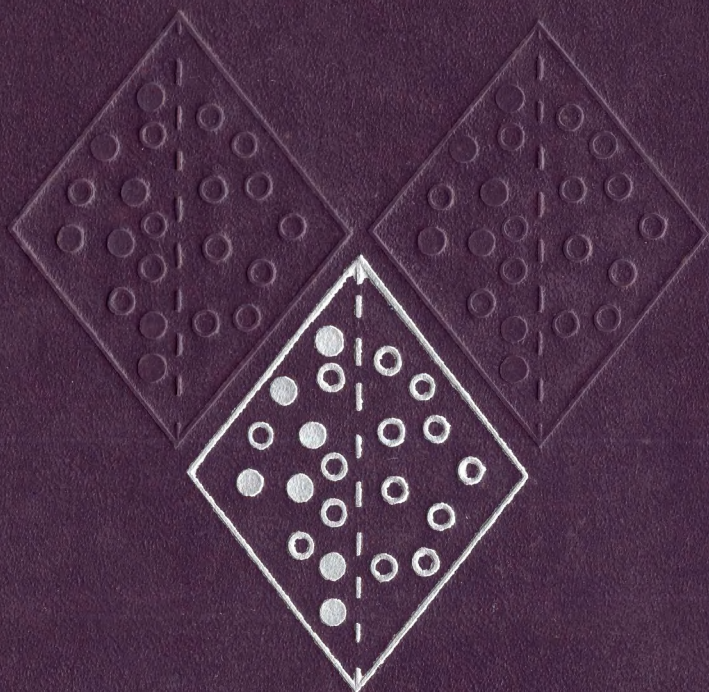


Ю.И.Дытнерский

МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ



Ю. И. ДЫТНЕРСКИЙ

МЕМБРАННЫЕ
ПРОЦЕССЫ
РАЗДЕЛЕНИЯ
ЖИДКИХ
СМЕСЕЙ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1975 г.

Дытнерский Ю. И.

Мембранные процессы разделения жидких смесей. М., «Химия», 1975.

232 с., 45 табл., 111 рис.; список литературы 252 ссылки.

Книга, посвященная мембранным методам разделения жидких систем, выходит в нашей стране впервые. В ней излагаются основы теории обратного осмоса, ультрафильтрации и испарения через мембрану. Рассматривается практическое применение этих методов в химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической, пищевой, медицинской, микробиологической и других отраслях промышленности для разделения и концентрирования растворов, очистки промышленных стоков, опреснения морских и солоноватых вод, разделения азеотропных, близкокипящих и нетермостойких смесей, смещения равновесия в химических реакторах, обезвоживания фруктовых и овощных соков, молока; при производстве и выделении биологически активных веществ, вакцин, вирусов, ферментов и т. д.

Книга предназначена для инженерно-технических работников предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций химической и других отраслей промышленности. Она может быть полезна также аспирантам и студентам старших курсов вузов.

Д $\frac{31402-134}{050(01)-75}$ 134-75

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
<i>Раздел I. Обратный осмос и ультрафильтрация</i>	<i>9</i>
Области практического применения и потенциальные возможности обратного осмоса и ультрафильтрации	14
Химическая технология и нефтепереработка	14
Биология и медицина	17
Пищевая технология	20
Обработка воды	21
Мембраны для обратного осмоса и ультрафильтрации	28
Непористые (диффузионные) мембраны	29
Пористые мембраны	30
Определение пористости и размера пор	47
Определение общей пористости (порозности) мембран	47
Определение эффективной пористости и размера пор	48
Оценка распределения пор в мембране по размерам	50
Оценка формы и ориентации пор	54
Аппараты для обратного осмоса и ультрафильтрации	55
Лабораторные ячейки и установки	55
Промышленные аппараты и установки	59
Влияние внешних факторов на характеристики разделения	68
Влияние концентрационной поляризации	68
Влияние рабочего давления	73
Влияние температуры	78
Влияние концентрации растворенных веществ	80
Влияние природы растворенного вещества	82
О механизме разделения обратным осмосом и ультрафильтрацией	83
Капиллярно-фильтрационная модель механизма полупроницаемости	87
Разделение водных растворов электролитов	87
Разделение водных растворов спиртов	95
Расчет систем обратного осмоса и ультрафильтрации. Метод Кимуры и Суриаяна	99
Расчет систем обратного осмоса и ультрафильтрации на основе эмпири- ческих корреляций	102
Расчет аппаратов проточного типа	103
Расчет аппаратов с мешалками	109
Расчет процесса диафильтрации	110
Экономика процессов обратного осмоса и ультрафильтрации	115
Л и т е р а т у р а	119

Раздел II. Испарение через мембрану .	124
Области практического применения метода и экономика процесса	126
Описание лабораторных установок и методики экспериментов . . .	134
Время достижения установившегося режима работы полимерной мембраны	138
Выбор материала мембраны	140
Влияние гидродинамических факторов	147
Влияние структуры мембраны, температуры и состава разделяемой смеси	150
Влияние природы, размера и формы молекул компонентов разделяемой смеси	158
Влияние давления и температуры в паровой зоне	165
Методы модификации полимерных мембран	170
Влияние добавок	175
О механизме процесса	176
Модели полупроницаемых мембран	188
Применение методов планирования эксперимента при исследовании разделения смесей испарением через мембрану	195
З а к л ю ч е н и е	201
Л и т е р а т у р а	205
П р и л о ж е н и я	209
П р е д м е т н ы й у к а з а т е л ь	223

ПРЕДИСЛОВИЕ

Известно, что процессы разделения жидких и газообразных веществ играют важную роль во многих отраслях промышленности. Для осуществления этих процессов уже давно применяют самые разнообразные способы: перегонку и ректификацию, абсорбцию и адсорбцию, экстракцию, сублимацию и др. Однако природа за миллионы лет эволюции живых организмов выработала наиболее универсальный и совершенный метод разделения с использованием полупроницаемых мембран. Именно они обеспечивают направленный перенос необходимых организму веществ из внешней среды в клетку и наоборот. Без мембран невозможны были бы дыхание, кроветворение, синтез белка, усвоение пищи, удаление отходов и другие процессы.

Ученые давно стремились познать и обратить на пользу человека замечательные свойства полупроницаемых мембран — пропускать одни вещества и задерживать другие. Однако идея применения мембран для технологических целей стала реальной лишь в последнее время в связи с развитием наших знаний о природе и структуре веществ, с новыми достижениями в науке и производстве синтетических полимерных материалов. Теоретические и экспериментальные исследования, выполненные в последние годы в СССР и за рубежом, привели к разработке ряда мембранных процессов, которые могут быть реализованы в практике. К основным мембранным методам разделения относятся: обратный осмос, ультрафильтрация, испарение через мембрану, диализ, электродиализ, диффузионное разделение газов. В любом из этих процессов смесь жидкостей или газов вводится в соприкосновение с полупроницаемой мембраной с одной ее стороны. Вследствие особых свойств полупроницаемых мембран прошедшая через них смесь обогащается одним из компонентов. В ряде случаев процесс проходит настолько полно,

что продукт практически не содержит примесей компонента, задерживаемого мембраной.

В качестве мембран применяют различные материалы: полимерные пленки, пористое стекло, металлическую фольгу, ионообменные материалы и др. Селективность и проницаемость зависят от материала и физико-химической структуры мембраны, концентрации исходной смеси и ее температуры, давления и гидродинамической обстановки в системе и других факторов. Отличительной особенностью всех мембранных методов является простота конструкций установок, возможность осуществления процесса при невысокой или даже комнатной температуре, экономичность.

Расчеты показывают, что применение полупроницаемых мембран может дать значительный экономический эффект в сложившихся традиционных производствах. Оно открывает широкие возможности для создания принципиально новых, простых и малоэнергоемких технологических схем, улучшения качества продукции и позволяет использовать вторичные сырьевые ресурсы и отходы. А тот эффект, который может дать широкое применение мембранных методов в технологии для решения, например, важнейшей проблемы современности — защиты окружающей среды от загрязнений, — даже трудно оценить.

Развитие теоретических и экспериментальных исследований и проектно-конструкторских разработок, создание опытно-промышленной базы по внедрению мембранных методов разделения привело к формированию нового направления в науке и технике — мембранной технологии, становление которого происходит на наших глазах. Мембранные методы проникают практически во все отрасли народного хозяйства, в которых возникает необходимость разделения, очистки и концентрирования веществ.

За сравнительно небольшой период, исчисляемый несколькими годами, мембранные методы завоевали широкое признание, и в настоящее время их разработкой занимается ряд ведущих научных организаций страны. Государственный комитет Совета Министров СССР по науке и технике в последние годы принял ряд постановлений, направленных на развитие научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ в области мембранной технологии и ускорение внедрения мембранных методов в народное хозяйство.

Итоги работ по данной проблеме, выполненных за последние годы в нашей стране, были подведены на I Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей, состоявшейся в 1973 г.

в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева.

Поток информации по мембранной технологии как в СССР, так и за рубежом стремительно возрастает. Однако этот материал недостаточно систематизирован (особенно по таким методам, как обратный осмос, ультрафильтрация и испарение через мембрану). Кроме того, среди выпшедших за рубежом монографий отсутствуют книги, посвященные проблеме в целом. Например, в монографии Кестинга «Синтетические полимерные мембраны» (США, 1971 г.) рассматриваются только вопросы синтеза и получения полупроницаемых мембран, а книга Сурияяна «Обратный осмос» (Англия, 1970 г.) при обилии экспериментального материала страдает некритическим изложением фактов. К тому же в названных книгах совершенно не отражены работы советских исследователей.

Учитывая эти обстоятельства, автор при работе над книгой ставил перед собой задачу ознакомить читателя с основами мембранной технологии, изложить сущность трех основных методов разделения жидких смесей — обратного осмоса, ультрафильтрации и испарения через мембрану.

Автор отдает себе отчет, что в сравнительно небольшой по объему книге невозможно детально ответить на все вопросы, касающиеся теории и практики мембранных процессов. Поэтому для более глубокого ознакомления с частными аспектами проблемы после каждого раздела приводится список основной литературы, как правило, обзорного характера.

В настоящей книге автором сделана первая попытка систематизировать основные результаты отечественных и зарубежных исследований по обратному осмосу, ультрафильтрации и испарению через мембраны, а также результаты собственных многолетних исследований, выполненных в МХТИ им. Д. И. Менделеева. Непосредственное участие в этих исследованиях принимали Г. С. Борисов, В. Д. Волгин, В. М. Гервиц, В. Н. Головин, В. В. Григорьев, До Ван Дай, Ю. Н. Жилин, С. Л. Захаров, Р. Г. Кочаров, Н. В. Кочергин, П. Н. Кронов, Л. С. Лукавый, Е. П. Моргунова, Г. В. Поляков, А. А. Свитцов, Г. А. Мосешвили, Г. В. Терпугов, Т. С. Фещенко, А. А. Эльберт, во многом способствовавшие написанию настоящей книги. Раздел «Расчет систем обратного осмоса и ультрафильтрации» написан автором совместно с Р. Г. Кочаровым.

Большую помощь в подготовке рукописи в печать оказали Е. П. Моргунова, Ю. К. Романенко, А. А. Свитцов, Н. С. Снегирева.

Всем перечисленным выше товарищам автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность.

Автор приносит глубокую благодарность докт. хим. наук Н. И. Николаеву за ценные советы и замечания, высказанные при рецензировании настоящей книги.

Поскольку данная книга является первой попыткой систематизации и обобщения материала, накопленного по мембранному разделению жидких смесей, автор понимает, что его труд не может не содержать недостатков.

Автор будет благодарен за критические замечания и советы, направленные на улучшение книги.

Автор.

ОБРАТНЫЙ ОСМОС И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ

Метод *обратного осмоса* заключается в фильтровании растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие молекулы растворителя и полностью или частично задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. В основе описываемого способа лежит явление осмоса — самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор (рис. 1,а). Давление, при котором наступает равновесие (рис. 1,б), называется *осмотическим*. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое (рис. 1,в), то перенос растворителя будет осуществляться в обратном направлении, что и явилось причиной возникновения термина «обратный осмос». Этот термин * был впервые предложен Рейдом [1, с. 17] в 1953 г. Однако широкие исследования метода начались только в 60-х годах после того, как были разработаны первые полупроницаемые мембраны [1, с. 20].

Разделение методом обратного осмоса осуществляется без фазовых превращений, и энергия A_T в процессе расходуется в основном на создание давления исходной жидкости и ее продавливание через мембрану:

$$A_T = A_c + A_{пр} \quad (1,1)$$

Работа A_c на сжатие жидкости (практически несжимаемой среды) мала, и ей можно пренебречь. Работу $A_{пр}$ на продавливание жидкости можно найти по формуле

$$A_{пр} = \Delta P V \quad (1,2)$$

где ΔP — перепад давления на мембране; V — объем продавливаемой жидкости.

Легко убедиться, что работа на продавливание 1 м³ воды, например при $P = 4,9$ МН/м² (50 кгс/см²), составляет всего 1,36 кВт·ч. Для сравнения можно указать, что работа, необходимая для испарения 1 м³ воды (при теплоте парообразования 2260 кДж/кг), составляет 630 кВт·ч. Таким образом, теоретический расход A_T эне-

* Иногда в литературе термин «обратный осмос» ошибочно отождествляют с термином «гиперфильтрация». Так как греческое слово «hureg» и латинское «ultra» имеют одно и то же значение — *сверх*, то слова «гиперфильтрация» и «ультрафильтрация» являются синонимами, но определяют различные по механизму процессы (см. ниже). Поэтому здесь и дальше термин «гиперфильтрация» не применяется.

гии на обратноосмотическое разделение ближе к минимальной термодинамической работе разделения, чем затраты энергии в других процессах [2—5]. Этот вывод подтверждается данными эксплуатации установок по опреснению морской воды [5] и очистке сточных вод [6, 7]. Так, при расчетном значении минимальной термодинамической работы разделения морской воды (при концентрации солей $\sim 3,5\%$), равной $0,74 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$ пресной воды, в первых обратноосмотических опреснительных установках был достигнут расход энергии до $5,4 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$. В установках большей производительности расход энергии еще ниже и составляет [7] $2\text{—}2,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$. Для сравнения отметим, что для опреснения дистилляцией требуется затратить энергии в $10\text{—}15$ раз больше (см. стр. 27).

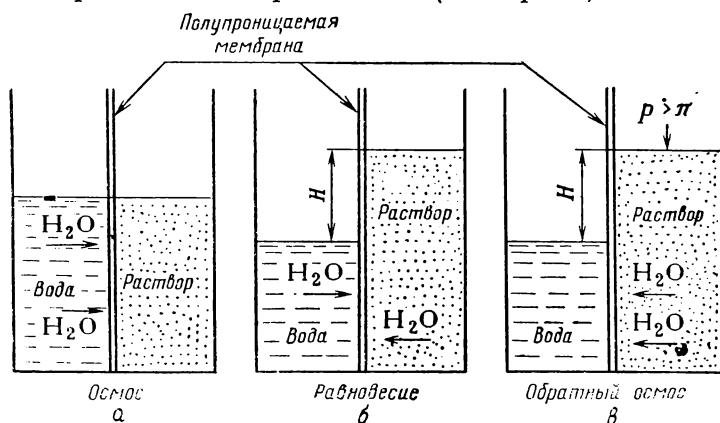


Рис. 1-1. Схема возникновения обратного осмоса ($\pi = \rho g H$ — осмотическое давление).

Вторым важным преимуществом метода является простота конструкции установок, которые включают два основных элемента: устройство для создания давления жидкости и разделительную ячейку с закрепленными в ней полупроницаемыми мембранами, а в крупных промышленных установках — многосекционный аппарат, обеспечивающий развитие необходимой поверхности мембран. Одним из преимуществ обратноосмотического процесса разделения является осуществление его при температуре окружающей среды, что имеет исключительно важное значение при разделении нетермостойких растворов.

Как и всем мембранным методам, обратному осмосу свойственно явление *концентрационной поляризации* [2—3, 8, с. 28], которое заключается в увеличении концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны вследствие преимущественного переноса растворителя через мембрану. В результате происходит падение проницаемости и селективности [9, 10], сокращается срок службы мембран. Для уменьшения вредного влияния концентрационной поляризации необходимо турбулизовать прилегающий к поверх-

ности мембраны слой жидкости, чтобы ускорить перенос растворенного вещества в ядро разделяемого раствора. Этого добиваются применением в лабораторных установках магнитных мешалок и вибрационных устройств, а в промышленных установках — увеличением скорости протекания жидкости вдоль мембраны и использованием различного рода турбулизаторов [10, 11]. Поскольку увеличение скорости потока (циркуляции) раствора ведет к увеличению расхода энергии, то в ряде случаев, в зависимости от выбранного критерия оптимизации, некоторое снижение проницаемости и селективности компенсируется уменьшением кратности циркуляции [12]. К недостаткам метода обратного осмоса следует отнести и тот факт, что этот процесс проводится в условиях повышенного давления в системе, что приводит к необходимости разработки специальных уплотнителей и ряду других трудностей при изготовлении разделительных ячеек и их монтаже.

Однако важнейшие преимущества метода обратного осмоса, перекрывающие отмеченные выше недостатки, позволяют сделать заключение о его несомненной перспективности [1, 13—16]. Это подтверждается не только большим потоком научных публикаций [1—3, 11, 13—16] и патентов по обратному осмосу, но и накопленным экспериментальным материалом, полученным как на лабораторных, так и на опытно-промышленных и промышленных установках [8, 11, 13—16].

Движущую силу процесса обратного осмоса в случае идеально полупроницаемой мембраны можно определить следующим образом:

$$\Delta P = P - \pi_1 \quad (1,3)$$

где P — избыточное давление над исходным раствором; π_1 — осмотическое давление раствора.

Однако на практике мембраны обычно не обладают идеальной полупроницаемостью и наблюдается некоторый переход через мембрану растворенного вещества. В этом случае движущая сила определяется выражением:

$$\Delta P = P - (\pi_1 - \pi_2) = P - \Delta \pi \quad (1,4)$$

где π_2 — осмотическое давление раствора, прошедшего через мембрану.

Осмотическое давление в общем случае определяется [17] по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = iRT \frac{x}{M} \quad (1,5)$$

где $i = 1 + \alpha^1$ — коэффициент Вант-Гоффа (α^1 — степень диссоциации растворенного вещества); R — газовая постоянная, T — абсолютная температура раствора, К; x — концентрация растворенного вещества, г/л; M — масса 1 моль растворенного вещества, г/моль.

Для сильных электролитов, диссоциирующих на ионы, осмотическое давление определяется выражением [17]

$$\pi = \nu \Phi R T \frac{x}{M} \quad (I, 5a)$$

где ν — число ионов, образующихся при диссоциации 1 молекулы; Φ — практический осмотический коэффициент.

Практический осмотический коэффициент Φ является поправкой к газовому закону и связан с коэффициентом Вант-Гоффа соотношением

$$i = \nu \Phi$$

Значения осмотических давлений для водных растворов некоторых веществ приведены в Приложении I.

Из этих данных следует, что осмотическое давление растворов достаточно велико. Рабочее давление в обратноосмотических установках должно быть еще больше, поскольку их производительность определяется движущей силой процесса — разностью между рабочим давлением и осмотическим. Так, при осмотическом давлении 2,45 МН/м² (25 кгс/см²) для морской воды, содержащей 3,5% солей, рабочее давление в опреснительных установках рекомендуется [1, с. 18] поддерживать на уровне 6,85—7,85 МН/м² (70—80 кгс/см²).

В тех случаях, когда осмотические давления пренебрежимо малы по сравнению с рабочим давлением, что, например, характерно для водных растворов высокомолекулярных веществ, процесс разделения растворов с помощью полупроницаемых мембран называют *ультрафильтрацией*.

Ультрафильтрация — процесс разделения высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений в жидкой фазе с использованием селективных мембран, пропускающих преимущественно или только молекулы низкомолекулярных соединений. Движущей силой ультрафильтрации является разность давлений (рабочего и атмосферного) по обе стороны мембраны. Обычно ультрафильтрацию проводят при сравнительно невысоких давлениях 0,3—1 МН/м² (3—10 кгс/см²). Обратный осмос и ультрафильтрация имеют много общего. Для их осуществления, например, используются полупроницаемые мембраны, приготовленные из одного и того же материала, но имеющие различные размеры пор. Аппараты для этих процессов аналогичны. Однако необходимо отметить, что механизм процессов обратного осмоса и ультрафильтрации различен (см. стр. 83).

Обратный осмос и ультрафильтрация имеют принципиальное отличие от обычной фильтрации. Если при фильтрации продукт образуется в виде твердого или аморфного осадка на поверхности фильтра, то при обратном осмосе и ультрафильтрации продуктами являются два раствора, один из которых обогащен растворенным веществом. В этих процессах накопление растворенного вещества у поверхности мембраны недопустимо, так как приводит к резкому снижению селективности и проницаемости мембраны.

Селективность φ (в %) процесса разделения с помощью полупроницаемых мембран обычно определяют следующим образом:

$$\varphi = \left(\frac{x_1 - x_2}{x_1} \right) 100 = \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \right) 100 \quad (I,6)$$

где x_1 и x_2 — концентрации растворенного вещества в исходной смеси и в фильтрате.

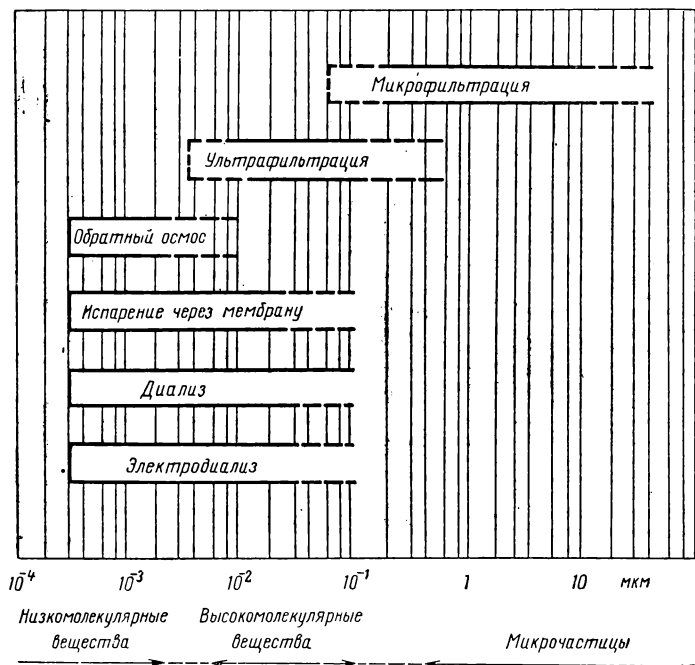


Рис. I-2. Границы применения мембранных методов разделения жидких систем.

Проницаемость (или удельная производительность) G выражается количеством фильтрата V , получаемого в единицу времени τ с единицы рабочей поверхности F мембраны [в л/(м²·ч), л/(м²·сут), кг/(м²·ч)];

$$G = \frac{V}{F\tau} \quad (I,7)$$

Иногда селективность процесса выражают с помощью фактора разделения α_{AB} :

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (I,8)$$

где y_A и y_B — мольные концентрации компонентов A и B в фильтрате; x_A и x_B — молярные концентрации компонентов A и B в исходной смеси.

Если мембранный процесс применяют для отделения от растворителя больших коллоидов или взвешенных микрочастиц (размером 0,1—10 мкм), то такой метод разделения называют *микрофильтрацией*.

Области применения различных мембранных методов разделения жидких систем представлены на рис. 1-2.

ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

В последнее десятилетие обратный осмос и ультрафильтрация интенсивно изучаются, в результате чего выявлены рассмотренные ниже возможности этих методов и области их практического применения.

Химическая технология и нефтепереработка

В химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности обратный осмос и ультрафильтрация могут с успехом применяться для решения следующих проблем:

разделение азеотропных и близкикопнящих смесей;

разделение нетермостойких смесей;

сдвиг равновесия в химических реакциях путем удаления одного из продуктов реакции;

Таблица 1-1. Разделение азеотропных смесей методом обратного осмоса

№ мембраны	Система $A - B$	Содержание компонента A , мольн. %		α_{AB}	Проницаемость, кг/(м ² ·ч)
		в исходной смеси	в фильтрате		
1	Метилловый спирт — бензол	61,4	71,5	1,58	0,73
2	Этиловый спирт — n -гептан	67,0	84,0	2,59	71,6
3	Этиловый спирт — четыреххлористый углерод	38,5	48,5	1,50	100,0
4	Этиловый спирт — бензол	44,8	48,0	1,14	2,5
5	Этиловый спирт — циклогексан	44,5	74,0	3,55	43,3
6	Этиловый спирт — толуол	81	84	1,23	28,8
7	n -Пропиловый спирт — бензол	20,9	26,1	1,34	28,1
7	n -Пропиловый спирт — толуол	60,0	58,6	0,94	3,65
7	Изопропиловый спирт — бензол	39,3	33,7	0,79	3,2
7	Изопропиловый спирт — толуол	77,0	71,9	0,76	2,71
7	Изобутиловый спирт — толуол	50,0	42,5	0,74	1,46
8	n -Бутиловый спирт — циклогексан	11,0	41,5	5,74	3,85
9	n -Бутиловый спирт — толуол	37,0	39,0	1,09	37,7
10	Изобутиловый спирт — бензол	10,0	13,0	1,35	30,0

концентрирование растворов;
отделение и очистка высокомолекулярных или коллоидных растворенных веществ из растворов, которые содержат низкомолекулярные примеси (соли, кислоты, спирты и т. д.);

разделение минеральных солей;

водоподготовка и глубокая очистка сточных вод и др.

В табл. I-1 — I-2 приведены опытные данные [18, 19], полученные при разделении бинарных смесей азеотропного состава на лабораторной установке при рабочем давлении 6,86 МН/м² (70 кгс/см²) с использованием ацетатцеллюлозных мембран.

Как видно из табл. I-1, разделение азеотропных смесей методом обратного осмоса происходит довольно успешно.

То же самое наблюдается и в отношении процессов разделения [18, 19] веществ одного и того же гомологического ряда и изомеров (табл. I-2). По-видимому, различие в скорости проницания зависит от степени набухания в компонентах разделяемой смеси (см. стр. 87).

Таблица I-2. Разделение некоторых соединений одного гомологического ряда и изомеров [33] на ацетатцеллюлозных мембранах ($P = 6,86 \text{ МН/м}^2 = 70 \text{ кгс/см}^2$)

Система А — В (мольное соотношение в исходном растворе 50 : 50)	α_{AB}	Проницаемость, кг/(м ² ·ч)
Бензол — толуол	1,14	8,1
n-Ксилол — бензол	1,25	11,5
n-Ксилол — толуол	1,20	4,57
n-Гептан — n-гексан	1,17	1,14
n-Пропиловый спирт — изопропиловый спирт	0,92	2,08
n-Бутиловый спирт — изобутиловый спирт	1,30	0,83
n-Бутиловый спирт — третичный бутиловый спирт	1,13	1,66
трет-Бутиловый спирт — втор-бутиловый спирт	1,04	1,7
n-Ксилол — o-ксилол	1,19	1,04
m-Ксилол — o-ксилол	1,30	6,24

В Приложении II приведены результаты опытов по разделению водных растворов некоторых органических соединений. Во всех опытах наблюдалось преимущественное проницание через мембрану воды.

Большое число исследований посвящено разделению и концентрированию водных растворов минеральных солей [11—13, 15, 16, 19—23]. Высокая селективность наблюдается при разделении водных растворов солей на мембранах отечественного производства. Ниже приведены некоторые результаты, полученные при использовании ацетатцеллюлозных мембран [12], изготовленных в НИИПМ Г. З. Нефедовой и Н. Е. Кожевниковой [$P = 9,8 \text{ МН/м}^2$ (100 кгс/см²) $t_{ж} = 20 \pm 3^\circ\text{C}$, $x_1 = 0,05$ моль/л:

Мембрана 1		Мембрана 2			
Соль	Φ	Соль	Φ	Соль	Φ
NaCl	96,6	NaCl	91,2	KNO ₃	79,6
KCl	86,5	KCl	85,2	Co(NO ₃) ₂	98,5
BaCl ₂	96,8	LiCl	95,0	Cu(NO ₃) ₂	86,6
NaBr	90,5	BaCl ₂	98,4	Na ₂ SO ₄	98,3
NaNO ₃	84,7	MnCl ₂	98,7	K ₂ SO ₄	97,1
KNO ₃	75,5	CoCl ₂	98,8	CuSO ₄	99,7
Ca(NO ₃) ₂	94,5	NiCl ₂	99,1	MgSO ₄	99,6
Na ₂ SO ₄	98,7	NaF	97,0	ZnSO ₄	99,6
K ₂ SO ₄	98,5	NaBr	86,2	CoSO ₄	99,6
CaSO ₄	99,5	NaNO ₃	86,6	Al ₂ (SO ₄) ₃	99,8

Возможность осуществления высокопроизводительных непрерывных ультрафильтрационных процессов разделения веществ с сильно различающимися размерами молекул чрезвычайно важна для проведения химического, нефтехимического и биохимического синтеза. Например, если в растворе протекают реакции $A + B \rightleftharpoons C$ и $C + B \rightarrow D$, причем обратная и побочная реакции нежелательны, то с помощью ультрафильтрации можно выделять продукт C , если размеры его молекул существенно отличаются от размеров молекул остальных веществ. При этом сводится к минимуму как обратная реакция, так и побочная, если их константы скоростей не слишком велики.

Ультрафильтрация может служить основой для осуществления крупномасштабных технологических процессов разделения полимеров (в растворе) на четко определенные фракции по молекулярным весам.

Очистка ряда нефтяных продуктов, в особенности смазочных материалов, гидравлических присадок и топлива, — перспективные направления реализации ультрафильтрационного процесса. Сuspendированные коллоидные материалы,

например воск, минеральные частицы, диспергированная вода, продукты окисления полимеров, могут быть удалены ультрафильтрацией.

Если примесный компонент имеет небольшой молекулярный вес, ультрафильтрация может быть использована для получения концентрата чистого продукта. Ультрафильтрация в таком случае является аналогом диализа, но менее трудоемким процессом и более экономичным по времени и занимаемым производственным площадям. Если продукт должен быть высокочистым, проводят диафильтрацию (см. стр. 110). Как правило, высокопроницаемые ультрафильтрационные мембраны позволяют проводить очистку в 10—100 раз быстрее, чем в аналогичном процессе диализа.

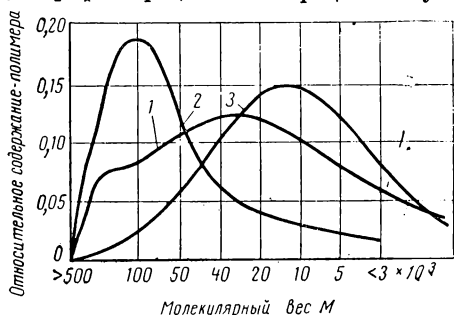


Рис. 1-3. Молекулярно-весовое разделение поливинилпирролидона:

1 — нефракционированный продукт ($M \approx 30\,000$); 2 — концентрат после ультрафильтрации ($M \approx 200\,000$); 3 — фильтрат после ультрафильтрации ($M \approx 13\,000$).

Если целевой продукт имеет низкий молекулярный вес и проникает через мембрану, а примесь удерживается мембраной, то ультрафильтрацией можно получить чистый продукт непосредственно в фильтрате и с той же концентрацией, что и в исходном растворе. Этот случай более предпочтителен, чем диализ, поскольку последний, хотя и гарантирует высокие результаты, приводит к излишнему разбавлению продукта растворителем.

Предварительное фракционирование по молекулярным весам дает большой эффект при последующем фракционировании на хроматографических колонках [24]. Так, если смесь должна быть фракционирована в широком диапазоне молекулярно-весового распределения, то применение гель-хроматографии малоэффективно, так как для достижения нужной степени разделения индивидуальных компонентов раствор должен быть пропущен через ряд колонок. Но если исходную смесь предварительно разделить с помощью ультрафильтрации на несколько фракций, то дальнейшее фракционирование на хроматографических колонках не представляет труда. При этом разделение будет проведено не только быстрее, но и качественней. Более того, ультрафильтрацией растворов, вытекающих из колонок, можно получить концентраты с еще большей степенью разделения.

На рис. 1-3 показано молекулярно-весовое распределение исходного и фракционированного с помощью ультрафильтрации поливинилпирролидона (использовались мембраны, задерживающие вещества с молекулярным весом от 50 000 и выше). Помимо того, что данный процесс очень эффективен, использование ультрафильтрации в гель-хроматографии позволяет быстро оценить молекулярно-весовое распределение простым измерением вязкости или концентрации.

В некоторых случаях очень эффективное разделение можно провести с помощью мембран, способных обменивать ионы. Такие мембраны значительно сильнее удерживают ионизированные растворенные вещества, чем неионизированные, даже если размеры молекул одинаковы. Оказывается возможным эффективно разделять смеси простых электролитов (например, $MgSO_4$, $NaCl$ и т. п.) от неэлектролитов (например, спиртов, сахаров и т. п.).

Интересно применение ультрафильтрации для разделения амфотерных веществ. Например, аминокислоты в нейтральных средах являются диэлектриками (легко проникают через заряженную мембрану). В кислой или щелочной средах аминокислоты ионизированы (задерживаются мембраной). Регулируя pH среды, можно по желанию пропускать аминокислоты вместе с низкомолекулярными веществами в фильтрат или удерживать в растворе над мембраной [9].

Разделительная ультрафильтрация может быть применена для изучения ассоциативных процессов, мицеллообразования, ионных связей концевых групп протеинов и т. п. (ультрафильтрацией растворов определяют, какая доля вещества участвовала в реакциях исследуемого процесса).

Перечень примеров применения обратного осмоса и ультрафильтрации может быть значительно расширен, но и из сказанного выше очевидно, что эти методы обладают большими потенциальными возможностями для решения многих задач химической технологии. Однако практическое применение эти методы находят пока еще преимущественно для водоподготовки и очистки сточных вод предприятий химических, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств (см. стр. 21), а также для концентрирования и разделения водных растворов солей.

Биология и медицина

Одним из наиболее перспективных направлений в использовании обратного осмоса и ультрафильтрации является производство и выделение биологически активных веществ, вакцин, вирусов, ферментов, нуклеокислот и т. д. [8, 11, 13—16, 23—25].

Весьма многообещающе применение ультрафильтрации для фракционирования кровяной плазмы, содержащей альбумин ($M \approx 69\,000$), глобулины ($M \approx 140\,000—150\,000$) и макроглобулины ($M \approx 1\,000\,000$). Мембраны, задерживающие альбумин, позволяют отделять протеины плазмы от низкомолекулярных веществ, тогда как мембраны с более крупными порами могут быть использованы для отделения альбумина от глобулинов. Набор таких мембран в соответствующем порядке позволяет создать компактную установку. Такой метод фракционирования может быть с успехом применен для разделения протеинов различного строения [24].

Процессы экстракции в фармацевтической промышленности на растительных и животных веществах, например алкалоидах, гормонах, наркотиках и т. д., часто осложняются цветными веществами, водорастворимыми полимерами и другими примесями, которые, если их не удалить, придают цвет продуктам или затрудняют их кристаллизацию. Во многих случаях простая ультрафильтрация экстракта через мембрану, проницаемую для продукта, но не проницаемую для загрязнений, дает чистый, бесцветный раствор, из которого легко получить высокочистый кристаллический продукт. При получении ферментных препаратов из культур микроорганизмов неотъемлемой стадией технологического процесса является концентрирование ферментных растворов с применением таких методов, как вакуум-выпаривание, сублимационная сушка, сушка распылением, вымораживание, охлаждение органическими растворителями или солями и др. В этих методах концентрирование раствора связано либо с действием температур, либо с глубокими изменениями физико-химических свойств ферментного раствора.

Разбавленные растворы, содержащие различные низкомолекулярные вещества, способные образовывать осадки, с помощью ультрафильтрации могут быть легко очищены и сконцентрированы, причем более качественно и быстрее, чем при использовании выпаривания, вымораживания или других широко распространенных методов.

Ниже представлены опытные данные [25] по ультрафильтрации раствора культуры микроорганизмов, выращенной при глубинном способе культивирования:

Давление, МН/м ² (кгс/см ²)	0,29	(3,0)	0,59	(6,0)	1,48	(15,0)	3,92	(40,0)
Культуральная жидкость	a	б	a	б	a	б	a	б
Содержание сухих веществ в фильтрате, масс. %	0,9	0,9	0,8	0,7	0,8	0,6	0,7	0,5
Активность фильтрата, ед/мл	0,01	0,02	0,00		0,00		0,00	

В одной серии опытов использовалась культуральная жидкость *a*, прошедшая предварительную грубую очистку на центрифуге с фактором разделения $K_p = 30$, в другой — культуральная жидкость *б* прозрачного вида, достигнутого центрифугированием при $K_p = 2340$. Из приведенных данных видно, что при $P \approx 0,3$ МН/м² (3 кгс/см²) имеются весьма незначительные потери ферментативной активности с фильтратом, а при $P \approx 0,6$ МН/м² (6 кгс/см²) и выше эти потери практически отсутствуют.

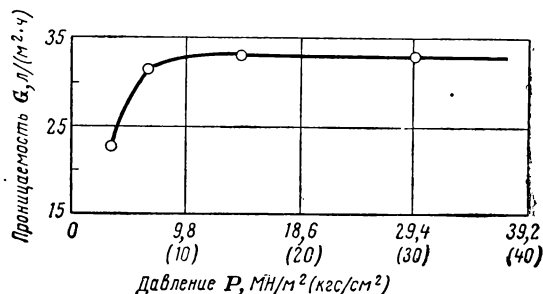


Рис. I-4. Зависимость проницаемости ультрафильтрационной мембраны от давления [25] (культуральная жидкость *Endomycopsis*, штамм 78).

При этом проницаемость мембраны при давлениях выше 0,6 МН/м² (6 кгс/см²) практически остается постоянной (рис. I-4). Поэтому проведение процесса ультрафильтрации культуральных жидкостей на мембранах, использованных в работе [25], целесообразно при сравнительно невысоких давлениях [порядка 0,3—0,6 МН/м² (3—6 кгс/см²)].

При концентрировании культуральной жидкости ее начальный объем уменьшился в 100 раз, а содержание сухих веществ по сравнению с исходным раствором повысилось в 7,6 раза; при этом глюкоамилазная активность возросла в 98,2 раза в единице объема. Благодаря тому, что в фильтрат ушла основная масса неактивного белка, удельная активность в концентрате повысилась в 6,1 раза. Таким образом, применение ультрафильтрации позволяет не только концентрировать ферментные растворы с полным сохранением их ферментативной активности, но и добиться (при наличии соответствующих мембран) значительной степени их очистки.

Очистка растворов некоторых веществ бывает необходима для проведения точных анализов. При этом ультрафильтрация может оказаться наиболее простым и эффективным методом очистки. Например, ультрафильтрацией крови через микропористые мембраны можно получить фильтрат, в котором легко определить содержание глюкозы простым колориметрическим методом, так как в фильтрате отсутствуют протенины, полисахариды и другие высокомолекулярные вещества, влияющие на результат анализа [9, 24].

Особенно ценно то, что с помощью ультрафильтрации можно быстро обработать большие количества разбавленных растворов и получить высококонцентрированные препараты [9, 24]. Например, в медицине и биологии часто необходим быстрый количественный анализ следов анализируемых веществ. Ультрафильтрация позволяет быстро сконцентрировать раствор на несколько порядков и провести точные анализы вытяжек спинномозговой жидкости, плевральной и слизистых жидкостей, желудочного сока, венозной крови и т. п. Пропуская через полупроницаемую мембрану раствор с микроорганизмами, в концентрате можно получить достаточное количество микробов, чтобы провести точные анализы. Поскольку ультрафильтрацию можно проводить практически при любых температурах, ее используют при исследовании анаэробных бактерий, живущих при повышенных температурах.

Ультрафильтрация оказывается полезной при проведении анализов растворов на содержание бактерий (из так называемых чистых трубопроводов заводов пищевых производств (мясомолочных, сыроваренных и др.), а также при проведении анализов растворов органических веществ, в которых могут развиваться микроорганизмы. Мембраны, используемые для проведения анализов, должны быть очень высокого качества. Перед употреблением их поверхность рекомендуется тщательно исследовать (например, под микроскопом).

Ультрафильтрация может быть успешно применена и непосредственно в медицинской практике, например [26] при лечении острой и хронической почечной недостаточности. Посредством непрерывной диализации из крови больного человека удаляются токсины и продукты обмена веществ. Для этих целей используют мембраны, удерживающие только альбумин и другие высокомолекулярные вещества. В фильтрат проходят соединения, имеющие относительно небольшой молекулярный вес, и все низкомолекулярные вещества, причем без существенного изменения их концентраций. При введении в полученный стерильный препарат соответствующих компонентов в нужной концентрации получают кровь необходимого состава, которую вводят пациенту. Преимущество этого метода очистки перед диализом в том, что очистка крови производится быстрее и на менее громоздких аппаратах. Кроме того, с помощью ультрафильтрации можно удалять некоторые вредные вещества, трудно отделяемые обычным методом диализа.

Таким образом, ультрафильтрация может быть успешно применена для получения стерильных жидкостей. Эффективность ультрафильтрации значительно повышается, если раствор предварительно очищается обычной фильтрацией или центрифугированием. В связи с этим выделяют следующие группы жидкостей, подвергаемые ультрафильтрационной обработке [24]:

1. Жидкости, не требующие предварительной обработки: дистиллированная вода, растворы крови, многие медицинские препараты, не содержащие сывороток, растворы наркотических и обезболивающих средств, растворы витаминов, антибиотиков, вакцин, препараты вирусов, «синтетические» бульоны для выращивания бактерий.

2. Жидкости, требующие предварительной обработки: водопроводная вода, медицинские препараты, содержащие сыворотку, натуральные бульоны для выращивания бактерий, растительные и минеральные масла, сыворотки, растворы, содержащие тонкодисперсные частицы.

3. Жидкости, требующие тщательной предварительной обработки: некоторые сыворотки, плазма крови, протамбин и фибриноген, аллергены.

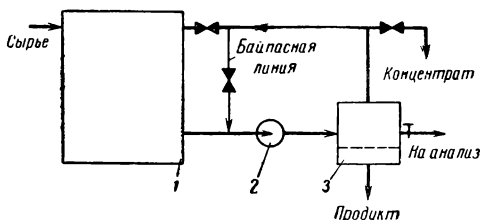


Рис. 1-5. Технологическая схема процесса с включением ультрафильтрационного аппарата:

1 — реактор; 2 — циркуляционный насос; 3 — ультрафильтрационный аппарат.

Однако обратный осмос и ультрафильтрация могут применяться не только как отдельные самостоятельные операции, но и включаться непосредственно в технологический цикл. Часто это может давать очень хорошие результаты. Например, при производстве антибиотиков, гормонов, витаминов, являющихся продуктами микробиологических процессов, важен не только способ их выделения, но и сохранение биологической активности микрофлоры, поддержание ее концентрации в реакторе на определенном уровне.

На рис. 1-5 показана принципиальная схема непрерывного процесса, включающего ультрафильтрационный аппарат. В установке имеется реактор 1, циркуляционный насос 2, создающий сравнительно невысокое давление, ультрафильтрационный аппарат 3 с полупроницаемыми мембранами, приборы контроля и регулировки. Такая схема установки может быть использована для проведения многих процессов, например гидролиза высокомолекулярных и полимерных веществ с помощью ферментов (полупроницаемые мембраны при этом пропускают в фильтрат только продукты гидролиза).

Пищевая технология

Развитие высокопроницаемых мембран открывает новую эру в производстве пищевых концентратов и обезвоживании пищевых продуктов [8, 27—30]. Обезвоживание фруктовых и овощных соков, сиропов, экстрактов может осуществляться ультрафильтрацией намного дешевле, чем, например, выпариванием или вымораживанием, и без потерь летучих компонентов и ухудшения вкуса, что часто сопровождается концентрированием выпариванием. Особенно перспективно сочетание методов обратного осмоса и ультрафильтрации в молочной промышленности. Цельное молоко и сливки, например, могут быть ультрафильтрационно сконцентрированы при низких давлениях, что значительно снижает расходы на их транспортирование и хранение. Затем концентрат вновь можно разбавить водой и полученный продукт не будет отличаться от исходного. В сущности любой раствор, содержащий протеин, независимо от происхождения примесей, которые он может содержать, может быть дешево и эффективно сконцентрирован и очищен ультрафильтрацией.

Свекольные и тростниковые сахарные экстракты содержат полисахариды, лигнины и другие коллоидные примеси, которые придают цвет или привкус кристаллическому продукту или снижают его выход. Они обычно удаляются химическими методами осаждения, фильтрацией или седиментацией — при значительной стоимости и ограниченной эффективности. Ультрафильтрация сырого сахарного сока дает чистый, свободный от коллоидов фильтрат, из которого сахара может быть прямо кристаллизована с высоким выходом и чистотой. Сейчас известны такие мембраны, задерживающие сахарозу, которые можно использовать для концентрирования раствора сахара и снижения концентрации инвертированного сахара и солей. Это позволяет не только снизить нагрузку на выпарные системы и себестоимость процесса кристаллизации, но также повысить выход кристаллов и снизить потери с осадком.

Так, по данным [30], стоимость 1 л кленового сиропа, полученного концентрированием (в 30—40 раз) кленового сока кипячением при атмосферном давлении, составляет 13 центов. Эта стоимость может быть снижена на 54%, если предварительно из кленового сока удалить 75% воды с помощью обратного осмоса.

В работах [8, с. 295, 11, 27] по обезвоживанию фруктовых соков, экстрактов кофе, белков, различных эссенций, пива и других пищевых продуктов показано, что качество обработанных ультрафильтрацией продуктов не только не ухудшается, но в ряде случаев даже улучшается (это, по-видимому, объясняется отсутствием в продукте вредных микроорганизмов и сохранением в нем нужных кислот и солей). При использовании ацетатцеллюлозных мембран удалось провести концентрирование яблочного сока до содержания в нем твердых веществ 40%. Рабочее давление при этом было достаточно высоким — около $17,0 \text{ МН/м}^2$ (175 кгс/см^2), так как осмотическое давление сконцентрированного продукта велико, что видно, например, из следующих данных [28]:

Продукт	π , МН/м ² (кгс/см ²)
Сок сахарной свеклы	3,43 (35)
Экстракт кофе	2,45 (25)
Фруктовые соки	1,48 (15)
Концентраты соков	9,80 (100)

В удаляемом фильтрате содержалось менее 1% растворенных веществ, главным образом кислот. Наилучшие результаты получены при концентрировании апельсинового сока.

Одной из интересных областей применения обратного осмоса в пищевой промышленности является концентрирование яичного белка [30], так как нет других методов для этой цели, без денатурирования в нем протеинов. Обработка яичного белка в аппарате с ацетатцеллюлозной мембраной позволяет получать продукт с высоким содержанием протеинов — до 30% (при концентрации протеинов в исходном яичном белке 10,7%).

Ультрафильтрация представляет большой интерес для выделения декстринов из крахмала, спиртов из растворов, получающихся при брожении различных продуктов, аминокислот и многих других веществ из различных отходов пищевой промышленности [30]. При непрерывной ультрафильтрации через мембрану может проникать целевой продукт и низкомолекулярные вещества, которые при необходимости можно разделить последующей ультрафильтрацией через более микропористые ультрафильтры. Образующийся концентрат возвращается в реактор. Такой процесс не сложен, но позволяет получать чистый продукт и сохранять в реакторе оптимальную концентрацию микроорганизмов и ферментов. Количество отходов при этом мало.

В качестве конкретного примера применения ультрафильтрации для обработки пищевых продуктов можно рассмотреть пастеризацию пива [14, с. 107]. При ультрафильтрации пива удаляются бактерии и высокомолекулярные вещества, ухудшающие качество пива. Эффективность процесса повышается, если предварительно раствор проходит очистку на стекловолокнистых фильтрах. К основным преимуществам очистки пива ультрафильтрацией относятся:

высокая производительность ультрафильтрационных установок, экономия производственных площадей;

экономичность процесса: обработка ультрафильтрацией в 2,5 раза дешевле обработки пастеризацией;

повышение качества (увеличение срока хранения без ухудшения вкуса).

Стоимость установки производительностью 20 м³/ч при рабочем давлении 0,167 МН/м² (1,7 кгс/см²) и 15-часовом цикле между операциями очистки мембран оценивается в 12 000 долларов. Следует отметить, что такая установка может быть применена для обработки молочных продуктов и стерилизации лекарственных препаратов, получения протеинов (с одновременным удалением солей) из крови животных на бойнях и др.

Обработка воды

Проблема очистки сточных вод с каждым годом становится все более актуальной. В нашей стране развитие экономики основано на всенародной собственности на средства производства и природные ресурсы и является плановым. Поэтому имеются большие возможности для лучшей охраны природы, в том числе предотвращения загрязнения водоемов.

За последние годы Коммунистическая партия и Советское правительство приняли ряд постановлений, в которых перечисляются меры, необходимые для улучшения охраны природы и более рационального использования водных ресурсов нашей страны, в том числе необходимость тщательной очистки сточных вод перед сбросом их в водоемы, разработка и внедрение технологических схем с замкнутым оборотом воды.

В связи с этим все большее внимание исследователей и инженеров уделяется модификации действующих и разработке новых методов обработки стоков. Среди последних особое место занимают обратный осмос и ультрафильтрация.

В отличие от традиционных методов очистки воды обратный осмос и ультрафильтрация позволяют одновременно очищать воду от органических и неорганических компонентов, бактерий, вирусов и других загрязнений. При этом часто удается довести концентрат до уровня, при котором становится рентабельной регенерация растворенных веществ с использованием очищенной воды для нужд производства. Таким образом, эти методы позволяют одновременно решать проблемы водоснабжения, водоочистки и утилизации ценных отходов [6, 8, 30—32]. Проведен ряд исследований по разделению компонентов как в реальных сточных водах, так и в модельных растворах, близких по составу к промышленным стокам, на ацетатцеллюлозных мембранах [6, 8, 11, 15, 30—38].

При разделении водных растворов солей [37] установлена высокая селективность метода (исключение составляло разделение боратов). На примере разделения анионов показано, что селективность для данного компонента не зависит от того, проводится ли разделение бинарного или многокомпонентного раствора.

В ряде работ [33, 39] изучался процесс очистки воды (в большинстве случаев селективность превышала 90%) от характерных примесей, присутствующих в ряде бытовых и промышленных сточных вод (Приложения III—IV).

Изучался [33] также процесс очистки воды от микроорганизмов ультрафильтрацией. Разделению подвергались растворы 6 различных типов микроорганизмов при концентрациях от 160 000 единиц на миллилитр. В десяти опытах очищенная вода была полностью стерильна и лишь в одном случае в ней были обнаружены бактерии, что авторы объясняют возможным дефектом мембраны или случайным попаданием бактерий в систему.

Таблица I-3. Результаты очистки сточных вод различных производств на ацетатцеллюлозных мембранах отечественного производства [31]

Источник воды	Разделяемый компонент	Давление, МН/м ² (кгс/см ²)	Концентрация растворенных веществ в исходной воде, мг/л	Селективность, %
Производство нитрилакриловой кислоты	Cu ⁺ , Cu ²⁺	9,8 (100)	740	100
I стадия производства окиси пропилена и стирола жидкофазным методом	Этилбензол, гидроперекись этилбензола и другие органические соединения	9,8 (100)	18 860 (ХПК)*	85,6
Комбинат синтетического волокна	Капролактam и другие органические соединения	9,8 (100)	1 800 2 000 (ХПК)	100 100
Текстильный комбинат (после промывки шерсти)	Растворенные органические вещества	2,94 (30)	24 480 (ХПК)	95
	Вирусы	9,8 (100)	1,5	100
Санитарно-бытовая вода	Растворенные органические вещества	9,8 (100)	92 (ХПК)	90
	Взвеси		15	100

* ХПК — химическое потребление кислорода (определяет содержание органических веществ в растворе).

Данные, приведенные в табл. I-3, показали, что на мембранах отечественного производства оказывается возможным проводить очистку сточных вод от самых различных по природе растворенных веществ.

В последующем проводилось более детальное изучение процесса разделения двух типов сточных вод, очистка и концентрирование которых имеют важное народнохозяйственное значение: жидких радиоактивных отходов низкого уровня активности и сточных вод с различных стадий целлюлозно-бумажных производств.

Жидкие радиоактивные отходы составляют большую часть отходов в атомной энергетике, радиационнохимической промышленности и радиохимических производствах. Сбросные воды — отходы низкого уровня активности (с удельной активностью меньше 10^{-7} Ки/л) — из-за большого объема хранить нецелесообразно [31, 40].

Поэтому они подвергаются обработке: вода очищается до предельно допустимых концентраций по всем присутствующим изотопам, а сами изотопы концентрируются до минимально возможного объема и в таком виде передаются на захоронение. Современные схемы очистки сбросной воды являются очень сложными и требуют значительных расходов дорогостоящих химических реагентов.

Эксперименты по применению обратного осмоса для очистки и концентрирования сбросной воды проводились на модельных радиоактивных растворах и на сбросных водах [31, 40]. В табл. I-4 представлены результаты, полученные при разделении растворов NaNO_3 с добавками радиоактивных изотопов на ацетатцеллюлозной мембране при давлении $9,8 \text{ МН/м}^2$ (100 кгс/см^2).

Таблица I-4. Результаты очистки воды от радиоактивных изотопов [40]

Изотоп	Активность, Ки/л		Селективность по активности, %	Проницаемость, л/(м ² ·ч)
	исходного раствора	фильтрата		
¹³¹ I	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$4,39 \cdot 10^{-9}$	98,9	11,7
¹³⁷ Cs	$5,16 \cdot 10^{-6}$	$3,32 \cdot 10^{-8}$	99,5	11,5
	$3,42 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	97,0	
⁸⁹ Sr	$4,09 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	98,6	10,9
	$7,80 \cdot 10^{-5}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$	97,7	
⁶⁰ Co	$3,83 \cdot 10^{-5}$	$2,28 \cdot 10^{-7}$	99,5	11,0
	$7,70 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	99,8	
¹⁴⁴ Ce	$6,49 \cdot 10^{-6}$	$3,37 \cdot 10^{-8}$	99,5	10,9
	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$3,29 \cdot 10^{-7}$	99,2	
⁹⁵ Zr	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$9,46 \cdot 10^{-8}$	99,2	10,7
	$7,68 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$	99,7	

Приведенные данные показывают, что во всех случаях активность воды после очистки снижается на 2—3 порядка. Последующие испытания, проведенные на реальной сбросной воде, подтвердили высокую эффективность обратно-осмотической очистки радиоактивных отходов. В частности, применяя ацетатцеллюлозные мембраны, удается на два порядка снизить активность сбросных вод и достигнуть 100-кратного уменьшения их объема.

На основе проведенных исследований были разработаны варианты технологических схем очистки и концентрирования сбросных вод с использованием

обратноосмотических установок, которые позволяют сократить число стадий переработки и резко снизить расход химических реагентов (рис. I-6).

Для изучения влияния радиоллиза ацетатцеллюлозных мембран на технологические показатели проводилось облучение образцов мембран на кобальтовом γ -источнике [40]. Снижение селективности с одновременным повышением проницаемости, происходящем за счет деструкции ацетатцеллюлозы, оказалось весьма малым до значения поглощенной дозы в 2 Мрад. Расчеты показали, что в процессе обработки жидких отходов низкого уровня радиоактивности срок службы мембран не будет лимитироваться радиолитическими процессами.

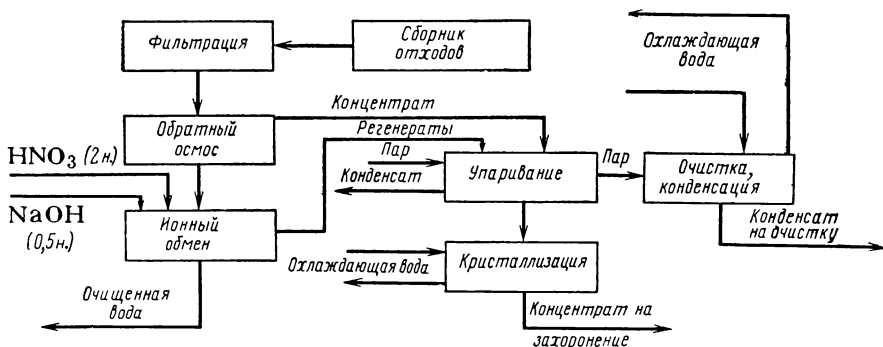


Рис. I-6. Принципиальная схема очистки радиоактивных сточных вод низкого уровня активности с использованием одноступенчатой обратноосмотической установки.

Исследования возможности очистки стоков целлюлозно-бумажных производств проводились на отходящих водах с различных стадий производства Байкальского целлюлозного завода [41]. В табл. I-5 представлены данные, полученные при очистке сточных вод методом обратного осмоса на ацетатцеллюлозных мембранах при давлении $8,6 \text{ МН/м}^2$ ($87,5 \text{ кгс/см}^2$).

Таблица I-5. Результаты очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств на ацетатцеллюлозных мембранах [32, 41]

Тип сточной воды	Цветность, градусы		Селективность по цветности, %	Окисляемость, мг/л		Селективность по окисляемости, %	Проницаемость, $\frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$
	исходной воды	фильтра		исходной воды	фильтра		
* «Белый поток»	360	22	94,0	184	14,8	92,0	16,1
** «Черный поток»	2620	25	99,0	640	32,0	95,0	21,0
*** Смешанный поток	2130	10	99,5	320	15,2	95,4	20,0
Конденсаты выпарных цехов	3210	17	99,4	610	47,2	92,4	19,1
После биологической очистки	3620	24	99,3	408	5,6	98,8	26,2

* Сточные воды после стадии отбелки целлюлозы.

** Сточные воды после стадий механической обработки древесины и ее варки.

*** Стоки после смешения белого и черного потоков.

Данные табл. I-5 и результаты последующих опытов по концентрированию стоков показали, что в большинстве случаев очищенная вода может использоваться вновь для нужд производства.

Исследование процесса ультрафильтрации сточных вод проводилось на ацетатцеллюлозных мембранах с относительно крупными порами, а также на динамических мембранах, полученных на пористых графитовых трубках с использованием в качестве мембранообразующей добавки гидроокиси железа (см. стр. 42).

Сравнение результатов обратноосмотической и ультрафильтрационной очистки вод показало, что в ряде случаев более эффективно использовать для обработки отходящих вод метод ультрафильтрации, поскольку он обеспечивает необходимую степень очистки и достаточно высокую проницаемость при значительно меньших рабочих давлениях, чем требуется в обратном осмосе.

Как видно из представленных выше результатов, почти во всех случаях наблюдается хорошее разделение растворенных в сточных водах неорганических и органических веществ и микроорганизмов. Причем отмечается [37], что в большинстве случаев разделение ионов при обработке сточных вод лучше по сравнению с разделением тех же ионов в модельных водных растворах, что приписывается способности этих ионов образовывать комплексы с органическими веществами, присутствующими в сточной воде.

Следует особо отметить тот факт, что очищенная мембранными методами вода может использоваться как для повторного применения в производстве [30, 34, 35, 42], так и для питьевых нужд при небольшом дополнительном хлорировании [34]. Ниже приводятся данные по очистке сточной воды с целью получения питьевой воды [34]:

Растворенные вещества	Концентрация исходного раствора, мг/л	Концентрация очищенной воды, мг/л	Селектив- ность, %
Хлориды	1075	18,5	98,5
Ионы железа	0,57	0,17	70,0
Нитраты	0,60	0,20	66,7
Моющие вещества	0,25	0,00	100,0
НВЧБ *	4800	4,00	~100,0

* Наиболее вероятное число бактерий в 100 мл пробы.

Специальное исследование [33] было посвящено изучению возможности снижения жесткости воды методом обратного осмоса на ацетатцеллюлозных мембранах. Часть полученных в этой работе результатов представлена в табл. I-6.

Таблица I-6. Результаты опытов по умягчению природных вод [33]
Р = 6,86 МН/м² (70 кгс/см²)

Жесткость (по СаСО ₃), мг/л		Проницаемость, л/(м ² ·ч)
исходного раствора	очищенной воды	
Первичная очистка		
843	1	44,8
610	1	48,2
641	4	50,1
340	2	51,4
247	4	50,8
Вторичная очистка		
2,25	0,125	59,6
(CaCl ₂ —H ₂ O)	0,125	60,6
	0,175	59,6
	0,225	62,0
2,54	0,120	59,6
2,14	0,140	60,4
(MgCl ₂ —H ₂ O)	0,140	60,7
	0,260	62,0
2,18		

Как следует из табл. 1-6, при очистке природных вод наблюдалось значительное снижение жесткости, поэтому авторы полагают, что обратный осмос может быть эффективно применен для обработки промышленных и природных жестких вод. При этом получают воду, пригодную для бытовых целей и для подачи в котлы высокого давления. Авторы указывают, что если воду, очищенную с помощью метода обратного осмоса, подвергнуть повторной очистке тем же способом, то полученная вода может рассматриваться как ультрачистая и найти применение в электронной, ядерной и полупроводниковой промышленности.

Таким образом:

1. Обратный осмос и ультрафильтрация позволяют очищать сточные воды, содержащие самые различные по природе растворенные вещества.

2. Используя эти методы, можно концентрировать сточные воды в несколько десятков раз, что позволяет сделать рентабельной регенерацию растворенных веществ.

3. Очищенная вода в большинстве случаев может применяться как заменитель свежей воды на различных стадиях производственных процессов.

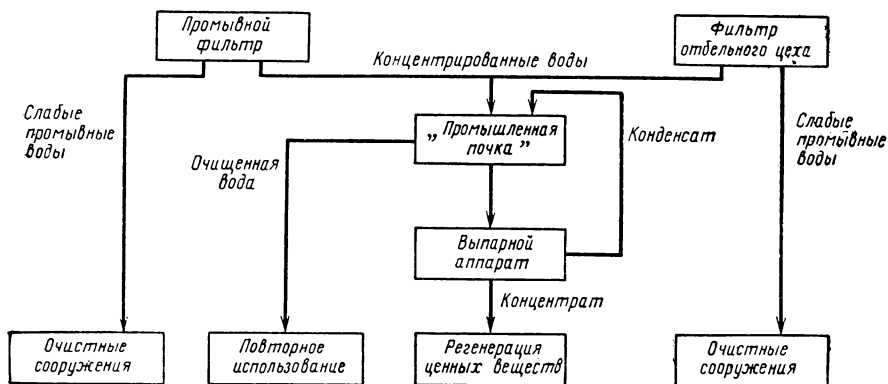


Рис. 1-7. Принципиальная схема очистки сточных вод отбелочного цеха целлюлозно-бумажного производства с использованием «промышленной почки».

На крупных предприятиях обработку сточных вод обратным осмосом и ультрафильтрацией целесообразно проводить до смешения их в общем коллекторе, используя локальные очистные установки на отдельных стадиях процесса или производства. Это позволит во многих случаях заменить обратноосмотические установки более дешевыми — ультрафильтрационными, а также облегчит возможность регенерации ценных веществ из сконцентрированных стоков.

В настоящее время функционируют свыше 1000 установок производительностью по очищенной воде до 1000 м³ в сутки и более. Стоимость очистки на первых установках составляла 0,25 долларов на 1 м³ фильтрата, сейчас приближается к уровню 0,1 доллара на 1 м³. В крупных промышленных установках стоимость очистки, вероятно, будет в 1,5—2 раза меньше. Следует отметить, что фактическая стоимость очистки может быть еще ниже, если одновременно проводить регенерацию растворенных веществ.

Мембранные методы очистки сточных вод получили название «промышленных почек» [32]. На рис. 1-7 представлена одна из возможных схем очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств [32] с применением «промышленной почки» и регенерацией ценных компонентов.

Наибольшее развитие мембранные методы нашли применительно к опреснению соленых вод [1]. Это объясняется прежде всего их экономичностью. Так, по данным [43], расход энергии в кВт·ч на обессоливание 1 м³ морской воды различными методами составил:

Многоступенчатая дистилляция	63,6
Электродиализ	35,8
Обратный осмос	3,7

Разработаны опреснители различной производительности — от нескольких литров (например, домашняя питьевая установка на 12 л) до нескольких тысяч кубических метров в сутки [8, с. 243].

На рис. 1-8 представлена схема 2-ступенчатой опреснительной установки производительностью 3800 м³/сут при давлении 9,8 МН/м² (100 кгс/см²). При условии применения рекуперативной турбины расход энергии в такой

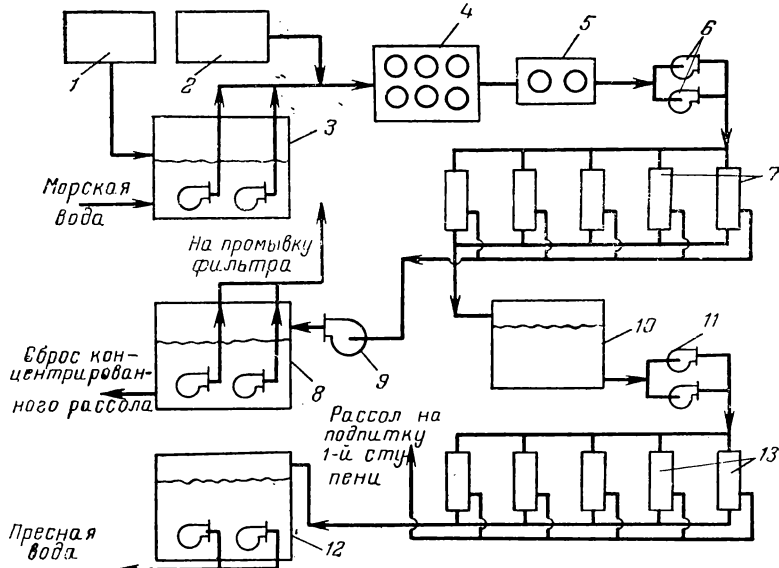


Рис. 1-8. Схема опреснительной установки производительностью 3800 м³/сут

1 — хлорирующее устройство; 2 — pH-метр; 3 — питающая насосная станция; 4 — песчаный фильтр; 5 — деаэратор; 6 — насосная станция I ступени; 7 — мембранные секции I ступени; 8 — сборник концентрата; 9 — рекуперативная турбина; 10 — промежуточный сборник для питания II ступени; 11 — насосная станция II ступени; 12 — сборник пресной воды; 13 — мембранные секции II ступени.

установке составит 4 кВт·ч на 1 м³ пресной воды. Полученная таким способом вода отвечает всем требованиям, предъявляемым к питьевой воде [44, 45].

Мировой океан — величайшее богатство человечества. Уже сегодня он приобретает важнейшее значение как источник питательных веществ и минерального сырья. В океанической воде, например, в весьма малых концентрациях растворены многие редкие элементы, представляющие большую ценность для современной техники. Ориентировочно [46] в морской части планеты сосредоточено 90 млрд. т иода, 5 млрд. т урана, по 3 млрд. т марганца, ванадия и никеля, 6 млрд. т золота. При освоении этих богатств будут использоваться различные методы извлечения веществ из растворов, в том числе, безусловно, обратный осмос и ультрафильтрация, причем наибольшего эффекта следует ожидать в случаях сочетания мембранных методов с другими известными методами концентрирования, разделения и очистки растворов (например, дистилляция, ионный обмен и др.).

Обратный осмос и ультрафильтрация могут применяться и для многих других целей. Так, Министерство обороны США (Управление материального

снабжения) провело испытания [14, с. 96] передвижной установки, успешно действующей по принципу обратного осмоса, производительностью 4 м³/сут по очищенной воде для обеспечения питьевой водой войск в полевых условиях. Этот метод оказался наилучшим по сравнению с другими методами получения питьевой воды для сухопутных войск [47].

Аналогичная установка может быть использована для получения питьевой воды для человека и животных из солоноватых вод в районах пустынь. Предложен ряд конструкций обратноосмотических опреснителей для снабжения питьевой водой потерпевших кораблекрушение в открытом море. Оригинальная конструкция описана в работе [48]. Полый шар из пористого стекла опускается в море на глубину более 250 м. На такой глубине под действием давления, превышающего осмотическое, через полупроницаемые стенки шара внутрь будет проходить пресная вода, которая затем откачивается насосом.

По данным [49, 50], использование мембранных процессов перспективно для систем жизнеобеспечения космических кораблей — в системах регенерации кислорода и воды из продуктов жизнедеятельности человека и биоконтекста.

Краткий и далеко не полный перечень областей применения обратного осмоса и ультрафильтрации позволяет сделать вывод о несомненной их перспективности. Есть все основания предполагать, что с развитием промышленного производства мембран и соответствующей аппаратуры обратный осмос и ультрафильтрация займут ведущее место в решении проблем разделения, концентрирования, очистки жидких систем и охраны природных вод.

МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Основной проблемой при реализации мембранных методов является разработка и изготовление полупроницаемых мембран, которые отвечали бы следующим основным требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- устойчивость к действию среды разделяемой системы и ее компонентов;

- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;

- низкая стоимость (что существенно для многотоннажных производств);

На рис. 1-9 представлена классификация полупроницаемых мембран, в основу которой положены структурная характеристика и метод получения. Предлагаемая классификация не претендует на исчерпывающую полноту и законченность. Вместе с тем она может помочь исследователям искать более краткие пути при разработке новых полупроницаемых мембран, а практикам — при выборе мембраны для осуществления конкретного процесса.

При получении полупроницаемых мембран используют различные материалы: полимерные пленки, стекло, металлическую фольгу и др. Наибольшее распространение получили мембраны на основе различных полимеров. Эти мембраны приготавливаются по специальной технологии, так как первые исследования показали, что, как правило, пленки, выпускаемые промышленностью для других целей, не обладают селективными свойствами. В настоящее время

известно большое число полимерных мембран, подробный перечень которых приведен в монографии Кестинга [51].

В этом разделе будут рассмотрены в основном принципы получения мембран и их характеристики. При этом мы будем придерживаться схемы, представленной на рис. I-9.

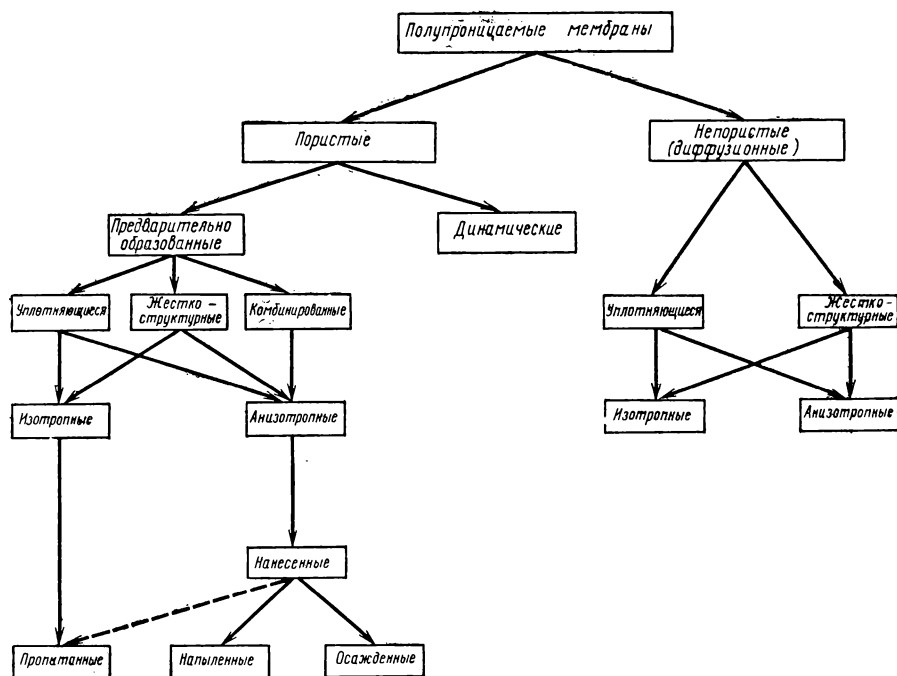


Рис. I-9. Классификация мембран.

Все полупроницаемые мембраны целесообразно подразделить на две основные группы: пористые и непористые.

Непористые (диффузионные) мембраны

Непористые полимерные мембраны являются квазигомогенными гелями, через которые растворитель и растворенные вещества проникают под действием градиента концентраций (молекулярная диффузия). Поэтому такие мембраны часто называют диффузионными. Скорость, с которой проходят через мембрану отдельные компоненты, зависит от энергии активации при взаимодействии переносимых частиц с материалом мембраны. Эта скорость зависит также от подвижности отдельных звеньев мембранной матрицы и от размеров диффундирующих частиц. Обычно скорость диффузии тем выше, чем слабее связаны между собой отдельные звенья полимерной цепи в гелевом слое, т. е. чем сильнее мембрана набухает.

Поэтому все лиофильные полимеры принципиально пригодны для изготовления диффузионных мембран.

Скорость прохождения молекул через диффузионную мембрану практически прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, который очень сильно зависит от размеров молекул и их формы. Поэтому диффузионные мембраны наиболее рационально применять для разделения компонентов с близкими свойствами, но различными размерами молекул. Поскольку эти мембраны не имеют пор в общепринятом смысле и концентрация диффундирующего вещества по толщине мембраны остается низкой, то диффузионные мембраны

не забиваются и, следовательно, не снижают проницаемости во времени.

Диффузионные мембраны применяют для разделения газов и жидких смесей методом испарения через мембрану (см. раздел II).

Для разделения растворов под действием градиента давления эти мембраны практического применения пока еще не находят, так как скорость процесса при использовании известных мембран этого типа очень низка. Она

может быть повышена путем создания ультратонких анизотропных диффузионных мембран (рис. I-10), а также повышением температуры разделяемой смеси. Перенос вещества через непористые мембраны достаточно подробно исследован Мертенсом [1, с. 125] и др. [2, 13, с. 83] (см. также стр. 176).

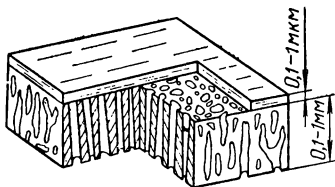


Рис. I-10. Структура анизотропной диффузионной мембраны.

Пористые мембраны

Современные представления о капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости (см. стр. 87) позволяют сделать вывод о возможности получения пористых селективных мембран для обратного осмоса и ультрафильтрации на основе практически любого лиофильного материала. Наибольшее практическое распространение получили синтетические полимерные мембраны, приготовленные по специальной технологии.

Пористые полимерные пленки получают обычно введением в полимер добавок с последующим их вымыванием или путем удаления растворителей из растворов полимеров в условиях, препятствующих существенной усадке каркасной структуры полимера вследствие действия капиллярных сил.

Известно три основных метода формирования полупроницаемых мембран: сухой (спонтанный), коагуляционный и термальный.

Сухой метод, заключается в растворении полимера, например эфира целлюлозы, или смеси эфиров, в растворителях типа ацетона и добавлении к этому раствору соответствующих порообразующих агентов (этанол, бутанол, вода, глицерин и др.). Размер пор таких

мембран зависит от концентрации полимера в растворе, типа растворителя, температуры формирования и т. п. К достоинству пленок, полученных по данному методу, прежде всего следует отнести возможность их хранения и транспортирования в сухом виде.

Повышение концентрации полимера в растворе снижает скорость испарения растворителя и тем самым способствует образованию плотного, так называемого активного (селективного), слоя на поверхности пленки. Регулирование пористости сухих мембран может осуществляться изменением концентрации и условий испарения растворов, а также введением солей и других веществ, растворимых в воде.

Значительно чаще применяют формирование мембран *коагуляционным методом*, описанным Лозбом и Сурираяном для получения полупроницаемых мембран из ацетатов целлюлозы [52]. Этот метод заключается в следующем. Раствор, приготовленный из ацетата целлюлозы, летучего растворителя (например, ацетона) и порообразователя (формамида), поливается тонким слоем на стеклянную пластину, подсушивается в течение нескольких минут и затем погружается в холодную воду, где выдерживается до отделения пленки от подложки. За это время происходит практически полное формирование мембраны. В начальной стадии формирования ацетон быстро испаряется с поверхности отлитой пленки и на ней образуется гелеобразный слой, препятствующий испарению растворителя с более глубоких слоев раствора полимера. Таким образом, в момент погружения в воду, являющуюся коагулянтом для данного раствора, система представляет собой желированную оболочку, внутри которой находится раствор. В момент соприкосновения с водой гель затвердевает, сохраняя очень тонкую структуру пор поверхностного слоя. Раствор полимера, находящийся внутри оболочки, коагулирует медленнее, так как диффузия воды сквозь поверхностный слой затруднена. При этом водой вымывается как растворитель, так и порообразователь.

Полученная подобным образом мембрана имеет анизотропную структуру — тонкий (примерно 0,25 мкм) поверхностный слой на микропористой подложке (примерно 100—200 мкм). Основная масса мембраны с крупнопористой структурой не представляет собой селективного барьера, а обеспечивает лишь механическую прочность мембраны и служит как бы подложкой для поверхностного слоя, связанной с ним в одно целое. Разделение происходит именно в поверхностном — активном слое, и практически весь перепад давления приходится на этот слой. Отсюда возникла идея приготовления плотных ультратонких мембран (0,02—0,04 мкм), прочно соединенных с крупнопористой основой [51, с. 124]. Ультратонкие мембраны получают поливом раствора, например ацетата целлюлозы в циклогексаноне, на поверхность воды.

Размер пор и общая пористость мембраны (т. е. отношение площади пор к общей поверхности мембраны — выражается в долях единицы или процентах) зависят от многих факторов, в том числе

от состава раствора для полива, типа растворителя и порообразователя и др.

В ряде случаев, после описанных приемов, полученная пленка является еще лишь заготовкой, а не полупроницаемой мембраной. Для закрепления полученной структуры матрицу обрабатывают водой при температуре, близкой к температуре стеклования данного полимера (например, для ацетатов целлюлозы температура воды должна быть в пределах 85—89 °С). При этом происходит некоторая усадка пористой структуры, что часто приводит к повышению селективности мембраны.

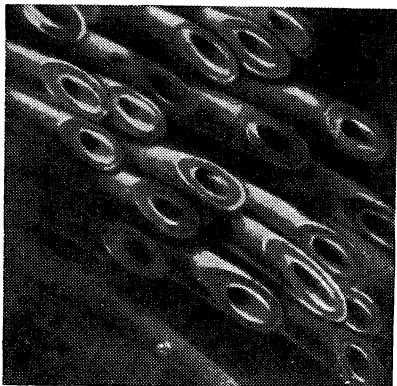


Рис. 1-11. Фотография срезов полых волокон (увеличено в 200 раз).

Вода вообще часто присутствует в поливочных растворах, являясь растворителем для порообразующей соли (ZnCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, MgCl_2 , NaCl и др.). Так, мембраны из метакрилатных сополимеров галактозы, обладающие химической стойкостью к щелочам и кислотам, готовят из раствора полимера в растворителе, состоящем из 68% ацетона, 10% воды и 2% хлористого цинка. Смесь наносится тонким слоем на стеклянную пластину при комнатной температуре, пластина погружается в воду при температуре 15 °С, после чего пленка отделяется от стекла.

Можно получать мембраны и из неводных растворов. При этом ацетат целлюлозы и порообразующую соль (ZnCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и др.) растворяют в смеси ацетон-спирт, подсушивают для удаления более летучего ацетона и затем погружают в воду для вымывания солей и остатков растворителя.

При использовании водно-ацетонового растворителя для ацетатцеллюлозных мембран подсушку нередко проводят в атмосфере ацетона при комнатной температуре для того, чтобы не допустить слишком быстрого испарения растворителя, так как это может повлечь за собой нарушение структуры пленки. Подобный прием используется и при получении мембран из полиакрилонитрила, полиуретанов, полистирола и др.

Разновидностью тонких полупроницаемых мембран являются полые полимерные волокна (симметричные или асимметричные). Их внутренний диаметр 20—100 мкм при толщине стенки 10—50 мкм (рис. 1-11). Волокна можно высушивать, не нарушая при этом качества поверхностного слоя. Селективные свойства трех различных обратноосмотических мембран, полученных рассмотренными выше способами, представлены в табл. 1-7.

Термальный метод формирования пористых мембран заключается

Таблица I-7. Селективность по отдельным ионам на трех различных обратноосмотических мембранах [8, с. 308]

Технологические условия	Анизотропные ацетатцеллюлозные мембраны*	Полые волокна из нейлона	Полые волокна из ацетатцеллюлозы
Общее содержание растворенных веществ, мг/л	4580	6000	Нет данных
Температура, °C	20	24	»
Давление, МН/м ² (кгс/см ²)	4,12 (42)	4,12 (42)	»
pH исходного раствора	6,0	5,8	»
Объем фильтрата в % к объему исходного раствора	75	24	50
Селективность **			
Na ⁺	95,1	89	83
Cl ⁻	96,6	57	23
SO ₄ ²⁻	100	97,4	98,7
Ca ²⁺	99,1	97,9	96,4
Mg ²⁺	99,9	98,3	89
SiO ₂	90	35	73
BO ₃ ³⁻	53	0	Нет данных
NO ₃ ⁻	87	21	»
HCO ₃ ⁻	98,4	51	»
K ⁺	93,4	87	»
F ⁻	88	>50	»
По жесткости (CaCO ₃)	99,6	97,7	98,4
По общему содержанию растворенных веществ	97,2	90,5	Нет данных

* Данные по работе установки производительностью 120 м³/сут на речной воде в Сан-Диего, Калифорния.

** Даны усредненные значения по исходному раствору и концентрату.

в термической желатинизации смеси полимера и соответствующих пластификаторов, например полигликолей. Компоненты смешиваются, расплавляются и охлаждаются с целью получения геля. В этом процессе растворяющая сила пластификатора, а следовательно, и степень растворения полимерных цепочек изменяется с изменением температуры. По мере снижения температуры нагретого раствора пластификатор — полимер полимерные цепочки взаимодействуют и образуют квазисшитую гелеобразную структуру. В конечном счете происходит разделение фаз и образование пор [53]. Термальный гель можно снова расплавить и снова получить при охлаждении.

Термальные гели очень хороши в качестве подложек в комбинированных мембранах, так как могут иметь изотропную структуру, а собственно термическая желатинизация позволяет получить структуру полимерной пленки практически любой пористости. Так, используя термальный метод формования, можно получить полупроницаемую мембрану прямым прессованием трехкомпонентной композиции, включающей эфир целлюлозы (триацетат), пластификатор

(тетраметиленсульфон, диметилсульфоксид и др.) и порообразователь — полиол (три- или тетраэтиленгликоль). Отпрессованную при 200 °С пленку промывают водой для удаления добавок. Полученные таким образом мембраны имеют улучшенные механические свойства и повышенную водопроницаемость по сравнению с мембранами из регенерированной целлюлозы.

Таблица I-8. Рабочие характеристики некоторых полимерных мембран

Материал мембраны	Растворенное вещество	Рабочее давление, МН/м ² (кгс/см ²)	Проницаемость, л/м ² ·ч	Селективность, %
Полиуретаны [57]	NaCl (4%)	10,3 (105)	0,51 2,21	85 60
Производные галактозы [58]	NaCl (1%)	10,3 (105)	9,3 25,4 106,8	97 89 73
Поливинилкарбонат [59, 60]	NaCl (3,5%)	10,3 (105)	0,47 0,49 0,55 0,09	77,0 83,6 85,7 98,2
Поливинилкарбонат + 5% полиакриловой кислоты [59, 60]				
Поливиниловый спирт [60]	NaCl (1%)	3,45 (3,5) 5,5 (56) 6,9 (70) 10,3 (105) 13,8 (140) 15,9 (161)	1,39 1,68 1,87 2,19 2,43 2,45	40,0 73,0 81,5 87,0 88,7 90,5
Блок сополимеры ПЭТФ с окисью этилена [60]	NaCl (1%)	3,52 (56)	2,50 4,71 7,90 7,90	25,2 24,2 21,6 21,6
Полиакрилаты [61]		10,3 (105) 3,52 (56)	0,15 0,56 0,63	98,0 71,5 64,0
Полиэлектродитные комплексы [62—64]	Сахароза	~0,69 (7)	3,0 125	50 100
Поливинилпирролидон [65]	NaCl (1%)	10,3 (105)	4,50 23,80 35,36 85,30	92 80 75 58
Полиэтиленовая пленка [67—69] с прививками акриловой кислоты	NaCl (0,25%)	2,66 (27)	4,3	69
акриловой кислоты и стирола	NaCl (0,25%)	2,66 (27)	12,1	54,7
акриловой кислоты и винилтолуола			14,1	62,9
Фосфорсодержащие полиамиды [66]	NaCl (3,5 г/л)	7,35 (75)	0,80 2,00 10,00 25,00 100,00	94 98,7 93,0 89,4 90,0

Получить полупроницаемые мембраны можно также модифицированием промышленных пленок, например прививкой мономеров (табл. I-8).

С увеличением гидрофильных групп в боковых цепях полимера сорбция воды возрастает и полимер может набухать до состояния геля.

Нуклеопоры. Так называются мембраны, образованные при облучении тонких пленок (обычно полимерных) заряженными частицами с последующим травлением химическими реагентами [54]. Для того чтобы при травлении смогли образоваться сквозные поры практически одинаковых размеров, излучение должно обладать высокой плотностью ионизации. К таким излучениям относятся в первую очередь α -частицы и протоны. Однако тяжелые заряженные частицы вследствие высокой ионизирующей способности имеют небольшой пробег в материале. Сравнение длин пробегов α -частиц и электронов [55] приведено ниже:

Энергия, МэВ	Протоны, 10^8 см	α -Частицы, 10^8 см	Электроны, 10^8 см
0,1	0,2	—	13
0,2	0,36	—	40
0,5	1,0	—	176
1,0	2,8	0,7	400
2,0	8,6	1,3	900
5,0	42,0	4,2	2600
10,0	140,0	13,0	5500

Поэтому радиоактивные изотопы с энергией α -частиц 4—5 МэВ целесообразно использовать для облучения пленок толщиной до 10—15 мкм. При обработке пленок следует правильно выбирать дозу облучения, чтобы пористость была не слишком малой (так как при этом будет мала проницаемость мембраны) и не очень большой, чтобы не снизить селективность мембраны вследствие возможного увеличения размеров пор при их слиянии. В настоящее время фильтры «Нуклеопор», изготовленные на основе поликарбонатных пленок, выпускаются в виде дисков диаметром от 13 до 293 мм с порами диаметром от 0,1 до 8 мкм. Отклонение диаметров пор от номинального значения допускается в пределах 10%.

Для изготовления мембран «Нуклеопор» представляется целесообразным использовать анизотропные пленки с очень тонким верхним слоем (1 мкм и менее). В этом случае можно получить мембраны с порами диаметром менее 0,1 мкм.

Учитывая тот факт, что с помощью радиоактивного излучения и последующей химической обработки можно получать мембраны с порами заданного диаметра, а распределение пор по диаметрам чрезвычайно узкое, нуклеопорные мембраны очень перспективны для фракционирования растворов высокомолекулярных соединений и их очистки.

Изопористые мембраны. Примером изопористых мембран, содержащих многочисленные цилиндрические капиллярные поры, является класс ионотропных гелевых мембран,готавливаемых из

полиэлектролитов [56]. Раствор электролита приводят в контакт с золей полиэлектролита (пептиновая кислота, карбоксицеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, полиглюкозамин, полиэтиленамин и др.), при этом противоион в растворе электролита медленно диффундирует в золь, понижая плотность заряда полиэлектролита. В результате происходит дегидратация золя с образованием геля. При высоких концентрациях геля ионы диффундируют однородно и образуют гладкий фронт (рис. I-12). Мембраны из изотропного геля характеризуются очень узким распределением размера пор (при диаметре пор 1—60 мкм), однако число и радиус капилляров различны на обеих сторонах мембраны вследствие эквивалентного увеличения диаметра и уменьшения числа пор при повышении концентрации растворителя в золе.

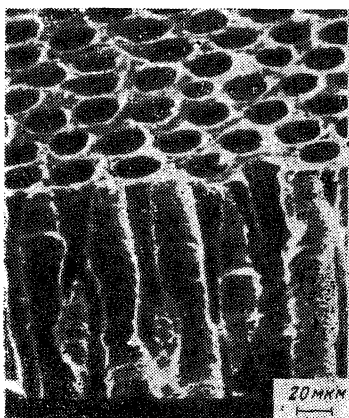


Рис. I-12. Структура изопористой мембраны (фотография получена с помощью сканирующего электронного микроскопа [51]).

В последние годы получены мембраны из разнообразных полимеров (см., например, табл. I-8), однако наилучшими являются ацетатцеллюлозные мембраны, приготовленные по коагуляционному методу. Срок службы этих мембран зависит от ряда факторов и колеблется от нескольких месяцев до нескольких лет.

В работах советских исследователей (Айходжаева Б. И., Дубяги В. П., Карелина Ф. Н., Кожевниковой Н. Е., Котяхова Е. А., Нефедовой Г. З., Орлова А. К., Перепечкина Л. П., Салдадзе К. М., Снегиревой Н. С., Ясминова А. А. и др.) даны разработки методов получения ацетатцеллюлозных мембран [70—75] с высокими значениями селективности (до 98%) и проницаемости [до 400 л/(м²·сут)].

Вместе с тем наряду с очевидными достоинствами эти мембраны имеют ряд существенных недостатков, которые ограничивают область их применения в химической технологии: нестойкость [8] в щелочных и кислых средах (см. Приложение V), необратимое ухудшение основных характеристик со временем [72, 76], малая механическая прочность, необходимость хранения и транспортирования во влажном состоянии, поскольку высушивание мембран приводит к необратимой потере проницаемости. Характеристики некоторых промышленных полимерных мембран даны в Приложении VI [8].

Наряду с полимерными известны многие типы мембран с жесткой структурой. В их числе металлические мембраны, мембраны из пористого стекла и др.

Металлические мембраны могут быть приготовлены выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава. При этом полу-

чаются высокопористые мембраны с очень узким распределением по размеру пор. Диаметр пор в таких мембранах составляет 0,1—5 мкм, но, по-видимому, он по необходимости может быть уменьшен, если при получении мембраны использовать тонкую металлическую фольгу. Другим вариантом получения металлических мембран может быть спекание при высокой температуре металлического порошка.

Основным преимуществом металлических мембран является однородность структуры и, как следствие, размеров пор. Эти мембраны не разрушаются бактериями, химически стойки в различных средах и могут подвергаться термической обработке. Они легко очищаются обратным током воды или какой-либо другой жидкости либо прокаливанием.

Мембраны из микропористого стекла. Стекланные мембраны обладают такими ценными свойствами, как высокая термическая и химическая стойкость, неподверженность действию микроорганизмов и жесткость структуры. Эти свойства позволяют использовать их при разделении растворов в широком интервале pH (1—8) и осуществлять стерилизацию. Мембраны из микропористого стекла могут быть изготовлены в виде пластин, пленок, трубок или капилляров.

Ананич Н. И., Шелюбским В. И., Ермаковой Т. П. разработана технология получения мембран в виде пористых капилляров [77] диаметром от 0,5 до 1,5 мм и длиной до 300 мм. Толщина стенки таких капилляров составляет 0,1—0,3 мм. Использование капилляров в качестве мембран позволяет получать большую рабочую поверхность в единице объема аппарата.

Технология получения стеклянных капиллярно-пористых мембран складывается из нескольких последовательных операций: формирования капилляров из щелочеборсиликатного стекла, кислотной обработки, в процессе которой удаляется одна из составляющих стеклофаз, а оставшийся пористый каркас состоит в основном из SiO_2 . Путем вариации режимов термической и химической обработки можно получать мембраны различной пористой структуры с порами размером от 2,0 до 100,0 нм (20—1000 Å).

Изучение влияния давления на рабочие характеристики мембран показало [77], что проницаемость капиллярно-пористых мембран линейно возрастает с увеличением рабочего давления (рис. I-13).

Жесткость структуры стеклянных мембран и обратимость рабочих характеристик подтверждена опытами по проницаемости воды

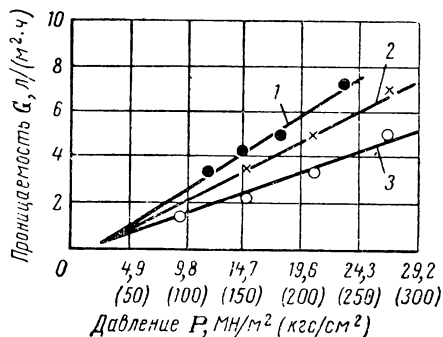


Рис. I-13. Зависимость проницаемости мембран из пористого стекла от рабочего давления [77] при концентрации растворов 0,5 М:

1 — NaCl; 2 — CaCl_2 ; 3 — AlCl_3 .

при последовательном увеличении и снижении рабочего давления. Исследования показали, что при длительной эксплуатации мембран из пористого стекла их рабочие характеристики не изменяются. Результаты испытания капиллярно-пористых стеклянных мембран приведены в табл. I-9.

Таблица I-9. Характеристики капиллярно-пористых стеклянных мембран

Раствор	Давление, МН/м ² (кгс/см ²)	Исходная концентра- ция раство- ра, моль/л	Проницае- мость, л м ² ·ч	Селектив- ность, %
NaCl	11,8 (120)	1,5	2,36	31,0
NaNO ₃	11,8 (120)	0,5	3,6	30,5
Na ₂ SO ₄	14,7 (150)	0,5	3,72	55,5
Mg(NO ₃) ₂	14,7 (150)	0,5	3,45	56
CaCl ₂	14,7 (150)	0,5	2,12	57,5
AlCl ₃	14,7 (150)	0,5	2,47	60,0
Al ₂ (SO ₄) ₃	14,7 (150)	0,25	3,40	76,0
Al ₂ (SO ₄) ₃	26,5 (270)	0,25	6,70	94,0
Mg(NO ₃) ₂	14,7 (150)	1,0	1,57	56,5
Fe(NO ₃) ₃	11,8 (120)	0,25	2,12	70,9
Al(NO ₃) ₃	11,8 (120)	0,25	2,18	71,8
Th(NO ₃) ₄	11,8 (120)	0,25	2,25	76,1
Th(NO ₃) ₄	26,5 (270)	1,0	0,79	77,5
Th(NO ₃) ₄	26,5 (270)	0,25	4,75	96,0
Al ₂ (SO ₄) ₃	26,5 (270)	0,25	4,52	98,0
CaCl ₂	14,7 (150)	1,0	1,62	51,7
Fe(NO ₃) ₃	11,8 (120)	0,25	2,25	72
ZnSO ₄	14,7 (150)	0,25	3,12	77,0
ZnSO ₄	14,7 (150)	0,5	2,25	80,0

Селективность стеклянных мембран может быть повышена изменением pH раствора или добавлением в раствор солей тяжелых металлов [78]. Так, при увеличении pH от 6 до 10 селективность мембраны по 0,03 М раствору NaCl увеличилась с 10 до 35%. Добавка 0,051 М ThCl₄ в 0,03 М раствор NaCl повысила селективность пористой стеклянной пластины с 6 до 63%. Проницаемость капиллярно-пористых стеклянных мембран можно значительно увеличить путем повышения относительной пористости стенок капилляров и особенно — снижения их толщины, что подтверждается опытными данными [7].

Нанесенные мембраны. Исходя из капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости (см. стр. 87), можно ожидать появления селективных свойств у лиофильного пористого материала со сквозными капиллярами при уменьшении его пор до размеров, не превышающих удвоенной толщины слоя связанной жидкости.

Мембраны нанесенного типа в зависимости от способа их получения можно подразделить на пропитанные, напыленные и осажденные.

В качестве пористой основы при получении *пропитанных* мембран могут использоваться различные материалы: пористая нержа-

веющая сталь (ПНС), металлокерамические перегородки (ФНС) и другие, а в качестве веществ, уменьшающих размеры пор, — нерастворимые соли, которые получаются в результате химического взаимодействия между специально подобранными растворимыми солями [79]. Методика приготовления мембран заключается в следующем: пористую основу пропитывают в насыщенном водном растворе какой-либо растворимой соли (CdCl_2 , CuSO_4 или др.) в течение суток и высушивают. Затем мембрану помещают в раствор другой соли (Na_3PO_4 , $\text{KFe}(\text{CN})_6$, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_4$ или др.), образующей при химической реакции нерастворимый осадок — фосфат кадмия (ФК), ферроцианид меди (ФЦМ) и т. п. Выдержка мембраны также производится в течение суток. Рабочие характеристики полученных таким образом мембран определялись на примере разделения 2%-ного водного раствора NaCl . Результаты испытания пропитанных мембран приведены ниже:

Материал подложки	Пропитывающее вещество	Рабочее давление, МН/м ² (кгс/см ²)	Проницаемость, л/(м ² ·ч)	Селективность, %
ФНС-2	ФК	7,35 (75)	819,0	6,8
ФНС-2	ФК	0,294 (3)	23,8	10,4
ФНС-2	ФК	2,94 (30)	268,0	16,0
ПНС-5	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	0,147 (1,5)	53,0	20,0
Фаянс	ФЦМ	8,82 (90)	26,2	15,7
Фаянс	ФЦМ	0,59 (60)	15,7	19,5

Оказалось, что эти мембраны обладают значительной проницаемостью при низких давлениях, но очень малой селективностью. Однако даже при такой селективности по раствору NaCl эти мембраны могут быть с успехом использованы для проведения процесса ультрафильтрации.

При повышении давления селективность пропитанных мембран понижается, что свидетельствует о неравномерности пропитки и наличии в мембранах крупных пор, через которые раствор NaCl проходит не разделяясь. Очевидно, наличие крупных пор в значительной мере обусловлено качеством подложки и может быть устранено путем подбора или специального приготовления материалов для основы пропитанных мембран с более мелкими и равномерно распределенными порами. Можно ожидать, что селективность подобных мембран может быть повышена при получении мембраноподобного слоя путем многократной пропитки основы. Возможность применения мембран на основе ПНС-5, пропитанных ФЦМ, исследовалась на растворе сульфанола. Рабочие характеристики мембраны представлены на рис. I-14.

Таким образом, технология изготовления пропитанных мембран открывает широкие возможности получения разнообразных полупроницаемых мембран для проведения обратного осмоса и ультрафильтрации.

Напыленные мембраны могут быть получены путем напыления на микропористую подложку различных веществ (из растворов и расплавов полимеров, металлов и др.), обладающих свойством

к сцеплению с материалом подложки. При этом размер пор можно направленно регулировать изменением толщины напыленного на подложку слоя.

Осажденные мембраны получают продавливанием через микропористую подложку какой-либо суспензии, содержащей небольшое количество тонкодиспергированного вещества, которое тонким слоем осаждается на подложке. При дальнейшей обработке (обычно термической) на поверхности подложки образуется полупроницаемый слой, который сохраняет свои селективные свойства длительное время. Наиболее разработана технология получения осажденных мембран на основе окиси графита. Для приготовления таких мембран [80] применяется окись графита (ОГ), получающаяся окислением химически очищенного кристаллического чешуйчатого графита высокой чистоты смесью сильных окислителей. Окись графита получают в виде водной суспензии концентрацией 0,01%. Затем ОГ из суспензии осаждается на пористой подложке. После высушивания при комнатной температуре наносится следующий слой ОГ. Установлено [81], что оптимальное число слоев пленок из ОГ на пористой подложке лежит в пределах примерно от 6 до 10.

Влияние толщины селективного слоя из окисленного графита на характеристики процесса разделения (водный раствор 0,5% NaCl) показано ниже [81]:

Число ОГ слоев	Толщина мембраны (без подложки), мкм	Проницаемость, л/(м ² ·ч)	Селективность, %
4	0,22	8,2	69—77
6	0,32	5,77	79—82
12	0,65	3,95	85—87
20	1,08	2,54	84—88
24	1,3	3,32	81—84

В качестве подложек могут быть использованы бумага, пористые полимерные пленки (например, полиэтиленовая) с порами размером ~0,45 мкм и др. Лучшей оказалась подложка из фильтров «миллипор». При выборе подложки следует учитывать способность к сцеплению подложки и пленки из ОГ. При отсутствии такой способности происходит проникновение ОГ-частиц в поры подложки, что ведет к ухудшению характеристик полученной мембраны.

Влияние размеров ОГ-частиц на скорость и селективность разделения (водный раствор 0,5% NaCl) показано ниже [81]:

Скорость вращения барабана центрифуги, об/мин	Продолжительность опыта, ч	Проницаемость, л/(м ² ·ч)	Селективность, %
0	25,8	16,3	47,0
900	23,6	17,5	72,0
2 000	23,7	17,7	74,4
2 900	22,7	15,5	77,0
6 400	24,0	16,2	65,0
9 200	24,1	15,5	70,4
13 000	22,9	14,8	69,6
17 000	23,2	12,8	76,3

Рис. I-14. Зависимость селективности и проницаемости пропитанных мембран от давления.

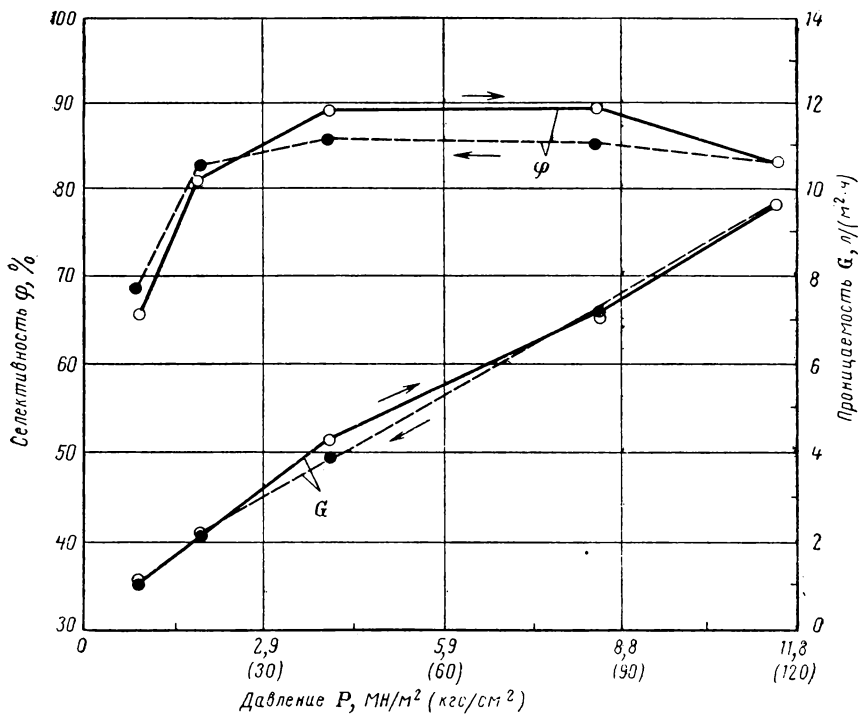
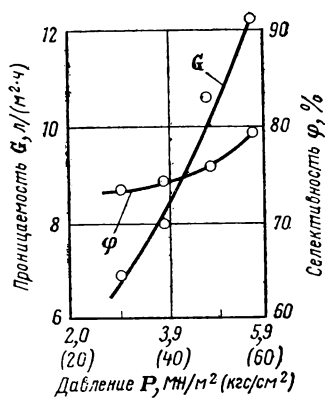


Рис. I-15. Зависимость селективности и проницаемости мембран на основе окиси графита от давления [82].

Фракционирование частиц осуществлялось с помощью центрифугирования суспензии ОГ. Поскольку прямого измерения размеров частиц не проводилось, вывод авторов о том, что размер частиц окиси графита не влияет на характеристики мембраны нуждается в дальнейшей проверке.

Интересно отметить, что селективность мембран из ОГ по H_3BO_3 значительно выше ($\phi = 62\%$ при $\phi_{\text{NaCl}} = 88\%$), чем селективность ацетатцеллюлозных мембран ($\phi = 28\%$ при $\phi_{\text{NaCl}} = 96\%$).

Зависимость селективности и проницаемости мембран на основе ОГ от давления [82] представлена на рис. I-15 (разделяемая смесь — 0,5%-ный водный раствор NaCl).

Линейная зависимость проницаемости от давления является характерной для мембран с жесткой структурой. Незначительные отклонения значений G и ϕ при повышении и снижении давления объясняется уплотнением частиц ОГ на подложке.

К достоинству мембран из окисленного графита относится прежде всего их высокая химическая стойкость и возможность устойчивой работы в условиях переменных температур [77]. Однако механическая прочность испытанных мембран пока еще невелика. Для повышения механической прочности мембран из ОГ предложены различные методы [81].

Динамические мембраны. В ряде работ [83—88] приводятся результаты разделения водных растворов на так называемых динамических мембранах. Они образуются при пропускании через пористые подложки раствора, содержащего примеси дисперсных коллоидных частиц. Частицы сорбируются на поверхности подложки, образуя полупроницаемый слой, способный задерживать растворенные вещества. Этот слой находится в динамическом равновесии с раствором, поэтому необходимым условием существования подобных мембран является постоянное присутствие дисперсных частиц в разделяемом растворе. На рис. I-16,а показано, что в процессе образования динамических мембран происходит повышение селективности и снижение проницаемости. Спустя определенное время эти величины достигают постоянных значений. Если прекратить добавление в раствор коллоидных частиц, селективность в течение нескольких часов падает до нуля, а проницаемость возрастает.

В качестве осаждаемых веществ при получении динамических мембран используют золи гидроокисей многовалентных металлов (Al^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , D^{6+}), тонко измельченные иониты с поперечной сшивкой, гуминовую кислоту, бентониты, органические полиэлектролиты и др. В качестве подложек применяют, например, листовую металлокерамику, пористые графитовые трубки и пластины, силикокерамику, ультрафильтры из полимерных материалов с порами диаметром 0,1—1 мкм. Материал подложки, по-видимому, не оказывает существенного влияния на свойства динамических мембран.

Для достижения более равномерного распределения пор в подложке применяют метод забивок, который заключается в следующем. Через крупнопористую подложку (диаметр пор 20—50 мкм)

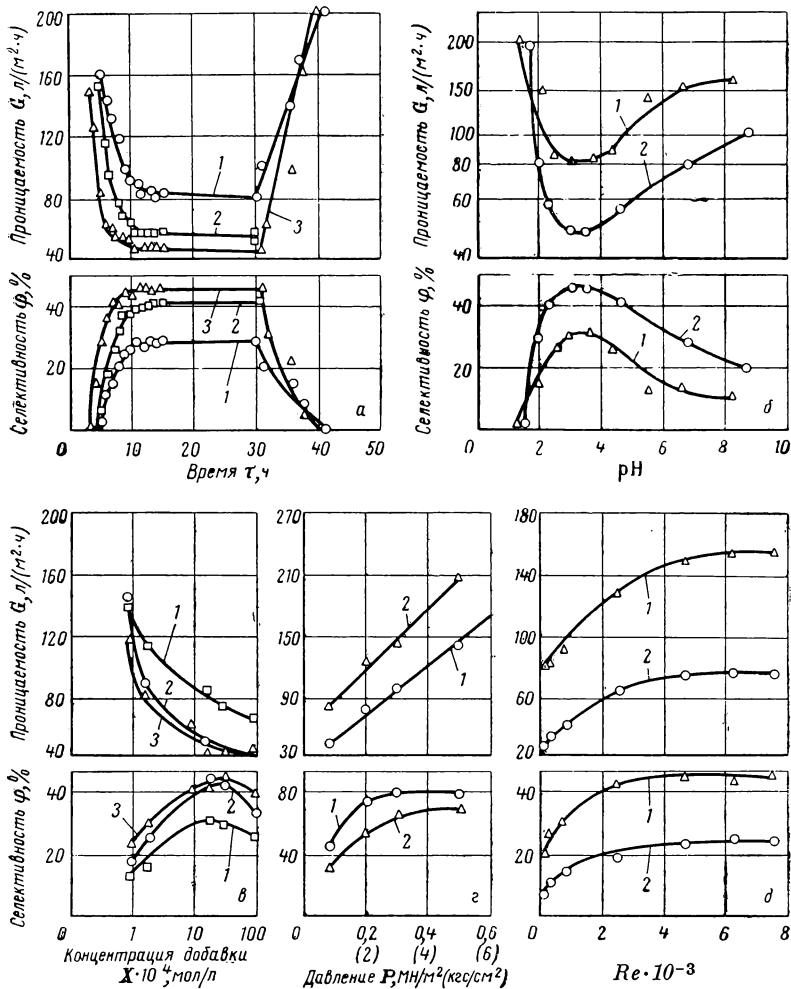


Рис. I-16. Зависимость селективности и проницаемости динамических мембран от различных факторов (по данным Г. А. Мосешвили):

а — от времени работы τ при различной концентрации раствора FeCl_3 (1 — $3 \cdot 10^{-4}$ М, 2 — $1 \cdot 10^{-3}$ М, 3 — $3 \cdot 10^{-3}$ М); б — от pH при различной концентрации раствора FeCl_3 (1 — $3 \cdot 10^{-4}$ М, 2 — $3 \cdot 10^{-3}$ М); в — от концентрации добавки X при различных pH раствора (1 — 2, 2 — 4, 3 — 3); г — от давления над раствором FeCl_3 различной концентрации (1 — $3 \cdot 10^{-3}$ М, 2 — $3 \cdot 10^{-4}$ М); д — от числа Re при различном давлении над раствором (1 — 20 кгс/см²; 2 — 8 кгс/см²).

прокачивается раствор с частицами разнообразной формы размером 1—100 мкм из любого материала, инертного к раствору (диатомитовые земли, перлит, асбестовые и целлюлозные волокна, силикагель, графит и т. д.). Образовавшийся слой толщиной в несколько микрометров сам по себе не способен задерживать растворенные вещества. Этот слой частиц действует лишь как тонкопористое тело и сохраняет однородное распределение на поверхности даже при больших скоростях циркуляции (до 7 м/с). Полученные таким образом подложки для динамических мембран особенно целесообразно использовать при очистке сточных вод, загрязненных органическими веществами.

Изучение характеристик динамических мембран впервые было начато Марцинковским и Краусом [84]. Для исследований [86] в качестве подложки использовалось пористое стекло, обработанное растворами, содержащими добавки солей железа, циркония, висмута, алюминия.

Свойства некоторых динамически образованных мембран [89] (0,01 М раствор NaCl, подложка—графитовая трубка, концентрация добавки 0,01 мас. %) показаны ниже [89]:

Добавка	Рабочее давление, МН/м ² (кгс/см ²)	Проницае- мость, л/(м ² ·ч)	Селектив- ность, %
Гидроокись	3,93 (40)	53	22
Fe ³⁺	5,90 (60)	88	18
Гидроокись	3,93 (40)	40	45
Zr ⁴⁺	5,90 (60)	68	40
Гидроокись	3,93 (40)	33	54
U ⁶⁺	5,90 (60)	40	50
Полиакриловая кислота	3,93 (40)	4	56
	5,90 (60)	6	52
Поливинилпирролидон	3,93 (40)	44	41
	5,90 (60)	75	32

Для получения коллоидной системы водный раствор соли многовалентного металла (например, 0,1 М FeCl₃) подвергается кипячению до появления заметной мутности. Затем определенный объем этого раствора добавляется в разделяемую смесь.

Свойства мембран на основе гидроокисей многовалентных металлов существенно зависят от pH раствора (рис. I-16, б), поскольку размер коллоидных частиц определяется величиной pH, а в сильно-кислых и щелочных средах коллоидные частицы растворяются. На рис. I-16, б иллюстрируется зависимость проницаемости и селективности от pH для растворов CaCl₂ с коллоидной добавкой Fe(OH)₃. Как видно из рисунка, с уменьшением pH происходит снижение проницаемости и возрастание селективности. При pH ≈ 3 достигаются экстремальные значения, после чего проницаемость возрастает, а селективность снижается.

Вероятно, это объясняется уменьшением размера коллоидных частиц, которое происходит при снижении pH в рассматриваемом диапазоне. При этом возрастает плотность упаковки частиц в сорбированном на подложке слое и соответственно уменьшаются раз-

меры пор. При $pH < 3$ начинается растворение коллоидных частиц и полупроницаемый слой становится более тонким, что приводит при $pH < 2,5$ к резкому снижению селективности и повышению проницаемости. Поскольку при $pH > 9$ коллоидные частицы также растворяются, рабочий диапазон pH для динамических мембран на основе гидроокиси железа составляет $1,5 < pH < 9$. При использовании других коллоидных добавок наблюдается смещение экстремальных значений селективности и проницаемости в область других значений pH , однако характер зависимостей остается тем же.

Другим фактором, имеющим большое влияние на образование и свойства динамических мембран, является концентрация коллоидных частиц в разделяемом растворе (рис. I-16, в). С увеличением концентрации добавки первоначально происходит снижение проницаемости и увеличение селективности, что можно объяснить увеличением толщины равновесного сорбированного слоя. Затем эти величины достигают экстремальных значений, которые могут оставаться постоянными в определенном диапазоне концентраций добавки. При последующем увеличении концентрации и селективность, и проницаемость могут начать снижаться из-за существенного повышения общего содержания ионов в растворе.

Влияние гидродинамических условий у поверхности мембраны и рабочего давления на характеристики динамических мембран сходны с аналогичными зависимостями на других мембранах (рис. I-16, г и I-16, д).

В среднем проницаемость динамических мембран оказывается выше, чем у лучших образцов полимерных мембран. Это объясняется тем, что адсорбция добавок происходит только на поверхности пористой структуры со стороны прикладываемого давления, что подтверждается исследованием срезов подложки под электронным микроскопом [88]. Толщина адсорбционного слоя по сухому веществу при этом мала. Так, для ZrO_2 она составляет 2—7 мкм при среднем содержании осадка $0,05 \text{ г/см}^2$.

Механизм разделения динамическими мембранами окончательно не установлен. Предполагают [78], что гидроокиси поливалентных металлов, обладая ионообменными свойствами, образуют двойной электрический слой, который препятствует прохождению ионов. При этом в кислой среде гидроокиси хорошо задерживают катионы. При изменении pH после прохождения изоэлектрической точки, т. е. при $pH > 7$, эта мембрана начинает хорошо задерживать ионы противоположного знака.

Можно полагать, что полупроницаемость динамических мембран обусловлена микропористой структурой получаемого осадка. При этом в порах осадка образуется слой связанной воды (см. стр. 88), через который не в состоянии пройти ионы.

Следует отметить, что иногда в разделяемый раствор вообще не нужно вводить добавки, так как один или несколько компонентов раствора сами способны осаждаться на подложках, образуя

динамическую мембрану. Подобное явление, называемое самозадержанием, не редко наблюдается при пропускании через пористые подложки сточных вод химических, целлюлозно-бумажных, пищевых и иных производств. При этом селективность по отдельным компонентам раствора может достигать 90% и более.

Разновидностью динамических мембран являются так называемые жидкие мембраны. При исследовании разделения растворов неорганических солей с добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ) было обнаружено [83] изменение характеристик ацетатцеллюлозных мембран (см. также Приложения XII—XIV) по сравнению с растворами солей, не содержащих таких добавок. Оказалось, что катионогенные и неионогенные ПАВ, присутствующие в микроколичествах в исходном растворе, значительно повышают селективность мембраны. Так, эффективной добавкой является

(рис. I-17) полиоксиэтилированный алкилфенол (ОП-10). Максимальная селективность оказалась при достижении критической концентрации мицеллообразования. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ не оказывает влияния на характеристики мембраны.

Спектрофотометрические исследования показали [91], что необходимым условием эффективности добавки является наличие водородных связей между молекулами

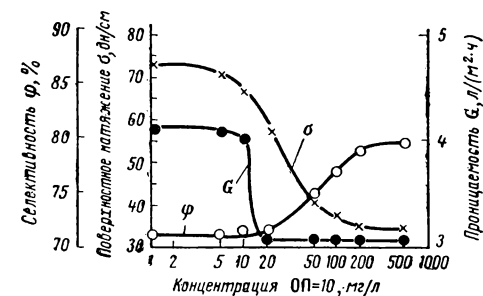


Рис. I-17. Зависимость (по данным Е. П. Моргуновой) селективности и проницаемости ацетатцеллюлозной мембраны и поверхностного натяжения раствора от концентрации ОП-10 [раствор NaCl, $x_1 = 2\%$, $P = 9,86 \text{ МН/м}^2$ (100 кгс/см^2)].

ПАВ и водой. Такие ПАВ, как поливинилметилловый эфир и полиоксиэтилированные алкилфенолы, хорошо связывают воду и увеличивают способность мембран к солезадержанию. Подобные мембраны получили название жидких. Особенно перспективно использование жидких мембран для очистки сточных вод, так как, смешивая различные стоки (без ПАВ и с ПАВ), можно значительно повысить эффективность процесса.

Основными достоинствами динамически образованных мембран, таким образом, являются высокая проницаемость; пригодность для обработки растворов с различными средами; сравнительно простое и непродолжительное изготовление; возможность образования за счет примесей, находящихся в обрабатываемом растворе, и др. Однако селективность динамически образованных мембран пока еще ниже селективности наиболее распространенных в практике ацетатцеллюлозных мембран.

Поскольку выбор мембранообразующих добавок и пористых подложек неограничен, динамические мембраны могут найти при-

менение для решения самых разнообразных практических задач и прежде всего для обработки воды, очистки промышленных и бытовых стоков, в пищевой промышленности и т. п.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ И РАЗМЕРА ПОР

Знание структуры полупроницаемых мембран имеет большое значение при решении задач разработки количественной теории мембранных процессов и их успешной реализации. Поскольку пористые мембраны наиболее перспективны для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации, то целесообразно подробнее рассмотреть основные методы определения пористости и размера пор для этого типа мембран.

Определение общей пористости (порозности) ε мембран

Под общей пористостью понимают отношение объема всех пор в мембране (открытых и закрытых) к общему объему мембраны. Для оценки величины общей пористости существует ряд методов [92, 93].

Прямой метод. Образец разрушают и оценивают объем твердой части пористого образца. Пористость ε определяют по формуле

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{М}}} \quad (\text{I,9})$$

где ε — общая пористость; $V_{\text{ТВ}}$ — объем твердой части образца; $V_{\text{М}}$ — объем образца мембраны в целом.

Весовой метод. При известном составе мембраны можно рассчитать долю объема пор по формуле

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{М}} - \frac{G_{\text{об}}}{100} \left(\frac{a_1}{\rho_1} + \dots + \frac{a_i}{\rho_i} \right)}{V_{\text{М}}} \quad (\text{I,10})$$

где $G_{\text{об}}$ — масса образца; a_i и ρ_i — соответственно процентное содержание и плотность i -той составной части мембраны.

Статистический метод. Значение ε может быть определено экспериментально по многократному бросанию иголки на участок микрофотографии среза мембраны по следующему соотношению:

$$\varepsilon = \lim_{N_6 \rightarrow \infty} \frac{N_{\text{п}}}{N_6}$$

где $N_{\text{п}}$ — число попаданий конца иголки в область поры на микрофотографии; N_6 — общее число бросаний иголки.

Для оценки характеристик полупроницаемой мембраны более важной является *открытая* пористость, под которой понимают отношение объема $V_{\text{п}}$ сквозных, пронизывающих всю мембрану, пор к объему $V_{\text{М}}$ мембраны:

$$\varepsilon_0 = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{М}}}$$

Величина ε_0 может быть оценена с помощью следующих методов.

Метод расширения газа. Образец помещают в наполненный газом сосуд, который затем соединяют с другим сосудом, из которого газ эвакуирован. Зная начальное P_1 и конечное P_2 давление в сосуде, рассчитывают величину ε_0 из следующего соотношения, основанного на изотермическом законе расширения газа:

$$\varepsilon_0 = \frac{V_M - V_0 - V'_0 \frac{P_2}{P_1 - P_2}}{V_M} \quad (I, 11)$$

где V_0 и V'_0 — объем сосуда с образцом и без образца соответственно; P_1 и P_2 — начальное и конечное давление в сосуде.

Недостатком метода является невысокая его точность.

Метод нагнетания ртути. Этот метод состоит в определении объема ртути, вводимой в поры мембраны при постепенном повышении давления, который равен суммарному объему открытых пор.

Метод пропитки. Образец мембраны, предварительно взвешенный, насыщают смачивающей жидкостью и проводят взвешивание повторно, после чего рассчитывают ε_0 :

$$\varepsilon_0 = \frac{G'_{об} - G_{об}}{V_M \rho_{ж}}$$

где $G'_{об}$ — масса образца, насыщенного жидкостью; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости.

Следует учесть, что чем тоньше мембрана, тем существеннее ошибка в определении пористости указанным методом.

Определение эффективной пористости и размера пор

Под пористостью f_0 мембраны, в отличие от общей ε и открытой ε_0 , будем понимать отношение суммарного поперечного сечения всех пор, приходящихся на единицу площади мембраны. Для изотропных мембран величины f_0 и ε_0 совпадают. Для анизотропных мембран всегда $\varepsilon_0 > f_0$, что необходимо учитывать при исследованиях и расчетах мембранных процессов разделения.

Следует отметить, что не все поры для данного процесса разделения работают эффективно. Часть больших по диаметру пор может быть неселективной, некоторые поры с очень малым диаметром при данном рабочем давлении не вступают в работу. Поэтому целесообразно ввести термин *эффективная пористость* $f_{оз}$, которая является селективной для данного раствора.

Оптический метод определения пористости мембран. Образец приводят в соприкосновение с поверхностью равнобедренной стеклянной призмы и позволяют смачивающей жидкости, поднимаясь по капиллярам мембраны, вступать в контакт со стеклом. Основание призмы представляет собой поверхность полного отражения. Пока поры образца не заполнены жидкостью, площадь контакта образца мембраны с этой поверхностью невелика и принимается за начальный

уровень отсчета. По мере заполнения пор жидкостью растет доля площади основания призмы, на которой полное отражение нарушено. Автоматическая запись дает возможность получать кривые с выходом на плато, высота которого прямо пропорциональна величине пористости f_0 . Указанный способ, предложенный Кореневской и Лаврентьевым [94], может быть использован для оценки пористости мембран из любого материала.

Методы оценки размеров пор [92, 93] основаны обычно на модели предположительно цилиндрических пор с круглым или эллиптическим сечением. Однако модель цилиндрических пор может быть принята только для изотропных мембран. Для анизотропных мембран, например широко применяемых в практике мембран из ацетатцеллюлозы, принятие такой модели недопустимо. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе метода определения пор мембраны. В дальнейшем под размером пор обычно будем подразумевать радиус (или диаметр) поры с круглым сечением, если другая форма пор не оговаривается специально.

Метод продавливания растворов, содержащих частички известных размеров, является одним из самых старых методов определения размера пор в мембранах. Для его реализации применяют растворы различных органических красителей, либо растворы белков известного молекулярного веса [95].

В первом случае радиус молекулы вычисляется по формуле

$$r_m = 0,9 \sqrt[3]{\frac{M}{\rho_{ж}}} \quad (I,12)$$

где M — масса/моль.

Следует учесть возможность агрегации молекул красителей, поэтому, как правило, необходим независимый контроль размеров их частиц. Ряд методических сложностей может возникнуть и в случае оценки размеров пор с помощью растворов белков. Так, белок может частично забивать поры мембраны, снижая ее пористость.

В связи с этим поиск модельных систем, в частности органозолей, для калибровки мембран представляет собой и в настоящее время актуальную задачу. Органозоли получают диспергированием металлов в органическом растворителе [96]. Преимущества метода стандартных золей заключаются в наличии точных методов контроля размеров частиц [96], а также в сферической их форме. Последний фактор значительно уменьшает стерические препятствия при прохождении частицы через пористую перегородку.

Метод можно использовать в том случае, когда мембрана не набухает в органическом стабилизаторе данного золя, так как набухание приводит к изменению пористой структуры мембраны.

Ряд модификаций перечисленных выше методов был применен для оценки размеров пор в мембранах с использованием уравнений Ренкина:

$$\frac{D}{D_0} = \left(1 - \frac{r'}{r}\right)^2 \left[1 - 2,104 \left(\frac{r'}{r}\right) + 2,09 \left(\frac{r'}{r}\right)^3 - 0,95 \left(\frac{r'}{r}\right)^5\right] \quad (I,13)$$

где r' и r — радиусы частиц и поры соответственно; D и D_0 — коэффициенты свободной в растворе и ограниченной в порах диффузии.

Определение среднего радиуса пор по объему продавливаемой через мембрану жидкости. Замеряют объем жидкости q , проходящей через мембрану в единицу времени при известном перепаде давлений на мембране, после чего рассчитывают r по следующей формуле:

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{8\mu q l}{S_0 f_0 \Delta P_0}} \quad (I,14)$$

где μ — вязкость жидкости; S_0 — площадь мембраны; l — толщина мембраны.

Данный метод дает надежные результаты для изотропных мембран.

Определение среднего радиуса пор по скорости протекания жидкости через мембрану и ее электросопротивлению. Метод основан на предположении, что условия, определяющие прохождение электрического тока, аналогичны условиям протекания жидкости через мембрану.

Объемная скорость или расход жидкости определяется по уравнению Пуазейля:

$$|q = \frac{V_p}{\tau} = \frac{\pi r^4 \Delta P n S_0}{8\mu l} \quad (I,15)$$

где V_p — экспериментально определенный объем жидкости, протекающий через мембрану за время τ ; n — число пор на единице поверхности мембраны.

В тех же условиях электрическое сопротивление мембраны

$$R_2 = \rho_2 \frac{l}{\pi r^2 n S_0} \quad (I,16)$$

где ρ_2 — удельное электрическое сопротивление мембраны.

Из уравнений (I,15) и (I,16) получаем:

$$r = \sqrt{\frac{8\mu R_2 V_p}{\Delta P \rho_2 \tau}} \quad (I,17)$$

что позволяет исключить ряд трудно измеряемых величин при определении r .

Для оценки максимального радиуса пор применяют также простой метод Баруса-Бехольда, основанный на вытеснении из пор мембраны сжатым газом (обычно воздухом) смачивающей жидкости. При этом замеряется давление сжатого газа, а затем по формуле Лапласа $P = 2\sigma \cos \theta / r$, которая для случая использования жидкости с углом смачивания $\theta = 0^\circ$ упрощается до $P = 2\sigma / r$, рассчитывают r .

Оценка распределения пор в мембране по размерам

Все мембраны гетеропорозны в той или иной степени, и в любом случае необходимо знать характер и ширину распределения пор по размерам.

Метод капиллярной конденсации. Этот метод основан на том, что давление паров над плоской поверхностью жидкости выше, чем над вогнутой, каковой всегда является поверхность мениска над смачивающей жидкостью в капилляре. Соотношение между радиусами кривизны мениска r_i (его принимают равным радиусу капилляра) и давлением насыщенного пара над мениском описывается уравнением Томпсона:

$$r_i = \frac{2\sigma V_{\text{ж}}}{RT \ln \frac{P_0}{P}} \quad (\text{I,18})$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости; P_0 и P — давление насыщенного пара над плоской поверхностью и над вогнутым мениском в капилляре при той же температуре; $V_{\text{ж}}$ — мольный объем жидкости; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

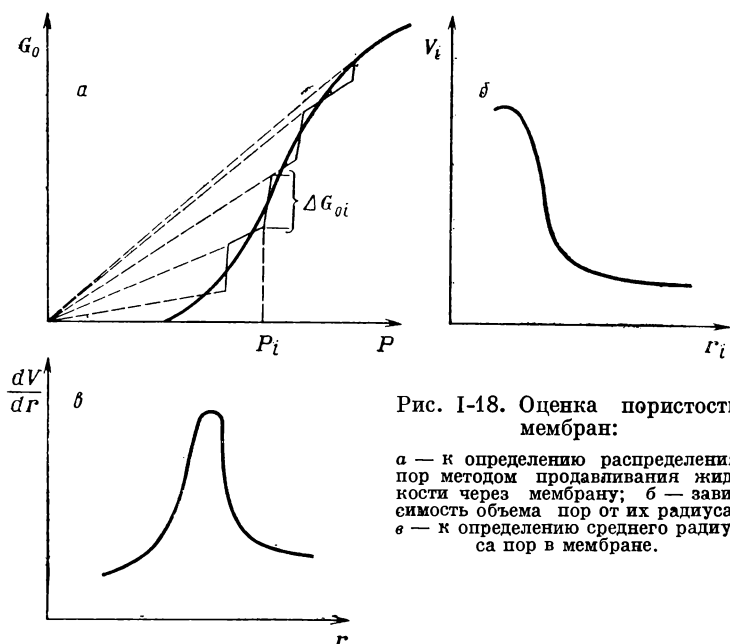


Рис. I-18. Оценка пористости мембран:

а — к определению распределения пор методом продавливания жидкости через мембрану; б — зависимость объема пор от их радиуса; в — к определению среднего радиуса пор в мембране.

Для пористых тел (в том числе и для мембран) с порами различного радиуса изотерма капиллярной конденсации имеет вид плавной кривой, характер которой зависит от распределения пор по размерам, т. е. от доли пор размерами r_i . В эксперименте определяют объем сорбированной жидкости и по уравнению (I,18) оценивают радиус пор r_i .

При увеличении P на ΔP конденсация пара будет происходить в порах, отличающихся на Δr от радиуса r_i , а объем сорбированной жидкости увеличится на ΔV . Отношение dV/dr , являющееся

функцией радиуса r , характеризует суммарный объем пор данного радиуса.

Весьма удобным является *метод продавливания жидкости через мембрану*. Через пористую мембрану продавливается жидкость. В случае, если все поры мембраны имели бы одинаковые размеры, проницаемость такой мембраны возрастала бы пропорционально перепаду давлений, что следует из уравнения Пуазейля, так как поры одинакового радиуса включаются в работу при одном давлении. Начало процесса определяется по уравнению Лапласа (в случае полного смачивания материала мембраны жидкостью) радиусом пор $r = 2\sigma/P$.

Если же мембрана обладает набором пор различного радиуса (что обычно наблюдается в реальных мембранах), то увеличение давления приводит к включению в работу пор меньшего размера, и проницаемость резко возрастает на некоторую величину. На графике зависимости проницаемости от давления [$G_0 = f(P)$] это отразится в виде отрезка прямой, параллельной оси ординат (рис. I-18, а).

Дальнейшее увеличение давления приводит к следующим небольшим скачкам проницаемости, сливающимся, как правило, в некоторую кривую, отражающую нелинейность зависимости $G_0 = f(P)$. После получения такой кривой ее разбивают на ряд участков, где каждый скачок, согласно уравнению Пуазейля, определяется так:

$$\Delta G_{0i} = \frac{\pi n_i r_i^4 P_i S_0}{8\mu l} \quad (I, 19)$$

где n_i — число капилляров радиусом r_i .

Поскольку $r_i = 2\sigma/P_i$, а объем пор $V_i = n_i \pi r_i^2 l S_0$, то, заменяя трудно определяемые величины r_i и n_i , получаем

$$V_i = \frac{2\mu l^2 \Delta G_{0i} P_i}{\sigma^2} \quad (I, 20)$$

На основании полученных значений r_i и V_i строится график $V_i = f(r_i)$ и затем — дифференциальная кривая распределения пор по радиусу (рис. I-18, а—б).

Аналогичный расчет проводится при использовании *метода продавливания сжатого газа через мембрану*, пропитанную смачивающей жидкостью. Метод основан на вытекающих из уравнения Пуазейля и Лапласа зависимости между прилагаемым перепадом давления и скоростями продувания газа через мембрану, пропитанную жидкостью.

Для оценки распределения пор по размерам в мембранах, содержащих очень мелкие поры, в качестве смачивающей жидкости применяют смеси с низким поверхностным натяжением. Например, вместо воды применяют систему изобутиловый спирт — вода.

Метод ртутной порометрии основан на том, что ртуть при атмосферном давлении не входит в поры образца, погруженного в нее. Если извне приложить добавочное давление, то ртуть войдет в поры,

сжав имеющийся в них воздух до пренебрежимо малого объема, который, однако, трудно проконтролировать. Скорость возрастания объема вдавливаемой в образец ртути в зависимости от возрастания давления является функцией распределения пор по размерам, что дает возможность получить как дифференциальную, так и интегральную кривые распределения. К достоинствам метода относится возможность одновременной оценки общего объема пор образца (т. е. величины ε_0). К недостаткам, помимо выше указанной неконтролируемости объема сжатого в образце воздуха, следует отнести возможность деформации самого материала мембраны (особенно в случае полимерной мембраны), а также непригодность образца к дальнейшей работе вследствие амальгамирования пор.

Метод электронной микроскопии может быть использован для непосредственного наблюдения распределения пор по размерам. Этот метод является прямым и дает детальную статистику распределения пор [51]. Однако обработка электронномикроскопических микрофотографий представляет собой весьма трудоемкий процесс.

Сравнение результатов оценки размеров пор различными методами показывает, что совпадение результатов достаточно хорошее; несколько завышенными по отношению к результатам гидродинамических методов представляются данные электронной микроскопии.

Сравнение результатов определения диаметра пор различными методами [51] приведено ниже:

№ мембраны	Метод продавливания жидкости, нм (Å)	Метод продавливания газа, нм (Å)	Электронная микроскопия, нм (Å)
1	500 (5000)	600 (6000)	600 (6000)
2	300 (3000)	300 (3000)	400 (4000)
3	200 (2000)	230 (2300)	420 (4200)
4	150 (1500)	200 (2000)	290 (2900)
5	90 (900)	150 (1500)	160 (1600)

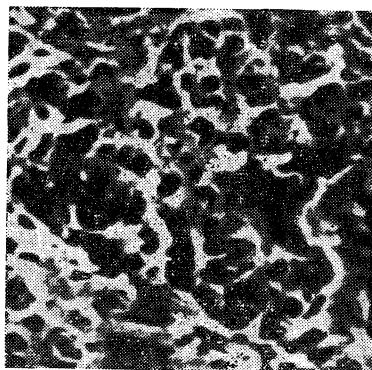


Рис. I-19. Микрофотография поперечного разреза ацетатцеллюлозной мембраны [51].

Микрофотография показывает также еще одну особенность пористой структуры мембран (рис. I-19), а именно — хаотичное расположение и многообразие форм и профилей пор. В ряде случаев может изменяться конфигурация пор по длине отдельного канала. В связи с этим важной задачей является оценка формы и ориентации пор в мембранах.

Оценка формы и ориентации пор

Определение ориентации и формы пор по скорости диффузии через мембрану. Метод основан на наблюдении скоростей диализа и на предположении, что в мембране происходит свободная диффузия. Два раствора с различными концентрациями одного и того же вещества разделяют полупроницаемой мембраной, поры которой пропитаны растворителем, причем диаметр пор значительно превосходит диаметр частиц диффундирующего вещества. Под влиянием градиента концентрации, так же как и в свободном растворе, происходит диффузия вещества в сторону менее концентрированного раствора и диффузия воды в обратном направлении. При этом коэффициент диализа β может быть определен из выражения [92]:

$$\beta = \frac{V_P}{0,43S_0\tau} (\lg x_1 - \lg x) \quad (I,21)$$

где V_P — объем диализируемого раствора; S_0 — площадь мембраны; τ — время от начала диализа; x_1 и x — концентрация диализируемого вещества в начале процесса и к моменту времени τ .

Однако при диализе через заполненную растворителем капиллярную систему — мембрану, при условии постоянства значений градиента концентрации, температуры и площади поверхности мембраны, количество вещества, диффундирующего в единицу времени, зависит от коэффициента диффузии, пористости f_0 и длины пути l_d диффузии:

$$\beta_d = \eta_d \frac{k_d f_0}{l_d} \quad (I,22)$$

где η_d — коэффициент, учитывающий форму канала и затруднения, испытываемые частицей при движении в капилляре; k_d — константа диализа.

Для мембран с цилиндрическими порами, расположенными перпендикулярно поверхности $f_0 = \epsilon_0$, $l_d = l$ (длина пути диффузии равна толщине мембраны), и $\eta_d = 1$. Тогда

$$\beta_d = k_d \frac{\epsilon_0}{l} \quad (I,22a)$$

Значение η_d зависит от формы и ориентации пор в мембране. Так, для мембран с хаотической пористой структурой $\eta_d = 1/3$ и

$$\beta_d = \frac{k_d \epsilon_0}{3l} \quad (I,22b)$$

Для структуры с щелевидными порами постоянного сечения, расположенными в различных направлениях по отношению к плоскости мембраны $\eta_d = 2/3$ и

$$\beta_d = \frac{2k_d \epsilon_0}{3l} \quad (I,22b)$$

Таким образом, можно записать, введя некоторый структурный фактор ξ

$$\beta_d = \frac{k_d \epsilon_0}{\xi l} \quad (I,22r)$$

Величина ξ дает возможность количественно оценить суммарное влияние хаотичности и отступлений от круглого сечения частиц диффундирующего вещества и является характеристикой структуры мембраны.

Определение формы и ориентации пор по электросопротивлению мембраны. Метод основан на том, что электропроводность мембраны из непроводящего материала целиком обусловлена электропроводностью раствора электролита, заполняющего ее поры [92]. Если мембрана пропитана токопроводящим раствором, то по закону Ома $I = E/R_s$, а

$$R_s = \rho_s \frac{l}{f_0} \quad (I,23)$$

где ρ_s — удельное электрическое сопротивление электролита; R_s — электрическое сопротивление мембраны в целом.

При условии, что поры имеют цилиндрическую форму и расположены перпендикулярно поверхности мембраны $f_0 = \varepsilon_0$ и

$$[R_s = \rho_s \frac{l}{\varepsilon_0} \quad (I,24)$$

Для мембраны с произвольно расположенными порами, имеющими произвольную форму, вводится некоторый параметр κ , который тоже может быть принят за показатель структуры, учитывающий как непостоянство формы отдельных капилляров, так и хаотичность их взаимного расположения. Значение κ может быть вычислено из данных измерения сопротивления мембраны:

$$\kappa = \frac{R_s \varepsilon_0 S_0}{\rho_s l} \quad (I,25)$$

Ряд исследователей выделяет из суммарных структурных факторов характеристику средней извилистости пор α_n в мембране, определяемая как среднее отношение длины пути диффузии к толщине мембраны:

$$\alpha_n = \frac{l_d}{l} \quad (I,26)$$

Эту характеристику можно оценить по электронным микрофотографиям и с помощью радиоактивных меток [93].

Для металлических мембран пригодным может оказаться метод заливки пор полимером с последующим травлением металла.

АППАРАТЫ ДЛЯ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Лабораторные ячейки и установки

Для исследования характеристик полупроницаемых мембран может быть использована установка (рис. I-20) с циркуляцией раствора в системе с помощью плунжерного насоса 1. Раствор из расходной емкости 3 проходит через фильтр предварительной очистки 2 в гидроаккумулятор 5 для сглаживания колебаний давления, предварительно заполненный инертным газом (азотом) до давления,

составляющего 30—40% от рабочего. Рабочее давление регулируется с помощью дроссельного вентиля 8 и контролируется по показаниям манометра 6. Далее раствор поступает в разделительную ячейку 9, пройдя которую возвращается в расходную емкость 3. Фильтрат собирается в сборник 10. Байпасная линия 4 предусматривается для удобства обслуживания установки: промывки насоса и системы, смены раствора и т. п.

Для проведения опытов по изучению влияния температуры раствора на характеристики процесса поверхность гидроаккумулятора 5 покрывается нагревательной электрической спиралью, а регистрирующий термометр помещается на выходной линии после дроссельного вентиля 8. Разделительная ячейка может быть различной конструкции, но обязательным ее элементом является пористая подложка под мембрану, воспринимающая рабочее давление и свободно пропускающая к сливному отверстию проникающую через мембрану жидкость.

Турбулизация жидкости в ячейке осуществляется при помощи магнитной мешалки с приводом, принцип действия которой ясен из рис. 1-21. При вращении

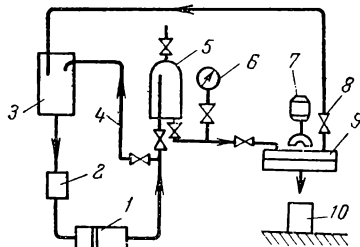


Рис. 1-20. Схема лабораторной установки с циркуляцией исходного раствора:

1 — плунжерный насос; 2 — фильтр; 3 — расходная емкость; 4 — байпасная линия; 5 — гидроаккумулятор; 6 — манометр; 7 — мешалка с приводом; 8 — дроссельный вентиль; 9 — разделительная ячейка; 10 — сборник фильтрата.

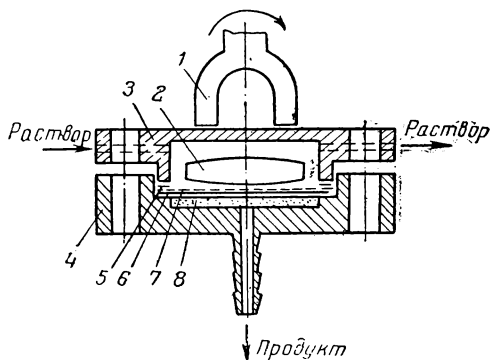


Рис. 1-21. Схема разделительной ячейки (тип I) с магнитной мешалкой для установки с циркуляцией раствора:

1 — магнит; 2 — мешалка; 3, 4 — фланцы; 5, 6 — прокладки (ватман); 7 — мембрана; 8 — пористая подложка.

магнита 1 синхронно приводится во вращение и мешалка 2, которая выполняется из низкоуглеродистой стали, покрытой слоем коррозионно-стойкого вещества (например, эпоксидной смолой). Корпус ячейки (фланцы 3 и 4) изготавливается из нержавеющей стали, которая не оказывает экранирующего действия на магнит. Полупроницаемая мембрана 7 укладывается между двумя прокладками из ватмана — кольцеобразной 5 и сплошной 6, на микропористую подложку 8, которая может быть изготовлена на основе полимерных материалов (например, мипласт-латексный поливинилхлорид, МРТУ 6-05-1185—69), спрессованного металлического порошка и др.

Высота камеры в разделительной ячейке, через которую протекает раствор, составляет 10—20 мм. Диаметр мешалок должен быть на 10—15 мм меньше внутреннего диаметра камеры разделительной ячейки.

Другая разновидность разделительной ячейки представлена на рис. 1-22. В этой ячейке турбулизация раствора осуществляется только увеличением скорости раствора, который прокачивается через ячейку 1 над мембраной 4, лежащей на подложке 3 (как и в ячейке типа I, мембраны обычно уплотняют с помощью прокладок из ватмана). Поэтому для увеличения скорости раствора расстояние между мембраной и крышкой ячейки, т. е. высота камеры, должно

быть по возможности меньше. Диаметр ячеек обычно составляет 30—100 мм. В тех случаях, когда нужно быстро определить характеристики большого числа полупроницаемых мембран, в установку (см. рис. I-20) монтируются несколько последовательно соединенных разделительных ячеек (рис. I-23). При этом с помощью одного насоса 1 раствор прокачивается через все ячейки.

Для удобства исследования влияния некоторых факторов на характеристики полупроницаемых мембран (например, концентрации и др.) разработана конструкция ячейки, принцип действия которой ясен из рис. I-24. Давление в рабочей емкости 1 создается с помощью сжатого инертного газа. Перемешивание жидкости осуществляется лопастной мешалкой 7, приводимой во вращательное движение магнитами 3, жестко закрепленными на подшипнике, вращающемся вокруг рабочей емкости 1. Мешалка 7 внутри рабочей емкости 1 крепится с помощью распорного кольца 10 и втулки 11 (изготавливаются из нержавеющей стали) таким образом, чтобы мешалка располагалась возможно близко к поверхности мембраны. К валу 12 мешалки, вращающемуся внутри распорного кольца, прикрепляются две сфе-

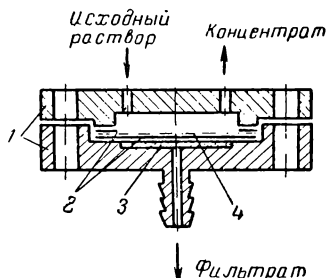


Рис. I-22. Схема разделительной ячейки (тип II): 1 — корпус ячейки; 2 — прокладка (ватман); 3 — пористая подложка; 4 — мембрана.

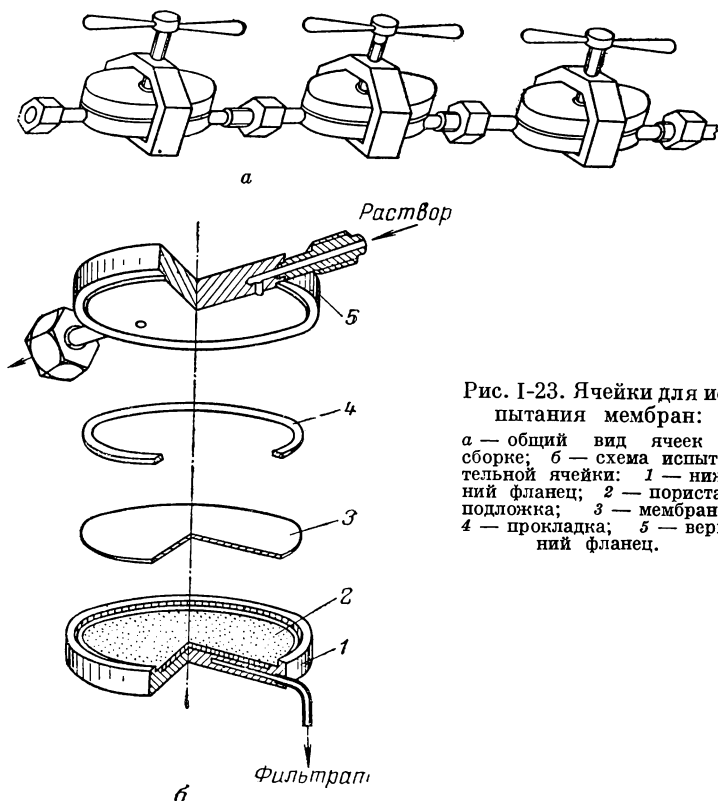


Рис. I-23. Ячейки для испытания мембран:

а — общий вид ячеек в сборке; б — схема испытательной ячейки: 1 — нижний фланец; 2 — пористая подложка; 3 — мембрана; 4 — прокладка; 5 — верхний фланец.

рические пластинки 9 из низкоуглеродистой стали, покрытой тонким слоем эпоксидной смолы. Вращение подшипника с магнитом осуществляется от двигателя 3 через привод 4. Фильтрат отбирается в мерную емкость 8. Устройство фланца 6 аналогично изображенному на рис. I-21. Рабочая емкость соединяется с атмосферой с помощью воздушника 2.

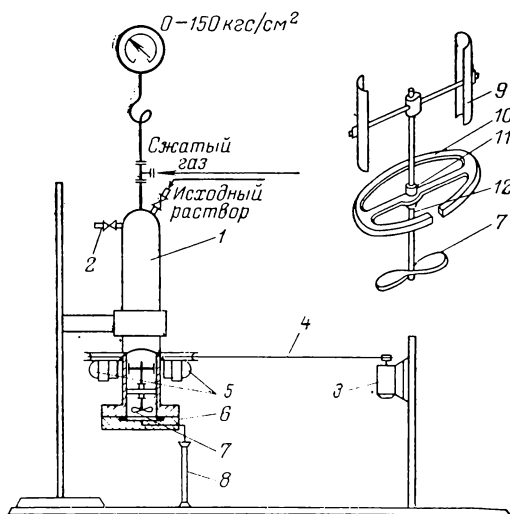


Рис. I-24. Схема ячейки (тип III) со статическим давлением и перемешиванием раствора:

1 — рабочая емкость; 2 — воздушник; 3 — электродвигатель; 4 — привод; 5 — магниты; 6 — фланец; 7 — мешалка; 8 — мерная емкость; 9 — сферические пластинки; 10 — распорное кольцо; 11 — втулка; 12 — вал.

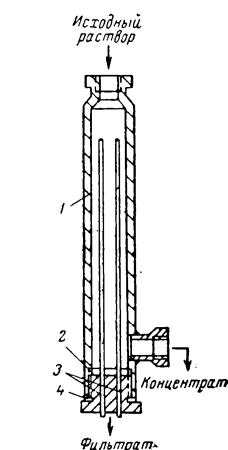


Рис. I-25. Схема ячейки (тип IV) для капиллярно-пористых стеклянных мембран:

1 — корпус; 2 — трубная решетка; 3 — мембрана; 4 — прокладка.

Для исследования процесса разделения с помощью капиллярно-пористых стеклянных мембран может быть использована ячейка, представленная на рис. I-25. Ячейка состоит из трубчатого корпуса 1, в который ввинчивается

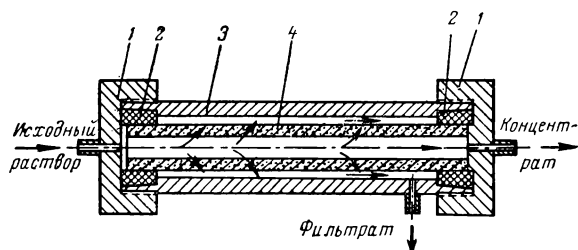


Рис. I-26. Схема ячейки (тип V) для трубчатых динамических мембран:

1 — гайка; 2 — сальниковое уплотнение; 3 — корпус; 4 — пористая трубка.

сменная трубная решетка 2 с клееными с помощью эпоксидной смолы капиллярами 3. Противоположный конец капилляров запаян. Для увеличения тур-

булизации разделяемого раствора пространство между капиллярами можно заполнить мелкозернистым материалом.

Ячейка для изучения образования динамических мембран, в которых в качестве основы используются пористые трубки, представлена на рис. 1-26. Пористая трубка 4 закрепляется в корпусе 3 ячейки с помощью гаек 1 и сальниковых уплотнений 2. Исходный раствор может подаваться как внутрь пористой трубки 4 (как показано на рисунке), так и снаружи (т. е. в кольцевой зазор между корпусом 3 и пористой трубкой 4).

Промышленные аппараты и установки

К аппаратам промышленных масштабов предъявляется ряд требований, определяемых условиями их изготовления и эксплуатации. Прежде всего промышленные аппараты для осуществления мембранных процессов, в том числе и для обратного осмоса и ультрафильтрации, должны иметь большую рабочую поверхность мембран в единице объема аппарата. Они должны быть простыми в сборке и монтаже ввиду необходимости периодической смены мембран. При движении жидкости по секциям или элементам аппарата она должна равномерно распределяться над мембранной поверхностью и иметь достаточно высокую скорость течения для снижения влияния концентрационной поляризации (см. стр. 68). При этом перепад давления в аппарате должен быть по возможности небольшим. Кроме того, необходимо выполнение всех требований, связанных с работой аппаратов при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и т. д.

Удовлетворить всем требованиям в одном аппарате, по-видимому, невозможно. Поэтому для каждого конкретного процесса разделения следует подбирать оптимальную конструкцию аппарата.

По способу укладки мембран аппараты для обратного осмоса и ультрафильтрации подразделяют на 4 основных типа: 1) аппараты типа «фильтр-пресс» с плоскокамерными фильтрующими элементами; 2) аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами; 3) аппараты с рулонными или спиральными фильтрующими элементами; 4) аппараты с мембранами в виде полых волокон.

Следует отметить, что эти аппараты обычно собираются из отдельных фильтрующих элементов, или модулей, конструкция которых полностью характеризует конструкцию аппарата в целом.

Аппараты типа «фильтр-пресс» с плоскокамерными фильтрующими элементами (рис. 1-27) находят применение в установках сравнительно невысокой производительности [1, с. 251, 3, 13, с. 117, 56, 57, 61, 98—100]. Основой этих аппаратов является фильтрующий элемент, состоящий из двух мембран, уложенных по обе стороны плоской пористой пластины — дренажа. Дренажные пластины расположены на небольшом расстоянии друг от друга (0,5—5 мм), образуя межмембранное пространство для протока разделяемого раствора. Пакет фильтрующих элементов зажимается между двумя фланцами и стягивается болтами. Разделяемый раствор последовательно проходит через все фильтрующие элементы, концентрируется и удаляется из аппарата. Прошедший через мембрану фильтрат уходит через дренажные слои в радиальном направлении.

Фирмой «Аэроджет Дженерал Корпорэйшн» в 1963 г. разработан аппарат типа «фильтр-пресс» производительностью 4 м³/сут, состоящий из 45 фильтрующих элементов [101, с. 43]. Фильтрующие элементы аппарата представляют

с собой пластмассовые диски диаметром 400 мм, состоящие из двух одинаковых пластин толщиной 1,5 мм, в которых прорезаны трапециевидные щели шириной 0,25 мм к вершине и 1,12 мм к низу. Пластины соединяют так, чтобы широкие прорезы были обращены внутрь диска под прямым углом друг к другу. При этом щели образуют систему каналов для отвода фильтрата. С целью снижения концентрационной поляризации в межмембранном пространстве установлены турбулизаторы из полистирола, образующие канал шириной 12 и высотой 1 мм. Горизонтальная дырчатая полка турбулизатора делит канал пополам по высоте и еще больше способствует турбулизации потока. После успешных длительных испытаний этого аппарата в 1966 г. по его типу была создана крупная опреснительная установка производительностью 200 м³/сут (по пресной воде).

Разделительный аппарат установки (рис. 1-28) выполнен в виде массивного стального цилиндра, в котором размещено 9 блоков фильтрующих элементов, имеющих общую осевую трубу для отвода фильтрата и стяжной болт [101, с. 43]. Поскольку скорость раствора по ходу потока в аппарате уменьшается из-за

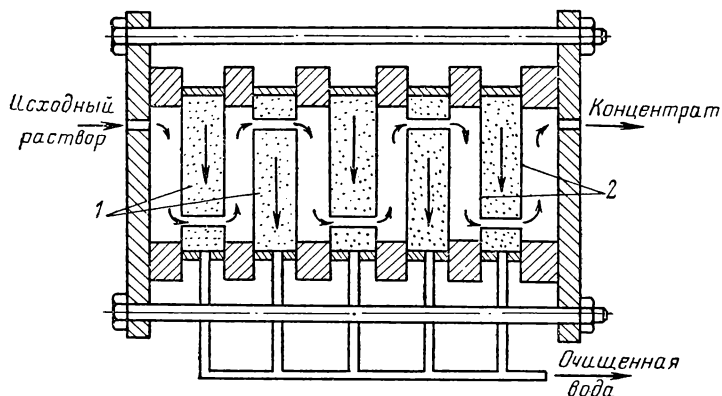


Рис. 1-27. Схема многокамерного аппарата типа «фильтр-пресс»
(1 — пористые пластины; 2 — мембраны).

отвода фильтрата, каждый последующий блок содержит меньше элементов, чем предыдущий. Разделительные диски между блоками направляют раствор поочередно от центра к периферии блока и наоборот. Всего в аппарате установлено 250 фильтрующих элементов диаметром 900 мм общей площадью мембран 260 м². Дренажные пластины и турбулизаторы выполнены из пластмассы и имеют систему отверстий и щелей для отвода фильтрата.

Недостатком аппарата с центральным стяжным болтом является наличие центральных перегородок, которые снижают полезную площадь мембран и могут явиться причиной утечки раствора в фильтрат. Кроме того, дренажные пластины и турбулизаторы конструктивно сложны и требуют высокой точности изготовления. Устройство надежных уплотнений между элементами как в центральной части, так и на периферии сопряжено со значительными трудностями. Сборка аппарата должна производиться с помощью специального домкрата, так как необходимое для уплотнения усилие очень велико.

Для повышения плотности укладки мембран в аппарате фирмы «Юнион Карбайд» мембранное пространство высотой ≈ 1 мм образовано гофрированными перфорированными листами из винипласта. Дренаж выполнен из пористых пластмассовых листов толщиной 1 мм. Недостатком этого аппарата является сложность и ненадежность уплотнения стыков между мембранами и отводящими фильтрат коллекторными трубками. Имеются и другие разновидности аппаратов типа «фильтр-пресс» [98].

Выполненные конструктивные разработки, их проверка и анализ литературного материала позволили сформулировать основные рекомендации по созданию аппаратов типа «фильтр-пресс».

предпочтительной является бескорпусная модель аппарата;

в бескорпусном аппарате материал дренажа должен обладать значительной механической прочностью на разрыв, чтобы выдержать усилие, равное произведению внутреннего давления на периметр и толщину прокладки;

принцип сборки элементов должен быть секционным, что облегчает сборку, обеспечивает оптимальный гидродинамический режим и придает аппарату универсальность;

с учетом требований наиболее экономичного раскроя листовых материалов для мембран, дренажей, прокладок и сепараторов наиболее целесообразной формой элемента в плане является прямоугольная;

для образования прочного и надежного перетока рекомендуется склеивание мембран в переточном отверстии;

при массовом производстве прокладки и сепарационные листы должны формоваться одновременно в виде одной детали из одного материала.

В бескорпусных аппаратах межмембранное пространство образовано тонкими (0,8—1 мм) прокладками (рис. 1-29, а), которые при плотном обжатии фланцев анкерными или центральными стяжными болтами за счет сил трения передают усилие от внутреннего давления на дренаж. Таким образом достигается значительная экономия материала и плотность укладки мембран в аппарате увеличивается до $300 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Переточные отверстия для прохода раствора выполнены в самом фильтрующем элементе, а герметичность перетоков обеспечивается склеиванием мембраны и дренажного материала (рис. 1-29, б).

Сборка элементов в бескорпусных аппаратах выполняется посекционно, причем число элементов в секциях по ходу раствора уменьшается, что обеспечивает оптимальный гидродинамический режим в аппарате. Движение раствора между элементами в каждой секции осуществляется параллельно за счет коллектора, образуемого переточными отверстиями, которые расположены по одной оси. Секции между собой соединены последовательно.

Аппараты типа «фильтр-пресс» отличаются простотой изготовления и сборки, возможностью быстрой замены мембран, удобны в монтаже и эксплуатации. В этих аппаратах процесс разделения проводится при сравнительно высоких скоростях раствора (вследствие незначительного зазора между соседними мембранами), что позволяет существенно снизить влияние концентрационной поляризации. Поэтому аппараты типа «фильтр-пресс» особенно перспективны для проведения ультрафильтрационных процессов.

Основным недостатком этих аппаратов является относительно невысокая удельная поверхность мембран — 60—300 $\text{м}^2/\text{м}^3$ объема аппарата. Кроме того, в этих аппаратах сборка и замена мембран производится вручную.

Аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами. Одним из наиболее простых типов разделительных устройств является аппарат (рис. 1-30, а)

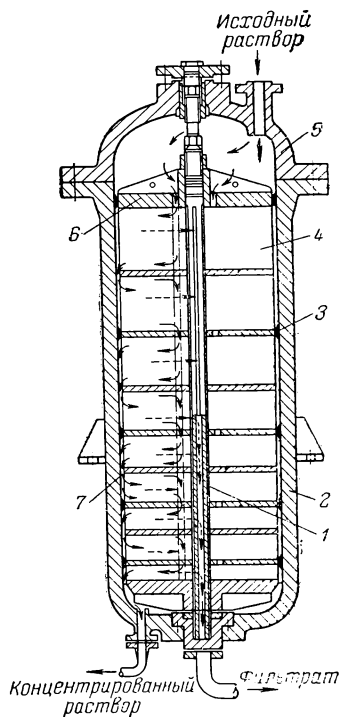


Рис. 1-28. Плоскокамерный аппарат с центральным стяжным болтом:

1 — центральная труба; 2 — корпус; 3 — уплотнительное кольцо; 4 — мембранный пакет; 5 — крышка; 6 — опорная плита; 7 — переточный канал.

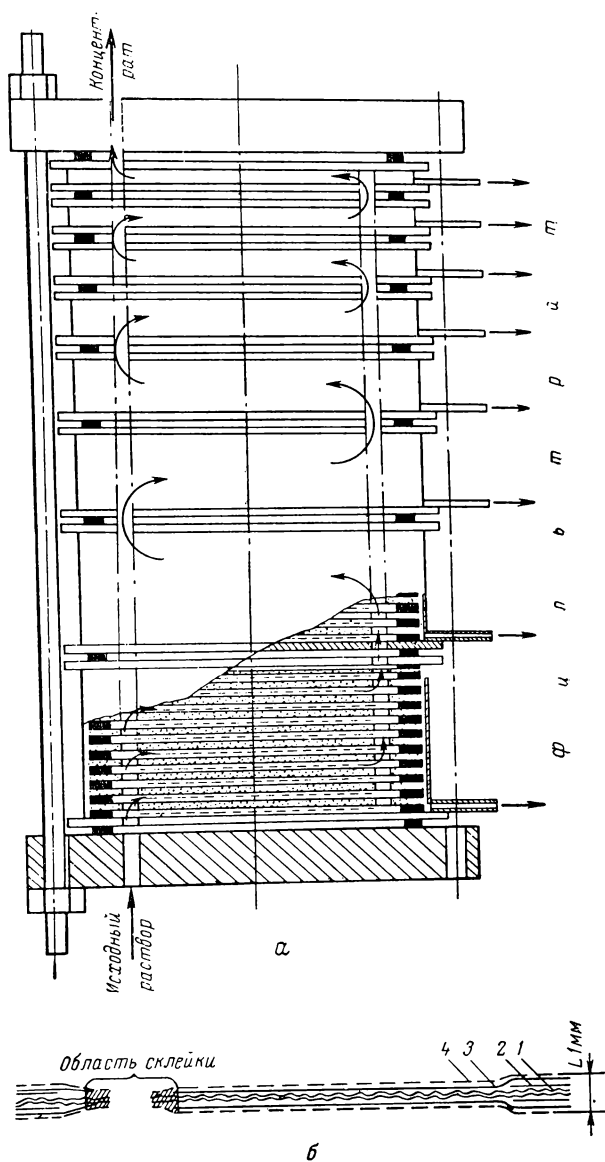


Рис. I-29. Схема многосекционного бескорпусного аппарата типа «фильтр-пресс»
 а — аппарат; б — элемент аппарата (1 — дренаж; 2 — фольга; 3 — ватман; 4 — мембрана).

с трубчатыми мембранами [3, 13, с. 181, 15, с. 514]. Первые аппараты с трубчатыми элементами были разработаны фирмой «Хавенс» [1, с. 157].

Основные ячейки такого аппарата — пористые трубы 1 (металлические, керамические или пластмассовые) диаметром 6—30 мм, на внутреннюю (или внешнюю) поверхность которых наносится мелкопористая подложка, а на нее — полупроницаемая мембрана 2.

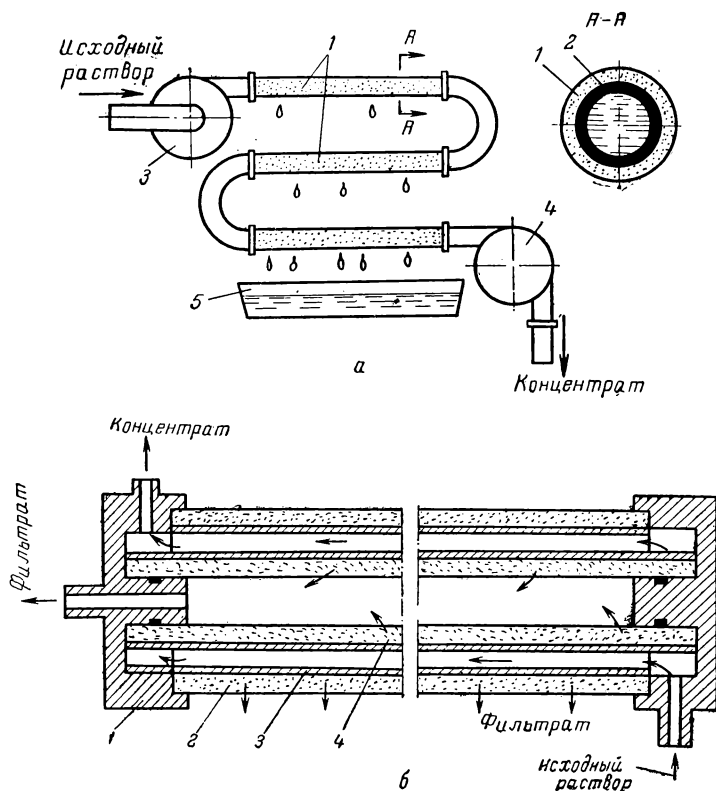


Рис. 1-30. Установка с трубчатым креплением мембран:

а) — схема: 1 — пористые трубы; 2 — полупроницаемая мембрана; 3 — насос; 4 — турбина; 5 — сборник фильтрата; б — элемент аппарата с соосными трубками: 1 — фланец 2, 4 — пористые трубы; 3 — мембрана.

Широкое применение находят опорные трубы, изготовленные из плетеного стеклопластикового жгута, пропитанного эпоксидным компаундом [101]. Применение таких трубок придает конструкции легкость и достаточную прочность.

Фирма «Аэроджет Дженерал Корпорейшн» [101] создала аппарат с трубчатыми элементами, главное отличие которых состоит в том, что мембрана и дренаж из стеклопластика изготавливаются одновременно литьем. Это позволяет получать элементы диаметром от 6 до 25 мм практически любой длины. Важное усовершенствование конструкции — общая для всех фильтрующих элементов решетка.

С целью увеличения плотности укладки мембран фирмой «Дегремон» разработан трубчатый элемент (рис. 1-30, б), состоящий из двух покрытых мембраной соосных трубок: одна с внутренней, другая с внешней стороны. Исходный

раствор подается в зазор между трубками. Герметизация трубок с торцевых сторон осуществляется с помощью крышек. Такой элемент имеет удвоенную поверхность мембран и позволяет поддерживать высокую скорость раствора [101, с. 47].

Для увеличения турбулизации потока при его движении по трубкам применяют винтовые вставки и другие устройства, а также заполнение трубок отшлифованными полиэтиленовыми шарами диаметром несколько меньшим, чем внутренний диаметр трубок элемента и др.

Установки из трубчатых элементов могут проектироваться как на малую (до 40 л/сут), так и на значительную производительность — до нескольких тысяч кубометров в сутки. В крупных установках расход энергии невелик (прежде всего за счет рекуперации остаточной гидравлической энергии разделяемого раствора в турбине (рис. I-30, а) и составляет $2,7 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$ очищенной воды. Для удобства монтажа и эксплуатации трубки длиной 2,4 м и диаметром 12,5 мм торцевыми соединительными плитами собираются в блоки по 100 шт.

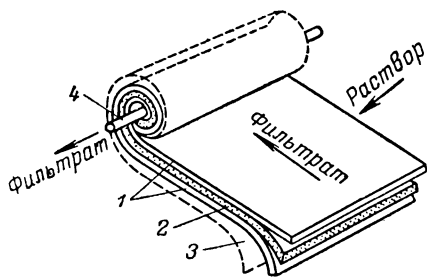


Рис. I-31. Схема рулонной укладки полупроницаемых мембран:

1 — мембрана; 2 — гибкая пористая пластина; 3 — гофрированный сепаратор; 4 — труба-коллектор.

тах с рулонной или спиральной укладкой мембран [1, с. 161, 3, 13, с. 123, 15, с. 320, 24]. Пакет, состоящий из двух мембран 1 толщиной 0,1 мм, разделенных гибкой пористой пластиной 2 толщиной 0,7 мм (из полиуретана или эпоксидной смолы), и гофрированного сепарационного листа 3 толщиной 0,5 мм, навивается в виде спирали на трубу 4, имеющую продольные прорезы. Сепарационный лист вдоль всей спиральной навивки образует свободный канал, по которому в осевом направлении под давлением проходит исходный раствор. Проникающая через мембрану вода (фильтрат) заполняет объем пустот в пористой пластине и проходит по ним к центральной части, где собирается в трубе, и уходит через торцевые отверстия. Ширина навиваемого пакета, определяемая допустимым гидравлическим сопротивлением сепарационного пространства $[20,6 \text{ кН}/\text{м}^2 \text{ на } 1 \text{ м}; 0,22 \text{ кгс}/(\text{см}^2 \cdot \text{м})]$, достигает 300—500 мм, длина пакета, определяемая гидравлическим сопротивлением пористой пластины, колеблется от 0,6 до 1,5 м. Пакет помещен в прочный корпус. При одновременной навивке на центральную трубу нескольких пакетов можно уложить $1,5\text{—}4 \text{ м}^2$ мембраны в одну секцию. Герметизация всех узлов осуществляется с помощью склейки.

Менее жесткие требования к габаритам рулонного элемента предъявляются в варианте с торцевым отводом фильтрата [100]. В этом случае исходный раствор движется в осевом направлении и выводится наружу через штуцер, расположенный на том же торце корпуса, что и штуцер исходного раствора. Фильтрат движется по дренажу также в осевом направлении элемента и выводится через

противоположное торцевое отверстие. Такая конструкция позволяет упростить изготовление элементов и увеличить компактность аппарата за счет намотки элемента большего диаметра. Рабочая поверхность мембран в подобных элементах может достигать 10—20 м². Рулонный способ укладки предполагают [98—100] применить в крупной опреснительной установке (см. рис. 1-8) производительностью ≈ 4000 м³ пресной воды в сутки при давлении 9,8 МН/м² (100 кгс/см²).

Установку проектируют двухступенчатой, так как селективность мембран, выпускаемых большими партиями, недостаточна для опреснения морской воды за одну ступень.

К недостаткам рулонной укладки мембран следует отнести сложность монтажа; трудность обеспечения герметизации аппарата, в особенности между рулоном и корпусом; необходимость замены всей секции при повреждении мембраны.

Очень интересными и перспективными являются аппараты с мембранами, выполненными в виде полых волокон [99] малого диаметра (45—200 мкм). Такие трубки могут выдерживать высокое давление и поэтому не требуют подерживающих и дренажных устройств. Волокна (из ацетатцеллюлозы, найлона и др.) собираются в пучки длиной 2—3 м, которые прикрепляются к стенкам аппарата с помощью эпоксидной смолы (см. рис. 1-32, а).

Удельная рабочая поверхность мембран в таких аппаратах зависит от диаметра используемых волокон и достигает 20 000 м²/м³. Расположение волокон может быть линейным, что требует заделки в 2 трубные решетки, и U-образным с заделкой в одну трубную решетку. При этом элемент получается более компактным. Модель, разработанная фирмой «Дюпон», имеет диаметр 35,5 см, длину 1 м и при этом содержит около 900 000 волокон общей поверхностью около 1700 м².

Следует отметить, что применяемые ацетатцеллюлозные и полиамидные волокна имеют очень низкую проницаемость — 5—10 л/(м²·сут). В то же время образцы волокон с высокой проницаемостью — до 200 л/(м²·сут), разработанные фирмой «Дюпон», нерационально применять в аппаратах большой длины из-за высокого гидравлического сопротивления фильтрату внутри волокна.

Аппараты из полых полупроницаемых волокон просты в изготовлении, компактны, высокопроизводительны. Так [99] опытная установка фирмы «Дюпон» может обессолить ~ 1000 м³ солоноватой воды в сутки. Эта установка занимает площадь всего ~ 8 м² и имеет высоту 1,8 м. Один фильтрующий элемент диаметром 240 мм и длиной 1220 мм обеспечивает производительность 34 м³/сут по чистой воде, недостижимую при таких габаритах в аппаратах другой конструкции. Масса элемента 66 кг. Выпускаются элементы также на 4,7 и 9,5 м³/сут. Фирма поставляет установки производительностью от 5 до ~ 1000 м³/сут, при этом стандартные фильтрующие элементы легко объединяются в параллельные секции и батареи.

Первые установки этого типа предназначены для обессоливания и очистки воды. Совершенно очевидно, что с помощью таких установок можно проводить очистку и разделение самых разнообразных сред и компонентов.

Характеристика одной из установок фирмы «Дюпон» (на основе полых волокон) производительностью 40 м³/сут по очищенной воде приведена ниже:

Наружный диаметр волокна, мкм	45
Внутренний диаметр волокна, мкм	24
Плотность укладки волокон в аппарате, %	50
Число волокон в аппарате, млн.	28
Общая поверхность волокон, м ²	7850
Срок службы, лет	5
Рабочее давление, МН/м ² (кгс/см ²)	4,1 (42)
Производительность по очищенной воде, м ³ /сут	40

Основным недостатком аппаратов на основе полых полупроницаемых волокон является трудность замены поврежденных волокон. Кроме того, если

разделяемый раствор протекает внутри волокон, необходима предварительная тщательная очистка его от механических загрязнений. Если же раствор подается в пространство между волокнами, то скорости его движения невелики, что может приводить к значительной концентрационной поляризации.

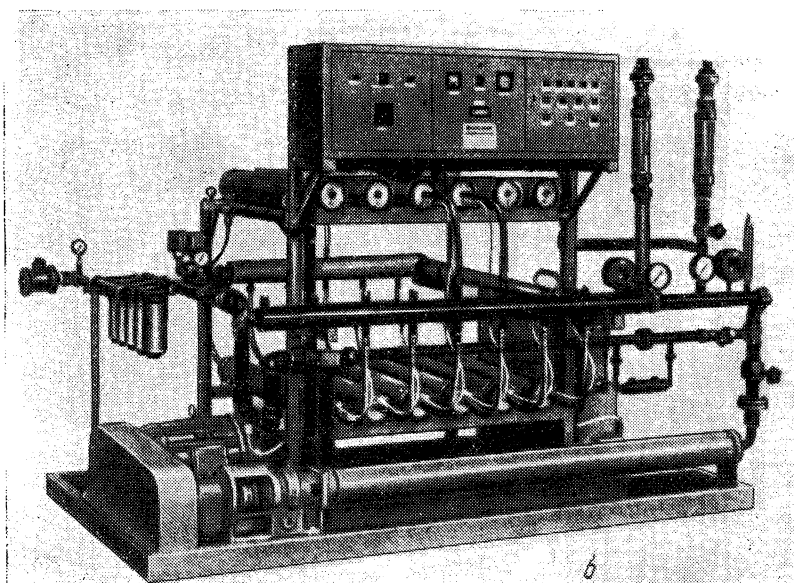
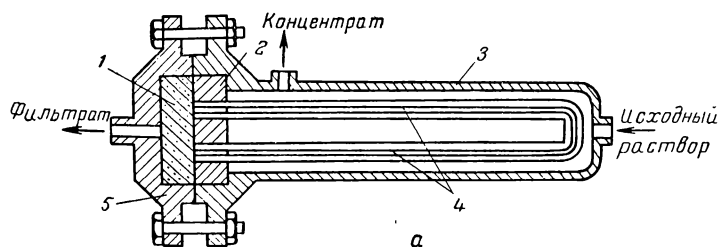


Рис. I-32. Схема аппарата с полупроницаемыми мембранами из полых волокон (а) и общий вид установки (б):
1 — подложка; 2 — шайба с волокном; 3 — корпус; 4 — трубка; 5 — крышка.

Помимо перечисленных выше основных конструкций обратноосмотических аппаратов разрабатываются и другие. Так, представляет интерес центробежная установка [100]. Эта установка состоит из вертикальной центрифуги, обечайка ротора которой выполнена в виде полупроницаемой мембраны, зажатой между двумя слоями пористого материала. Последние служат для равномерного распределения потока по площади мембран и для придания обечайке необходимой прочности.

Соленая вода подается внутрь ротора через питающую трубку или через полый вал. Скорость вращения ротора и его размеры подбираются так, чтобы на мембрану действовало необходимое давление. Наружный слой пористого

материала имеет более высокое сопротивление фильтрованию по сравнению с мембраной и внутренним пористым слоем, в результате чего в наружном пористом слое удерживается очищенная вода. Чистая вода отводится со всей поверхности мембраны в неподвижной кожух аппарата, аналогично фильтрату в обычных центрифугах. Концентрированный раствор отводится переливом через борт ротора. Диаметр переливного борта больше диаметра питающей трубы, поэтому раствор движется вдоль ротора самотеком.

Отмечаются высокие экономические показатели работы установок с центробежными аппаратами. К недостаткам таких установок относятся более сложные устройство и монтаж разделительной ячейки. Но установка в целом значительно упрощается, так как в системе отсутствуют насосы высокого давления.

Центробежные аппараты более перспективны для проведения ультрафильтрационных процессов, так как в этом случае (вследствие меньших, чем при обратном осмосе, необходимых рабочих давлений) скорость вращения ротора аппарата сравнительно невелика.

Все рассмотренные выше аппараты первоначально предназначались и использовались для опреснения морских и солоноватых вод. В настоящее время область применения этих аппаратов значительно расширена: они используются для очистки промышленных и коммунальных сточных вод [5], концентрирования фруктовых соков и сиропов и т. п. Несомненно, что эти аппараты найдут широкое применение для осуществления самых разнообразных процессов разделения, концентрирования и очистки растворов в химической технологии.

Дренажи мембранных аппаратов. Эффективность всех рассмотренных конструкций, кроме аппаратов с полыми волокнами, в значительной степени зависит от материала дренажей, служащих для восприятия высокого давления и отвода фильтрата. К материалам дренажей предъявляются следующие требования:

высокая пористость с целью возможно более полного использования рабочей площади прилегающих мембран и снижения гидравлического сопротивления в перпендикулярном и параллельном к плоскости мембраны направлениях; достаточная жесткость, т. е. способность воспринимать высокое давление в течение длительного времени, сохраняя приемлемые гидравлические характеристики;

способность формироваться в тонкие листы и трубы;

химическая стойкость в фильтрате и микробиологическая инертность; невысокая стоимость материала, занимающего до 50% объема аппарата.

В существующих конструкциях в качестве дренажей используются: металлические и пластмассовые листы с фрезерованными и сверленными каналами для отвода фильтрата; пористые спрессованные из порошков металлические, пластмассовые и керамические листовые материалы; тканые материалы из натуральных, искусственных, синтетических и металлических волокон; различные виды бумаги, фетра и войлока; всевозможные сочетания перечисленных материалов.

Исследования эффективности различных материалов, выполненные фирмами «Аэроджет Дженерал Корпорейшн» и «Дженерал Атомик Дивижн», показали, что оптимальными материалами для дренажей с точки зрения их механических и гидравлических характеристик и стоимости являются гибкие листовые материалы, получаемые прессованием полимерных порошков: полиуретана, полистирола, полиэтилена, поливинилхлорида и др.

Вспомогательное оборудование установок. Необходимо отметить, что мембранный аппарат является основным, но не единственным узлом обратноосмотических и ультрафильтрационных установок. Установки в целом, кроме разделительного аппарата, включают насосный агрегат, фильтры механической очистки, аппаратуру для предварительной и последующей обработки воды, баки для раствора и фильтрата, датчики и приборы автоматического управления и контроля, соединительную и регулируемую арматуру, крепежные элементы и т. д. Подробно останавливаться на конструкциях этих узлов нецелесообразно, поскольку в большинстве своем они аналогичны общепромышленным образцам. Но некоторые из них приходится разрабатывать специально для мембранных установок.

К таким узлам в первую очередь относятся специальные насосы и насосные агрегаты, а также механические фильтры, элементы автоматики и рекуператоры энергии сбросного потока [3]. Так, некоторые фирмы США разрабатывают специально для обратного осмоса винтовые насосы из нержавеющей стали и титана, отличающиеся компактностью, высоким к. п. д., бесшумностью, и обеспечивают высокий напор при необходимой производительности.

Среди отечественных разработок следует отметить систему автоматического регулирования давления исходного раствора, разработанную Орловым [98]. В состав системы входит гидравлический регулятор давления непрямого действия с водяным двухпрочным усилительным реле, обходной кран с дросселем, регулирующий клапан игольчатого типа с двухлопастным гидравлическим сервомотором и многошайбовый дроссель. Во время опытной эксплуатации в течение 600 ч в составе установки «Роса-3» система обеспечивала автоматический ввод установки в действие и вывод из работы после нажатия кнопки «стоп», автоматическую работу на заданном режиме и автоматическую защиту при достижении максимальных значений давления и концентрации фильтрата.

Одним из специфических узлов обратноосмотических установок являются рекуператоры энергии сбросного потока. Вопрос о рекуператорах возник в связи с тем, что сбросной поток, составляющий от 20 до 50% исходного раствора, имеет высокое давление, а следовательно, значительную потенциальную энергию, которая может быть утилизирована. Применение для ее утилизации турбин с электрогенераторами, согласно расчетам фирмы «Дженерал Атомик», целесообразно лишь на установках производительностью от 6000 м³/сут и выше.

На установках меньшей производительности целесообразно применение энергообменника, в состав которого входят два и более цилиндра с плунжерами, два низконапорных насоса и автоматические запорные и обратные клапаны, подключенные в общую гидросхему установки. Попеременное подключение одной полости каждого цилиндра к линии сброса позволяет использовать давление сбросного потока для вытеснения в напорную магистраль установки порций исходного раствора, нагнетаемых поочередно в другую полость каждого цилиндра с помощью низконапорного насоса. Применение такого энергообменника на установках средней производительности может снизить стоимость фильтрата на 20%.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗДЕЛЕНИЯ

Основными факторами, оказывающими влияние на скорость и селективность процесса обратного осмоса и ультрафильтрации, являются рабочее давление, гидродинамические условия в аппарате, природа и концентрация разделяемого раствора, температура. При использовании уплотняющихся мембран имеет значение также продолжительность их работы.

Влияние концентрационной поляризации

В процессе разделения растворов с помощью полупроницаемых мембран через мембрану преимущественно проходит растворитель. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны увеличивается. Повышение концентрации происходит до тех пор, пока в результате возникающего градиента концентраций растворенного вещества между поверхностью мембраны и объемом раствора не установится динамическое равновесие.

Явление образования у поверхности мембраны пограничного слоя, в котором концентрация растворенного вещества больше, чем в основном объеме раствора, было впервые предсказано Мертенсом [9] в 1963 г. В дальнейшем это явление, получившее название концентрационной поляризации, было рассмотрено в ряде работ [102—107].

Влияние концентрационной поляризации всегда отрицательно по следующим причинам:

снижается эффективное давление вследствие увеличения осмотического давления раствора, определяемого концентрацией именно в пограничном слое. Это приводит к снижению как скорости процесса, так и селективности (см., например, уравнение 1,3);

со стороны мембраны, обращенной к раствору, возникают условия, способствующие осаждению на мембране слабо растворимых солей (например, CaSO_4 , CaCO_3) или высокомолекулярных соединений, что приводит к закупориванию пор мембраны и уменьшению ее эффективной площади;

сокращается срок службы полимерных мембран, который в значительной мере зависит от концентрации растворенного вещества.

Понятно, что изучение явления концентрационной поляризации, оценка его влияния на процесс обратного осмоса и определение возможных путей снижения этого влияния представляет важную задачу при проектировании мембранных установок.

Для уменьшения влияния концентрационной поляризации предложено [102] турбулизировать раствор у поверхности мембраны (механическое перемешивание или перекачивание раствора, использование турбулизующих вставок и т. д.). Однако в ряде случаев, например для аппаратов типа «фильтр-пресс», этот путь, по существу, непригоден, так как приводит к резкому повышению расхода энергии на циркуляцию раствора.

Качественный анализ концентрационной поляризации можно провести на основе рассмотрения обмена в пограничном слое (рис. 1-33). Если предположить, что перенос растворенного вещества через мембрану пренебрежимо мал по сравнению с переносом его к мембране, то можно записать выражение

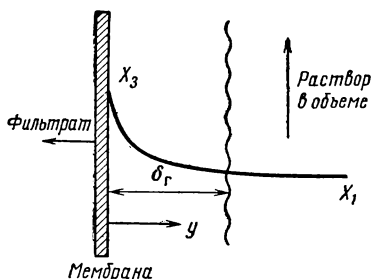


Рис. 1-33. Распределение концентрации в пограничном слое.

$$G_0 x + D \frac{dx}{dy} = 0 \quad (1,27)$$

где G_0 — поток растворителя через мембрану; x — концентрация растворенного вещества; D — коэффициент диффузии растворенного

вещества в растворе; y — расстояние по нормали от поверхности мембраны.

Предположим, что изменение концентрации растворенного вещества происходит только в пограничном слое постоянной толщины δ_r , в котором отсутствует турбулентность и, таким образом, D представляет собой коэффициент молекулярной диффузии.

Граничными условиями для этого уравнения являются:

$$\text{при } y=0 \quad x=x_3$$

$$\text{при } y=\delta_r \quad x=x_1$$

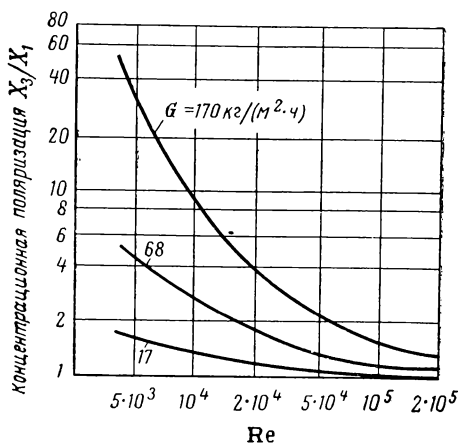
где x_1 — концентрация исходного раствора в ядре потока, которую можно принять равной исходной концентрации; x_3 — концентрация исходного раствора у поверхности мембраны.

Решая уравнение (I,27) при этих допущениях, получим:

$$\frac{x_3}{x_1} = \exp \frac{G_0 \delta_r}{D} \quad (\text{I,28})$$

Соотношение (I,28) показывает, что концентрационная поляризация экспоненциально увеличивается с увеличением потока через мембрану и толщины пограничного слоя и уменьшается с увеличением коэффициента диффузии. Это означает, что концентрационная поляризация особенно существенна на мембранах с высокой проницаемостью и в случае

Рис. I-34. Концентрационная поляризация в турбулентном потоке [103].



разделения растворов высокомолекулярных веществ. Толщина пограничного слоя δ_r зависит от режима течения и геометрических характеристик канала. В общем случае δ_r уменьшается с увеличением числа Рейнольдса и уменьшением нормальных к поверхности мембраны размеров канала.

Количественный анализ концентрационной поляризации был выполнен для различных случаев: для принудительного течения разделяемого раствора между плоскопараллельными мембранами и внутри трубчатых мембран [103—105]; для процесса разделения с помощью вращающейся мембраны [103] и для условий естественной конвекции [107—108].

На рис. I-34 приведены расчетные данные [103], которые иллюстрируют зависимость концентрационной поляризации от проницаемости мембраны и числа Re в турбулентном потоке при разделении 4%-ного водного раствора NaCl с помощью трубчатых мембран.

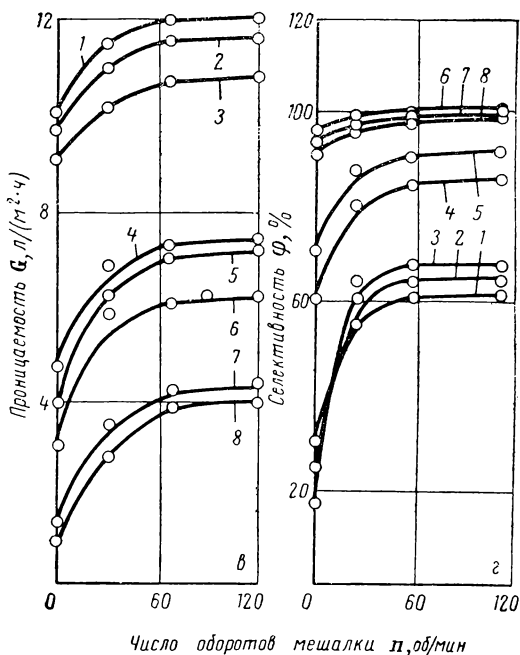
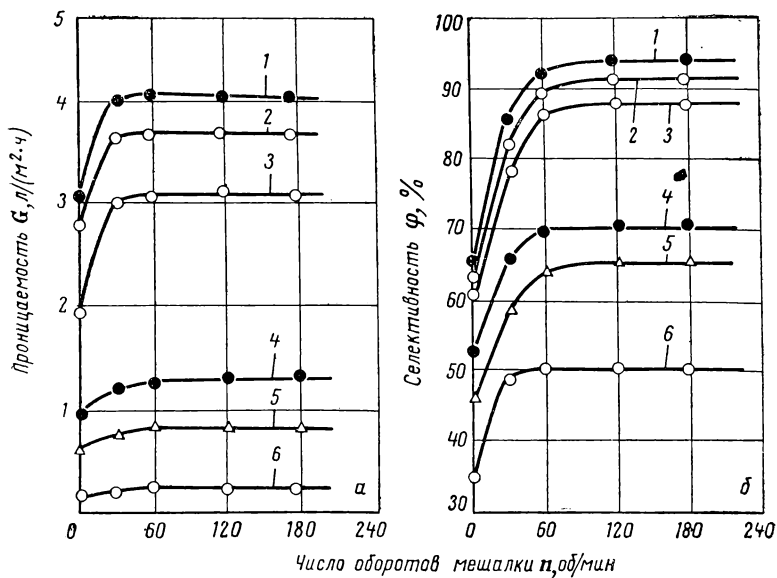


Рис. I-35. Зависимость проницаемости и селективности ацетатцеллюлозной мембраны от числа оборотов мешалки при $P = 11,8 \text{ МН}/\text{м}^2$ ($120 \text{ кгс}/\text{см}^2$):

а, б — для исходных растворов NaCl различной концентрации:
а — 0,5%; **б** — 1,0%; **в** — 2%; **г** — 5%; **д** — 10%; **е** — 15%; **ж, з** — для 2%-ных водных растворов: **1** — KBr; **2** — KCl; **3** — NaCl; **4** — Sr(NO₃)₂; **5** — Pb(NO₃)₂; **6** — ZnSO₄; **7** — CdSO₄; **8** — MnSO₄.

Как видно из рис. I-34, концентрационная поляризация особенно значительна для мембран с высокой проницаемостью при небольших значениях Re .

При исследовании процессов селективной проницаемости мембран обычно стремятся создать в аппарате такие гидродинамические условия, при которых практически исключалось бы влияние концентрационной поляризации на основные характеристики мембраны. В лабораторных аппаратах этого, как правило, достигают

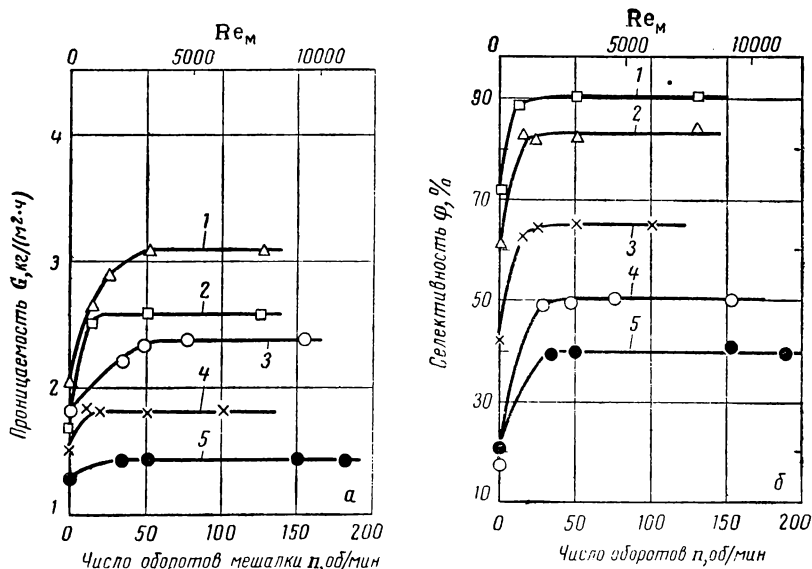


Рис. I-36. Зависимость проницаемости (а) и селективности (б) ацетатцеллюлозных мембран от числа оборотов мешалки при различных давлениях (6%-ный раствор глицерина):

Кривая	1	2	3	4	5
Мембрана, №	3	6	5	4	5
Давление, МН/м² (кгс/см²)	9,86 (100)			3,95 (40)	

интенсивным перемешиванием разделяемого раствора магнитной мешалкой.

Результаты опытов показывают, что с повышением скорости вращения мешалки селективность и проницаемость увеличивается и при $n = 60$ об/мин (рис. I-35, а, б) величины G и ϕ достигают постоянных значений. Этой скорости вращения соответствует значение модифицированного критерия Рейнольдса для мешалки $Re_m \approx \approx 3000$. Аналогичные результаты были получены на том же растворе в ячейке с мешалкой меньшего размера.

На рис. I-35, в, г и I-36 представлены зависимости G и ϕ ацетатцеллюлозных мембран от числа оборотов мешалки для растворов ряда солей и глицерина.

Увеличение проницаемости и селективности с ростом турбулизации объясняется уменьшением концентрации раствора в пограничном слое и приближении ее к концентрации в ядре потока, что вызывает снижение осмотического давления π и соответствующее увеличение движущей силы процесса.

Влияние рабочего давления

В результате воздействия высокого давления на полимерный материал наблюдаются значительные остаточные деформации [10]. Такие свойства полимеров называются вязкоэластичными. Опыты показали [109], что вязкоэластичные свойства характерны и для ацетатцеллюлозных мембран: при снятии давления структура мембраны не возвращается в исходное состояние.

На рис. I-37 показаны кривые $G = f(\tau)$ и $\phi = f(\tau)$ при различных числах оборотов мешалки, снятые с интервалом в 24 ч. Усадка структуры мембраны с течением времени (особенно заметная в первые часы работы мембраны) снижает проницаемость и повышает селективность.

Спустя сутки после снятия давления характеристики мембраны не восстанавливаются до исходных значений — произошла некоторая остаточная деформация структуры мембраны. Установившийся режим по проницаемости и селективности в обоих опытах наступает после 4–5 ч.

В действительности замедленное, но непрерывное снижение ϕ наблюдается в течение всего срока службы мембраны, который и определяется именно этим показателем, но не механической прочностью мембраны. Анализ полученных данных [109] показал, что в качестве критерия, характеризующего вязкоэластичные свойства мембраны, а следовательно, и срок ее службы, можно принять площадь петли гистерезиса (рис. I-38, а), описываемой кривой $G = f(P)$ при последовательном увеличении P от нуля до некоторого значения, а затем снижения давления в обратной последовательности.

На рис. I-38, в показана петля гистерезиса для мембраны с более жесткой структурой, о чем свидетельствует ее меньшая площадь. Для такой мембраны характерна повышенная селективность и более высокая устойчивость в работе. У мембран с большей площадью петли гистерезиса при непрерывной работе ϕ снижаются значительно

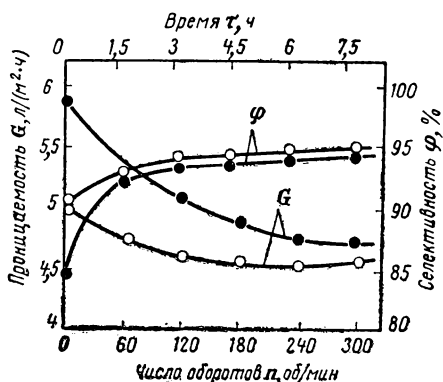


Рис. I-37. Зависимость селективности и проницаемости ацетатцеллюлозной мембраны от времени при различных числах оборотов мешалки [109].

быстрее и момент, когда эксплуатация ее из-за низких значений G становится нецелесообразной, наступает раньше.

На рис. I-39 схематично показан разрез мембраны по толщине в нерабочем (а) и рабочем (б) и (в) состояниях (масштаб рисунка не позволяет соблюсти пропорции — размер пор в активном слое в действительности значительно меньше). В нормальном положении мембраны активный слой, опираясь на крупнопористую основу, при повышении давления уплотняется (рис. I-39, б), в результате чего увеличивается селективность (рис. I-39, г). Максимум на кривой проницаемости (рис. I-38, а, в и I-39, г) объясняется тем, что снижение эффективной площади мембраны (вследствие уменьшения пор в

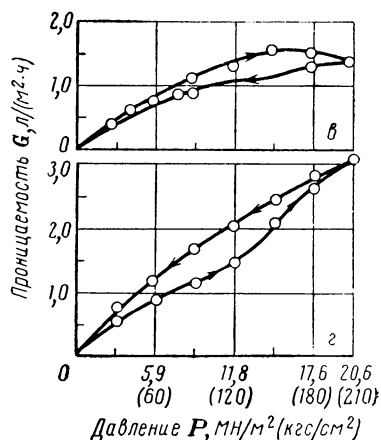
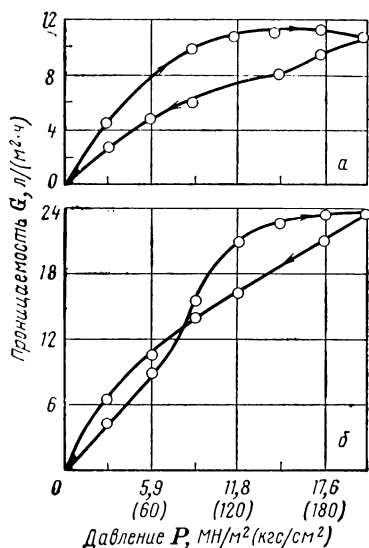


Рис. I-38. Петля гистерезиса $G = f(P)$ для ацетатцеллюлозных мембран:

а — нормальное положение мембраны № 1 — активным слоем к раствору; б — противоположное положение мембраны № 1; в — нормальное положение мембраны № 2 — активным слоем к раствору; г — противоположное положение мембраны № 2.

активном слое) происходит быстрее, чем увеличение движущей силы процесса за счет повышения рабочего давления.

При снижении давления остаточная деформация (гистерезис) активного слоя (рис. I-39, б) приводит к тому, что кривая проницаемости располагается ниже первоначальной (рис. I-38, а, в и I-39, г), не образуя максимума, а кривая селективности — выше первоначальной (рис. I-39, г).

В положении мембраны, противоположном нормальному (рис. I-39, в), активный слой, не опираясь на крупнопористую основу, при увеличении давления испытывает повышенные деформации, приводящие к расширению пор. В результате доля связанной жидкости (см. стр. 88) в общем потоке через мембрану уменьшается, а селективность, начиная с некоторого давления (в диапазоне 5,0—

7,0 МН/м², или 50—70 кгс/см²), резко снижается (рис. I-39, *д*) по сравнению с нормальным положением мембраны (рис. I-39, *з*). Кривые проницаемости в этом случае (рис. I-38, *б*, *г* и 39, *д*) не образуют максимума вследствие непрерывного увеличения эффективной площади мембраны (рис. I-39, *е*).

При снижении давления остаточная деформация вызывает эффект, прямо противоположный тому, который наблюдается в нормальном положении мембраны: кривая проницаемости сближается с первоначальной (рис. I-38, *б* и I-39, *д*) и даже располагается выше ее

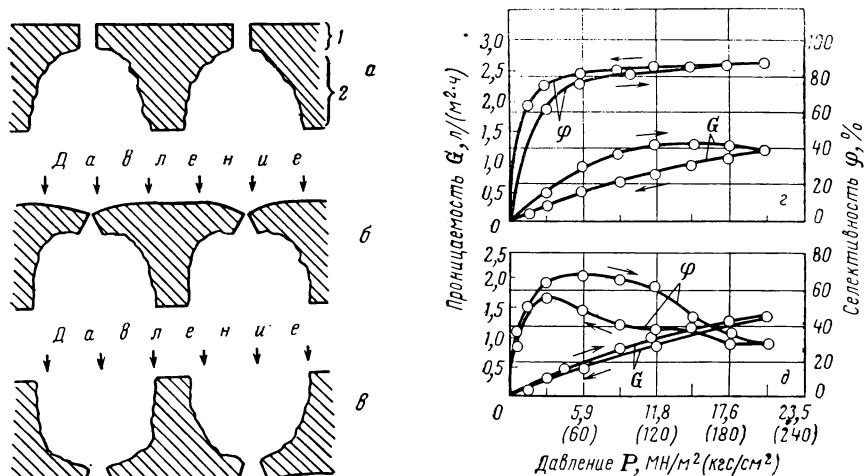


Рис. I-39. Деформация (*а—в*) и изменение параметров работы (*г*, *д*) ацетат-целлюлозной мембраны под действием давления:

а — исходное состояние — без давления (*1* — активный слой; *2* — основная пористая структура мембраны); *б* — мембрана под давлением в нормальном положении; *в* — мембрана под давлением в противоположном положении; *г* — нормальное положение мембраны — активным слоем к раствору; *д* — противоположное положение мембраны.

(рис. I-38, *г*), а кривая селективности — ниже первоначальной (рис. I-39, *д*).

Для изотропной по толщине мембраны проницаемость и остаточная деформация не должны зависеть от положения мембраны. Действительно [109], для мембраны из регенерированной целлюлозы (табл. I-10) петля гистерезиса практически не изменяется при переворачивании мембраны в противоположное положение.

Усадка полимерных мембран при высоких давлениях дает основание заключить, что даже неселективные мембраны при достаточно высоких давлениях должны настолько уплотниться, что могут проявить заметную селективность. Действительно [109], при увеличении давления от 0 до 15 МН/м² (~ 150 кгс/см²) селективность мембраны из регенерированной целлюлозы увеличилась от 0 до 14,6%. В аналогичных опытах, выполненных Рейдом [110], селективность

Таблица I-10. Гистерезис при работе на мембранах из регенерированной целлюлозы (система — дистиллированная вода)

Давление, МН/м ² (кгс/см ²)	Проницаемость, л/(м ² ·ч)			
	прямое положение мембраны		противоположное положение мембраны	
	увеличение P	снижение P	увеличение P	снижение P
2,94 (30)	3,36	2,85	3,35	2,8
5,88 (60)	5,3	3,69	5,28	3,65
8,82 (90)	6,4	4,4	6,35	4,35
11,8 (120)	6,7	4,7	6,6	4,6
14,7 (150)	6,6	5,0	6,6	4,9
17,6 (180)	6,5	5,8	6,45	5,7
20,6 (210)	6,3	6,3	6,25	6,25

целлофановых мембран увеличилась с 9 до 37% при повышении давления от 7 до 34 МН/м² (≈ 70 —340 кгс/см²).

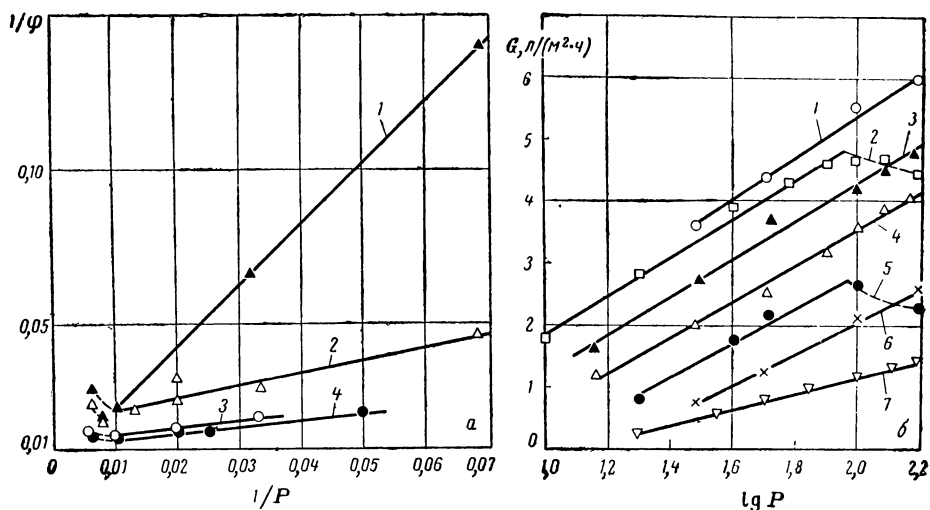


Рис. I-40. Сравнение экспериментальных данных:

a — с уравнением (1,29): 1 — мембрана № 4, 1,5%-ный раствор изопропанола; 2 — мембрана № 7, 4,1%-ный раствор изопропанола; 3 — мембрана № 7, 11,8%-ный раствор глицерина; 4 — мембрана № 4, 6,4%-ный раствор глицерина; $б$ — с уравнением (1,30): 1 — мембрана № 7, 0,7%-ный раствор изопропанола; 2 — целлофановая мембрана, дистиллированная вода; 3 — мембрана № 7, 1,5%-ный раствор изопропанола; 4 — мембрана № 7, 4,1%-ный раствор изопропанола; 5 — мембрана № 4, 6,4%-ный раствор глицерина; 6 — мембрана № 7, 11,8%-ный раствор глицерина; 7 — мембрана № 8 «сухая», 2%-ный раствор NaCl.

Сопоставление опытных данных с предложенными корреляциями показало, что выражение

$$\varphi = \frac{a_1 P}{a_2 P + 1} \quad (I,29)$$

(где a_1 и a_2 — постоянные для данной системы мембрана — раствор), удовлетворительно описывает результаты экспериментов по влиянию давления на селективность. На рис. I-40, а приведено сравнение ряда экспериментальных точек с расчетными по (I,29). Как видно из рис. I-40, а до точки максимума экспериментальные данные располагаются близко к расчетным прямым.

Для корреляции данных по влиянию давления на проницаемость предлагается использовать следующее выражение:

$$G = b_1 + b_2 \lg P \quad (\text{I,30})$$

где b_1 и b_2 — постоянные для данной системы мембрана — раствор.

Сравнение экспериментальных данных с расчетными по уравнению (I,30) показало (рис. I-40, б) их хорошее совпадение. Тот факт, что выражение (I,30) оказалось применимым для обычных ацетатцеллюлозных мембран в разных периодах их работы, для «сухих» ацетатцеллюлозных мембран и для целлофана, позволяет предположить, что указанная корреляция, учитывающая влияние давления на проницаемость, может быть использована для любых мембран на основе целлюлозы, независимо от их пористой структуры и степени подверженности уплотнению (усадке).

Уравнения (I,29) и (I,30), каждое из которых включает только 2 неизвестных коэффициента, позволяют по двум опытным точкам предсказывать значения φ и G во всем практическом диапазоне давлений.

Для мембран с жесткой структурой при вязкостном характере течения должна быть характерной линейная зависимость проницаемости от движущей силы процесса:

$$G = A_1 (P - \Delta\pi) = A_1 \Delta P \quad (\text{I,31})$$

(где A_1 — константа проницаемости растворителя), что и подтверждается опытными данными по разделению растворов солей капиллярно-пористыми стеклянными мембранами (см. рис. I-13).

Селективность капиллярно-пористых стеклянных мембран монотонно возрастает с увеличением движущей силы процесса

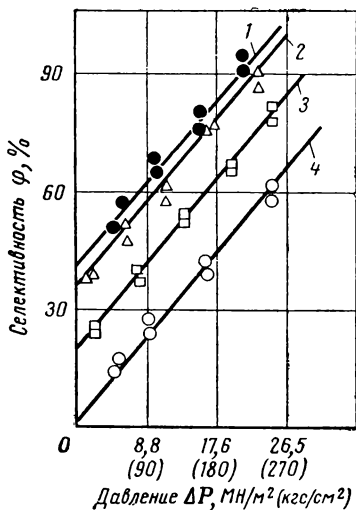


Рис. I-41. Зависимость селективности капиллярно-пористой стеклянной мембраны от ΔP для растворов различных солей: 1 — 0,5M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 — 0,5M AlCl_3 ; 3 — 0,5M Na_2SO_4 ; 4 — 1,0M NaNO_3 .

(рис. I-41). Зависимость $\varphi = f(\Delta P)$ в пределах исследованных значений ΔP близка к линейной и описывается уравнением вида

$$\varphi = \varphi_0 + \alpha \Delta P \quad (I,32)$$

где $\varphi_0 \rightarrow \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \varphi$ — условная селективность.

Численно φ_0 для каждой соли равна отрезку, отсекаемому на оси ординат прямой $\varphi = f(\Delta P)$ при экстраполяции. Угловым коэффициентом α прямых в уравнении (I,32) может быть с достаточной степенью точности принят постоянным для данной мембраны. Для разных мембран φ_0 и α не совпадают. Отсюда можно сделать вывод о том, что обе константы определяются структурой мембраны (пористостью и распределением пор по размерам), а константа φ_0 определяется также индивидуальными свойствами растворенного вещества.

Следует отметить, что полученные уравнения для определения проницаемости (I,31) и селективности (I,32) не зависят от каких-либо специфических свойств стеклянных мембран и определяются только пористостью и распределением пор по размерам. Это дает основание предположить, что уравнения (I,31) и (I,32) будут действительны и для других мембран, обладающих жесткой структурой.

Влияние температуры

Изучению влияния температуры на характеристики разделения обратным осмосом посвящено небольшое число работ. Это объясняется тем, что ацетатцеллюлозные мембраны, которые получили наибольшее распространение при разделении, очистке и концентрировании водных растворов, разрушаются при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$. Кроме того, с повышением температуры существенно возрастает скорость гидролиза ацетатцеллюлозных мембран [76], что сокращает срок их эффективной работы. Поэтому при использовании таких мембран в большинстве случаев нецелесообразно выходить за пределы комнатных температур.

В последние годы получены мембраны, которые пригодны для работы в значительно большем температурном диапазоне (см. стр. 30). Для выбора оптимальных условий их эксплуатации становится необходимым учет влияния температуры на характеристики разделения.

Анализ данных по влиянию температуры на проницаемость и селективность ацетатцеллюлозных мембран (рис. I-42) показывает, что вначале при повышении температуры проницаемость увеличивается обратно пропорционально вязкости жидкости. Затем кривая $G = f(t)$ начинает отклоняться от этой закономерности, проницаемость уменьшается и при $t \approx 87^\circ\text{C}$ падает до нуля. Этот эффект можно объяснить только усадкой и полным стягиванием пор мембраны в процессе структурирования полимера, который заканчивается при указанной температуре, что подтверждается, в частности,

необратимым изменением свойств этих мембран после работы при температурах выше 50 °С. Селективность ацетатцеллюлозных мембран при повышении температуры сначала возрастает, затем остается примерно постоянной.

На мембранах с жесткой структурой, не изменяющейся под воздействием температуры, с ее увеличением происходит непрерывное возрастание проницаемости и селективности, что видно из рис. I-43, где представлены результаты опытов на капиллярно-пористых стеклянных мембранах.

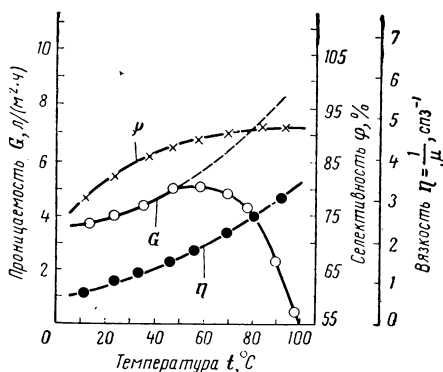


Рис. I-42. Влияние температуры раствора на вязкость, селективность и проницаемость ацетатцеллюлозной мембраны. Система NaCl—H₂O; $x_I = 1\%$; $P = 12 \text{ МН/м}^2 (\approx 120 \text{ кгс/см}^2)$.

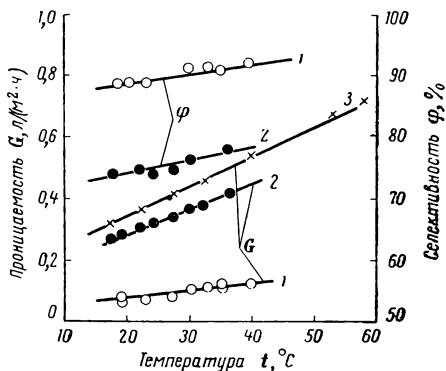


Рис. I-43. Влияние температуры раствора на селективность и проницаемость капиллярно-пористых стеклянных мембран:

1 — 0,005 М раствор Al(NO₃)₃; 2 — 0,01 М раствор NaCl; 3 — вода.

Следует отметить, что возрастание проницаемости на стеклянных мембранах происходит обратно пропорционально вязкости фильтра, т. е. аналогично тому, как это наблюдалось на ацетатцеллюлозных мембранах при невысоких температурах (см. рис. I-42). Это свидетельствует о вязкостном потоке воды через ацетатцеллюлозные мембраны в рабочем диапазоне температур и является одним из доказательств капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости (см. стр. 87).

Учет влияния температуры на обратноосмотические характеристики мембран со стабильной (жесткой) структурой может быть проведен следующим образом. В работе [22] было показано, что для таких мембран во всех случаях справедливо уравнение переноса воды через мембрану:

$$G_1 = \frac{A_1}{\mu_2} [P - (\pi_1 - \pi_2)] \quad (\text{I},33)$$

а в случае изменения температуры при постоянстве остальных факторов формально справедливо и выражение для переноса растворенного вещества, записанное в виде:

$$G_2 = A_2 (x_1 - x_2) \quad (\text{I},34)$$

где G_1 и G_2 — соответственно проницаемость мембраны по воде и растворенному веществу; μ_2 — вязкость фильтрата; A_1 и A_2 — соответственно константы проницаемости воды и растворенного вещества.

Следует отметить, что A_1 сохраняет постоянство при изменении давления, температуры и концентрации исходного раствора, в то время как A_2 является константой только при изменении температуры [22].

В случае, когда разделение проводится на мембранах с высокой селективностью или же концентрации растворенных веществ невысоки, без существенной погрешности можно принять следующие допущения:

$$G = G_1 + G_2 \approx G_1 \quad (I,35)$$

$$\pi_2 = ax_2T \quad (I,36)$$

$$\mu_2 = \mu_v + Cx_2 \quad (I,37)$$

где a и C — константы; μ_v — вязкость воды.

Концентрацию x_2 можно представить в виде

$$x_2 = \frac{G_2}{G} \approx \frac{G_2}{G_1} \quad (I,38)$$

Подставляя в выражение I-38 значения G_1 и G_2 , определяемые по формулам (I,33) и (I,34), и решая полученное уравнение, получаем

$$x_2 = \frac{-z \sqrt{z^2 + 4(aA_1T + A_2C)A_2x_1\mu_0}}{2(aA_1T + A_2C)} \quad (I,39)$$

где

$$z = A_1(P - \pi) + A_2(\mu_0 - x_1C)$$

С помощью этого выражения можно заранее рассчитать значение x_2 при необходимой температуре и далее определить селективность и проницаемость с учетом соотношений (I,33), (I,35) и (I,36). Необходимые для такого расчета константы A_1 и A_2 могут быть найдены с помощью постановки одного опыта при произвольной температуре.

Влияние концентрации растворенных веществ

Концентрация растворенных веществ в разделяемом растворе является одним из основных факторов, определяющих не только характеристики процесса обратного осмоса и ультрафильтрации [111], но и саму возможность использования этих методов разделения.

Увеличение концентрации растворенных веществ приводит к увеличению осмотического давления раствора, что снижает эффективную движущую силу процесса, а также, как правило, возрастанию вязкости. Все это вызывает снижение проницаемости. С увеличением концентрации уменьшается толщина слоя связанной воды на поверхности и в порах мембраны, ослабевают силы взаимодей-

ствия между ионами и молекулами воды в растворах неорганических веществ [112], что приводит к снижению селективности.

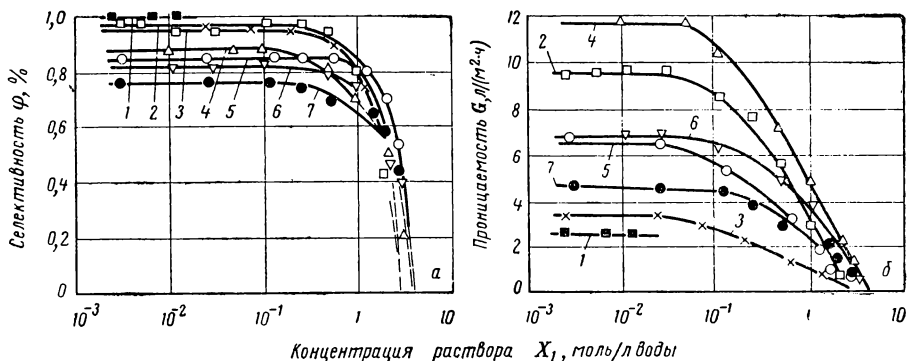


Рис. 1-44. Зависимость селективности (а) и проницаемости (б) ацетатцеллюлозной мембраны от концентрации соли в исходном растворе:

1 (■) — CaSO_4 , мембрана № 1; 2 (□) CaCl_2 , № 2; 3 (×) CaCl_2 , № 1; 4 (Δ) — NaCl , № 3; 5 (○) — KCl , № 2; 6 (▽) — NaNO_3 , № 1; 7 (●) — KNO_3 , № 1.

Кроме того, часто возникают и другие осложнения процесса разделения. Значения pH смещаются в сторону кислых или щелочных сред, что ускоряет гидролиз полимерных мембран. Возможно обезвоживание набухающих мембран, сопровождающееся необратимым изменением их структуры. В концентрированных растворах ряда органических веществ может происходить растворение мембран. В результате дополнительного воздействия концентрационной поляризации на мембране могут выпадать в осадок малорастворимые соли, а при ультрафильтрации высокомолекулярных соединений образуется гелеобразный слой, что нарушает нормальную работу аппаратов.

Поэтому правильный выбор рабочего диапазона концентраций является важнейшей предпосылкой нормального функционирования установок обратного осмоса и ультрафильтрации.

Характерные кривые зависимости селективности и проницаемости ацетатцеллюлозных мембран от концентрации растворенных

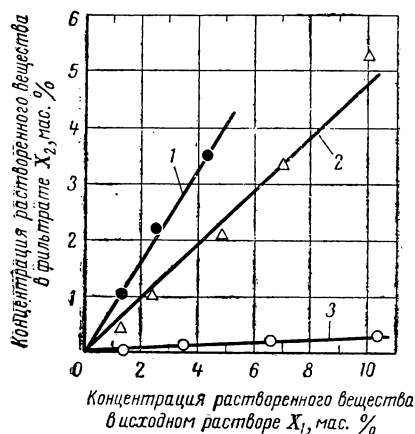


Рис. 1-45. Зависимость концентрации фильтрата от концентрации разделяемого раствора [ацетатцеллюлозная мембрана, $P = 10 \text{ МН/м}^2$ ($\approx 100 \text{ кгс/см}^2$)]:

1 — глицерин; 2 — сахароза; 3 — изопропанол.

веществ в разделяемом растворе иллюстрируются (рис. I-44) на примере водных растворов сильных электролитов. Как видно из рисунков, в области невысоких концентраций селективность и проницаемость остаются практически постоянными, затем начинают снижаться и при некоторых концентрациях падают до нуля. Постоянство селективности при невысоких концентрациях наблюдается и для растворов органических веществ, что видно из рис. I-45, где показан линейный характер зависимости $x_2 = f(x_1)$.

В целом анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что обратный осмос в большинстве случаев может эффективно использоваться при концентрациях электролитов, не превышающих для одновалентных солей 5—10%, для двухвалентных 10—15% и для многовалентных солей 15—20%.

Для растворов органических веществ этот диапазон гораздо шире и зависит от размеров молекул вещества и степени его взаимодействия с мембраной.

При ультрафильтрации высокомолекулярных соединений верхний предел концентрации определяется величиной, при которой может начаться образование гелеобразного осадка на поверхности мембраны, или же концентрацией, при которой проницаемость становится неприемлемо низкой из-за чрезмерного возрастания вязкости раствора.

В случае использования ацетатцеллюлозных мембран рабочий диапазон концентраций часто ограничивается величиной рН, которая не должна выходить за пределы $3 < \text{pH} < 8$.

Влияние природы растворенного вещества

Природа растворенного вещества оказывает определяющее влияние на селективность и в меньшей степени — на проницаемость мембран. Например, одна и та же ацетатцеллюлозная мембрана может иметь селективность по сахарозе 100%, по хлористому натрию 95%, по глицерину 80%, по изопропанолу 40%, а по фенолу нулевую или даже отрицательную (т. е. фильтрат несколько обогатится фенолом).

Накопленный к настоящему времени опыт позволяет сформулировать следующие принципы по влиянию природы растворимых веществ:

неорганические вещества задерживаются мембранами лучше, чем органические с тем же молекулярным весом;

среди родственных соединений (например, гомологов) лучше задерживаются вещества с большим молекулярным весом;

вещества, которые могут образовывать связи с мембраной (например, водородную связь), задерживаются мембраной тем лучше, чем менее прочна эта связь.

Наиболее детально изучено влияние природы растворенных неорганических солей (сильных электролитов) на селективность их задерживания ацетатцеллюлозными мембранами (подробнее см.

ниже). Говоря о селективности при разделении бинарных растворов солей, следует отметить, что в настоящей книге используются значения селективности в целом по соли, а не по отдельным ионам. Это объясняется тем, что ионы электролита, как было показано [12], переходят через мембрану в соотношениях, близких к эквимолекулярным, в то время как разница между проницаемостью одного и того же иона в растворах разных солей значительна.

Эквимолекулярность при переходе ионов через мембрану объясняется, по-видимому, следующими причинами. Ионы с меньшей гидратирующей способностью в первую очередь могут проникнуть в поры мембраны. При этом они образуют электрическое поле, которое способствует прониканию в поры ионов с большей гидратирующей способностью. В свою очередь, эти ионы своим полем, противоположным по знаку, препятствуют прохождению ионов с меньшей гидратирующей способностью. Результирующим эффектом подобных взаимодействий и является практически эквимолекулярный переход ионов.

В процессе ультрафильтрации высокомолекулярных соединений селективность в основном определяется соотносительным размером пор мембраны и молекул ВМС. Поэтому на конкретной мембране селективность задержания ВМС будет тем больше, чем больше молекулярный вес растворенного вещества.

О МЕХАНИЗМЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ОБРАТНЫМ ОСМОСОМ И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЕЙ

В настоящее время предложено несколько гипотез селективной проницаемости мембран. Некоторые из них целесообразно рассмотреть подробнее.

Гипотеза ультрафильтрации (просеивания). В соответствии с этой гипотезой в мембране существуют поры, размеры которых достаточны для того, чтобы пропускать молекулы растворителя, но слишком малы, чтобы пропускать молекулы либо ионы растворенных веществ [3, 114—116]. Эта гипотеза возникла ранее других в силу своей простоты и наглядности.

Главное возражение против перенесения гипотезы просеивания, справедливой для одного из важнейших мембранных процессов — ультрафильтрации, на процесс обратного осмоса состоит в том, что диаметр пор мембраны, действующей по механизму просеивания, должен составлять доли нм (т. е. всего несколько ангстрем): например [114], для разделения раствора NaCl — вода 0,25—0,45 нм, или 2,5—4,5 Å. Известно, что амплитуда тепловых колебаний макромолекул полимеров имеет тот же порядок [115], и поэтому столь тонкие капилляры в полимерных мембранах не могут устойчиво существовать. Их появление возможно только в результате тепловых флуктуаций плотности полимера и должно носить вероятностный характер.

Гипотеза ультрафильтрации не может объяснить опытов [117] по разделению жидких смесей этилацетат — четыреххлористый углерод, циклогексан — этанол, бензол — метанол, бензол — этанол, растворов неорганических солей [78, 84] с помощью пористых стекол, размер пор которых значительно больше как проницаемых, так и задерживаемых мембраной молекул.

Гипотеза молекулярной диффузии. Основным доказательством диффузионного течения считают [118—120] наличие разделяющего действия, которое в данном случае объясняют неодинаковой растворимостью в полимерной мембране и различием в значениях коэффициентов диффузии разделяемых компонентов.

Уравнения, описывающие процесс диффузионного переноса вещества через мембрану, являются решениями при различных допущениях и граничных условиях дифференциального уравнения Фика для молекулярной диффузии при установившемся режиме.

Следует отметить, что диффузионные процессы, движущей силой которых является разность химических потенциалов, характеризуются сравнительно невысокой скоростью. Скорость же проникания через полупроницаемую мембрану при проведении процесса обратного осмоса значительно выше. Действительные коэффициенты проницаемости для различных жидкостей [120] значительно превышают коэффициенты самодиффузии этих жидкостей, что свидетельствует о преобладании капиллярного потока в мембране (см. также стр. 87).

В случае правильности диффузионной модели кривая зависимости проницаемости мембраны при постоянном перепаде давления от величины, обратной толщине мембраны, исходя из закона Фика, должна выходить из начала координат, что не подтверждается опытными данными [121].

Гипотеза активированной диффузии. Рейд считает [115], что исследованные им ацетатцеллюлозные мембраны состоят из перемежающихся кристаллических и аморфных областей. В аморфных областях полимерные цепи длиной до 1,5 мкм (15 000 Å) и шириной 1,0—2,0 нм (10—20 Å) уложены менее плотно, что позволяет молекулам воды внедряться в структуру полимера. При этом они ассоциируются с кислородом карбонильных групп ацетатцеллюлозы посредством водородных связей. Заполняющая аморфные области связанная вода не пропускает растворенные вещества, поскольку ее гидратационная способность утрачена при образовании водородных связей. Под действием давления через такую мембрану способна проходить только чистая вода (в аморфных областях), которая непрерывно образует и разрывает на своем пути водородные связи, как бы открывая и закрывая «дырки». Поэтому Рейд [115] и назвал такой вид переноса воды *ак т и в и р о в а н н о й д и ф ф у з и е й д ы р ч а т о г о т и п а*.

При недостаточной степени кристалличности полимера, что соответствует уменьшению содержания связанной уксусной кислоты, аморфные области увеличиваются, образуя, по существу, крупные

поры, заполненные несвязанной водой, через которые может проходить и растворенное вещество. Отсюда Рейд сделал вывод, что увеличение процента ацетилирования, повышающее степень кристалличности ацетатцеллюлозы, а также повышение рабочего давления, ограничивающее броуновское движение полимерных цепей, должно привести к увеличению селективности мембраны. Экспериментальное подтверждение этого вывода [110, 115] автор рассматривает и как подтверждение гипотезы.

Поскольку вода может связываться не только с кислородом карбонильных групп ацетатцеллюлозы, но и с гидроксильными группами других полимеров, например целлофана, поливинилового спирта и др., автор сделал второй вывод — о том, что мембраны, изготовленные из этих полимеров, должны проявить заметную селективность. Первые опыты на подобных мембранах [115] оказались неудачными. Поэтому Рейд предположил, что эти мембраны имеют крупнопористую структуру, почти весь объем которой занимает капиллярная, т. е. несвязанная вода.

При увеличении давления сжатие материала мембраны приведет к уменьшению размера пор. При этом доля объема пор, занимаемая связанной водой, увеличится. В результате селективность мембран из целлофана и поливинилового спирта также должна увеличиться, что и наблюдается в действительности [110]. Таким образом, ряд опытных фактов свидетельствует в пользу гипотезы Рейда. Очевидно, связывание воды (посредством водородных связей) действительно играет важную роль в возникновении селективности полимерной мембраны. Этот вывод, в случае справедливости основного положения гипотезы, позволяет обосновать выбор материала для приготовления полимерных полупроницаемых мембран.

Гипотеза отрицательной адсорбции. Согласно этой гипотезе [15, с. 16, 18], на поверхности мембраны, погруженной в водный раствор электролита, возникает слой чистого растворителя в силу отрицательной адсорбции. Принципиальная возможность существования поверхности с преимущественной сорбционной способностью по отношению к воде вытекает из уравнения Гиббса [122]:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a} \approx - \frac{x}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (I,40)$$

где Γ — поверхностная концентрация Гиббса; σ — поверхностное натяжение раствора; a — активность растворенного вещества.

Анализ уравнения (I,40) показывает, что для растворов, поверхностное натяжение которых увеличивается с повышением концентрации (например, водных растворов поверхностно-инактивных веществ — электролитов), характерна отрицательная адсорбция на межфазной поверхности, т. е. образование слоя чистого растворителя. Толщина этого слоя зависит от физической природы контактируемых сред и концентрации раствора. По мнению Сурираяна [18],

для системы ацетатцеллюлоза — вода она может достигать нескольких десятков ангстрем. Если мембрана имеет поры, диаметр которых не превышает удвоенной толщины сорбированного слоя, то под действием давления через такую мембрану может проходить только чистая вода. Описанный механизм в принципе применим к органическим и неорганическим веществам в водных и неводных растворах.

Важным следствием рассматриваемой гипотезы является увеличение проницаемости и селективности мембраны при повышении рабочего давления и их снижение при повышении концентрации раствора. Действительно, с увеличением давления активность растворенного вещества повышается, а следовательно, увеличивается отрицательная адсорбция. При увеличении концентрации раствора производная $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ уменьшается быстрее, чем растет x . Поэтому отрицательная адсорбция уменьшается. Результирующий эффект от изменения давления усиливается при уменьшении размеров пор вследствие пластической деформации ацетатцеллюлозной мембраны. Изменения проницаемости обусловлены повышением осмотического давления раствора при увеличении его концентрации.

Другие гипотезы [123—126]. Глюкауф считает [123], что свободная электростатическая энергия иона в капиллярах пористой мембраны значительно выше, чем в объеме раствора, поскольку материал мембраны имеет низкую диэлектрическую постоянную. Поэтому равновесная концентрация ионов в порах должна быть значительно ниже, чем в растворе, т. е. на ион, приближающийся к входному отверстию капилляра, действует выталкивающая сила. Описанный механизм не исключает возможности проникания в отверстие одновременно двух ионов противоположного знака. Однако Глюкауф считает, что такое явление маловероятно, так как размер пор, по его мнению, значительно меньше среднестатистического расстояния между двумя ионами в растворе, которое даже для 5%-ного раствора NaCl составляет ~ 1 нм (~ 10 Å). В этом случае размер пор становится близким к тому, который вытекает из гипотезы ультрафильтрации — 0,3—0,4 нм (3—4 Å), и все рассмотренные выше возражения могут быть направлены и против гипотезы Глюкауфа.

Анализируя опубликованные данные по проницаемости ацетатцеллюлозных мембран, Миарс предположил [124], что 99% воды переносится вязкостным течением через поры размером 0,6—0,9 нм (6—9 Å), которые занимают $\sim 4\%$ объема мембраны, и 1% — гомогенной диффузией. Из общего количества проникающей через мембрану соли 50% передается диффузией в сплошной среде и 50% увлекается потоком воды в порах, где концентрация ионов значительно меньше, чем в объеме раствора, благодаря электростатическим силам двойного электрического слоя на поверхности капилляров. Специальные опыты [125] показали влияние на процесс обратного осмоса диэлектрической постоянной поверхности раздела фаз мем-

брана — раствор, которая зависит от равновесной концентрации соли в мембране и не зависит от ее концентрации в пограничном слое.

Несмотря на некоторое подтверждение экспериментальным материалом, гипотезы Глюкауфа и Миарса имеют ряд недостатков, главным из которых является их частный характер. Например, они не могут объяснить отделение мембраной органических растворенных веществ, не диссоциирующих на ионы.

Одной из основных предпосылок этих гипотез является малый диаметр пор, близкий к диаметру молекулы растворенного вещества. Это вносит те же погрешности, что и при рассмотрении проблемы с позиций гипотезы просеивания. И наконец, на основании этих гипотез трудно сделать какие-либо выводы о влиянии внешних факторов на процесс обратного осмоса, наметить пути приготовления новых мембран.

Таким образом, ни одна из рассмотренных выше гипотез механизма селективной проницаемости не объясняет полностью экспериментальные данные по разделению растворов обратным осмосом.

КАПИЛЛЯРНО-ФИЛЬТРАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА ПОЛУПРОНИЦАЕМОСТИ

Разделение водных растворов электролитов

В общем случае селективность полупроницаемых мембран может обуславливаться рядом факторов: различием в коэффициентах диффузии и растворимости компонентов раствора в материале мембраны, электрическими силами, формой и размерами молекул и т. д.

Для более полного понимания физической сущности явлений, приводящих к различиям в проницаемости и селективности мембран по отношению к различным растворам при разделении обратным осмосом, как это следует из рассмотренного выше экспериментального материала по влиянию внешних факторов на характеристики процесса разделения, следует учитывать термодинамические характеристики растворов солей, их строение и стерические факторы. Исходя из современных представлений о строении растворов электролитов [17, 127, 128] и результатов экспериментов [12], можно утверждать, что на селективность и проницаемость мембран влияет гидратирующая способность ионов.

Явление гидратации (в общем случае, сольватации) заключается в том, что ионы растворенного вещества окружены растворителем и движутся с некоторой его частью, вступающей с ним во взаимодействие. Различают первичную (ближнюю) и вторичную (дальнюю) гидратации. Первичная гидратация заключается в прочном связывании ионом молекул воды, вплоть до образования донорно-акцепторных связей. Вторичная — представляет собой электростатическое

взаимодействие молекул воды с первично гидратированными ионами. Энергетический эффект гидратации довольно значителен и составляет примерно 500—4000 кДж/моль.

Молекулы воды, расположенные в непосредственной близости от ионов растворенных веществ, образуют гидратную оболочку [128]. Различают первичную, вторичную и т. д. гидратные оболочки. Число молекул воды в первичной гидратной оболочке называют координационным числом гидратации. Координационные числа можно определить по данным работ [128—130].

Приближенный расчет для растворов с относительно низкой концентрацией (0,1—0,5 М) дает размер вторичной гидратной оболочки 1,5—2,0 нм (15—20 Å), что соизмеримо с размерами пор полупроницаемых мембран.

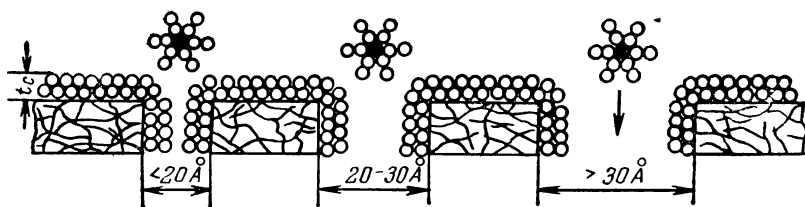


Рис. I-46. К объяснению механизма полупроницаемости мембран.

Электростатическое взаимодействие не является единственной причиной гидратации — последняя может обуславливаться и химическими силами. Химическое взаимодействие является преобладающим в случае, если центральная частица — сильный комплексообразователь, т. е. ион с незаполненной электронной оболочкой. Для ионов, обладающих структурой инертного газа, преобладает кулоновая составляющая сил взаимодействия, зависящая от кристаллографического радиуса иона и его заряда [17].

Учитывая сказанное выше и основываясь на современных представлениях о связанной жидкости, развитых в работах Б. В. Дерягина, Н. В. Чураева и сотр. [131, 132], процесс селективной проницаемости мембран по отношению к водным растворам электролитов может быть рассмотрен следующим образом. На поверхности и внутри пор (капилляров) лиофильной мембраны (рис. I-46), погруженной в раствор электролита, возникает слой связанной воды [131, 132].

Этот слой как бы образует отдельную особую фазу со своей границей раздела толщиной t_c (рис. I-46). Вода на границе раздела фаз твердое тело — раствор по своим свойствам отличается от воды в свободном состоянии. Например, связанная вода полностью или частично теряет растворяющую способность. Поэтому наличие связанной воды в порах мембраны — одна из основных причин непроницаемости для молекул растворенных веществ, для которых

связанная вода не является растворителем. Если диаметр пор d мембраны $d \leq 2t_c + d_{г.и}$ (где $d_{г.и}$ — диаметр гидратированного иона), то через такую пору будет проходить только вода, что и обуславливает селективность таких мембран. Поскольку реальные мембраны имеют поры различного размера (см. стр. 51 и рис. I-46), в том числе и крупные, превышающие величину $(2t_c + d_{г.и})$, их селективность обычно не достигает 100% и должна быть тем выше, чем больше толщина слоя связанной воды и чем больше гидратирующая способность иона.

Рассмотренная модель, названная нами капиллярно-филльтрационной, позволяет заключить, что обессоливание водных растворов электролитов обратным осмосом есть не что иное как дегидратация ионов — отбор наименее прочно связанной с ионами воды мембраной под воздействием приложенного давления.

Отсюда становится понятнее и явление прямого осмоса, которое можно представить следующим образом. При разграничении воды и водного раствора гидрофильной полупроницаемой мембраной на поверхности и внутри пор мембраны образуется слой связанной воды. Тепловое движение ионов в растворе приводит к тому, что они захватывают воду у поверхности мембраны, включая ее в свои гидратные оболочки, и переносят в объем раствора, где вода перераспределяется между остальными ионами. Уменьшение концентрации воды на поверхности мембраны, обращенной к раствору, компенсируется переходом чистой воды через мембрану. Переход воды, обусловленный работой подобного «гидратного» насоса, происходит до тех пор, пока силы, определяемые притяжением воды к ионам, не будут уравновешены силами гидростатического давления со стороны раствора.

Поскольку работа гидратного насоса должна интенсифицироваться с увеличением содержания ионов в растворе и ростом абсолютной температуры, это, по-видимому, и приводит к кажущейся аналогии выражения для расчета осмотического давления с уравнением Вант-Гоффа.

Капиллярно-филтрационная модель механизма селективной проницаемости позволяет объяснить влияние внешних факторов на процесс разделения электролитов обратным осмосом и получить некоторые расчетные зависимости для определения основных характеристик процесса.

Так, учет влияния концентрации электролита в исходном растворе может быть проведен на основе представлений об определяющем влиянии гидратирующей способности ионов на эффективность разделения в процессе обратного осмоса [22, 111]. Согласно этим представлениям, чем выше гидратирующая способность ионов электролита, тем больше и прочнее гидратная оболочка ионов, что, в свою очередь, затрудняет их переход через поры мембраны. Поэтому в разбавленных растворах, когда сила связи ион — вода меняется незначительно, селективность остается практически

постоянной. С увеличением концентрации электролита эта связь ослабевает и селективность снижается.

Обратимся к рис. I-47, где в логарифмических координатах показана зависимость концентрации NaCl и KCl в фильтрате от концентрации их в исходном растворе. Вертикальная прямая *I* на рисунке соответствует той концентрации электролита, при которой воды в растворе достаточно лишь для заполнения первичной и вторичной гидратных оболочек ионов электролита, а прямая *II* — концентрации, при которой вся вода включена только в первичные гидратные оболочки, что соответствует границе полной гидратации (ГПГ).

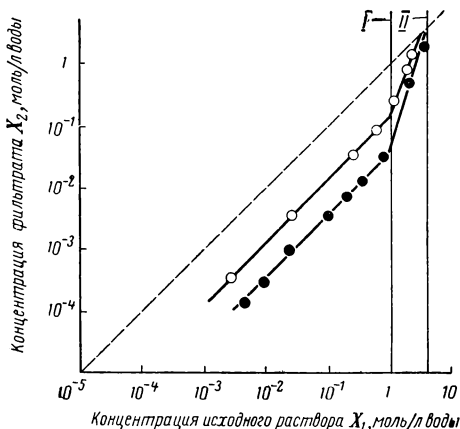


Рис. I-47. Зависимость концентрации KCl (1) и NaCl (2) в фильтрате от его концентрации в исходном растворе (мембрана № 1).

При расчете этих концентраций использовались координационные числа гидратации $n_{\text{Na}^+} = 6$, $n_{\text{K}^+} = 6$ и $n_{\text{Cl}^-} = 8$ и учитывалось, что с каждой молекулой воды в первичной гидратной оболочке соединяется 3 молекулы воды во вторичной оболочке [112].

Как видно из рис. I-47, область разбавленных растворов характеризуется прямыми, параллельными диагонали ($x_2 = ax_1$; $\varphi = 1 - a = \text{const}$, a — постоянная для данной системы электролит — мембрана). Для этого случая значение проницаемости можно определить по выражению

$$G = \frac{A_1}{\mu_2} (P - \pi_1) \quad (\text{I}, 41)$$

где μ_2 — вязкость фильтрата, принимаемая равной вязкости воды при данной температуре.

Для нахождения единственной неизвестной константы A_1 достаточно постановки одного опыта при произвольных давлениях и концентрации. Вблизи прямой *I*, когда воды уже не хватает для полного заполнения вторичной гидратной оболочки, селективность начинает снижаться ($x_2 = a_2 x_1^b$; $\varphi = 1 - a_2 x_1^{b-1}$; a и b — постоянные для данной системы электролит — мембрана). В точках, где прямые пересекаются с диагональю ($x_2 = x_1$), селективность обращается в нуль. Абсциссы этих точек практически совпадают с концентрацией, отвечающей ГПГ. Для большинства солей указанные критические концентрации можно рассчитать заранее. Поэтому, проведя один эксперимент на разбавленном растворе, можно охарактеризовать изменение селективности во всем возможном диапазоне концентраций. Для этого следует через найденную экспериментально точку провести прямую, параллельную диагонали, до прямой *I*

и полученную точку пересечения соединить с точкой пересечения диагонали с прямой II.

Подобный метод учета влияния концентрации электролита на селективность дает удовлетворительную сходимость с результатами эксперимента во всем возможном диапазоне концентраций, за исключением области, близкой к прямой I, где часто наблюдается сравнительно плавный переход от области постоянной селективности к области ее быстрого снижения.

Следует отметить, что характер изменения селективности, по-видимому, не связан со степенью насыщения раствора. Например, для малорастворимого CaSO_4 селективность оставалась постоянной вплоть до выпадения его в осадок на мембране (см. рис. I-44).

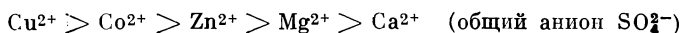
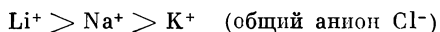
Величина проницаемости определяется также близостью концентрации раствора к ГПГ. Именно на ГПГ проницаемость высоко-селективных мембран обращается в нуль, независимо от рабочего давления. Для остальных мембран небольшая остаточная (но уже неселективная) проницаемость наблюдается и за ГПГ, что, вероятно, объясняется присутствием в этих мембранах определенного числа крупных малоселективных пор.

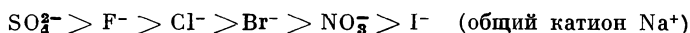
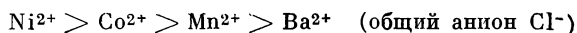
Таким образом, ГПГ является пределом обратноосмотического концентрирования водных растворов неорганических солей. Следует отметить, что работа ацетатцеллюлозных мембран при концентрациях, близких к ГПГ, недопустима еще и по той причине, что при этом происходит обезвоживание мембран, обусловленное, очевидно, отходом воды от мембраны в гидратные оболочки ионов сильных электролитов, поскольку свободной воды в растворе уже нет, и это вызывает необратимое ухудшение свойств мембраны. Практическое использование обратного осмоса становится невозможным уже задолго до достижения ГПГ из-за невысоких значений селективности и проницаемости.

Выше уже отмечалось влияние гидратирующей способности ионов на их задержание мембраной. Поэтому в качестве основной характеристики природы электролита естественно выбрать энергию (теплоту) гидратации составляющих ее ионов (ΔH), которая характеризует степень взаимодействия между ионами и его гидратной оболочкой.

На этой основе были обработаны данные [12], полученные в опытах по разделению на ацетатцеллюлозных мембранах бинарных водных растворов 25 сильных электролитов, включающих катионы Na^+ , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} и анионы Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Концентрация электролита составляла 0,01 моль/л воды, рабочее давление 10 МН/м² (~ 100 кгс/см²), температура 20 ± 3 °C.

Оказалось, что ионы располагаются в следующие ряды в порядке убывания селективности:





Эти результаты полностью соответствуют рядам, построенным на основании величин теплот гидратации [128] и позволяют распространить обнаруженные закономерности на другие растворы.

Установлено, что селективность может быть связана с теплотами гидратации ионов следующим соотношением:

$$\lg(1-\varphi) = A - B \lg f(\Delta H) \quad (\text{I,42})$$

здесь A и B — постоянные для данной мембраны; φ — селективность, выраженная в долях единицы; $f(\Delta H)$ — функция теплот гидратации ионов электролита, вычисляемая по формуле

$$f(\Delta H) = \Delta H_m \Delta H_6^m \quad (\text{I,43})$$

где ΔH_m и ΔH_6 — соответственно меньшее и большее значение теплот гидратации ионов данного электролита; m — константа, экспериментально найденные значения которой приведены ниже:

Валентность катиона	1	1	2	2	3
Валентность аниона	1	2	1	2	2
m	0,51	0,47			0,33

Теплота гидратации иона с меньшей ΔH является определяющей, вероятно, по следующей причине. Ее значение косвенно характеризуется числом пор, в которые могут войти ионы данного электролита. Ионы с теплотой гидратации ΔH_m входят в поры, в которые не могут войти ионы с ΔH_6 . При этом они своим зарядом увлекают за собой противоионы, преодолевая их сопротивление этому процессу. Вместе с тем заряд иона с ΔH_6 в какой-то степени нейтрализован зарядом противоионов, окружающих его в растворе. Вероятно, поэтому он более подвержен действию поля иона с ΔH_m . Внутри поры эффект частичной нейтрализации не действует, поэтому, если ион попадает в пору, то ему, по-видимому, ничего не мешает перейти через нее вместе с потоком воды. В тех случаях, когда ионы имеют валентность 2—2 (2—3), заряд иона с ΔH_m , прошедшего в пору, естественно создает более сильное поле, чем в случае 1—1- и 1—2-валентных ионов, и сопротивление противоположных ионов преодолевается более легко. Возможно, по этой причине показатель степени m при ΔH_6 снижается от $\sim 0,5$ до 0,33.

Сравнение предложенной корреляции с опытными данными приведено на рис. I-48. Как видно из рисунка, экспериментальные точки располагаются близко к корреляционным прямым. Соотношения (I,42) и (I,43) позволяют на основе экспериментально определенных значений селективности по каким-либо двум солям рассчитать значение селективности для любой другой соли с известными теплотами гидратации входящих в нее ионов. Для уменьшения погрешности в определении коэффициентов A и B экспериментальное нахо-

ждение значений селективности целесообразно проводить на растворах солей, имеющих возможно большую разницу значений $f(\Delta H)$, например, на растворах 1—1- и 2—2-валентных солей. Поскольку мембраны, применяемые для обратного осмоса, обычно маркируются по раствору NaCl, достаточно экспериментально найти их селективность еще по одной соли, например CuSO_4 , чтобы полностью охарактеризовать селективность этих мембран по отношению к другим сильным электролитам.

Следует отметить, что в ряде случаев возможно охарактеризовать селективность мембраны по отношению к различным электролитам на основании экспериментально определенной селективности лишь

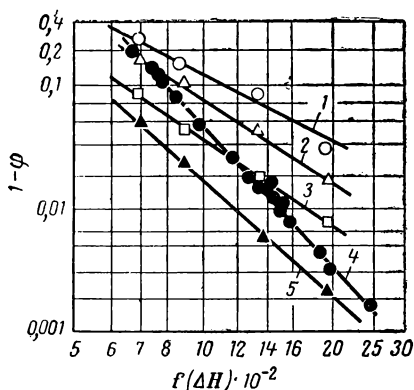


Рис. I-48. Сравнение расчетных (по уравнению I, 42) и опытных данных по влиянию на селективность процесса разделения растворов электролитов теплоты гидратации [12] для мембран ВНИИСС (1—3, 5) и НИИПМ (4).

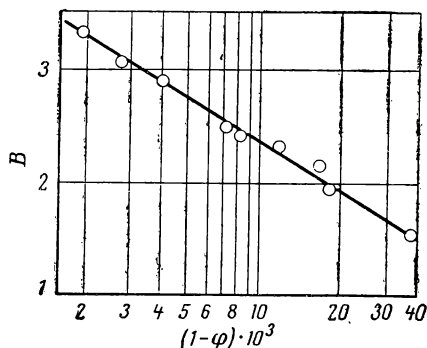


Рис. I-49. Зависимость константы B в уравнении (I, 42) от абсолютной величины селективности мембран.

по одной соли. Так, отмечается [113], что для мембран, получаемых по одинаковой технологии, константа B в уравнении (I, 42) функционально связана с абсолютной величиной селективности мембраны. На рис. I-49 показана эта зависимость для ацетатцеллюлозных мембран, изготовленных во ВНИИСС (г. Владимир). Для уменьшения погрешности в расчете коэффициента B использовались значения селективности по CuSO_4 , а не по NaCl , как это обычно принято при сравнении разделительных характеристик мембран [из рис. I-48 можно видеть, что с уменьшением $f(\Delta H)$ селективность мембран снижается]. В то же время величина $f(\Delta H)$ для CuSO_4 составляет 1940, а для NaCl — всего 883.

Данные, представленные на рис. I-48, свидетельствуют о возможности достаточно точного расчета селективности для разных солей (исходя из известной селективности по одной соли) в случае использования мембран, полученных по одинаковой технологии. Для выполнения такого расчета необходимо иметь калибровочный

график, аналогичный представленному на рис. I-48. Определив экспериментально селективность по соли, для которой построен такой график, можно с его помощью определить константу B для данной мембраны. Подстановкой в уравнение (I,42) значения B , экспериментально найденного значения селективности и рассчитанной по отношению величины $f(\Delta H)$, находится константа A .

После этого с помощью соотношений (I,42) и (I,43) можно рассчитывать селективность данной мембраны по отношению к другим электролитам.

Пример расчета

Известно, что селективность мембраны по KNO_3 в разбавленном растворе составляет 0,89 и по CaSO_4 — 0,998. Требуется определить селективность этой мембраны по NaCl во всем возможном диапазоне концентраций.

Определяем [128] для всех перечисленных электролитов значение $f(\Delta H)$ по соотношению (I,43):

$$f(\Delta H)_{\text{KNO}_3} = \Delta H_{\text{NC}_3} \cdot \Delta H_{\text{K}^+}^{0,51} = 74 \cdot 810^{0,51} = 696$$

$$f(\Delta H)_{\text{CaSO}_4} = \Delta H_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \Delta H_{\text{Ca}^{2+}}^{0,33} = 265 \cdot 386^{0,33} = 1775$$

$$f(\Delta H)_{\text{NaCl}} = \Delta H_{\text{Cl}^-} \cdot \Delta H_{\text{Na}^+}^{0,51} = 84 \cdot 1010^{0,51} = 883$$

Составляем систему уравнений (I,42) для KNO_3 и CaSO_4 :

$$\lg(1 - 0,89) = A - B \lg 696$$

$$\lg(1 - 0,998) = A - B \lg 1775$$

Отсюда находим $A = 11,2088$ и $B = 4,2804$. Таким образом, уравнение (I,42) для данной мембраны имеет вид:

$$\lg(1 - \varphi) = 11,2088 - 4,2804 \lg f(\Delta H)$$

Подставляя сюда $f(\Delta H)_{\text{NaCl}} = 883$, получаем, что селективность мембраны по NaCl в разбавленных растворах $\varphi = 0,960$.

Рассчитываем критические концентрации для NaCl , исходя из координационных чисел $n_{\text{Na}^+} = 6$ и $n_{\text{Cl}^-} = 8$.

1. Вся вода включена в первичные гидратные оболочки (ГПГ).

На один моль NaCl приходится $n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-} = 14$ моль воды. Следовательно, концентрация, отвечающая ГПГ, равна 3,97 моль/л воды.

2. Вся вода включена в первичные и вторичные гидратные оболочки.

Во вторичной гидратной оболочке число молекул воды равно $14 \times 3 = 42$. Общее число молекул в первичной и вторичной оболочках $14 + 42 = 56$. Соответствующая концентрация NaCl составляет 0,99 моль/л воды.

Далее, исходя из этого, при концентрациях до 0,99 моль/л селективность остается постоянной, а при концентрации 3,97 моль/л обращается в нуль. Строим график, аналогичный представленному на рис. I-47 (или же аналитически вычисляем коэффициенты a , a_2 , b) и из графика (или с помощью аналитического расчета) определяем значения селективности для интересующих нас концентраций.

Ниже представлены рассчитанные по рассмотренной выше методике значения селективности φ и для сравнения указаны соответ-

ствующие экспериментальные значения φ_1 для растворов NaCl различной концентрации $[x_{1\text{NaCl}} \text{ (в моль/л)}]$:

$x_{1\text{NaCl}}$	φ	φ_1	$x_{1\text{NaCl}}$	φ	φ_1
0,004	0,960	0,968	0,342	0,960	0,960
0,009	0,960	0,966	0,416	0,960	0,960
0,022	0,960	0,959	0,756	0,960	0,926
0,044	0,960	0,965	1,955	0,810	0,746
0,100	0,960	0,961	3,480	0,281	0,344
0,247	0,960	0,965			

Таким образом, на основе представлений о гидратации в растворах электролитов удается не только объяснить основные зависимости, имеющие место при разделении водных растворов солей обратным осмосом, но и получить количественный подход к расчету ряда параметров процесса разделения.

Следовательно, экспериментальные зависимости хорошо согласуются с выводами капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости. Следует ожидать, что данный подход с учетом взаимного влияния ионов и внешних факторов на процесс гидратации, а также с учетом влияния электролитов на толщину адсорбционных слоев растворителя даст возможность разработать количественную теорию обессоливания обратным осмосом как бинарных, так и многокомпонентных растворов. Однако решение этой задачи невозможно без точного определения размеров пор и толщины слоя связанной жидкости на внутренней поверхности пор при течении жидкости под действием градиента давлений. Уместно отметить, что и для процесса ультрафильтрации определение толщины связанной жидкости, по-видимому, также имеет важное значение, так как эта величина в ряде случаев может быть соизмерима с радиусом пор.

Основные требования к структуре и материалу мембраны, вытекающие из капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости можно сформулировать следующим образом: материал мембраны должен быть лиофильным (для полимерных — набухающим в удаляемой из раствора жидкости), т. е. мембрана должна обладать селективной сорбцией по отношению к проникающему компоненту;

мембрана должна иметь пористую структуру;

диаметр пор не должен превышать суммы удвоенной толщины слоя связанной воды и диаметра гидратированного иона.

Так как разделение происходит на границе раздела мембрана — раствор, то указанный размер пор необходим лишь в поверхностном слое мембраны, обращенном к раствору. Для снижения гидравлического сопротивления целесообразно изготовление мембран с анизотропной структурой по ее толщине.

Разделение водных растворов спиртов

Методом обратного осмоса, как отмечалось выше (стр. 14), можно разделять не только растворы электролитов, но также и смеси органических веществ. Однако экспериментального материала по

разделению обратным осмосом растворов органических веществ накоплено еще недостаточно для проверки той или иной гипотезы механизма селективной проницаемости [133]. Вместе с тем уместно отметить, что имеющиеся опытные данные по разделению водно-спиртовых смесей (см., например, Приложение II) подтверждают одно из основных положений, вытекающих из капиллярно-фильтрационной модели: материал мембран должен обладать лиофильными свойствами по отношению к проницаемому компоненту. Во всех опытах, представленных в Приложении II, таким компонентом являлась вода, которая и была преимущественно проникающим компонентом для всех испытанных мембран.

В противоположность процессу разделения водных растворов электролитов, с повышением концентрации спирта в исходном растворе селективность мембран увеличивается, а проницаемость уменьшается. Причиной такого различия в поведении полимерных мембран является степень их набухания, которая в спиртах значительно ниже, чем в воде. Поэтому с повышением концентрации спирта в растворе поры мембраны уплотняются, в результате чего ее эффективная площадь уменьшается, а доля связанной воды в общем количестве поглощенной мембраной жидкости растет. Поскольку вода является преимущественно проникающим компонентом, общий поток жидкости через мембрану уменьшается (т. е. снижается проницаемость мембраны), а доля воды в этом потоке увеличивается (т. е. увеличивается селективность мембраны).

Более разветвленные молекулы изобутанола задерживаются хуже, чем линейные молекулы *n*-бутанола, что противоречит гипотезе просеивания. Исходя из капиллярно-фильтрационной модели, результат объясняется просто, если учесть, что мембрана в изобутаноле набухает меньше, чем в *n*-бутаноле, и поэтому связанная вода в порах мембраны, погруженной в раствор изобутанол — вода, занимает меньшую долю, чем в растворе *n*-бутанол — вода.

Интересно отметить, что мембрана из регенерированной целлюлозы, практически неселективная при разделении водных растворов электролитов, в опытах со спиртами (см. Приложение II) имеет значительную селективность. Этот факт можно объяснить на основе

Таблица 1-11. Результаты разделения водно-спиртовых смесей азсотропного состава с помощью микропористых стеклянных капилляров (данные П. Н. Кронова)

Система А — В	№ капилляра	Концентрация компонента А, молн. %		Селективность разделения, %	Проницаемость, л/(м ² ·ч)
		в исходной смеси	в фильтрате		
<i>n</i> -Пропиловый спирт — вода	1	43,3	15,4	64,0	0,46
Изопропиловый спирт — вода	1	68,8	57,6	16,3	0,21
Этиловый спирт — вода	1	90,8	66,5	26,8	0,88
<i>n</i> -Пропиловый спирт — вода	2	43,3	19,8	54,2	1,54

капиллярно-фильтрационной модели тем, что размеры пор одной и той же мембраны в различных растворах могут сильно отличаться друг от друга. Такое явление наблюдалось различными исследователями, причем радиус пор был тем меньше, чем меньше степень набухания мембраны в растворе.

В табл. I-11 представлены результаты разделения водно-спиртовых смесей азеотропного состава с помощью микропористых стеклянных капилляров, структура которых в процессе разделения подобных смесей не меняется.

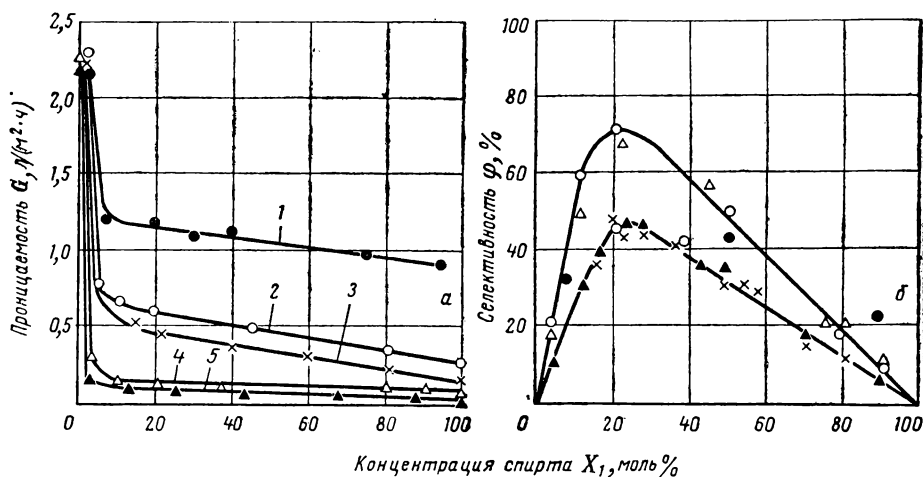


Рис. I-50. Влияние состава исходной смеси на проницаемость (а) и селективность (б) процесса разделения:

1 — вода — пропиловый спирт, капилляр № 1; 2 — вода — изопропиловый спирт, № 1; 3 — вода — этиловый спирт, № 1; 4 — вода — *n*-пропиловый спирт, № 3; 5 — вода — изопропиловый спирт, № 3.

Из таблицы видно, что разделение азеотропных смесей микропористыми стеклянными капиллярами происходит довольно успешно, хотя производительность процесса невелика.

Рассмотрим влияние на характеристики процесса концентрации исходного раствора (рис. I-50). В области малых концентраций (рис. I-50, б) селективность процесса разделения резко возрастает и для всех растворов спиртов достигает максимума при $x_1 = 15-25$ молн. %. При этом наблюдается резкое снижение проницаемости мембран (рис. I-50, а). Дальнейшее увеличение концентрации спирта в исходной смеси ведет к плавному снижению селективности и проницаемости.

Полученные результаты могут быть объяснены с позиций капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости с учетом особенностей строения водных растворов неэлектролитов. Согласно современным представлениям о структуре воды и водных растворов неэлектролитов имеются существенные различия строения

и, как следствие этого, в термодинамических и физико-химических свойствах водных растворов неэлектролитов в разных концентрационных областях [134]. Причем для данного спирта точки изломов на кривых, отражающих изменения различных свойств спирто-водного раствора, наблюдаются при практически одной и той же концентрации, а для растворов различных спиртов лежат в пределах 10—25 мольн. %. Интересно отметить, что примерно в этих же пределах находятся точки изломов на кривых зависимостей селективности и скорости процесса разделения от состава исходной смеси.

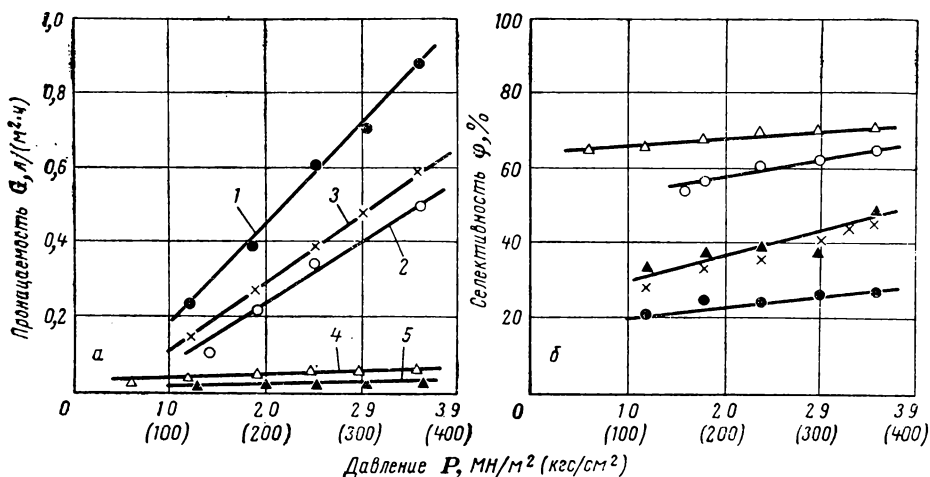


Рис. I-51. Влияние рабочего давления на проницаемость (а) и селективность (б) процесса разделения (обозначения соответствуют рис. I-50):

1 — 43,3 мольн. %; 2 — 27,7 мольн. %; 3 — 90,8 мольн. %; 4 — 23,1 мольн. %; 5 — 27,7 мольн. %.

По-видимому, такое поведение водно-спиртовых растворов связано с процессом перестройки при растворении спирта в воде льдоподобной структуры чистой воды в додекаэдрическую и дальнейшим ее разрушением (началу разрушения структуры отвечают экстремальные значения термодинамических свойств водно-спиртовых растворов) [134, 135]. При этом возникают достаточно прочные структурные образования из молекул воды вокруг молекул спирта. Очевидно, что при концентрациях спирта, соответствующих экстремальным значениям термодинамических свойств раствора, в этих структурных образованиях участвует большая часть воды. Растворение при этом приводит к структурам с более прочными связями частиц. В области относительно малых содержаний воды (менее 30 мольн. %) в растворе преобладает структура спирта с включенными в нее молекулами воды. Для этой области характерна относительно плавная зависимость термодинамических и физико-химических свойств от концентрации, что согласуется с полученными результатами по разделению (см. рис. I-50).

На основании вышеизложенного процесс селективной проницаемости водно-спиртовых смесей можно объяснить следующим образом. При погружении лиофильной мембраны в раствор на ее поверхности и внутри пор возникает равновесный слой связанной воды. В реальной мембране существует некоторое распределение пор по диаметрам и наиболее крупные из них, содержащие несвязанную воду, могут пропускать молекулы спирта. Увеличенные же по размерам структурные образования из молекул воды и спирта не могут проходить через эти поры. С повышением концентрации спирта в водно-спиртовом растворе увеличивается количество воды, участвующей в водно-спиртовых образованиях, что приводит к росту селективности и снижению скорости процесса разделения, так как вода является преимущественно проникающим компонентом. Дальнейшее увеличение концентрации спирта ведет к разрушению структуры воды и снижению селективности. Появление максимумов на кривых селективности объясняется наличием при соответствующих концентрациях наиболее сильного взаимодействия между молекулами воды и спирта.

С увеличением рабочего давления селективность и скорость проникания мембран из пористого стекла возрастает (рис. I-51). Это объясняется тем, что вода является преимущественно проникающим компонентом и с увеличением рабочего давления ее поток через мембрану по сравнению с потоком спирта растет.

Таким образом, данные, полученные при разделении водно-спиртовых смесей, во многом аналогичны ранее рассмотренным при разделении водных растворов электролитов и удовлетворительно объясняются с позиций капиллярно-фильтрационной модели механизма селективной проницаемости.

РАСЧЕТ СИСТЕМ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ. МЕТОД КИМУРЫ И СУРИЯНА

Полный расчет установок обратного осмоса и ультрафильтрации включает технологический, гидравлический и механический расчеты. В ряде случаев, если используются системы подогрева или охлаждения растворов, необходим также тепловой расчет.

Задачей технологического расчета является определение необходимой поверхности мембран, нахождение направлений и интенсивности жидкостных потоков и установление их состава. Гидравлический расчет включает определение сопротивления аппаратов и арматуры. Задачей механического расчета является выбор элементов аппаратов и арматуры, обеспечивающих работу установки при соответствующих давлениях. Тепловой расчет позволяет определить необходимую поверхность теплообмена и число нагревающих или охлаждающих теплоносителей.

Поскольку установки обратного осмоса и ультрафильтрации не содержат каких-либо особых элементов и конструкций, единственным

специфическим видом расчета является технологический, который и будет рассмотрен в настоящем разделе.

Метод Кимуры и Суриаяна, развитый в ряде работ [15, с. 112, 105, 135], предложен для расчета обратноосмотического разделения неконцентрированных водных растворов на ацетатцеллюлозных мембранах.

Предполагается, что в любом обратноосмотическом процессе система может быть полностью определена тремя безразмерными параметрами — v , θ и λ , где:

$$v = \frac{\pi(x_{A1}^0)}{P} \quad (I,44)$$

$$\theta = \frac{D_{AM}/k\delta}{v_w^*} \quad (I,45)$$

$$\lambda = \frac{\beta}{D_{AM}/k\delta} \quad (I,46)$$

Здесь $\pi(x_{A1}^0)$ — осмотическое давление питающего раствора у входа на мембрану в случае непрерывного или в начале операции в случае периодического процесса; P — рабочее давление; β — коэффициент массоотдачи; $D_{AM}/k\delta$ — параметр переноса растворенного вещества; D_{AM} — коэффициент диффузии растворителя в мембране; k — константа; δ — эффективная толщина мембраны; $v_w^* = AP/\rho$ — скорость проникания чистой воды; A — константа пропорциональности; ρ — молярная плотность раствора.

На основе подобной спецификации записываются уравнения переноса через мембрану в форме, удобной для расчета процесса. Для этого определяется безразмерная концентрация C_i в виде:

$$C_i = \frac{x_{Ai}}{x_{A1}^0} \quad (i = 1, 2, 3)$$

где индекс 1 относится к разделяемому раствору в объеме; индекс 2 — к раствору у поверхности мембраны; индекс 3 — к фильтрату.

Далее делаются следующие допущения: молярная плотность раствора полагается неизменной; осмотическое давление считается пропорциональным молярной доле растворенного вещества; параметр $D_{AM}/k\delta$ принимается независимым от концентрации и скорости подачи питающего раствора; молярная проницаемость растворенного вещества через мембрану N_A принимается пренебрежимо малой по сравнению с проницаемостью воды N_B , так что

$$x_{A3} = \frac{N_A}{N_A + N_B} \approx \frac{N_A}{N_B} \quad (I,47)$$

С учетом указанных допущений записываются следующие выражения для скорости перехода воды через мембрану:

$$v_w = \frac{N_B}{\rho} = v_w^* [1 - v(C_2 - C_3)] \quad (I,48)$$

$$v_w = \frac{D_{AM}}{k\delta} \left[\frac{C_2 - C_3}{C_3} \right] \quad (I,49)$$

$$v_w = \beta \ln \left[\frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} \right] \quad (I,50)$$

На основе которых приходят к равенствам:

$$C_2 = C_3 \left[1 + \frac{1}{vC_3 + \theta} \right] \quad (I,51)$$

$$C_1 = C_3 q \quad (I,52)$$

$$C_3 = \frac{V(1 + \theta - vC_2)^2 + 4v\theta C_2 - (1 + \theta - vC_2)}{2v} \quad (I,53)$$

где

$$q = 1 + \frac{1}{vC_3 + \theta} \exp \left[-\frac{1}{\lambda(vC_3 + \theta)} \right]$$

Соотношения (I,48), (I,51)–(I,53) выражают взаимосвязь величин v_w , C_1 , C_2 и C_3 в любой точке аппарата (или в любой момент времени в периодическом процессе). Рассматривая эти соотношения совместно с уравнениями материального баланса, получают выражения для расчета поверхности мембран и потоков в периодическом и непрерывном процессах.

Периодический процесс

$$\tau = \int_{C_3^0}^{C_3} \left\{ \frac{v}{\lambda(vC_3 + \theta)} - v + \frac{vC_3 + \theta}{C_3} \left[(vC_3 + \theta) \exp \frac{1}{\lambda(vC_3 + \theta)} + 1 \right] \right\} \times \\ \times \frac{\exp(-z)}{\theta} dC_3 \quad (I,54)$$

$$\ln \frac{V_I}{V_I^0} = -z \quad (I,55)$$

$$\tau = \frac{Sv_w^* t}{V_I^0} \quad (I,56)$$

где

$$z = \int_{C_3^0}^{C_3} \left\{ \frac{v}{\lambda(vC_3 + \theta)} - \frac{v}{(vC_3 + \theta)} + \left[\frac{(vC_3 + \theta)}{C_3} \exp \frac{1}{\lambda(vC_3 + \theta)} \right] + \frac{1}{C_3} \right\} dC_3 \quad (I,57)$$

S — поверхность мембраны;

t — время;

V_I — объем раствора в данный момент времени.

Величина C_3^0 вычисляется из решения системы уравнений:

$$C_2^0 = C_3^0 \left[1 + \frac{1}{(vC_3^0 + \theta)} \right] \quad (I,58)$$

$$C_3^0 = \frac{V(1 + \theta - vC_2^0)^2 + 4v\theta C_2^0 - (1 + \theta - vC_2^0)}{2v} \quad (I,59)$$

Непрерывный процесс

Пренебрегая продольной диффузией в потоке, которая, как было установлено [136], оказывает незначительное влияние на процесс обратного осмоса, и заменяя параметр τ из выражения (I,56) параметром X , получают выражение, аналогичное (I,54):

$$X = \frac{v_w^* x}{u_0 h} \quad (I,60)$$

где \bar{u}_0 — средняя скорость жидкости на входе в аппарат; x — расстояние от входа в аппарат; $1/h$ — мембранная поверхность, приходящаяся на единицу объема, занимаемого жидкостью.

Выражения (I,54)—(I,60) позволяют рассчитывать необходимые поверхности мембран, а также относительную долю сконцентрированного раствора в периодическом и непрерывном процессах. Рассмотрена возможность применения этих выражений к расчету двухступенчатой схемы разделения [15, с. 118].

Некоторые формы корреляций для определения коэффициента массоотдачи β рассмотрены в работе [137]. Получены, в частности, следующие уравнения для случая ламинарного потока во входной области для аппаратов с плоскопараллельными (I,61) и трубчатыми (I,62) мембранами:

$$Nu' = 2,36 (Pe')^{1/3} \left(\frac{h}{x} \right)^{1/3} \quad (I,61)$$

$$Nu' = 1,3 (Pe')^{1/3} \left(\frac{d}{x} \right)^{1/3} \quad (I,62)$$

где Nu' — диффузионный критерий Нуссельта; Pe' — диффузионный критерий Пекле; h — половина высоты канала для прохода разделяемого раствора; d — диаметр трубчатого элемента; x — расстояние от входа в канал.

В случае плоскопараллельных мембран

$$Nu' = \frac{4\beta h}{D} \quad Pe' = \frac{4h\bar{u}_0}{D}$$

и в случае трубчатых мембран

$$Nu' = \frac{\beta d}{D} \quad Pe' = \frac{d\bar{u}_0}{D}$$

где D — коэффициент диффузии растворенного вещества в воде; \bar{u}_0 — скорость жидкости на входе в канал.

Анализируя приведенный выше метод расчета, можно отметить следующее. Метод применим только для систем, у которых параметр переноса растворенного вещества не зависит от концентрации и гидродинамических условий потока. Он не пригоден для расчета процесса разделения многокомпонентных систем. Помимо постановки двух экспериментов, в которых должны быть определены неизвестные константы, для расчета необходимо знать коэффициент диффузии растворенного вещества и осмотические давления раствора, а также иметь обобщенную корреляцию по массоотдаче для аппаратов данного типа, что обычно требует постановки дополнительных экспериментов. Кроме того, выражения для расчета поверхности мембран громоздки и для их решения необходимо многократно применять метод последовательных приближений, что может вызвать вычислительные трудности. Поэтому метод Кимуры-Суриаяна не нашел к настоящему времени широкого применения.

РАСЧЕТ СИСТЕМ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИЙ

Метод расчета на основе эмпирических корреляций по влиянию концентрации растворенных веществ и гидродинамических условий нашел развитие в работах Ю. И. Дытнерского и Р. Г. Кочарава и базируется на экспериментально изученных зависимостях селективности и проницаемости от концентрации растворенных веществ и гидродинамических условий в аппаратах обратного осмоса и ультрафильтрации [137—139]. Во всех случаях предполагается, что процесс проводится при постоянном давлении и температуре.

Расчет аппаратов проточного типа

К аппаратам проточного типа относятся практически все аппараты, используемые при промышленном проведении процесса обратного осмоса, такие как «фильтр-пресс», с трубчатыми мембранами, с мембранами в виде микропористых волокон и др. Приводимые ниже расчеты в основном базируются на уравнениях, полученных при изучении процесса в модельном аппарате типа «фильтр-пресс» и в общем случае не могут быть применены к другим аппаратам без экспериментальной проверки справедливости исходных уравнений. Однако в частных случаях, относящихся к условиям развитого турбулентного потока разделяемого раствора, полученные соотношения могут быть использованы для расчета любых проточных аппаратов.

Аппараты непрерывного действия

Введем следующие обозначения:

- L_0 — расход жидкости, подаваемой в аппарат, кг/ч;
- x_0 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости;
- L — расход жидкости, проходящей через произвольное поперечное сечение аппарата, кг/ч;
- x_1 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости;
- W — расход фильтрата на пути следования потока от входа в аппарат до рассматриваемого сечения, кг/ч;
- \bar{x}_2 — массовая доля растворенного вещества в фильтрате;
- G — проницаемость мембраны в рассматриваемом сечении, кг/(м²·ч);
- x_2 — массовая доля растворенного вещества в фильтрате в рассматриваемом сечении;
- F — рабочая поверхность мембраны, м².

Если пренебречь продольной диффузией в потоке, которая, как отмечалось выше, почти не оказывает влияния на процесс обратного осмоса, то описание процесса может быть выражено с помощью следующей системы уравнений:

$$W + L = L_0 \quad (I,63)$$

$$W\bar{x}_2 + Lx_1 = L_0x_0 \quad (I,64)$$

$$\frac{d(W\bar{x}_2)}{dW} = x_2 \quad (I,65)$$

$$\frac{dW}{dF} = G \quad (I,66)$$

$$x_2 = g(x_1, L) \quad (I,67)$$

$$G = f(x_1, L) \quad (I,68)$$

Здесь (I,63) и (I,64) — уравнения материального баланса по всему веществу и по растворенному компоненту, уравнения (I,65) и (I,66) определяют в дифференциальной форме состав фильтрата и проницаемость в произвольном сечении, а уравнения (I,67) и (I,68) выражают эти же величины как функции потока разделяемого раствора и его концентрации.

Поскольку убыль потока и растворенного вещества в аппарате обуславливается только переходом жидкости через мембрану, из (I,63) и (I,64) получаем:

$$dW = -dL \quad (I,69)$$

$$d(W\bar{x}_2) = -d(Lx_1) \quad (I,70)$$

Запишем выражение (I,65) с учетом (I,67), (I,68) и (I,70) в следующем виде:

$$\frac{d(Lx_1)}{dL} = g(x_1, L)$$

Отсюда имеем:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{g(x_1, L) - x_1} \quad (I,71)$$

Выражение (I,66) с учетом (I,68) и (I,69) запишем в виде

$$dF = - \frac{f dL}{f(x_1, L)}$$

Подставляя сюда значение dL из равенства (I,71), получаем:

$$dF = \frac{dx_1}{x_1 - g(x_1, L)} \cdot \frac{L}{f(x_1, L)} \quad (I,72)$$

Перепишем выражение (I,64) в виде:

$$\frac{L_0 - L}{x_2 - x_0} = \frac{\frac{x_1}{x_0}}{W} \quad (I,73)$$

На основе уравнений (I,71)–(I,73) удобно рассмотреть частные случаи проведения процесса.

1. *Полное перемешивание раствора в поперечном направлении (развитый турбулентный поток), произвольные концентрации растворенного вещества.* В этом случае проницаемость и селективность являются функциями только концентрации разделяемого раствора и выражения (I,67) и (I,68) можно записать так:

$$x_2 = g(x_1) \quad (I,74)$$

$$G = f(x_1) \quad (I,75)$$

Уравнения (I,71) и (I,72) приобретают вид:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (I,76)$$

$$dF = \frac{dx_1}{x_1 - g(x_1)} \cdot \frac{L}{f(x_1)} \quad (I,77)$$

Интегрируя левую часть равенства (I,76) от L_0 до L , а правую от x_0 до x_1 , получаем:

$$\ln \frac{L}{L_0} = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}$$

$$\frac{L}{L_0} = \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (I,78)$$

Подставляя выражение (I,78) в (I,63), находим:

$$\frac{W}{L_0} = 1 - \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (I,79)$$

Интегрируя левую часть равенства (I,77) от 0 до F , а правую от x_0 до x_1 приходим к выражению:

$$F = L_0 \int_{x_0}^{x_1} \frac{\exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{f(x_1) [x_1 - g(x_1)]} dx_1 \quad (\text{I,80})$$

Подставляя в (I,73) равенства (I,78) и (I,79), получаем:

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{1 - \frac{x_1}{x_0} \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{1 - \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}} \quad (\text{I,81})$$

Выражения (I,78) и (I,79) позволяют найти количество концентрата и фильтрата, выражение (I,80) — поверхность мембраны, (I,81) — состав фильтрата при концентрировании раствора, подаваемого в аппарат в количестве L_0 , от x_0 до x_1 .

Расчет по этим уравнениям имеет смысл в случае выполнения условий, при которых возможно разделение в мембранных аппаратах:

$$g(x_0) < \bar{x}_2 < x_0 < x_1 \quad (\text{I,82})$$

Экспериментальное определение необходимых для расчета функций $g(x)$ и $f(x)$ может быть проведено в лабораторных ячейках с мешалками. Величины, определяемые выражениями (I,78)–(I,81), находятся с помощью графического или численного интегрирования.

II. Полное перемешивание раствора в поперечном направлении, невысокие концентрации растворенного вещества. Предполагаем, что в этом случае проницаемость находится в линейной зависимости от концентрации разделяемого раствора, а селективность остается постоянной (экспериментальное подтверждение см. на стр. 80). Тогда выражения (I,67) и (I,68) примут вид:

$$x_2 = g(x_1) = ax_1 \quad (\text{I,83})$$

$$G = f(x_1) = G_0 - Cx_1 \quad (\text{I,84})$$

где G_0 — проницаемость мембраны по чистой воде; a и C — постоянные.

Преобразуя с учетом этих соотношений выражения (I,78) — (I,81), получаем:

$$\frac{L}{L_0} = \left(\frac{x_1}{x_0} \right)^{\frac{1}{a-1}} \quad (\text{I,85})$$

$$\frac{W}{L_0} = 1 - \left(\frac{x_1}{x_0} \right)^{\frac{1}{a-1}} \quad (\text{I,86})$$

$$F = \frac{L_0 x_0^{\frac{1}{1-a}}}{1-a} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1^{\frac{1-a}{a}} (G_0 - Cx_1)} \quad (\text{I,87})$$

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{1 - \left(\frac{x_1}{x_0} \right)^{\frac{a}{a-1}}}{1 - \left(\frac{x_1}{x_0} \right)^{\frac{1}{a-1}}} \quad (\text{I,88})$$

Условия (I,82) в этом случае записываются в виде:

$$ax_0 < \bar{x}_2 < x_0 < x_1 \quad (\text{I,89})$$

Следует отметить, что уравнение (I,88) может использоваться не только для нахождения состава фильтрата, полученного на мембране с известной селективностью, но также и для решения обратной задачи: определения необходимой селективности мембраны для проведения процесса концентрирования раствора в заданном диапазоне концентраций при фиксированном составе фильтрата.

В частном случае, когда используются мембраны с высокими селективностями и $a = 0$, выражение (I,87) имеет аналитическое решение:

$$F = \frac{L_0 x_0}{G_0} \left[-\frac{C}{G_0} \ln \frac{(G_0 - Cx_1)x_0}{(G_0 - Cx_0)x_1} + \frac{1}{x_0} - \frac{1}{x_1} \right] \quad (\text{I,90})$$

а уравнения (I,85) и (I,86) упрощаются:

$$\frac{L}{L_0} = \frac{x_0}{x_1} \quad (\text{I,91})$$

$$\frac{W}{L_0} = 1 - \frac{x_0}{x_1} \quad (\text{I,92})$$

В остальных случаях расчет по уравнению (I,87) может быть проведен с помощью графического или численного интегрирования.

III. *Невысокие концентрации растворенного вещества, гидродинамическая обстановка в потоке отвечает области, в которой проницаемость линейно возрастает с увеличением Re, а селективность остается постоянной.* Этот случай характеризуется постоянным значением селективности мембраны, которая не зависит от числа Рейнольдса и концентрации раствора. Проницаемость линейно возрастает с увеличением числа Рейнольдса и линейно снижается с повышением концентрации. Поэтому суммарная зависимость проницаемости от этих факторов может быть представлена уравнением вида

$$G = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 \text{Re} + \beta_{12} x_1 \text{Re} \quad (\text{I,93})$$

где β_0 , β_1 , β_2 и β_{12} — постоянные для данной системы мембрана — раствор при определенных давлении и температуре, а выражение (I,67) имеет вид

$$x_2 = g(x_1) = ax_1 \quad (\text{I,83})$$

Постоянные уравнения (I,93) в общем случае могут быть найдены по четырем опытам, построенным по схеме полного факторного эксперимента для двух переменных на двух уровнях. Однако в частных случаях необходимое число опытов можно уменьшить. Предполагая, что вязкость раствора при невысоких концентрациях является линейной функцией концентрации:

$$\mu = \mu_0 + px_1 \quad (\text{I,94})$$

(где μ_0 — вязкость воды; p — константа для данного раствора) и учитывая, что критерий Re может быть выражен в виде

$$\text{Re} = \frac{Ld}{3600\mu g f} \quad (\text{I,95})$$

(где d — эквивалентный диаметр, м; f — площадь поперечного сечения, м^2), перепишем уравнение (I,93) следующим образом:

$$G = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \frac{\beta_2 + \beta_{12} x_1}{\mu_0 + px_1} qL \quad (\text{I,96})$$

где

$$q = \frac{d}{3600gf} \quad (\text{I,97})$$

Поскольку локальный состав фильтрата дается, как и в предыдущем случае, соотношением (I,83), выражения (I,85), (I,86), (I,88) и (I,89) сохраняют свой вид.

Подставляя в равенство (I,72) величины, определяемые уравнениями (I,83), (I,85) и (I,96), и проводя интегрирование, получаем:

$$F = \frac{L_0 x_0^{\frac{1}{1-a}}}{1-a} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{\beta_0 x_1^{\frac{2-a}{1-a}} + \beta_1 x_1^{\frac{3-2a}{1-a}} + \frac{\beta_2 x_1 + \beta_{12} x_1^2}{\mu_0 + p x_1} q L_0 x^{\frac{1}{1-a}}} \quad (I,98)$$

Решение интеграла в правой части равенства (с предварительным определением опытным или расчетным путем значения констант) может быть как численным, так и графическим.

Аппараты периодического действия

При расчете аппаратов периодического действия будем предполагать, что раствор поступает в аппарат с постоянным расходом L' (в кг/ч), который существенно не меняется по длине аппарата, и концентрация раствора в каждый момент времени одинакова во всех точках системы.

Введем обозначения:

- L_0 — исходное количество жидкости, находящейся в системе, кг;
- x_0 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости;
- L — количество жидкости, оставшееся в системе к моменту времени τ , кг;
- x_1 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости;
- \bar{W} — количество фильтрата к моменту времени τ , кг;
- \bar{x}_2 — массовая доля растворенного вещества в фильтрате;
- G — проницаемость мембраны в момент времени τ ;
- x_2 — массовая доля растворенного вещества в фильтрате в момент времени τ ;
- F — рабочая поверхность мембраны, м²;
- τ — время, ч.

Описание процесса может быть выражено с помощью следующей системы уравнений:

$$W + L = L_0 \quad (I,99)$$

$$W \bar{x}_2 + L x_1 = L_0 x_0 \quad (I,100)$$

$$\frac{d(W \bar{x}_2)}{dW} = x_2 \quad (I,101)$$

$$\frac{dW}{F d\tau} = G \quad (I,102)$$

$$x_2 = g(x_1, L') \quad (I,103)$$

$$G = f(x_1, L') \quad (I,104)$$

Здесь уравнения (I,99), (I,100), (I,103) и (I,104) имеют такой же смысл, как и в непрерывном процессе, а уравнения (I,101) и (I,102) определяют в дифференциальной форме состав фильтрата и проницаемость в произвольный момент времени τ .

Из системы уравнений (I,99)—(I,104) путем преобразований, аналогичных тем, которые были проведены в случае непрерывного процесса, получаем:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{g(x_1, L') - x_1} \quad (I,105)$$

$$F = \frac{dx_1}{x_1 - g(x_1, L')} \cdot \frac{L}{f(x_1, L') d\tau} \quad (I,106)$$

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{L_0 - L \frac{x_1}{x_0}}{W} \quad (I,107)$$

На основе этих уравнений рассмотрим частные случаи проведения процесса.

I. *Полное перемешивание раствора в поперечном направлении, произвольные концентрации растворенного вещества.* В этом случае имеют силу выражения (I,74) и (I,75):

$$x_2 = g(x_1)$$

$$G = f(x_1)$$

Из (I,105) и (I,99) с учетом (I,74) получаем:

$$\frac{L}{L_0} = \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (\text{I,108})$$

$$\frac{W}{L_0} = 1 - \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (\text{I,109})$$

Равенство (I,106) с учетом (I,74), (I,75) и (I,108) запишем в виде

$$\frac{F d\tau}{L_0} = \frac{dx_1}{x_1 - g(x_1)} \cdot \frac{\exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{f(x_1)}$$

Интегрируя левую часть полученного равенства от 0 до τ , а правую от x_0 до x_1 , приходим к выражению:

$$\frac{F\tau}{L} = \int_{x_0}^{x_1} \frac{\exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{f(x_1) [x_1 - g(x_1)]} dx_1 \quad (\text{I,110})$$

Преобразуя уравнение (I,107) с учетом (I,74) и (I,75), получаем равенство, тождественное (I,81):

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{1 - \frac{x_1}{x_0} \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{1 - \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}} \quad (\text{I,81})$$

Выражения (I,108), (I,109) и (I,81) позволяют определять выход концентрата, выход и состав фильтрата при концентрировании раствора от x_0 до x_1 . С помощью уравнения (I,110) может быть определена поверхность мембраны, требуемая для разделения определенного количества раствора в заданное время. Условия, при которых возможен процесс разделения, сохраняют вид (I,82).

II. *Полное поперечное перемешивание раствора в аппарате, невысокие концентрации растворенного вещества.* В этом случае справедливы выражения (I,83) и (I,84) и выражения (I,108)—(I,110) и (I,81) приобретают вид:

$$\frac{L}{L_0} = \left(\frac{x_1}{x_0} \right)^{\frac{1}{a-1}} \quad (\text{I,111})$$

$$\frac{W}{L_0} = 1 - \left(\frac{x_1}{x_0} \right)^{\frac{1}{a-1}} \quad (\text{I,112})$$

$$\frac{F\tau}{L_0} = \frac{x_0^{\frac{1}{1-a}}}{1-a} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1^{\frac{2-a}{1-a}} (G_0 - Cx_0)} \quad (I,113)$$

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{1 - \left(\frac{x_1}{x_0}\right)^{\frac{a}{a-1}}}{1 - \left(\frac{x_1}{x_0}\right)^{\frac{1}{a-1}}} \quad (I,88)$$

Расчет по этим формулам возможен, если выполняются условия (I,89).

III. *Невысокие концентрации растворенного вещества, гидродинамическая обстановка в аппарате отвечает области, в которой проницаемость линейно возрастает с увеличением Re, а селективность остается постоянной.* В этом случае выражение (I,83) сохраняет свою силу и, следовательно, полученные выше равенства (I,111), (I,112), (I,88) и условия (I,89) остаются неизменными.

Проницаемость описывается выражением (I,96), которое применительно к периодическому процессу запишется в виде:

$$G = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \frac{\beta_2 + \beta_{12} x_1}{\mu_0 + p x_1} q L' \quad (I,114)$$

Подставляя выражения (I,83), (I,111) и (I,114) в (I,106) и проводя интегрирование, получаем:

$$\frac{F\tau}{L_0} = \frac{x_0^{\frac{1}{1-a}}}{1-a} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1^{\frac{2-a}{1-a}} \left(\beta_0 + \beta_1 x_1 + \frac{\beta_2 + \beta_{12} x_1}{\mu_0 + p x_1} q L' \right)} \quad (I,115)$$

Следует отметить, что в рассматриваемом случае изменение Re вызывается только изменением вязкости раствора. Поэтому если в процессе концентрирования вязкость меняется несущественно, проницаемость может быть описана выражением (I,84) и для определения необходимой поверхности вместо выражения (I,115) целесообразно использовать более простое — (I,113).

Расчет аппаратов с мешалками

Аппараты с мешалками используются в основном при лабораторных исследованиях обратного осмоса. Однако в ряде специальных случаев подобные аппараты могут найти применение и в промышленности, если по каким-либо причинам необходимо интенсивное перемешивание разделяемого раствора, например при использовании аппарата в качестве реактора с отводом одного из продуктов реакции через мембрану.

Расчеты, приводимые ниже, основаны на предположении, что жидкость в аппарате интенсивно перемешивается, так что ее состав постоянен во всех точках аппарата, селективность и проницаемость уже не зависят от дальнейшей интенсификации перемешивания.

Периодический процесс

В этом случае для расчета могут быть использованы соотношения, полученные для аппаратов проточного типа в условиях полного перемешивания растворов в поперечном направлении.

При произвольных концентрациях растворенного вещества следует использовать выражения (I,81), (I,108) — (I,110), а при невысоких концентрациях — (I,88), (I,111) — (I,113).

Непрерывный процесс

Введем следующие обозначения:

L_0 , L_k — расход жидкости, поступающей на разделение и входящей из аппарата, кг/ч;

x_0 , x_k — массовая доля растворенного вещества в этих жидкостях;

W — выход фильтрата, кг/ч;

x_2 — массовая доля растворенного вещества в фильтрате;

F — рабочая поверхность мембраны, м².

Описание процесса можно выразить с помощью системы уравнений:

$$W + L_k = L_0 \quad (I,116)$$

$$W x_2 + L_k x_k = L_0 x_0 \quad (I,117)$$

$$W = GF \quad (I,118)$$

$$G = f(x_k) \quad (I,119)$$

$$x_2 = g(x_k) \quad (I,120)$$

Здесь (I,116) и (I,117) — уравнения материального баланса, уравнение (I,118) связывает выход фильтрата с проницаемостью мембраны и ее поверхностью, а уравнения (I,119) и (I,120) определяют проницаемость мембраны и состав фильтрата как функции концентрации жидкости в аппарате.

Решая указанную систему уравнений, получаем:

$$F = L_0 \frac{x_k - x_0}{f(x_k) [x_k - g(x_k)]} \quad (I,121)$$

$$\frac{L_k}{L_0} = 1 - \frac{x_k - x_0}{x_k - g(x_k)} \quad (I,122)$$

Проницаемость мембраны и состав фильтрата в процессе разделения не меняются и полностью описываются соотношениями (I,119) и (I,120).

Условия, при которых возможно разделение, имеют вид:

$$g(x_k) < x_0 < x_k \quad (I,123)$$

Для расчета по выражениям (I,121) и (I,122) достаточно проведения одного эксперимента в лабораторной ячейке с мешалкой, в котором определяются проницаемость мембраны и состав фильтрата при требуемой конечной концентрации раствора x_k .

Расчет процесса диалитации

В химической, пищевой, фармацевтической и ряде других отраслей промышленности часто требуется производить разделение смесей высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. Используемые в настоящее время методы очистки, такие, как диализ, экстракция, осаждение и т. п., обычно многостадийны, сложны, требуют дефицитных материалов и реагентов, сопровождаются значительными потерями продукта или ухудшением его качества. С развитием новых методов разделения — обратного осмоса и ультра-

фильтрации — для решения указанной задачи начинает применяться диафильтрация.

Диафильтрация — это способ проведения мембранных методов разделения (ультрафильтрации, обратного осмоса и некоторых других), который может использоваться в случаях, когда мембрана обладает заметно различной селективностью по отношению к разделяемым компонентам раствора. При диафильтрации в раствор вводится растворитель в количестве, равном количеству отбираемого фильтрата. Тот из компонентов, который плохо задерживается мембраной (НС), переходит вместе с растворителем в фильтрат, а компонент, по отношению к которому мембрана высокоселективна (ВС), остается в аппарате.

С помощью диафильтрации можно практически нацело разделить компоненты раствора. Если же, например, на мембране с подобными характеристиками проводить обычную ультрафильтрацию, то в результате удастся только повысить концентрацию компонента ВС в исходном растворе, а концентрация НС остается практически неизменной.

Диафильтрация на основе ультрафильтрации и обратного осмоса не сопровождается фазовыми и химическими превращениями, проводится при невысоких температурах, проста в аппаратном оформлении. Исследования показали [140, 141], что диафильтрация с применением отечественных ультрафильтрационных мембран эффективна для очистки растворов высокомолекулярных соединений от минеральных солей. Необходимо отметить, что в случае использования обратноосмотических мембран диафильтрация может также найти применение для очистки растворов многовалентных солей от примесей одновалентных солей или низкомолекулярных органических соединений.

Предлагается метод расчета периодического процесса диафильтрации, протекающего в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1-52. Мембранный аппарат 1 заполняется разделяемой смесью, после чего из емкости 2 насосом 3 в аппарат подается растворитель. Рабочее давление в аппарате поддерживается на постоянном уровне с помощью клапана 4. Фильтрат направляется в сборник 5. Жидкость в мембранном аппарате интенсивно перемешивается, так что ее состав можно считать постоянным в каждый момент времени во всех точках аппарата.

Полагая заданными количество разделяемого раствора L_0 (в кг), его состав, состав растворителя, концентрацию НС в очищенном растворе и время процесса диафильтрации τ , определим необходимое количество растворителя L_p , состав фильтрата, концентрацию ВС в очищенном растворе и рабочую поверхность мембран.

При расчете будем предполагать, что селективность мембраны по ВС и НС $\phi^{ВС}$ и $\phi^{НС}$ не зависит от концентрации компонентов в разделяемом растворе;

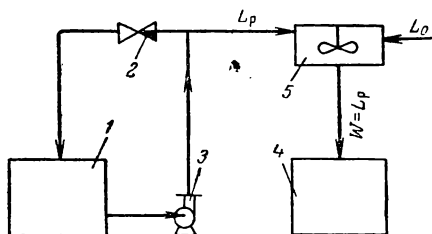


Рис. 1-52. Схема установки для проведения периодического процесса диафильтрации:

1 — мембранный аппарат; 2 — емкость; 3 — насос; 4 — клапан; 5 — сборник фильтрата.

влиянием изменения концентрации ВС в аппарате на проницаемость мембраны можно пренебречь, а зависимость проницаемости от концентрации НС имеет линейный характер:

$$G = G_1 - Cx^{\text{НС}} \quad (\text{I,124})$$

где C — константа для данной системы мембрана — раствор.

Справедливость этих допущений показана в работах [12, 137].

Запишем уравнения материального баланса по НС и ВС:

$$L_p x_p^{\text{НС}} + L_0 x_n^{\text{НС}} = L_0 x^{\text{НС}} + W \bar{x}_\phi^{\text{НС}} \quad (\text{I,125})$$

$$L_p x_p^{\text{ВС}} + L_0 x_n^{\text{ВС}} = L_0 x^{\text{ВС}} + W \bar{x}_\phi^{\text{ВС}} \quad (\text{I,126})$$

и уравнения, определяющие в дифференциальной форме концентрации компонентов в фильтрате:

$$\frac{d(W \bar{x}_\phi^{\text{НС}})}{dW} = x_\phi^{\text{НС}} = x^{\text{НС}} (1 - \varphi^{\text{НС}}) \quad (\text{I,127})$$

$$\frac{d(W \bar{x}_\phi^{\text{ВС}})}{dW} = x_\phi^{\text{ВС}} = x^{\text{ВС}} (1 - \varphi^{\text{ВС}}) \quad (\text{I,128})$$

Дифференцируя уравнение (I,125) и подставляя в полученное дифференциальное уравнение значение $d(W \bar{x}_\phi^{\text{НС}})$ из уравнения (I,127), а затем заменяя величины W (W — количество фильтрата к моменту времени τ) равными им величинами L_p , получаем:

$$\frac{dL_p}{L_0} = - \frac{dx^{\text{НС}}}{x^{\text{НС}} (1 - \varphi^{\text{НС}}) - x_p^{\text{НС}}}$$

Интегрируя левую часть от 0 до L_p , а правую от $x_n^{\text{НС}}$ до $x_k^{\text{НС}}$, приходим к выражению:

$$\frac{L_p}{L_0} = \frac{1}{1 - \varphi^{\text{НС}}} \ln \frac{x_n^{\text{НС}} (1 - \varphi^{\text{НС}}) - x_p^{\text{НС}}}{x_k^{\text{НС}} (1 - \varphi^{\text{НС}}) - x_p^{\text{НС}}} \quad (\text{I,129})$$

Отсюда можно найти количество растворителя, необходимое для проведения диафильтрации.

На основе уравнения (I,126) путем аналогичных преобразований получаем:

$$\frac{L_p}{L_0} = \frac{1}{1 - \varphi^{\text{ВС}}} \ln \frac{x_n^{\text{ВС}} (1 - \varphi^{\text{ВС}}) - x_p^{\text{ВС}}}{x_k^{\text{ВС}} (1 - \varphi^{\text{ВС}}) - x_p^{\text{ВС}}} \quad (\text{I,130})$$

Выразим отсюда $x_k^{\text{ВС}}$:

$$x_k^{\text{ВС}} = \frac{x_n^{\text{ВС}} (1 - \varphi^{\text{ВС}}) + x_p^{\text{ВС}} (\lambda - 1)}{\lambda (1 - \varphi^{\text{ВС}})} \quad (\text{I,131})$$

где

$$\lambda = \exp \frac{L_p}{L_0} (1 - \varphi^{\text{ВС}})$$

Уравнение (I,131) с учетом отношения L_p/L_0 , даваемого равенством (I,129), может использоваться для определения конечной концентрации ВС в аппарате.

Найдем средние концентрации компонентов в фильтрате. Для этого заменим в выражениях (I,125) и (I,126) текущие значения концентраций конечными значениями:

$$\bar{x}_{\Phi}^{\text{HC}} = \frac{L_0}{L_p} (x_{\text{H}}^{\text{HC}} - x_{\text{K}}^{\text{HC}}) + x_{\text{P}}^{\text{HC}} \quad (\text{I,132})$$

$$\bar{x}_{\Phi}^{\text{BC}} = \frac{L_0}{L_p} (x_{\text{H}}^{\text{BC}} - x_{\text{K}}^{\text{BC}}) + x_{\text{P}}^{\text{BC}} \quad (\text{I,133})$$

Подставляя в уравнение (I,133) величину x_{K}^{BC} , определяемую равенством (I,131), получаем:

$$\bar{x}_{\Phi}^{\text{BC}} = \frac{L_0}{L_p} \cdot \frac{(\lambda - 1) [x_{\text{H}}^{\text{BC}} (1 - \varphi^{\text{BC}}) - x_{\text{P}}^{\text{BC}}]}{\lambda (1 - \varphi^{\text{BC}})} + x_{\text{P}}^{\text{BC}} \quad (\text{I,134})$$

Выражения (I,132) и (I,134) с учетом величины L_p/L_0 из равенства (I,129) позволяют определить средние концентрации компонентов в фильтрате.

Для определения необходимой поверхности мембран используем следующее дифференциальное уравнение:

$$dL_p = GF \, d\tau \quad (\text{I,135})$$

Заменяя в уравнении (I,129) x_{K}^{HC} текущим значением x^{HC} , подставим величину x^{HC} из этого уравнения в (I,124):

$$G = G_1 - C \frac{x_{\text{H}}^{\text{HC}} (1 - \varphi^{\text{HC}}) + x_{\text{P}}^{\text{HC}} (\beta - 1)}{\beta (1 - \varphi^{\text{HC}})} \quad (\text{I,136})$$

где $\beta = \exp \frac{L_p}{L_0} (1 - \varphi^{\text{HC}})$

Перепишем выражение (I,135) с учетом (I,136) в виде:

$$F \, d\tau = \frac{dL_p}{G_1 - C \frac{x_{\text{H}}^{\text{HC}} (1 - \varphi^{\text{HC}}) + x_{\text{P}}^{\text{HC}} (\beta - 1)}{\beta (1 - \varphi^{\text{HC}})}} \quad (\text{I,136a})$$

Интегрируя левую часть этого выражения от 0 до τ , а правую от 0 до L_p , получаем:

$$F\tau = \frac{L_0}{G_1 (1 - \varphi^{\text{HC}}) - C x_{\text{P}}^{\text{HC}}} \ln \frac{(G_0 \beta - C x_{\text{H}}^{\text{HC}}) (1 - \varphi^{\text{HC}}) - C x_{\text{P}}^{\text{HC}} (\beta - 1)}{(G_0 - C x_{\text{H}}^{\text{HC}}) (1 - \varphi^{\text{HC}})} \quad (\text{I,137})$$

С помощью выражения (I,137) можно найти поверхность мембран, необходимую для проведения процесса диафильтрации в заданное время (или же определить время диафильтрации в аппарате с известной поверхностью мембран).

В тех случаях, когда растворитель, используемый для диафильтрации, не содержит примесей компонентов BC и HC ($x_{\text{H}}^{\text{HC}} = 0$, $x_{\text{P}}^{\text{HC}} = 0$), расчетные выражения (I,129), (I,131), (I,132), (I,134), (I,137) существенно упрощаются и приобретают соответственно следующий вид:

$$\frac{L_p}{L_0} = \frac{1}{1 - \varphi^{\text{HC}}} \ln \frac{x_{\text{H}}^{\text{HC}}}{x_{\text{K}}^{\text{HC}}} \quad (\text{I,129a})$$

$$x_{\text{K}}^{\text{BC}} = \frac{x_{\text{H}}^{\text{BC}}}{\left(\frac{x_{\text{H}}^{\text{HC}}}{x_{\text{K}}^{\text{HC}}} \right)^{\frac{1 - \varphi^{\text{BC}}}{1 - \varphi^{\text{HC}}}}} \quad (\text{I,131a})$$

$$\bar{x}_{\Phi}^{\text{HC}} = \frac{L_0}{L_p} (x_{\text{H}}^{\text{HC}} - x_{\text{K}}^{\text{HC}}) \quad (\text{I},132\text{a})$$

$$\bar{x}_{\Phi}^{\text{BC}} = \frac{L_0}{L_p} x_{\text{H}}^{\text{BC}} \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{x_{\text{H}}^{\text{HC}}}{x_{\text{K}}^{\text{HC}}} \right)^{\frac{1-\varphi^{\text{BC}}}{1-\varphi^{\text{HC}}}}} \right] \quad (\text{I},134\text{a})$$

$$F\tau = \frac{L_0}{G_1 (1 - \varphi^{\text{HC}})} \ln \frac{G_1 \frac{x_{\text{H}}^{\text{HC}}}{x_{\text{K}}^{\text{HC}}} - C x_{\text{H}}^{\text{HC}}}{G_1 - C x_{\text{H}}^{\text{HC}}} \quad (\text{I},137\text{a})$$

Для выполнения расчетов по предлагаемой методике обычно достаточно постановки двух опытов в лабораторной ячейке с перемешиванием. При двух различных концентрациях НС и требуемой концентрации ВС в исходном растворе определяется проницаемость мембраны, что позволяет рассчитать значения G и C , и селективность по обоим компонентам.

Пример расчета

Рассчитать процесс диафильтрации водно-спиртового раствора белка при следующих данных: количество раствора $L_0 = 1000$ кг; концентрация белка 5 масс. % ($x_{\text{H}}^{\text{BC}} = 0,05$); концентрация спирта 20 масс. % ($x_{\text{H}}^{\text{HC}} = 0,2$); допустимое содержание спирта в очищенном растворе 1 масс. % ($x_{\text{K}}^{\text{HC}} = 0,01$); продолжительность процесса очистки 10 ч. Для диафильтрации используется мембрана со следующими характеристиками при рабочих условиях: селективность по белку $\varphi^{\text{BC}} = 0,998$; селективность по спирту $\varphi^{\text{HC}} = 0,1$; проницаемость мембраны по 5%-ному водному раствору белка $G_0 = 30$ кг/(м²·ч), коэффициент $C = 50$.

Рассмотрим два случая:

1. В качестве растворителя используется дистиллированная вода ($x_{\text{P}}^{\text{BC}} = 0$, $x_{\text{P}}^{\text{HC}} = 0$).
2. В качестве растворителя используются сточные воды, содержащие 0,05% белка ($x_{\text{P}}^{\text{BC}} = 0,0005$) и 0,2% спирта ($x_{\text{P}}^{\text{HC}} = 0,002$).

Ниже дается сопоставление результатов для этих двух случаев:

Расчетный параметр	L_p , кг,	x_{K}^{BC} , масс. %	$\bar{x}_{\Phi}^{\text{HC}}$, масс. %	$\bar{x}_{\Phi}^{\text{BC}}$, масс. %	F , м ²
Дистиллированная вода	3328	4,965	5,709	0,0104	12,53
Сточные воды	3595	5,139	5,485	0,0113	13,47

Расчет для случая, когда диафильтрация проводится дистиллированной водой приводится ниже:

$$\frac{L_p}{L_0} = \frac{1}{1 - 0,1} \ln \frac{0,2}{0,01} = 3,328$$

$$L_p = 3,328 \cdot 1000 = 3328 \text{ кг}$$

$$x_{\text{K}}^{\text{BC}} = \frac{0,05}{\left(\frac{0,02}{0,01} \right)^{\frac{1-0,998}{1-0,1}}} = 0,04965 \frac{\text{кг белка}}{\text{кг раствора}}$$

$$\bar{x}_{\Phi}^{\text{HC}} = \frac{1}{3,328} (0,2 - 0,01) = 0,05709 \frac{\text{кг спирта}}{\text{кг раствора}}$$

$$\bar{x}_{\Phi}^{BC} = \frac{1}{3,328} 0,05 \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{0,2}{0,01} \right)^{\frac{1-0,998}{1-0,1}}} \right] = 0,000104 \frac{\text{кг белка}}{\text{кг раствора}}$$

$$F\tau = \frac{1000}{30(1-0,1)} \ln \frac{30 \frac{0,2}{0,01} - 50 \cdot 0,2}{30 - 50 \cdot 0,2} = 125,3 \text{ м}^2/\text{ч}$$

$$F = \frac{125,3}{10} = 12,53 \text{ м}^2$$

Сопоставление результатов показывает, что, хотя во втором случае требуемое количество растворителя и поверхность мембран несколько больше, однако при этом удается дополнительно получить 1,74 кг белка — весьма ценного продукта.

ЭКОНОМИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Вопросы экономики процессов мембранного разделения рассмотрены в ряде работ [8, 14—16, 30, 142] в основном применительно к опреснению соленых вод, очистке промышленных и коммунальных стоков и водных растворов различных веществ.

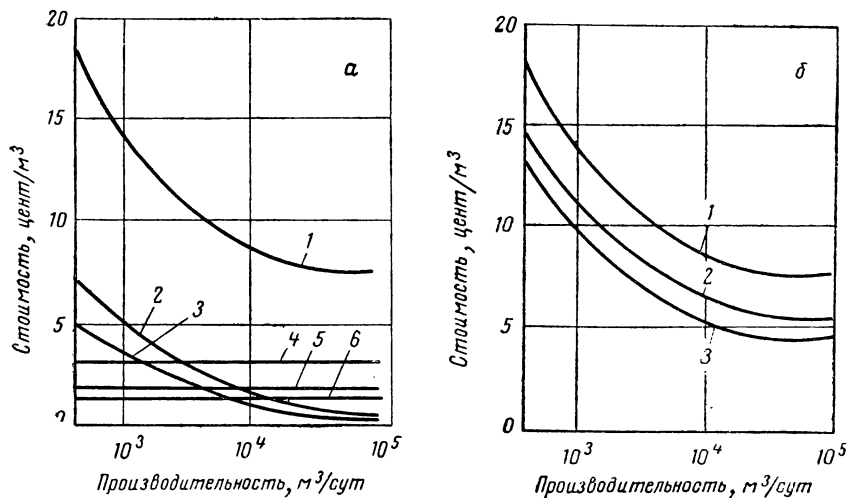


Рис. I-53. Зависимость стоимости очистки вод:

a — от производительности установок: 1 — общая стоимость; 2 — эксплуатационные расходы; 3 — капитальные затраты; 4 — стоимость смены мембраны; 5 — стоимость воды; 6 — стоимость энергии; *b* — от проницаемости мембран (на 1 кгс/см²): 1 — проницаемость мембраны 0,36 кг/(м²·ч); 2 — то же, 0,9 кг/(м²·ч); 3 — то же, 1,8 кг/(м²·ч).

Указывается [24], что для крупных установок производительностью по очищенной воде 2000 м³/сут и больше общая стоимость эксплуатации (включая амортизацию, смену мембран, затраты труда и плановую прибыль) оценивается в 2,6—10,6 центов на 1 м³ очищенной воды. Капитальные затраты ожидаются в сумме 132—265 долл. на 1 м³ суточной производительности, стоимость замены мембран — 4,3—12,9 долл. за 1 м² мембраны. В работе [30] приведены расчеты, которые показывают, что стоимость обработки сточных вод может составлять 5,3—9,3 центов за 1 м³ очищенной воды в зависимости от размера установок,

концентрации растворенных веществ в воде и требований предварительной обработки стоков. Ожидается, что развитие мембранной технологии в ближайшие годы снизит эту стоимость до 4—5 центов за 1 м³.

В тех случаях, когда обратный осмос и ультрафильтрация будут единственными возможными методами очистки (например, при разделении легко полимеризующихся нетермостойких и взрывоопасных растворов), требования к стоимости могут быть значительно снижены.

На рис. 1-53 представлены графики, иллюстрирующие зависимость стоимости очистки воды методом обратного осмоса от производительности установки. Хотя стоимость очистки воды на небольших установках выше, чем на крупных, тем не менее и эта стоимость представляется небольшой в сравнении с затратами на другие методы очистки. Сообщается, что установки невысокой производительности (38 м³/сут) стоят 15 000 долл., а эксплуатация их обходится в 13 центов за 1 м³ очищенной воды. Стоимость установки для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств производительностью ~ 400 м³/сут. по очищенной воде оценивается в 137 тыс. долл.

В табл. 1-12 представлена [15, с. 550] зависимость капитальных затрат по проектным данным от производительности установок с различными по конструкции мембранными аппаратами.

Таблица 1-12. Капитальные затраты (в млн. долл.) на изготовление установок различной производительности для опреснения соленых вод [15, с. 550]

Мембранный аппарат	Производительность по опресненной воде, м ³ /сут.		
	3 800	38 000	190 000
Фильтр-пресс	0,606	4,65	17,5
Рулонные фильтрующие элементы	0,42	2,85	10,6
На основе полых волокон	0,419	2,55	9,43

Для установок большой производительности большая разница в общей стоимости в значительной степени определяется стоимостью труб с запорными устройствами, которая для аппаратов фильтр-прессного типа достигает 30%, а для аппаратов с полыми волокнами составляет всего 6—9% общей стоимости установки. Стоимость мембран относительно невелика и, в зависимости от конструкции аппарата, составляет 1—3% общей стоимости установки.

В работах [8, 14—16, 24, 39, 143] обобщается опыт эксплуатации установок обратного осмоса и ультрафильтрации, изготавливаемых в США и Англии. Указывается [30], что несмотря на то, что эти методы начали развиваться сравнительно недавно, более 1000 действующих установок различной производительности поставляют воду, пригодную для бытовых, промышленных и сельскохозяйственных целей; сооружаются крупные установки производительностью до 4000 м³/сут.

Существует мнение, что в ряде случаев наиболее эффективным будет использование обратного осмоса и ультрафильтрации в сочетании с другими способами разделения. Так, указывают [31], что при очистке сточных вод с высоким содержанием растворенных веществ целесообразно использовать обратный осмос для первичной обработки с последующей окончательной очисткой воды на ионообменных установках.

Уместно еще раз отметить, что применение мембранных методов для очистки стоков позволяет не только предохранять природные воды от загрязнения, но и повторно использовать очищенную воду. Поскольку эти методы являются регенерационными, то они дают возможность еще извлекать из сточных вод ценные продукты, что делает сам процесс, т. е. очистку стоков, рентабельным, экономически целесообразным (табл. 1-13).

Так, очень перспективно применение мембранных методов для очистки сточных вод сыроваренных заводов, на которых в США и Дании построено несколько опытно-промышленных установок для извлечения пищевых белков, лактозы, витаминов и молочной кислоты. Эти установки состоят из двух последовательно включенных мембранных элементов. На первой ступени ультрафилтрационно отделяется и концентрируется пищевой белок. Этот белок после промывки и сушки используется для приготовления детских питательных смесей и обогащения полноценными белками других пищевых продуктов. Пропедавшая через мембрану первой ступени сыворотка, уже не содержащая белков, поступает на вторую ступень — обратноосмотическую, где выделяется лактоза, молочная кислота и витамины. Пропедавшая через эту ступень вода с очень небольшим содержанием примесей низкомолекулярных органических веществ может быть сброшена в обычную канализацию.

Как видно из таблицы (по данным Управления по соленым водам США), на сыроваренных заводах этой страны ежегодно сбрасывается в реки 10 млн. м³ сыворотки. Вносимое этой сывороткой в водоемы загрязнение эквивалентно загрязнению, которое вносилось бы с неочищенными сточными водами городов с населением 13 млн. человек. При извлечении из этой сыворотки белков мембранным методом можно получить пищевые белки на сумму более 100 млн. долл.

Таблица I-13. Перспективы применения регенерации растворенных веществ из промышленных сточных вод [30]

Сточные воды	Годовой объем стоков, млн. м ³	Регенерируемый продукт	Экономические показатели регенерации, цент/кг регенерируемого продукта		Расчетные капиталовложения на осуществление мембранных процессов (в млн. долл.) за периоды		
			себестоимость	цена	1970—1975 гг.	1975—1980 гг.	1980—2000 гг.
Сыроваренных производств	10	Сухая сыворотка	22	55	15	25	125
Целлюлозно-бумажных предприятий	—	Лигно-сульфонаты, сахара, смолы, ванилин	11—22	18—55	42	110	572
Протравочные растворы	4	Серная кислота, железо	0,93	7,7 7,4	5	20	115
Гальванических производств	0,4	Хром, никель, кадмий, серебро	—	90—135	25	25	50
Кислые дренажные	8	Серная кислота, железо	—	7,7 7,4	2	10	400
Органических производств	—	Ацетат-целлюлоза, фенол и др.	22—33	67—220	—	—	—

в год. Этого количества белков достаточно для обеспечения белковым рационом в течение года около 20 млн. человек при цене пищевого белка около 50 центов за 1 кг. Затраты на оборудование сырозаводов установками для извлечения белков и молочного сахара окупятся за 14—16 месяцев.

Сравнительная оценка стоимости установок вакуумной выпарки и ультрафильтрации для концентрирования сыворотки (производительность 225 т/сут) приведена ниже:

Принцип концентрирования	Капитальные затраты, долл.	Производственные затраты, долл.
Вакуумная выпарка, 2 стадии	235 000 *	90 000
Ультрафильтрация	125 000	40 000

* Без учета стоимости оборудования для получения пара.

На рис. I-54 представлена зависимость экономических показателей различных установок от производительности по исходному раствору [144].

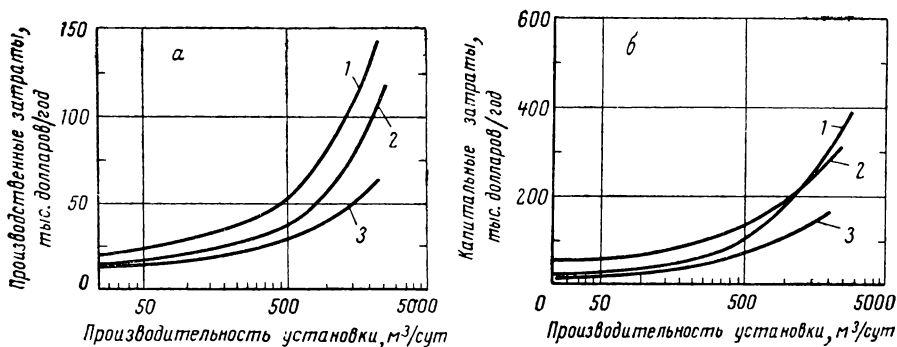


Рис. I-54. Зависимость производственных (а) и капитальных (б) затрат от производительности установок для выделения протеинов сыворотки:

1 — концентрирование сыворотки вакуум-выпаркой (до содержания 40% сухих веществ);
2 — фракционирование сыворотки и концентрирование протеинов ультрафильтрацией;
3 — концентрирование сыворотки ультрафильтрацией.

По данным этого же Управления, на приобретение мембранных установок для целей выделения побочных продуктов из стоков до 2000 г. будет затрачено примерно 1,5 млрд. долл. Однако эта цифра не так уж велика, как кажется на первый взгляд, так как только в 1971—1975 гг. в США на строительство очистных станций (для очистки промышленных и коммунальных стоков) предполагалось израсходовать 12 млрд. долл. [30]. В 1975—1980 гг. эта цифра, по-видимому, удвоится. В связи с этим ведутся интенсивные исследования новых процессов очистки и разработка нового оборудования.

Анализ литературных и собственных данных дает все основания полагать, что обратный осмос и ультрафильтрация являются наиболее перспективными методами очистки сточных вод и с развитием промышленной базы по изготовлению мембран и соответствующей аппаратуры займут ведущее место в решении проблемы защиты природных вод.

Приведенные в этом разделе данные по экономике процессов обратного осмоса и ультрафильтрации следует рассматривать как ориентировочные, так как в каждом конкретном случае на экономику процесса могут повлиять специфические для этого случая факторы (концентрация исходного раствора и необходимая степень его концентрирования, продолжительность нормальной работы мембраны в данном растворе и т. п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Merten U. Desalination by Reverse Osmosis. Cambridge, Massachusetts, MIT Press, 1966. 220 p.
2. Дытнерский Ю. И. и др. ТОХТ, 1968, № 5, с. 651—664; Хим. пром., 1968, № 12.
3. Reverse Osmosis Membrane Research, Edited by H. K. Lonsdale and H. E. Podall, Plenum Press, New York, 1972, 504 p.
4. Spiegler K. S. Salt-Water Purification. New York — London, Wiley, 1962. 164 p.; Principles of Desalination. New York, Acad. Press, 1966. 272 p.; Ultrafiltration, N. Y., Acad. Press, 1960, 302 p.
5. Hunter Y. A., Press. Am. Power Conf., 1965, v. 27, p. 187.
6. Дытнерский Ю. И. и др. Хим. пром., 1971, № 12, с. 895—899.
7. Proceedings of the Fourth International Symposium on Fresh Water from the Sea. V. 4. R. O., Heidelberg, 9—14 September, 1973.
8. Industrial Processing with Membranes (eds. Lacey R. E., Loeb S.). New York, Wiley, 1972, 408.
9. Merten U., Ind. Eng. Chem. Fund., 1968, v. 7, № 2, p. 220—223.
10. Walters S., Mechanical Eng., 1968, April, p. 104—105.
11. 1-я Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей (ВКММ), М., 30 мая — 1 июня 1973 г. Тезисы докладов. Изд. МХТИ. 284 с.
12. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Довандай, ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 24—27.
13. Dytnerski Yu. I. Rozdzielanie mieszanin ciektych za pomoca membran z polimerow. Warszawa, WNT, 1970. 199 p.
14. Rickles R. N. Membranes: Technology and Economics. New York, Park Ridge, 1967. 187 p.
15. Sourirajan S. Reverse Osmosis. London, Logos, 1970. 578 p.
16. Membrane Science and Technology (ed. Flinn J.). N. Y., Plenum Press, 1970. 280 p.
17. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966. 575 с.
18. Sourirajan S., Nature, 1964, v. 203, p. 1348; Ind. Eng. Chem. Fund., 1963, v. 2, p. 51—54; 1964, v. 3, p. 206—210.
19. Коресек J., Sourirajan S., Ind. Eng. Chem. Proc. Design Development., 1970, v. 9, № 1, p. 5—9; Can. J. Chem., 1969, v. 47, p. 3467—3469.
20. Дытнерский Ю. И. В кн.: Тезисы докладов совещания по методам разделения растворов и опреснению воды с помощью полупроницаемых мембран. М., 23—24 марта 1972 г. Изд. МХТИ, с. 3—5.
21. Поляков Г. В., Дытнерский Ю. И., Плановский А. Н. В кн.: Тезисы докладов совещания по методам разделения растворов и опреснению воды с помощью полупроницаемых мембран. М., 23—24 марта 1972 г. Изд. МХТИ, с. 14—15.
22. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Лукавый Л. С. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1972, № 69, с. 250—253; ВКММ. М., изд. МХТИ, 1973, с. 28—30.
23. Снегирева Н. С., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973, с. 163—165.
24. Michaels A. S., Chem. Eng. Progr., 1968, v. 64, № 2, p. 31—39.

25. Я ров ен ко В. Л. и др. Фермент, и спирт. пром., 1972, № 6, с. 14—16.
26. Henderson L. W. e. a. Trans. Am. Soc. Artifical Internal Organs, 1967, v. 13, p. 216—221.
27. Белов Н. И., Липатов Н. Н. Молочная пром., 1970, № 5, с. 17.
28. Merson R. L., Morgan A. I. In: Reverse Osmosis for Food Concentr. Research Confer. on Reverse Osmosis. San Diego, Calif., 1967, p. 112—120.
29. Michaels A. S., Food Prod. Develop., 1971, v. 5(1), p. 64—74.
30. Channabasappa K. C., Water and Wastes Eng., 1970, v. 7, № 15, p. A5—A19.
31. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Добровольский А. А. Очистка сточных вод обратным осмосом и ультрафильтрацией. М., изд. НИИТЭхим, 1973. 22 с.
32. Дытнерский Ю. И. и др. Очистка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности обратным осмосом и ультрафильтрацией. М., изд. ВНИПИИлеспром, 1973. 42 с.
33. Nauck A. R., Sourirajan S., Environmental Sci. Techn., 1969, v. 3, № 12, p. 1269—1283.
34. Testa L. A., Bruins P. E., Modern Plastics, 1968, № 5, p. 141—142.
35. Cecil L. K., Chem. Eng., 1969, № 5, p. 102—110.
36. Merten U., Bray D. T., Journ. WPCF, 1966, v. 38, № 3, p. 397—402.
37. Hindin E., Bennett P. J., Water and Sewage Works, 1969, v. 116, № 2, p. 66—69.
38. Ironside R., Sourirajan S., J. Water Res., 1967, v. 1, № 2, p. 179—184.
39. Brian L., Filtration and Separation, 1971, № 6, p. 715—717.
40. Дытнерский Ю. И. и др. «Атомная энергия», 1973, № 6, с. 405—408; ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973, с. 86—89.
41. Дытнерский Ю. И. и др. Бум. пром., 1972, № 7, с. 22—24.
42. Cooke W. P., Desalination, 1969, v. 7, № 1, p. 31—38; Effluent Water Treat. J., 1970, v. 10, № 2, p. 89—93.
43. Moore R. E., Austr. Chem. Proc. Eng., 1972, № 2, p. 9—14.
44. Рахманин Ю. А. и др. ВКММ, М., изд. МХТИ, 1973, с. 55—57.
45. Эльпинер Л. И. и др. ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., стр. 58—60.
46. Гагаринский Ю. В., Океан глазами химиков, «Правда», 17 марта 1973 г.
47. Schmitt R. P., Army Res. Developm., 1971, v. 12, № 3, p. 64—70.
48. Пат. США 3060119 (1962).
49. Hendl F. J., J. Am. Rocket Sci., 1962, № 12, p. 187—191.
50. Чижев С. В. и др. В кн.: Космическая биология и авиакосмическая медицина. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции. г. Калуга, 1972, Т. 1. Москва — Калуга, 1972, изд. ПК ВНИИМИ, с. 231—232.
51. Kesting R. E. Synthetic Polymeric Membranes. New York, McGraw-Hill, 1971. 480 p.
52. Loeb S., Sourirajan S., Adv. Chem. Ser., 1963, № 38, p. 117—127; пат. США 3133132, 3133137 (1964).
53. Cellulose and Cellulose Derivatives (ed. Spurlin H. M.). N. Y., Interscience Publ., Inc., 1955, pt. 3, 1087.
54. Anon., Science, 1964, v. 143, № 3603, p. 249.
55. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1972. 552 с.
56. Thiele H., Hallich K., Koll. Z., 1959, Bd. 163, S. 115—119.
57. Vieth W. R., Baddouf F. R., U. S. Office of Saline Water. Res. a. Developm., Progress Rep., 1967, № 274.
58. Sharples A., U. S. OSW, RDPR, 1969, № 329.
59. Saltonstall C. W., U. S. OSW, RDPR, 1968, № 360.
60. Thomas W., U. S. OSW, RDPR, 1969, № 460.

61. Merten U., U. S. OSW, RDPR, 1968, № 375.
62. Michaels A. S., Miekka R. G., J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 10, p. 1765—1773.
63. Michaels A. S., Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, № 10, p. 32—40.
64. Michaels A. S., U. S. OSW, RDPR, 1965, № 149.
65. Riley R. L., Desalination, 1970, v. 8, № 2, p. 177—184.
66. Франц. пат. 1373829 (1958).
67. Shinohara J., Mukojama E., Mukai K., Nippon Isotope Kagi Habunshu, 1958, № 2, p. 137—141.
68. Власов А. В. и др. Хим. волокна, 1963, № 6, с. 24—26.
69. Намтон Н. Г., Soc. Plast. Eng. J., 1958, v. 14(3), p. 40.
70. Карелин Ф. Н., Лишневский В. А., Труды ВНИИВОДГЕО, 1971, вып. 29, с. 39—41.
71. Салдадзе К. М. и др. ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973, с. 145—147.
72. Орлов А. К., Неверова А. А., Котяхов Е. А., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 137—139.
73. Перепечкин Л. П. и др., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 130—131.
74. Нефедова Г. З. и др., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 132—134.
75. Гулямов Т. и др., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 143—144.
76. Дытнерский Ю. И., Поляков Г. В., Захаров С. Л. Хим. пром., 1972, № 7, с. 24—25.
77. Ананич Н. И. и др., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 154—157.
78. Kraus K. A., Shor A. I., Desalination, 1967, v. 2, № 2, p. 243—250.
79. Дытнерский Ю. И. и др., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 151—153.
80. Hummers W. S., Offeman R. E., J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1339—1352.
81. U. S. OSW, RDPR, 1969, № 418.
82. Flowers L. C., Sestrich D. E., Daniel B., Appl. Polymer Symp., 1970, № 13, p. 85—98.
83. U. S. OSW, RDPR, 1967, № 281; 1969, № 532, 466; 1971, № 661, 730.
84. Marcinkowsky A. E., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 88, p. 5744—5749.
85. Пат. США 3449245 (1969).
86. Kraus K. A., Science, 1966, v. 151, № 3707.
87. Kuppers J. e. a., J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 4, p. 969—987.
88. Пат. США 3331772 (1967).
89. Дытнерский Ю. И. и др., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 148—150.
90. Shor A. J. e. a., J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 6, p. 2200—2206.
91. Kesting R. E., J. Coll. Interface Sci., 1968, v. 28, p. 156—160; J. Macromol. Sci. Chem., 1969, v. 3, № 1, p. 157—162.
92. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Под ред. И. И. Жук-ова, М. — Л., АН СССР, 1956. 352 с.
93. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы. М., «Мир», 1964. 349 с.
94. Лаврентьев В. В., Кореневская Н. С. «Медицинская техника», 1969, № 1, с. 14—16.
95. Рожанская Т. И., Данилова М. Я. Прикл. хим., 1970, т. 43, № 9, с. 2034—2038; ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 93—95.
96. Цюрупа Н. Н. Закономерности дисперсности коллоидных систем. Докт. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961.
97. Чизмаджев Ю. А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М., «Наука», 1971. 182 с.
98. Орлов А. К. и др., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 43—45.
99. Chem. Eng., 1971, v. 78, № 3, p. 28—29.
100. Пат. США 3400074 (1968); 3401798 (1968).
101. Ясминов А. А., Добровольский А. А., Майзлик Д. Л. Деминерализация и очистка воды методом обратного осмоса. СЭВ, Прило-

- жение № 51. М., изд. Постоянной комиссии по химической промышленности, 1973. 80 с.
102. Дытнерский Ю. И., Головин В. Н., Кочергин Н. В. В кн.: Массообменные процессы химической технологии. Вып. 1. М., «Химия», 1965, с. 92—93.
 103. Sherwood T. K. e. a., Ind. Eng. Chem. Fund., 1965, v. 4, p. 113—123; 1967, v. 6, № 1, p. 2—10.
 104. Srinivasan S., Tien C., Desalination, 1967, v. 3, № 1, p. 5—24.
 105. Kimura S., Sourirajan S., Ind. Eng. Chem. Proc. Design Developm., 1968, v. 7, № 1, p. 41—48; № 4, p. 539—547; 1969, v. 8, № 1, p. 79—91.
 106. Thomas D. G., Watson I. S., Ind. Eng. Chem. Proc. Design Developm., 1968, v. 7, № 3, p. 397—401.
 107. Johnson A. K., Acrivos A., Ind. Eng. Chem. Fund., 1969, v. 8, № 2, p. 359—361.
 108. Раманадхан К., Гилл В., AIChE Journ., 1969, v. 15, № 6, p. 872—882.
 109. Лукавый Л. С. и др. ТОХТ, 1970, № 5, с. 763—767.
 110. Reid C. E., Spenser H. G., J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 4, p. 354—368.
 111. Дытнерский Ю. И., Поляков Г. В., Лукавый Л. С. ТОХТ, 1972, № 4, с. 628—631.
 112. Загорец П. А., Ермаков В. И., Грунау А. П. ЖФХ, 1965, т. 39, № 1, с. 9—12.
 113. Dytnerski J. I. In: Rilem/IUPAK, Intern. Symp. Pore Structure and Propert. of Materials, Sept. 18—21, 1973, Prague. V. 2. Prague, p. 149—163.
 114. Loeb S., Sourirajan S., Adv. Chem. Ser. 1963, № 38, p. 117—123.
 115. Reid C. E., Breton E. J., J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 1, p. 133—136.
 116. Baddour F. R. e. a., U. S. OSW, RDPR, 1965, № 144; 1967, № 274; J. Coll. Sci., 1965, v. 20, p. 1057—1060; 1966, v. 22, p. 588—597.
 117. Каммермейер К., Хагербаум Д. Н., AIChE Journ., 1955, v. 1, p. 215—219.
 118. Lonsdale H. K. e. a., U. S. OSW, RDPR, 1964, № 111; 1965, № 150; 1966, № 208; 1969, № 484.
 119. Banks W., Sharples A., U. S. OSW, RDPR, 1965, № 143; J. Appl. Chem., 1960, v. 16, p. 153—156.
 120. Ticknor L. B., J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 12, p. 1483—1495.
 121. Binning R. C. e. a., Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, p. 45—50.
 122. Герасимов Я. И. Курс физической химии. Т. 1, М., «Химия», 1964. 624 с.
 123. Glueckauf E. In: First Intern. Symp. on Water Desalination. Washington, October, 1965, p. 143—158.
 124. Mears P., Europ. Polymer J., 1966, v. 2, № 3, p. 241—243.
 125. Scatchard G. J., J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 5, p. 1056—1064.
 126. Карелин Ф. Н., «Труды ВНИИ ВОДГЕО», 1971, вып. 29, с. 41—45; ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 21—23.
 127. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., изд. АН СССР, 1957. 179 с.
 128. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1968. 352 с.
 129. Мищенко К. П. ЖФХ, 1952, т. 26, вып. 12, с. 1736—1760.
 130. Дракин С. И. Журн. структ. хим., 1963, т. 4, № 4, с. 514—520.
 131. Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 16—18.
 132. Дерягин Б. В., Нерпин С. В., Чураев Н. В. Коллоид. ж., 1964, т. 26, № 1, с. 3—7.

133. Martsuura T., Sourirajan S., J. Appl. Polymer, Sci., 1972, v. 16, № 7, p. 1663—1686; 1973, v. 17, № 4, p. 1043—1071; 1974, v. 18, № 2, p. 567—588.
134. Алцыбеева А. И., Белоусов В. П., Морачевский А. Г. В кн.: Химия и термодинамика растворов. Вып. 1. М. — Л., «Химия», 1964, с. 145—156.
135. Маленков Г. Г. Журн. структ. химии, 1966, т. 7, № 3, с. 331—333.
136. Kitnaga S., Sourirajan S., AIChE Journ., 1967, v. 13, p. 497—502; Ind. Eng. Chem. Proc. Design Developm., 1967, v. 6, p. 504—510; 1968, v. 7, p. 197—201.
137. Огуа Н., Sourirajan S., AIChE Journ., 1969, v. 15, № 6, p. 829—841; 1969, v. 15, № 5, p. 780—788.
138. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г. Хим. и нефтехим. машин-ностроен., 1973, № 5, с. 15—18.
139. Горский В. Г., Кочаров Р. Г., Бродский В. В., Инж. физ. ж., 1966, № 3, с. 314—320.
140. Дытнерский Ю. И., Романенко Ю. К., Кочаров Р. Г., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 109—111.
141. Стремовский Л. Л., Дытнерский Ю. И., Романенко Ю. К., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 99—101.
142. Коваленко М. П., Копышев Т. В., Орлов А. К., ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973 г., с. 83—85.
143. Ammerlaan A. C. F., Lueck B. F., Wiley A. J., Pulp and Paper, 1968, v. 42, № 15, p. 38—43.
144. Lacey R. E., Chem. Eng., 1972, v. 79, № 19, p. 56—59.

ИСПАРЕНИЕ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ

Сущность метода заключается в следующем. Разделяемая жидкая смесь (рис. II-1) вводится в соприкосновение с одной стороной полупроницаемой мембраны. Проникшие через мембрану пары, состав которых зависит от температуры и состава исходной смеси, материала мембраны и ряда других факторов [1, с. 113, 2], отводятся в поток инертного газа или при вакуумировании и конденсируются.

В качестве полупроницаемых мембран при разделении смесей методом испарения через мембрану обычно применяют полимерные пленки (целлофановые, полиэтиленовые и др.).

Впервые явление селективной проницаемости было обнаружено Коленбергом [3] на каучуковых мембранах для смесей углеводород — спирт. В дальнейшем сначала Фреем [4], а затем Валлачем [5] и Робертсоном [6] была показана возможность использования этого явления для концентрирования молока, кофейного эк-

Таблица II-1. Скорость и селективность разделения жидких смесей испарением через мембрану [7]

Раствор	X_A масс. %	Y_A масс. %	Материал мембраны	$t_{ж}, ^\circ\text{C}$	Проницаемость G , л/(м ² ·ч)
Вода — изопропанол	12 50	81 89	Целлофан	80 80	1,9 4,8
Вода — метанол	18	63	»	80	4,6
Вода — гидразин	77 30	92 59	» »	40 40	2,4 1,0
Вода — диметилгидразин	38 90	99,5 99,5	Ацетатцеллюлоза	40 40	6,0 3,3
Бензол — изопропанол	10 90	48 96	Полиэтилен »	60 60	0,2 3,2
<i>n</i> -Гексан — <i>n</i> -октан *	42,2	78	»	53	1,4
Бензол — <i>n</i> -гексан *	57,3	61,9	»	53	4,9

* По данным работы [1].

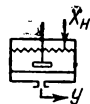

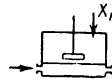
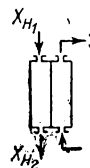
стракта, латекса, для разделения некоторых смесей углеводородов и других систем. В табл. II-1 приведены примеры разделения испарением через мембрану ряда смесей [1, 7].

Исследованиями последних лет была показана перспективность промышленного использования нового метода разделения, что определило дальнейшее интенсивное его изучение.

Эффективность данного метода обычно выражают с помощью коэффициента (фактора) разделения α :

$$\alpha = \frac{X_A Y_B}{X_B Y_A} \quad (\text{II},1)$$

Таблица II-2. Принципиальные схемы работы разделительных аппаратов

Методика	Принцип работы аппарата	Метод отвода пара	Принципиальная схема работы аппарата
I	Однократная загрузка аппарата исходной жидкой смесью (постоянство концентраций обеспечивается периодической подачей в аппарат легкопроникающего компонента или избытком разделяемой смеси [7—10, 12—25])	Испарение в вакуум	 <p>а) $X_H \approx \text{const}$ б) $X_H \neq \text{const}$</p>
II	Непрерывный ввод исходной жидкой смеси; непрерывный вывод из аппарата непроникающей смеси [4]	То же	 <p>а) $X_{H1} \approx X_{H2}$ б) $X_{H1} \neq X_{H2}$</p>
III	Однократная загрузка аппарата исходной жидкой смесью (постоянство концентраций обеспечивается периодической подачей в аппарат легкопроникающего компонента или избытком разделяемой смеси) [5]	Испарение в поток инертного газа	 <p>а) $X_H \approx \text{const}$ б) $X_H \neq \text{const}$</p>
IV	Непрерывный ввод исходной жидкости; непрерывный вывод из аппарата непроникающей смеси [4—6]	То же	 <p>а) $X_{H1} \approx X_{H2}$ б) $X_{H1} \neq X_{H2}$</p>

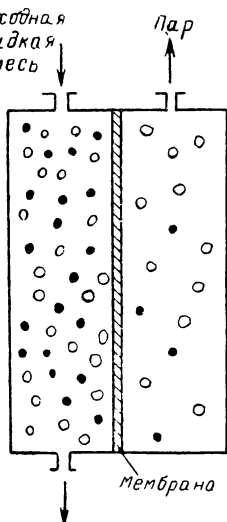
где X_A и X_B — концентрация компонентов A и B в исходной смеси; Y_A и Y_B — концентрация компонентов A и B в проникшем через мембрану паре.

Обобщение и даже сравнение литературных данных по скорости и селективности разделения испарением через мембрану в настоящее время представляет значительные трудности. Это связано не только с тем, что проведенных исследований далеко недостаточно для того, чтобы сделать более или менее общие выводы, но и с разнообразием методик исследований, сходимость результатов которых в ряде случаев вызывает сомнение.

Процесс разделения смесей испарением через мембрану может быть проведен различными методами, отличающимися принципом работы разделительного аппарата (табл. II-2).

Они различаются способами отвода паров проникшей через мембрану смеси (испарение под вакуумом, испарение в поток инертного газа), а также характером движения жидкой смеси в аппарате и характером изменения ее концентрации. Выбор той или иной схемы работы аппарата в основном определяет методику исследований различных авторов.

Рис. II-1. Схема разделения жидких смесей испарением через мембрану.



Отметим, что приведенная в табл. II-2 классификация не учитывает некоторых конструктивных особенностей установок (использование мембран в виде листов и трубок, характеристику опорных решеток — подложек), различные методы термостатирования и др.

ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА И ЭКОНОМИКА ПРОЦЕССА

Исследования показали [1, 10, 11, 26—38], что методом испарения через мембрану возможно: обезвоживать растворы спиртов; разделять азеотропные смеси, углеводороды разных классов (например, отделять насыщенные углеводороды от ненасыщенных, алифатические от алициклических, повышать октатонное число топлив), водные растворы органических кислот, кетонов, аминов; смещать равновесие в химических реакторах путем удаления одного из продуктов реакции (например, воды в реакции этерификации); очищать сточные воды химических производств и т. п.

Разделение водных растворов спиртов. Исследования Кузнецова и Малюсова [10], Хейслера с сотр. [26], Сандерса и Чу [18, 20, 21], Биннинга и Джеймса [19, 27, 28] показали, что с помощью целлофановых и некоторых других пленок достигается значительное разделение за одну ступень (рис. II-2, II-3) при высокой удельной производительности мембраны.

Наилучшие результаты получены в опытах с растворами изопропилового, *n*-пропилового и *n*-бутилового спиртов (рис. II-3, а). Так, для смеси изопропанол — вода [18] скорость проникания менялась от 24 до 2 л/(м²·ч) при изменении концентрации воды в исходной смеси от 50 до 10%. Для разделения указанной смеси была создана [18, 20] непрерывнодействующая пилотная установка с рабочей площадью мембраны $F = 1,86 \text{ м}^2$ (материал мембраны не указывается), а затем полупромышленная установка с $F = 93 \text{ м}^2$.

Эксплуатация этих установок показала, что мембрана устойчиво работала в течение продолжительного времени (см. рис. II-3, б). Было отмечено [20]

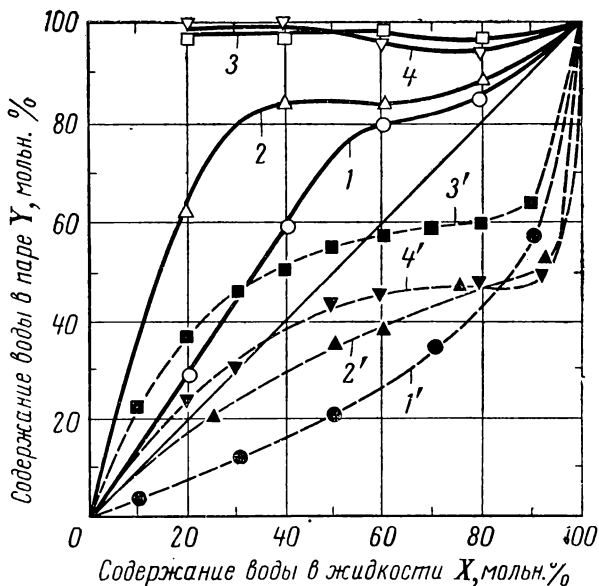


Рис. II-2. Сравнение результатов, полученных при испарении ряда бинарных водных растворов через целлофановую мембрану (сплошные линии) [10] с данными по равновесию жидкость—пар (штриховые линии) [11]:

1 — метанол; 2 — этанол; 3 — пропанол; 4 — изопропанол.

хорошее совпадение результатов, полученных в лабораторных экспериментах и на полупромышленной установке. Подтвердилась также правильность методики, предложенной в работах [18, 20], для оценки стоимости разделения методом испарения через мембрану.

Как следует из рис. II-2, сравнительно невысокая селективность наблюдается при разделении смеси метанол — вода с помощью целлофановых мембран [10], особенно при высоких концентрациях метанола в жидкости. Эти результаты Кузнецова и Малюсова подтвердились в экспериментах Картера и Яганасамы [7, 23], в которых было показано также, что при добавлении в исходную смесь 0,5% лимоннокислого натрия селективность разделения значительно улучшается, аналогично тому, как это описано в работе [26] при разделении водных растворов этанола.

Приводятся [18, 20, 21] также примеры разделения и других водных растворов органических соединений (например, метилэтилкетон, диоксан, ацетонитрил, *n*-бутиламин, пиридин, пиколин, формальдегид, муравьиная и уксусная

кислоты и др.), концентрирование которых представляет интерес для промышленности. Большинство из них образуют с водой азеотропные смеси, и разделение их обычными методами затруднительно.

Разделение азеотропных смесей. Одним из достоинств метода разделения смесей испарением через мембрану является возможность разделения азеотропных смесей [1, 18, 21, 29—31]. Причем особенно эффективным для этого случая разделения представляется сочетание метода испарения через мембрану с обычными методами дистилляции [30].

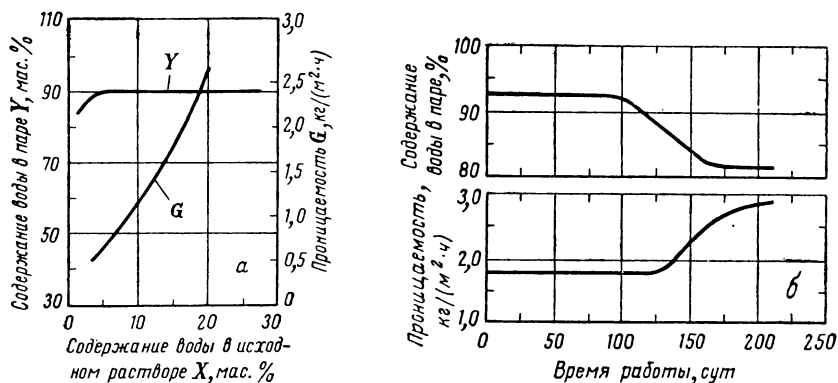


Рис. 11-3. Зависимость скорости и селективности разделения смеси вода — изопропанол [18, 20] (материал мембраны, температура разделения и другие условия эксперимента не приводятся):

а — от содержания воды в исходном растворе; б — от времени работы мембраны.

Исследовано [1, 31] разделение ряда азеотропных смесей испарением через пропиленовые мембраны. Для разделения выбирали смеси, не содержащие воду. В большинстве случаев один из компонентов смеси являлся хорошим растворителем для пропилена, а второй — кислородсодержащим углеводородом, не растворяющим пропилен (табл. 11-3).

Таблица 11-3. Разделение азеотропных смесей испарением через полипропиленовую мембрану [1, 31] (температура исходной смеси во всех опытах $t_{ж}=61^{\circ}\text{C}$)

Смесь А — В	Температура кипения смеси азеотропного состава, $^{\circ}\text{C}$	Толщина мембраны, мкм	Концентрация компонента А, объемн. %		Проницаемость G, л/(м ² ·ч)
			в растворе	в паре	
Четыреххлористый углерод — изопропиловый спирт	68,95	44,3	31	75	0,22
Трихлорэтилен — изопропиловый спирт	75,5	51,3	45,5	89,5	1,92
Толуол — уксусная кислота	104	40,5	68,8	85,5	3,9
n-Ксилол — уксусная кислота	115,25	64,5	24,5	70,0	0,53
Бензол — циклогексан	77,5	44,3	56,0	63,0	11,6
Толуол — n-бутиловый спирт	105,7	44,3	71,5	93,0	6,45

Как видно из табл. II-3, селективность разделения была высокой. Проницаемость для некоторых смесей может быть повышена путем увеличения температуры разделяемой смеси (стр. 150). В этой связи уместно отметить, что полипропиленовые мембраны по сравнению с полиэтиленовыми, не уступая последним в скорости и селективности разделения при низких температурах, более устойчивы в работе при высоких температурах разделяемой смеси.

На рис. II-4 представлена принципиальная схема промышленной установки [32] для разделения азеотропной смеси пиридин — вода с помощью мембран из облученного полиэтилена ($F = 280 \text{ м}^2$) и регенерированной целлюлозы ($F = 176 \text{ м}^2$) толщиной 12,7 мкм. Проникающая через полиэтиленовую мембрану смесь (1410 кг/ч), содержащая 85% пиридина, направляется для дальнейшего концентрирования в ректификационную колонну 1, откуда снова возвращается в разделительные камеры 2. Обогащенная водой (88%) смесь направляется в колонну 3.

Использование ректификации предусматривается и в установке [19, 27, 28] для разделения тройной азеотропной смеси изопропанол — этанол — вода (рис. II-5). Как показала сравнительная экономическая оценка, затраты на оборудование, эксплуатационные расходы и стоимость единицы готового продукта в этом случае соответственно на 31, 15 и 20% ниже, чем при азеотропной дистилляции с гексаном, применяемой в настоящее время.

Общая стоимость установки производительностью $\sim 50\,000 \text{ м}^3/\text{год}$ (по 92,5%-ному изопропанолу) при селективности мембраны 84% составит 147,4 тыс. долл., а эксплуатационные затраты — 71,3 тыс. долл. Предполагаемый срок окупаемости — около двух лет.

Мамедовой, Багровой, Галустян [35] разработана схема абсолютирования изопропанола, полученного прямой гидратацией пропилена, до сорта А (ГОСТ 9805—69) с применением метода испарения через мембрану из регенерированной целлюлозы азеотропной смеси изопропанол — вода. Предварительное технико-экономическое сравнение с существующей схемой абсолютирования азеотропной ректификацией с диизопропиловым эфиром показало целесообразность концентрирования изопропанола мембранным методом до 95—96% с последующей ректификацией для получения изопропанола сорта А.

Разделение смесей углеводородов. Обычно при разделении углеводородов достигается лишь обогащение смеси одним или несколькими компонентами, как это имеет место при разделении изомеров ксилола [9]. Тем не менее разделение испарением через мембрану, по-видимому, будет иметь большое значение в различных процессах нефтепереработки, таких, как разделение каталитического крекинг-бензина на фракции с различными октановыми числами, выделение ароматических углеводородов из продуктов каталитического риформинга и др. [11, 24, 26, 37, 38].

Сообщается [39, 40], например, об успешно работающей в течение нескольких месяцев пилотной установке для выделения толуола из нафтафракции при температуре $100\text{--}110^\circ \text{C}$ при проницаемости мембраны $24,2 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Проведено исследование по обогащению катализатов диэтилбензола дивинилбензолом [41, 42], являющегося одним из важных компонентов синтеза высококачественных ионообменных смол. Для повышения содержания дивинилбензола катализат (так называемое печное масло) подвергают вакуумной ректификации. Этот способ обогащения катализата имеет серьезные недостатки, обусловленные тем, что дивинилбензол при повышенной температуре легко полимеризуется. При этом потери целевого продукта достигают 15—20%. Кроме

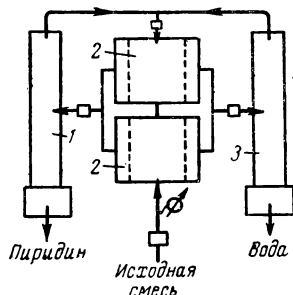


Рис. II-4. Принципиальная схема установки для разделения азеотропной смеси (43/57 масс. %) пиридин—вода [32] производительностью по исходной смеси 2300 кг/ч:

1, 3 — ректификационные колонны; 2 — мембранный аппарат.

Таблица II-4. Результаты разделения катализаторов диэтилбензола [41, 42]

Компоненты смеси, показатели	Материал пленки									
	полиэтилен высокого давления				полипропилен		СЭП		Полиэтилен низкого давления	
	X		Y		X	Y	X	Y	X	Y
	X	Y	X	Y						
Бензол	—	0,04	0,5	2,0	0,8	3,2	4,3	6,2	1,0	8,8
Толуол	0,05	0,2	4,1	3,4	4,2	3,9	2,0	8,5	2,1	9,2
Этиленбензол	0,2	0,8	4,6	3,6	2,3	5,1	2,1	5,9	2,2	7,0
Стирол + изопропиленбензол	0,8	2,3	3,8	8,7	4,6	9,5	4,7	10,6	4,5	11,9
Этилтолуолметил	0,8	4,8	2,1	3,4	1,8	2,7	2,6	4,0	2,4	5,3
Стирол + вторичный бутилбензол	3,5	5,8	5,5	6,9	6,3	7,8	6,7	7,6	6,6	8,0
Винилтолуол	3,1	5,2	5,4	7,3	5,3	3,4	5,7	6,8	5,5	7,1
Бензол	12,0	16,3	14,3	15,2	34,7	35,2	23,1	20,8	25,2	25,6
о-Диэтилбензол	4,2	4,3	4,2	3,8	4,0	3,3	4,6	3,2	4,3	2,8
Этилстирол	26,3	27,2	24,9	24,6	17,4	13,8	21,4	13,9	20,2	8,3
н-п-Дивинилбензол	40,7	32,1	31,9	21,8	21,1	11,4	23,1	11,8	23,2	5,9
Высококипящие	8,2	3,9	4,7	2,4	—	—	3,3	—	2,8	—
G смеси, кг/(м ² ·ч)	1,2	4,1	6,67 (50)	1,8	2,0	6,67 (50)	0,2	2,31	1,05	10,0 (75)
δ, мкм	70	70	51	62	46	51	57	58	58	58
t _ж , °C	51	51	20	55	20	20	20	20	80	50
t _п , °C	20	20	6,67 (50)	20	6,67 (50)	6,67 (50)	6,67 (50)	2,43 (46)	10,0 (75)	20,0 (150)
P _п , кН/м ² (мм рт. ст.)	6,67 (50)	6,67 (50)	6,67 (50)	6,67 (50)	6,67 (50)	6,67 (50)	6,67 (50)	2,43 (46)	10,0 (75)	20,0 (150)

того, продукты полимеризации часто образуют так называемый «козел», трудно удаляемый из аппарата.

В табл. II-4 приведены результаты опытов [21, 26, 43, 44]. Как и следовало ожидать, смесь, проникающая через мембрану, обогащается относительно более летучими и более простыми по строению компонентами (бензол, толуол, этилбензол). Следовательно, уменьшается содержание высококипящих углеводородов (не идентифицированы) и *m*-, *n*-дивинилбензолов.

Таким образом, отбирая пар, обедненный дивинилбензолом, можно повысить его содержание в исходной смеси. Как видно из табл. II-4, селективность разделения при $t_n = 20^\circ\text{C}$ и $P_n = 6,67 \text{ кН/м}^2$ (50 мм рт. ст.) примерно одинаковая для мембран из полиэтилена высокого давления, СЭП (сополимера этилена

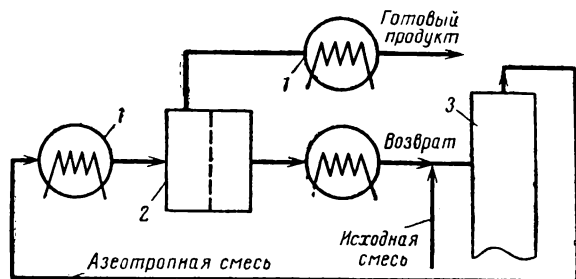


Рис. II-5. Принципиальная схема (1 — холодильники; 2 — мембранный аппарат; 3 — ректификационная колонна) и цикл разделения тройной азеотропной смеси изопропанол — этанол — вода (состав по стадиям в кг/сут и в масс. %):

Компонент	Исходная смесь		Возврат		Продукт	
	кг/сут	масс. %	кг/сут	масс. %	кг/сут	масс. %
Изопропанол	5600	79,0	300	25,0	5300	90,2
Этанол	610	8,8	67	5,6	543	9,25
Вода	860	12,2	831	69,4	29	0,55
Итого . . .	7070	100,0	1198	100,0	5872	100,0

и пропилена) и полипропилена. Скорость проникания катализата через эти мембраны также различается незначительно (если учесть, что толщина мембраны из СЭП примерно в 1,5 раза больше, чем из полиэтилена, а температура жидкости $t_{ж}$ в случае использования мембраны из полипропилена на 4°C выше).

Особняком стоит мембрана из полиэтилена низкого давления. При очень низкой скорости проникания [$0,2 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$] при $t_{ж} = 58^\circ\text{C}$, $t_n = 20^\circ\text{C}$ и $P_n = 6,67 \text{ кН/м}^2$ (50 мм рт. ст.) селективность разделения заметно выше, чем для трех других пленок. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [9], в которой показано, что селективность разделения изомеров ксилола с помощью мембран из полиэтилена низкого давления много выше, а скорость проникания значительно меньше, чем с помощью мембран из полиэтилена высокого давления.

Выделение продуктов химических реакций. В работах [17, 21] приводятся примеры использования метода испарения через мембрану для постоянного смещения равновесной реакции путем непрерывного отвода из реакционной зоны одного из продуктов реакции, чем достигается полное превращение исходных веществ. Указывается, что наиболее просто реакция может быть ускорена, если одним из продуктов равновесной реакции является вода, так как вода хорошо отводится через мембрану, например в реакциях этерификации, при получении ацеталей, оксимов и в других случаях.

Разделение водных растворов тетрагидрофурана и фурфурола [35, 46, 47]. При разделении смесей с соизмеримым содержанием разделяемых компонентов не имеет существенного значения, какой из компонентов является преимущественно проникающим. Если же требуется разделить смеси с небольшим

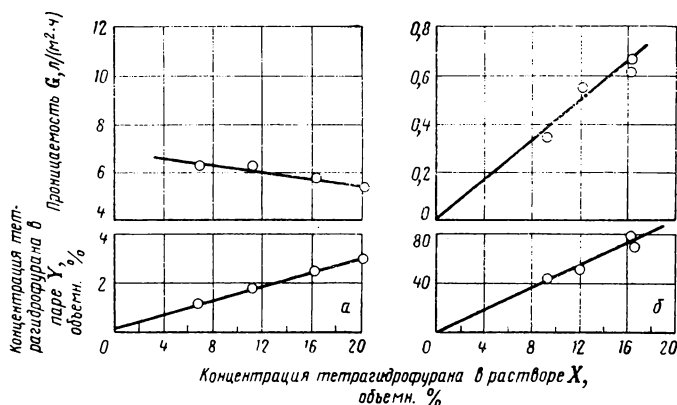


Рис. 11-6. Результаты разделения водных растворов тетрагидрофурана [1, 35, 47]:
а — мембрана целлофановая, $t_{ж} = 50^{\circ}\text{C}$; б — мембрана фторлоновая, $t_{ж} = 60^{\circ}\text{C}$.

содержанием примесей, то весьма важно знать, какой из компонентов смеси проникает через мембрану быстрее. Это обусловлено тем, что переход прошедший через мембрану жидкости в паровую или паро-газовую фазу сопровождается затратой теплоты испарения этой жидкости, причем общие затраты тепла пропорциональны количеству прошедшей жидкости. Кроме того, работа поли-

мерных мембран в этом случае более устойчива, так как концентрации растворителя невелики.

Таким образом, при очистке жидкостей от примесей возникает дополнительное осложнение в подборе мембраны: мембрана должна обладать не только способностью селективно пропускать компоненты смеси, но и, что желательно, являться в большей степени проницаемой для компонента, содержание которого в смеси невелико.

Однако в ряде случаев при наличии достаточных ресурсов не дефицитного тепла (пар низких параметров, тепло, отводимое от реакторов и т. д.) и хо-

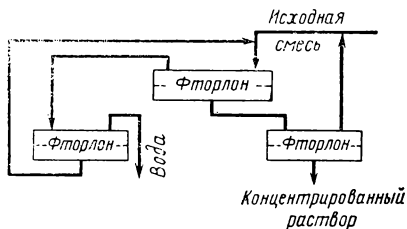


Рис. 11-7. Принципиальная схема установки для разделения водных растворов тетрагидрофурана.

роших характеристик мембраны по проницаемости и селективности разделения. механической прочности и химической стойкости, может оказаться экономически целесообразным использование в процессах разделения мембран, проницаемых основным компонентом смеси большей концентрации. Эти соображения легли в основу проведенной работы по разделению водных растворов фурфурола, тетрагидрофурана и капролактама [46].

На рис. 11-6 — 11-8 приведены результаты по разделению водных растворов указанных соединений с помощью мембран, проницаемых либо для воды (целлофан), либо для органической части раствора (фторлон). Проведенные эксперименты позволяют предложить принципиальные схемы разделительных

установок с использованием в одном случае только мембран из фторлона (рис. II-7), а во втором — аппаратов с мембранами из фторлона и целлофана в сочетании с отстойником (рис. II-9).

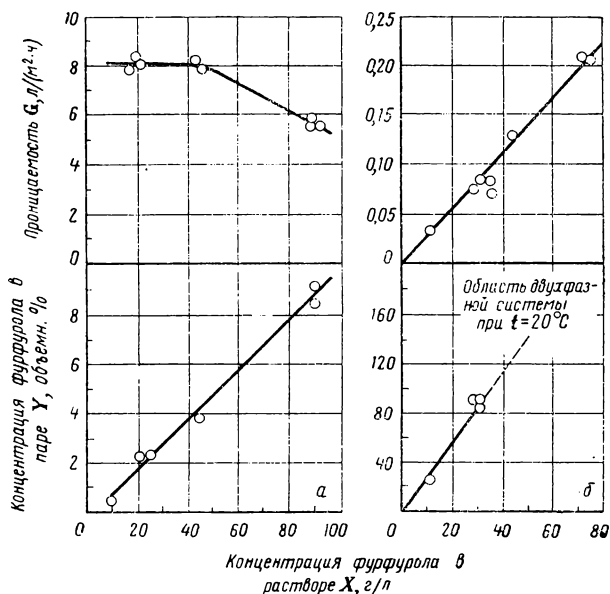


Рис. II-8. Результаты разделения водных растворов фурфуrolа [1, 35, 47]:

а — мембрана целлофановая, $\delta = 45$ мкм, $t_{\text{ж}} = 75^\circ\text{C}$; б — мембрана фторлоновая, $\delta = 41$ мкм, $t_{\text{ж}} = 60^\circ\text{C}$.

Результаты этих экспериментов подтверждают вывод [2] о том, что для предварительного предсказания направления разделения могут быть использованы данные о растворимости компонентов в полимере.

Результаты испытаний полу-промышленной установки. Исследование метода в промышленных условиях проводилось [46] на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. II-10.

Аппарат состоит из емкости, в которую вставляется разделительная ячейка 1 — сетчатый каркас, обтянутый целлофановой мембраной. Исходный раствор непрерывно подается в аппарат из промежуточной емкости 2 через двухтрубный теплообменник 4. Проникшие через мембрану пары конденсируются в теплообменнике 5 и конденсат собирается в мерной емкости 6. Вакуум в системе поддерживается вакуум-насосом 7.

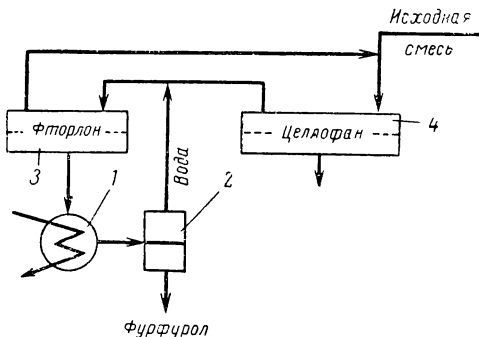


Рис. II-9. Принципиальная схема установки для разделения водных растворов фурфуrolа:

1 — холодильник; 2 — отстойник; 3, 4 — мембранные аппараты.

Рабочая площадь разделительной кассеты $\sim 2,5 \text{ м}^2$. Ее размеры и конструкция выбираются с таким расчетом, чтобы в дальнейшем совместить в аппарате целый ряд кассет и увеличить общую производительность установки.

Разделению подвергались промывные воды отделочного цеха производства полиамидных волокон, содержащие $\sim 1\%$ капролактама и его олигомеров. Наличие в промывной воде $\sim 1\%$ замасливателя, наносимого на волокно в процессе его обработки, не позволяет производить регенерацию капролактама из промывных вод методом вакуум-выпарки. Предполагалось путем непрерывного отвода воды из раствора достичь концентрации капролактама $\sim 7\%$.

Предварительные лабораторные эксперименты показали эффективность использования целлофановых мембран — высокую проницаемость и устойчивость в работе и отличную селективность разделения. При этом наличие в растворе замасливателя не сказывалось на результатах разделения.

В опытах на полупромышленной установке при нормальной работе аппарата конденсат также не содержал капролактама и замасливателя. Однако произво-

дительность установки (4 л/ч) составляла лишь около 50% рассчитанной по результатам лабораторных опытов, проведенных при той же температуре (60°C). Эта разница в проницаемости была вызвана большим сопротивлением паропроводящих трубопроводов установки и невысоким в связи с этим разрежением в зоне паровой фазы непосредственно под мембраной [$P_{\text{п}} = 26,67 \text{ кН/м}^2$ (200 мм рт. ст.)].

В условиях полупромышленной установки (было произведено около 30 закладок мембран) не удалось добиться длительной (более 20 ч) непрерывной работы из-за повреждения мембран. Эти повреждения были вызваны в основном наличием микротрещин, воздушных включений и другими

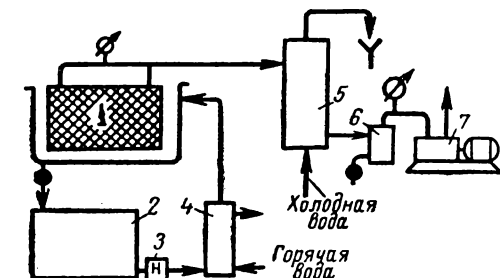


Рис. II-10. Принципиальная схема [46, 47] полупромышленной установки для разделения промывных вод производств полиамидных волокон (рабочая площадь мембраны $F = 2,5 \text{ м}^2$; методика I):

1 — разделительная ячейка; 2 — промежуточная емкость; 3 — насос; 4, 5 — теплообменники; 6 — сборник конденсата; 7 — вакуум-насос.

дефектами целлофановых мембран. Выяснилось, что основным недостатком разделительной ячейки является сравнительная сложность замены мембраны. Кроме того, в конструкции разделительной ячейки должно быть предусмотрено развитое секционирование, с тем чтобы использовать мембраны небольшой площади ($0,5\text{--}0,6 \text{ м}^2$) и в случае необходимости быстро и легко заменять поврежденные участки мембран. По-видимому, целесообразно также использовать в данном процессе достаточно изученный в лабораторных условиях метод отвода проникшей смеси испарением в поток воздуха [1, 31].

Следует иметь в виду, что для проведения процесса испарения через мембрану с успехом могут быть использованы (с незначительными переделками) аппараты, применяемые для разделения смесей методом обратного осмоса или ультрафильтрации.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВОК И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследование процесса разделения испарением через мембрану может осуществляться на различных установках и ячейках, принципиальные схемы которых представлены на рис. II-11—II-17. Многообразие методик определяется кругом стоящих перед исследователем задач (например, изучение влияния гидродинамических

факторов на процесс разделения, концентрации и т. д.). В дальнейшем в тексте, подрисовочных подписях и в таблицах для обозначения

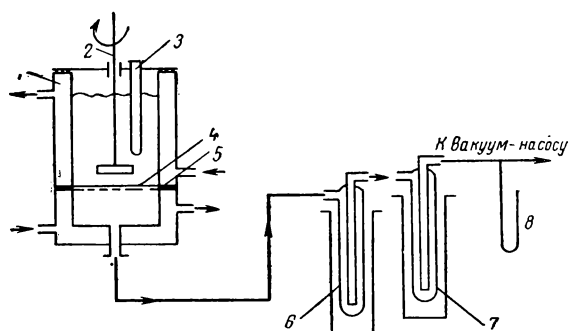


Рис. II-11. Принципиальная схема лабораторной установки (методика I):

1 — разделительный аппарат; 2 — мешалка; 3 — патрон для термометра или термометра; 4 — мембрана; 5 — опорная решетка; 6, 7 — конденсаторы (охлаждение жидким азотом); 8 — вакуумметр.

использованных в экспериментах установок и методик используются указанные выше обозначения (см. табл. II-2).

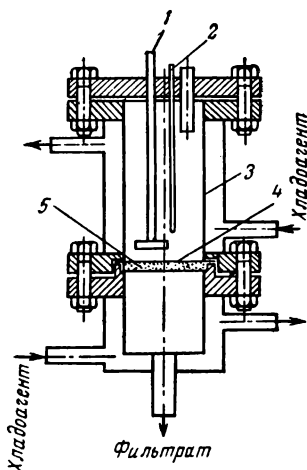


Рис. II-12. Принципиальная схема разделительного аппарата (методика I):

1 — мешалка; 2 — патрон для термометра; 3 — аппарат; 4 — мембрана; 5 — опорная решетка.

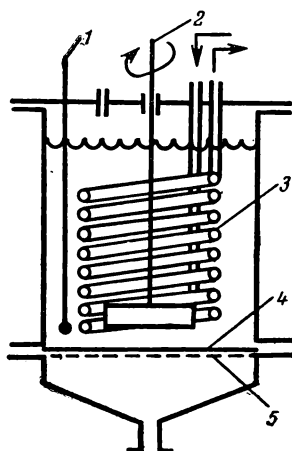


Рис. II-13. Принципиальная схема разделительного аппарата (методика I):

1 — термометр; 2 — мешалка; 3 — змеевик; 4 — мембрана; 5 — опорная решетка.

Аппарат, работающий при постоянной концентрации исходной жидкой смеси с вакуумированием зоны паровой фазы (методика I). Принципиальная схема установки представлена на рис. II-11. В разделительном аппарате 1 (рис. II-12),

снабженном рубашкой для обогрева дна и корпуса, мешалкой 2 и патроном для термодары 3, мембрана 4 укладывается на металлическую решетку 5 и зажимается между фланцами корпуса и дна аппарата. Постоянство концентрации разделяемой смеси поддерживается периодическим подливанием в аппарат преимущественно проникающего компонента. Под мембраной вакуум-насосом создается разрежение. Проникшие пары отводятся из аппарата и вымораживаются в конденсаторах 6 и 7 при температуре жидкого азота. В конденсаторе 7 вымораживается, как правило, очень малое количество конденсата. Нагревание и подача воды для термостатирования разделяемой жидкости производится с помощью термостата.

На рис. II-13 представлена схема другого разделительного аппарата (рабочий диаметр мембраны 70 мм, объем разделяемой смеси ~500 мл), в котором

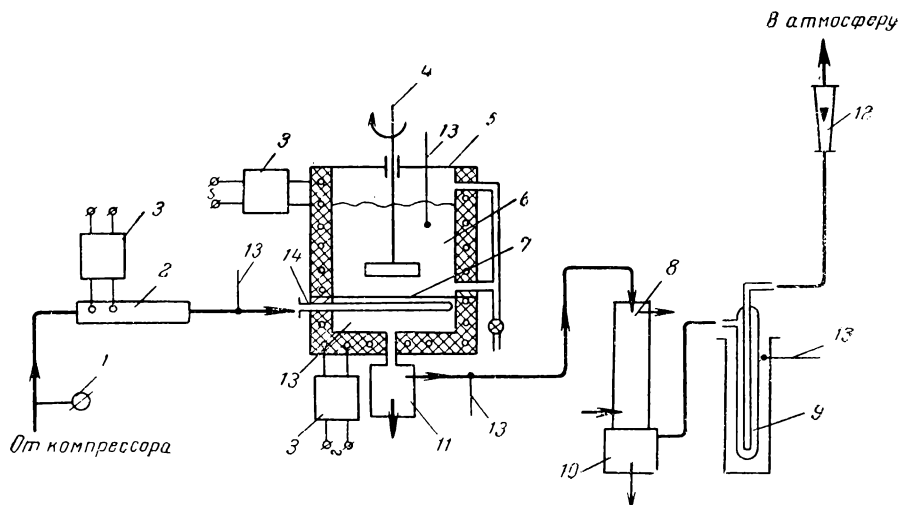


Рис. II-14. Принципиальная схема лабораторной установки (методика III):
1 — манометр; 2 — электроподогреватель воздуха; 3 — автотрансформаторы; 4 — мешалка;
5 — разделительный аппарат; 6 — рабочий раствор; 7 — мембрана; 8, 9 — конденсаторы;
10, 11 — сборники конденсата; 12 — ротаметр; 13 — термометр; 14 — распределитель воздуха.

термостатирование жидкости производится с помощью змеевика 3. Мембрана 4 укладывается на опорную решетку 5, состоящую из плотной ткани, сетки из нержавеющей стали и перфорированного диска. Как и в первом случае, постоянство концентрации поддерживается периодическим подливанием преимущественно проникающего компонента.

Аппарат, работающий при постоянной концентрации исходной смеси с испарением проникающей смеси при лобовом обдуве мембраны воздухом (методика III). В аппарате 5 (рис. II-14) мембрана 7 укладывается между двумя сетками из нержавеющей стали и зажимается фланцами дна аппарата и корпуса между войлочными прокладками. Плоский спиральный распределитель воздуха с отверстиями, обращенными в сторону мембраны, располагается на близком расстоянии от мембраны. Отверстия в распределителе воздуха располагаются с убывающим от входа в распределитель шагом и обеспечивают равномерный обдув поверхности мембраны. Аппарат снабжен мерным стеклом и краном для слива раствора из аппарата, электрообогревом дна и корпуса. Рабочий раствор в разделительной камере 5 постоянно перемешивается мешалкой 4. Очищенный и осушенный воздух подогревается в электрокалорифере 2 и направляется через распределитель воздуха в аппарат. После обдува мембраны воздух через соответствующие сборники конденсата поступает в конденсатор 8,

охлаждаемый водой, и в конденсатор 9, охлаждаемый смесью твердой углекислоты и спирта, откуда через ротаметр 12 выбрасывается в атмосферу. Температура поддерживается постоянной регулированием электрообогрева соответствующими автотрансформаторами 3 и контролируется термометром 13. Давление в линии воздуха контролируется манометром 1.

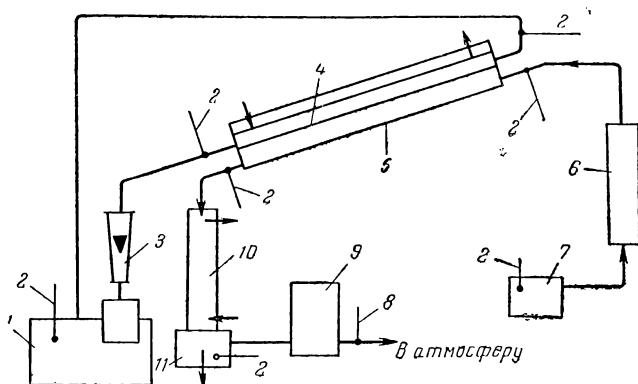


Рис. II-15. Принципиальная схема лабораторной установки (методика IV):

1 — термостат; 2 — термометры; 3 — ротаметр; 4 — мембрана; 5 — разделительный аппарат; 6 — электроподогреватель воздуха; 7 — компрессор; 8 — психрометр; 9 — ротаметр; 10 — конденсатор; 11 — сборник конденсата.

Аппарат проточного типа, работающий при постоянной концентрации исходной жидкой смеси с продольным обдувом мембраны воздухом (методика IV). Изучение процесса разделения при продольном движении раствора и воздуха может производиться на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. II-15.

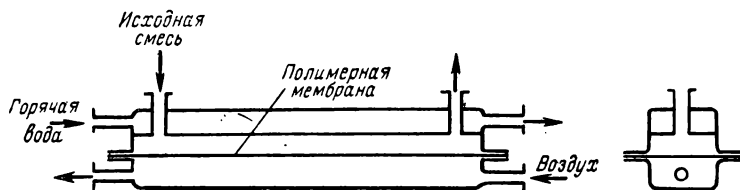


Рис. II-16. Принципиальная схема разделительного аппарата (методика IV).

Разделяемая смесь (см. рис. II-15) из термостата 1 через ротаметр 3 поступает в разделительный аппарат 5 (рис. II-16), в котором направляется вдоль мембраны 4 по каналу прямоугольного сечения. Воздух от компрессора 7 через электрокалорифер 6 поступает в разделительный аппарат. Проникшая через мембрану смесь испаряется в поток воздуха, направляется в конденсатор 10, охлаждаемый водой, и собирается в сборнике 11. Из сборника 11 воздух через расходомер 9 поступает в емкость (на схеме не указана), снабженную психрометром 8 для измерения влажности выходящего воздуха (в том случае, если через мембрану проникают в основном пары воды). В условиях опытов [31] проводилось достаточно глубокое охлаждение влажного воздуха, поэтому поправка к количеству конденсата, замеренному в сборнике, как правило, не превышала 10%, а в большинстве опытов составляла $\pm 1-5\%$. Разделительный аппарат и сборник конденсата теплоизолируются.

Модифицированная лабораторная установка (методика III). Эта установка (рис. II-17) отличается тем, что в ячейке можно создавать повышенное давление.

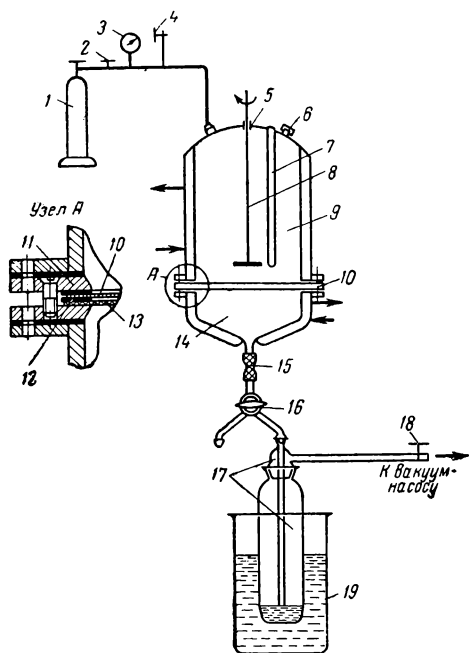


Рис. II-17. Схема лабораторной установки (модифицированный вариант, методика III):

1 — баллон со сжатым газом; 2, 4, 18 — вентили; 3 — манометр; 5 — сальник; 6 — загрузочная горловина; 7 — патрон для термопары; 8 — мешалка; 9 — разделительная камера; 10 — мембрана; 11 — фланец; 12 — прокладка; 13 — сетка; 14 — паровая камера; 15 — шланг; 16 — кран; 17 — разборная ловушка; 19 — сосуд с жидким азотом.

Таким образом, конструкция модифицированной лабораторной установки предусматривает: 1) термостатирование жидкости; 2) термостатирование камеры для отвода паров, проникших через мембрану; 3) перемешивание жидкости; 4) возможность создания повышенного давления жидкости, что позволяет работать с легколетучими веществами; 5) возможность работы при давлении пара, равном атмосферному; 6) переключение отбора проб с одной ловушки на другую без прекращения работы; 7) возможность повторного использования мембраны.

ВРЕМЯ ДОСТИЖЕНИЯ УСТАНОВИВШЕГОСЯ РЕЖИМА РАБОТЫ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ

Как показали эксперименты [1, 47], время достижения установившегося режима работы мембраны колеблется от 0,5 до 20—25 ч и зависит от исследуемой системы, температуры разделения и метода предварительной обработки мембраны.

Для сброса давления служит вентиль 4. Температура жидкости поддерживается постоянной с помощью ультратермостата. Камера 9 снабжена рубашкой для термостатирования. Крепление мембраны 10 осуществляется с помощью фланцев 11, прокладки 12 из фильтровальной бумаги и латунной сетки 13 (рис. 17, узел А). Нижняя (паровая) камера 14 также снабжена рубашкой для термостатирования. С помощью полиэтиленового шланга 15 и трехходового крана 16 камера 14 соединяется с разборной стеклянной ловушкой 17, которая служит для конденсации прошедших через мембрану паров. Давление пара в камере 14 регулируется вентилем 18. В установке предусмотрено переключение с одной ловушки на другую с помощью трехходового крана 16. Ловушка 17 разборная, что облегчает удаление скопившегося конденсата. Скорость проникновения определяется по изменению массы ловушки за определенный промежуток времени. Во время взвешивания ловушка должна быть закрыта стеклянными пробками.

К установке, изображенной на рис. II-17, был разработан [41, 42] специальный автономный мембранодержатель (рис. 17, узел А). Имея в наличии несколько автономных мембранодержателей, можно многократно использовать одну и ту же мембрану, что часто бывает необходимо.

Для целлофановых мембран в экспериментах по методикам III и IV, как правило, устойчивые показания достигались после 0,5—1 ч работы установки. Для необработанных специальных целлофановых мембран с содержанием глицерина ~35 масс. % в опытах по методике I было обнаружено, наряду с аномальной зависимостью водопроницаемости от температуры (с повышением последней проницаемость уменьшается), более продолжительное время достижения установившегося режима (3—10 ч). Эти результаты могут быть объяснены вымыванием пластификатора (глицерина) и уплотнением (изменением структуры) мембраны.

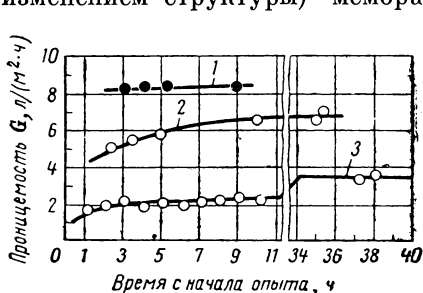


Рис. II-18. Зависимость проницаемости от продолжительности работы мембраны для системы толуол—полипропилен (толщина мембраны $\delta = 50$ мкм):

1 — $t_{ж} = 59$ °C (предварительная работа при $t_{ж} = 78,5$ °C); 2 — $t_{ж} = 58,5$ °C (предварительная работа при $t_{ж} = 41,3$ °C); 3 — $t_{ж} = 41,3$ °C.

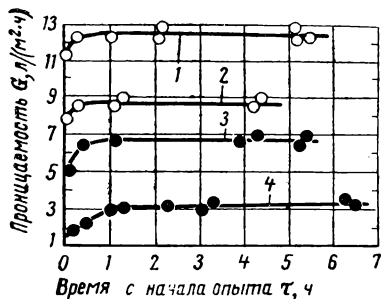


Рис. II-19. Зависимость проницаемости от времени работы мембраны при периодической (сменной) работе установки [система толуол—полипропилен, набухание при комнатной температуре; мембрана предварительно работала при $t_{ж} = 78,5$ °C (1, 2) и при $t_{ж} = 41,3$ °C (3, 4)]:

1 — $t_{ж} = 78,5$ °C; 2 — $t_{ж} = 59$ °C; 3 — $t_{ж} = 58,5$ °C; 4 — $t_{ж} = 41,3$ °C.

На рис. II-18, II-19 приведены результаты экспериментов на системах толуол — полипропилен и толуол — *n*-бутанол — полипропилен, из которых следует, что время предварительной работы при использовании мембран из полипропилена должно быть большим и оно зависит от концентрации компонентов, температуры жидкости и предыстории работы мембраны. На основании этих данных, а также опыта работы, измерения скорости и селективности разделения проводились [31, 47] после 5—10 ч (и более) работы установки при заданном режиме и показания считались устойчивыми после двух-трехкратного повторения результатов.

Обращает внимание на рис. II-18 и II-19 значительное увеличение проницаемости после работы мембраны при более высокой температуре. Было отмечено [31, 47] также некоторое увеличение проницаемости мембраны из полипропилена после работы при высоких концентрациях легкопроникающего компонента. Аналогичное влияние предыстории работы мембраны на ее проницаемость отмечалось также Лонгом [44]. По этим причинам, как правило, изучение

проницаемости производилось [31] на мембранах, не работавших ранее, т. е. на мембранах с исходной структурой и характеристиками.

ВЫБОР МАТЕРИАЛА МЕМБРАНЫ

При разделении на полимерных мембранах первым этапом процесса является растворение компонентов в полимере [7]. Как правило, на этом этапе сорбция полимером из раствора происходит

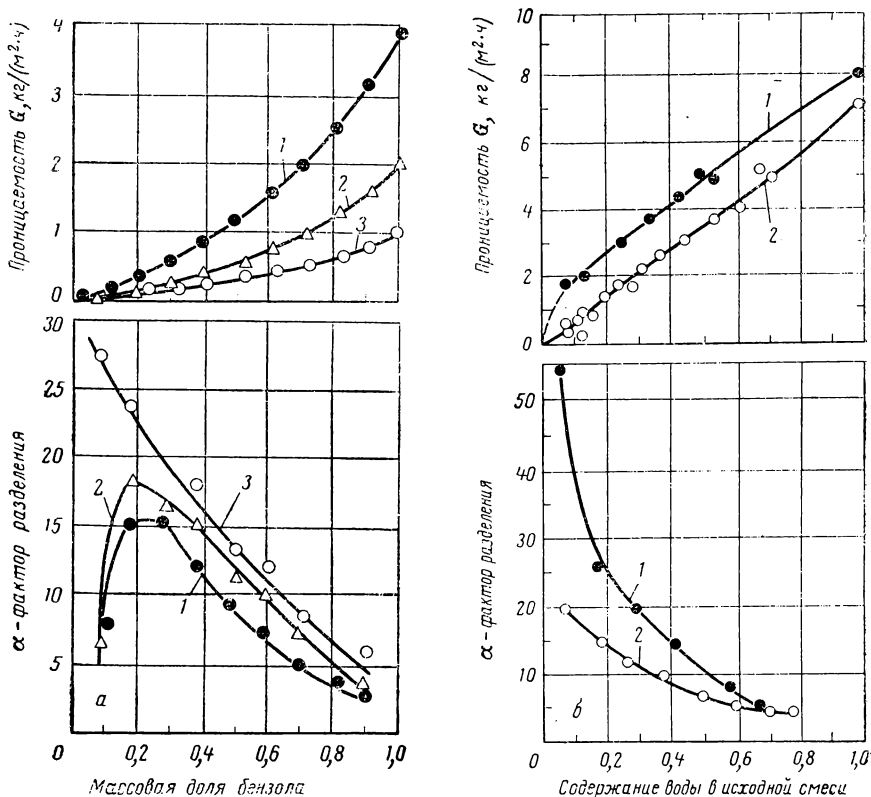


Рис. II-20. Зависимость скорости и фактора разделения от содержания бензола (а) и воды (б) в исходной жидкой смеси [7]:

а — разделяемая смесь: бензол — изопропанол (мембрана из полиэтилена, $\delta = 31$ мкм): 1 — $t_{\text{ж}} = 60$ °C; 2 — $t_{\text{ж}} = 50$ °C; 3 — $t_{\text{ж}} = 60$ °C; б — разделяемая смесь: вода — изопропанол (мембрана из целлофана, $\delta = 20$ мкм): 1 — $t_{\text{ж}} = 80$ °C; 2 — $t_{\text{ж}} = 60$ °C.

избирательно [7, 10, 48]. Как видно из рис. II-20, селективность сорбции не только соизмерима с селективностью, достигаемой за счет различий в скоростях диффузии компонентов через полимер, но иногда и определяет селективность всего процесса разделения, особенно в тех случаях, когда происходит сильное набухание мем-

браны [7]. На важность растворимости для процесса мембранного разделения впервые указывается в работе Фрея [4].

Выбор материала мембраны для разделения заданной смеси компонентов A и B заключается, следовательно, в отыскании такого полимерного материала, который обеспечил бы высокую селективность и скорость сорбции. Селективность сорбции определяется природой компонентов A и B и природой полимера. Наилучшие результаты поэтому достигаются обычно в том случае, когда растворимость, например, компонента A в полимере значительно больше растворимости компонента B . Тогда при благоприятном соотношении скоростей диффузии ($D_A > D_B$) проникающая через мембрану смесь будет значительно обогащена компонентом A .

Выбор полимера может быть произведен различными методами. Одним из них является метод [21, 23, 48], основанный на подборе полимера со значением параметра растворимости δ_p , близким к параметру растворимости компонента A . По Гильденбранту [49] и Скотчарду [50], параметр растворимости $\delta_p = (\Delta E/V)^{0.5}$, где $\Delta E/V$ — плотность энергии когезии (ПЭК), т. е. энергия испарения, приходящаяся на единицу объема. По методу Джи [51] параметр растворимости для полимера δ_p принимают равным соответствующему параметру для растворителя δ_r , в котором слегка сшитый полимер набухает в наибольшей степени. Смолем [52, 53] предложен метод, по которому на основании данных для простых жидкостей рассчитывают ПЭК различных молекулярных групп (аналогично значениям паракхора), а затем ПЭК полимера. Однако этот метод может быть использован только при отсутствии специфического взаимодействия (например, водородных связей) между низкомолекулярным растворителем и полимером. Для выбора полимера могут быть использованы и табличные данные [48, 54—58].

Иллюстрацией к использованию указанного метода могут служить приводимые в табл. II-5 результаты работ Картера и Яганадасвамы [23] по разделению на полиэтиленовой мембране трех бинарных смесей, составленных из веществ с различными параметрами растворимости и близкими молекулярными размерами.

Свини и Роуз [58] испытали большое число мембран на проницаемость их различными жидкостями и сопоставили значения скоростей проницания с полярностью этих жидкостей и мембран. Как показали их результаты, полярные жидкости хорошо проникают через полярные мембраны, а неполярные жидкости — через неполярные мембраны. Известно, что такие системы являются лиофильными. Мембраны в лиофильных системах сильно набухают и являются по сути дела концентрированными коллоидными системами — студнями. Совершенно не взаимодействуют мембраны и жидкости, не совпадающие по полярности. В этом случае мембраны обладают наименьшей проницаемостью.

Итак, все системы мембрана — жидкость по проницаемости можно разбить на две группы:

сильновзаимодействующие (лиофильные) системы;

Таблица II-5. Зависимость скорости и селективности разделения на мембранах из полиэтилена [$\delta_{пэ} = 1,6 \cdot 10^4$ (Дж/м³)^{0,5}] от параметра растворимости компонентов смеси [23]

Компоненты смеси		Молекулярный диаметр [52] Å		Параметр растворимости δ_r , 10^3 (Дж/м ³) ^{0,5}		$t_{ж}, ^\circ\text{C}$	Концентрация компонента А, мольн. %		Проницаемость G , кг/(м ² ·ч)
А	В	А	В	А	В		в растворе	в паре	
Бензол	Метанол	5,3	4,1	18,3	29,2	60	38,6	83,0	1,6
						52	38,6	85,9	1,1
						42	38,6	88,2	0,3
Бензол	Изопропанол	5,3	5,0	18,3	21,9	60	60,7	88,7	2,0
						52	60,7	92,4	1,1
						42	60,7	93,4	0,5
Четыреххлористый углерод	Этилацетат	5,4	5,4	17,3	18,1	60	65,0	64,4	2,3
						52	58,5	59,1	1,7

слабовзаимодействующие (лиофобные) системы.

Для целей разделения выгодно пользоваться лиофильными мембранами. О величине сил взаимодействия мембраны с жидкостью часто можно судить по их полярности. Однако, поскольку эти силы складываются из нескольких элементов: ориентационного, индукционного и дисперсионного эффектов, водородной связи, то возможны случаи, когда полярность плохо (неоднозначно) характеризует их величину. Например, целлюлоза в воде набухает гораздо сильнее, чем в некоторых более полярных веществах (ацетон, дихлорэтан).

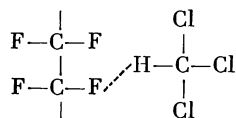
Считают [57, 58], что растворимость более полно определяется возможностью (или невозможностью) образования молекулами растворителя водородной связи с молекулами растворенного вещества. С этой точки зрения представляет интерес работа Шродта, Свини и Роуза [43], хотя авторы и пришли к выводу, несколько отличному от указанного ранее относительно влияния растворимости. Результаты экспериментов, представленные в табл. II-6, были использованы для отыскания качественной теории, по которой можно было бы ориентировочно предсказать направление разделения главным образом химически неподобных компонентов.

Авторы объясняют разделение смеси хлороформа и ацетона с помощью мембраны из тефлона следующим образом: так как хлороформ имеет активный атом водорода и атомы фтора материала мембраны являются донорными, образование прочной водородной связи приводит к надежному связыванию хлороформа с материалом

Таблица II-6. Результаты разделения испарением через мембрану [43]
(температура исходной смеси $t_{ж} = 40^{\circ}\text{C}$)

Материал мембраны	Разделяемая жидкая смесь (A—B)	Концентрация компонента A, масс. %	
		в растворе	в паре
Целлофан	Ацетон — метилацетат	46,5	65,9
	Ацетон — хлороформ	58	64
	Гликоль — метанол	70	15
	Четыреххлористый углерод — хлороформ	45	71
Саран	Ацетон — метилацетат	49,5	46
	Ацетон — хлороформ	66	72
		65	69
		60	68
		51	62
	Хлороформ — трихлорэтилен	46	51
Полиэтилен	Ацетон — хлороформ	60	65
	Четыреххлористый углерод — хлороформ	67	70
	Четыреххлористый углерод — ацетон	39	48
Тефлон	Ацетон — хлороформ	64	100
	Ацетон — метилацетат	46	62
Найлон	Хлороформ — трихлорэтилен	37,5	31
Милар	Ацетон — хлороформ	62	69
Поливиниловый спирт	Четыреххлористый углерод — хлороформ	31	52
Поливинилхлорид	Гликоль — метанол	65	11

мембраны. Поскольку молекула ацетона имеет только один атом кислорода, который является донорным, связи не образуются и ацетон проходит через мембрану. Схема связи хлороформа с тефлоном имеет следующий вид:



Данные экспериментов подтверждают выдвинутое предположение. Для случая проникания ацетона и хлороформа через целлофан можно ожидать более быстрого прохождения через мембрану, чем хлороформа, так как мономер целлофана имеет 10 атомов кислорода, каждый из которых имеет по две донорные точки, и только шесть активных атомов водорода. Поэтому более вероятно, что хлороформ с одним активным атомом притягивается энергичнее двадцатью донорными точками целлофана и будет связан с ним более прочно,

чем ацетон с двумя донорными точками, шестью активными атомами целлофана. Большая скорость проникания ацетона через целлофан подтверждается экспериментом.

Аналогично объясняются результаты экспериментов и для систем: ацетон — метилацетат — целлофан; четыреххлористый углерод — хлороформ — целлофан; гликоль — метанол — целлофан; хлороформ — трихлорэтилен — найлон (полиамид); ацетон — метилацетат — саран (отсутствие взаимодействия); ацетон — хлороформ — Милар (полиэфир); четыреххлористый углерод — хлороформ — поливиниловый спирт.

Результаты разделения гликоля и метанола на мембранах из поливинилхлорида объясняются различиями в размерах молекул. Более быстрое проникание хлороформа и ацетона в системах хлороформ — трихлорэтилен — саран и ацетон — хлороформ — саран объясняются меньшей относительной растворимостью первых компонентов указанных смесей в полимере. Ни с механизмом силовой ассоциации, ни с принципом — «менее растворимый проникает быстрее», который был сформулирован Бэррером [59] для паропроницаемости полимеров, не согласуются результаты разделения на полиэтиленовых мембранах трех бинарных смесей ацетона, хлороформа, четыреххлористого углерода.

На основании анализа экспериментальных данных и учитывая работы Биннинга, Шродт, Свини и Роуз, делают следующие выводы:

1. Более летучие компоненты из данной смеси быстрее проникают через мембрану, чем менее летучие.

2. Для смесей молекул, отличающихся только степенью ненасыщенности, более ненасыщенные молекулы проникают быстрее.

3. Для смесей сложных молекул одинакового молекулярного веса менее сложные по структуре молекулы проникают быстрее.

4. Молекулы, которые имеют меньше возможности связываться в мембране, проникают быстрее.

5. Быстрее проникают молекулы, которые менее растворимы в мембране (в соответствии с правилом «растворения подобного в подобном»).

Авторы описанной выше работы считают, однако, что аномальные результаты проницаемости мембраны из полиэтилена требуют проявления некоторой осторожности в применении пункта 5 основных выводов.

Таким образом, с некоторыми оговорками Шродт с сотр. придерживаются мнения, обратного высказанному вначале этого раздела, по поводу влияния растворимости на процесс разделения.

Как отмечают Картер и Яганадасвами [7], для исследованных Шродтом с сотр. систем характерна способность образовывать прочные водородные связи и малая набухаемость мембраны в процессе разделения. Они указывают, что в их опытах селективность мембраны из целлофана для воды оказалась обратной той, которую предполагал Шродт, и поясняют это тем, что вода образует гораздо более сильную водородную связь с целлюлозой, чем спирты. Из приведен-

ных на рис. II-20 данных следует, что при высоких концентрациях легкопроникающего компонента (бензола и воды) селективность разделения определяется селективностью сорбции. При малых же концентрациях бензола и воды, когда набухание полимера невелико и скорости процесса снижаются, разделение определяется селективностью перемещения молекул через мембрану.

Большую роль в работе Шродта, по мнению Картера, играет именно это положение, так как ни одна из жидких смесей в его работе не была водной и целлофан вряд ли мог набухать. Поэтому водородная связь играет, вероятно, большую роль при диффузии молекул через ненабухшую мембрану (при малых значениях проницаемостей).

Выводы Шродта, Свини и Роуза требуют дальнейшего рассмотрения и обсуждения с привлечением более обширных экспериментальных результатов. Безусловно, рассмотрение возможности образования водородной связи между растворителями и материалом мембраны окажется плодотворным, поскольку уже накопленный фактический материал [56, 57] указывает на большое значение водородной связи в различных физико-химических процессах.

Для ориентировочного предсказания направления процесса разделения может быть использован метод, предложенный Биннингом [60], который классифицирует мембраны на два основных типа: гидрофильные и гидрофобные.

К гидрофильным мембранам Биннинг относит мембраны из регенерированной целлюлозы (целлофан), ацетата целлюлозы, поливинилового спирта, полиакрилонитрила, нейлона и т. д.; к гидрофобным — мембраны из сложных эфиров целлюлозы, такие, как пропионат целлюлозы, бутират целлюлозы, ацетобутират целлюлозы, с содержанием ацетильных групп 5—15% и бутирильных групп 35—50%, мембраны из полиэтилена, полипропилена, неопрена и др.

Если в растворе один из компонентов является гидрофобным, а другой гидрофильным, для целей разделения могут быть использованы как гидрофильные, так и гидрофобные полимеры. В первом случае проникающая смесь будет обогащена гидрофильным компонентом, во втором — гидрофобным, как показано в табл. II-7 на примере разделения азеотропных смесей бензол — метанол и пиридин — вода с помощью мембран из полиэтилена и целлофана. Если оба компонента являются гидрофобными, мембрана также должна быть гидрофобной. В противном случае, при использовании мембран из гидрофильного материала, скорости разделения будут ничтожными. То же относится и к смеси гидрофильных веществ.

Метод Биннинга позволяет предсказать направление процесса при разделении смесей компонентов с большим различием в гидрофильности и предопределить (ограничить) выбор материала мембраны степенью его гидрофильности. Однако проницаемости мембран одного и того же типа по отношению к компонентам заданной смеси могут быть весьма различными, как это видно из табл. II-7 на примере разделения смеси *n*-гептан — изооктан.

Таблица II-7. Влияние материала мембраны на скорость и селективность разделения (методика I, без перемешивания)

Материал мембраны	Толщина δ , мкм	Разделяемая смесь А—В	Температура разделения $t_{\text{ж.с.}}$	Давление ($P_{\text{п}}$ и $P_{\text{ж}}$)	Концентрация компонента А, %		Проница- емость, л/(м ² ·ч)	Литература
					в рас- творе	в паре		
Триацетат целлюлозы (5% ацетильных групп)	—	Бензол — метанол	60	$P_{\text{п}} = 4 \text{ кН/м}^2$ (30 мм рт. ст.)	63	30,5	3,05	[62*]
Полиэтилен	50,8	То же	60	То же	68	90,4	2,12	[62*]
Целлофан (Туре 300 РТ)	25,4	Пиридин — вода	140	$P_{\text{ж}} = 0,784 \text{ МН/м}^2$ (8 кгс/см ²)	43,3	12	14,9	[32]
Полиэтилен облученный	25,4	То же	140	$P_{\text{п}} = 4 \text{ кН/м}^2$ (30 мм рт. ст.)	43,3	85,2	6,9	[32]
Этилцеллюлоза а) Dow 610, содержание этокси- групп 45—46%	76	n-Гептан — изооктан	80	$P_{\text{п}} = 4,67 \text{ кН/м}^2$ (35 мм рт. ст.)	50	70	1,06	[22]
б) Hercules G 100 (44,5—45,5% эт- оксильных групп)	38,1	То же	80	То же	50	75	1,55	[22]
в) Hercules № 50 (47,5—49,0% этоксильных групп)	38,1	»	80	»	50	70	4,55	[22]
Метилцеллюлоза: (30% метокси- групп)	38,1	»	82	»	50	Следы	Менее 0,008	[22]
Ацетобутират целлюлозы АВ-384 (13% ацетильных групп, 38% бутирильных)	38,1	»	100	$P_{\text{ж}} = 102 \text{ кН/м}^2$ (765 мм рт. ст.)	50	86	0,04	[15]
Ацетобутират целлюлозы АВ-500 (7% ацетильных групп 48% бутирильных групп)	44,5	»	94	$P_{\text{п}} = 4,8 \text{ кН/м}^2$ (36 мм рт. ст.) $P_{\text{ж}} = 22 \text{ кН/м}^2$ (165 мм рт. ст.)	50	89	1,7	[15]
Ацетат целлюлозы (40% ацетильных групп)	127	»	110	$P_{\text{п}} = 4,67 \text{ кН/м}^2$ (35 мм рт. ст.)	50	Следы	Менее 0,004	[15]
Нитроцеллюлоза (12% нитрогрупп)	38,1	»	82	$P_{\text{п}} = 48,6 \text{ кН/м}^2$ (365 мм рт. ст.)	50	65	Менее 0,004	[15]

* См. также [8].

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

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

В простейшем случае общее сопротивление R процессу массопередачи при испарении через мембрану складывается из суммы 3 частных сопротивлений:

$$R = r_1 + r_2 + r_3 \quad (\text{II},2)$$

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

$$r_2 \gg r_1 + r_3 \quad (\text{II},3)$$

В уравнениях (II,2) и (II,3) R — общее сопротивление процессу; r_1, r_2, r_3 — сопротивления процессу на границе раствор — мембрана, мембраны и на границе мембрана — пар соответственно.

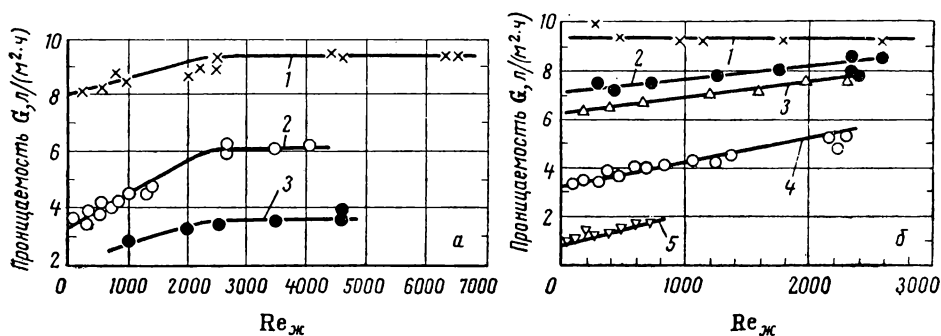


Рис. 11-21. Зависимость проницаемости от числа Рейнольдса для разделяемого раствора (мембрана из целлофана):

a — для различных водных растворов: 1 — капролактама (4 масс. %), $t_{\text{ж}} = 80^\circ\text{C}$, $\text{Re}_\Gamma = 1750$, $t_\Gamma = 80^\circ\text{C}$; 2 — глицерина (36 масс. %), $t_{\text{ж}} = 80^\circ\text{C}$; $\text{Re}_\Gamma = 2400$, $t_\Gamma = 20^\circ\text{C}$; 3 — изопропанола (4 масс. %), $t_{\text{ж}} = 60^\circ\text{C}$, $\text{Re}_\Gamma = 1450$, $t_\Gamma = 20^\circ\text{C}$; *b* — для растворов глицерина ($t_{\text{ж}} = 80^\circ\text{C}$, $\text{Re}_\Gamma = 2400$, $t_\Gamma = 20^\circ\text{C}$) различной концентрации (масс. %): 1 — 0%; 2 — 4%; 3 — 10%; 4 — 36%; 5 — 72%.

Так как значения r_1 и r_3 определяются в основном гидродинамикой этих фаз, выявление условий, при которых выполняется соотношение (II,3), является важной задачей при изучении процесса испарения через мембрану и проектировании промышленных аппаратов для осуществления этого процесса. Очевидно, что эти условия и методы описания гидродинамической обстановки будут различными для аппаратов разных типов.

При продольном движении жидкости и газа зависимость проницаемости от чисел Рейнольдса для жидкости $\text{Re}_\text{ж}$ и газа Re_Γ

изучалась на установке, изображенной на рис. II-16 и II-17. Результаты экспериментов представлены на рис. II-21, II-22.

Как следует из рис. II-21, турбулизация разделяемой смеси повышает проницаемость. Однако увеличение проницаемости имеет место лишь в области ламинарного движения — до $Re_{ж} \approx 2300$, при этом критические значения числа Рейнольдса оставались неизменными для различных систем и различных значений Re_r . С уменьшением концентрации труднопроницающего компонента влияние турбулизации уменьшается и полностью отсутствует для чистой воды.

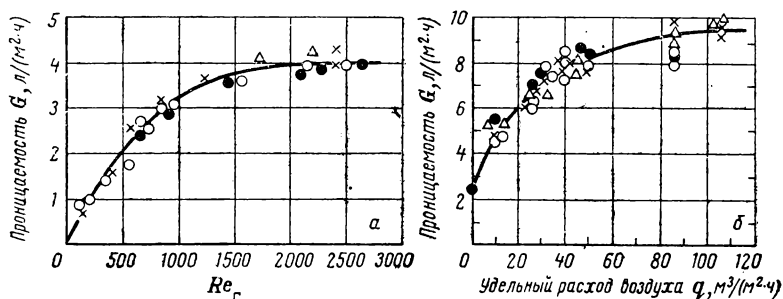


Рис. II-22. Зависимость проницаемости:

а — от числа Рейнольдса для газа (мембрана из целлофана, $t_{ж} = 60$ °C, $Re_{ж} = 600$, разделяемая смесь — 4%-ный водный раствор капролактама):

○ — $t_r = 20$ °C; × — $t_r = 60$ °C; ● — $t_r = 80$ °C; △ — $t_r = 100$ °C;

б — от расхода и температуры воздуха при лобовом обдуве поверхности мембраны (мембрана из целлофана, $t_{ж} = 90$ °C, разделяемая смесь — 4%-ный водный раствор KCl):

● — $t_r = 20$ °C; ○ — $t_r = 70$ °C; × — $t_r = 100$ °C; △ — $t_r = 150$ °C.

Аналогичное влияние турбулизации имеет место и при отдуве паров проникших компонентов потоком воздуха (рис. II-22). Максимальные постоянные значения проницаемости устанавливаются при $Re_r = 2300$ —2500.

Следует отметить, что интенсивность массообмена на границе мембрана — парогазовая фаза не однозначно определяется гидродинамикой потока. Она зависит также от движущей силы процесса испарения с поверхности мембраны, на которую влияет удельная массовая скорость газа (в м³ газа на 1 м² мембраны в 1 ч) и его насыщенности парами проникающих компонентов. Определение влияния каждого из этих факторов в отдельности не представляется возможным ввиду того, что движущая сила не может быть определена из-за отсутствия данных о давлении паров проникшей жидкости непосредственно под мембраной. Однако при относительно малом изменении движущей силы при прохождении газа через аппарат (что наблюдалось в описанных экспериментах, ввиду сравнительно больших удельных расходов воздуха) скорость процесса определяется в основном гидродинамикой газового потока.

При лобовом обдуве поверхности мембраны величиной, характеризующей гидродинамику газового потока, может служить расход

газа, подаваемого на обдув единицы площади мембраны. Причем этот расход зависит от конструктивных особенностей распределителя газа.

Результаты экспериментов на установке, изображенной на рис. II-14 в пересчете на 1 м^2 мембраны приведены на рис. II-22, б. Как и при продольном движении газа, установлено наличие критического значения гидродинамического фактора (в данном случае q), выше которого проницаемость остается неизменной.

В пределах исследованных температур проницаемость, как следует из рис. II-22, не зависит от начальной температуры подаваемого на обдув воздуха. Этот факт можно объяснить тем, что движущая сила процесса испарения с поверхности, представляемая как разность давления паров под мембраной и парциального давления паров в газовом потоке, не зависит от температуры газа, так как газ далек от насыщения, а давление пара под мембраной определяется в основном температурой жидкости $t_{\text{ж}}$, поскольку температура мембраны со стороны паровой фазы близка к $t_{\text{ж}}$ (см. стр. 182).

Значительное влияние на проницаемость оказывает состояние пограничного слоя мембраны — жидкость, что подтверждается результатами экспериментов на смеси толуол — полипропилен (методика I):

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

Эти результаты не могут быть объяснены только наличием температурного градиента, возникающего в результате больших теплопотерь в окружающую среду, поскольку при комнатной температуре, когда потери тепла в окружающую среду отсутствуют, различия в значениях проницаемостей намного превышают ошибку экспериментов.

Тот факт, что в экспериментах не было обнаружено влияния числа оборотов на проницаемость (рис. II-23), говорит о том, что незначительного перемешивания (для ячеек принятых конструкций) достаточно для поддержания температуры поверхности $t_{\text{п}}$ со стороны жидкости, близкой к температуре жидкости $t_{\text{ж}}$. Этим же можно объяснить и отсутствие влияния $Re_{\text{ж}}$ на проницаемость при продольном движении воды (прямая 1 на рис. II-21). Однако здесь следует помнить, что условия термостатирования в этом случае (малое расстояние между стенкой рубашки и мембраной, см. рис. II-15) и в рассматриваемых экспериментах различны.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что лишь в работах [7, 9, 18, 20, 21, 23] разделение проводилось в условиях, исключающих влияние гидродинамических факторов. Это обстоятельство в значительной степени затрудняет обобщение и сравнение имеющихся литературных данных. Так, расхождения в результатах разделения водных растворов изопропилового спирта с помощью мембран из целлофана [7, 10, 18, 20] могут быть объяснены не

различиями в свойствах используемых мембран, а влиянием гидродинамических факторов и различиями в методиках проведения экспериментов.

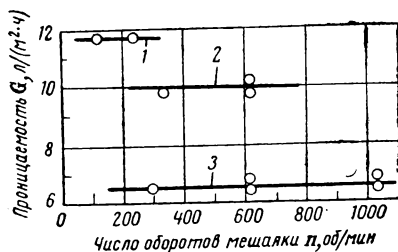
Соблюдение соотношения (II,3) при проведении исследований является, таким образом, наиболее желательным условием не столько как средство достижения максимальной проницаемости, сколько потому, что только в этом случае оказывается возможным удовлетворительно провести сравнение и обобщение результатов различных авторов и накопить данные для объяснения и описания механизма процесса.

Из результатов экспериментов [34, 61—63] следует, что постоянные максимальные значения проницаемости достигаются при сравнительно невысоких значениях $Re_{ж}$ и Re_r и целесообразным рабочим интервалом этих значений можно рекомендовать $Re = 2500—3000$.

Этот вывод, так же как и вывод о нецелесообразности нагревания обдуваемого газа при проведении процесса, может оказаться полезным не только при постановке исследований, но и для практических целей — при расчете и проектировании промышленных аппаратов.

Рис. II-23. Влияние перемешивания на проницаемость для системы толуол—полипропилен (методика I):

1 — $t_{ж} = 82^{\circ}C$; 2 — $t_{ж} = 80^{\circ}C$;
3 — $t_{ж} = 60^{\circ}C$.



Кроме того, можно полагать, что создание развитой турбулентности жидкой и газовой фаз или высокого разрежения в зоне паровой фазы (см. стр. 165) является необходимым и, очевидно, достаточным условием удовлетворительной воспроизводимости результатов разделения при переходе от лабораторных установок к полупромышленным и промышленным установкам.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МЕМБРАНЫ, ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАЗДЕЛЯЕМОЙ СМЕСИ

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

Как отмечает Лонг [44], главная трудность при создании удовлетворительной теоретической модели для разделения смесей испарением через мембрану заключается в том, что структура полимерных мембран обычно меняется от партии к партии, зависит от температурных условий и предистории работы мембраны в растворителе. Кроме того, характеристики полимерной мембраны могут меняться

со временем [44, 48, 64, 65]. Например [44], изменения в структуре полипропилена наблюдались при прокаливании (отжиге) полимера в растворителе и в процессе проникания растворителя через полимер в течение продолжительного времени (дни, недели) при относительно высокой температуре (50—80 °С). Природа растворителя, используемого в процессе отжига, не имела значения.

В других экспериментах [66] обработка полиэтилена парами растворителя вызывала отжиг мембраны, что приводило к увеличению равновесных значений сорбции (на единицу объема аморфной фазы полимера) при увеличении температуры обработки и соответственно к повышению скорости проникания. Эти результаты, так же как и влияние на проницаемость термической обработки полимера в среде растворителя, объясняются авторами структурными изменениями в полимере. Последние заключаются в изменении степени кристалличности под действием температуры и растворителя, вызванном градиентом осмотического давления, в выплавлении кристаллов и в рекристаллизации полимера. Ранее было установлено [66], что зависимость скорости проникания, например ксилола и некоторых других веществ через полиэтилен от времени проходит через максимум. Первоначальное увеличение скорости со временем объясняется разрывом кристаллов вследствие повышения осмотического давления. Последующее уменьшение связано с кристаллизацией или снятием напряжений после перегруппировки сегментов цепей в набухшем состоянии. Максимум обычно наблюдался в первый час работы и установившийся режим достигался через 4—5 ч.

В работе [21] отмечается, что увеличение кристалличности всегда улучшает селективность и уменьшает скорость проникания. Последнее было установлено также в многочисленных исследованиях для индивидуальных растворителей и кристаллизующихся полимеров [67—69].

Следует отметить, что небольшое число исследований влияния структуры на селективную проницаемость объясняется не столько трудоемкостью и специфичностью этих исследований, сколько тем обстоятельством, что в вопросах структурообразования было много неясного. В настоящее время основные принципы структурообразования в полимерах сформулированы в работах Каргина, Китайгородского, Слонимского, Гуля и др. [46, 69—73].

Многие исследователи считали, что наиболее удобной количественной характеристикой является степень кристалличности полимера, определяемая различными методами. Однако, как показали исследования, она является характеристикой весьма условной и не отражает многочисленных особенностей структуры, которыми объясняются многие свойства полимеров [74, 75]. В работах, например, Гуля и Ковриги [64, 72, 73], изучавших зависимость прочностных свойств полимерных пленок от их структуры, было показано, что ни параметры кристаллической решетки, ни степень кристалличности не могут однозначно определить свойства кристаллизующихся полимеров.

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

Современные представления о глобулярно-пачечном строении полимерных тел [48, 69—75] оказались весьма плодотворными для объяснения многочисленных экспериментальных данных в различных областях физики, химии и физической химии полимеров, что убедительно свидетельствует о том, что эти представления действительно соответствуют реальной структуре полимерных материалов. Основу этих представлений составляет предположение о том, что элементарными первичными надмолекулярными образованиями являются либо глобулы — мономолекулярные клубки, либо пачки макромолекул с различной степенью упорядоченности внутри пачки.

Структуру полимерной молекулы (т. е. тип, последовательность присоединения и ориентацию элементарных звеньев, в нее входящих) называют молекулярной или первичной; разнообразные сочетания полимерных молекул, образующие материал, — надмолекулярной или вторичной структурой полимера.

В кристаллизующихся полимерах, находящихся ниже точки плавления, вторичные структуры представлены «лентами» и «лепестками». Наиболее совершенной вторичной структурой полимера является единичный кристалл, обладающий минимальной поверхностной энергией кристаллической фазы.

Менее совершенными в этом отношении являются сферолитные структуры, из которых могут быть построены «ленты» и «лепестки».

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

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

Проведение структурных исследований встречает ряд существенных трудностей. Они объясняются прежде всего тем, что структура

мембраны изменяется в процессе разделения и является функцией многих параметров — разветвленности и регулярности полимерной цепи, способа и режима получения мембраны, наличия пластификатора, стабилизатора и многих других, а также трудностями количественной оценки размеров надмолекулярных структур.

Широко используемое в настоящее время понятие кристалличности не отражает многочисленных особенностей структуры [72, 74] и является понятием условным. Очевидно, по тем же причинам определение степени кристалличности различными методами (рентгенографически, ИК-спектроскопией, по плотности полимера или по спектрам ядерного магнитного резонанса) часто не дает сопоставимых результатов. Можно представить себе случай, когда две мембраны имеют одинаковую степень кристалличности в «пачках», но формирование структуры в одном случае остановилось на уровне «пачек», во втором — завершилось образованием сферолитов различных размеров. Упорядоченность в первом случае меньшая, чем во втором, и свойства этих мембран (в частности, их проницаемость) должны быть различными.

Ниже представлены результаты разделения смеси толуол — *n*-бутанол ($t_{\text{ж}} = 60^\circ\text{C}$) на мембранах из полипропилена [31, 65], имеющих одинаковую степень кристалличности ($\sim 70\%$), определенную по спектрам ядерного магнитного резонанса:

Средний диаметр сферолита, мкм	165	20
Толщина мембраны δ , мкм	147,4	144,3
Концентрация толуола, объемн. %		
в растворе	53,0	54,0
в паре	89,0	89,5
Проницаемость G , л/(м ² ·ч)	0,330	0,575

Мембраны получены из одного и того же исходного материала методом прессования под давлением 6,85 МН/м² (70 кгс/см²), но при различных скоростях охлаждения образцов, что обеспечило образование структур с различными размерами сферолитов. Как видно из приведенных данных, при одинаковой селективности разделения проницаемость меньше для мембраны с большими размерами сферолитов, т. е. для мембраны с более совершенной структурой.

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

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

зависят от природы растворителя и полимера, температуры и других факторов [76—78].

Следует отметить, что действие растворителя (а возможно, и температуры) не всегда должно приводить к «разрыхлению», разупорядочению структуры. Помня о глубокой аналогии между набуханием полимеров в низкомолекулярных растворителях и явлениями пластификации, можно ожидать и обратного — под действием температуры и растворителя надмолекулярные структуры могут получить недостающую им подвижность для дальнейшего упорядочения. Это приведет со временем к уменьшению проницаемости по сравнению с первоначальной. Именно этой реструктуризацией объясняется, по-видимому, результаты Баддоура и др. [66], отметивших уменьшение

скорости проникания ксилола и дихлорацетилена со временем для полиэтиленовых мембран.

Дополнительные возможности объяснения разнообразных экспериментальных данных для мембран из различных полимеров вытекают из следующих двух предположений. Характер изменения структуры мембраны в зависимости от природы растворителя и полимера может быть двояким: «межпачечный», когда деструктуризация происходит путем раздвижения молекулами растворителя надмолекулярных образований и «внутрипачечный» — когда происходит разрушение «пачек», раздвижение молекул полимера.

Далее естественно предположить, что, поскольку концентрации компонентов убывают в направлении диффузии [иллюстрацией могут служить рассчитанные [44] профили концентраций гептана в мембране из полипропилена, представленные на рис. II-24], изменение структуры полимера в процессе разделения происходит не в одинаковой степени по толщине мембраны (т. е. по толщине мембраны имеется структурный градиент). Поверхность, которая соприкасается с исходным раствором, должна в большей степени подвергаться изменению, в то время как поверхность, обращенная к зоне паровой или парогазовой фазы, может в значительной мере сохранить свою исходную структуру.

На рис. II-25 представлены результаты исследования [31] влияния температуры при разделении на полипропиленовых мембранах азеотропной смеси толуол — *n*-бутанол. Нижняя кривая соответствует изменению проницаемости при увеличении температуры от опыта к опыту, верхняя — отражает воспроизводимость результатов при дальнейшем произвольном изменении температуры в исследу-

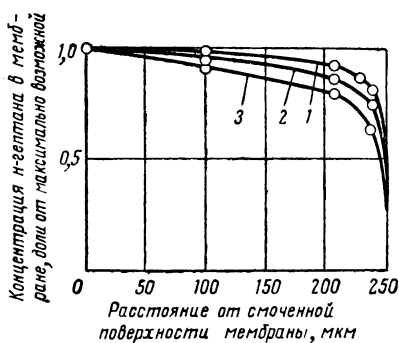


Рис. II-24. Профиль концентрации гептана в мембране из полипропилена при различных температурах [44]:

1 — $t_{ж} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 — $t_{ж} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 — $t_{ж} = 53\text{ }^{\circ}\text{C}$.

дованном интервале. Как видно из рис. II-25, а, селективность не зависит от предварительной работы мембраны при повышенных температурах. Она остается неизменной (при значительно более

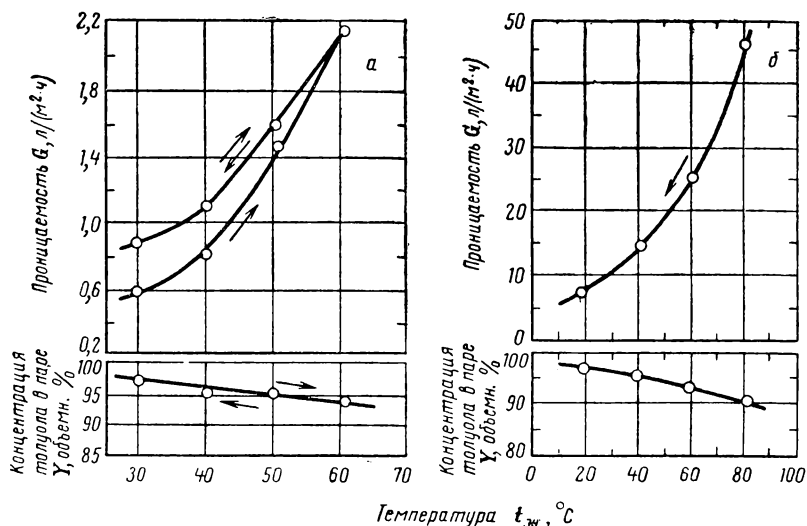


Рис. II-25. Зависимость скорости и селективности разделения от температуры исходной смеси (методика I):

а — разделяемая смесь: толуол — *n*-бутиловый спирт (28 объемн. %) азеотропного состава, мембрана из полипропилена, $\delta = 51,5$ мкм; б — разделяемая смесь: толуол — *n*-бутанол (29 объемн. %), мембрана из полипропилена, $\delta = 64,4$ мкм.

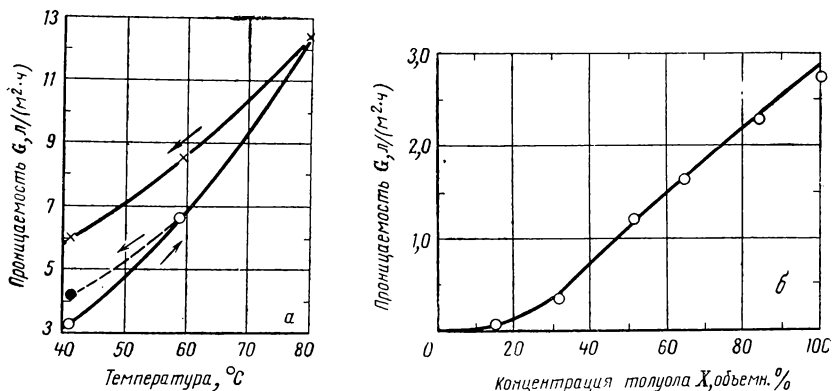


Рис. II-26. Зависимость проницаемости от температуры (а) и концентрации толуола в исходной смеси (б) для системы толуол—полипропилен ($\delta = 50$ мкм, методика I).

высоких значениях проницаемостей) и после работы мембраны при $t_{\text{ж}} = 80$ $^\circ\text{C}$ (сравните рис. II-25, а и рис. II-25, б). Подобные релаксационные явления отмечались на системах толуол — полипропилен

при изменении температуры от 20 до 80 °С (рис. I-26, а). Эксперименты проводились в условиях периодической (сменной) работы установки. Зависимость проницаемости от предистории работы мембраны объясняется частично необратимой реорганизацией

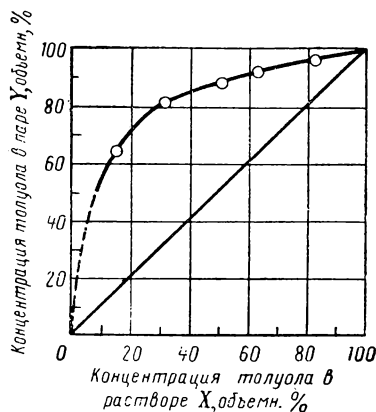


Рис. II-27. Зависимость селективности разделения от концентрации толуола в исходной смеси.

структуры под действием температуры.

Результаты описанных экспериментов могут быть полезными не только с точки зрения правильной постановки исследований. Они подсказывают также метод модификации мембраны с целью увеличения ее проницаемости путем кратковременной работы мембраны при повышенной температуре.

Скорость проникания связана с температурой разделяемой жидкости экспоненциальным уравнением [8, 9, 20, 21, 76]

$$G = G_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (II.4)$$

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

При этом селективность разделения изменяется незначительно (см., например, рис. II-25). Следует подчеркнуть, что каждой полимерной мембране соответствует своя максимальная рабочая температура, превышение которой может привести к размягчению и рас-

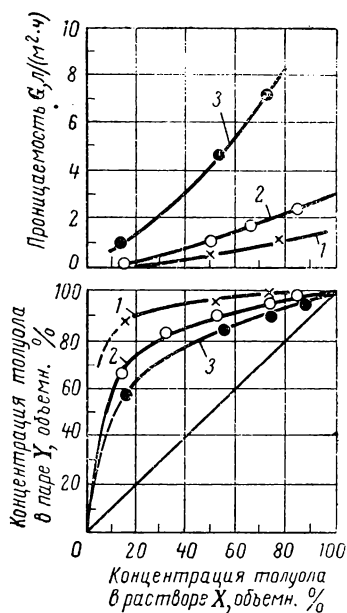


Рис. II-28. Зависимость скорости и селективности разделения смеси толуол—*n*-бутанол от концентрации толуола в исходной смеси:

1 — материал мембраны — полиэтилен, $\delta = 56,4$ мкм, $t_{\text{ж}} = 45$ °С; 2 — полипропилен, полученный прессованием, $\delta = 52$ мкм, $t_{\text{ж}} = 60$ °С; 3 — то же, $t_{\text{ж}} = 80$ °С.

творению полимера в проникающей жидкости и прорыву мембраны [22].

Вместе с тем устойчивая работа мембраны определяется не только температурой жидкости, но и концентрацией компонентов разделяемой смеси. Однако результаты разделения смеси толуол — *n*-бутиловый спирт различных концентраций при постоянной температуре смеси, представленные на рис. II-26, б, II-27 и II-28, не могут быть объяснены только лишь изменением структуры полимера вследствие изменения концентрации растворителя. Большую роль

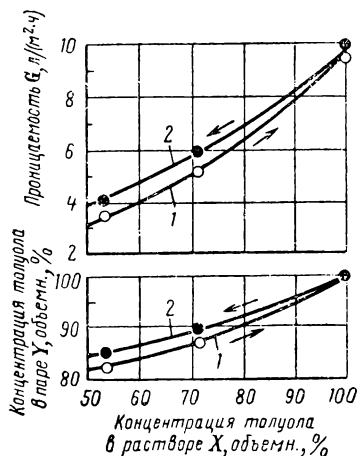


Рис. II-29. Зависимость скорости и селективности разделения от концентрации толуола в исходной смеси для системы толуол—*n*-бутанол ($t_{ж} = 80^\circ\text{C}$, мембрана из полипропилена, $\delta = 45,7$ мкм, методика I).

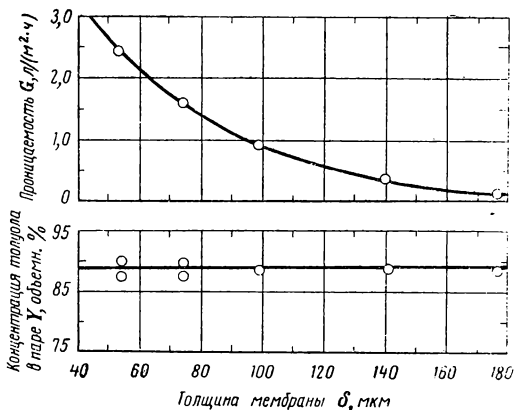


Рис. II-30. Зависимость скорости и селективности разделения от толщины полипропиленовой мембраны для эквимолекулярной смеси толуол—*n*-бутанол ($t_{ж} = 60^\circ\text{C}$).

здесь, по-видимому, играет различие в парциальных значениях движущих сил, определяемых в основном равновесными значениями сорбции. Кроме того (так же, как и в предыдущем случае при изучении влияния температуры), большой интерес представляет изучение влияния предыстории работы мембраны. Аналогично температурной предыстории работы мембраны, предварительное разделение смеси с высоким содержанием растворителя приводит к относительному увеличению проницаемости при снижении концентрации последнего.

На рис. II-29 кривая 1 соответствует зависимости проницаемости от концентрации толуола при увеличении последней от опыта к опыту. После работы мембраны на чистом толуоле проницаемость характеризуется большей скоростью и меньшей селективностью разделения. Правда, уменьшения селективности невелики и могут быть объяснены ошибками эксперимента, несмотря на сравнительную устойчивость результатов. Как и раньше, влияние предыстории

может быть объяснено необратимыми изменениями структуры мембраны.

Большой практический и теоретический интерес представляет зависимость скорости и селективности разделения от толщины мембраны. В опытах [31] полипропиленовые мембраны имели одинаковую структуру и эксперименты проводились в условиях развитой турбулентности жидкой фазы и при значительном разрежении под мембраной.

Как видно из рис. II-30, результаты экспериментов согласуются с результатами работ [8, 21, 22, 25] — с изменением толщины мембраны селективность остается неизменной, а проницаемость изменяется обратно пропорционально толщине мембраны δ . При этом показатель степени при δ менялся в зависимости от материала мембраны и свойств разделяемых компонентов (от -1 до $1,5$), что можно объяснить наличием структурного градиента, т. е. неодинаковым изменением структуры полимерной мембраны по ее толщине. Влияние структурного градиента может быть учтено коэффициентом диффузии в уравнении Фика. В этом случае коэффициент диффузии оказывается зависящим не только от температуры и концентрации смеси, но и от толщины мембраны.

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

Характерно, что различия в структуре мембран в большей степени отражаются на проницаемости последних, чем на селективности разделения. Отсутствие заметного влияния на селективность таких факторов, как размер сферолитов исходных мембран (см. стр. 150), температурная или концентрационная предыстория работы мембраны (см. рис. II-25, II-26, II-29), толщина мембраны, а также другие экспериментальные данные (см. рис. II-28) позволяют предположить, что наиболее важным фактором, определяющим селективность, является природа полимера и компонентов смеси.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ, РАЗМЕРА И ФОРМЫ МОЛЕКУЛ КОМПОНЕНТОВ РАЗДЕЛЯЕМОЙ СМЕСИ

В тех случаях, когда компоненты смеси мало различаются по своей природе, большую роль начинают приобретать факторы размера и формы молекул. Высказано предположение [9, 21], что молекулы проходят через полимерную структуру так, что их основные оси совпадают с направлением диффузии. Важным фактором в этом случае является размер поперечного сечения молекулы, перпендикулярный ее основной оси. В частности, коэффициент диффузии

должен уменьшаться с увеличением параметра \bar{V}/\bar{L} , где \bar{V} — объем молекулы компонента; \bar{L} — максимальный линейный размер молекулы, рассчитанный на основе молекулярной модели Тейлора — Херчфельдера — Фишера.

В табл. II-8 и на рис. II-31, II-32 представлены результаты сравнения проницаемости компонентов с различными значениями объемов молекул и параметра \bar{V}/\bar{L} .

Таблица II-8. Влияние формы (a , b), размера (c) и природы проникающих молекул (z) на проницаемость мембраны из полиэтилена [8, 9, 21]

Вещество	\bar{V} при 20° C, (Å) ³	\bar{L} , Å	\bar{V}/\bar{L}	δ_p при 25° C 10 ³ (Дж/м ³) ^{0,5}	$\frac{G}{\text{кг} \cdot 25 \text{ мкм}} \cdot \frac{\text{м}^3 \cdot \text{ч}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$
$a - t_{\text{ж}} = 50^\circ \text{C}, P_{\text{п}} = 133,3 \text{ Н/м}^2 \text{ (1 мм рт. ст.)}$					
o-Ксилол	121	8,7	13,9	—	0,231
m-Ксилол	123	9,3	13,2	—	0,318
n-Ксилол	124	9,7	12,8	—	0,406
$b - t_{\text{ж}} = 50^\circ \text{C}, P_{\text{п}} = 48 \text{ кН/м}^2 \text{ (360 мм рт. ст.)}, \delta = 46 \text{ мкм}$					
n-Гексан	131	10,85	12,1	—	0,276
изо-Гексан	132	9,50	13,9	—	0,0833
Неогексан	133	8,15	16,3	—	0,00285
$c - t_{\text{ж}} = 21^\circ \text{C}, \delta = 25 \text{ мкм}$					
n-Пентан	115,2	9,5	12,0	—	0,279
n-Гептан	146,5	12,2	12,1	—	0,1425
n-Декан	194,0	16,2	12,0	—	0,0377
n-Тетрадекан	259,0	21,6	12,0	—	0,00845
$z - t_{\text{ж}} = 37,8^\circ \text{C}, \delta = 25 \text{ мкм}$					
Бензол	89	6,9	12,7	18,3	0,85
Бутиральдегид	88	8,46	10,4	19,1	0,349
Фенол	88	8,53	10,3	24,3	0,00173

Как видно из рис. II-31 и II-32, скорость проникания G бензола $> G$ n -гексана $> G$ n -гептана $> G$ n -октана $> G$ изооктана при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}}$ и $P_{\text{п}} = 4,67 \text{ кН/м}^2 \text{ (35 мм рт. ст.)}$.

Сравним между собой молекулы бензола и n -гексана по размеру (см. табл. II-8). Объем молекулы n -гексана в 1,47 раза больше, длина — в 1,57 раза больше. Поэтому, несмотря на то, что параметр \bar{V}/\bar{L} (он характеризует поперечное сечение молекулы) у бензола несколько больше, чем у n -гексана, следует ожидать, что скорость проникания бензола будет больше (в указанных выше условиях). Значит, и коэффициент диффузии D бензола должен быть больше, чем D n -гексана.

Из сравнения размеров молекул нормальных парафиновых углеводородов следует, что параметр \bar{V}/\bar{L} (т. е. сечение молекулы) у них совпадает. В то же время объем молекулы \bar{V} и ее длина \bar{L}

увеличиваются от *n*-гексана к *n*-октану. Следовательно, в этом случае коэффициент диффузии и скорость проникания должны уменьшаться от *n*-гексана к *n*-октану, что подтверждается экспериментальными данными.

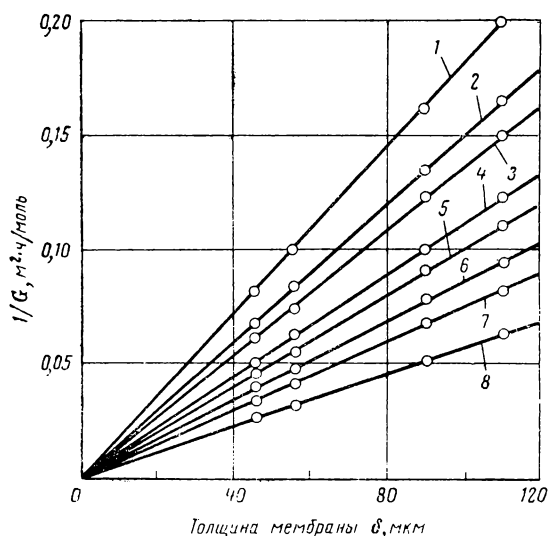
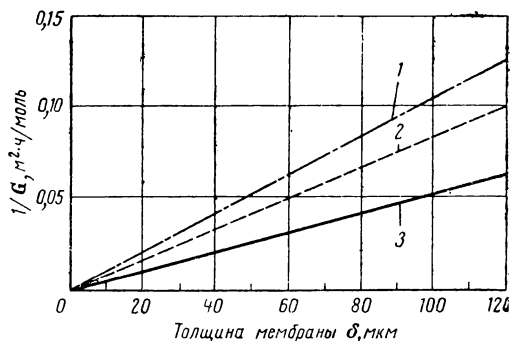


Рис. II-31. Зависимость скорости проникания от толщины мембраны:

1, 2, 4, 6 — *n*-октан, $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 36$,
42, 48, 54 °C соответственно; 3,
5, 7, 8 — *n*-гептан, $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 36$,
42, 48, 54 °C соответственно.

В табл. II-9 приведены результаты опытов по разделению смеси изомеров гексана и сложной смеси углеводородов из 8 компонентов — платформат. В первом случае, как и следовало ожидать, прошедший через мембрану пар обогащается *n*-гексаном и обедняется другими изомерами. Причем наиболее резкое уменьшение

Рис. II-32. Зависимость скорости проникания от толщины мембраны ($t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 36$ °C):
1 — *n*-гексан; 2 — бензол; 3 — бензол + *n*-гексан.



наблюдается для 2,2-диметилбутана, менее резкое — для 3-метилпентана и 2-метилпентана.

Исходя из размеров молекулы наибольшей скоростью проникания из всех компонентов сложной смеси должен обладать бензол. Действительно, смесь, прошедшая через мембрану, обогащается

только бензолом. Разумеется, эта смесь слишком сложна для того, чтобы делать сколько-нибудь далеко идущие выводы.

Для того чтобы наметить пути расчета скорости и селективности процесса разделения с учетом влияния на эти параметры свойств исходного раствора, рассмотрим проницание бинарных и многокомпонентных смесей через полимерную мембрану. При этом принципиально возможны три случая.

1. Компоненты смеси A и B идентичны по своей природе и, следовательно, образуют идеальный раствор. Молекулы компонента A взаимодействуют с молекулами компонента B (силы Ван-дер-Ваальса) так же, как A с A и B с B . Аналогично, компонент A взаимодействует с полимерной мембраной так же, как и компонент B . Можно ожидать, что смесь двух компонентов A и B , образующих идеальный раствор, будет подчиняться правилу аддитивности, т. е. скорость проницания такой смеси однозначно определяется ее составом:

$$\begin{aligned} G_{AB} &= G_A + G_B = \\ &= \frac{\bar{D}_A \Delta c_A X_A + \bar{D}_B \Delta c_B X_B}{\delta} = \\ &= G_A^0 X_A + G_B^0 X_B \quad (\text{II},5) \end{aligned}$$

где Δc_A и Δc_B — изменение градиента концентрации компонентов A и B по толщине мембраны соответственно; \bar{D}_A и \bar{D}_B — средний коэффициент диффузии компонентов A и B

Таблица II-9. Результаты разделения многокомпонентных смесей I и смесей II изомеров *n*-гексана [$t_{\text{ж}} = 55^\circ\text{C}$, $t_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$, $P_{\text{п}} = 2 \text{ кН/м}^2$ (15 мм рт. ст.)]

Вещество	Смеси I						Вещество	Смеси II					
	1		2		3			1		2		3	
	X	Y	X	Y	X	Y		X	Y	X	Y	X	Y
2,2-Диметилбутан	1,8	0,3	1,7	1,0	0,9	0,3	3,2	1,0	1,2	0,3	0,8	0,2	
2-Метилпентан	27,3	20,7	28,2	23,3	17,0	14,9	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	
3-Метилпентан	17,9	15,1	18,2	16,9	11,7	10,6	1,2	0,6	0,7	0,3	0,4	0,2	
n-Гексан	50,4	64,3	52,0	58,6	70,4	74,3	6,1	4,9	4,0	3,0	2,7	2,1	
Легколетучие *	2,8	0	0	0	0	0	10,0	8,0	6,5	4,7	4,7	3,3	
							22,2	18,4	15,9	12,0	11,3	8,3	
							11,8	9,1	9,7	8,8	6,6	6,2	
							46,1	57,8	61,7	70,7	73,2	79,8	

* Случайные примеси углеводородов C_4-C_5 . X и Y выражены в масс. %.

соответственно; G_A и G_B — скорость проникания компонентов A и B соответственно.

В более общем случае проникания смеси, состоящей из n компонентов, получим

$$G_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\bar{D}_i \Delta c_i}{\delta} X_i = \sum_{i=1}^{i=n} G_i^0 X_i \quad (\text{II},6)$$

где G_i^0 — скорость проникания i -того индивидуального компонента; \bar{D}_i — средний коэффициент диффузии i -компонента.

2. Компоненты смеси A и B образуют раствор с положительным отклонением от закона Рауля. Взаимодействие между молекулами $A-A$, $B-B$ и $A-B$ различно. Аналогично компонент A взаимодействует с полимерной мембраной не так, как компонент B . Появляется избыточная энергия смешения; каждый компонент в данной смеси становится активнее, чем это соответствует его поведению в идеальном растворе, и легче внедряется в полимерную структуру. Концентрации компонентов A и B в мембране при этом выше, чем можно ожидать для идеальных растворов.

Естественно предположить, что такая смесь не будет подчиняться правилу аддитивности и скорость проникания ее будет выше, чем скорость проникания идеального раствора. Принимая смеси, отвечающие уравнению (II,5), за идеальные, можно описать поведение смесей с положительным отклонением от закона Рауля, введя коэффициенты отклонения от аддитивности (по аналогии с коэффициентами активности в теории растворов)

$$G_{AB} = G_A + G_B = \frac{\bar{D}_A \Delta c_A X_A \gamma_A + \bar{D}_B \Delta c_B X_B \gamma_B}{\delta} = G_A^0 X_A \gamma_A + G_B^0 X_B \gamma_B \quad (\text{II},7)$$

где

$$\gamma_A = \frac{G_A^H}{G_A^0} = \frac{G_{AB} Y_A}{G_A^0 X_A} \quad (\text{II},8)$$

$$\gamma_B = \frac{G_B^H}{G_B^0} = \frac{G_{AB} Y_B}{G_B^0 X_B} \quad (\text{II},9)$$

В общем случае проникания смеси, состоящей из n компонентов, получим

$$G_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{D_i \Delta C_i}{\delta} X_i \gamma_i = \sum_{i=1}^{i=n} G_i^0 X_i \gamma_i \quad (\text{II},10)$$

Здесь G_A^H и G_B^H — парциальная скорость проникания компонентов A и B в составе неидеальной смеси AB ; γ_A — коэффициент отклонения от аддитивности компонента A ; γ_B — то же, для компонента B .

Следует подчеркнуть, что коэффициенты отклонения от аддитивности γ отражают не только неидеальность поведения жидкой

смеси, но и взаимодействие между полимерной мембраной и компонентами смеси.

3. Компоненты смеси *A* и *B* образуют раствор с отрицательным отклонением от закона Рауля. Этот случай аналогичен предыдущему, но компоненты смеси в таком растворе менее активны, чем это соответствует их поведению в идеальном растворе и труднее внедряются в полимерную структуру. Можно предположить, что скорость проникания такой смеси будет описываться уравнением (II,10), но коэффициенты отклонения от аддитивности будут в отличие от γ для смесей с положительным отклонением не больше, а меньше единицы.

Таким образом, согласно уравнениям (II,6) и (II,10), идеальные смеси отвечают правилу аддитивности, т. е. их скорость однозначно определяется составом исходной жидкой смеси, в то время как в поведении неидеальных смесей наблюдаются отклонения от аддитивности, учитываемые с помощью коэффициентов отклонения от аддитивности γ .

Экспериментальная проверка уравнений (II,5)—(II,10) проводилась на примере разделения смесей различных углеводородов с помощью полиэтиленовых мембран. При этом влияние материала на параметры процесса исключалось, так как каждая серия опытов проводилась на одной и той же мембране.

а. Идеальные смеси парафиновых углеводородов. Были проведены опыты, в которых при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = \text{const}$ и $P_{\text{п}} = \text{const}$ исследовались скорость проникания и коэффициент разделения следующих смесей парафиновых углеводородов: *n*-гексан — *n*-гептан; *n*-гексан — *n*-октан; *n*-гептан — *n*-октан; *n*-октан — изооктан; *n*-гексан — *n*-гептан — *n*-октан. Результаты этих опытов приведены в Приложении VII, в котором представлены значения скорости проникания, опытные и вычисленные по уравнению (II-6). Как видно, совпадение вполне удовлетворительное. Это значит, что смеси парафиновых углеводородов подчиняются правилу аддитивности, и скорость проникания их однозначно определяется составом исходной жидкой смеси.

б. Неидеальные смеси углеводородов разных классов. Исследовались следующие смеси углеводородов: бензол — *n*-гексан; бензол — циклогексан; *n*-гексан — циклогексан. Условия опытов предусматривали, что $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = \text{const}$; $P_{\text{п}} = \text{const}$.

Значения коэффициента отклонения от аддитивности γ [см. уравнение (II,7)] представлены в Приложении VIII в зависимости от состава исходной смеси. Поведение смесей углеводородов различных классов заметно отличается от поведения идеальных смесей парафиновых углеводородов — отклонение от аддитивности достаточно велико. Коэффициенты γ в случае проникания смесей бензол — *n*-гексан и бензол — циклогексан могут достигать значений, превышающих 1,5. Для смеси *n*-гексан — циклогексан значения этих коэффициентов невелики и не превышают 1,26.

Для того чтобы выяснить, как изменяются коэффициенты отклонения от аддитивности в зависимости от состава исходной жидкой

смеси и ее температуры, были проведены специальные опыты. В Приложениях IX, X приведены значения коэффициентов γ для смесей бензол — *n*-гексан и бензол — циклогексан при $t_p = \text{const}$ и $P_p = \text{const}$. Эти коэффициенты незначительно изменяются при изменении температуры жидкости $t_{ж}$. Например, при X бензола, равном 40,5%, среднее значение γ бензола 1,72, а отклонение от него при 50 °С составляет —4,2%, а при 30 °С +3,9%. Заметна, однако, некоторая тенденция у γ бензола в обеих смесях и γ циклогексана

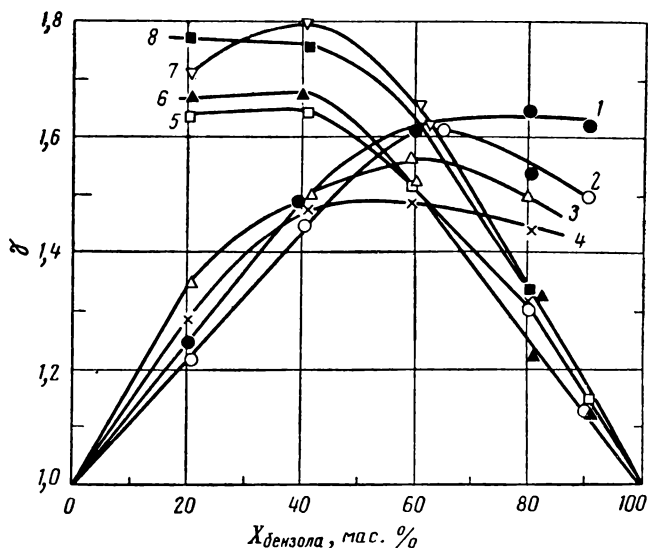


Рис. II-33. Зависимость коэффициента отклонения от аддитивности γ от состава исходной смеси [$t_p = 20$ °С, $P_p = 4-4,7$ кН/м² (30—35 мм рт. ст.)]:

1 — γ *n*-гексана в смеси с бензолом при $t_{ж} = 50$ °С; 2 — то же, при $t_{ж} = 30$ °С; 3 — то же, при $t_{ж} = 30$ °С; 4 — γ циклогексана в смеси с бензолом при $t_{ж} = 50$ °С; 5 — γ бензола в смеси с *n*-гексаном при $t_{ж} = 50$ °С; 6 — γ бензола в смеси с циклогексаном при $t_{ж} = 50$ °С; 7 — то же, при $t_{ж} = 30$ °С; 8 — то же, при $t_{ж} = 90$ °С.

в смеси с бензолом к увеличению, при этом понижается температура жидкости, и обратная тенденция у γ *n*-гексана в смеси с бензолом. Представляется интересным тот факт, что значения коэффициентов отклонения от аддитивности γ бензола в смеси с *n*-гексаном и в смеси с циклогексаном близки друг к другу.

Как видно из рис. II-33, на котором представлена зависимость коэффициента γ от состава исходной смеси, при уменьшении содержания данного компонента в жидкости от 100 до 50% коэффициенты γ резко увеличиваются. При дальнейшем уменьшении X изменение γ незначительно: наблюдается некоторое их уменьшение.

Таким образом, установлено, что смеси парафиновых углеводородов подчиняются правилу аддитивности, т. е. являются идеальными. Смесии углеводородов различных классов не являются идеаль-

ными. Коэффициенты отклонения от аддитивности для трех исследованных смесей (бензол — *n*-гексан, бензол — циклогексан, *n*-гексан — циклогексан) заметно больше единицы и зависят от состава исходной жидкой смеси. При постоянном составе жидкости коэффициенты γ незначительно изменяются при понижении $t_{ж}$ с 50 до 30 °С. При этом γ бензола и γ циклогексана возрастают, а γ *n*-гексана уменьшается.

На основании полученных данных можно сделать следующие заключения:

1. Молекулы с меньшим молекулярным весом в ряду гомологов проникают быстрее.
2. При одинаковом молекулярном весе и химической природе молекулы с меньшим поперечным сечением проникают быстрее.
3. Факторы размера и формы доминируют для веществ с малыми различиями в химической природе.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ В ПАРОВОЙ ЗОНЕ

По данным Биннинга [8], проникание через полимерную мембрану не зависит от давления над разделяемой жидкостью в пределах 98—784 кН/м² (1—8 кгс/см²). Действительно, согласно диффузионной теории проникания

(см. стр. 176) скорость переноса вещества через мембрану пропорциональна градиенту его концентрации, и

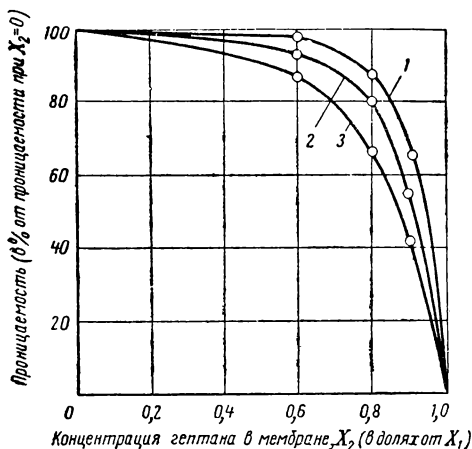


Рис. II-34. Влияние концентрации *n*-гептана у поверхности, обращенной к паровой фазе на проникаемость мембраны из полипропилена [44]:

1 — $t_{ж} = 0$ °С; 2 — $t_{ж} = 25$ °С; 3 — $t_{ж} = 53$ °С.

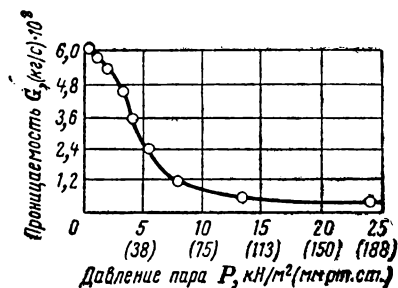


Рис. II-35. Зависимость скорости проникания воды через целлофан от давления воздуха в системе на выходе после мембраны [10].

если внешнее давление мало влияет на растворимость его в полимере, то проникаемость должна слабо зависеть от внешнего давления. По Биннингу [8], давление в паровой зоне также не влияет на скорость проникания. К такому же выводу пришел Стукей [15],

который исследовал процесс разделения смеси *n*-гептан — изоктан (50 объемн. %) на мембране из ацетобутирата целлюлозы.

Лонг же показал [44], то независимость скорости проникания от давления только кажущаяся. На рис. II-34 приведена рассчитанная им зависимость относительной проницаемости от отношения концентраций гептана в мембране из полипропилена вблизи двух поверхностей — концентрации у поверхности мембраны со стороны жидкости X_1 и концентрации вблизи поверхности, обращенной к пару, X_2 . Как видно из рис. II-34, при концентрациях X_2 более 70—80% от X_1 , т. е. при приближении давления пара к давлению насыщения проницаемость резко падает.

Наконец, Кузнецовым и Малюсовым было показано [10], что скорость проникания воды через мембрану из целлофана сильно

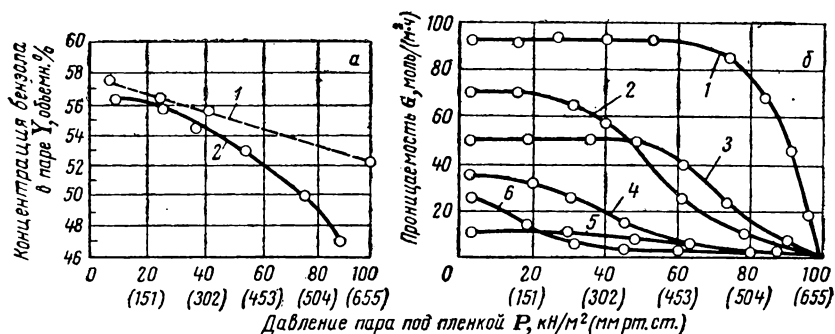


Рис. II-36. Зависимость параметров процесса разделения от давления пара: *a* — изменение концентрации бензола в паре (селективность): 1 — $t_{ж} = 52,9^\circ\text{C}$, $t_n = 20^\circ\text{C}$; 2 — $t_{ж} = t_n = 52,9^\circ\text{C}$; *б* — изменение скорости разделения при $t_{ж} = t_n = 52,9^\circ\text{C}$ (проницаемость): 1 — бензол — *n*-гексан; 2 — бензол; 3 — *n*-гексан; 4 — *n*-гексан ($t_n = 20^\circ\text{C}$); 5 — изоктан; 6 — *n*-октан.

зависит от остаточного давления под мембраной, которое изменяли (при непрерывной работе вакуумного насоса) подачей воздуха через кран, установленный за конденсатором, охлаждаемым жидким азотом. Результаты экспериментов, представленные на рис. II-35, хорошо согласуются с известным положением о том, что при конденсации водяного пара наличие неконденсирующихся инертных газов (в частности, воздуха) резко снижает интенсивность процесса, так как скорость конденсации определяется в этих условиях скоростью диффузии пара к конденсирующей поверхности через образующийся у этой поверхности слой неконденсирующихся газов. Результаты опытов хорошо соответствуют полученному авторами полуэмпирическому уравнению:

$$G = C \lg \frac{P_n - P_2}{P_n - P_1} \quad (\text{II}, 11)$$

где C — постоянная величина, равная 1,1; P_n — остаточное давление воздуха в системе; P_2 — давление насыщенных паров при температуре стенки ($P_2 \approx 0$); $P_1 = 2,67 \text{ кН/м}^2$ (20 мм рт. ст.) — давление

конденсирующегося пара при 22 °С (так как часть отводного паропровода находилась при комнатной температуре).

Поскольку литературные данные по рассматриваемому вопросу противоречивы, для выяснения влияния давления пара на скорость и селективность процесса были поставлены специальные опыты [42], результаты которых представлены на рис. II-36 (мембрана из полиэтилена). Первая серия опытов проводилась при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 52,9$ °С, вторая — при $t_{\text{ж}} = 52,9$ °С и $t_{\text{п}} = 20$ °С. Давление пара в обеих сериях изменялось от 2,67 кН/м² (20 мм рт. ст.) до атмосферного.

Как видно из рис. II-36, а при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}}$ скорость проникания резко уменьшается после некоторого «критического» давления. До этого момента она не зависит от давления пара, т. е. наблюдается «плато равных скоростей», которое уменьшается с увеличением теплоты парообразования углеводорода. Исключение составляет лишь изооктан, у которого «плато» больше, чем можно было бы ожидать. Возможно, это объясняется тем, что относительная ошибка опыта в этом случае велика, тогда как абсолютные значения скорости проникания малы. При давлении пара, равном атмосферному, скорость проникания всех исследованных углеводородов близка к нулю.

Совершенно иная картина наблюдается при $t_{\text{ж}} = 52,9$ °С, а $t_{\text{п}} = 20$ °С. При достаточно высоком вакууме [для бензола 2,67—45,3 кН/м² (20—340 мм рт. ст.), для *n*-гексана — от 2,67 до 60 кН/м² (20—450 мм рт. ст.) и т. д.] скорость проникания меньше, чем в первой серии опытов (при $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 52,9$ °С). Вероятно, это можно объяснить тем, что средняя температура мембраны несколько ниже, так как нижняя камера 14 (см. рис. II-17) охлаждается. В то же время скорость проникания при атмосферном давлении достаточно велика и незначительно отличается от скорости проникания при $P_{\text{п}} = 2,67$ кН/м² (20 мм рт. ст.).

В том случае, когда нижняя камера обогревается ($t_{\text{ж}} = t_{\text{п}}$), ее температура практически равна температуре жидкости и температуре мембраны (см. стр. 182). Когда вакуум достаточно велик, концентрация паров в нижней камере мала, и движущая сила процесса отвода молекул, проникших через мембрану с ее нижней поверхности в паровую фазу, велика. При повышении давления в системе давление паров в объеме нижней камеры возрастает, движущая сила уменьшается и в пределе при давлении пара, равном атмосферному, падает до нуля.

В том случае, когда нижняя камера охлаждается ($t_{\text{ж}} = 52,9$ °С, $t_{\text{п}} = 20$ °С), давление паров в ней понижается, возникают конвективные потоки охлажденных паров вниз и движущая сила становится достаточно большой (даже при $P_{\text{п}}$, равном атмосферному давлению).

Изменение состава смеси бензол — *n*-гексан при прохождении через полиэтиленовую мембрану показано на рис. II-36. При $t_{\text{ж}} = 52,9$ °С и $t_{\text{п}} = 20$ °С эта зависимость почти линейная. При $t_{\text{ж}} = t_{\text{п}} = 52,9$ °С изменение состава с увеличением давления выражено значительно более резко. Особенно интересен тот факт, что при

$P_n = 74,7 \text{ кН/м}^2$ (560 мм рт. ст.) никакого разделения не наблюдается (т. е. состав жидкости равен составу пара) *. При дальнейшем увеличении P_n пар обогащается не бензолом, а *n*-гексаном. Качественно это можно объяснить тем, что скорость проникания бензола с увеличением давления уменьшается быстрее (см. рис. II-36). При $P_n = 4,67 \text{ кН/м}^2$ (350 мм рт. ст.) скорость проникания бензола равна скорости проникания *n*-гексана, а при дальнейшем увеличении давления *n*-гексан начинает проникать быстрее бензола.

Зависимость коэффициента разделения бинарных смесей углеводородов от давления и температуры пара была изучена на примере разделения следующих смесей (см. Приложение IX): *n*-гептан — изооктан, *n*-гексан — *n*-октан и др.

Результаты экспериментов приведены в табл. II-10. Анализ полученных данных позволяет сделать ряд интересных выводов.

Таблица II-10. Зависимость коэффициента разделения α смесей от P_n и t_n (полиэтиленовая мембрана, $t_{ж} = 53^\circ \text{C}$)

$t_n, ^\circ\text{C}$	P_n		Х n -геп- тана	Х изоок- тана	У n -геп- тана	У изо- октана	G^0 n -геп- тана	G^0 изо- октана	$G_{\text{см}}$ опытная	$G_{\text{см}}$ рас- четная	α
	кН/м^2	мм рт. ст.									
			масс. %				$\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч}$				

Смесь *n*-гептан — изооктан

20	3,33	25	52,9	47,1	65,4	34,6	2,63	1,01	1,79	1,86	1,68
50	20	150	54,3	45,7	65,2	34,8	2,84	1,10	1,94	2,05	1,57
70	40	300	53,1	46,9	62,8	37,2	2,71	1,20	1,90	2,00	1,49
70	60	450	54,8	45,2	59,4	40,6	2,08	1,16	1,70	1,66	1,20
70	73,3	550	53,2	46,8	57,2	42,8	1,43	1,08	1,35	1,27	1,17

Смесь *n*-гексан — *n*-октан

20	3,85	29	50,8	49,2	58,2	41,8	2,95	2,36	2,64	2,66	1,34
50	13,3	100	50,5	49,5	60,4	39,6	3,06	2,23	2,74	2,65	1,49
70	40,0	300	46,5	53,5	66,8	33,2	3,25	1,47	2,38	2,30	2,32
70	53,3	400	46,3	53,7	70,9	29,1	3,19	1,01	2,10	2,02	2,83
70	66,7	500	42,8	57,2	73,4	26,6	3,11	0,66	1,74	1,72	3,68
70	80,0	600	42,2	57,8	78,0	22,0	2,82	0,38	1,39	1,41	4,86

1. Коэффициент разделения смеси *n*-гептан — изооктан уменьшается от 1,68 при $P_n = 3,33 \text{ кН/м}^2$ (25 мм рт. ст.) до 1,17 при $P_n = 73,3 \text{ кН/м}^2$ (550 мм рт. ст.). Отметим, что коэффициент диффузии *n*-гептана несколько больше, чем изооктана, в то же время теплоты испарения их близки друг к другу. Как и следовало ожидать, скорость проникания *n*-гептана с увеличением давления уменьшается быстрее, чем изооктана. Скорости проникания смеси, вычисленные по (II,10), хорошо совпадают с опытными данными.

* Это явление было названо [42] псевдоазеотропией.

2. Смесь *n*-гексан — *n*-октан интересна в том отношении, что теплота парообразования *n*-гексана много меньше, чем *n*-октана (см. Приложение XI), в то время как коэффициент диффузии *n*-гексана больше, чем *n*-октана. Это значит, что *n*-гексан и диффундирует и испаряется с наружной поверхности мембраны быстрее, чем *n*-октан. Коэффициент разделения смеси *n*-гексан — *n*-октан быстро растет с увеличением давления пара: от 1,34 при $P_n = 3,87$ кН/м² (29 мм рт. ст.) до 4,86 при $P_n = 80$ кН/м² (600 мм рт. ст.), т. е. в 3,6 раза. Следовательно, в этом примере большее различие в теплотах парообразования сказывается гораздо сильнее, чем в первом. Совпадение же опытных значений скоростей проникания с вычисленными по уравнению (II,10), как и в первом примере, удовлетворительное. Это значит, что обе смеси отвечают правилу аддитивности при любых значениях P_n и t_n .

3. Смесь бензол — *n*-гексан — пример того случая, когда теплота парообразования (см. Приложение XI) и коэффициент диффузии одного компонента смеси (в данном случае бензола) больше, чем другого (*n*-гексана). Коэффициент разделения этой смеси (табл. II-11) уменьшается от 1,21 при $P_n = 3,33$ кН/м² (25 мм рт. ст.) до 0,72 при $P_n = 86,7$ кН/м² (650 мм рт. ст.). Следовательно, при каком-то давлении [в этом примере — между 40 и 60 кН/м² (300 и 450 мм рт. ст.)] состав смеси при прохождении через мембрану не изменяется, так как парциальные скорости проникания бензола и *n*-гексана в их смеси оказываются равными.

Таблица II-11. Зависимость коэффициента разделения α смесей от P_n и t_n (полиэтиленовая мембрана, $t_{ж} = 53^\circ\text{C}$)

$t_n, ^\circ\text{C}$	P_n		Х бен- зола	Х <i>n</i> -гек- сана	У бен- зола	У <i>n</i> -гек- сана	G^0 бен- зола	G^0 <i>n</i> -гек- сана	G смеси	γ бензола	γ <i>n</i> -гексана	α
	кН/м²	мм рт. ст.										
% масс.						кг·(м²·ч)						
Смесь бензол — <i>n</i> -гексан												
20	3,33	25	57,3	42,7	61,9	38,1	3,61	2,72	4,91	1,47	1,61	1,21
50	20	150	57,4	42,6	61,1	38,9	3,96	2,92	5,46	1,47	1,70	1,16
70	40	300	57,4	42,6	58,8	41,2	4,23	3,11	5,66	1,37	1,75	1,06
70	60	450	57,4	42,6	55,8	44,2	3,75	3,14	5,33	1,39	1,75	0,96
70	70	525	57,4	42,6	53,6	46,4	2,65	2,74	4,25	1,50	1,69	0,86
70	80	600	57,3	42,7	51,3	48,7	1,35	1,90	2,44	1,62	1,46	0,73
70	86,6	650	57,7	42,3	49,7	50,3	0,78	1,63	1,56	1,73	1,14	0,72
Смесь бензол — циклогексан												
20	3,33	25	55,7	44,3	63,1	36,9	3,61	2,59	4,77	1,50	1,53	1,36
50	20	150	55,4	44,6	62,8	37,2	3,96	2,71	5,19	1,49	1,60	1,35
70	40	300	55,7	44,3	62,4	37,6	4,23	2,89	5,40	1,43	1,58	1,32
70	60	450	55,3	44,7	61,2	38,8	3,75	2,78	5,09	1,50	1,59	1,27
70	70	525	55,4	44,6	60,9	39,1	2,65	2,10	3,71	1,54	1,55	1,25
70	80	600	55,4	44,6	60,5	39,5	1,35	1,18	1,98	1,60	1,49	1,23
70	86,6	650	55,5	44,5	60,1	39,9	0,78	0,76	1,17	1,63	1,40	1,21

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

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

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

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

МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Выше уже отмечалось, что соответствующая обработка полимерной мембраны (например, нагревание в воде или в какой-либо другой жидкости, в которой данный полимер набухает) может привести к изменению ее проницаемости и селективности. В работах [7, 9, 24, 79—81] приведены результаты разделения смесей испарением их через мембраны, модифицированные различными способами. Так,

увеличение проницаемости целлофановых мембран по отношению к воде и ряду углеводов после обработки мембраны водой, водными растворами щелочи (3% NaOH) и этилового спирта было отмечено Мадрасом [79] и впоследствии использовалось Кузнецовым, Малюсовым [10] и Картером [7] для модификации мембран.

На рис. II-37 представлены результаты разделения водных растворов этанола на мембранах, обработанных различными методами. Как видно из рисунка, при обработке мембран в воде в течение 2 ч при $t_{ж} = 60^\circ\text{C}$ мембрана со временем уменьшает проницаемость

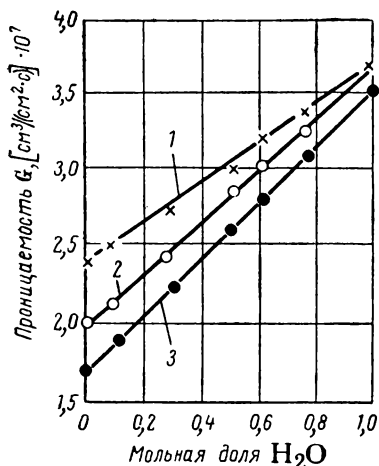


Рис. II-37. Влияние способа предварительной обработки целлофана на проницаемость смеси этанол—вода при температуре кипения:

1 — необработанный целлофан; 2 — целлофан, обработанный кипячением в воде в течение 1 ч и просушенный на воздухе до постоянной массы; 3 — целлофан, обработанный по методу Мадраса (водой при 60°C в течение 2 ч после промывки в спирте).

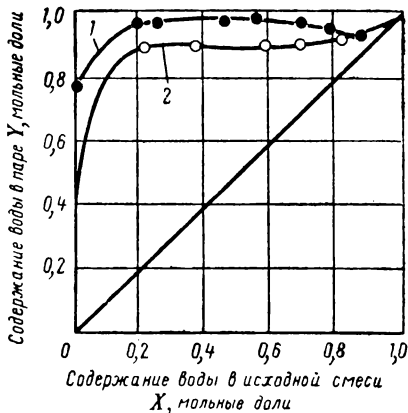


Рис. II-38. Изменение состава смеси в процессе ее разделения для системы пропиловый спирт—вода при температурах кипения [10, 34]:

1 — необработанный целлофан; 2 — целлофан, обработанный кипячением в воде в течение 1 ч и просушенный на воздухе до постоянной массы.

и становится равноценной мембране, обработанной в кипящей воде в течение 1 ч, что объясняется авторами изменениями в структуре целлофана. Ухудшение селективности разделения (рис. II-38) и некоторое увеличение проницаемости объясняются влиянием пластификатора (глицерина) в необработанной мембране.

Обработка целлофана 3%-ным раствором NaOH [7] привела, по-видимому, к разрушению мембраны, так как проницаемость увеличилась более чем вдвое, в то время как разделения водного раствора изопропанола не наблюдалось. Лучшие результаты были получены на мембранах из геля целлофана, приготовленных по методу Мадраса [79].

В литературе [9] приводятся результаты предварительной обработки мембраны из полиэтилена в одном из изомеров ксилола,

названной авторами кондиционированием. Обработку вели при различных температурах (30—70 °C) в течение 12—24 ч с таким расчетом, чтобы обеспечить определенную степень сорбции растворителя полимером. После набухания полиэтилен охлаждался и высушивался либо на воздухе, либо в сухой ледяной или ацетоновой бане. Некоторые образцы мембран перед высушиванием (в набухшем состоянии) прокаливались (отжигались) при 100 °C в течение 24 ч. Установлено, что мембрана, кондиционированная подобным образом, проявляет

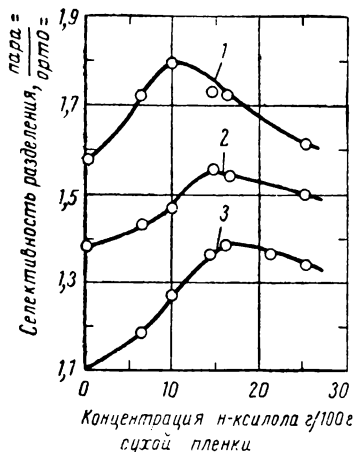


Рис. II-39. Изменение селективности разделения от концентрации пара-ксилола в мембране в процессе отжига [9] для системы: пара-(мета-) — орто-ксилол (мембрана из полиэтилена):

1 — $t_{ж} = 30$ °C; 2 — $t_{ж} = 50$ °C;
3 — $t_{ж} = 70$ °C.

по сравнению с необработанной большую селективность по отношению к тому из изомеров, в котором мембрану обрабатывали. Наилучшие результаты получены для полиэтилена, кондиционированного *n*-ксилолом, причем селективность разделения была большей у полиэтилена более высокой плотности.

Важным фактором, определяющим селективность, является степень набухания образца в *n*-ксилоле в процессе прокаливания при 100 °C. На рис. II-39 показана зависимость селективности от концентрации *n*-ксилола для различных температур разделения, проходящая через максимум. Максимальная степень разделения для пара- и орто-изомеров (при $t_{ж} = 30$ °C), равная 1,8, наблюдалась при высокой селективности по отношению к другой паре изомеров: пара- и мета-ксилол, которая равнялась 1,4.

Этими же экспериментами было показано, что, меняя условия кондиционирования, можно получить много-

кратное увеличение проницаемости, особенно при невысоких температурах разделения. Измерения сорбционной способности кондиционированных мембран и рентгеноструктурные анализы обработанных и необработанных мембран привели авторов к следующим выводам: 1) кондиционированные мембраны проявляют большую сорбционную способность при низких температурах, но меньшую температурную зависимость растворимости; 2) обработанный полимер незначительно более кристалличен, чем исходный (примерно на 3%); 3) селективность сорбции изомеров ксилола полимером не изменяется при кондиционировании.

Для объяснения экспериментальных данных была предложена модель, по которой полимер представляется молекулярным ситом, где молекулы аморфной фазы образуют пустоты и «карманы» и пространственно связывают кристаллические элементы (рис. II-40).

В полимере, охлажденном обычными способами, существует широкое распределение размеров кристаллитов и высокая степень межкристаллических поперечных связей, вследствие чего аморфные пустоты в набухшем полимере малы (в среднем) и сильно различаются по размерам. В такой структуре ксилолы будут находить относительно немногие пустоты, доступные для продвижения, хотя наименьший — *n*-ксилол будет иметь большую вероятность для успешного продвижения. Отсюда низкая проницаемость обычного полимера.

При охлаждении набухшего полимера в процессе кондиционирования происходит рекристаллизация, но в условиях, когда подвижность молекул значительно повышена растворителем. В этих условиях можно ожидать роста больших, более совершенных кристаллов, чем из несольватированного расплава. Если при этом принять, что плотность поперечных связей уменьшается по мере совершенствования кристалла и увеличения его размера, то кондиционированный полиэтилен будет иметь меньшую плотность поперечных

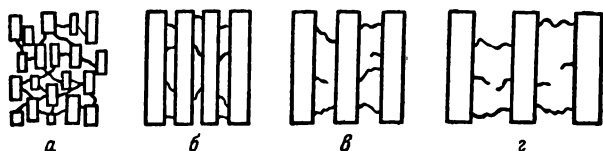


Рис. II-40. К объяснению селективности проникания [9]:
a — полимер получен охлаждением обычным методом; *б* — полимер, отожженный без растворителей; *в* — полимер, отожженный с растворителем; *г* — полимер, чрезмерно растворенный при отжиге.

связей и потому более растворим и проницаем, чем необработанный. Размер кристаллов будет определяться числом остаточных кристаллических элементов, присутствующих в полимере до охлаждения, так как эти элементы являются ядрами перекристаллизации. Тот факт, что степень кристалличности (по данным рентгеноструктурного анализа) практически не меняется, свидетельствует, по мнению авторов, о том, что в результате кондиционирования происходит сужение спектра распределения размеров пустот и увеличение их размеров в среднем.

Изучение зависимости селективности полиэтилена по отношению к изомерам ксилола от конфигурации сольватированной молекулы, присутствующей в течение прокаливания, позволило предположить, что эти молекулы выполняют роль лекал, которые регулируют межкристаллическую упаковку и размеры пустот. Хотя это заключение, как отмечают авторы, не является бесспорным, оно может иметь большое значение для приготовления полимерных мембран.

В свете современных представлений о структуре полимеров предложенная [9] модель представляется сильно упрощенной, однако следует признать, что она удовлетворительно объясняет основные закономерности, установленные в экспериментах.

Устойчивость мембран может быть повышена сшиванием полимерной структуры, облучением или химическими методами. Показано [24], что за счет сшивки полиэтилена при облучении разделение можно вести при более высоких температурах без разрушения мембраны. Это обстоятельство, как видно из рис. II-41, позволяет многократно увеличить производительность без существенного ухудшения селективности разделения. Некоторое снижение проницаемости с увеличением дозы облучения свидетельствует о наличии оптимального значения дозы облучения.

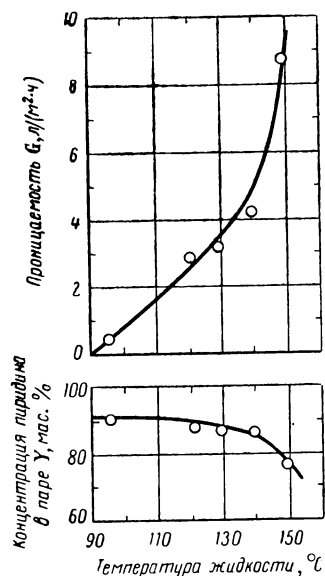


Рис. II-41. Зависимость скорости и селективности разделения смеси пиридин (50 масс. %) — вода от температуры. Мембрана из полиэтилена, облученная (15 МРен/см^2), $\delta = 50,8 \text{ мкм}$. Давление со стороны жидкости $1,0\text{--}1,4 \text{ МН/м}^2$ ($\sim 10\text{--}14 \text{ кгс/см}^2$); в паровой зоне — $4,7 \text{ кН/м}^2$ (35 мм рт. ст.).

свыше 100°C , в то время как исходные мембраны разрушаются уже при 65°C .

В литературе приведены [87] многочисленные примеры химических методов модификации мембран, содержащих в полимерной молекуле гидроксильные группы (мембраны из простых и сложных эфиров целлюлозы, гидролизованного поливинилацетата и др.). Авторами [87] предложен ряд технических приемов проведения модификации:

1. Эфир целлюлозы растворяют в инертном растворителе, который является растворителем и для реагента и имеет температуру кипения большую, чем необходимо для проведения реакции. Раствор производной целлюлозы сливают с определенным количеством реа-

гента. Модифицированную в результате реакции целлюлозу высаживают из раствора и отливают в виде тонкой пленки. Для модификации авторы предлагают использовать альдегиды, смеси альдегидов со спиртами, диизоционаты и другие соединения.

2. Второй метод заключается в нагревании мембраны в растворе органического реагента; при этом желательно, чтобы раствор был разбавленным. Время контакта мембраны рекомендуется не более 5 мин. После обработки мембрану нагревали до 50—150 °С в течение 0,1—1 ч.

3. Третий метод состоит в проведении поверхностного сшивания мембраны, при котором паровоздушная смесь диизоционата, альдегидов двухосновных кислот и других веществ контактирует с одной стороной полимерной мембраны в течение 1 ч при 30—150 °С. При разделении сшитую поверхность мембраны рекомендуется использовать в контакте с исходной жидкой смесью.

Если результаты увеличения селективности или скорости разделения в первом случае объясняются, по-видимому, образованием мембраны новой (по сравнению с контрольной мембраной) структуры, что является, в свою очередь, следствием увеличения разветвленности отдельных макромолекул, то аналогичный эффект при двух последних методах модифицирования является результатом сшивки ее первоначальной (исходной) структуры. Эти методы аналогичны методу облучения полиэтиленовых мембран.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК

Повышение селективности, как показано в работах [7, 26], может быть достигнуто в результате добавления в разделяемый

Таблица II-12. Влияние некоторых добавок на скорость и селективность разделения смесей испарением через целлофановые мембраны [7, 26]

Смесь А—В	Добавляемое вещество	$t_{ж}, ^\circ\text{C}$	С добавками				Без добавок		
			Концентрация компонента А, масс. %		$G, \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$		Концентрация компонента А, масс. %		$G, \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
			в растворе	в паре			в растворе	в паре	
Вода — изопропанол	0,5% лимоннокислого натрия	70	30	98	1,7		30	85	2,2
	0,5% тиоцианата лития	70	30	94	2,0		30	85	2,2
Вода — метанол	0,5% лимоннокислого натрия	60	46	66	3,4		37	28	3,5
	—	—	—	—	—		79	79	5,8
Вода — этанол	2% лимоннокислого натрия	25	50	96,1	—		50	48,5	—
	—	45	50	97,1	—		50	66,2	—

раствор небольшого количества некоторых нелетучих веществ, хорошо растворяющихся в одном из компонентов. В настоящее время накопленного материала по этому вопросу слишком мало, чтобы можно было делать какие-либо обобщения. Однако резкое повышение селективности в ряде случаев (табл. II-12) дает основание надеяться на эффективность этого способа, особенно в тех случаях, когда другим способом (например, подбором другой, более селективной мембраны) желаемого результата достичь не удастся.

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА

О диффузионном механизме проникания. Многие исследователи объясняют проницаемость через полимерную мембрану растворением проникающего вещества в материале мембраны [1, 8]. Такое

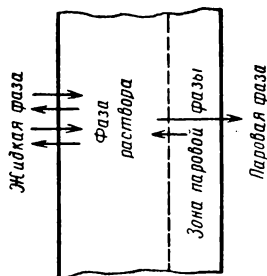


Рис. II-42. К описанию механизма процесса по Биннингу [8].

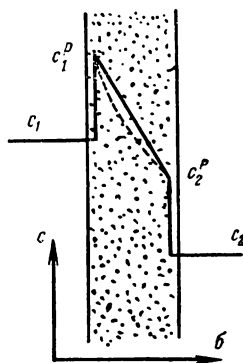


Рис. II-43. Распределение концентрации проникающего вещества в мембране по диффузионной теории проникания [58] (c^D — концентрация, равновесная c).

проникание называют фазовым или диффузионным. Согласно диффузионной теории, процесс проникания через полимерную мембрану складывается из трех стадий (рис. II-42):

1. Растворение вещества в материале мембраны (сорбция);
2. Проникание его молекул через толщину мембраны (диффузия);
3. Отвод вещества с другой стороны мембраны (десорбция).

Схема распределения вещества по толщине мембраны представлена на рис. II-43. Обычно ее описывают [7, 8, 11, 20, 21, 23, 44, 68, 83—87] уравнением Фика

$$G = -D \frac{dc}{d\delta} \quad (\text{II}, 12)$$

Попытки применить это уравнение для расчета процесса проникания жидкостей и паров через лиофильные мембраны в ряде

случаев оказались неудачными, что объясняют сложным характером зависимости D от концентрации [88]. Но качественно эта теория хорошо объясняет факты разделения растворов. Считают, что оно происходит вследствие разницы коэффициентов диффузии и растворимости отдельных компонентов раствора в материале мембраны. Полагают, что сам факт разделения является свидетельством диффузионного характера проникания [13].

Противоположной точки зрения придерживаются сторонники капиллярной теории. Они считают, что жидкость проникает сквозь селективные мембраны по капиллярам размером в несколько тысячных долей микрометра. Вследствие поверхностных явлений жидкость, заполняющая такие капилляры, находится в особом состоянии и не может содержать растворенного вещества, поэтому оно и не проникает через мембрану.

Из первой гипотезы следует, что жидкость и материал мембраны составляют гомогенную смесь и движущей силой течения является градиент концентрации проникающего вещества. Согласно второй теории, поглощенная мембраной жидкость и материал мембраны составляют две фазы, имеющие границу раздела, не замкнутую внутри мембраны, т. е. в мембране имеются сквозные каналы, по которым жидкость течет под действием градиента давления.

Основная трудность применимости закона Фика (уравнение II, 12) для описания процесса разделения по диффузионной модели заключается в том, что коэффициент диффузии D зависит от концентрации проникающего компонента в полимерной мембране. Было предложено несколько способов описания скорости проникания индивидуального компонента [44, 84—87, 89]. Чаще других встречается уравнение вида

$$D = D_0 e^{ac} \quad (\text{II}, 13)$$

Подставляя это выражение в уравнение (II, 12) и интегрируя его, получим

$$G = \frac{D_0}{\delta} [e^{ac_{\text{ж}}} - e^{ac_{\text{п}}}] \quad (\text{II}, 14)$$

где a и D_0 — константы при определенной температуре жидкости; e — основание натуральных логарифмов; $C_{\text{ж}}$ — концентрация проникающего компонента в слое мембраны, граничащем с жидкостью; $C_{\text{п}}$ — то же, в слое мембраны, граничащем с паром.

Лонг [87] экспериментально определил значение a и D_0 для полиэтиленовой и полипропиленовой пленок, метилциклогексана, толуола, n -гептана.

Одной из главных предпосылок для возникновения диффузионного течения является отсутствие в мембране сквозных каналов. Доказано, что большинство полимерных пленок в сухом состоянии являются сплошными [48]. Внешне они напоминают твердое тело, а по водородопроницаемости занимают промежуточное положение между неорганическими твердыми телами и обычными жидкостями. Кроме того, газовая проницаемость этих пленок не подчиняется

закону Кнудсена, согласно которому скорость течения газа через капилляр, диаметр которого меньше длины свободного пробега [$\sim 10^{-5}$ см при 98 кН/м² (1 кгс/см²)], обратно пропорциональна корню квадратному из молекулярного веса газа [48].

О капиллярном механизме проникания. Очевидно, что одним из основных условий возникновения капиллярного течения является капиллярно-пористый характер структуры мембраны. Существование такой структуры доказано для многих полимерных мембран [90—92]. Показано [93], что она образуется во всех полимерных

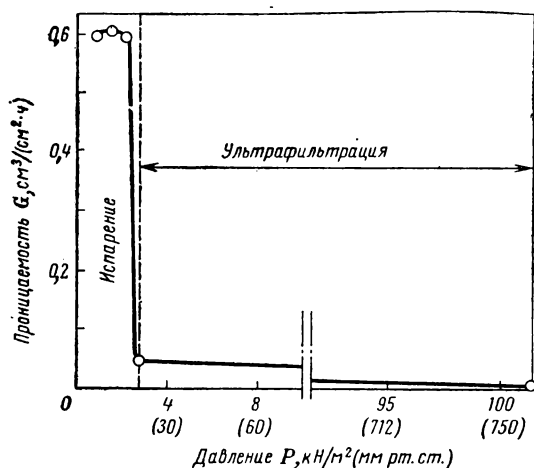


Рис. II-44. Зависимость скорости проникания воды через целлофановую мембрану от давления в паровой зоне ($t_{ж} = 22^{\circ}\text{C}$).

пленках, проходящих при изготовлении через стадию студня (считают, что поры изолированы друг от друга). Микропоры могут образовываться и вследствие несовершенства технологии приготовления мембран. Например, Лепилкиной показано [94], что при высушивании полимерных пленок, как правило, появляются большие напряжения в структуре, что приводит к образованию крупных пор размером до нескольких микрометров, которые хорошо заметны в микроскоп.

Чтобы лучше понять особенности процесса разделения капиллярно-пористыми мембранами, рассмотрим, что происходит при уменьшении давления в нижнем объеме ячейки установки (см. рис. II-13), когда она полностью термостатирована (включая ловушку). Если на мембране создать перепад давления, откачав часть воздуха из нижнего объема, то начнется процесс ультрафильтрации (рис. II-44), когда проникающая через мембрану жидкость собирается на ее нижней поверхности и капает оттуда на дно ячейки. После удаления всего воздуха давление в нижнем объеме будет равно давлению в паровой зоне.

нию насыщенного пара раствора. Если понижать его дальше за счет отвода паров, то начнется режим испарения, когда проникающая жидкость испаряется и собирается в охлаждаемой ловушке.

Точка, соответствующая давлению насыщенного пара, делит весь диапазон изменения давлений на две области. Расположенная справа область ультрафильтрации характеризуется малой скоростью проникания. В области испарения скорость проникания резко увеличивается и при достижении некоторого давления становится постоянной.

Течение воды в режиме ультрафильтрации. Рассмотрим течение жидкости в режиме ультрафильтрации на примере течения воды через целлофановую мембрану. Предварительно определим диаметр и число капилляров в целлофановых мембранах. Одним из наиболее надежных способов оценки размеров капилляров пористого тела является фильтрация через него коллоидных растворов с известными размерами частиц [95, 96]. При этом выявляются именно те капилляры, через которые происходит течение. Было испробовано несколько таких растворов. Все они, кроме золя серебра, стабилизированного желатиной, полностью отфильтровывались. Указанный золь серебра проник практически без разделения. Этот опыт был проделан на различных марках целлофана, и везде результат был одинаков. Свойства испытанных коллоидных систем приведены ниже:

Вещество	Стабилизатор	Размер частиц нм (Å)	Заряд частиц *
Латекс	—	50 (500)	(+)
Серебро	—	30 (300)	(—)
Серебро	Желатина	30 (300)	(—)

* Заряд мембраны — отрицательный.

Если через мембрану свободно проникают коллоидные частицы серебра, то ясно, что размер капилляров мембраны не может быть меньше поперечного размера этих частиц. Материал мембраны оказывает на золь сильное коагулирующее действие, поэтому те же частицы, если они не стабилизированы дополнительно желатиной, полностью задерживаются мембраной. Следовательно, чтобы частицы золя не забили капилляры, их размер должен по меньшей мере в 2—3 раза превышать размер фильтруемых частиц. Отсюда можно считать, что средний диаметр капилляров, через которые течет вода, не может быть меньше 0,1 мкм. По-видимому, он не превышает и 1 мкм, так как все остальные золи полностью отфильтровывались мембраной.

Если принять модель прямых цилиндрических капилляров, по уравнению Пуазейля

$$G = \frac{\pi r^4}{8\mu} \cdot \frac{\Delta P}{\delta} N \quad (\text{II}, 15)$$

Считая, что

$$\pi r^2 N = W / \delta \quad (\text{II}, 16)$$

(где W — степень набухания мембраны), можно оценить число капилляров, которое оказывается равным 10^4 — 10^5 на 1 см^2 . Такие капилляры должны быть удалены друг от друга на расстояние порядка нескольких десятков микрон. Поэтому была предпринята попытка обнаружить их визуально, для чего нижняя часть ячейки была выполнена из стекла. Это позволило вести наблюдения за поверхностью мембраны через оптический микроскоп.

Данные о числе работающих капилляров были получены из наблюдений за поверхностью мембраны в самом начале ультрафильтрации. Вначале поверхность мембраны выглядела сухой, т. е. на ней были видны отдельные неровности и некоторые элементы структуры. Затем это четкое изображение мутнело и появлялись очень мелкие капли. Они постепенно росли, сливаясь друг с другом



Рис. II-45. Рост капель на поверхности мембраны в начале ультрафильтрации (увеличено в 50 раз).

(рис. II-45). При включении вакуумного насоса они уменьшались в размерах до полного испарения, которое происходило точно в тех местах, где появлялись капли. По их краям отчетливо наблюдались интерференционные полосы. Эти капли могут соответствовать выходам на поверхность отдельных капилляров, но могут также возникать и из поверхностной пленки жидкости под действием сил поверхностного натяжения. Для проверки этого предположения проводилось многократное фотографирование одного и того же участка поверхности во время проникания чистой воды, а также водных растворов поверхностно-активных веществ (бутанол, моющие средства).

Во всех случаях наблюдалась одна и та же картина, что позволяет заключить о справедливости первого предположения. Для оценки количества капилляров проводилось фотографирование десяти отдельных участков мембраны и вычислялось среднее значение, которое оказалось равным $5 \cdot 10^4$ на 1 см^2 .

Зная теперь число капилляров, можем по уравнению Пуазейля более точно определить их средний радиус. Для этого надо знать

зависимость скорости проникания от давления, которая оказалась линейной ($t_{\text{ж}} = 20^\circ\text{C}$):

Перепад давления на мембране						
кН/м ²	98,6	80	66,7	53,3	40	33,3
мм рт. ст.	740	600	500	400	300	250
Проницаемость, л/(м ² ·ч) . . .	0,3	0,24	0,21	0,16	0,12	0,1

Подставив в уравнение (II,15) значения всех величин, получаем, что средний радиус капилляров составляет $1,05 \cdot 10^{-5}$ см.

Полученные результаты значительно отличаются от литературных данных [98—102], согласно которым размер капилляров целлофановых мембран составляет 1—3 нм (10—30 Å) при общем количестве на 1 см², равном 10^{13} . Такие цифры были получены различными косвенными методами. Чтобы убедиться, что использованный целлофан не отличается от ранее исследованных марок, проведем расчет его пористости. Подставив в уравнение (II,15) соответствующие значения всех величин, получим $r = 3,6$ нм (36 Å). Так как метод фильтрации коллоидных растворов дает достаточно надежные результаты, то остается признать, что косвенные методы вычисления размеров пор по скорости фильтрации и степени набухания для целлофановых мембран приводят к значительным ошибкам.

В основе этих методов лежит допущение о том, что вся вода, поглощенная при набухании, участвует в течении. Очевидно, что это не так. Объем капилляров в целлофановой мембране, по которому течет вода, составляет всего лишь 0,001% объема всей мембраны (если считать капилляры прямыми и цилиндрическими). Примерно такая же доля всей воды набухания участвует в течении. Несомненно, в мембране существуют и более мелкие капилляры, но заполняющая их вода обладает пониженной подвижностью, и перепада давления не хватает, чтобы сдвинуть ее с места и заставить течь с заметной скоростью.

Отсутствие разделения при фильтрации коллоидного раствора серебра через целлофановые мембраны также свидетельствует о том, что течение происходит лишь через крупные поры, а поток через малые капилляры и диффузионный поток незначительны и ими можно пренебречь.

Течение воды в режиме испарения. Хотя мы и показали, что в режиме ультрафильтрации механизм течения является капиллярным, он не обязательно должен оставаться таким же и в режиме испарения. Уже первые опыты показали, что испарение через мембраны — это гораздо более сложный процесс.

Оказалось, например, что иногда при одних и тех же внешних условиях могут реализовываться два режима испарения. Например, если мембрана лежит на плотной сетке из тонкой медной проволоки, скорость испарения может меняться как по кривой 1, так и по кривой 2 (рис. II-46). Каждый из режимов является достаточно устойчивым в течение длительного времени (не менее 12 ч), но чаще осуществляется второй режим с меньшей скоростью испарения.

Никаких видимых причин смены режимов обнаружить не удалось, и поэтому был сделан вывод о неустойчивости процесса в данных условиях. Его удалось стабилизировать, поместив между сеткой и мембраной слой войлока. При этом скорость испарения повысилась.

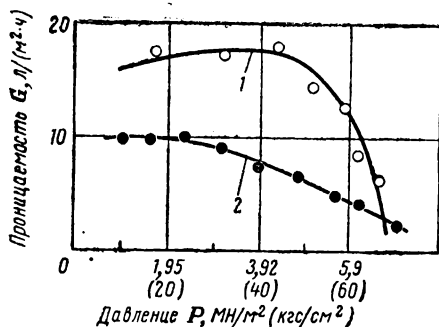


Рис. II-46. Зависимость режима испарения воды через целлофановую мембрану при использовании поддерживающей сетки из медной проволоки (1) и войлока (2) от давления P над мембраной при температуре воды 50°C .

Таким образом, было обнаружено влияние поддерживающей сетки на скорость испарения. По-видимому, оно связано с состоянием поверхности мембраны, обращенной к пару. Для выяснения этого предположения был проведен ряд опытов. Оказалось, что температура поверхности мембраны, обращенной к пару, при достаточно интенсивном перемешивании исходного раствора мало отличается от температуры в ядре жидкости (табл. II-13).

Температуру поверхностей мембраны и пара измеряли тремя хромель-капельными термопарами (рис. II-47, а). Две из них касались поверхностей мембраны, а третья была удалена от поверхности

Таблица II-13. Результаты замеров температур и электрического сопротивления

Давление под мембраной		Скорость испарения, л/(м²·ч)	Температура, °C				Электрическое сопротивление, Ом·10³	
кН/м²	мм рт. ст.		в ядре жидкости	у верхней поверхности мембраны	у нижней поверхности мембраны	пара	мембраны	нижней поверхности мембраны
1,07	8	9,1	50	47,5	46	46	170 *	160 *
1,07	8	6,3 **	64	25,4	24	24	—	—
5,33	40	—	30	28,6	27,3	27,3	42	50
5,33	40	—	40,2	39,3	38,3	38,3	34	40
6,67	50	—	60	58	57,7	57,7	23	32
6,67	50	—	60	58	57,8	57,8	37	50

* Для сухой мембраны.

** Без перемешивания жидкости.

в вакуумный объем на расстояние ~ 1 мм. Толщина их спая составляла 0,1 мм. Концы термопар выводились через резиновые прокладки на фланцах. Градуировка проводилась по образцовому термометру, а холодные спаи термостатировались при 0°C . Точность измерения температуры составляла $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Измерялось также сопротивление прохождению электрического тока через мембрану и по ее поверхности, обращенной к пару. Для этого применяли три проволочных электрода, два из которых касались нижней поверхности мембраны, а третий — верхней (рис. II-47, б). Решетка, на которой лежала мембрана во время таких измерений, была выполнена из материалов с высоким электрическим сопротивлением, что позволило изолировать мембрану от металлических частей установки. Жидкость в верхнем объеме ячейки обеспечивала хороший электрический контакт между электродом и мембраной. В сухом состоянии контакт создавался искусственно, для чего поверх электрода накладывалась тонкая полиэтиленовая пленка, которая при откачке воздуха из-под мембраны плотно прижимала к ней электрод. Нижние электроды находились между сеткой и мембраной и поэтому всегда были плотно к ней прижаты.

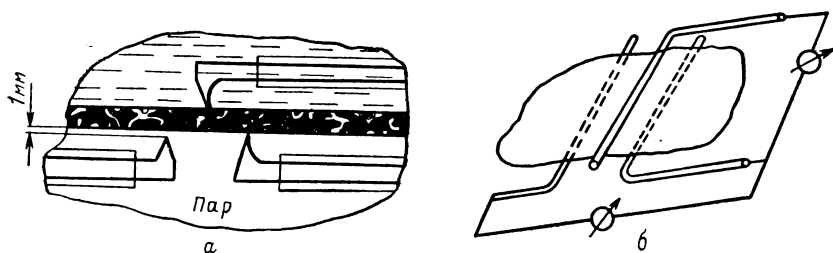


Рис. II-47. Схема электрических измерений:

а — расположение термопар; б — расположение трех электродов.

Было установлено, что перепад температуры на мембране не превышает $1,5^{\circ}\text{C}$, т. е. при достаточно тонких мембранах температура испарения жидкости близка к температуре в ядре жидкости.

Если предположить, что во время испарения поверхность мембраны, обращенная к пару, подсушена, то ее электрическое сопротивление должно измениться по сравнению с сопротивлением сухой поверхности меньше, чем сопротивление по толщине мембраны. Значение отношения этих сопротивлений может характеризовать степень высушивания поверхности мембраны. Измерения показали (см. табл. II-13), что в условиях испарения воды оно мало отличается от значения, полученного для сухой мембраны, т. е. структура поверхности, обращенной к пару, далека от сухой.

И действительно, при наблюдении в микроскоп за этой поверхностью заметно движение жидкости по нитям поддерживающей мембрану сетки. Возникает предположение, что фронт испарения не углублен в материал мембраны, а проходит непосредственно по ее поверхности. Проще всего проверить это при помощи так называемой солевой метки, т. е. испарения раствора соли. Место, где при этом складывается соль, и является фронтом испарения.

Проведены наблюдения за поверхностью мембраны во время испарения раствора поваренной соли. Мембрана очень быстро

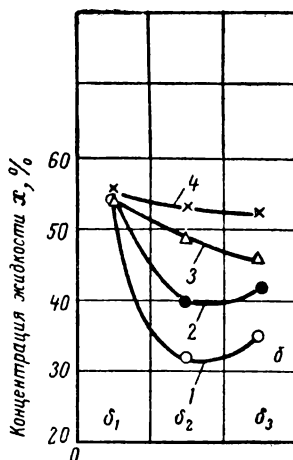
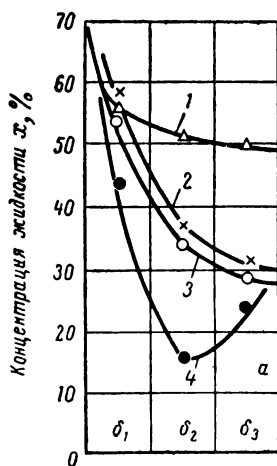
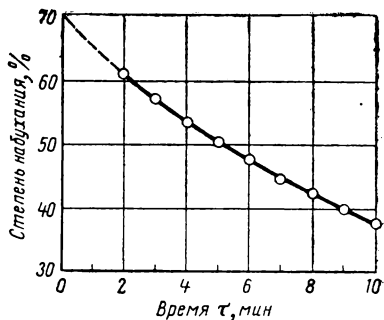
покрывается мелкими кристалликами соли, причем наиболее интенсивное отложение наблюдается у нитей сетки, если та изготовлена из гидрофильного материала. Вдали от них соль откладывается медленнее, но в конце концов вся поверхность покрывается ею. При использовании гидрофобной (покрытой парафином) сетки наблюдается равномерное отложение соли. Очевидно, вся поверхность покрыта слоем воды, из которого и происходит испарение.

Распределение воды по толщине мембраны. Определение профиля распределения концентрации воды по толщине проводилось с помощью многослойных мембран [96, 103]. Мембрану складывали из трех намоченных в воде слоев целлофана таким образом, чтобы между слоями не попали пузырьки воздуха. Затем из нее отжимали избыточную воду и помещали в ячейку установки. После работы в течение заданного времени воду из ячейки сливали через сифон, мембрану вынимали, осушали фильтровальной бумагой ее поверхность, расслаивали, из каждого слоя вырезали образец и помещали в бюкс с притертой крышкой. Затем весовым методом определяли содержание воды в образце. Поскольку мембрана зажималась в ячейке установки тремя быстросъемными трубочниками, между моментом выключения установки и закупоркой в бюкс последнего образца проходило не более одной минуты. Это время замеряли секундомером, а затем по кривой кинетики десорбции воды (рис. II-48) находили поправку на испарение жидкости из образца за это время. Полученная таким образом степень набухания выражала концентрацию воды в мембране. Результаты измерений показали, что по толщине существует градиент концентрации воды (рис. II-49, а), который может сильно изменяться во времени (рис. II-49, б), не оказывая при этом влияния на скорость проникания мембраны.

Все перечисленные наблюдения свидетельствуют о капиллярном характере проникания. Вода доставляется от одной поверхности мембраны к другой по некоторым сквозным порам (рис. II-50). При этом, вследствие образования менисков, возникает добавочная движущая сила — капиллярное давление, которое и является причиной резкого увеличения скорости проникания в режиме испарения (см. рис. II-44). Впервые такой случай течения через пористое тело обнаружен и описан Карманом [104]. От мениска вода в виде тонкой жидкой пленки растекается по поверхности мембраны, откуда и испаряется. Возможность такого испарения показана в работах Б. В. Дерягина, Н. В. Чураева и С. В. Нерпина [105—107]. Например, Н. В. Чураев подсчитал [106], что при испарении из стеклянного капилляра большая часть воды ($>99\%$) испаряется не с мениска жидкости в капилляре, а из жидкой пленки на стенках капилляра или за его пределами. Неустойчивостью этой пленки, которая может находиться в нескольких состояниях [105], можно объяснить существование в некоторых условиях двух режимов испарения.

Неравномерное покрытие поверхности мембраны солью в случае, когда она лежит на смачиваемой сетке, вызывается тем, что в клиновидной щели между поверхностью мембраны и нитями сетки

Рис. II-48. Кинетика десорбции воды из набухшей целлофановой мембраны.



Толщина мембраны, δ

Рис. II-49. Профили концентраций воды по толщине мембраны:
 а — после трех часов работы ($\delta_1, \delta_2, \delta_3$ — толщина слоев мембраны): 1 — $t_{\text{ж}} = 22^\circ\text{C}$, $P_{\text{п}} = 2 \text{ кН/м}^2$ (15 мм рт. ст.); 2 — $t_{\text{ж}} = 22^\circ\text{C}$, $P_{\text{п}} = 0,66 \text{ кН/м}^2$ (5 мм рт. ст.); 3 — $t_{\text{ж}} = 22^\circ\text{C}$, $P_{\text{п}} = 0,02 \text{ кН/м}^2$ (1,5 мм рт. ст.); 4 — $t_{\text{ж}} = 50^\circ\text{C}$, $P_{\text{п}} = 0,013 \text{ кН/м}^2$ (1,0 мм рт. ст.); б — в зависимости от времени ($t_{\text{ж}} = 22^\circ\text{C}$): 1 — 2 ч; 2 — 3 ч; 3 — 4 ч; 4 — 8 ч.

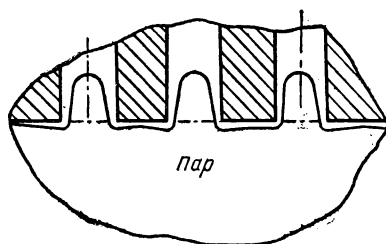


Рис. II-50. Профиль поверхности испарения воды через мембрану.

тоже образуется мениск, интенсивно отсасывающий воду из прилегающих участков мембраны.

Образование менисков в капиллярах должно вызывать сжатие структуры мембраны, так как вода в ней находится под отрицательным давлением. Такое сжатие было нами действительно обнаружено. Наблюдения под микроскопом показали, что при переходе от режима ультрафильтрации к режиму испарения кривизна прогиба участка мембраны, расположенного между нитями сетки, уменьшается (рис. II-51). Этот факт был обнаружен из наблюдений за положением светового зайчика на поверхности мембраны.

Именно сжатием структуры мембраны и выдавливанием из нее части воды, происходящим под действием отрицательного давления, объясняется появление градиента концентрации, показанного на рис. II-49. При малой кривизне менисков (давление пара под мембраной близко к давлению насыщения) градиент отрицательного давления, а следовательно, и концентрации мал, а при большой кривизне — градиенты велики. С течением времени градиент концентрации сильно меняется, однако это совершенно не сказывается на скорости испарения, которая практически остается постоянной. Ясно, что такой градиент не может служить движущей силой процесса проникания, т. е. уменьшение концентрации по толщине мембраны не обязательно свидетельствует о диффузионном характере проникания. О том же говорит существование минимума на кривых (см. рис. II-49, б). Его можно просто объяснить, опираясь на предложенный механизм проникания. Вода быстро проникает от одной поверхности к другой по крупным капиллярам, занимающим очень малую часть площади мембраны. Набухание же остальной ее части является медленным процессом и идет с двух сторон мембраны, так как они обе покрыты водой, по направлению к ее средним слоям.

Если пренебречь капиллярным характером проникания и воспользоваться полученным распределением концентраций для вычисления коэффициента диффузии, то окажется, что коэффициент диффузии с ростом концентрации уменьшается. Некоторые авторы этот факт объясняют глобулообразованием. Описанные выше опыты показывают, что его можно объяснить проще, если предположить, что течение через эти мембраны является капиллярным и диффузионный поток в этом случае незначителен.

Размер капилляров. Хотя механизм течения при испарении остается капиллярным, оно не обязательно должно происходить по тем же самым капиллярам, что и при ультрафильтрации. Это можно проверить следующим образом.

Предположим, что при переходе от режима ультрафильтрации к режиму испарения гидравлическое сопротивление мембраны не меняется (что, по-видимому, не совсем так, так как мембрана несколько сжимается). Тогда скорость течения G должна увеличиться во столько раз, во сколько увеличилась движущая сила (рис. II-52).

Если в режиме ультрафильтрации при движущей силе 98 кН/м^2 (1 кгс/см^2) скорость процесса равна $0,03 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ (см. рис. II-44),

то увеличение скорости до $0,5 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ в режиме с испарением (при том же сопротивлении) означает, что движущая сила увеличилась в 16,6 раза и теперь составляет $1,63 \text{ МН/м}^2$ ($16,6 \text{ кгс/см}^2$). Вытя из нее перепад давления на мембране 98 кН/м^2 (1 кгс/см^2), получим, что капиллярное давление составляет $15,3 \text{ МН/м}^2$ ($15,6 \text{ кгс/см}^2$).

Считаем также, что наибольшей скорости испарения соответствует радиус кривизны мениска, равный радиусу капилляра (допуская угол смачивания равным нулю). Далее по формуле Лапласа

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{II}, 17)$$

(где P — капиллярное давление) вычисляем, что $r = 0,95 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Средний радиус, вычисленный по результатам ультрафильтрационных опытов, составляет $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Такое хорошее совпадение

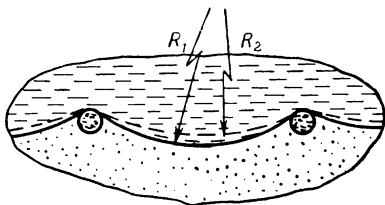


Рис. II-51. Радиус кривизны участка мембраны, расположенного между нитями поддерживающей сетки, при ультрафильтрации (R_1) и при испарении (R_2).

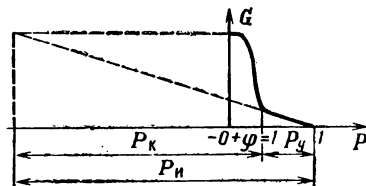


Рис. II-52. Принцип расчета движущей силы проникания при испарении воды (P_n) и капиллярного давления (P_k) по известным движущей силе ультрафильтрации (P_y) и скорости проникания (G).

показывает, что принятое допущение о равенстве гидравлических сопротивлений правильно. Это значит, что в режиме испарения вода проникает сквозь мембрану по тем же крупным капиллярам, что и при ультрафильтрации. Возникает вопрос, почему в течении не участвует вода, заполняющая более мелкие капилляры? Ответ на этот вопрос сводится к следующему:

1) вода в мелких капиллярах сильнее связана с материалом мембраны и поэтому обладает пониженной подвижностью;

2) с уменьшением радиуса капилляра скорость течения уменьшается пропорционально четвертой степени радиуса [уравнение (II,15)];

3) большая часть мелких капилляров блокирована пленкой воды, растекающейся от мест выхода на поверхность крупных пор, и мениск в мелких капиллярах образоваться не может.

При течении раствора через такие крупные поры трудно ждать какого-либо разделения. Величина этих пор, по-видимому, зависит от степени набухания мембраны. Если она мала, то крупные поры могут не образоваться и можно ожидать течения через более мелкие поры, а следовательно, и увеличения селективности.

МОДЕЛИ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

Основываясь на капиллярном механизме проникания и возможности селективной сорбции в капиллярах, можно представить несколько моделей капиллярно-пористой мембраны [108].

Модель 1. Предположим, что мембрана является обычным капиллярно-пористым телом, материал которого никак не взаимодействует с проникающей жидкостью (разве только препятствует

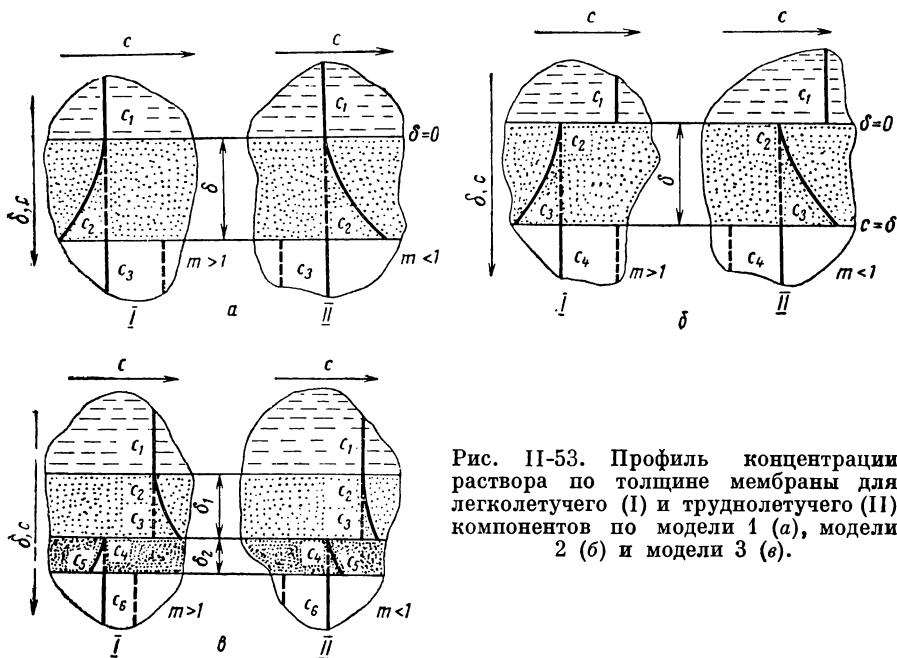


Рис. II-53. Профиль концентрации раствора по толщине мембраны для легколетучего (I) и труднолетучего (II) компонентов по модели 1 (а), модели 2 (б) и модели 3 (в).

возникновению турбулентности). Найдем распределение концентраций растворенного в жидкости вещества по толщине мембраны. Для этого надо общее уравнение конвективной диффузии для одномерного течения

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + G \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{II}, 18)$$

решить для граничных условий, выражающих тот факт, что отдельные компоненты раствора с поверхности испарения отводятся с разной скоростью в зависимости от их летучести. Для условий установившегося процесса уравнение (II,18) упрощается:

$$G \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{II}, 19)$$

а общее решение этого уравнения

$$c = K_1 + K_2 \exp \left(\frac{G}{D} \cdot x \right) \quad (\text{II}, 20)$$

является экспонентой. Первое краевое условие отражает тот факт, что на одной из поверхностей мембраны концентрация раствора постоянна (рис. II-53): при $x = 0$, $c = c_1$. Второе условие выражает концентрацию раствора на поверхности испарения: при $x = \delta$ $c_2 = M/Gm$.

Используя выражение для количества растворенного вещества, проходящего через данное сечение

$$M = Gc - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{II},21)$$

исключает из второго краевого условия M :

$$c_2 = - \frac{D}{G} \frac{dc/dx}{(m-1)} \quad (\text{II},22)$$

Находим константы интегрирования K_1 и K_2 и получаем выражение для распределения концентраций по толщине мембраны:

$$c = c_1 \left[1 - \frac{1 - \exp(Gx/D)}{1 - \exp(G\delta/D) \frac{m}{m-1}} \right] \quad (\text{II},23)$$

а также для концентрации на поверхности испарения ($x_2 = \delta$):

$$c_2 = c_1 \frac{\exp(G\delta/D)}{1 - m + m \exp(G\delta/D)} \quad (\text{II},24)$$

Затем путем подстановки выражения $c_2 = mc_2$ можно перейти к коэффициенту разделения:

$$\alpha = \frac{c_1}{c_2} = \frac{1}{m} \frac{1 - m + m \exp(G\delta/D)}{\exp(G\delta/D)} \quad (\text{II},25)$$

Согласно этой модели коэффициент разделения должен увеличиваться с ростом скорости испарения от $\alpha = 1/m$ при $G = 0$ до $\alpha = 1$ при $G = \infty$.

Так как скорость испарения является убывающей функцией давления пара под мембраной, то коэффициент разделения должен увеличиваться с уменьшением этого давления:

$$\begin{array}{ll} \text{при } P \rightarrow P_{\text{нас}} & \alpha \rightarrow 1/m \\ \text{при } P \rightarrow 0 & \alpha \rightarrow 1 \end{array}$$

Из уравнения (II,25) вытекает, что увеличение коэффициента диффузии должно уменьшать коэффициент разделения, а летучесть при значениях $m > 5$ должна слабо влиять на него. Если считать, что скорость проникания обратно пропорциональна толщине, то селективность не должна зависеть от толщины мембраны. Согласно этой модели не должны разделяться компоненты с одинаковой летучестью ($m = 1$).

Характер распределения концентраций по направлению проникания по модели 1 показан на рис. II-53, а для двух случаев: 1) для

легколетучего компонента раствора и 2) для труднолетучего компонента.

М о д е л ь 2. Предположим, что мембрана является капиллярно-пористым телом, на границе которого с раствором существует сорбционный скачок концентраций (рис. II-53, б) и

$$c_2 = \beta c_1 \quad (\text{II}, 26)$$

Тогда, исходя из уравнения (II,25), можно получить выражение для коэффициента разделения в этом случае:

$$\alpha = \frac{c_1}{c_4} = \frac{1}{m\beta} \left[\frac{1-m+m \exp(G\delta/D)}{\exp(G\delta/D)} \right] \quad (\text{II}, 27)$$

Согласно этой модели при $G = 0$ $\alpha = 1/m\beta$, при $G = \infty$ $\alpha = 1/\beta$ или

$$\begin{aligned} \text{при } P \rightarrow P_{\text{нас}} \quad \alpha &\rightarrow 1/m\beta \\ \text{при } P \rightarrow 0 \quad 1/m\beta &< \alpha < 1/\beta \end{aligned}$$

Влияние физических свойств компонентов раствора остается тем же, что и в модели 1. На рис. II-53, б показано распределение концентраций компонентов раствора по толщине мембраны для этого случая.

М о д е л ь 3. Предположим, что мембрана является капиллярно-пористым телом, внутри которого существует сорбционный скачок концентраций, выражаемый через коэффициент распределения β (рис. II-53, в):

$$c_4 = \beta c_3$$

Для этой модели характер изменения коэффициента разделения будет таким:

$$\alpha = \frac{c_1}{c_6} = \frac{1}{m\beta} \left[\frac{1-\beta}{\exp(G\delta_1/D)} + \beta \right] \left[\frac{1-m}{\exp(G\delta_2/D)} + m \right] \quad (\text{II}, 28)$$

Согласно этой модели

$$\begin{aligned} \text{при } G=0 \quad \alpha &= 1/m\beta \\ \text{при } G=\infty \quad \alpha &= 1 \end{aligned}$$

При промежуточных значениях G коэффициент разделения может принимать значения как меньше, так и больше 1. Влияние физических свойств компонентов раствора то же, что и в моделях 1 и 2.

При разработке моделей предполагалось, что структура мембраны не меняется. Поэтому первой задачей для получения сравнимых результатов при экспериментальной проверке моделей является выполнение этого условия. Так как структура полимерных мембран зависит от степени их набухания, которая, в свою очередь, зависит от состава раствора, то можно исследовать сильно разбавленные растворы. Изучалось [103, 108] разделение водного раствора шести веществ: метанола, этанола, пропанола, бутанола, изобутанола и ацетона. Концентрация каждого из них составляла около 150 мг/л. Благодаря такому сильному разведению можно считать,

что 1) для данного раствора механизм проникания тот же, что и для воды; 2) как бы ни менялась концентрация компонентов по толщине мембраны, абсолютное ее значение всегда мало и практически не влияет на степень набухания и структуру мембраны. Скорость испарения такого раствора оставалась равной скорости испарения дистиллированной воды.

Были определены наиболее существенные для процесса характеристики компонентов раствора: летучесть, коэффициент диффузии через целлофановую мембрану и набухаемость этой мембраны в них (табл. II-14). Затем их сопоставили с результатами разделения.

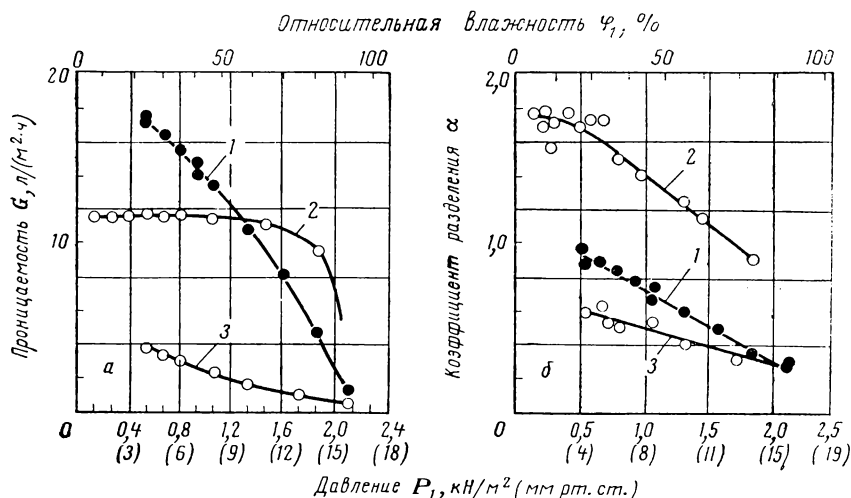


Рис. II-54. Скорость испарения через целлофановую мембрану (а) и коэффициент разделения водного раствора метанола, вычисленный для метанола (б): 1 — мембрана укладывалась на сетку из нержавеющей проволоки; 2 — на перфорированный диск, покрытый парафином; 3 — на металлокерамический диск (P_1 и ϕ_1 — давление и относительная влажность пара под мембраной)

Результаты разделения получены в виде зависимостей скорости и селективности испарения от давления пара под мембраной. Были подобраны такие условия опытов, при которых режим испарения был устойчивым. Для целлофановой мембраны исследовались три разных режима испарения, которые были получены применением разных поддерживающих мембрану решеток: металлической сетки из тонкой нержавеющей проволоки; перфорированного диска (диаметр отверстий — 3 мм), покрытого парафином; металлокерамического диска из никеля. Результаты, полученные на целлофановых мембранах, представлены на рис. II-54.

Параллельно проводились такие же испытания двух ацетат-целлюлозных мембран. Каждая из них испытывалась в двух положениях: активным слоем к жидкости и активным слоем к пару. Эти мембраны укладывались на сетку из нержавеющей проволоки.

Таблица II-14. Сравнение максимальных значений коэффициентов разделения с некоторыми свойствами компонентов раствора

Величина	Компонент раствора					
	ацетон	метанол	этанол	пропанол	изобутанол	бутанол
α при испарении через целлофан	3,1	2,0	2,2	2,6	3,0	2,3
α при испарении через ацетатцеллюлозу	16,0	3,1	5,2	7,0	17,5	6,0
D , см ² /с · 10 ⁶ (через целлофан)	0,642	0,814	0,561	0,525	0,525	0,533
W , степень набухания целлофана, % от массы мембраны на воздухе	—1 *	+11	+9	—1,5	+3	+2
m , коэффициент распределения между жидкой и паровой фазами	28,6	7,35	7,6	9,0	15,0	9,75

* Знак (—) показывает, что мембрана теряет на воздухе часть присутствующей в ней воды.

Результаты, полученные на ацетатцеллюлозных мембранах *, представлены на рис. II-55. Все опыты проводились при $t_{ж} = 20^{\circ} \text{C}$.

Во всех случаях как для целлофановых, так и для ацетатцеллюлозных мембран зависимость селективности разделения от давления под мембраной носит одинаковый характер. Вблизи давления насыщения $\alpha < 1$, т. е. пар обогащается легколетучим компонентом. Для целлофановой мембраны результат разделения при этом тот же, что и при обычной перегонке ($\alpha = 1/m$). Можно предположить, что это справедливо и для ацетатцеллюлозных мембран. Такой характер зависимости говорит о том, что основа моделей — предположение о капиллярном характере проникания верно и для целлофановых и для ацетатцеллюлозных мембран. Одинаковое влияние оказывают на разделение и свойства компонентов раствора: во всех случаях хуже отделяется метанол, что можно приписать его высокому коэффициенту диффузии (см. табл. II-14).

Не согласуется с результатами, полученными на моделях, неожиданно большое влияние летучести: ацетон и изобутанол являются самыми летучими компонентами и они же лучше всего разделяются. Однако дело тут, по-видимому, не в их высокой летучести, а в низком значении величины β , которую в первом приближении может характеризовать степень набухания мембраны в этом веществе. Действительно, для ацетона и изобутанола значения β малы.

Таким образом, наиболее важные особенности процесса испарения через целлюлозные мембраны, найденные экспериментально,

* На рис. II-54, б и II-55, б приведены данные по селективности целлофановых и ацетатцеллюлозных мембран для раствора метанола. Аналогичные зависимости были получены и для остальных исследованных растворов этанола, пропанола, бутанола, изобутанола, ацетона.

хорошо объясняются указанными моделями. Какая же из них точнее описывает явления, происходящие в мембране?

Очевидно, что модель 1 является слишком упрощенной, так как она не объясняет возможности обогащения пара менее летучим компонентом. Модель 2 предполагает однородную структуру мембраны, чего в действительности в рассмотренных случаях нет. Однако, предположив, что активный слой очень тонок, можно применить эту модель для приближенного описания процесса разделения на ацетатцеллюлозной мембране, повернутой активным слоем к жидкости. Модель 3 будет справедлива для обратного случая.

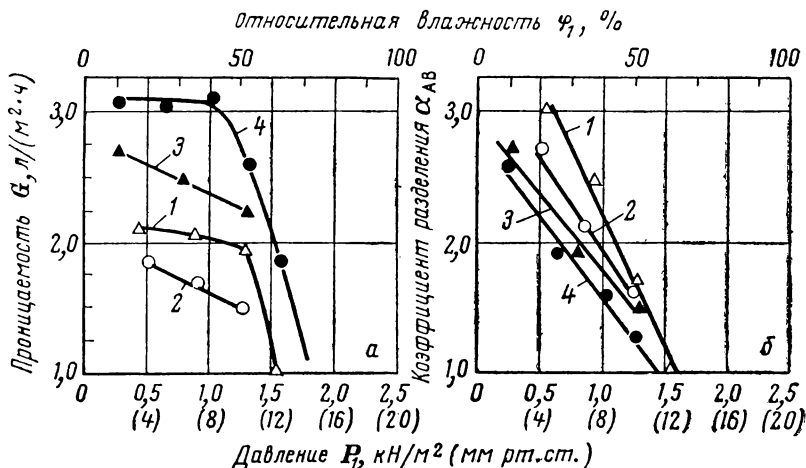


Рис. 11-55. Проницаемость (а) и коэффициент разделения (б) в зависимости от давления под мембраной P_1 (ацетатцеллюлозные мембраны):

1 — мембрана I активным слоем обращена к жидкости; 2 — мембрана II активным слоем обращена к жидкости; 3 — мембрана I активным слоем обращена к пару; 4 — мембрана II активным слоем обращена к пару.

Чтобы выяснить расположение границы, на которой происходит сорбционный скачок концентраций в целлофановых мембранах, был проведен ряд опытов по испарению растворов красителей. Эти растворы испарялись через многослойные целлофановые мембраны. По окраске отдельных слоев был сделан вывод, что по толщине мембраны краситель распределяется так, как предсказывает модель 1. О существовании именно такого градиента концентрации говорят и результаты разделения растворов труднолетучих компонентов. В соответствии с моделью 1 раствор вода — глицерин испарением через мембрану разделяется хуже, чем обычной перегонкой.

Опыты с красителями показали, что на границе раздела мембрана — раствор скачка концентраций нет. Остается предположить, что он происходит вблизи другой поверхности мембраны. Там вследствие наибольшего капиллярного давления или вследствие подсушивания поверхности может образоваться тонкий слой со свойствами, отличными от свойств остальной массы мембраны. Поры этого

слоя могли бы проявлять селективную сорбцию. К сожалению, для целлофановых мембран это допущение принять нельзя, так как оно противоречит всем предыдущим наблюдениям:

как уже было показано, течение и в режиме испарения происходит через крупные поры, в которых вода не взаимодействует с материалом мембраны, а остальная ее поверхность заблокирована жидкой пленкой, растекающейся от этих пор;

в самых благоприятных условиях, когда $\delta_2 = 0$ (см. рис. II-53, е), а $G \rightarrow \infty$, $\alpha = 1/\beta$. Чтобы достичь значений α , полученных в опытах на целлофановых мембранах (см. рис. II-54, б), даже при этих условиях нужно, чтобы значение β составляло 0,5—0,3. Это значит, что, если через эту мембрану фильтровать тот же раствор под большим давлением (по величине не меньшим, чем абсолютная величина отрицательного давления в мембране), то концентрация компонентов должна уменьшаться в 2—3 раза. Такие опыты с раствором метанола (300 мг/л) были проведены на целлофановых мембранах при давлении 9,8—14,7 МН/м² (100—150 кгс/см²), и не было обнаружено никакого понижения концентрации. Даже наилучшие ацетат-целлюлозные мембраны понижают концентрацию этих компонентов менее чем в 3 раза.

Чтобы обойти эти противоречия, в модель 3 вносится следующее изменение: роль слоя с особыми свойствами в целлофановых мембранах выполняет жидкая пленка на поверхности испарения, и скачок концентраций происходит непосредственно при переходе жидкости из капилляров в эту пленку.

Роль поверхностной пленки жидкости подчеркивается следующим опытом. Была испытана мембрана из того же целлофана, но покрытого с одной стороны тонким слоем серебра. Если покрытая серебром поверхность обращена к пару, то как скорость, так и коэффициент разделения заметно уменьшается, чего и следовало ожидать, так как покрытие ухудшало смачиваемость поверхности и мешало образованию поверхностной пленки жидкости. Результаты опыта приведены ниже:

Положение слоя серебра	Скорость испарения, л/(м ² •ч)	α
Обращен к жидкости	5,47	1,3
Обращен к пару	2,93	0,68

Как уже указывалось, наблюдавшуюся иногда неустойчивость испарения проще всего объяснить неустойчивостью жидкой пленки на поверхности испарения. Оказалось, что в этом случае меняется не только скорость, но и селективность проникания, что также указывает на решающую роль жидкой пленки в механизме разделения (рис. II-56).

Очевидно, что толщина, а следовательно, и селективные свойства жидкой пленки должны зависеть от давления пара под мембраной. Например, вблизи давления насыщения ее толщина будет уже такой, что по свойствам она не будет отличаться от свободной жидкости ($\beta = 1$) и тогда по уравнению (II,28) $\alpha = 1/m$. Если

скачок концентраций происходит не на границе жидкой пленки, а при входе в тонкий капилляр, то по уравнениям (II,27) и (II,28) вблизи насыщения $\alpha = 1/m\beta$. Это будет справедливо только для мембран с жесткой структурой и равномерным распределением пор по размерам. В реальных же мембранах структура может изменяться, а размеры пор неодинаковы. Поэтому при $P_p \rightarrow P_{\text{нас}}$ в результате уменьшения капиллярного давления степень набухания мембраны увеличивается, течение жидкости в мелких капиллярах останавливается и, в конце концов, вода продолжает проникать только через самые крупные капилляры, где $\beta = 1$. Таким образом, в общем случае $\beta = \varphi(P)$ и при $P_p \rightarrow P_{\text{нас}}$ $\beta \rightarrow 1$.

Из описанных опытов можно сделать вывод, что не только особенности течения, но и особенности эффекта разделения могут быть объяснены на основе капиллярных моделей течения. Действительный процесс может быть сложнее, чем приведенные здесь модели. Например, скачки концентраций могут наблюдаться сразу в нескольких местах: на входе в капилляры и при переходе в поверхностную пленку. По-видимому, именно поэтому на ацетатцеллюлозных мембранах разделение в процессе испарения лучше, чем в процессе обратного осмоса. Можно предположить, что то же происходит и при испарении через целлофановые мембраны концентрированных растворов спиртов.

Следует отметить важный для практики вывод из полученных данных о механизме разделения жидкостей капиллярно-пористыми полимерными мембранами. Так как в течении через мембраны (в наших опытах — целлофановые и ацетатцеллюлозные) участвует около 0,001% воды, пошедшей на набухание, то существует возможность значительного повышения скорости проникания за счет увеличения порозности мембраны.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ИСПАРЕНИЕМ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ

Выше было показано, что при разделении методом испарения через мембрану на скорость и селективность процесса существенно влияет целый ряд факторов: температура жидкости,

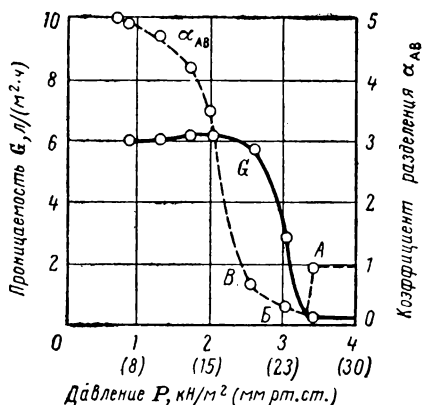


Рис. II-56. Зависимость проницаемости и коэффициента разделения при испарении водного раствора метанола (280 мг/л) через целлофановую мембрану от давления. Мембрана лежит на сетке из медной проволоки. $t_{\text{ж}} = 22^\circ\text{C}$. При одних и тех же условиях могут реализоваться два режима — А и В.

температура и давление пара, степень перемешивания разделяемой смеси и т. п. Детальное исследование влияния каждого фактора в отдельности (при постоянстве всех остальных факторов) сопряжено с необходимостью проведения большого числа экспериментов. В то же время каждый опыт является достаточно продолжительным (в среднем 6—8 ч). Однако во многих случаях перед нами не стоит задача оценки влияния каждого фактора во всем возможном диапазоне его изменения, а требуется лишь найти и описать область значений переменных, при которых скорость и селективность процесса разделения максимальны. Применение методов планирования эксперимента позволяет решить эту задачу с помощью сравнительно небольшого числа опытов.

Проиллюстрируем это на примере нахождения оптимальных условий разделения смеси бензол — *n*-гексан на полиэтиленовой мембране [45]. Возможность разделения этой смеси вызывает особый интерес, так как бензол и *n*-гексан входят в состав катализаторов дигидроциклизации гексановой фракции, платформатов (продуктов ароматизации узких бензиновых фракций) и т. д. Кроме того, эта смесь интересна и по той причине, что при проникании ее через полиэтиленовую мембрану наблюдается инверсия разделения, т. е. при одних значениях $t_{\text{ж}}$, $t_{\text{п}}$ и $P_{\text{п}}$ пар обогащается бензолом, а при других — *n*-гексаном.

В качестве основной характеристики процесса (функции отклика) было выбрано произведение $G\Delta$, где Δ — изменение содержания бензола в смеси при прохождении через мембрану ($\Delta = X_{\text{бензола}} - Y_{\text{бензола}}$). Следует отметить, что при оптимизации процессов мембранного разделения можно использовать и другие функции отклика, учитывающие одновременно скорость и селективность процесса. Наиболее правильно составленная функция отклика должна в своем экстремальном значении соответствовать минимальной стоимости процесса разделения.

Процесс оптимизировался по трем факторам: $t_{\text{ж}}$ — температура жидкой смеси, $t_{\text{п}}$ — температура пара, $P_{\text{п}}$ — давление пара. Опыты проводились при постоянной концентрации исходной смеси и ее интенсивном перемешивании, что исключало влияние степени перемешивания.

Оптимизация осуществлялась в два этапа: на первом этапе решалась задача локализации областей экстремального разделения и на втором этапе — описание этих областей.

Поиск оптимальных условий осуществлялся методом крутого восхождения. В качестве исходного плана использовалась полуреплика от полного трехфакторного эксперимента. Матрица плана с натуральными значениями переменных и полученные результаты представлены в табл. II-15 (опыты 1—4).

На основании этих опытов получено следующее уравнение регрессии:

$$G\Delta = -4,65 - 1,40\bar{t}_{\text{ж}} + 0,86\bar{t}_{\text{п}} + 10,87\bar{P}_{\text{п}}$$

где $\bar{t}_{\text{ж}}$, $\bar{t}_{\text{п}}$ и $\bar{P}_{\text{п}}$ — безразмерные переменные.

Сравнение значений свободного члена этого уравнения и функции отклика в центре плана (опыт 5) показало, что они практически совпадают. Это свидетельствует о линейном характере поверхности отклика в рассматриваемой области и, следовательно, подтверждает адекватность линейного уравнения регрессии.

Первоначально движение по градиенту, согласно этому уравнению, проводилось в направлении минимизации $G\Delta$, что соответствует увеличению содержания бензола в паровой фазе. После реализации нескольких опытов была достигнута область, при которой дальнейшее движение по градиенту становится невозможным (опыт 6). Это объясняется тем, что при $t_{\text{ж}}$ выше 60 °С полиэтиленовая мембрана теряет прочность и легко может порваться. Кроме того, условия опытной установки не позволяли снизить давление пара ниже 1,33 кН/м² (10 мм рт. ст.).

Таблица II-15. К определению оптимальных условий разделения смеси бензол—*n*-гексан

№ опыта	$t_{ж}, ^\circ C$	$t_{п}, ^\circ C$	$P_{п}$		$G, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$\Delta, \text{масс. \%}$	$G\Delta$	$X, \text{масс. \%}$
			кН/м²	мм рт. ст.				
1	55	50	40	300	4,37	1,3	5,68	56,4
2	55	40	13,3	100	4,56	—3,9	—17,78	56,6
3	50	50	13,3	100	4,28	—3,1	—13,27	56,0
4	50	40	40	300	3,56	1,9	6,76	56,6
5	52,5	45	26,7	200	4,22	—1,1	—4,64	57,1
6	59	36	4	10	5,29	—5,1	—26,98	57,1
7	57	28	8,5	64	4,61	—4,2	—19,36	56,9
8	57	18	3,2	24	4,45	—5,0	—22,25	57,4
9	52	28	3,2	24	3,91	—4,5	—17,59	56,6
10	52	18	8,5	64	3,72	—3,5	—13,02	57,7
11	57	28	3,2	24	4,71	—4,7	—22,14	57,8
12	57	18	8,5	64	4,63	—4,3	—19,91	57,4
13	52	28	8,5	64	3,95	—3,6	—14,22	57,2
14	52	18	3,2	24	3,85	—4,5	—17,33	57,4
15	58,7	23	5,9	44	5,03	—4,6	—23,14	56,7
16	50,3	23	5,9	44	3,70	—3,8	—14,06	57,6
17	54,5	31,4	5,9	44	4,29	—3,9	—16,73	57,4
18	54,5	14,5	5,9	44	4,18	—4,2	—17,56	57,1
19	54,5	23	9,7	73	4,23	—3,9	—16,00	57,6
20	54,5	23	4	10	4,20	—5,1	—21,42	57,6
21	54,5	23	5,9	44	4,20	—4,2	—17,64	57,5
22	48	84	52,5	394	2,84	7,4	21,02	57,8
23	54	75	93,3	700	2,09	7,9	16,51	56,6
24	54	65	80	600	4,03	4,6	18,97	56,8
25	50	75	80	600	3,33	5,9	19,63	56,7
26	50	65	93,3	700	1,60	8,6	13,60	56,7
27	54	65	93,3	700	2,07	8,1	16,75	57,4
28	54	75	80	600	4,08	5,2	21,27	56,6
29	50	65	80	600	3,37	6,1	20,55	56,6
30	50	75	93,3	700	1,60	8,2	13,12	57,4
31	55,36	70	86,7	650	3,45	6,4	22,08	56,7
32	48,64	70	86,7	650	2,38	7,8	18,56	56,6
33	52	78,41	86,7	650	2,91	7,3	21,24	56,4
34	52	61,59	86,7	650	2,84	7,4	21,02	57,2
35	52	70	97,8	734	0,96	8,4	8,06	56,7
36	52	70	75,5	566	3,95	4,4	17,38	56,9
37	52	70	86,7	650	2,87	7,0	20,11	56,8

Поэтому был осуществлен переход к описанию найденной экстремальной области. Использованный для этого план второго порядка и полученные результаты представлены опытами 7—21.

На основании этих опытов были получены следующие регрессионные уравнения, адекватно описывающие найденную экстремальную область:

$$\begin{aligned}
 G\Delta = & -[17,23 + 2,69\bar{t}_{ж} - 0,04\bar{t}_{п} - 1,54\bar{P}_{п} - 0,27\bar{t}_{ж}\bar{t}_{п} + \\
 & + 0,32\bar{t}_{ж}\bar{P}_{п} + 0,06\bar{t}_{п}\bar{P}_{п} + 0,47(\bar{t}_{ж})^2 - 0,04(\bar{t}_{п})^2 + 0,59(\bar{P}_{п})^2 \\
 G = & 4,11 + 0,38\bar{t}_{ж} + 0,05\bar{t}_{п} + 0,003\bar{P}_{п} - 0,006\bar{t}_{ж}\bar{t}_{п} + 0,02\bar{t}_{ж}\bar{P}_{п} -
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -0,02\bar{t}_{ж}\bar{P}_{п}-0,01\bar{t}_{п}\bar{P}_{п}+0,08(\bar{t}_{ж})^2+0,03(\bar{t}_{п})^2+0,03(\bar{P}_{п})^2 \\
\Delta = & -[4,09+0,25\bar{t}_{ж}-0,06\bar{t}_{п}-0,37\bar{P}_{п}-0,06\bar{t}_{ж}\bar{t}_{п}+0,09\bar{t}_{ж}\bar{P}_{п}+ \\
& +0,04\bar{t}_{п}\bar{P}_{п}+0,04(\bar{t}_{ж})^2-0,009(\bar{t}_{п})^2+0,15(\bar{P}_{п})^2]
\end{aligned}$$

В этих уравнениях $\bar{t}_{ж}$, $\bar{t}_{п}$, и $\bar{P}_{п}$ — кодированные значения переменных:

$$\bar{t}_{ж} = \frac{t_{ж}-54,5}{2,5}; \quad \bar{t}_{п} = \frac{t_{п}-23}{5}; \quad \bar{P}_{п} = \frac{P_{п}-44}{20}$$

Следующей задачей являлось установление области значений переменных, в которой происходит наилучшее обогащение паровой фазы *n*-гексаном. С этой целью осуществлялось движение по градиенту, полученному на основании опытов 1—4, в обратном направлении, т. е. в сторону максимизации $G\Delta$. После ряда опытов значение функции отклика увеличилось до 21,02 (см. опыт 22). Дальнейшее исследование на этой мембране было прекращено из-за ее случайного повреждения.

Исследования были продолжены на другом образце полиэтиленовой мембраны той же партии. Так же как и на предыдущем образце, проводилось крутое восхождение в сторону максимизации $G\Delta$. Восхождение было прекращено после того, как уже первый шаг по градиенту, рассчитанному на основании полуреплики, представленной в таблице опытами 23—26, не привел к повышению функции отклика. Поэтому был осуществлен переход к описанию достигнутой области, оптимальной с точки зрения обогащения паровой смеси *n*-гексаном. Для этого полуреплика была доростроена до плана второго порядка (опыты 27—37).

Получены следующие регрессионные уравнения:

$$\begin{aligned}
G\Delta = & 20,11+0,90\bar{t}_{ж}+0,14\bar{t}_{п}-2,40\bar{P}_{п}+0,57\bar{t}_{ж}\bar{t}_{п}+0,72\bar{t}_{ж}\bar{P}_{п}- \\
& -0,39\bar{t}_{п}\bar{P}_{п}+0,022(\bar{t}_{ж})^2+0,31(\bar{t}_{п})^2-2,95\bar{P}_{п} \\
G = & 2,85+0,29\bar{t}_{ж}+0,14\bar{t}_{п}-0,93\bar{P}_{п}+0,005\bar{t}_{ж}\bar{t}_{п}-0,057\bar{t}_{ж}\bar{P}_{п}- \\
& -0,01\bar{t}_{п}\bar{P}_{п}+0,038(\bar{t}_{ж})^2+0,024(\bar{t}_{п})^2-0,14\bar{P}_{п}^2 \\
\Delta = & 7,06-0,35\bar{t}_{ж}+0,05\bar{t}_{п}+1,39\bar{P}_{п}+0,025\bar{t}_{ж}\bar{t}_{п}+0,15\bar{t}_{ж}\bar{P}_{п}- \\
& -0,20\bar{t}_{п}\bar{P}_{п}-0,02(\bar{t}_{ж})^2+0,07(\bar{t}_{п})^2-0,30\bar{P}_{п}^2
\end{aligned}$$

В этих уравнениях $t_{ж}$, $t_{п}$ и $P_{п}$ — кодированные значения переменных равные:

$$\bar{t}_{ж} = \frac{t_{ж}-52}{2}; \quad \bar{t}_{п} = \frac{t_{п}-70}{5}; \quad \bar{P}_{п} = \frac{P_{п}-650}{50}$$

На основании полученных регрессионных уравнений построены графики зависимости $G\Delta$, G и Δ от $\bar{t}_{ж}$, $\bar{t}_{п}$ и $\bar{P}_{п}$ в области обогащения бензолом и *n*-гексаном (рис. II-57). Проанализируем эти графики.

1. Область обогащения бензолом. Пределы достоверности регрессионных уравнений: $t_{ж}$ от 49,5 до 59,5 °C; $t_{п}$ от 13 до 33 °C; $P_{п}$ от 0,53 до 11,2 кН/м² (от 4 до 84 мм рт. ст.).

На рис. II-57 в координатах $t_{ж}$ — $P_{п}$ представлены кривые равных значений $G\Delta = -14, -18, -22$ при $t_{п} = 13, 18, 23, 28$ и 33 °C. Как видно из этих графиков, все три исследованных параметра существенно влияют на процесс.

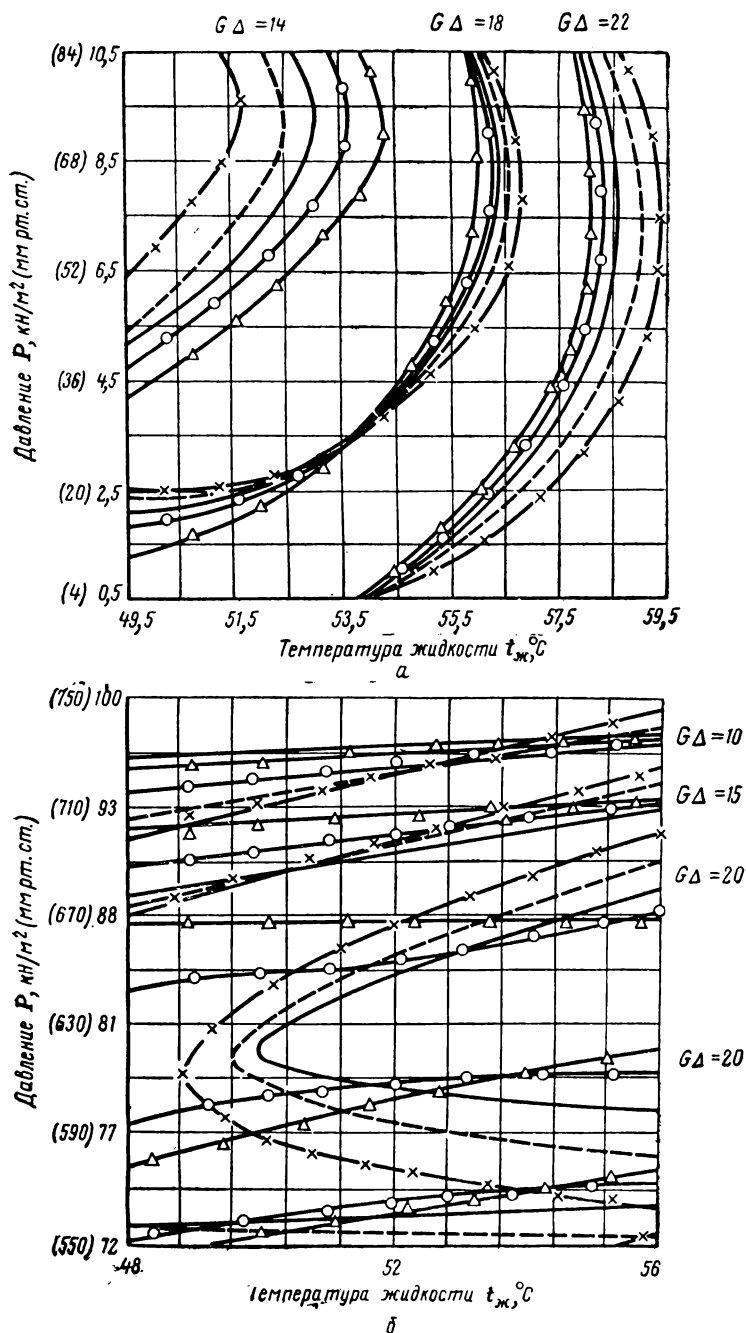


Рис. II-57. Зависимость параметра $G\Delta$ от $t_{ж}$ и $P_{п}$ в различных областях обогащения и для различных значений $t_{п}$:

а — бензолом: \times — 33°C ; — — — — — 28°C ; — — — — — 23°C ; \circ — 18°C ; \triangle — 13°C ;
 б — *n*-гексаном: \times — 80°C ; — — — — — 75°C ; — — — — — 70°C ; \circ — 65°C ; \triangle — 60°C .

Так, при $P_{\text{п}} = \text{const}$ и $t_{\text{п}} = \text{const}$ можно изменить значение $G\Delta$ от -14 до -22 только за счет повышения $t_{\text{ж}}$. Одного и того же значения $G\Delta = -22$ можно достичь при $t_{\text{п}} = 13^\circ\text{C}$, $t_{\text{ж}} = 58^\circ\text{C}$, $P_{\text{п}} = 6,67 \text{ кН/м}^2$ (50 мм рт. ст.) и $t_{\text{п}} = 33^\circ\text{C}$, $t_{\text{ж}} = 58^\circ\text{C}$, $P_{\text{п}} = 3,47 \text{ кН/м}^2$ (26 мм рт. ст.). Это значит, что, снижая температуру пара $t_{\text{п}}$ с 33 до 13°C , можно при $t_{\text{ж}} = 58^\circ\text{C} = \text{const}$ увеличить давление пара $G\Delta$ с 3,47 до $6,67 \text{ кН/м}^2$ (с 26 до 50 мм рт. ст.), т. е. почти вдвое.

Аналогично при $P_{\text{п}} = 8 \text{ кН/м}^2$ (60 мм рт. ст.) $= \text{const}$ можно изменить $G\Delta$ с -18 до -22 , увеличивая $t_{\text{ж}}$ с 56,8 до $58,1^\circ\text{C}$ (всего на $1,3^\circ\text{C}$) при одновременном снижении $t_{\text{п}}$ с 33 до 13°C . Можно также, уменьшая $t_{\text{ж}}$ с $54,3$ до $51,6^\circ\text{C}$ и увеличивая $t_{\text{п}}$ с 13 до 33°C при $P_{\text{п}} = 9,6 \text{ кН/м}^2$ (72 мм рт. ст.) $= \text{const}$, сохранить значение $G\Delta = -14 = \text{const}$.

2. Область обогащения *n*-гексаном. Пределы достоверности регрессионных уравнений: $t_{\text{ж}}$ от 48 до 54°C , $t_{\text{п}}$ от 60 до 80°C , $P_{\text{п}}$ от 73,3 до 10 кН/м^2 (550 до 750 мм рт. ст.). Особенно интересно отметить тот факт, что одного и того же значения $G\Delta$ можно достичь при $t_{\text{ж}} = \text{const}$ и $t_{\text{п}} = \text{const}$, изменяя лишь величину $P_{\text{п}}$. Так, при $t_{\text{ж}} = 52^\circ\text{C}$, $t_{\text{п}} = 60^\circ\text{C}$ можно получить $G\Delta = 10$ при $P_{\text{п}} = 98 \text{ кН/м}^2$ (735 мм рт. ст.) и $P_{\text{п}} = 75,3 \text{ кН/м}^2$ (565 мм рт. ст.).

Таким образом, при проникании смеси бензол — *n*-гексан постоянного состава через полиэтиленовую мембрану все три исследованных параметра — температура жидкости, температура и давление пара — оказывают существенное влияние на процесс разделения. Следовательно, конструкция как лабораторных, так и полупромышленных и промышленных установок должна предусматривать возможность регулирования не только температуры жидкости, но и температуры и давления пара. Только учитывая влияние на процесс всех этих трех параметров, можно добиться оптимальных условий разделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сравнительно небольшой по объему книге не представилось возможным подробно осветить и раскрыть все аспекты мембранных методов разделения жидких смесей. По-видимому, на данном этапе развития мембранных процессов и аппаратов в этом и нет необходимости, тем более что настоящая книга является первой в названной области и ее основная задача состоит в ознакомлении читателя с основами рассматриваемой проблемы.

В каждом разделе книги автор пытался проанализировать состояние того или иного вопроса и сделать соответствующие выводы. В заключении вполне правомерно высказать несколько общих положений, касающихся дальнейшего развития мембранных методов разделения.

Одной из главных задач, которую предстоит решать в ближайшем будущем, является раскрытие механизма процессов селективной проницаемости мембран и создание количественной теории мембранных процессов. Это, в свою очередь, в значительной мере поможет при разработке основных положений теории направленного получения мембран с заранее заданными свойствами, а также позволит проводить технологический расчет и проектирование мембранных процессов и аппаратов без постановки предварительных экспериментов.

Наши представления о механизме мембранных процессов во многом еще довольно примитивны. Однако дальнейшее решение проблемы в целом в значительной мере будет определяться исследованиями механизма процессов разделения, структуры мембран и ее взаимосвязи с рабочими характеристиками, а также зависимости технологических параметров от природы разделяемых систем. Теперь уже ясно, что при изучении селективной проницаемости мембран необходимо учитывать структуру разделяемого раствора, его термодинамические и физико-химические свойства.

Взаимосвязь между всеми этими параметрами установлена при изучении разделения водных растворов электролитов. Можно ожидать, что подобная взаимосвязь существует и для других систем. Проведенные исследования по разделению водно-спиртовых растворов убеждают нас в этом.

Следует обратить особое внимание на изучение поверхностных явлений на границе мембрана — жидкость, оказывающих существенное влияние на процессы разделения растворов.

Значительный технологический эффект может быть получен от воздействия на мембранные системы ряда внешних факторов: электрических и магнитных полей, ультразвуковых волн, механических, гидравлических и тепловых воздействий. Более того, изучение влияния этих факторов на характеристики процесса позволит глубже исследовать механизм мембранных процессов.

Уместно отметить, что для изучения механизма обратного осмоса и ультрафильтрации перспективно использование мембран с жесткой структурой (например, из микропористого стекла) и с небольшими отклонениями по размеру пор (например, мембраны типа «Нуклеопор»).

Для производства полупроницаемых мембран и обеспечения возможных областей применения наиболее перспективны полимерные материалы. Следует ожидать, что в больших масштабах будут использоваться дешевые материалы на основе целлюлозы для производства мембран, работающих в неагрессивных средах при обычной температуре в процессах обратного осмоса и ультрафильтрации. Возможно также широкое применение для производства мембран пленкообразующих синтетических полимеров различных классов (ароматических полимеров, фторопластов, поливинилхлорида и многих других, а также их сополимеров).

Материалы из элементоорганических и неорганических полимеров будут представлять повышенный интерес при синтезе мембран, соединяющих в себе свойства полупроницаемых перегородок и катализаторов химических реакций.

Очень перспективны ультратонкие мембраны, которые могут быть получены методом нанесения тонких слоев (толщиной 1—0,01 мкм) на микропористую или тонковолокнистую основу либо непосредственной полимеризацией в тонком слое на поверхности пористой подложки.

Следует ожидать развития исследования и совершенствования технологии получения мембран с сильноразвитой поверхностью, в частности полых волокон наружным диаметром 1—5 мкм (аналог биомембран в виде полых ворсинок в живых организмах), стеклянных микрокапилляров наружным диаметром 10—20 мкм и др.

Для того чтобы определить перспективность того или иного полимера как материала для производства полупроницаемых мембран, необходимо данные о проницаемости внести в перечень обязательных характеристик полимерного материала.

Дальнейшее развитие получают мембраны осажденного типа, особенно динамические, которые найдут широкое применение прежде всего для очистки сточных вод, содержащих мембранообразующие примеси. Поскольку для изготовления полупроницаемых мембран может быть использован любой лиофильный материал, можно ожидать в ближайшем будущем расширения исследований как по усо-

вершенствованию технологии получения уже применяемых мембран из неорганических материалов (например, силикатного стекла), так и по разработке мембран на основе других материалов.

Необходимо иметь в виду, что широкое внедрение методов мембранной технологии в различных отраслях народного хозяйства страны предполагает организацию мощного промышленного комплекса по производству комплексных мембранных установок, включая аппараты, насосы, элементы автоматики и арматуру, а также оборудование для производства мембран и фильтрующих элементов. Учитывая высокую эффективность мембранных процессов, все затраты на создание такого комплекса окупятся в самые короткие сроки.

Для обратного осмоса, ультрафильтрации и испарения через мембрану могут применяться аппараты аналогичной конструкции но с различными по характеристикам мембранами. Очевидно, в будущем получат распространение аппараты всех четырех основных типов, разработанных в настоящее время: с плоскими, рулонными, трубчатыми фильтрующими элементами и с мембранами в виде полого волокна. Для каждого из этих типов аппаратов, имеющих свои преимущества и недостатки, найдется оптимальная область применения. Однако уже сейчас ясно, что первые три типа аппаратов будут выпускаться на малую и среднюю производительность, а установки высокой производительности (для обработки водных растворов, например, обратным осмосом — от 1000 м³/сут и выше) наиболее рационально создавать на основе аппаратов с полыми волокнами.

Предстоит большая работа по созданию аналитических и графоаналитических методов расчета аппаратуры для проведения мембранных процессов, по разработке нормалей, номограмм, стандартов, справочных и руководящих материалов по выбору и проектированию технологических линий с использованием мембранных аппаратов для решения конкретных практических задач, а также по разработке методов оптимизации мембранной аппаратуры с применением электронно-вычислительной техники.

Методы мембранной технологии проникают во многие отрасли народного хозяйства. Однако технологам еще предстоит определить наиболее рациональные области применения мембранных процессов. Возможность сочетания методов мембранного разделения с известными процессами, получение новых химически и термически стойких мембран, а также возникновение новых технологических направлений обеспечат дальнейшее проникание мембранных методов в различные сферы практической деятельности человека, обеспечат новые неожиданные результаты и значительные экономические преимущества. Среди таких возможных направлений, по которым уже начаты исследования и испытывается аппаратура, можно отметить следующие: извлечение ценных продуктов из сточных вод³ ряда производств (например, электрогальванических, гидрометаллургических и др.); создание процессов, сочетающих на мембранах разделение и катализ химических реакций; получение особо чистой воды для электронной и полупроводниковой промышленности и атомных

электростанций; извлечение ценных компонентов из морской воды; создание замкнутых систем жизнеобеспечения для освоения вод мирового океана и космического пространства; разделение азеотропных смесей (в сочетании с ректификацией); выделение нетермостойких и летучих компонентов из их смесей; смещение равновесия в химических реакторах при удалении с помощью мембран продуктов реакций; обезвоживание фруктовых и овощных соков, яичного белка, «пастеризация» пива и т. д.; очистка и концентрирование растворов в производстве сахара; фракционирование кровяной плазмы и др. Мембранные методы обработки растворов (прежде всего обратный осмос и ультрафильтрация) в недалеком будущем станут основными в микробиологической и медицинской промышленности для выделения биологически активных веществ, получения вакцин и сывороток, ферментов и белков, нуклеокислот и т. д.

В значительной степени возрастет объем знаний о механизме действия биологических мембран, что позволит применить бионические подходы к решению задач получения искусственных полимерных материалов, имитирующих функции биологических мембран. Подобные материалы явятся основой для создания искусственных органов человека. Мембраны будут широко использоваться в составе аппаратов «искусственная почка», «искусственная печень» и т. п., а также в качестве отдельных элементов протезов, сохраняющих свою функциональность за счет избирательной проницаемости: искусственные кровеносные сосуды, лимфатические сосуды, элементы пищеварительного тракта, волокна нервов и т. п. Отметим, что моделирование биологических мембран, раскрытие механизма их действия может привести к большому эффекту при использовании принципов их функционирования в практической технологии.

В приборостроении и промышленности средств автоматизации и контроля в ближайшие годы получат распространение приборы, основанные на селективных свойствах мембран (например, датчики систем автоматизации; датчики-индикаторы, улавливающие сверхмалые концентрации некоторых ядовитых веществ и др.).

При разделении многокомпонентных растворов с заметно различными по размерам растворенными молекулами очень перспективно сочетание мембранных методов, особенно ультрафильтрации, обратного осмоса, электродиализа.

В области очистки сточных вод и создания замкнутых систем оборотного водоснабжения для ряда отраслей народного хозяйства мембранные методы (обратный осмос, ультрафильтрация, электродиализ) займут лидирующее положение.

Широкое применение получают передвижные установки получения питьевой воды из природных вод в полевых условиях (в сельском хозяйстве, для армии и т. д.). Стоимость получения питьевой воды мембранными методами в отдаленных районах будет значительно ниже затрат на ее транспортирование.

Все вышеназванные проблемы будут доминировать в мембранной технологии завтрашнего дня.

ЛИТЕРАТУРА

1. D y t n e r s k i J u. I. Rozdzielanie mieszanin cieklych za pomoca membran z polimerow, Warszawa, WNT, 1970. 200 p.
2. Д ы т н е р с к и й Ю. И. и др. ТОХТ, 1968, т.2, № 5, с. 651—664.
3. K a h l e n b e r g L. I., Phys. Chem., 1906, v. 10, p. 141—148.
4. Пат. США 2 159 434 (1939).
5. Пат. США 2 386 826 (1949).
6. Пат. США 2 175 990 (1945).
7. C a r t e r I. W., J a g a n n a d h a s w a m y B. In: Proceedings of Symposium on the Less Common Means of Separation. Birmingham, apr., 1963, p. 108—119.
8. B i n n i n g R. C., L e e R. I. e. a., Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, № 1, p. 45—50.
9. M i c h a e l s A. S. e. a., Paper Divis. Petrol. Chem. Soc., St. Louis., March 22—25, 1961, p. A35—A58; Ind. Eng. Chem. Proc. Design Developm., 1962, v. I, № 1, p. 14—19.
10. К у з н е ц о в В. В., М а л ю с о в В. А. Хим. пром., 1962, № 5, с. 39—40; 1963, № 8, с. 62—66.
11. Э л ь б е р т А. А. Усп. хим., 1973, № 12, с. 2130—2154.
12. Э л ь б е р т А. А., Д ы т н е р с к и й Ю. И., К о н о н о в Н. Ф. ЖПХ, 1968, № 8, с. 1790—1798; № 10, с. 2240—2244.
13. T i c k n o r L. B., J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 12, p. 1483—1498.
14. К а с а т к и н А. Г. и др. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1963, № 40, с. 156—160.
15. Пат. США 2930754 (1960).
16. B i n n i n g R. C., L e e R. I., Paper Divis. Petrol. Chem. Soc., St. Louis., March 22—25, 1961, p. A17—A28.
17. Пат. США 2956070 (1960).
18. S a n d e r s B. H., C h o o C. J., Petrol. Ref., 1960, v. 39, № 6, p. 133—139.
19. B i n n i n g R. C., J a m e s F. E., Petrol. Ref., 1958, v. 37, № 5, p. 214—215.
20. C h o o C. J., S a n d e r s B. H., Paper Divis. Petrol. Chem. Soc., St. Louis., March 22—25, 1961, p. A5—A15.
21. C h o o C. J., Adv. in Petrol. Chem. Ref., 1962, v. 6, p. 73—117.
22. Пат. США 2958656 (1960).
23. C a r t e r J. W., J a g a n n a d h a s w a n y B., Brit. Chem. Eng., 1964, v. 9, № 8, p. 523—526.
24. Пат. США 2984623 (1961).
25. Пат. США 2958657 (1960).
26. H e i s l e r E. G. e. a., Science, 1956, v. 124, p. 77—78.
27. B i n n i n g R. C., J a m e s F. E., Oil Gas J., 1958, v. 56, p. 104—105.
28. B i n n i n g R. C., J a m e s F. E., Ref. Eng., 1958, v. 30, № 6, p. C14—C15.
29. С о к о л о в В. А. Новые методы разделения легких углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1961. 330 с.

30. Chem. Eng. News, 1961, № 14, p. 37.
31. Dytner ski Ju. I., Golovin W. N., Chem. Techn., 1966, № 6, p. 334—339.
32. Пат. США 2981680 (1961).
33. Дытнерский Ю. И. В кн.: Совещание по методам разделения растворов и опреснению воды с помощью полупроницаемых мембран, 23—24 марта 1970 г. М., изд. МХТИ, с. 3—6.
34. Кочергин Н. В. и др. В кн.: Совещание по методам разделения растворов и опреснению воды с помощью полупроницаемых мембран, 23—24 марта 1970 г. М., изд. МХТИ, с. 26—28.
35. Мамедова В. М., Багрова З. Н., Галустян К. А. В кн.: Совещание по методам разделения растворов и опреснению воды с помощью полупроницаемых мембран. 23—24 марта 1970 г. М., изд. МХТИ, стр. 25; «Нефтепереработка и нефтехимия», 1969, № 10, с. 36—39.
36. Cole C. A., Genetilli E. J., J. Water Pollut. Contr. Feder., 1970, v. 42, № 8, p. 230—242.
37. Zielkowski L. e. a., Przem. Chem., 1967, v. 46, p. 156—159.
38. Michaels A. S. e. a., J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, p. 377—389.
39. Chem. Age, 1961, v. 85, № 2179, p. 619—622.
40. Chem. Eng. News, 1961, v. 39, № 14, p. 69—70.
41. Дытнерский Ю. И., Эльберт А. А. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1966, № 51, с. 42—45.
42. Эльберт А. А. Исследование в области разделения жидких углеводородов с помощью полимерных пленок. Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967; ВКММ, Москва, изд. МХТИ, 1973, с. 121—123.
43. Schrodtt V. N., Sweeny R. F., Rose A., Paper Divis. Petrol. Chem. Soc., St. Louis., March 22—25 1961, p. A29—A34.
44. Long R. B., Henley E. I., Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, № 3, p. 18—24.
45. Погорелов А. Г. и др. ТОХТ, 1967, № 4, с. 539—547.
46. Дытнерский Ю. И. и др. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1966, № 51, с. 39—41.
47. Головин В. Н. Некоторые вопросы разделения жидких однородных смесей с помощью полимерных пленок. Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.
48. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., Госхимиздат, 1963. 528 с.
49. Hildebrand I., Scott R. Solubility of Non-Electrolytes. New York, Reinhold, 1949. 192 p.
50. Scotchar d G., Chem. Rev., 1931, v. 8, p. 321—331.
51. Gee G., J. R. J. Trans., 1943, v. 18, p. 266—268.
52. Briston G., Watson W. F., Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 1742—1750.
53. Small P. A., J. Appl. Chem., 1953, v. 3, p. 71—78.
54. Рафиков С. В., Павлова С. А. Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., изд-во АН СССР, 1963. 334 с.
55. Шифрина В. С., Самосатский Н. Н. Полиэтилен. М., Госхимиздат, 1961. 234 с.
56. Киприянов А. И. Введение в электропную теорию органических соединений. Киев, «Наукова Думка», 1965. 180 с.
57. Пиментел Дж., Мак-Клелан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964. 462 с.
58. Sweeny R. F., Rose A., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Developm., 1965, № 4, p. 248—251.
59. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., Издательлит, 1948. 504 с.
60. Пат. США 2953502 (1960).
61. Дытнерский Ю. И., Головин В. Н., Кочергин Н. В. В кн.: Массообменные процессы химической технологии. Вып. 1. М., «Химия», 1965, с. 92, 93.

62. Дытнерский Ю. И., Кочергин Н. В., Головин В. Н. В кн.: Массообменные процессы химической технологии. Вып. 2, М., «Химия», 1967, с. 111—112.
63. Дытнерский Ю. И. и др. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1966, № 51, с. 34—37.
64. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., «Химия», 1971. 344 с.
65. Barrer R. M., Barrie I. A., Slater I., J. Polymer Sci., 1958, v. 27, p. 177.
66. Baddour R. F. e. a. In: Division of Ind. Eng. Chem. 143rd Meeting ACS, Los Angeles, March 1963, p. 111—119.
67. Bent H. A., J. Polymer Sci., 1957, v. 24, p. 337—340.
68. Varsanni I., Magyar Kemikusol Lapja, 1964, № 9, p. 470.
69. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. Коллоид. ж., 1957, т. 19, вып. 2, с. 131, 132.
70. Каргин В. А. Современные проблемы науки о полимерах. М., изд. МГУ, 1962. 252 с.
71. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., изд. МГУ, 1960. 232 с.
72. Гуль В. Е. и др. Высокомолекуляр. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1868—1870.
73. Гуль В. Е., Коврига В. В., Вассерман А. М. ДАН СССР, 1962, т. 146, с. 656—660.
74. Шарплз А. Кристаллизация полимеров. М., «Мир», 1968, 200 с.
75. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М., «Химия», 1966. 336 с.
76. Li N. N., Long R. B., AIChE Journ., 1969, N 1, p. 71—78.
77. Fels M., Huanu R. J., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1969, № 2, p. 1095—1114.
78. Huanu R. J., Lin V. I. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 2615—2626.
79. Madras S., McIntosh R. L., Mason S. G., Can. J. Res., 1948, v. 26, p. 284—290.
80. Эльберт А. А. и др. В кн.: Совещание по методам разделения растворов и опреснению воды с помощью полупроницаемых мембран. 23—24 марта 1970 г. М., изд. МХТИ, с. 27—29; ТОХТ, 1973, № 2, с. 272—277.
81. Huanu R. J., Fels M., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1969, № 91, p. 52—56.
82. Siegel R. D., Coughlin R. W., Nature, 1970, v. 226, p. 938—940.
83. Pinsky I. M., Modern Plastics, 1957, v. 34, № 4, p. 145—150.
84. Kokes R. J., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 6142—6145.
85. Kupper J. R., Reid C. E., J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 4, № 10, p. 124—136.
86. Lauson A. W., J. Phys. Chem., 1960, v. 32, p. 131—139.
87. Long R. B., Ind. Eng. Chem. Fund., 1965, v. 4, p. 445—451.
88. Rickles R. N., Friedlander H. L., Chem. Eng., 1966, v. 73, № 9, p. 163—168.
89. Kokes R. J., Long F. A., Hoard J. L., J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1711—1722.
90. Schulz G. V., Gerrens H., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1956, Bd. 7, S. 182—190.
91. Thompson A. B., Woods D. W., Nature, 1955, v. 176, p. 78—79.
92. Rybnikar F., J. Polymer Sci., 1957, v. 26, p. 104—114.
93. Панков С. П., Ефимова С. Г. Коллоид. ж., 1967, т. 29, с. 2—6.
94. Лепилкина Л. А. Исследование структурно-механических свойств влажных материалов в процессе сушки. Канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1955.
95. Яндер Г., Заковский И., Мембранные целла- и ультратонкие фильтры. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1937. 162 с.

96. Волгин В. Д., Дытнерский Ю. И., Плановский А. Н. Коллоид. ж., 1968, т. 30, № 3, с. 342—347.
97. Волгин В. Д., Дытнерский Ю. И., Плановский А. Н. В кн.: Массообменные процессы химической технологии. Вып. 3. М., «Химия», 1968, с. 87, 88.
98. Madras S., McIntosh R. L., Mason S. G., Can. J. Res., 1949, v. 27, № 9, p. 764—767.
99. Robbins F., Mauro A., J. Gen. Physiol., 1960, v. 43, p. 523.
100. White H. U., J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 10, p. 1563—1568.
101. Pappenheimer J. R., Renkin E. M., Borrero L. M., Am. J. Physiol., 1951, v. 167, p. 13—21.
102. Peterson C. M., Lavingston E. M., J. Appl. Polymer Sci. 1964, v. 9, № 3, p. 1429—1441.
103. Волгин В. Д. Некоторые вопросы механизма разделения жидких растворов мембранными методами. Канд. дисс. М., МИХМ, 1968.
104. Сагман Р. С., Proc. Roy. Soc., 1952, № A211, p. 526—538.
105. Дерягин Б. В., Нерпин С. В., Чураев Н. В. Коллоид. ж., 1964, т. 26, № 1, с. 3—8.
106. Чураев Н. В. ДАН СССР, 1963, № 148, с. 6—9; В кн.: Материалы Всесоюзного совещания по новой технике и прогрессивной технологии в процессах сушки, М., декабрь 1969, Секция 1. М., изд-во АН СССР, стр. 13, 14.
107. Лыков А. В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М., Гостехиздат, 1954. 296 с.; Тепломассообмен. М., «Энергия», 1972. 560 с.
108. Волгин В. Д., Дытнерский Ю. И., Плановский А. Н. ТОХТ, 1970, № 2, с. 271—275.

ПРИЛОЖЕНИЯ [I-15]

I. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Концентрация		Осмотическое давление (при 20° С)		Плотность раствора, кг/м³	Кинематическая вязкость, мм²/с	Коэффициент диффузии, нм²/с
моль/л растворителя	масс. %	МН/м²	кгс/см²			

NH₄Cl

0,1	0,5322	0,45	4,6	998,7	0,8938	1,838
0,2	1,0587	0,89	9,1	1000,4	0,8911	1,836
0,4	2,0952	1,76	17,9	1003,6	0,8861	1,850
0,6	3,1102	2,62	26,7	1006,6	0,8820	1,870
0,8	4,1043	3,48	35,5	1009,6	0,8784	1,892
1,0	5,0783	4,37	44,5	1012,5	0,8748	1,917
1,2	6,0327	5,25	53,5	1015,4	0,8718	1,940
1,4	6,9681	6,14	62,6	1018,2	0,8689	1,964
1,6	7,8850	7,04	71,8	1020,9	0,8661	1,986
1,8	8,7841	7,95	81,0	1023,5	0,8663	2,009
2,0	9,6658	8,86	90,4	1026,0	0,8606	2,030
3,0	13,8302	13,57	138,3	1037,8	0,8551	2,134
4,0	17,6277	18,49	188,5	1048,4	0,8542	2,199
5,0	21,1045	23,46	239,1	1057,9	0,8592	2,243
6,0	24,2998	28,51	290,6	1066,5	0,8665	2,264

BaCl₂

0,1	2,0402	0,62	6,3	1018,0	0,9002	1,159
0,2	3,9989	1,22	12,4	1032,0	0,9053	1,150
0,4	7,6903	2,49	25,4	1068,0	0,9170	1,155
0,6	11,1083	3,84	39,1	1101,0	0,9297	1,164
0,8	14,2822	5,28	53,8	1134,0	0,9491	1,171
1,0	17,2373	6,82	69,5	1167,0	0,9625	1,177
1,2	19,9954	8,47	86,3	1193,0	0,9978	1,179
1,4	22,5756	10,24	104,4	1229,0	1,0245	1,280
1,6	24,9946	12,08	123,1	1257,0	—	—
1,8	27,2670	14,00	142,7	1284,0	—	—

CaCl₂

0,1	1,0977	0,62	6,4	1006,1	0,9167	1,285
0,2	2,1716	1,26	12,9	1014,9	0,9373	1,281
0,4	4,2509	2,61	26,6	1032,3	0,9755	1,304
0,6	6,2436	4,12	42,0	1049,2	1,0159	1,334
0,8	8,1551	5,77	58,8	1065,7	1,0576	1,362
1,0	9,9902	7,64	77,8	1081,7	1,1028	1,389

Концентрация		Осмотическое давление (при 20° С)		Плотность раствора, кг/м³	Кинематическая вязкость, мм²/с	Коэффициент диффузии, нм²/с
моль/л раствора	масс. %	МН/м²	кгс/см²			
1,2	11,7534	9,70	98,8	1097,5	1,1513	1,414
1,4	13,4483	11,97	122,0	1113,0	1,2052	1,441
1,6	15,0804	14,46	147,4	1128,0	1,2589	1,465
1,8	16,6515	17,16	175,0	1142,8	1,3253	1,483
2,0	18,1656	20,12	205,1	1157,3	1,3894	1,501
3,0	24,9796	39,35	401,1	1225,8	1,8485	1,486
4,0	30,7460	64,99	662,5	1281,3	2,2621	—
5,0	35,6893	96,62	984,9	1342,5	3,2315	—
6,0	39,9738	131,21	1337,5	1392,4	5,5843	—

Ca(NO₃)₂

0,1	1,6144	0,60	6,2	1007,5	0,8730	1,103
0,2	3,1775	1,19	12,2	1019,0	0,8636	1,036
0,4	6,1593	2,40	24,5	1041,0	0,8597	1,065
0,6	8,9630	3,64	37,1	1065,0	0,9015	1,043
0,8	11,6039	4,92	50,2	1087,0	0,9475	1,033
1,0	14,0960	6,27	63,9	1108,0	1,0018	1,033
1,2	16,4514	7,70	78,5	1129,5	1,0624	1,010
1,4	18,6810	9,18	93,5	1150,0	1,1304	1,010
1,6	20,7948	10,71	109,2	1169,0	1,1976	0,998
1,8	22,8015	12,95	132,0	1187,0	1,2721	0,980
2,0	24,7090	13,92	141,8	1205,0	1,3610	0,975
3,0	32,9880	23,44	238,1	1289,0	1,7688	1,002

CuSO₄

0	0	0	0	997,1	0,8963	0,627
0,1	1,5709	0,27	2,8	1013,2	0,9445	0,590
0,2	3,0933	0,50	5,1	1028,8	0,9914	0,578
0,4	6,0009	0,93	9,5	1060,4	1,0967	0,544
0,6	8,7391	1,36	13,8	1091,0	1,2099	0,517
0,8	11,3224	1,78	18,2	1100,4	1,3306	0,494
1,0	13,7634	2,27	23,1	1148,8	1,4580	0,474
1,2	16,0736	2,79	28,4	1177,2	1,6140	0,455
1,4	18,2632	3,38	34,4	1204,8	1,8011	0,438

LiCl

0	0	0	0	997,1	0,8963	1,366
0,1	0,4222	0,45	4,6	999,6	0,9066	1,269
0,2	0,8409	0,92	9,3	1002,0	0,9169	1,267
0,4	1,6677	1,86	18,9	1006,8	0,9368	1,273
0,6	2,4809	2,84	29,0	1011,5	0,9574	1,283
0,8	3,2807	3,88	39,5	1016,1	0,9787	1,292
1,0	4,0675	4,96	50,5	1020,6	1,0000	1,301
1,2	4,8417	6,09	62,1	1025,0	1,0236	1,312
1,4	5,6034	7,28	74,2	1029,3	1,0471	1,323
1,6	6,3530	8,50	86,7	1033,6	1,0704	1,334
1,8	7,0908	9,79	99,8	1037,9	1,0936	1,346
2,0	7,8171	11,14	113,6	1042,0	1,1167	1,358
3,0	11,2846	18,83	191,9	1061,9	1,2447	1,419

Концентрация		Осмотическое давление (при 20° С)		Плотность раствора, кг/м³	Кинематическая вязкость, мм²/с	Коэффициент диффузии, нм²/с
моль/л растворителя	масс. %	МН/м²	кгс/см²			
4,0	14,5007	28,31	288,5	1080,6	1,3837	—
5,0	17,4917	39,56	403,3	1098,3	1,5420	—
6,0	20,2806	52,56	535,7	1115,1	1,7271	—

 LiNO_3

0,1	0,6347	0,45	4,6	1000,0	0,9035	1,240
0,2	1,3600	0,91	9,3	1004,0	0,9097	1,243
0,4	2,6836	1,84	18,8	1011,0	0,9211	1,254
0,6	3,9721	2,81	28,6	1018,5	0,9313	1,267
0,8	5,2269	3,81	38,8	1026,0	0,9450	1,280
1,0	6,4494	4,85	49,5	1033,0	0,9603	1,293
1,2	7,6407	5,93	60,4	1040,0	0,9727	1,303
1,4	8,8020	7,04	71,8	1048,0	0,9849	1,313
1,6	9,9343	8,19	83,5	1055,0	0,9996	1,321
1,8	11,0393	9,37	95,5	1062,0	1,0140	1,327
2,0	12,1173	10,59	108,0	1070,0	1,0273	1,332
3,0	17,1376	17,24	175,8	1103,0	1,0995	1,332
4,0	21,6153	24,74	252,2	1135,0	1,1905	1,292
5,0	25,6339	32,90	335,4	1164,0	1,2990	1,238
6,0	29,2606	41,47	422,7	1191,0	1,4167	1,157

 MgCl_2

0,1	0,9434	0,63	6,4	1004,8	0,9197	1,074
0,2	1,8691	1,28	13,1	1012,3	0,9475	1,051
0,4	3,6696	2,69	27,4	1027,1	1,0069	1,040
0,6	5,4052	4,29	43,7	1041,4	1,0758	1,039
0,8	7,0794	6,08	61,9	1055,4	1,1524	1,039
1,0	8,6953	8,13	82,9	1069,0	1,2273	1,040
1,2	10,2560	10,44	106,4	1082,3	1,3385	1,042
1,4	11,7643	13,01	132,6	1095,4	1,4473	1,043
1,6	13,2226	15,86	161,7	1108,0	1,5543	1,044
1,8	14,6336	19,02	193,9	1120,5	1,6590	1,046
2,0	15,9994	22,48	229,2	1132,6	1,7620	1,047
3,0	22,2215	44,73	456,0	1190,1	2,5239	1,061
4,0	27,5853	75,17	766,3	1242,8	—	—

 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

0,1	1,4616	0,62	6,4	1008,0	0,9120	1,047
0,2	2,8811	1,27	12,9	1018,5	0,935	1,032
0,4	5,6009	2,67	27,2	1038,5	0,992	1,028
0,6	8,1725	4,24	43,2	1057,0	1,065	1,029
0,8	10,6076	5,94	60,6	1077,0	1,150	1,033
1,0	12,9170	7,84	79,9	1095,0	1,230	1,035
1,2	15,1101	9,93	101,3	1113,0	1,320	1,036
1,4	17,1954	12,19	124,2	1131,0	1,420	1,037
1,6	19,1807	14,61	149,0	1149,0	1,520	1,038
1,8	21,0730	17,22	175,6	1165,0	1,640	1,039
2,0	22,8788	20,03	204,2	1184,0	1,770	1,040
3,0	30,7953	37,45	381,8	1264,0	—	—

Концентрация		Осмотическое давление (при 20° С)		Плотность раствора, кг/м³	Кинематическая вязкость, мм²/с	Коэффициент диффузии, нм²/с
моль/л растворителя	масс. %					
		МН/м²	кгс/см²			

MgSO₄

0,1	1,1896	0,29	3,0	1009,1	0,9335	0,602
0,2	2,3512	0,55	5,6	1020,9	0,9707	0,602
0,4	4,5943	1,03	10,5	1044,0	1,0541	0,571
0,6	6,7368	1,51	15,4	1066,5	1,1497	0,550
0,8	8,7851	2,02	20,6	1088,5	1,2585	0,533
1,0	10,7454	2,56	26,1	1110,0	1,3786	0,504
1,2	12,6232	3,19	32,5	1131,0	1,5326	0,493
1,4	14,4236	3,91	39,8	1151,5	1,6973	0,483
1,6	16,1513	4,65	47,4	1171,6	1,8878	0,473
1,8	17,8106	5,62	57,3	1191,3	2,1058	0,463
2,0	19,4055	6,63	67,5	1210,7	2,3700	0,453
3,0	26,5338	13,87	141,4	1361,1	4,5428	—

KCl

0,1	0,7400	0,45	4,6	1001,8	0,8912	1,844
0,2	1,4691	0,89	9,1	1006,4	0,8864	1,838
0,4	2,8957	1,76	17,9	1015,5	0,8779	1,844
0,6	4,2815	2,62	26,7	1024,4	0,8694	1,857
0,8	5,6283	3,50	35,7	1033,0	0,8615	1,873
1,0	6,9378	4,37	44,6	1041,5	0,8538	1,889
1,2	8,2114	5,26	53,6	1049,0	0,8482	1,907
1,4	9,4506	6,16	62,8	1058,0	0,8428	1,926
1,6	10,6569	7,07	72,0	1066,0	0,8377	1,945
1,8	11,8314	7,99	81,4	1073,9	0,8327	1,966
2,0	12,9754	8,92	90,9	1081,7	0,8279	1,986
3,0	18,2773	13,76	140,3	1118,4	0,8159	2,083
4,0	22,9703	18,91	192,7	1152,4	0,8443	2,163

KNO₃

0,1	1,0010	0,44	4,5	1007,5	0,8905	1,831
0,2	1,9821	0,85	8,6	1011,2	0,8900	1,787
0,4	3,8872	1,62	16,5	1022,2	0,8824	1,736
0,6	5,7196	2,34	23,8	1032,5	0,8732	1,701
0,8	7,4835	3,03	30,9	1043,6	0,8566	1,683
1,0	9,1825	3,69	37,6	1055,0	0,8341	1,674
1,2	10,8203	4,31	44,0	1065,6	0,8262	1,654
1,4	12,4001	4,91	50,0	1076,8	0,8217	1,635
1,6	13,9249	5,47	55,7	1087,0	0,8229	1,613
1,8	15,3975	6,01	61,2	1097,2	0,8303	1,584
2,0	16,8205	6,53	66,6	1110,7	0,8463	1,536
3,0	23,2734	8,85	90,2	1155,0	—	—

K₂SO₄

0,1	1,7128	0,57	5,8	1016,5	0,9067	1,301
0,2	3,3680	1,08	11,1	1022,5	0,9150	1,245
0,4	6,5165	2,06	21,0	1049,0	0,9316	1,164
0,6	9,4664	2,98	30,4	1073,5	—	—

Концентрация		Осмотическое давление (при 20°С)		Плотность раствора, кг/м³	Кинематическая вязкость, мм²/с	Коэффициент диффузии, нм²/с
моль/л растворителя	масс. %	МН/м²	кгс/см²			
NaCl						
0,1	0,5811	0,45	4,6	1001,1	0,9009	1,483
0,2	1,1555	0,90	9,2	1005,2	0,9054	1,475
0,4	2,2846	1,79	18,2	1013,0	0,9147	—
0,6	3,3882	2,70	27,5	1020,8	0,9242	—
0,8	4,4671	3,62	36,9	1028,6	0,9338	1,477
1,0	5,5222	4,56	46,5	1035,7	0,9440	1,483
1,2	6,5543	5,52	56,3	1042,7	0,9567	1,488
1,4	7,5640	6,50	66,3	1050,5	0,9685	1,492
1,6	8,5522	7,52	76,7	1058,1	0,9802	1,497
1,8	9,5194	8,56	87,2	1065,3	0,9923	1,505
2,0	10,4665	9,62	48,1	1072,2	1,0044	1,513
3,0	14,9190	15,39	156,9	1105,6	1,0840	1,556
4,0	18,9496	21,96	223,8	1136,9	1,1862	1,585
5,0	22,6156	29,38	299,5	1166,6	1,3070	1,592
6,0	25,9643	37,70	384,3	1194,1	—	—
NaNO ₃						
0,1	0,8429	0,45	4,6	1002,7	0,8958	1,443
0,2	1,6718	0,88	9,00	1008,2	0,8950	1,427
0,4	3,2886	1,72	17,5	1019,1	0,8437	1,407
0,6	4,8531	2,54	25,8	1029,7	0,8960	1,399
0,8	6,3677	3,35	34,1	1040,1	0,8997	1,389
1,0	7,8350	4,16	42,4	1050,3	0,9036	1,379
1,2	9,2569	4,95	50,5	1060,3	0,9138	1,371
1,4	10,6356	5,74	58,5	1070,0	0,9241	1,362
1,6	11,9731	6,53	66,6	1079,6	0,9342	1,353
1,8	13,2711	7,31	74,5	1089,2	0,9443	1,345
2,0	14,5314	8,09	82,5	1098,4	0,9544	1,336
3,0	20,3206	11,93	121,6	1140,5	1,0141	1,318
4,0	25,3754	15,67	159,7	1183,6	1,1020	1,303
5,0	29,8270	19,40	197,8	1221,0	1,1892	—
6,0	33,7775	23,28	237,7	1256,0	—	—
Na ₂ SO ₄						
0,1	1,4006	0,58	5,9	1009,7	0,9236	1,042
0,2	2,7625	1,10	11,2	1022,0	0,9511	1,008
0,4	5,3765	2,06	21,0	1045,8	1,0101	0,941
0,6	7,8536	2,98	30,3	1068,7	1,0767	0,889
0,8	10,2043	3,85	39,3	1091,0	1,1502	0,861
1,0	12,4382	4,71	48,0	1112,6	1,2423	0,836
1,2	14,5635	5,55	56,6	1133,5	1,3399	—
1,4	16,5881	6,44	65,6	1153,9	1,4367	—
1,6	18,5190	7,32	74,7	1173,7	1,5461	—
1,8	20,3625	8,25	84,1	1192,8	1,6849	—
2,0	22,1244	9,22	93,9	1211,5	1,8317	—
Карбамид						
0,1	0,5970	0,24	2,5	998,6	0,8983	1,3739
0,2	1,1869	0,48	4,9	1000,2	0,8998	1,3663
0,4	2,3460	0,96	9,8	1003,3	0,9025	1,3520
0,6	3,4783	1,42	14,5	1006,3	0,9058	1,3380
0,8	4,5845	1,89	19,2	1009,2	0,9096	1,3243

Концентрация		Осмотическое давление (при 20° С)		Плотность раствора, кг/м³	Кинематическая вязкость, мм²/с	Коэффициент диффузии, нм²/с
моль/л растворителя	масс. %					
		МН/м²	кгс/см²			
1,0	5,6657	2,35	23,9	1012,1	0,9144	1,3110
1,2	6,7227	2,79	28,5	1015,0	0,9187	1,2987
1,4	7,7562	3,24	33,0	1017,8	0,9236	1,2874
1,6	8,7671	3,68	37,5	1020,6	0,9284	1,2763
1,8	9,7561	4,12	42,0	1023,2	0,9338	1,2703
2,0	10,7239	4,55	46,4	1025,9	0,9402	1,2544
3,0	15,2672	6,64	67,7	1038,1	0,9686	1,2085
4,0	19,3704	8,65	88,2	1049,5	1,0000	1,1709
5,0	23,0947	10,61	108,1	1059,9	1,0312	1,1413
6,0	26,49000	12,53	127,7	1069,4	1,0656	1,1174

II. РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

 $P = 9,80 \text{ МН/м}^2 \text{ (100 кгс/см}^2\text{)}$

Мембрана	Система А—В	Концентрация компонента А, масс. %		Проницаемость, л/(м²·ч)
		в исходной смеси	в фильтрате	
Регенерированная целлюлоза	Этиловый спирт — вода	90,0	43,5	1,84
	Этиловый спирт — вода	50,0	36,4	1,53
	Бутиловый спирт — вода	80,0	10,0	1,0
	Бутиловый спирт — вода	5,0	3,75	4,3
	Изопропиловый спирт — вода	1,03	0,84	2,99
	Изобутиловый спирт — вода	85,0	57,0	0,96
	Изобутиловый спирт — вода	5,0	3,55	4,73
	Глицерин — вода	0,57	0,54	3,81
Целлофан	Триметилкарбинол — вода	87,0	66,0	8,5
	Изопропиловый спирт — вода	1,03	0,88	3,42
Ацетатцеллюлоза	Бутиловый спирт — вода	5,0	3,96	0,48
	Изобутиловый спирт — вода	5,0	3,28	0,33
	Изопропиловый спирт — вода	0,75	0,49	2,82
	Глицерин — вода	0,68	0,33	2,39

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ

Растворенное вещество	Концентрация, мг/л		Проницаемость л/(м²·ч)
	в исходном растворе	в фильтрате	
NaNO ₃	492	87	46,2
NaF	505	26	44,6
NaCl	507	78	46,7

Растворенное вещество	Концентрация, мг/л		Проницаемость, л/(м ² ·ч)
	в исходном растворе	в фильтрате	
Na ₂ B ₄ O ₇	524	16	44,2
Na ₃ PO ₄	480	3	34,5
NH ₄ NO ₃	487	97	39,3
FeCl ₃	795	40	32,2
MgSO ₄	500	1	43,5
SrCl ₂	485	17	40,1
AlCl ₃	503	11	45,5
ZnSO ₄	535	48	35,0
Pb(CH ₃ COO) ₂	504	32	34,6
CuSO ₄	500	8	32,5
NiCl ₂	500	14	32,5
CrO ₃	512	22	36,4
SnCl ₂	500	49	35,2
AgNO ₃	500	135	38,3
Fe(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂	525	19	34,0
Ni(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂	515	22	35,4
Cr(SO ₄) ₃	500	9	37,4
HAuCl ₄	500	109	32,3

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ОЧИСТКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СТОЧНОЙ ВОДЫ

Растворенное вещество	Концентрация, мг/л			Селектив- ность * ф, %
	в исходной воде	в фильтрате	в concentra- те	
Катионы				
Ca ²⁺	360	7,6	1400	99,1
Mg ²⁺	240	0,5	940	99,9
Na ⁺	900	110	3400	94,9
K ⁺	26	3,8	91	93,6
	6,5	0,12	24	99,2
	3,8	0,0	16	100
Анионы				
HCO ₃ ⁻	340	12	1150	98,4
SO ₄ ²⁻	630	0	2580	100
Cl ⁻	2020	170	7850	96,6
NO ₃ ⁻	0,53	0,26	3,3	86,3
F ⁻	0,70	0,12	1,3	88,0
BO ₃ ³⁻	0,3	0,14	0,4	60,0
PO ₄ ³⁻	34	7,6	120	90,1
	10	0,18	40	99,3
Общая жесткость (по CaCO ₃)	1180	20	7350	99,6
Суммарно растворенные твердые вещества	4580	310	17 720	97,3

* Селективность рассчитывали исходя из средней концентрации растворенного вещества в сточной воде в процессе концентрирования.

V. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ * НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Растворители	Материал мембраны					
	триацетатцел- люлоза	нитроцеллюло- за	регенерирован- ная целлюлоза	поливинилхло- рид	нейлон	поликарбонат (нуклеопор)
Спирты						
метанол	3	0	3	3	0	3
этанол	3	1	3	3	0	3
пропанол	3	2	3	3	1	—
изопропанол	3	3	3	3	2	—
бутанол	3	3	3	3	2	—
Эфиры						
метилацетат	0	0	3	1	3	—
этилацетат	1	0	3	1	3	3
бутилацетат	3	0	3	1	3	—
Кетоны						
ацетон	1	0	3	1	2	3
метилэтилкетон	0	0	3	1	2	—
метилизобутилкетон	1	0	3	1	2	—
циклогексанон	0	0	3	0	2	—
Эфиры гликолей						
метилэтоксизэтанол	1	0	3	2	2	2
бутилэтоксизэтанол	2	0	3	2	2	—
Галогенсодержащие углево- дороды						
хлороформ	0	3	3	1	2	0
метиленхлорид	0	1	3	0	2	—
четырёххлористый угле- род	3	3	3	3	2	—
трихлорэтилен	3	3	3	2	2	—
тетрахлорэтилен	3	3	3	3	2	—
фреон	3	3	3	3	2	—
Ароматические углеводороды						
бензол	3	3	3	1	2	2
толуол	3	3	3	1	2	—
ксилол	3	3	3	1	2	3
Кислоты						
уксусная ледяная	0	0	3	1	3	—
100%-ная	3	3	3	3	3	3
азотная (6N)	1	1	2	3	0	3
серная (6N)	1	1	2	3	0	3
соляная (6N)	1	1	2	3	0	3
Основания						
NaOH (6N)	2	0	0	3	3	0
NH ₄ OH (6N)	2	2	3	3	3	0

П р и м е ч а н и я: 3 — хорошая — химически инертная мембрана для данного раство-
рителя; 2 — удовлетворительная мембрана — набухает или становится неустойчивой в ра-
боте; 1 — плохая мембрана — взаимодействует с растворителем с нарушением структуры;
0 — мембрана растворяется в данном растворителе.

VI. ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Мембраны	Изготовитель	Структура	Химический состав	Рабочее давление, МПа/м² (кгс/см²)	Проницаемость, л/(м²·ч)	Селективность, %	Растворенное вещество	Важнейшие области применения
Люб-Сурираян, То же	Различные фирмы	Анизотропная	Ацетатцеллюлоза	6,86 (70)	33,9	97—98	NaCl	Опреснение воды
Целлофан	Дюпон	Изотропная	Целлюлоза	2,75 (28) 1,03 (10,5) ~0,69 (7)	33,9 33,9 2,54	95 25 15	Сахароза	То же Концентрирование и очистка растворов протеинов и др. ВМС
Р. В. М.	Джелман	»	Триацетатцеллюлоза	~0,69 (7)	1,44	0	Декстран, М-10000 альбумин; М-67000	0
	Шляхтер и Шуел	»	Полиэлектролит	~0,69 (7)	59,3	0	Декстран М-10000; альбумин; М-67000	100
Диафло UM-3	Амикон	Анизотропная	»	~0,69 (7)	42,3	90	Сахароза	400
Диафло UM-2 Диафло UM-1	» »	» »	» »	~0,69 (7) ~0,69 (7)	102 297	50 80	Полиэтиленигликоль, М-6000	Концентрирование и очистка растворов протеинов и др. ВМС
Пелликон PSE-Д	Миллипор	»	Эфиры целлюлозы	~0,69 (7)	67,8	50	Трипсин М-20000	Концентрирование и очистка водных растворов
Пелликон PSAC HFA-100	»	»	Целлюлоза	~0,69 (7)	204	40	Сахароза	То же
HPA-300	Абкор	—	»	~0,69 (7)	42,3	100	Декстран, М-10000	Концентрирование и очистка растворов ВМС
Диафло XM-50	»	—	»	~0,69 (7)	1020	20	Цитоохром, М-13500	То же
Диафло XM-100	Амикон	Анизотропная	Замещенные олефины	~0,69 (7)	593	100	Альбумин, М-67000	»
Диафло PM-10	»	»	»	~0,69 (7)	1780	100	Гамма-глобулин, М-160000	Фракционирование ВМС
Диафло PM-30	»	»	Ароматические полимеры	~0,69 (7)	1780	70	Вапитация, М-1400	Очистка и концентрирование протеинов
	»	»	»	~0,69 (7)	4740	100	Пепсин, М-35000; декстран, М-110000	Концентрирование и очистка растворов ВМС
УФ	Миллипор	Изотропные	Эфиры целлюлозы	~0,69 (7)	1700	60	Поры 0,025 мкм	Выделение бактерий
НА	Дженерал	»	»	~0,69 (7)	25400	—	Поры 0,450 мкм	То же
Нуклопоры	электрак	»	Поликарбонаты	~0,1 (1)	57600	—	Поры 0,5 ± 0,06 мкм	»

VII. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПРОНИЦАНИЯ ОТ СОСТАВА ИСХОДНОЙ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ

[$\delta = 53$ мкм, $t_{ж} = t_{п} = 53^{\circ}\text{C}$, $P_{п} = 4\text{--}4,67$ кН/м² (30—35 мм рт. ст.)]

$G_{см}$, кг/(м ² ·ч)		Состав исходной смеси, масс. %				Состав смеси, прошедшей через мембрану, масс. %			
опытный	вычисленный	н-гексан	н-гептан	н-октан	изооктан	н-гексан	н-гептан	н-октан	изооктан
2,65	—	100	—	—	—	100	—	—	—
2,35	—	—	100	—	—	—	100	—	—
1,99	—	—	—	100	—	—	—	100	—
0,99	—	—	—	—	100	—	—	—	100
2,46	2,41	21,2	78,8	—	—	23,2	76,8	—	—
2,50	2,50	50,9	49,1	—	—	52,2	47,8	—	—
2,60	2,58	78,7	21,3	—	—	81,4	18,6	—	—
2,17	2,15	23,6	—	74,6	—	31,9	—	68,1	—
2,29	2,34	44,6	—	55,4	—	53,0	—	47,0	—
2,45	2,47	70,3	—	29,7	—	79,0	—	21,0	—
2,15	2,10	—	27,2	72,8	—	—	31,2	68,8	—
2,21	2,18	—	47,1	52,9	—	—	50,9	49,1	—
2,29	2,25	—	71,9	28,1	—	—	75,7	24,3	—
1,36	1,42	—	—	47,6	52,4	—	—	60,7	39,3
1,15	1,21	—	—	29,4	70,6	—	—	39,8	60,2
1,70	1,72	—	—	75,4	24,6	—	—	80,3	19,7
2,41	2,40	43,9	33,3	22,8	—	48,8	32,8	18,4	—
2,50	2,51	70,0	17,5	12,5	—	74,7	16,3	9,0	—
2,29	2,37	22,0	66,4	11,6	—	25,0	65,4	9,6	—
2,21	2,25	26,7	22,3	51,0	—	35,3	25,0	39,7	—

VIII. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПРОНИЦАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ОТ СОСТАВА ИСХОДНЫХ СМЕСЕЙ

[$\delta = 52$ мкм, $t_{ж} = t_{п} = 50^{\circ}\text{C}$, $P_{п} = 4\text{--}4,67$ кН/м² (30—35 мм рт. ст.)]

X компонен- та A	Y компонен- та A	G смеси	G компонен- та A	G компонен- та B	γ компонен- та A	γ компо- нента B
масс. %		кг/(м²·ч)				

Смесь бензол—н-гексан

100	100	2,27	2,27	—	1,0	—
90,0	89,0	2,63	2,34	0,29	1,15	1,71
80,5	80,0	2,91	2,33	0,58	1,29	1,70
60,0	63,5	3,14	1,99	1,15	1,47	1,60
40,5	48,5	3,06	1,48	1,54	1,63	1,45
20,0	29,0	2,52	0,73	1,79	1,59	1,25
0	0	1,80	—	1,80	—	1,0

Смесь бензол—циклогексан

100	100	2,30	2,30	—	1,0	—
80,0	82,0	2,70	2,21	0,49	1,21	1,44

X компонен- та А	Y компонен- та А	G смеси	G компонен- та А	G компонен- та В	γ компонен- та А	γ компо- нента В
масс. %		кг/(м ² ·ч)				
59,0	66,0	3,05	2,01	1,04	1,49	1,51
39,0	49,0	3,00	1,47	1,53	1,65	1,45
20,0	30,0	2,51	0,75	1,76	1,63	1,26
0	0	1,75	—	1,75	—	1,0

Смесь циклогексан — н-гексан

100	100	1,97	1,97	—	1,0	—
85,3	82,7	2,14	1,77	0,37	1,06	1,23
66,7	62,8	2,30	1,44	0,86	1,08	1,26
46,0	42,7	2,40	1,02	1,38	1,14	1,21
26,8	24,6	2,36	0,58	1,78	1,11	1,16
0	0	2,10	—	2,10	—	1,0

IX. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА γ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ЖИДКОСТИ

(смесь бензол — н-гексан)

[$\delta = 56$ мкм, $t_p = 20^\circ \text{C}$, $P_p = 4\text{--}4,67$ кН/м² (30—35 мм рт. ст.)]

X бензола	Y бензола	$t_{ж}$	G смеси	G бензола	G н-гексана	γ бензола	γ н-гексана
масс. %		°C	кг/(м ² ·ч)				
100	100	50	2,25	2,25	—	1,0	—
		45	1,84	1,84	—	1,0	—
		40	1,49	1,49	—	1,0	—
		35	1,20	1,20	—	1,0	—
		30	0,96	0,96	—	1,0	—
90	89,0	50	2,63	2,34	0,29	1,16	1,62
		45	2,16	1,91	0,25	1,15	1,63
		40	1,75	1,55	0,20	1,15	1,57
		35	1,40	1,24	0,16	1,15	1,51
		30	1,11	0,98	0,13	1,14	1,50
80,5	80,0	50	2,91	2,33	0,58	1,30	1,65
		45	2,43	1,95	0,48	1,32	1,61
		40	1,98	1,59	0,39	1,32	1,57
		35	1,59	1,27	0,32	1,31	1,55
		30	1,28	1,02	0,26	1,31	1,54
60,0	63,5	50	3,20	2,03	1,17	1,51	1,62
		45	2,67	1,70	0,97	1,55	1,57
		40	2,24	1,41	0,83	1,59	1,61
		30	1,87	1,18	0,69	1,65	1,61
		30	1,52	0,95	0,57	1,66	1,62
40,5	48,5	50	3,10	1,50	1,60	1,65	1,49
		45	2,59	1,26	1,33	1,69	1,46
		40	2,15	1,03	1,12	1,70	1,48
		35	1,79	0,86	0,93	1,77	1,47

X бензола	Y бензола	$t_{ж}$	G смеси	G бензола	G н-гексана	γ бензола	γ н-гексана
масс. %		°C	кг/(м ² ·ч)				
20,0	48,0	30	1,45	0,70	0,75	1,79	1,45
	29,0	50	2,52	0,73	1,79	1,63	1,24
	28,0	45	2,12	0,62	1,50	1,68	1,22
	28,0	40	1,78	0,50	1,28	1,68	1,26
	28,0	35	1,47	0,41	1,06	1,71	1,25
	28,0	30	1,18	0,33	0,85	1,71	1,22
0	0	50	1,80	—	1,80	—	1,0
0	0	45	1,53	—	1,53	—	1,0
0	0	40	1,27	—	1,27	—	1,0
0	0	35	1,06	—	1,06	—	1,0
0	0	30	0,87	—	0,87	—	1,0

Х. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА γ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ЖИДКОСТИ

(смесь бензол—циклогексан)

[$\delta = 56$ мкм, $t_{п} = 20^{\circ}\text{C}$, $P_{п} = 4-4,67$ кН/м² (30—35 мм рт. ст.)]

X бензола	Y бензола	$t_{ж}$	G смеси	G бензола	G цикло- гексана	γ бензола	γ циклогек- сана
масс. %		°C	кг/(м ² ·ч)				
100	100	50	2,25	2,25	—	1,0	—
		45	1,85	1,85	—	1,0	—
		40	1,49	1,49	—	1,0	—
		35	1,17	1,17	—	1,0	—
		30	0,90	0,90	—	1,0	—
80,0	82,0	50	2,70	2,21	0,49	1,22	1,44
		45	2,24	1,84	0,40	1,24	1,44
		40	1,81	1,47	0,34	1,23	1,50
		35	1,50	1,23	0,27	1,30	1,50
		30	1,16	0,95	0,21	1,32	1,50
59,0	66,0	50	3,06	2,02	0,04	1,52	1,49
		45	2,55	1,68	0,87	1,54	1,52
		40	2,08	1,37	0,71	1,56	1,53
		35	1,68	1,11	0,57	1,60	1,54
		30	1,32	0,87	0,45	1,63	1,57
39,0	49,0	50	3,00	1,47	1,53	1,68	1,48
		45	2,52	1,24	1,28	1,72	1,51
		40	2,03	0,99	1,04	1,70	1,51
		35	1,63	0,80	0,83	1,75	1,51
		30	1,26	0,62	0,64	1,76	1,50
20,0	30,0	50	2,50	0,75	1,75	1,67	1,29
		45	2,09	0,63	1,46	1,70	1,31
		40	1,71	0,51	1,20	1,71	1,32
		35	1,37	0,41	0,96	1,75	1,33
		30	1,06	0,32	0,76	1,77	1,35
0	0	50	1,75	—	1,75	—	1,0
0	0	45	1,39	—	1,39	—	1,0
0	0	40	1,13	—	1,13	—	1,0
0	0	35	0,90	—	0,90	—	1,0
0	0	30	0,70	—	0,70	—	1,0

ХІ. ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ 50° С

№ смеси	Компонент смеси	Теплота парообразования	
		кДж/моль	ккал/моль
1	<i>n</i> -Гептан	35,0	8,34
	Изооктан	33,9	8,10
2	<i>n</i> -Гексан	30,1	7,19
	<i>n</i> -Октан	40,2	9,58
3	Бензол	32,5	7,75
	<i>n</i> -Гексан	30,1	7,19
4	Бензол	32,5	7,75
	Циклогексан	31,8	7,59

ХІІ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МЕМБРАНЫ

(данные Е. П. Моргуновой)

[$P = 3 \text{ МН/м}^2$ ($\sim 30 \text{ кгс/см}^2$), селективность по 2%-му
раствору NaCl, $\varphi = 20\%$]

Поверхностно-активное вещество	Концентрация исходного раствора $X_{\text{исх}}$, мг/л	Концентрация фильтрата $X_{\text{филт}}$, мг/л	Проницаемость G , $\frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$	Селективность Φ , %
Некаль ВХ	485	193	43,2	60,2
	1 030	475	41,3	54,0
	5 950	2 220	31,6	62,7
	12 450	2 600	25,0	79,2
	43 500	7 000	14,4	84,0
	108 500	15 500	3,42	85,6
Ксилиталь О-10	75	0	31,21	100,0
	415	100	27,94	75,8
	1 110	185	26,38	83,3
	2 900	470	17,59	83,8
	6 150	895	4,28	85,4
Сульфанол НП-1	45	0	45,24	100,0
	100	20	36,24	80,0
	650	165	35,18	74,6
	1 125	365	36,54	67,56
	2 950	690	37,65	76,6
	5 750	1 635	31,67	72,56
	12 600	3 000	30,64	76,19

**ХІІІ. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА
ОП-10 НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МЕМБРАНЫ**
(данные Е. П. Моргуновой)

[$P = 10 \text{ МН/м}^2$ ($\approx 100 \text{ кгс/см}^2$), концентрация добавки 500 мг/л]

Концентрация, NaCl, моль/л	Проницаемость G , л/(м ² ·ч)		Селективность ϕ , %	
	без добавки	с добавкой	без добавки	с добавкой
0,001	45	10,8	60,5	62,0
0,01	15,8	11,3	61,5	69,0
0,1	11,9	9,5	67,0	74,5
1,0	5,43	2,64	57,2	65,5
2,0	2,38	0,88	31,5	46,5

**ХІV. ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МЕМБРАНЫ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ
ТЕХНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

(данные Е. П. Моргуновой)

[$P = 3 \text{ МН/м}^2$, ($\sim 30 \text{ кгс/см}^2$), селективность по 2%-ному
раствору NaCl, $\phi = 20\%$]

Поверхностно-активное вещество	Концентрация исходного раствора X_1 , мг/г	Концентрация фильтрата X_2 , мг/л	Число оборотов мешалки n , об/мин	Проницаемость G , л/(м ² ·ч)	Селективность ϕ , %
ОП-10	1015	630	0	11,8	37,93
		385	50	22,6	62,06
		346	130	32,7	68,96
		340	200	36,5	69,46
		340	300	36,8	69,46
Сульфано-л НП-1	1050	630	0	26,4	40,0
		325	50	20,2	69,0
		235	100	24,4	77,6
		220	150	26,4	79,0
		220	200	25,7	79,0
		180	300	25,0	82,8
Ксилиталь О-10	1010	0	0	3,8	100,0
		170	100	3,3	83,0
		205	200	4,68	79,7
		220	360	5,28	78,2
Некаль ВХ	1000	680	70	29,7	42,0
		500	120	39,6	50,0
		500	200	38,6	50,0
		400	250	41,2	60,0
		335	300	39,2	66,5
Алкамон ОС-2	965	10	50	0,106	99,1
		115	120	0,187	88,2
		90	170	0,217	90,6
		90	250	0,324	90,6
		90	300	0,216	90,6

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аппарат(ы)

дренажи 67
для испарения через мембраны
125 сл.

с мешалкой 109 сл.
промышленные 59 сл.
проточного типа 103 сл.
расчет 103 сл., 109 сл.
сборка элементов 61
схемы работы, принципиальные
125

требования эксплуатационные 59
трубчатого типа 64
типа «фильтр-пресс»

бескорпусный, многосекцион-
ный 61, 62
с плоскокамерными фильтру-
ющими элементами 59 сл.
рекомендации по созданию 61
с фильтрующими элементами
в виде полых волокон 66, 67
рулонного типа 64, 65
трубчатыми 61 сл.
центробежные 67

Баруса — Бехольда метод 50

Биннинга метод 145

Бэртнера принцип 144

Вант-Гоффа уравнение 11, 89

Гиббса уравнение 85

Гидратация 87 сл.

«Гидратный» насос 89

Гиперфильтрация 9

Граница полной гидратации (ГПГ)
90, 91

Движущая сила процесса
обратного осмоса 9, 11
ультрафильтрации 12

Диализ 54

Диафильтрация 16, 110 сл.

Диффузия через мембрану 29 сл.

Испарение через мембрану 124 сл.
под вакуумом 126

градиент концентрации 185, 186
зависимость от

времени работы мембраны 128,
138

гидродинамических факторов
147 сл.

давления 165 сл., 178, 181,
182, 191 сл.

концентрации раствора 154 сл.
кристалличности полимера
151, 153

материала мембраны 146

молекулярной структуры раз-
деляемой смеси 158 сл.

параметра растворимости ком-
понентов смеси 142

перемешивания 147 сл.

растворителя 154

расхода воздуха 148, 149

содержания воды в исходном
растворе 128, 132, 133, 140

— добавок 175 сл.

температуры 149 сл., 154 сл.

Испарение через мембрану
 зависимость от
 толщины мембраны 157 сл.,
 194 сл.
 коэффициент (фактор) разделения
 125
 мембраны см. Мембраны для испа-
 рения
 методы 125, 126
 механизм процесса
 диффузионный 176 сл.
 капиллярный 178, 179
 режим испарения 181 сл.
 — ультраfiltrации 179 сл.,
 186
 оптимальные условия, определе-
 ние 196, 197
 в потоке инертного газа 126
 проницаемость 128 сл.
 профиль концентрации 185, 188 сл.
 — поверхности 184, 185
 распределение воды по толщине
 мембраны 184 сл.
 сочетание с ректификацией 129,
 131
 стоимость 127
 схема принципиальная 126
 фронт 183

**Кинетика десорбции воды из мем-
 браны** 185

Кнудсена закон 178

Концентрационная поляризация 10,
 11, 59, 66, 68, 70, 81

Коэффициент(ы)

Вант-Гоффа 11, 12

диализа 54

диффузии 70, 158, 159, 169, 177,
 186, 191

осмотический (практический) 12
 отклонения от аддитивности 162,
 218, 219

разделения 13 сл., 125, 140, 168,
 169, 189 сл.

распределения концентрации
 190 сл.

Лапласа формула 50, 52, 187

Материал(ы)

дренажей 67

защитные и конструкционные 56
 мембран см. Мембраны для испа-
 рения и Мембраны для
 обратного осмоса и ультра-
 filtrации

Мембраны для испарения

ацетатцеллюлозные 124, 191 сл.
 гидрофильные 145

капилляры (каналы)

 объем средний 181

 радиус средний 181

 размеры 179 сл., 186 сл.

 число работающих 180

кондиционирование 170, 173 сл.
 лиофильные и лиофобные 141,
 142

материалы пленок 130

миларовая 143

модели 188 сл.

модифицирование 170 сл.

набухание 29, 154, 172, 184, 185,
 190 сл.

найлоновая 143

поддерживающая сетка (решетка)
 182, 191

из поливинилового спирта 143
 поливинилхлоридная 143

полипропиленовая 128 сл., 153,
 154

полиэтиленовая 128 сл., 141 сл.,
 168, 169

прочность 151

сарановая 143

структура 151, 154, 158, 186, 190,
 191

из СЭП (сополимер этилена и про-
 пилена) 130, 131

радиус кривизны 187

рост капель на поверхности 180

тефлоновая 143

толщина 157, 158, 184 сл., 194

фторлоновая 132, 133

целлофановая 124, 127, 132 сл.,
 143, 147, 175, 179, 192, 214

электрическое сопротивление 182,
 183

Мембрана(ы) для обратного осмоса и ультрафильтрации
 ацетатцеллюлозные 20 сл., 41 сл., 53 сл., 71 сл., 91 сл.
 водопроницаемость 34
 вращающиеся 70
 вязкоэластичные свойства 73
 гелевые 35
 гидролиз 81
 деформация остаточная 73 сл.
 динамические 42 сл.
 диффузионные 29 сл.
 с жесткой структурой 36 сл., 77
 жидкие 46, 47
 изопористые 35, 36
 ионообменные 17
 испытание 57
 калибровка 49
 капиллярно-пористые 38, 58, 77
 классификация 28, 29
 крепление 63
 материалы исходные 28, 32, 34, 95
 металлические 36, 37
 механические свойства 34, 36
 микропористые 37, 96
 нанесенные 38 сл.
 напыленные 39, 40
 непористые 29 сл.
 нуклеопоры 35
 образование см. Получение мембран
 обратимость характеристик 37, 38
 осажденные 40
 поверхность удельная 61, 64, 66
 подложки 35, 39 сл., 46
 полимерные, перечень 29
 в виде полимерных волокон 32, 33
 получение см. Получение мембран
 в виде полых волокон 35
 поперечный разрез 53
 пористость см. Пористость мембран
 порозность 47 сл.
 плоско-параллельная 70
 проницаемость см. Проницаемость
 пропитанные 38 сл.
 прочность механическая 42
 рабочие характеристики 34

Мембраны для обратного осмоса и ультрафильтрации
 из регенерированной целлюлозы 96
 самозадержание 46
 свойства
 вязкоэластичные 73
 механические 34, 36
 селективность см. Селективность
 срок службы 24
 стеклянные 37, 38, 77, 96
 степень набухания 97
 структура 30, 35 сл., 95
 термическая обработка 40
 — стойкость 37
 требования к качеству 28
 трубчатая 63, 70
 укладка, плотность 61, 64, 66
 — рулонная 64
 — способы 59
 усадка структуры 73
 формирование см. Получение мембран
 химическая стойкость 36, 37
 Механизм разделения смесей обратным осмосом и ультрафильтрацией
 гипотеза активированной диффузии 84, 85
 — молекулярной диффузии 84
 — отрицательной адсорбции 85, 86
 — ультрафильтрационная 83, 84
 капиллярно-фильтрационная модель 87 сл.
 Микрофильтрация 14

Нуссельта критерий диффузионный 102

Осмотическое давление 9, 12, 20, 21, 209 сл.

Параметр растворимости 141, 142
 Порообразователи 30 сл.
 Планирование эксперимента 195 сл.

Получение мембран, методы 30 сл.
 коагуляционный 31, 32
 модифицированием промышлен-
 ных пленок 34, 35
 пропитных 39
 прямым прессованием 35
 из растворов 32
 сухой 30, 31
 термальный 32 сл.

Пористость мембран
 зависимость размера пор
 от радиуса их 51, 52
 — условий формирования 30, 31
 общая 31, 32, 47
 определение, методы
 весовой 47
 диаметра пор 53
 нагнетания ртути 48
 пропитки 48
 прямой 47
 расширения газа 48
 статистический 47
 распределения пор по размерам
 50 сл.
 метод капиллярной конденса-
 ции 52
 — продавливания жидкости
 или сжатого газа через
 мембрану 51, 52
 — ртутной порометрии 52,
 53
 — электронной микроско-
 пии 53
 — формы и ориентации пор
 по скорости диффузии через
 мембрану 54, 55
 — электрическому сопроти-
 влению мембраны 55
 открытая 47
 параметр формы пор 55
 радиус пор 97
 максимальный 50
 средний 50 сл.
 размер капилляров 186 сл.
 структурный фактор 54, 55
 эффективная 48 сл.

Применение мембранных методов
 абсолютирование спиртов 129

Применение мембранных методов
 водоочистка с утилизацией цен-
 ных примесей (отходов) 17,
 22
 выделение
 декстринов из крахмала, спир-
 тов, растворов 21
 продуктов химических реак-
 ций 131
 гидролиз высокомолекулярных и
 полимерных веществ 20
 концентрирование
 водных растворов солей 17
 кофейного экстракта 124
 латекса 125
 молока 20, 124
 сиропов, соков 66
 ферментных растворов 18
 в медицинской практике 19
 обезвоживание овощных и фрук-
 товых соков, сиропов, эк-
 страктов 20, 21
 опреснение морских и солонова-
 тых вод 10, 27, 66
 очистка
 высокомолекулярных соедине-
 ний от минеральных солей
 111
 крови 119
 нефтепродуктов 16
 пастеризация пива 21
 получение питьевой воды 25,
 28
 — пищевых концентратов 20
 — стерильных жидкостей
 19
 — ферментных препаратов 17,
 18
 растворов минеральных солей
 111
 сточных вод коммунальных и
 промышленных 10, 17,
 21 сл., 66
 — — методы, сопоставление
 26, 27
 — — с регенерацией ценных
 веществ 26
 — — экономика 26, 115 сл.

Применение мембранных методов
разделение
азеотропных смесей 128, 129
водных растворов солей 17
— — спиртов 126 сл.
— — тетрагидрофурана и фур-
фуrola 132, 133
высокомолекулярных соедине-
ний 35
полимеров 16
промывных вод 134
протеинов 17
в системах жизнеобеспечения кос-
мических кораблей 28
удаление коллоидных примесей
16
умягчение природных вод 25, 26
фракционирование высокомолеку-
лярных соединений 35
— кровяной плазмы 17, 119
Проницаемость при обратном осмосе
и ультрафильтрации
зависимость от
времени работы мембраны 43
давления в системе 12, 18, 37,
39, 41, 43, 44, 72 сл., 77,
98, 99
кислотности раствора 43 сл.,
81, 82
концентрации в растворе до-
бавок 43, 45
— поверхностно-активных ве-
ществ 43, 46, 221, 222
— растворенных веществ, ос-
новных 43, 80 сл., 86,
96 сл.
концентрационной поляриза-
ции 68 сл.
кратности циркуляции 10, 11
материала мембраны см. Мем-
браны для обратного осмоса
и ультрафильтрации
накопления вещества у по-
верхности разделения 12
подложки мембраны 40 сл.
природы растворенных ве-
ществ 82, 83
температуры 78 сл.

Применение мембранных методов
зависимость от
толщины активного слоя мем-
браны 40
турбулизации потока 43, 45,
70 сл.
частоты вращения мешалки 71,
72
энергии активации 29
капиллярный механизм 188
уравнения 13, 77, 78, 80, 90, 105,
106, 156, 161, 162, 166, 177,
179, 188
Псевдоазеотропия 168
Пуазейля уравнение 50, 52, 179, 180
ПЭК (плотность энергии когезии)
141

Работа на продавливание жидкости
9, 10
— — разделение смесей 10, 26
Рабочее давление, регулирование 56
Разделение жидких смесей, методы 5
— по молекулярному весу 16
Распределение концентрации, погра-
ничный слой 69, 70
Расход энергии на разделение 64
Расчет
движущей силы проникания,
принцип 186, 187
испарения через мембрану, прин-
ципы 161 сл.
примеры 94, 95, 114, 115
селективность мембран 94, 95
систем обратного осмоса и ультра-
фильтрации
аппаратов с мешалками 109 сл.
— проточного типа 103 сл.
диафильтрации 110 сл.
по методу Кимуры и Сури-
раяна 99 сл.
непрерывных процессов 101,
103 сл., 110
периодических процессов 101,
107 сл.
на основе эмпирических корре-
ляций 102 сл.

Рауля закон 162, 163
Рейнольдса число 106
Ренкина уравнение 49

Селективность при обратном осмосе и ультрафильтрации

зависимость от

времени работы мембраны 43
гидродинамической обстановки в системе 6

давления в системе 6, 39, 41, 43, 44, 72 сл., 86, 96 сл.
кислотности среды 38, 43 сл., 81, 82

концентрации в растворе добавок 43, 45

— поверхностно-активных веществ 43, 46, 221, 222

— растворенных веществ, основных 6, 43, 45, 80 сл., 86, 96 сл.

— солей тяжелых металлов 38
концентрационной поляризации 68 сл.

кратности циркуляции 10, 11
материала мембраны см. Мембраны для обратного осмоса и ультрафильтрации

накопления вещества у поверхности разделения 12
подложки мембраны 40 сл.

природы растворенного вещества 82, 83

температуры 6, 78 сл.

толщины активного слоя мембраны 40

— и пористости капилляров мембраны 38

турбулизации потока 43, 45, 70 сл.

физико-химической структуры мембраны 6

частоты вращения мешалки 71, 72

расчет 94, 95

уравнения 13, 76, 78

фактор (коэффициент) разделения 13, 125

Скорость диффузии через мембрану 29

Схема(ы)

аппаратов см. Аппараты

возникновения обратного осмоса 10

очистки сточных вод

радиоактивных 23, 24

целлюлозно-бумажного производства 26

работы разделительных аппаратов 125

разделения испарением через мембрану 126

разделительных ячеек 56 сл.

рулонной укладки мембран 64
установки(ок)

диафильтрации 111

опреснительной 27

для разделения азеотропных смесей 129, 131

— — водных растворов тетрагидрофурана и фурфурола 132, 133

— — по методике I (см. 125) 135

— — — — III 138

— — промывных вод 136

технологическая с включением ультрафильтрационного аппарата 19, 20

с трубчатым креплением мембран 63

с циркуляцией исходного раствора 55, 56

электрических измерений 183

элементов аппаратов с соосными трубами 63

Тейлора — Херчфельдера — Фишера молекулярная модель 159

Теплоты

гидратации 92

нарообразования 170, 221

Томпсона уравнение 51

Турбулизация потока 56

Уравнение(я), формула(ы)

Вант-Гоффа 11, 89

Гиббса 85

для определения выхода концентрата и фильтрата 104, 105

диффузии конвективной 188

для определения извилистости пор, средней 55

Лапласа 50, 52, 187

материального баланса 103, 112

для определения объема пор 52

— — осмотического давления 11, 12

параметра формы пор 55

переноса воды через мембрану 79, 80

перепада давления на мембране 11

для определения поверхности мембраны 105

— — пористости мембраны 47 сл.

— — проницаемости мембран 13, 77, 78, 80, 90, 105, 106, 156, 161, 162, 166, 177, 179, 188

Пуазейля 50, 52, 179, 180

для определения радиуса кривизны мениска 51

— — — молекулы 49

регрессии для *GA* 197

Ренкина 49

Уравнение(я), формула(ы)

селективности разделения 13, 76, 78

для определения радиуса пор, среднего 50

сопротивления массопередаче 147

для определения состава фильтрата 105

Томпсона 51

фактора разделения 13, 125

Фика 176, 177

электрического сопротивления мембраны 50, 55

энергии разделения 9

Фактор (коэффициент) разделения 13 сл., 125, 140, 168, 169, 189

Фика уравнение 176, 177

Формулы см. Уравнения, формулы

Экономика мембранных процессов 115 сл., 127 сл.

Энергия

активации 29

гидратации 91

Ячейки

для испытания мембран 57

разделительные 55 сл.

**ЮРИЙ ИОСИФОВИЧ
ДЫТНЕРСКИЙ**

**МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ**

Редактор *М. В. Миникс*
Технический редактор *Г. И. Косачева*
Художник *В. М. Казинцев*
Корректоры *Р. А. Шкиперова, Н. А. Тарасова*

Т-01315. Сдано в наб. 15/X 1974 г. Подп. в печ. 7/I 1975 г.
Формат бумаги 60 × 90 ¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 14,5.
Уч.-изд. л. 17,12. Тираж 3700 экз. Зак. 1309. Изд. № 378.
Цена 1 р. 02 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, ул. Стромынка, 13
Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при
Государственном комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский пр., 91.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Готовится к выпуску в 1975 году

ГЕЛЬПЕРИН Н. И., НОСОВ Г. А.

Основы техники кристаллизации расплавов

25 л., ц. 1 р. 46 к.

В книге рассмотрены вопросы фазового равновесия при переходе веществ из жидкого состояния в кристаллическое, кинетические закономерности образования и роста кристаллов. Обсуждены особенности теплообмена при охлаждении различных расплавов. Приведена классификация методов кристаллизации расплавов. Проанализированы особенности различных технологических методов кристаллизации расплавов, в том числе: методов отверждения расплавов, фракционной кристаллизации, очистки веществ от примесей и выращивания монокристаллов. Рассмотрены вопросы аппаратурного оформления разных процессов кристаллизации расплавов.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников химической и смежных с ней отраслей промышленности, занимающихся вопросами техники отверждения расплавов и фракционированием смесей. Она может служить также пособием для аспирантов и студентов химико-технологических специальностей вузов.

Предварительные заказы на книгу следует оформлять в магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

fp. 02r.