

6.9. Мембранные методы

Мембрана

Полупроницаемая перегородка, пропускающая определенные компоненты смеси или раствора.

Прошедший через мембрану продукт принято называть *пермеатом*, а оставшуюся перед мембраной смесь – *ретантом* или *концентратом*.

Мембранное разделение

Принципиальным отличием мембранного разделения от механического фильтрования является то, что в результате осуществления первого процесса образуются два раствора, один из которых (ретант) обогащен растворенным веществом, а итогом второго процесса является задержание некоторого количества нерастворенных примесей на поверхности или в объеме фильтрующего материала.

Основные методы мембранного разделения

- обратный осмос (гиперфилльтрация);
- нанофилльтрация;
- ультрафилльтрация;
- микрофилльтрация;
- диализ;
- электродиализ.

Основная область применения в настоящее время — удаление из воды растворенных минеральных веществ.

Селективность мембран

Эффект селективности (избирательной пропускаемости, полупроницаемости) мембран объясняется формированием на поверхности и внутри пор мембраны, погруженной в раствор электролита, гидратных оболочек (слоев связанной воды).

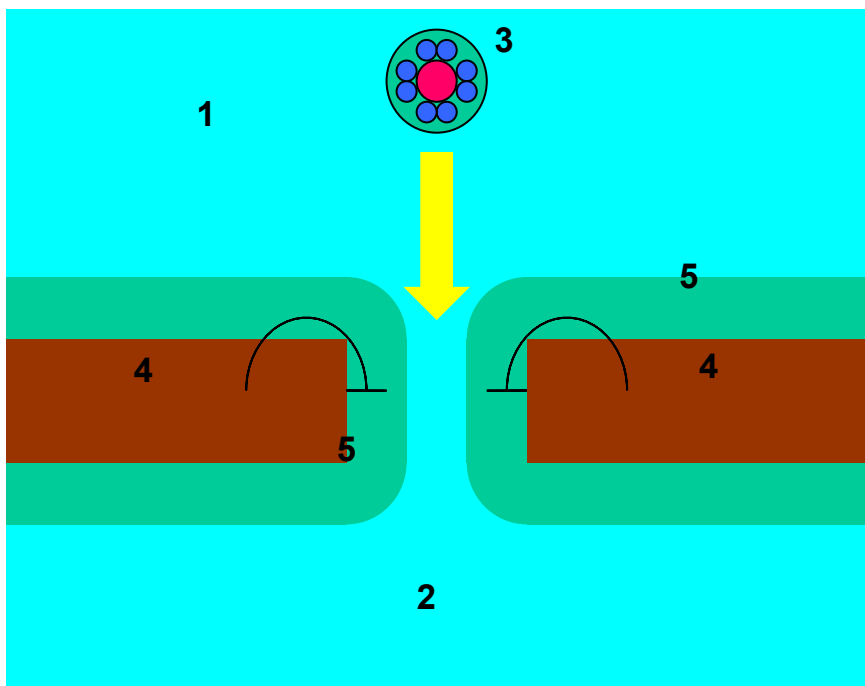
Силы межмолекулярного взаимодействия молекул воды в оболочке с поверхностью мембраны (адгезии) больше сил взаимодействия между молекулами воды в растворе (когезии), поэтому связанная вода обладает значительно меньшей растворяющей способностью, чем вода, находящаяся в объеме. Вследствие этого, ионы или молекулы, для которых связанная вода не является растворителем, практически не проходят через поры мембраны.

Диаметр пор мембраны должен быть меньше (или равен)

$$2*t+d,$$

где t – толщина слоя связанной воды на поверхности мембраны, d – диаметр гидратированного иона или молекулы.

Схема капиллярно-фильтрационной модели селективности лиофильной мембраны



- 1 – концентрированный раствор (ретант);
- 2 – слабоконцентрированный раствор (пермеат);
- 3 – гидратированный ион или молекула;
- 4 – мембрана;
- 5 – связанная вода на поверхности мембраны.

Строгая теория мембранных процессов в настоящее время, по существу, отсутствует, конструкции аппаратов весьма сложны, а себестоимость обработки воды высокая. Тем не менее, считается, что именно мембранные технологии есть будущее водоподготовки, доочистки сточных вод, химической и фармацевтической отраслей промышленности.

Классификация мембранных процессов

- *Баромембранные* процессы, основной движущей силой которых является градиент *давлений*;
- *Диффузионно-мембранные* процессы, основной движущей силой которых является градиент *концентраций*;
- *Электромембранные* процессы, основной движущей силой которых является градиент *электрических потенциалов*;
- *Термомембранные* процессы, основной движущей силой которых является градиент *температур*.

6.9.1. Баромембранные процессы

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ

Процесс	обратный осмос (гиперфльтрация)	нанофльтрация	ультрафльтрация	микрофльтрация
Диаметр частиц, нм	0,1...0,3	1...5	5...50	50...10000
то же, м	$(1...3) \cdot 10^{-10}$	$(1...5) \cdot 10^{-9}$	$(0,5...5) \cdot 10^{-8}$	$(0,005...1) \cdot 10^{-5}$
Область применен ия	истинные растворы (размер частиц менее 1нм)	растворы ВМС и коллоидные системы (размер частиц дисперсной фазы от 1нм до 1мкм)		суспензии, эмульсии (более 1мкм)

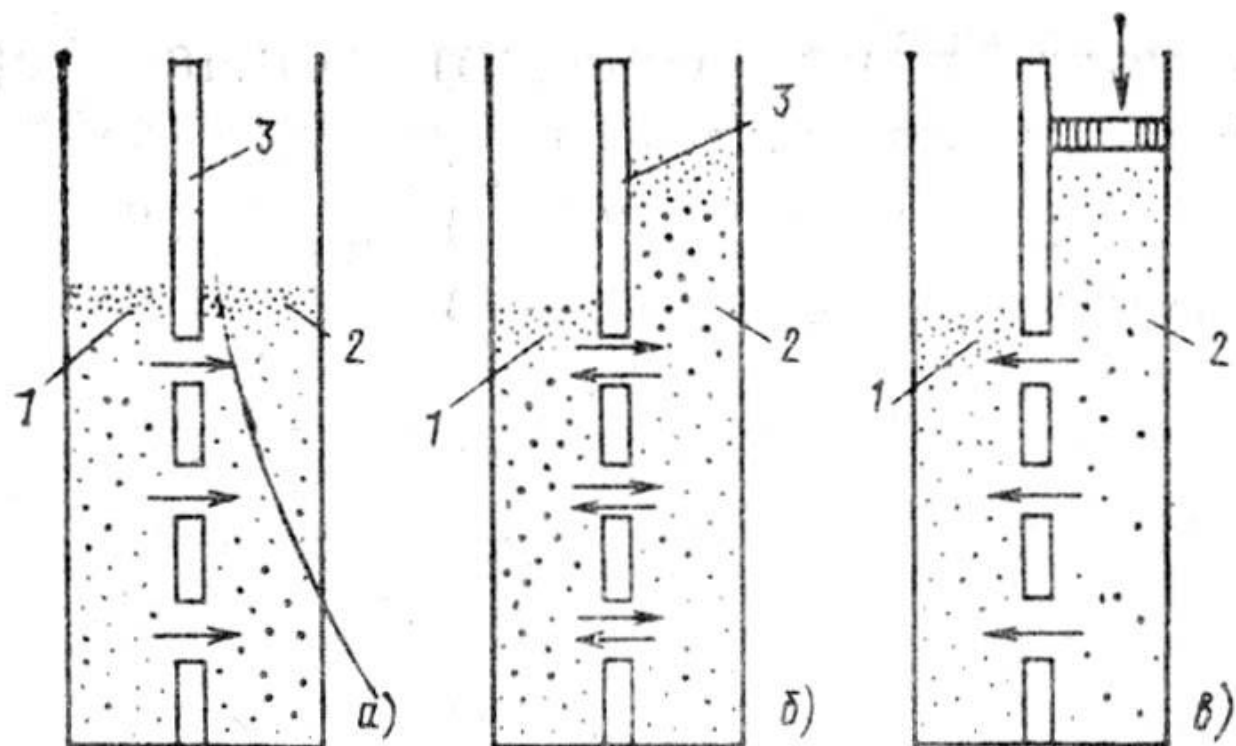
Обратный осмос (гиперфильтрация)

Процесс обратного осмоса заключается в фильтровании растворов под давлением, превышающим осмотическое, через мембрану, задерживающую молекулы или ионы растворенных веществ и пропускающую растворитель (воду).

Применяется для разделения ионных и молекулярных растворов, кроме растворов ВМС, в основном – для опреснения солоноватых вод.

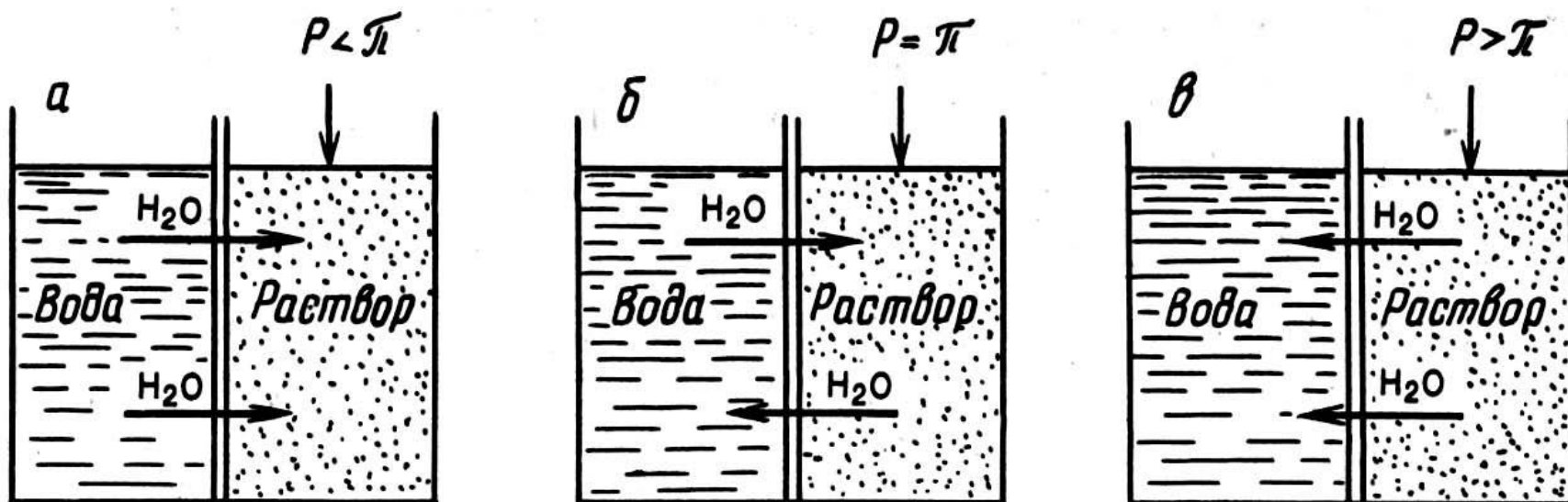
В основе метода лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода растворителя (чистая вода) через полупроницаемую перегородку в раствор (загрязненная вода) до достижения равновесия.

Осмотическое давление растворов может достигать десятков МПа, рабочее давление для осуществления процесса обратного осмоса должно быть значительно больше. Так, при концентрации солей до 5 г/л $P_{\text{раб}} = 0,1-1 \text{ МПа}$, а при 30 г/л – 5-10 МПа, при том, что производительность гиперфильтрационных установок составляет 1-10 м³/сут.



Принципиальная схема прямого и обратного осмоса:

a — начало осмотического переноса; *б* — равновесное состояние; *в* — обратный осмос; 1 — пресная вода; 2 — соленая вода; 3 — мембрана



Схемы (*a*–*в*) массопереноса через мембрану ($\pi = \rho g H$ – осмотическое давление):

a – осмос; *б* – равновесие; *в* – обратный осмос

Наночильтрация

Применяется в основном для разделения истинных ионных растворов тяжелых металлов, молекулярных растворов ВМС.

Ультрафилтрация

Этот метод применяется для разделения истинных молекулярных и коллоидных растворов (суспензидов, эмульсоидов), осмотическое давление которых мало, (что характерно, например, для растворов ВМС), т.е. в которых молекулярная масса растворенного вещества (примесей) много больше молекулярной массы растворителя (воды). Рабочее давление ультрафилтрационных аппаратов обычно не превышает 0,1...1,0МПа.

Микрофилтрация

Применяется для отделения от воды грубодисперсных коллоидных частиц и тонкодисперсных взвешенных веществ. Рабочее давление аппаратов - сотые и десятые доли МПа.

6.9.2. Диффузионно-мембранные процессы

Испарение через мембрану

Этот процесс основан на разнице скоростей переноса компонентов раствора через полупроницаемую перегородку, вследствие различных значений их коэффициентов диффузии.

Процесс протекает в три этапа:

Поглощение растворенного вещества материалом мембраны (сорбция).

Диффузия сорбированного вещества через мембрану.

Десорбция вещества в паровую фазу с обратной стороны мембраны.

Способ мембранного испарения ограниченно применяется для разделения смесей воды с некоторыми углеводородами (например, этанолом) и органическими кислотами.

Диализ

Этот процесс также основан на разной скорости диффузии веществ через мембрану, разделяющей концентрированный и разбавленный растворы. Применяется для разделения смесей, значительно отличающихся молекулярными массами растворенного вещества и растворителя, а следовательно, и коэффициентами диффузии. Вследствие возникновения градиента концентраций, растворенные вещества диффундируют в сторону разбавленного раствора, а растворитель (вода) – перемещается в обратном направлении. Процесс диализа значительно интенсифицируется при наложении внешнего электрического поля.

6.9.3. Электромембранные процессы

Электродиализ

Процесс основан на разделении раствора под действием ЭДС, создаваемой по обе стороны разделяющей его мембраны. Мембрана может быть проницаема только для катионов, только для анионов или, вообще для любых ионов, при отделении растворов электролитов от неэлектролитов. Способ нашел достаточно широкое применение в практике опреснения воды.

Аппараты, в которых осуществляется процесс, называются электродиализаторами. Наиболее просты по конструкции из промышленно применяемых электродиализаторов – трехкамерные аппараты, но поскольку их производительность небольшая, обычно применяют многокамерные аппараты.

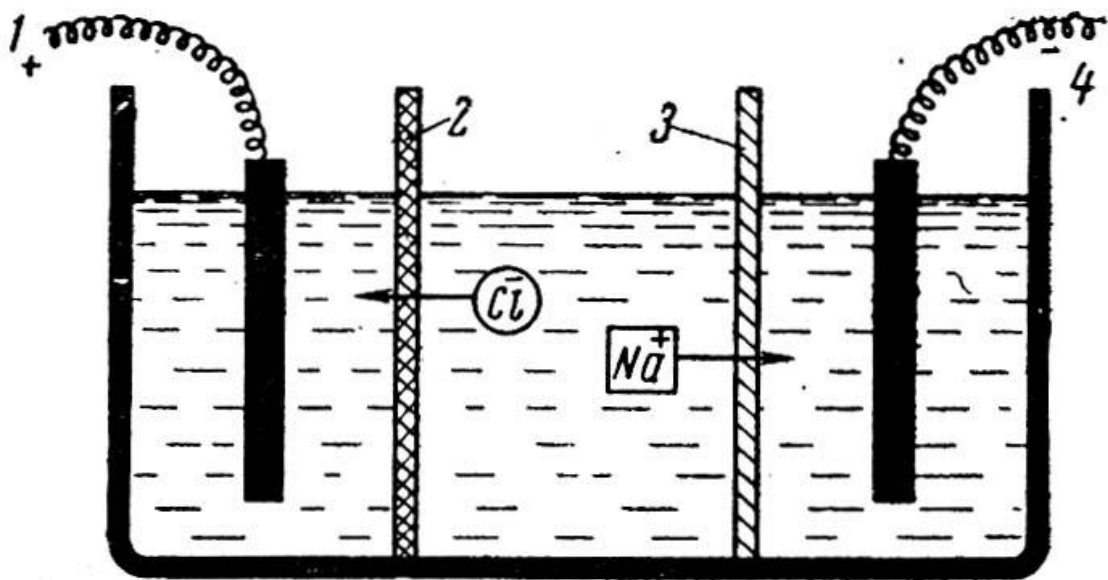


Схема трехка-
мерного электролизера
с применением ионооб-
менных мембран

1 — анод; 2 — анионитовая
мембрана; 3 — катионитовая
мембрана; 4 — катод

В поле постоянного электрического тока возникает направленное движение ионов растворенных солей, а также ионов H^+ и OH^- , причем катионы (положительно заряженные ионы) движутся к катоду (отрицательному электроду), а анионы (отрицательно заряженные ионы) – к аноду (положительному электроду).

Для того, чтобы при электролизе не происходило пассивация электродов, прежде всего, анода, их обычно изготавливают из титана с платиновым напылением.

Производительность электродиализаторов равна $1 \dots 25 \text{ м}^3/\text{ч}$, оптимальная область применения – опреснение морской воды и очистка высокоминерализованных сточных вод при исходной концентрации солей $3 \dots 8 \text{ г/л}$. Получаемые в результате электродиализа рассолы направляются на утилизацию для извлечения и использования ценных компонентов.

6.9.4. Термомембранные процессы

Ограниченное применение в ТОВ нашел процесс *мембранной дистилляции*, основанный на разделении растворов под действием градиента температур по толщине мембраны. Его суть в следующем. Нагретый до 30...70⁰С раствор подается с одной стороны мембраны, а чистая холодная вода – с другой стороны. Поверхность мембраны гидрофобна и молекулы холодной воды в неё почти не проникают, а испаряющийся с поверхности нагретого раствора водяной пар проникает в поры мембраны и конденсируется на внешней поверхности холодной стороны мембраны, при этом в порах возникает разрежение, ускоряющее процессы испарения и массопереноса.