассетные модули "Пеликон" и аппараты на их основе.

В конструкциях модулей "ПЕЛИКОН" (рис. 9.1) и "ПРОСТАК" используется принцип разделения в тангенциальном потоке, протекающем по системе параллельных напорных каналов. Модули представляет собой единый скрепленный моноблок, заключенный между внешними опорными плитами.

Особенностью модулей ПЕЛИКОН являются тонкие напорные и дренажные каналы (толщина менее 0,5мм), заполненные сетками-сепараторами, и короткий путь прохождения разделяемого раствора и пермеата. В итоге обеспечиваются

высокая удельная поверхность мембран и сравнительно низкие энергетические затраты на процесс разделения.



**Рис. 9.2** *Схема устройства и функционирования кассетной системы "Пеликон".*

1. – разделяемый раствор; 2 – мембраны; 3 – пермеат; 4 – сетк- сепаратор.

Из-за ограничений, обусловленных высокой чувствительностью клеток животного происхождения к напряжению сдвига в тонких каналах, заполненных сетками-сепараторами, и перепаду давления через мембрану, были разработаны новые конструкции проточных микрофльтрационных аппаратов.

При концентрировании таких растворов клетки вдавливаются в поры микрофльтрационной мембраны, что приводит к их разрушению или лизису (9.3). Поэтому, необходимо поддерживать определенное “встречное” давление, препятствующее разрушению их оболочки. Такие условия реализуются за счет применения дополнительного насоса, обеспечивающего “подпор” в полости потока пермеата (см. рис. 9.4).



Рис. 9.3 Схема деформации клеток в порах микрофльтрационной мембраны

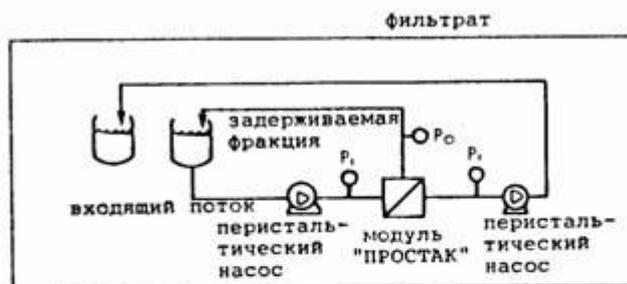


Рис. 9.4 Принципиальная схема организации процесса микрофльтрации растворов, содержащих клетки животного происхождения

Приведенная на рис. 9.4 система специально сконструирована для разделения клеток животного происхождения в тангенциальном потоке. Ключевым условием ее эксплуатации является поддержание достаточно высоких скоростей, при которых сохраняется жизнеспособность клеток.

Система включает два насоса: один для циркуляции обрабатываемого потока, другой для регулировки давления и расхода пермеата. Ее основу составляет модуль "ПРОСТАК" (рис. 9.5, 9.6). Особенностью конструкции модуля являются полые каналы. Высокий выход жизнеспособного продукта достигается выбором соответствующей мембраны, постоянным протоком разделяемого раствора и низким трансмембранным давлением 1–2 пси (50–100 мм ртутного столба).

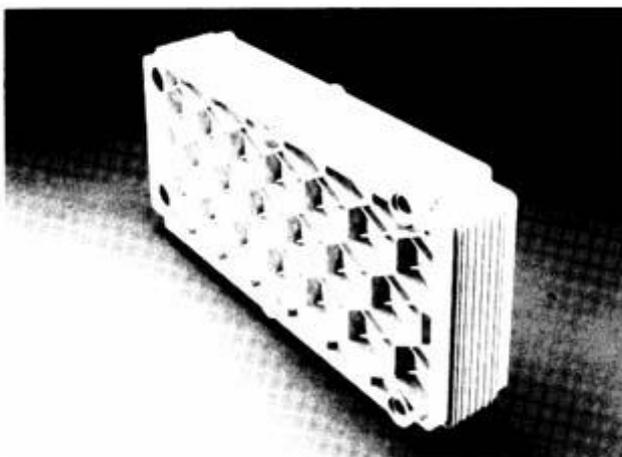


Рис. 9.5 Модуль «ПРОСТАК».

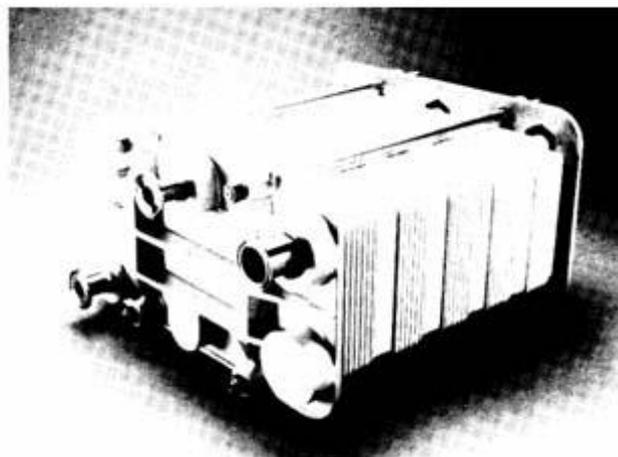


Рис. 9.6 Мембранный аппарат с модулями «ПРОСТАК».

Герметизация мембранных и дренажных каналов в кассете обеспечивается за счет применения специальных клеевых композиций. Однако, для уплотнения мест сопряжения коллекторных отверстий в распределительных плитах с отверстиями в кассете необходимы значительные усилия. Это обуславливает необходимость применения дополнительных несущих плит и стягивающих шпилек. В свою очередь, обеспечение уплотнения за счет прижима ограничивает поверхность мембранных элементов или требует большого числа стяжных болтов или шпилек.

Оригинальное решение рассмотренной проблемы приведено в конструкциях плоскокамерных аппаратов фирмы DDS (Рис. 9.7 – 9.10.).

Развитие поверхности мембран в одном аппарате при сравнительно малых габаритах мембранных элементов (Рис. 9.7) достигается за счет увеличения высоты сборки (Рис. 9.8), а герметизация обеспечивается единым центральным болтом (Рис. 9.9). При этом реализуется последовательное – от элемента к элементу – петлеобразное движение разделяемого раствора. (Рис. 9.9).

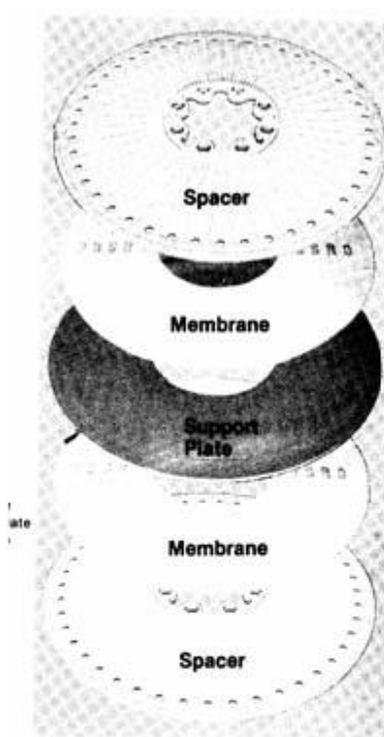


Рис. 9.7 Схема сборки элементов аппарата, приведенного на рис. 1.18.



Рис. 9.8 Внешний вид дискового мембранного аппарата.

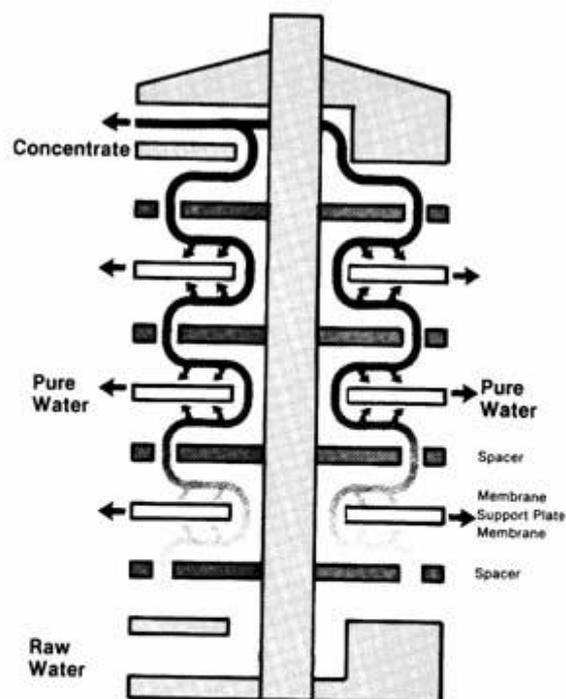
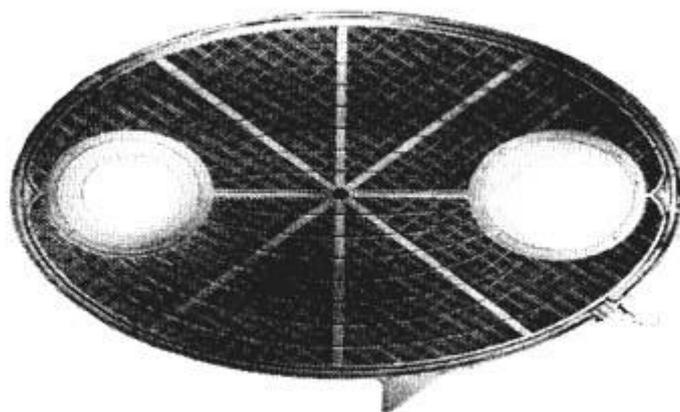


Рис. 9.9 Стилизованная схема герметизации и распределения потоков в обратноосмотическом аппарате фирмы DDS.

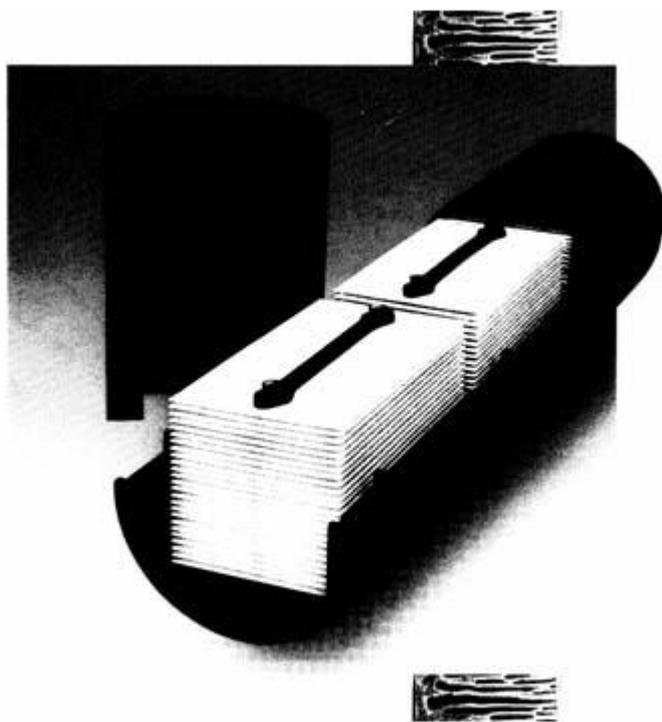


**Рис. 9.10** Конструкция элемента ультрафильтрационного аппарата фирмы DDS.

Результатом стремления увеличить поверхность фильтрующего элемента при минимальном числе стягивающих болтов является конструкция, приведенная на рис. 9.10.

В аппарате, собранном из этих элементов, стяжные болты помещены непосредственно в коллекторы подачи исходной смеси и вывода ретанга. Очевидно, что основная задача конструктора при разработке плоскокамерных аппаратов сводится к поиску варианта нейтрализации направленного по нормали к плоскости мембраны усилия, обусловленного избыточным давлением в аппарате.

Несмотря на обилие вариантов стяжных устройств им присущи такие общие недостатки, как материалоемкость. Причиной является сложность герметизации переточных устройств при сравнительно большой поверхности мембранных элементов. Оригинальным вариантом решения данной проблемы являются аппараты фирмы ROSHEM (Рис. 9.11, 9.12.).



**Рис. 9.11** Конструкция плоскокамерного УФ– модуля, помещенного в цилиндрический корпус.

В конструкции несущую нагрузку испытывает стенка цилиндрического корпуса, а герметизация мест сопряжения переточных каналов обеспечивается уплотнениями, допускающими перемещения.

Необходимо отметить, что аналогичные конструкции ультрафильтрационных мембранных аппаратов были разработаны в нашей стране в 70-е годы под руководством Белова Н.И. и Лукавого Л.С.

Примером ультрафильтрационного аппарата с петлеобразным движением разделяемого раствора и индивидуальным отбором пермеата из каждого фильтрующего элемента является конструкция, предложенная Лялиным В.А. Ультрафильтрационные установки, изготовленные на основе данного аппарата, нашли широкое применение в нашей стране.

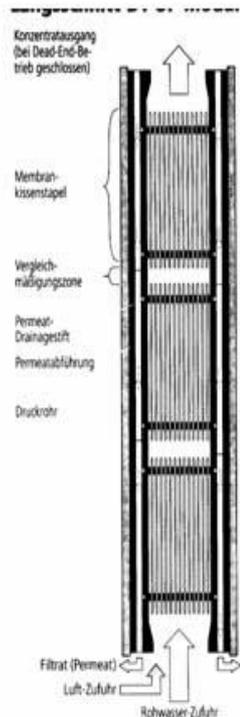


Рис. 9.12 Схема организации потоков в цилиндрическом аппарате с плоскокамерными модулями.

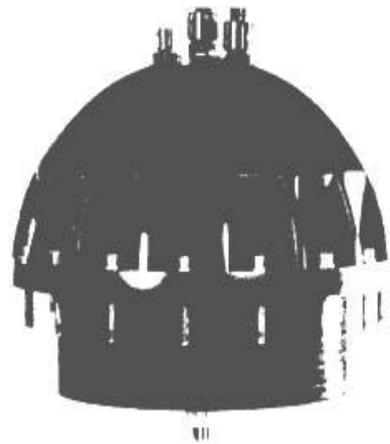


Рис. 9.13. Сборка мембранных элементов «диско-модульной системы».



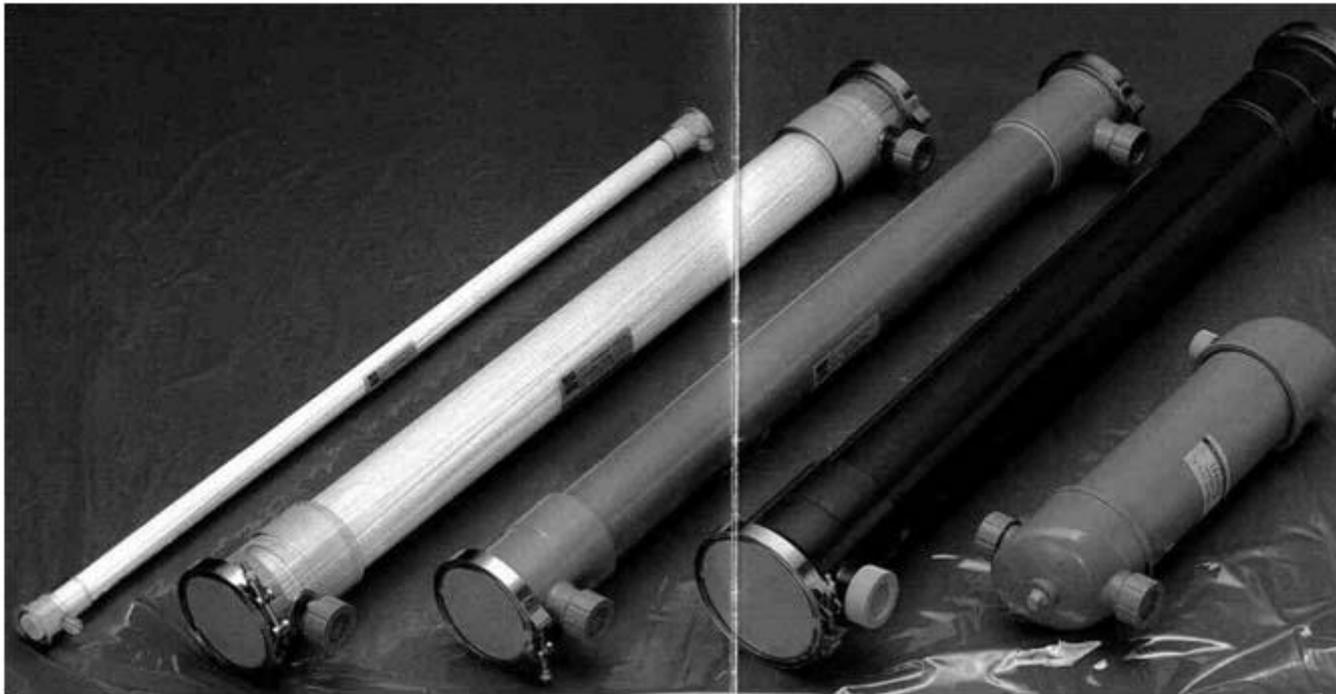
Рис. 9.14. Общий вид «диско-модульной шариковой системы».

В "диско-модульных шариковых системах" в качестве основной идеи сборки элементов (рис. 9.13) использовалась разработка фирмы DDS (рис. 9.7 – 9.9), а сокращение длины стяжных болтов обеспечивается за счет сферической формы прижимных пластин.

Несомненным достоинством приведенных мембранных аппаратов являются оригинальные конструкторские решения. Организация соответствующих

переточных устройств и сокращение пути прохождения разделяемых растворов вдоль мембраны приводят к снижению внешнего диффузионного и гидравлического сопротивлений. Рассмотренные конструкции мембранных аппаратов находят широкое распространение в биотехнологии, медицине, а также пищевой и других областях промышленности в связи с простотой замены мембран и элементов при переходе к новым объектам разделения.

Для обработки биологически активных растворов широко используются ультрафильтрационные аппараты с мембранами в виде полых волокон (рис. 9.15)



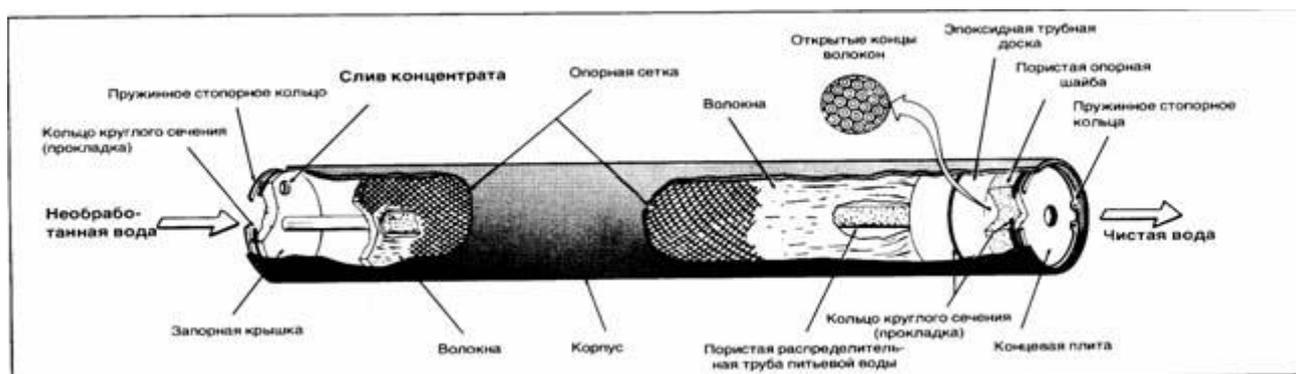
**Рис. 9.15** *Варианты исполнения ультрафильтрационных аппаратов с мембранами в виде полых волокон.*

Разделяемый раствор подается внутрь волокна, стенка которого – мембрана обеспечивает эффективность разделения и одновременно несет механическую нагрузку. Ультрафильтрационные аппараты с мембранами в виде полых волокон производили фирмы Remicon, NITTO и другие. Мировым лидером по производству модулей для аппаратов "искусственная почка" является фирма Fresenius.

В обратноосмотических аппаратах с мембранами в виде полых волокон исходный раствор подается в межволоконное пространство через центральную распределительную трубку с перфорацией (рис. 9.16)

Такие аппараты, производимые фирмой "Du Pont", широко используются на практике при опреснении морской воды.

В нашей стране производством ультрафильтрационных аппаратов с мембранами в виде полых волокон, занимается НПО "Химволокно" г. Мытищи.



**Рис. 9.16.** Общий вид обратноосмотического аппарата с мембранами в виде полых волокон.

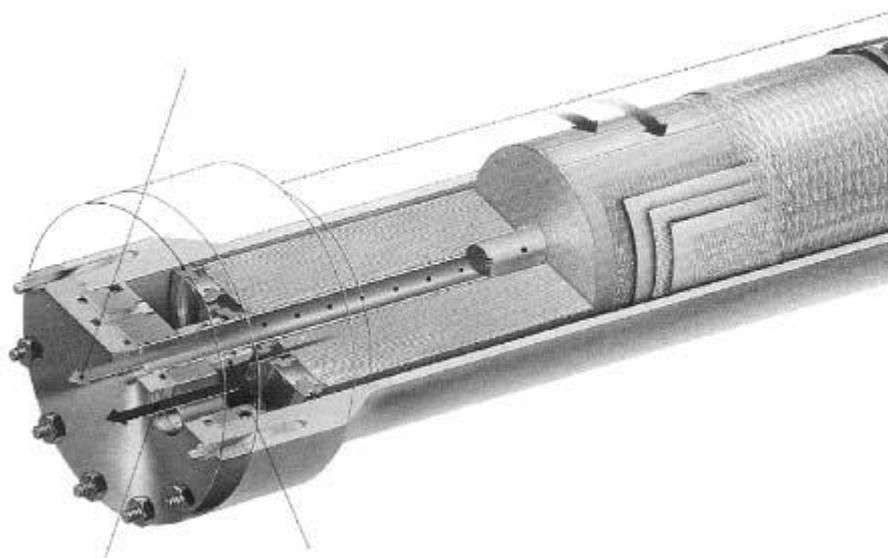
Ультрафильтрационные аппараты с трубчатыми мембранными элементами, в которых на внутреннюю поверхность дренажной трубки диаметром 12–15 мм наносится полимерная мембрана, впервые были разработаны фирмой "Абкорр Дюрр", их широко используют для фильтрации фруктовых соков, разделения растворов, содержащих красители, очистки сточных вод и для других целей.

В нашей стране такие аппараты были разработаны в НПО "Полимерсинтез" (см. рис. 9.17) и на их основе освоено Тамбовским заводом "Комсомолец" промышленное производство ультрафильтрационных установок серии УМТ с поверхностью мембран от 18 до 108 м<sup>2</sup>.



**Рис. 9.17** Фильтрующий элемент БТУ–0,5/2.

На сегодняшний день наиболее широкое практическое применение нашли аппараты с рулонными мембранными элементами (рис. 9.18.) производства зарубежных фирм "Osmonics", "Hidranautics" и ряда других, а также НПО "Полимерсинтез".

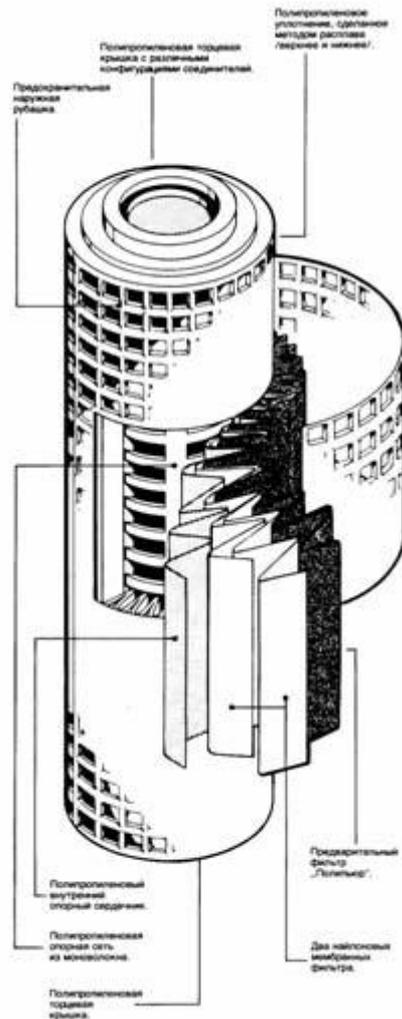


**Рис. 9.18** Конструкция обратноосмотического аппарата с рулонными мембранными элементами.

Простота сборки и возможность размещения в одном цилиндрическом корпусе до шести рулонных элементов определили безусловную предпочтительность этих аппаратов для мембранных установок большой единичной мощности. Например, производительность современных опреснительных установок составляет более  $75000 \text{ м}^3/\text{день}$ .

К сожалению, эффективность разделения и ресурс отечественных мембран на сегодняшний день существенно уступают зарубежным мембранам.

В ряду способов развития удельной поверхности мембран, связанных с приданием специфической формы мембранным элементам – полволоконным, рулонным, плоскокамерным, трубчатым, существенная роль отводится гофрированию мембран.



**Рис. 9.19.** Общий вид элемента с гофрированной микрофильтрационной мембраной (производства фирмы ENCA).

Доминирующее положение в производстве таких элементов (рис. 9.19.) занимают фирмы PALL, MILLIPORE, ENCA, SARTORIUS и др. В нашей стране производство микрофильтрационных элементов с гофрированной мембраной впервые было освоено НИИПМ (г. Воронеж), а в последние годы – НПО "Полимерсинтез" и рядом других организаций.

В последние годы вышеперечисленными организациями и рядом других освоен выпуск фильтрующих элементов объемного типа. К их числу следует отнести цилиндрические элементы

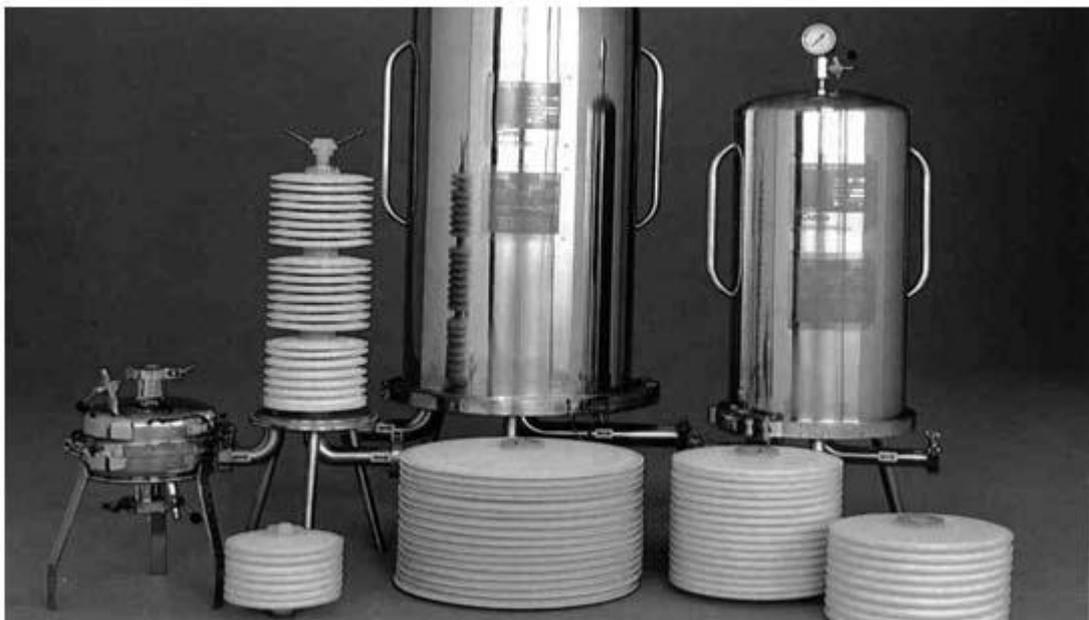
из полипропиленовой непрядой нити, вспененного полипропилена, фторопласта и других материалов.

Варианты конструкций фильтродержателей (корпусов фильтров) приведены на рис.9.20.



**Рис. 9.20** Одно- и многоместные фильтры производства фирмы PALL.

Известны и широко применяются фильтры для стерилизующей фильтрации газов и жидкостей на основе дисковых фильтрующих элементов производства фирмы MILLIPORE (рис. 9.21).



**Рис. 9.21** Варианты исполнения дисковых фильтрующих элементов и корпусов фильтров.

Значительное внимание, уделенное в последние годы керамическим и металлокерамическим мембранам, обусловило выпуск широкого спектра элементов – одно- и многоканальных (рис. 9.22).



**Рис. 9.22** *Варианты исполнения фильтрующих элементов на основе керамических мембран.*

Вопрос о предпочтении той или иной конструкции элемента до сегодняшнего дня остается открытым.

Присущая многоканальным элементам большая удельная поверхность оборачивается, по мнению сторонников одноканальных элементов, резким возрастанием гидравлического сопротивления потоку пермеата за счет более продолжительного пути от центральных каналов к периферии.

В заключение по данному разделу следует отметить, что несмотря на разнообразие конструкций мембранных аппаратов, каждый из них занимает определенную нишу, обусловленную спецификой сферы применения.

Конструкции мембранных элементов в подавляющем большинстве унифицированы и стандартизованы. Однако в отношении выбора режимов эксплуатации мембранных аппаратов существуют противоположные точки зрения. Большинство исследователей являются сторонниками интенсификации мембранных процессов за счет обеспечения развитых гидродинамических режимов потоков разделяемых растворов.

При таких условиях эксплуатации снижается внешнее диффузионное сопротивление и обеспечивается более высокая удельная производительность мембран, но возрастают энергозатраты.

Для ответа на вопрос: «какие конкретные значения скоростей потоков разделяемых растворов, величин рабочих давлений и др. параметров будут оптимальными?»— необходимо уделить существенное внимание технико-экономическому расчету баромембранных процессов. При этом необходим такой подход, который бы комплексно "увязывал" конструктивные особенности

аппаратов, природу разделяемых растворов, вопросы массопереноса и гидродинамики.

### 10. Введение в расчет эксергетического КПД модуля.

Где:  $N_f, N_w, N_p$  – мольные потоки исходной, ретанта и пермеата;

$x_{f(i)}, x_{w(i)}, y_{p(i)}$  – мольные доли компонентов в потоках;

$P_f, P_w, P_p$  – давление в потоках.

$$\eta = \frac{W_{\min}}{-\Delta G} \quad (10.1)$$

Где  $W_{\min}$  – минимальная работа разделения исходной смеси из двух фракций, приходящейся на 1 моль компонента раствора;

– работа Гиббса (эксэргия).

$$\text{Вводим параметр } \theta = \frac{N_p}{N_f}; \quad \theta = (1-t), \text{ где } t = \frac{N_w}{N_f} \quad (10.2)$$

Следовательно, имеем  $N_f, N_w=tN_f, N_p=N_f(1-t)$ .

Рассмотрим идеальные растворы, то есть  $a_i=x_i, j=1$ .

$$-\Delta \tilde{G}_{\text{мод}} = -\Delta \tilde{E}_{\text{мод}} = \frac{N_f \tilde{E}_f(P_f, x_f) - N_w \tilde{E}_w(P_w, x_w) - N_p \tilde{E}_p(P_p, x_p)}{N_f} = \tilde{E}_f(P_f, x_f) - t \tilde{E}_w(P_w, x_w) - (1-t) \tilde{E}_p(P_p, x_p) \quad (10.3)$$

Необходимо выбрать точку отсчета или плоскость сравнения.

Выбираем  $E_f^*(P_{cp}, T_{cp}, x_0=x_f)=0$ , то есть соответствует  $(x_f)$  исходной смеси, где  $E^*$  – химическая эксэргия.

Общая эксэргия  $E$  складывается из двух величин  $E^H$  – эксэргии энтальпии и  $E^X$  – химической эксэргии.

$$E = E^H + E^X = H(P, T) - H(P_{cp}, T_{cp}) - T_{cp} [\rho(P, T) - \rho(P_{cp}, T_{cp})] \quad (10.4)$$

В ряде случаев ( $E^* \approx 0$ ) величиной  $E^*$  можно пренебречь. При этом расчет  $E$  упрощается:

$$E = E^H = \int_1^0 -\frac{dP}{\rho} = -\frac{P_0 - P_1}{\rho_1} = \frac{P_1 - P_0}{\rho_1} \quad (10.4a)$$

При допущении  $p_1 = p_0 = \text{const}$ , что оправдывается для жидкостей. Если  $p$  зависит от концентрации, то можно применять полином  $p = A + B p \dots$  или другую форму.

Химическую эксергию  $E_w^x$  ретанта найдем из уравнения:

$$E_w^x = RT_0 \sum_i x_{iw} \ln \frac{x_{iw}}{x_{if}} \quad (10.5)$$

Где  $T_0$  – соответствует  $T_{cp}$ .

Аналогично:

$$E_p^x = RT \sum_i x_{ip} \ln \frac{x_{ip}}{x_{if}} \quad (10.5a)$$

$$\text{и } E_f^x = RT \sum_i x_{if} \ln \frac{x_{if}}{x_{if}} = 0, \text{ так как } \ln 1 = 0 \quad (10.5b)$$

Полные эксергии  $E_f$ ,  $E_p$ ,  $E_w$  найдем из уравнений:

$$E_f = E_f^H + E_f^x \quad (10.6a)$$

Так как  $E_f^x = 0$ , то уравнение (10.6a) примет вид:

$$E_f = E_f^H = \int_f^0 -\frac{dP}{\rho} = \frac{P_f - P_0}{\rho_f} \quad (10.6)$$

$$E_w = E_w^H + E_w^x = \frac{P_w - P_0}{\rho_w} + RT \sum_i x_{iw} \ln \frac{x_{iw}}{x_{if}} \quad (10.7)$$

$$E_p = E_p^H + E_p^x = \frac{P_p - P_0}{\rho_w} + RT \sum_i y_{ip} \ln \frac{y_{ip}}{x_{if}} \quad (10.8)$$

Работу разделения найдем из (10.3)

$$-\Delta \tilde{G}_{\text{мод}} = -\Delta \tilde{E}_{\text{мод}} = \left( \frac{P_f - P_0}{\rho_f} \right) M_f - t \left[ \frac{P_w - P_0}{\rho_w} \cdot M_w + \tilde{E}_w^x \right] - (1-t) \left[ \frac{P_p - P_0}{\rho_p} \cdot M_p + E_p^x \right]$$

Работу извлечения одного киломоля фракции w найдем из уравнения:

$$\left(\widetilde{W}_w^{\min}\right) = RT \sum_i x_{iw} \ln \frac{x_{iw}}{x_{if}}$$

Работу разделения одного киломоля исходной смеси f из двух фракций w и p найдем из уравнения:

$$\overline{W}^{\min}(x_f \Rightarrow x_w) = tRT \sum_i x_{iw} \ln \frac{x_{iw}}{x_{if}} + (1-t)RT \sum_i y_{ip} \ln \frac{y_{ip}}{x_{if}}$$

Исходные данные:

На разделение поступает водный раствор содержащий  $10 \text{ кг/м}^3$  вещества А, с расходом  $500 \text{ кг/час}$ . Используется модуль БТУ –  $0,5/2$ . Гидравлическое сопротивление модуля  $0,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Давление на входе  $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Удельная производительность мембраны  $0,1 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{час}$ . Селективность по веществу А  $80 \%$ . Рабочая поверхность модуля  $0,5 \text{ м}^2$ ,  $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ .

Рассчитать эксергетический КПД модуля.

Расчет эксэргий энтальпий

$$E_f^H = \frac{P_f - P_0}{\rho_f} \cdot M_f = \frac{5 \cdot 10^5 \cdot 18,174}{1000} \cdot \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{кг}} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 9089,97 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль}} \right] \approx 9,09 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$$

$$M_f = M_{H_2O} \cdot x_{H_2O} + M_A(1 - x_{H_2O}) = 18 \cdot 0,999997 + 60000 \cdot 0,000003 = 17,999946 + 0,18 = 18,18$$

$$x_{H_2O} = \frac{990/18}{990/18 + 10/60000} = 0,999997 !!!$$

$$E_w^H = \left( \frac{P_w - P_o}{\rho_w} \right) \cdot M_w = \frac{P_f - P_{mp} - P_o}{\rho_w} \cdot M_w = \frac{4,7 \cdot 10^5}{1000} \cdot 18,2 = 8554 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль}} \right]$$

$$E_p^H = \left( \frac{P_p - P_o}{\rho_w} \right) \cdot M_p \approx 0$$

### Расчет химических эксергий.

$$E_f^x = 0$$

$$E_w^x = RT \sum_i x_{iw} \ln \frac{x_{iw}}{x_{if}} = RT \left( 0,98 \ln \frac{0,98}{0,999} + 0,02 \ln \frac{0,02}{0,001} \right) =$$
$$= 8314 \cdot 300 (-0,0188 + 0,0599) = 102548 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль}}$$

$$E_p^x = RT \sum_i y_{ip} \ln \frac{y_{ip}}{x_{if}} = RT \left( 0,9999 \ln \frac{0,9999}{0,999} + 0,0001 \ln \frac{0,0001}{0,001} \right) =$$
$$= 8314 \cdot 300 (0,0009 + (-0,00023)) = 1670 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль}}$$

### Расчет $W_{\min}$ .

$$t = 400/500 = 0,8$$

$$\tilde{W}^{\min} = 0,8 E_w^x + 0,2 E_p^x = 0,8 \cdot 102548 + 0,2 \cdot 1670 = 82873 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль}}$$

### Расчет $\Delta G_{\text{разд}}$ .

$$-\Delta \tilde{G}_{\text{разд}} = -\Delta \tilde{E}_{\text{разд}} = 9089,97 - 0,8(8554 + 102548) - 0,2(0 + 1670) = -80125,6$$

### Расчет $W_{\min}$ : $t=400/500=0,8$

$$\tilde{W}_{\min} = t E_w^x + (1-t) E_p^x = 0,8 \cdot (-0,329) + 0,2 \cdot 7,36 = 1,2 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль}}$$

### Расчет $-\Delta G_{\text{разд}}$ .

$$-\Delta G_{\text{разд}} \cdot \Delta E_{\text{разд}}$$

$$-\Delta \tilde{G}_{\text{разд}} = -\Delta \tilde{E}_{\text{разд}} = \frac{P_f - P_0}{\rho_f} M_f - t \left[ \frac{P_w - P_0}{\rho_w} M_w + \tilde{E}_w^x \right] - (1-t) \left[ \frac{P_p - P_0}{\rho_p} M_p + \tilde{E}_p^x \right] =$$
$$= \frac{5 \cdot 10^5 \cdot 18}{1000} - 0,8 \left( \frac{4,5 \cdot 10^5}{1000} 18 - 0,329 \right) - 0,2(0 + 7,36) = 9000 - 6480 - 1,472 = 2518,5 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль}} \right]$$

### Расчет эксергетического КПД.

$$\eta_{\text{экс}} = \frac{W^{\min}}{-\Delta G} = \frac{1,2}{2518,5} = 0,000476 \text{ или } 0,0476 \%$$

## 11. Примеры применения ультра и микрофльтрации.

Среди разнообразных промышленных применений МФ и УФ основными являются стерилизация и осветление всех видов напитков и лекарственных препаратов в пищевой и фармацевтической промышленности. Эти процессы могут производиться при любой температуре, даже при низких. МФ и УФ используется для получения ультрачистой воды в полупроводниковой промышленности. Новые области применения МФ и УФ – биотехнология и биомедицинская технология. В биотехнологии МФ и УФ особенно эффективны для концентрирования клеток и как составная часть мембранного биореактора. В биомедицинской области – для плазмофореза: отделения плазмы с ее ценными компонентами от клеток крови. Итак, применение МФ и УФ:

- холодная стерилизация напитков и лекарственных веществ;
- концентрирование клеток;
- осветление фруктовых соков, вин и пива;
- получение ультрачистой воды в полупроводниковой промышленности;
- извлечение металлов в виде коллоидных оксидов и гидроксидов;
- обработка сточных вод;
- непрерывная ферментация;
- разделение эмульсий масло– вода;
- дегидратация латексов и т.д.

Ниже приводятся некоторые примеры.

### **11.1 Разработка принципиальной технологической схемы регенерации водных растворов технических моющих средств.**

К рассматриваемому периоду времени в ряде отраслей промышленности, в частности, в машиностроении и в приборостроении, для межоперационных промывок и обезжиривания поверхностей деталей стали широко применяться технические моющие средства (ТМС) на основе водных растворов поверхностно–активных веществ. Основной причиной замены использовавшихся ранее ТМС на основе органических растворителей явилось обеспечение требований пожарной безопасности.

Для обеспечения высоких требований к чистоте обрабатываемых поверхностей, в состав ТМС на основе водных растворов ПАВ включают различные органические и неорганические добавки с целью пассивации поверхностей деталей для предотвращения коррозии последних.

В результате применения водных растворов ТМС на основе ПАВ остро встала проблема очистки или утилизации использованных ТМС. В целях повышения качества отмытки поверхностей деталей в приборо- и машиностроении широко используются специальные ультразвуковые моечные ванны с акустическими излучателями. Из-за воздействия ультразвуковых волн частотой 16 – 18 кГц отработанные водные растворы ТМС представляют собой устойчивые микроэмульсии технических масел и микродисперсии загрязнений, отмытых с поверхности деталей. В результате ультразвукового воздействия, контакта с металлами и воздухом, влияния температуры и других факторов в водных растворах ТМС имеет место интенсивное окисление ПАВ.

В моющих растворах накапливаются асфальто-смолянистые соединения, частицы углерода, органические кислоты, соли металлов, а также частицы песка, металлическая пыль и стружка, волокнистые и обтирочные материалы. Основным недостатком используемых при очистке загрязненных ТМС традиционных методов – отстаивания, коагуляции, ионного обмена и др. является наличие в очищенной этими методами воде ПАВ с концентрацией около 10 – 20 мг/л и технических масел в виде устойчивых эмульсий. Дальнейшая биологическая очистка таких вод невозможна из-за отравления микроорганизмов, содержащихся в активном иле. При попадании сточных вод с концентрацией ПАВ 0,3 – 0,4 мг/л в естественные водоемы вода приобретает горький вкус и мыльный или керосиновый запах. Поверхностно-активные вещества замедляют процессы самоочищения природных вод, а также развитие водных и растительных организмов.

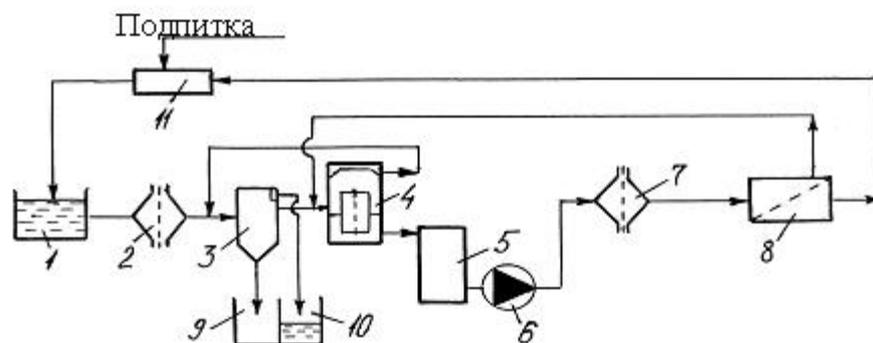
Учитывая вышеизложенное была поставлена задача разработки принципиальной технологической схемы регенерации отработанных ТМС до уровня, обеспечивающего повторное использование в производстве. При этом, наряду с эффективной очисткой отработанных ТМС от индустриальных масел и других примесей, рассматривалась возможность частичного сохранения в них ПАВ.

В результате проведенных исследований эффективности отдельных методов очистки и их совокупности на реальном моющем растворе «Вертолин– 74», после его применения на Первом Московском часовом заводе для очистки корпусов часов из латуни (см. табл. 11.1.1) была предложена принципиальная технологическая схема регенерации отработанных ТМС (рис.11.1.1).

**Таблица 11.1.1** *Состав отработанного моющего раствора «Вертолин– 74».*

\*Концентрация отдельных ингредиентов и загрязнений по отношению к их суммарному содержанию, равному 25 – 30 гр/л.

КОМПОНЕНТЫ	КОНЦЕНТРАЦИЯ *,
	% массовые
Сиптамид– 5 (малорастворитель)	7,4
Синтанол ДС– 10 (маслорастворитель)	10,3
Триэтаноламин (маслорастворитель)	14,8
Олеиновая кислота (для удаления продуктов коррозии)	14,8
Трилон Б (стабилизатор)	4,4
Трибутилфосфат (модификатор вязкости)	13,3
Бура (ингибитор коррозии)	4,4
Хлористых кадмий (ингибитор коррозии)	4,4
Технические масла	7,4
Высокодисперсные частицы	18,4
Ионы некоторых металлов	
$\text{Cu}^{2+}$	0,2
$\text{Zn}^{2+}$	0,3



**Рис. 11.1.1** Принципиальная технологическая схема регенерации водных растворов технических моющих средств: 1 – емкость для промывки и обезжиривания деталей «ультразвуковая ванна»; 2 – фильтр грубой очистки; 3 – отстойник; 4 – электрофлотатор; 5 – промежуточная емкость; 6 – насос; 7 – микрофильтр; 8 – ультрафильтрационный мембранный аппарат; 9 и 10 – приемники шлама и нефтепродуктов, соответственно; 11 – смеситель.

При разработке технологической схемы решались два основных вопроса:

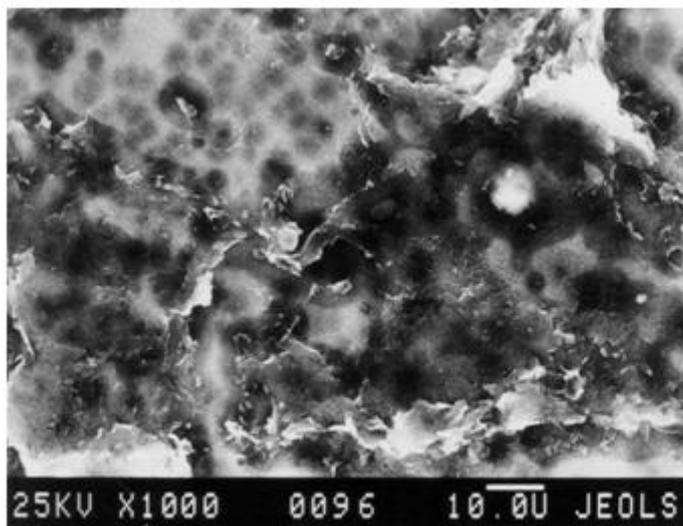
- структурная организация методов очистки;
- организация рециклов.

Первые два этапа стадии предварительной очистки отработанных ТМС очевидны – это фильтр грубой очистки 2, предназначенный для удаления металлической стружки, частиц абразивных материалов и других крупных частиц, и отстойник 3. В отстойнике под действием гравитации осаждаются частицы с размером более 10 мкм, а также отделяются сравнительно крупные капли технических масел и других нефтепродуктов.

Выходящий из отстойника частично осветленный раствор ТМС представляет собой смесь устойчивых микроэмульсий и микродисперсий, образованных в промывной ванне в результате акустического (ультразвукового) воздействия.

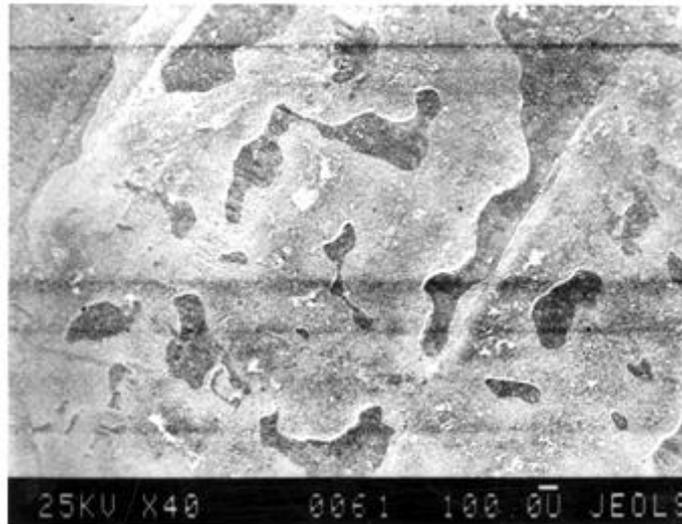
Сопоставление сепарации с частотой вращения ротора 1200 об/мин при температурах раствора 20, 40 и 60°C и электрофлотации (опытный образец электрофлотатора с коаксиальными электродами из углеродной ткани) свидетельствуют о более высокой эффективности второго метода.

При ультрафильтрации растворов ТМС, предварительно очищенных на электрофлотаторе 4, было обнаружено наличие загрязнений, практически полностью блокирующих поверхность мембран (рис.11.1.2.), эти данные обусловили необходимость размещения фильтра тонкой очистки 7 перед стадией ультрафильтрации 8 в схеме рис. 11.1.1.



**Рис. 11.1.2** *Микрофотография поверхности мембраны УПМ–II, использованной для очистки предварительно осветленного на флотаторе 4 раствора.*

Ниже приводится визуализация загрязнений поверхности мембраны УПМ–II после разделения растворов, предварительно очищенных на стадиях 2 – 7 технологической схемы рис. 11.1.1, при использовании на стадии 7 фильтрующих элементов из непрядной полипропиленовой нити с размером пор 5 мкм.



**Рис. 11.1.3.** *Микрофотография поверхности ультрафильтрационной мембраны УФМ–П, после очистки растворов ТМС, отобранных со стадии 7, рис. 11.1.*

Микрофотографии поверхностей мембран (рис. 11.1.2 – 11.1.3) со всей очевидностью свидетельствуют:

- во-первых, о высокой эффективности фильтра тонкой очистки и, следовательно, о необходимости его размещения в технологической схеме (рис.11.1.1.);
- во-вторых, о коалесценции непосредственно на поверхности мембран капель микроэмульсий до сравнительно крупных размеров и, следовательно, о целесообразности организации рециркуляционного потока ретанта из аппарата 8 на вход флотатора 4, рис. 11.1.1.

Результаты исследований шести типов микро- и ультрафильтрационных мембран, приведенных на рис. 11.1.4. и 11.1.5., целью которых являлось обеспечение эффективной очистки отработанных ТМС от масел при частичном сохранении в пермеате ПАВ свидетельствуют о том, что поставленным требованиям в большей степени отвечают мембраны УФМ–П и МФФ–4.

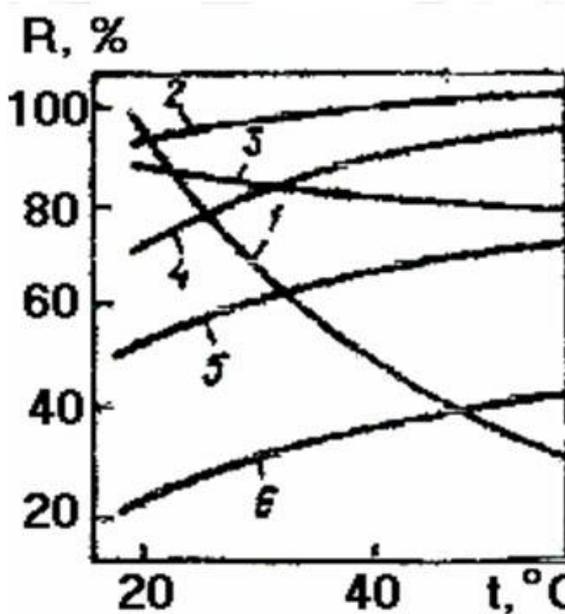


Рис. 11.1.4. Зависимость задерживающей способности  $R$  мембран по ПЛВ от температуры исходной смеси ( $\Delta P = 0,24$  МПа):

1 – УПМ-II; 2 – УФФ; 3 – УФФК; 4 – УАМ-500; 5 – УПМ-100; 6 – МФФ-4 (при  $P = 0,06$  МПа).

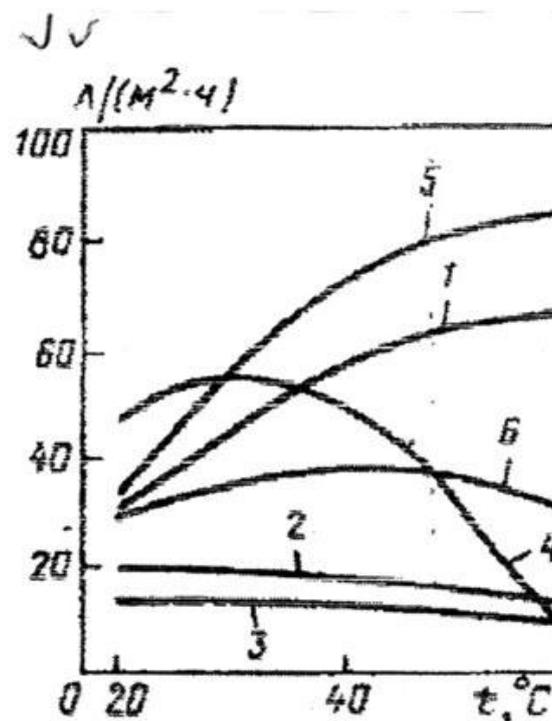


Рис. 11.1.5. Зависимость удельной производительности  $J_v$  мембран, приведенных на рисунке от температуры  $t$  исходной смеси ( $\Delta P = 0,24$  МПа):

1 – УПМ-II; 2 – УФФ; 3 – УФФК; 4 – УАМ-500; 5 – УПМ-100; 6 – МФФ-4 (при  $P = 0,06$  МПа).

## **11.2 Предложения по модернизации технологической схемы очистки сточных вод Улан-Уденского тонкосуконного комбината.**

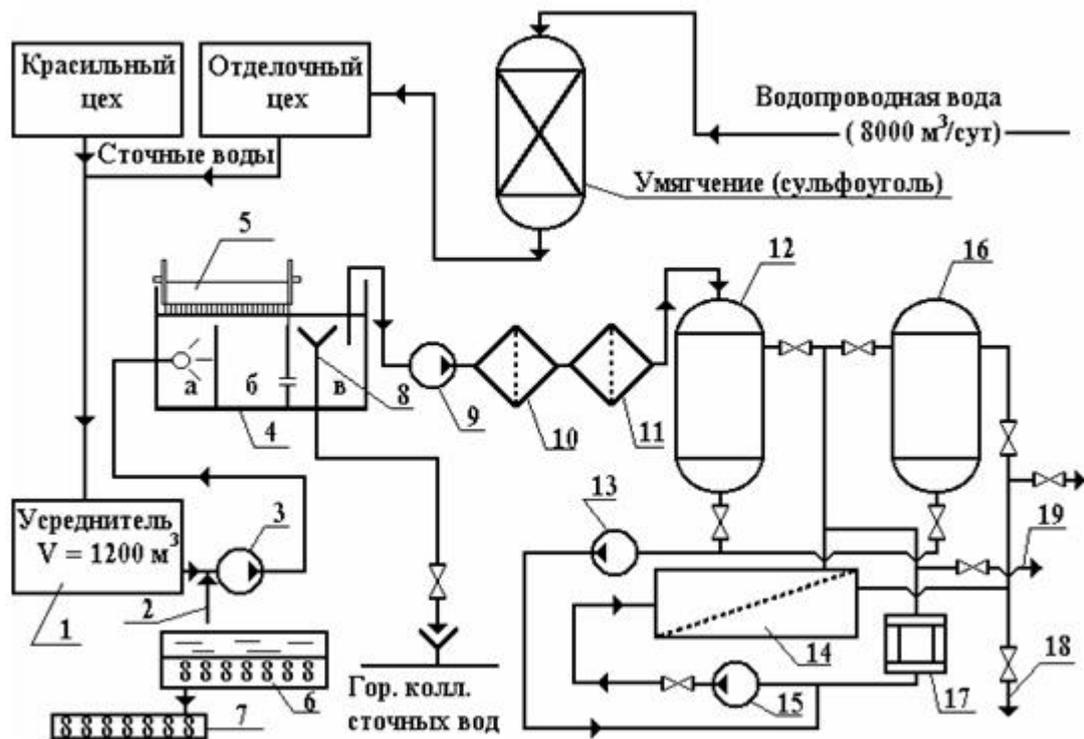
По объему потребления природной воды и сбросу сточных вод одно из ведущих мест занимают красильные и отделочные производства предприятий текстильной промышленности. Удельный расход природной воды, а соответственно сточных вод, в этих производствах составляет  $70 - 400 \text{ м}^3$  на тонну продукции. Поэтому стала актуальной задача разработки технологии, обеспечивающей возврат очищенных сточных вод в производство.

Непосредственное участие автора в разработке технологии очистки сточных вод Улан-Уденского ТСК на основе баромембранных процессов заключалось в решении следующих вопросов:

- обобщении результатов испытаний типового мембранного оборудования в реальных условиях производства;
- расчете секционирования мембранного оборудования сравнительно большой единичной мощности;
- технико-экономической оптимизации режимов эксплуатации мембранного оборудования.

### 11.2.1. Обобщение результатов испытаний пилотной установки ультрафильтрации УМТ-18 на Улан-Уденском тонкосуконном комбинате.

Подаваемая на предприятие водопроводная вода поступала на стадию умягчения (с использованием сульфуголя) и затем распределялась по цехам, а сточные воды красильного и отделочного цехов направлялись на очистные сооружения (Рис. 11.2.1).



**Рис. 11.2.1** Комплексная технологическая схема очистки сточных вод Улан-Уденского ТСК: 1 – усреднитель сточных вод  $V = 1200 \text{ м}^3$ ; 2 – инжектор; 3 – насос; 4 – флотатор; 5 – гребешковый сборник пены; 6 – приемник шлама; 7 – отстойник; 8 – поверхностная воронка; 9 – питающий насос; 10,11 – предфильтры; 12 – сборник ретанты; 13 – подпитывающий насос; 14 – ультрафильтрационные аппараты; 15 – циркуляционный насос; 16 – сборник пермеата; 17 – кожухотрубный теплообменник; 18 – пермеат; 19 – ретант.

Из усреднителя 1 сточные воды насосом 3 подавались на флотатор 4 с гребковым сборником пены 5. Аэрация воды атмосферным воздухом до концентрации 3 – 5% об. осуществлялась при помощи насоса 3 и инжектора 2 с ротаметром для контроля расхода воздуха.

Из секции смешения (а) вода через верхнюю кромку успокоительной перегородки перемещалась в зону флотации (б) и далее через перфорированную перегородку в отстойную зону (в).

Из зоны (в) осветленная вода (состав приведен в таблице 5.2. и 5.3. через поверхностную воронку, заглубленную на 50 – 100 мм относительно уровня, отводилась в городской коллектор сточных вода.

С целью дополнительной очистки, обеспечивающей качество воды, пригодной для повторного использования в цехе крашения, применялась установка ультрафильтрации УМТ– 18, производительностью около 2 м<sup>3</sup>/час.

Ко времени (04.12.90г.) начала пуско-наладочных испытаний установка ультрафильтрации УМТ–18 была смонтирована в отдельном помещении, примыкающем к зданию отделения флотации, в соответствии с принципиальной схемой (рис.11.2.1).

Установка работала следующим образом. Питающий насос 9, размещенный в отделении флотации из отстойной секции (в) флотатора 4 подавал исходную воду через фильтры предварительной очистки 10 и 11 в емкость 12. При заполнении емкости 12 включался подпитывающий насос 15 и установка при помощи соответствующих вентилях выводилась на рабочий режим.

Полученный пермеат собирался в емкость 16, а ретант накапливался в емкости 12. В зависимости от программы испытаний (при малых степенях концентрирования) питающий насос 9 обеспечивал непрерывную подачу исходной воды в емкость 12 (при таком режиме осуществлялось непрерывное разбавление ретанта), а при необходимости достижения высокой концентрации примесей в ретанте насос 9 отключался.

Пуско-наладочные испытания установки УМТ–18 на реальных сточных водах ТСК (после стадии флотации) были проведены в первой декаде декабря 1990 г. При эксплуатации установки обеспечивались следующие параметры: давление на входе в модули  $P_{вх} = 3,5 \cdot 10^5$  Па; давление на выходе циркуляционного контура  $P_{вых} = (1,5 - 1,8) \cdot 10^5$  Па; средняя производительность по пермеату составляла 1,8 – 2,0 м<sup>3</sup>/час

Результаты лабораторных исследований состава исходной воды и очищенной на установке УМТ– 18, проведенные ЦЗЛ Улан-Уденского ТСК приведены в таблицах 11.2.1 и 11.2.2.

**Таблица 11.2.1.** *Результаты анализов эффективности очистки, полученные 05.12.90 при пуско-наладочных испытаниях установки ультрафильтрации УМТ 18.*

Концентрация примесей в мг/л	СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПОСЛЕ ФЛОТАЦИИ	ПЕРМЕАТ ПОСЛЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ	ЗАДЕРЖИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ (СЕЛЕКТИВНОСТЬ)
Состав примеси			
рН	7,4	7,6	

Красители	3,5	0,5	0,850
Взвешенные вещества	300	4	0,987
ХПК	549	118	0,785
Нефтепродукты	10,9	0,5	0,955
СПАВ	99	17	0,830
Соединения хрома	0,82	0,16	0,805

**Таблица 11.2.2** Результаты, аналогичные приведенным в таблице 11.2.1, за 06.12.90

Концентрация примесей в мг/л	СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПОСЛЕ ФЛОТАЦИИ	ПЕРМЕАТ ПОСЛЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ	ЗАДЕРЖИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ (СЕЛЕКТИВНОСТЬ)
Состав примеси			
рН	7,45	7,65	
Красители	3,5	0,5	0,850
Взвешенные вещества	78,8	6,3	0,92
ХПК	260	70	0,73
Нефтепродукты	7,4	0,6	0,92
СПАВ	58,3	10,0	0,828
Соединения хрома	0,22	0,04	0,818
Соли жесткости	0,8	0,7	0,12

Достигнутые показатели качества очищенной воды соответствовали требованиям, предъявляемым предприятием к воде, используемой в производстве.

Дальнейшее развитие работ заключалось в проектировании и изготовлении оборудования, производительностью 100 м<sup>3</sup>/час. С целью сокращения сроков внедрения рассматривался вариант обеспечения данной производительности за счет применения 12 отдельных установок ультрафильтрации УМТ-108, с общей поверхностью мембран 1296 м<sup>2</sup>.

В результате проведенных в период с 3 по 10 декабря 1990 г. пуско-наладочных испытаний, устранения отдельных недостатков и последующих испытаний были даны следующие рекомендации.

Демонтаж отдельных узлов установок ультрафильтрации затруднен из-за конструктивных особенностей, обусловленных стремлением к компактности. Поэтому, при проектировании установок производительностью до 100 м<sup>3</sup>/час по пермеату, необходимо исходить из блочного принципа – блок предварительных фильтров – блок насосов – блок мембранных аппаратов – блок КИП.

Размещение 12 отдельных установок УМТ– 108 нецелесообразно, исходя из площади помещения и сложности их обслуживания.

### **11.3 Стерилизующая фильтрация.**

#### **11.3 Стерилизующая фильтрация.**

Существует несколько методов получения стерильного продукта:

- стерилизующая фильтрация;
- применение окиси этилена;
- применение сухого тепла;
- применение пара;
- применение гамма-радиации.

Стерилизующая фильтрация – это процесс, при котором при прохождении потока через фильтрующий материал происходит задерживание организмов, в результате чего поток жидкости или газа освобождается от этого загрязнения.

Стерильный продукт – продукт, не содержащий жизнеспособных патогенных или других микроорганизмов.

Преимущество стерилизации путем фильтрации заключается в том, что в этом случае происходит удаление любых частиц выше определенного размера, включая микроорганизмы.

Стерилизующая фильтрация применяется только к газам и жидкостям.

#### **Бактериальный тест на фильтруемость.**

В процессе фильтрации для получения стерильного продукта необходимо удалить бактерии из раствора. Поэтому для доказательства эффективности фильтра необходимо показать, что он способен отделять бактерии. При проведении этого теста должна реализовываться наиболее трудная ситуация, но удерживание должно составлять 100%.

#### **Ограничения для тест-организма:**

– для надежного проведения этого теста важно, чтобы тест-организм был наиболее устойчив к выбранному воздействию. Например, споры *Bacillus stearothermophilus* термически устойчивы и используются для доказательства надежности автоклавов;

– при фильтрации наиболее существенной характеристикой тест-организма является его размер. В качестве такого организма был выбран *Pseudomonas diminuta* ATCC 19146. Размер этого организма около 0,27 мкм и он является наименьшей из бактерий, встречающихся в природе;

– микроб должен культивироваться в таких условиях, чтобы он сохранял минимальный размер и был сферическим. Это означает, что нужно использовать минимальное количество питательной среды (солевого лактозного бульона) и не встряхивать культуру.

После выбора организма и его правильного выращивания следует решить, какое количество организмов будет оптимальным для надежной проверки фильтра. Слишком малое количество организмов не позволит проверить каждую пору, а слишком большое приведет к образованию рыхлого слоя, который будет работать как префильтр. Поэтому оптимальным является такое количество клеток, при котором происходит образование монослоя, покрывающего всю поверхность фильтра, то есть 107 организмов на 1 см<sup>2</sup> фильтрующей поверхности.

Из бактериального теста получают количественную величину для стерилизующего фильтра. Выражением для определения этой величины является LRV или логарифм величины уменьшения. LRV – это десятичный логарифм отношения числа организмов, подаваемых на фильтр (на 1 см<sup>2</sup>), к числу организмов, прошедших через фильтр. Фильтр считается стерилизующим, если при попадании на фильтр 107 на см<sup>2</sup> *Pseudomonas diminuta*, выращенных в вышеуказанных условиях, ни один организм не проходит через фильтр.

### **Рекомендации по применению стерилизующей фильтрации:**

1. При размерах пор более 0,22 мкм удерживание выше при более низких давлениях на мембрану. В случае стерилизующих фильтров удерживание не зависит от давления;

2. Может происходить прорастание организмов через мембрану, однако время протекания этого процесса значительно больше, чем время, требуемое для стерилизации;

3. Непрерывная в течение 16 часов подача на фильтр 107 на см<sup>2</sup> *Pseudomonas diminuta* не показывает прохождение организмов;

4. Фильтры с размером пор 0,22 мкм удерживают *Pseudomonas diminuta* на поверхности мембраны;

5. Удерживание остается абсолютным для фильтров с размером пор 0,22 мкм, даже если химический состав бактериальной среды изменяется за счет добавления солей для снижения адсорбционных взаимодействий между микроорганизмом и мембраной;

6. Фильтры с размером пор 0,22 мкм задерживают микроорганизмы за счет «экранного» механизма, а не в результате адсорбции;

7. Существует очень четкая корреляция между способностью мембраны задерживать микроорганизмы и минимальным давлением появления пузырьков («точкой пузырька»). «Точка пузырька» – это неdestructивный физический тест, который характеризует способность мембран задерживать организмы.

### **Принципы Стерилизующей фильтрации:**

Принципы были сформулированы фирмой "Миллипор".

1. Система должна иметь простейшую конструкцию;
2. Размеры системы должны быть таковы, чтобы предфильтр ограничивал поток перед стерилизующим фильтром;
3. Помещайте стерилизующий фильтр в конечную точку системы;
4. Для фильтрации применяйте давление, а не вакуум;
5. Все клапаны помещайте перед стерилизующим фильтром (выше по ходу потока);
6. Не используйте соединения с резьбой;
7. Следите за надежностью всех соединений;
8. Проводите тест на целостность системы до и после фильтрации;
9. Промывайте оборудование сразу после использования;
10. Проводите работу в максимально чистых условиях.

### **11.4 Методы внепочечного очищения крови**

Задачей внепочечного очищения крови (физиологической среды) является целенаправленное изменение ее ионного, углеводного состава, стабилизация рН, удаление избытка воды, низкомолекулярных метаболитов (мочевины, креатинина и др.), токсичных веществ и аллергенов, представляющих собой как низко, так и высокомолекулярные компоненты при сохранении неизменного содержания белков, жиров форменных элементов.

Сложность данной задачи обусловлена широким спектром удаляемых компонентов, поэтому для ее расширения необходим системный подход к проблеме технического оснащения методов внепочечного очищения, и взаимосвязи технических средств.

Диализ – иной способ осуществления функции здоровых почек – вывод шлаков и излишков воды из организма. Этот процесс называется «очисткой крови».

Гемодиализ как метод лечения острой почечной недостаточности применяют с конца 40–х годов XX в. С начала 60–х годов наступила эра хронического гемодиализа. Аппарат "искусственная почка" предназначен для замещения основных функций почек при почечной недостаточности. Хотя "искусственная почка" не восстанавливает утраченных почечных функций и не излечивает больных, хронический гемодиализ на много лет продлевает жизнь и замедляет прогрессирование уремических поражений внутренних органов и систем.

"Искусственную почку" относят к сложной дорогостоящей медицинской технике, основанной на самых современных технологиях и научных достижениях. Она имеет электронную и гидравлическую части, различные модули и блоки. Индивидуальный аппарат может быть условно разделен на три составляющие:

- система подготовки и подачи диализного раствора;
- экстракорпоральный контур кровообращения;
- одноразовый диализатор.

К техническим задачам аппарата относятся:

- производство диализирующего раствора;
- управление ультрафильтрацией и удаление ультрафильтрата;
- перфузия крови.

Фильтр для всех форм диализа – полупроницаемая мембрана. Во время диализа кровь пациента протекает с одной стороны мембраны, между тем как диализный раствор с другой. Состав раствора подобран таким образом, чтобы выводить излишки жидкости и ненужные вещества из крови.

Излишки воды организма и шлаки отфильтровываются из крови через мембрану и смываются диализным раствором. Большие по размеру частицы, такие как кровяные клетки, остаются в крови, где и продолжают выполнять свою «работу».

Словарь медицинских терминов:

Кровь, лимфа, кровезаменители и др. – физиологическая среда;

Организм человека – физиологический объект;

Контур вне организма – экстракорпоральный орган;

Течение среды – перфузия;

Очищаемая и очищающая среды – соответственно регулируемая и регулирующая среды;

Физиологическая среда – перфузат;

Сорбционная колонна – диализатор, ультрафильтр;

Микрофильтр – массообменник;

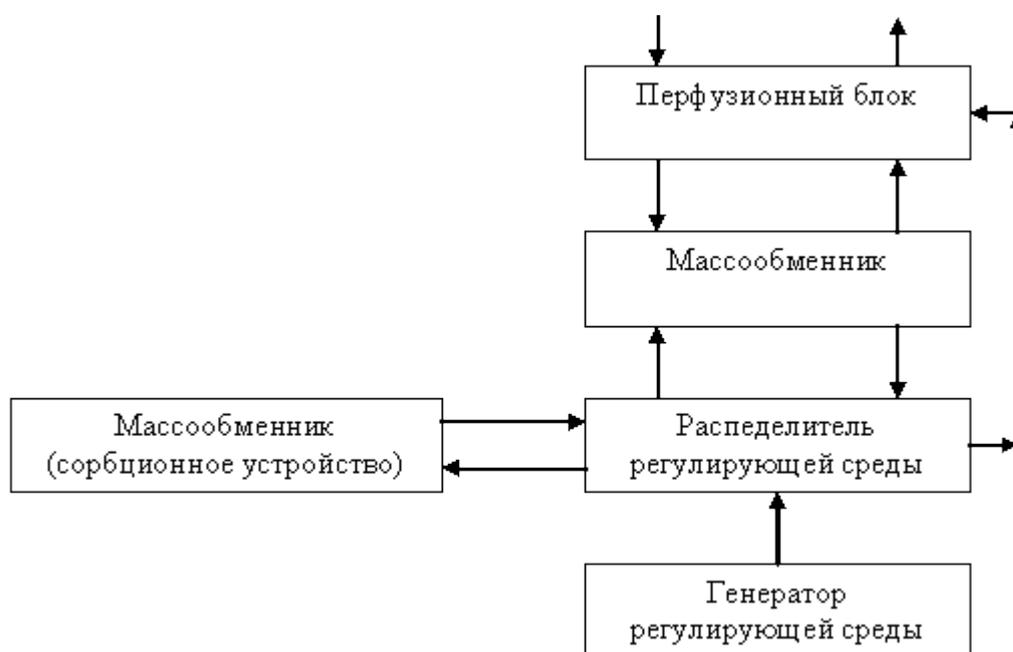
Перфузионный блок – перфузионный (перистaltический или др. типа) насос и магистрали перфузата, включающая камеру насоса, ловушку воздуха, элементы для возможности инъектирования лекарственных средств в перфузат;

Генератор регулирующей среды для приготовления раствора регулирующей среды (диализного или физиологического растворов) в процессе очищения или предварительно;

Распределитель регулирующей среды, обеспечивающий перемещение регулирующей среды в зависимости от требований применяемого метода очищения;

Блок контроля режима функционирования аппаратуры и управления в соответствии с командами оператора.

Совокупность перечисленных элементов называют аппаратом искусственной почки (см. рис.11.4.1).



**Рисунок 11.4.1** *Обобщенная структурная схема технического оснащения методов внепочечного очищения крови.*

В состав данного аппарата, а чаще вне его используют:

- средства присоединения к физиологическому объекту;
- дозаторы лекарственных средств;
- генератор приготовления концентрата регулирующей среды;
- средства получения сверхчистой воды, используемой для приготовления диализного раствора.

Состав оборудования аппарата «искусственная почка» для конкретного метода внепочечного очищения физиологических средств различен и определяется на основании следующей таблицы.

**Табл. 11.4.1** *Применение структурных блоков аппаратуры при различных методах внепочечного очищения жидких физиологических сред.*

Блоки аппаратуры	Сорбция	Диализ	Диализ с регенерацией диализата	Ультрадиализ	Замещение плазмы перфузата	Перитонеальный диализ
Массообменник: сорбционное устройство	+		+			
диализатор		-	+	+		
ультрафильтр				+	+	
Перфузионный блок	+	-	+	+	+	
Генератор		-			+	+

регулирующей среды						
Распределитель регулирующей среды		-	+	+	+	+
Блок управления	+	-	+	+	+	+
Средства подсоединения к физиолог. среде: иглы, катетеры, фистула	+	-	+	+	+	+
Дозаторы лекарственных средств	+	-	+	+	+	
Генератор концентрата		-			+	+
Средства водоподготовки		-			+	+

В соответствии с задачей внепочечного очищения крови выбирается метод очищения. Характеристики различных методов внепочечного очищения крови представлены в таблице 11.4.2.

Метод	Регулируемая среда	Естественная регулирующая среда	Искусственная регулирующая среда	Расход искусственной регулирующей среды на одно очищение, л
Сорбция	Перфузат	-	Стерильный сорбент	0,5-1,0
Диализ	*	Ультрафильтрат	Нестерильный диализат	200-250
Диализ с регенерацией диализата	*	То же	Нестерильный диализат Нестерильный сорбент	5-100 1-2
Ультрадиффузия	*	* *	-	0
Замещение плазмы перфузата	*	* *	Стерильный физраствор	20
Пироокеальний деализ	Кровь	* *	Стерильный диализат	20

**Табл. 11.4.2.** Характеристики методов внепочечного очищения крови.

Регулирующие среды подразделяются на искусственные и естественные:

Искусственные – сорбенты, обладающие ионообменными и сорбционными свойствами, диализирующие и физиологический растворы.

Примером естественной регулирующей среды является ультрафильтрат, удаляемый из регулируемой среды, а также кровь донора (человека или животного), которая используется в качестве диализата.

#### **11.4.1 Принципиальные схемы процессов внепочечного очищения крови.**

Диализ осуществляют массообменники (диализаторы), содержащие диализные мембраны, листовые или в виде полых волокон, с целью удаления из перфузата низкомолекулярных компонентов за счет разности концентраций этих компонентов в перфузате и диализате.

**Рисунок 11.4.1.1** Схемы диализа (а), диализа с регенерацией диализата (б), ультрадиффузии (в) и замещение плазмы перфузата – плазмоферез (г).

## **Описание процесса:**

Перфузат подается насосом (2) в полость (а), на выходе перфузата размещена ловушка воздуха (3). Диализат при помощи вакуумного насоса (4) перемещается через полость (в) диализатора (1).

Перенос низкомолекулярных компонентов из полости (а) в (б) осуществляется за счет градиента концентраций, ультрафильтрат переносится через мембрану за счет перепада давления.

За сеанс диализа удаляется 4– 6 литров воды из крови больного.

Для снижения расхода диализата можно его регенерировать в сорбционном устройстве (5) (рис.11.4.1.1). Если необходимо из перфузата удалять не только низко-, но и высокомолекулярные компоненты используют ультрафильтрационную мембрану, а процесс (рис. в) называют ультрадиффузией.

Когда токсичное вещество содержится не только в виде низкомолекулярных, но и в виде высокомолекулярных компонентов для их удаления из перфузата, а также для замещения плазмы крови, используют массообменник с микрофильтрационной мембраной – гемофильтр. В таком процессе используется частичное замещение плазмы крови физиологическим раствором или доноровской плазмой (7– рис. г), которая удаляется через микрофильтрационную мембрану.

Перитониальный диализ – стерильный диализат вводится в брюшную полость больного через специальную фистулу. Массообмен между диализатом и кровью осуществляется через естественные мембраны (ткани организма) и затем выводится из организма.

## **1.5 Применение ультрафильтрации в водоподготовке.**

Ухудшение качества воды природных источников в связи с возрастающим антропогенным воздействием, ужесточение требований к сбрасываемой воде делают применение мембранных процессов, в том числе и ультрафильтрации, все более актуальным.

При эксплуатации и проектировании систем водоподготовки большое внимание уделяется таким проблемам, как:

- снижение эксплуатационных затрат,
- компактность оборудования,
- упрощение строительных и монтажных работ,

– минимизация количества вводимых реагентов.

Использование ультрафильтрации помимо решения вышеуказанных проблем позволяет добиться стабильного качества полученной воды вне зависимости от сезонных колебаний качества воды.

Традиционные методы водоподготовки (коагуляция с отстаиванием и последующим фильтрованием, хлорирование) не всегда способны обеспечить стабильное качество воды на выходе.

По сравнению со скорыми фильтрами, ультрафильтрация обеспечивает более тонкую очистку воды от взвесей и коллоидов и позволяет обрабатывать воду с высокой мутностью без снижения качества очищенной воды. Помимо этого, при использовании скорых фильтров необходимы периодические промывки со значительным расходом промывных вод.

Традиционный процесс коагуляции отличается нестабильностью и может сопровождаться выносом нескоагулировавших коллоидов, органических веществ и взвесей.

При использовании обеззараживания хлорсодержащими реагентами могут образовываться канцерогенные вещества. Ультрафильтрационные мембраны являются надежным барьером для патогенных микроорганизмов и вирусов. Однако для предотвращения повторного размножения бактерий в водопроводных сетях после обработки воды с помощью ультрафильтрации, необходимо хлорирование. Таким образом, снижается доза хлора.

Важное значение ультрафильтрация имеет в качестве ступени предочистки перед обратным осмосом. Для обеспечения надежной работы изготовители ОО мембран и установок обратного осмоса предъявляют жесткие требования к качеству исходной воды.

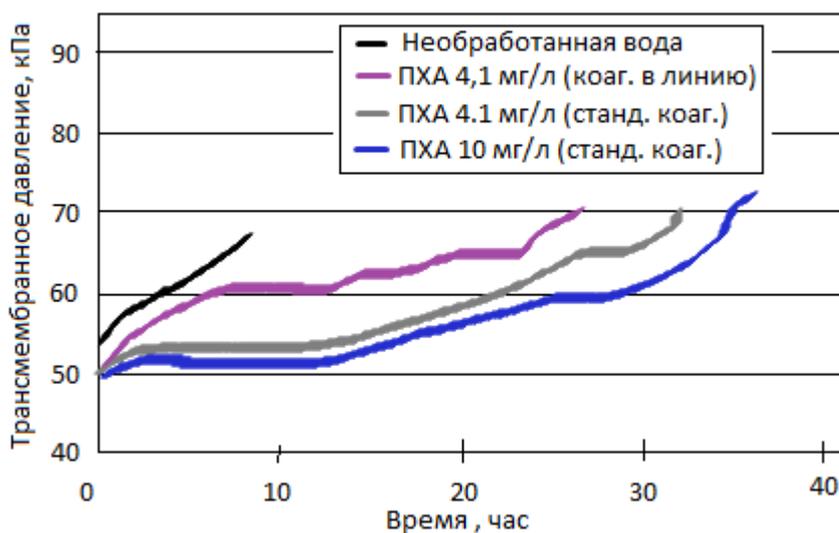
В зависимости от качества исходной воды, ультрафильтрация может использоваться непосредственно для очистки исходной воды, либо в сочетании с методами окисления, коагуляции, адсорбции.

### **11.5.1 Применение предварительной коагуляции.**

Предварительная коагуляция применяется при высоком содержании органических веществ в исходной воде для улучшения качества очистки. При применении ультрафильтрации используются пониженные дозы коагулянта, т.к. нет необходимости в образовании крупных частиц. Помимо улучшения качества очистки, коагуляция способствует меньшему загрязнению мембран низкомолекулярными органическими веществами.

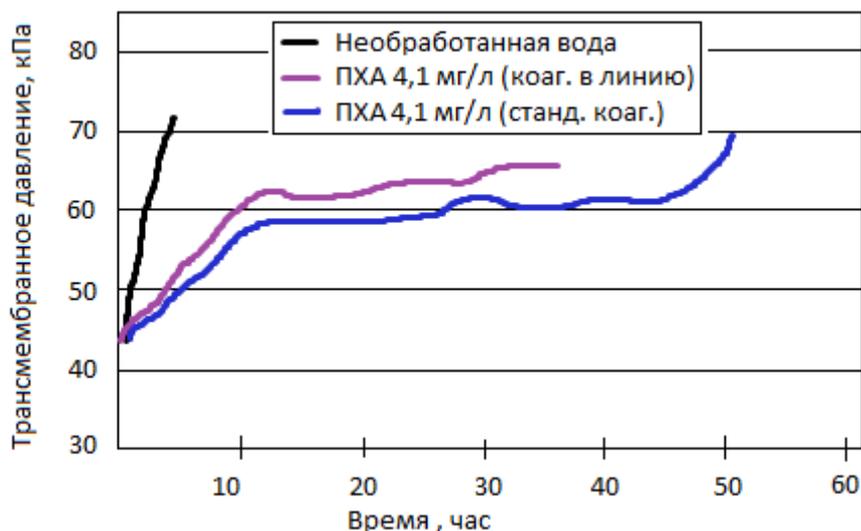
Коагуляция может проводиться как обычным способом, так и «в линию». Парк и др. проводили исследования по сравнению этих двух способов на мембранах из полиэстерсульфона с применением коагулянта полихлорид алюминия (ПХА). Исследовались режим тупиковой и тангенциальной фильтрации.

Как видно из рис.1, в режиме тангенциальной фильтрации пропускная способность мембран улучшилась при применении коагуляции обычной и в линию по сравнению с подачей на мембраны исходной воды. При этом обычная коагуляция вызывала меньшее снижение пропускной способности, чем коагуляция в линию.



**Рис.1.** Зависимость трансмембранного давления от времени проведения процесса в режиме тангенциальной фильтрации [3]

При тупиковом режиме фильтрации, как и при тангенциальном, и обычная и коагуляция в линию вызывают меньшее снижение пропускной способности мембран. Разница вызвана лучшим удалением растворенных органических веществ и лучшими характеристиками хлопьев, формирующими слой загрязнения мембран.



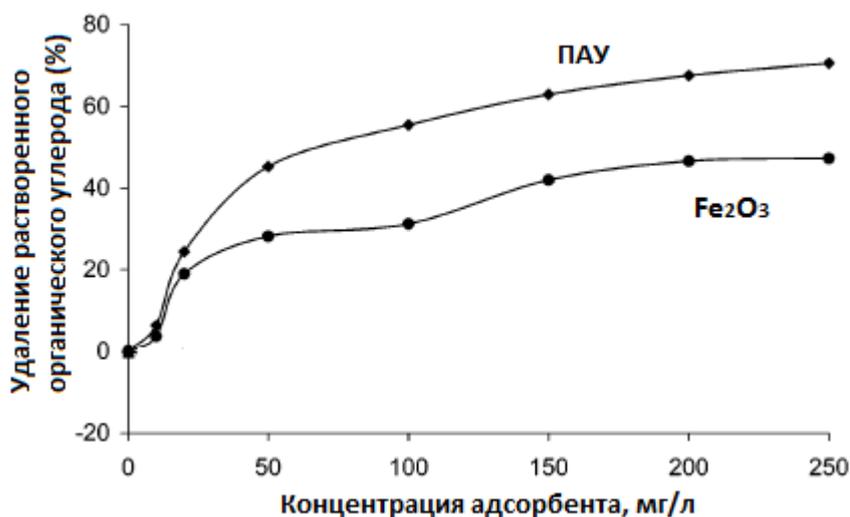
**Рис.2.** Зависимость трансмембранного давления от времени проведения процесса в режиме тупиковой фильтрации [3]

### 11.5.2 Применение адсорбентов.

Для улучшения очистки от органических соединений, обуславливающих цветность природных вод, а также соединений антропогенного происхождения может использоваться порошкообразный активированный уголь (ПАУ). Контур ультрафильтрации задерживает и содержащиеся в исходной воде взвеси и собственно адсорбент с зафиксированными на нем органическими соединениями. Данный способ, получивший название Cristal разработан компанией “Degremont”.

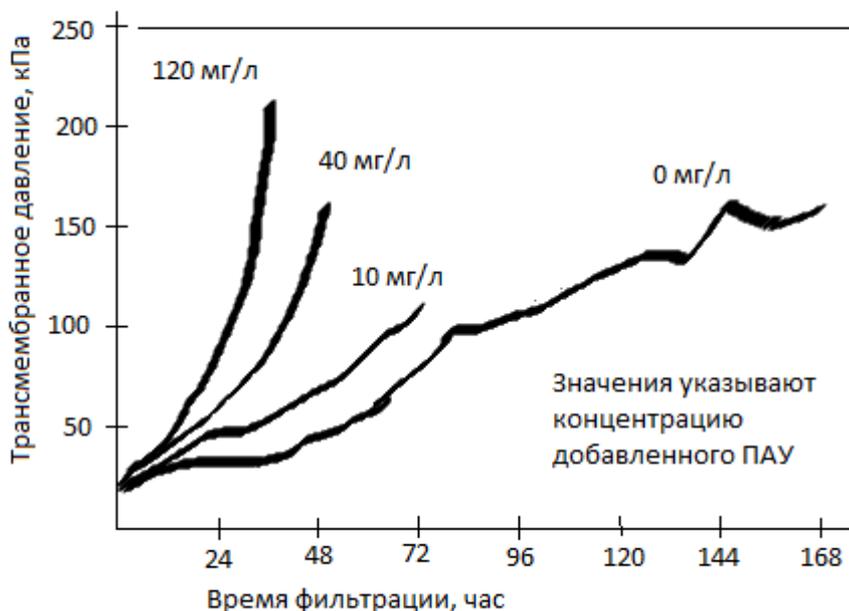
Помимо порошкообразного активированного угля в качестве адсорбента может использоваться обожженный оксид железа.

Исследования показали различную степень адсорбции природных органических веществ, что объясняется различной структурой адсорбента и механизмом сорбции. ПАУ стабильно удаляет больше природных органических веществ, а также имеет большую емкость, нежели оксид железа при одинаковых дозах.

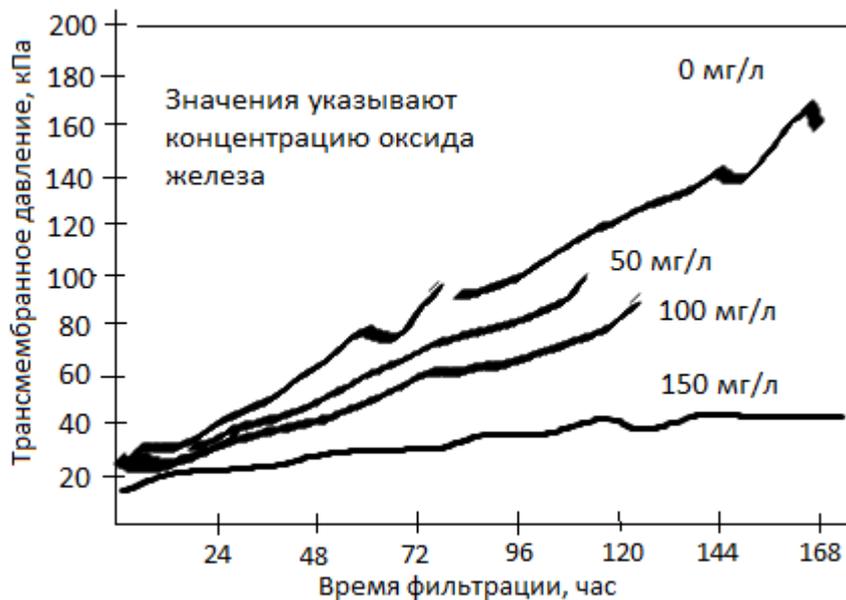


**Рис.3.** Эффективность удаления натуральных органических веществ с помощью порошкообразного активированного угля (ПАУ) и оксида железа [4]

Эти адсорбенты имеют различное влияние на формирование загрязнения мембран: порошок оксида железа отсрочивает появление загрязнения мембран, ПАУ же усиливает загрязнение мембран по сравнению с очисткой воды без применения адсорбентов.



**Рис.4.** Зависимость трансмембранного давления от времени проведения процесса при различных дозах ПАУ [4].



**Рис.5.** Зависимость трансмембранного давления от времени проведения процесса при различных дозах оксида железа [4].

### 11.5.3 Применение окислителей.

Для окисления органических соединений, растворенного железа, марганца, сероводорода, а также первичной дезинфекции применяются различные окислители – гипохлорит натрия, перманганат калия, озон.

### 11.5.4 Ультрафильтрация в составе технологической схемы водопроводной станции.

В качестве примера применения ультрафильтрации в муниципальной водоподготовке можно привести Юго-Западную водопроводную станцию Москвы производительностью 250 тысяч куб. метров в сутки.

В качестве водисточника используется реки Москва, которая подвергается значительному антропогенному воздействию. Особенностью станции является совмещение традиционных технологий очистки воды поверхностных источников и новых технологий – ультрафильтрации и озонсорбции. Используется многоступенчатая система водоподготовки, включающая следующие стадии:

- Приемная камера речной воды
- Предварительное озонирование
- Дозирование реагентов (коагулянта, флокулянта), смешение и хлопьеобразование
- Осветление (осаждение)

- Вторичное озонирование
- Многослойная фильтрация (загрузка песком и гидроантрацитом)
- Резервуар смешения активированного угля стадии ультрафильтрации
- Предварительная фильтрация
- Ультрафильтрация
- Финишная хлораммонизация
- Резервуар чистой воды

Двухступенчатое озонирование позволяет сократить дозу озона, а также количество коагулянта, необходимых для осветления.

Ультрафильтрация представлена 4-мя параллельными линиями, в каждой по 14 блоков. Каждый блок содержит 24 мембранных модуля. Использовались ацетатцеллюлозные полуволоконные мембраны, с диаметром волокон 0,8 мкм. Время очистки составляет около 60 минут, после чего проводится обратная промывка каждого блока модулей с добавлением в промывную воду гипохлорита натрия. Химическая промывка мембран проводится периодически с применением растворов лимонной кислоты, гипохлорита и детергента.



**Рис.6.** Блоки ультрафильтрации на Юго– Западной водопроводной станции Москвы (источник <http://www.uz-vs.ru/?file=kop2.php>)

Опыт эксплуатации станции показывает:

- достижение глубокого осветления воды удаления органических веществ,

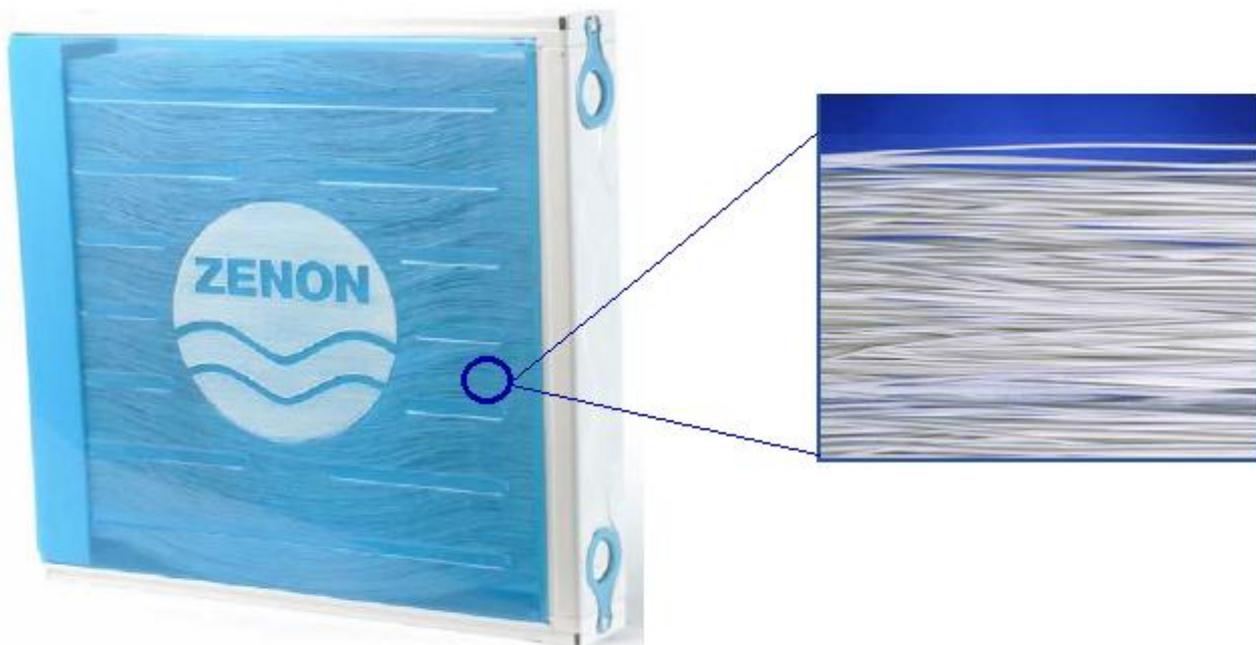
- отсутствие побочных продуктов хлорирования и озонирования воды,
- стабильно высокое качество питьевой воды даже при залповых загрязнениях водоисточника [5,6].

### **11.5.5 Ультрафильтрационные модули и аппараты на полых волокнах.**

Ультрафильтрационные модули и аппараты на полых волокнах в настоящее время не имеют стандартных конструкций, и производители, как правило, разрабатывают свои собственные концепции.

#### **Погружные аппараты.**

Для такой технологии типичной является установка с погружными мембранами компании GE (Zenon). Каждый мембранный модуль состоит из тысяч горизонтально расположенных полых волокон, заключенных между пластиковыми крышками. Концы волокон остаются открытыми.



**Рис.7.** Вид модуля Zenon

(источник

[http://www.gewater.com/products/equipment/mf\\_uf\\_mbr/zeeweed\\_1000.jsp](http://www.gewater.com/products/equipment/mf_uf_mbr/zeeweed_1000.jsp))

Кассеты состоят из собранных модулей в вертикальном и горизонтальном расположении. Стандартная сборка включает 3 модуля, но сборка из двух модулей может быть легко помещена в небольшие емкости. Такая структура позволяет применять аппарат с любым размером емкостей. Кассеты соединены

через клапан коллектором пермеата, проходящим горизонтально над кассетами и имеют один источник питания и воздушный коллектор.

Фильтрация происходит за счет вакуумирования линии фильтрата, промывка мембран проводится при достижении 13psi.

Характеристики мембран.

Режим фильтрации	снаружи– внутри
Номинальный размер пор	0.02 мкм
Материал мембран	ПВДФ
Свойства поверхности мембран	гидрофильные
Рабочее трансмембранное давление	1– 13 psi
Максимальная рабочая температура	35 °С
Диапазон рабочего рН	5– 9.5



**Рис. 8.** Вид кассеты Zenon

(источник

[http://www.gewater.com/products/equipment/mf\\_uf\\_mbr/zeeweed\\_1000.jsp](http://www.gewater.com/products/equipment/mf_uf_mbr/zeeweed_1000.jsp))

Напорные ультрафильтрационные модули представляют собой пучки полых волокон, с концами, герметично закрепленными в корпусе цилиндрической формы. Открытые концы выходят в концевые камеры. Исходная вода подается в концевые камеры, распределяется между волокнами и, под воздействием перепада давления, фильтруется через поры.



**Рис.9.** Ультрафильтрационный элемент HYDRAcap

(источник <http://www.membranes.com/pdf/HYDRAcap.pdf>)

На рис. 9 представлен вид полволоконного элемента HYDRAcap. Исходная вода через концевую камеру подается внутрь волокон, фильтрат собирается в центральной трубке, а концентрат в противоположной концевой камере. Волокна изготавливаются с внутренним диаметром 0.8 и для вод с большим содержанием взвешенных веществ – 1.2 мм.

#### Характеристики мембран

Режим фильтрации	изнутри – наружу
MWCO	150 кДа
Материал мембран	полиэстерсульфон
Свойства поверхности мембран	гидрофильные

Рабочее трансмембранное давление	2– 20 psi
Максимальная рабочая температура	40 °С
Диапазон рабочего рН	4– 10

На рис. 10 представлен вид модуля Liqui– Flux. Небольшие группы волокон обвиты по всей длине нитью из лавсана (полиэстера). Это обеспечивает дополнительную механическую прочность во время обратным промывок. Помимо этого, нить улучшает гидродинамические условия при обратной промывке, т.к. служит спейсером между пучками волокон. Достигается лучший доступ воды ко всем областям, даже к центральной.



**Рис.10.** Модуль *Liqui– Flux*

(источник <http://www.membranafiltration.com/filtration-modules/product-information/water-filtration.cfm>)

В модулях фирмы «Norit» волокна также разделены, но не нитями, а пластинами, радиально расходящимися от центральной трубки, которые способствуют равномерному распределению воды при обратной промывке, а также отводу пермеата при фильтрации.



**Рис.11.** Модули «Norit»

(источник [http://www.neth-water.nl/cms/PDF/DBFO\\_WaterConference\\_Beijing\\_2008.pdf](http://www.neth-water.nl/cms/PDF/DBFO_WaterConference_Beijing_2008.pdf))

#### 11.5.6 Список литературы.

1. Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, М., Издательство Ассоциации строительных вузов.
2. Degremont. Технический справочник по обработке воды: в 2т. Т.1, Т2. Спб, Новый журнал, 2007.
3. Philip Meier, FarhadSalehi Ultrafiltration with pre-coagulation in drinking water production. Literature review, TECHNEAU, 2006.
4. Miaomiao Zhang, Chun Li, Mark M. Benjamin Fouling and Natural Organic Matter Removal in Adsorbent/Membrane Systems for Drinking Water Treatment, Environmental Science & Technology, Vol. 37, NO 8, 2003.
5. Материалы сайта <http://www.uz-vs.ru>
6. Материалы сайта <http://www.mosvodokanal.ru>