

Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.

д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

1.

**Введение в мембранные
процессы разделения.**

**Классификация
мембран и мембранных
процессов.**

МЕМБРАНА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ

- Мембрана – перегородка, разделяющая различные по составу жидкие или газообразные фазы, способные под действием приложенной движущей силы к селективному переносу компонентов разделяемых фаз.

Более строгое

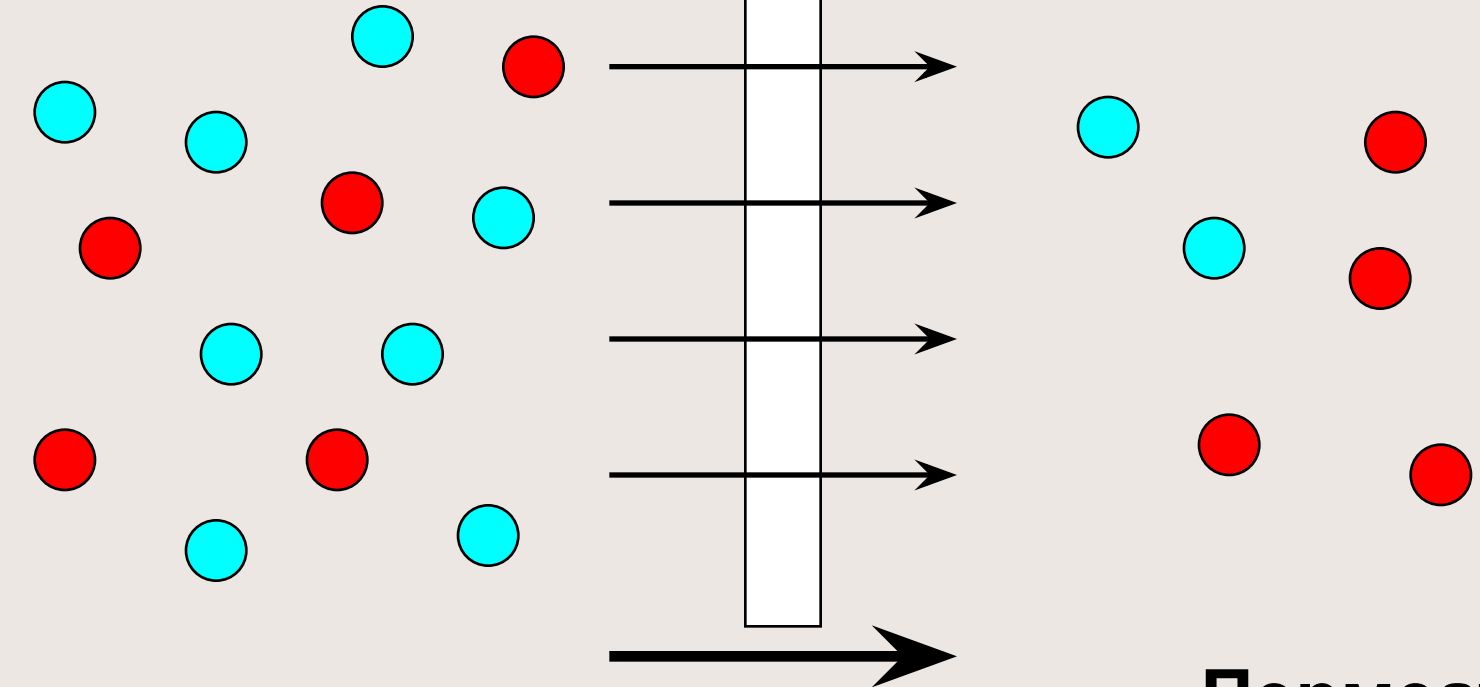
- **Мембрана** – это фаза или группа фаз, которые разделяют две различные фазы, отличающиеся физически или химически от фаз мембраны; под действием приложенного силового поля свойства мембраны позволяют ей управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами.

Двухфазная система, разделяемая мембраной

Фаза 1

Мембрана

Фаза 2



Сырье

Движущая сила

Пермеат

$\Delta C, \Delta P, \Delta T, \Delta E$

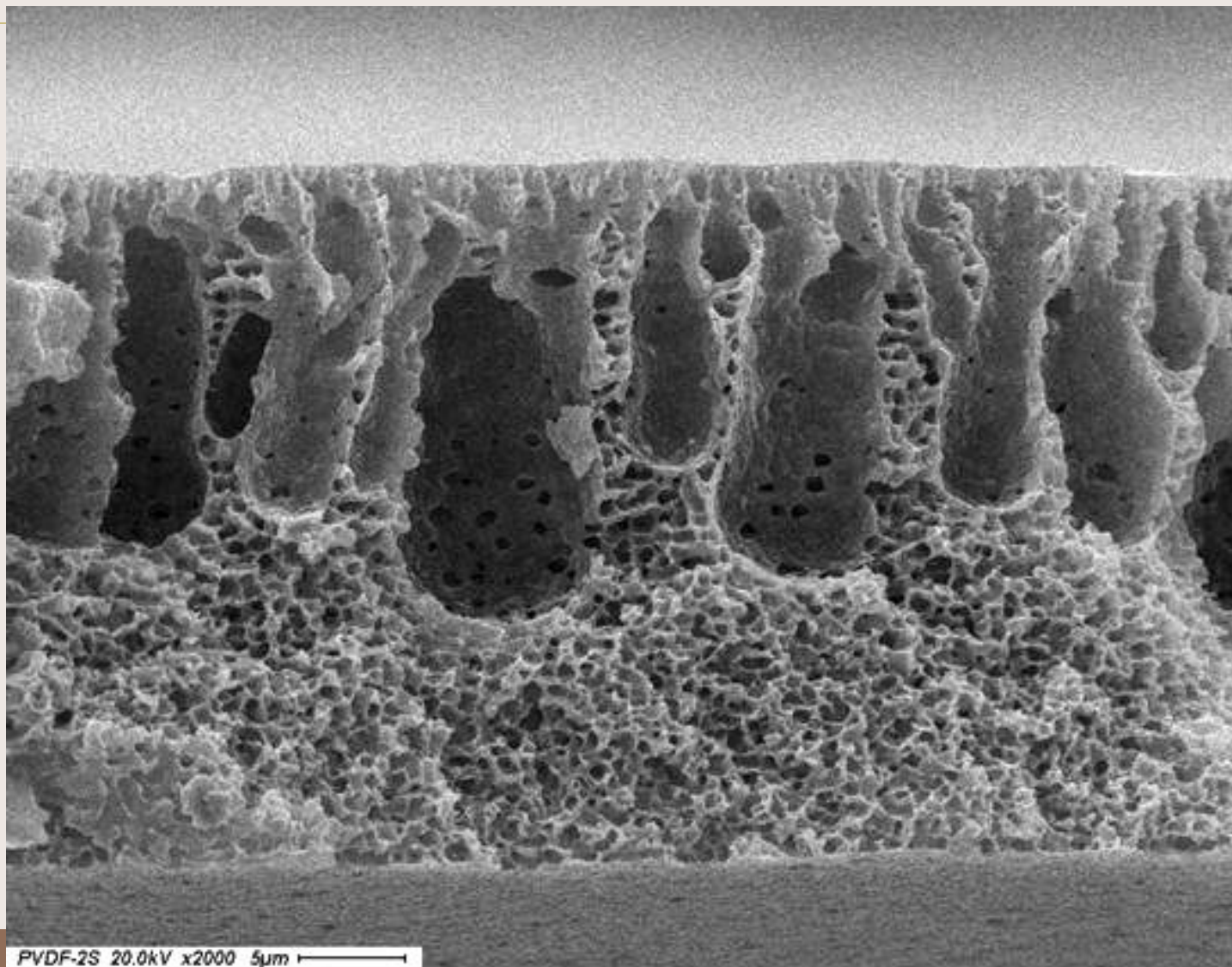
Главные свойства *всех* мембран

- Проницаемость
- Селективность
- Стабильность

ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

- **Плоские**
- Цилиндрические: полые волокна или капилляры
- Оболочки: биологические (клеточные) мембраны, везикулы, эмульсионные мембраны

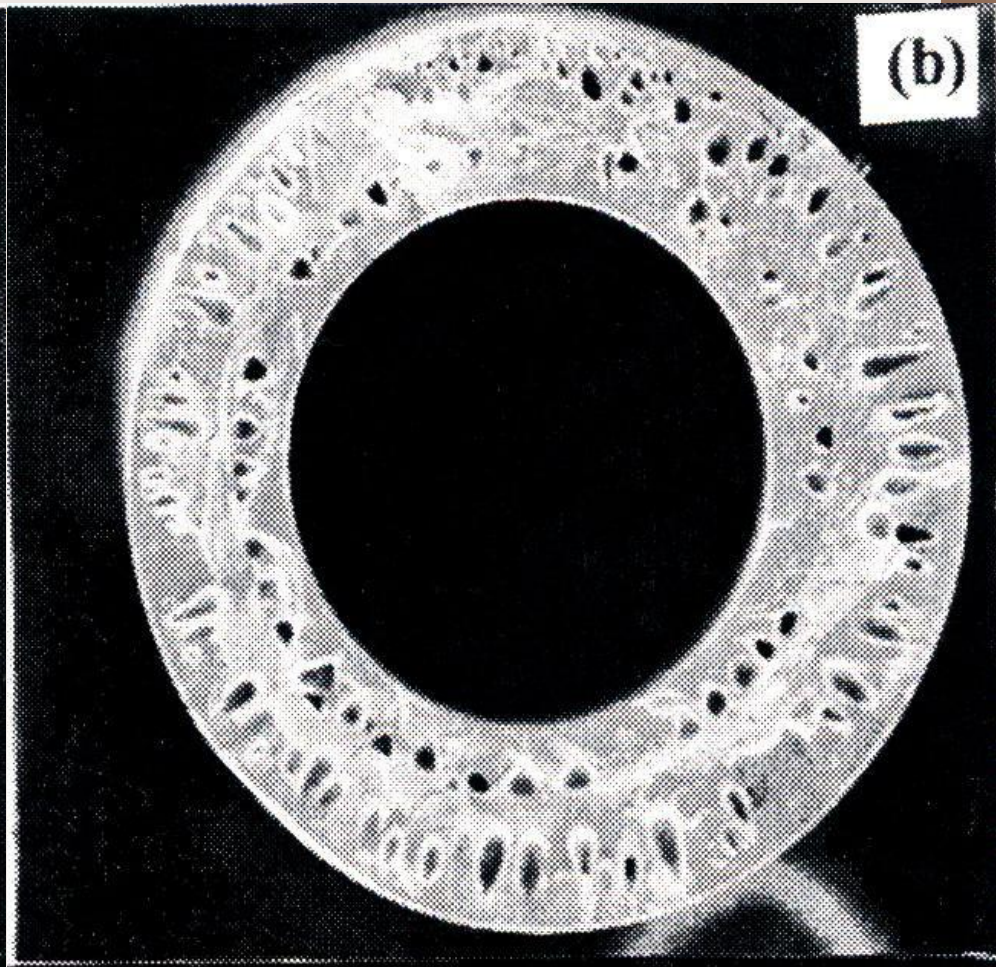
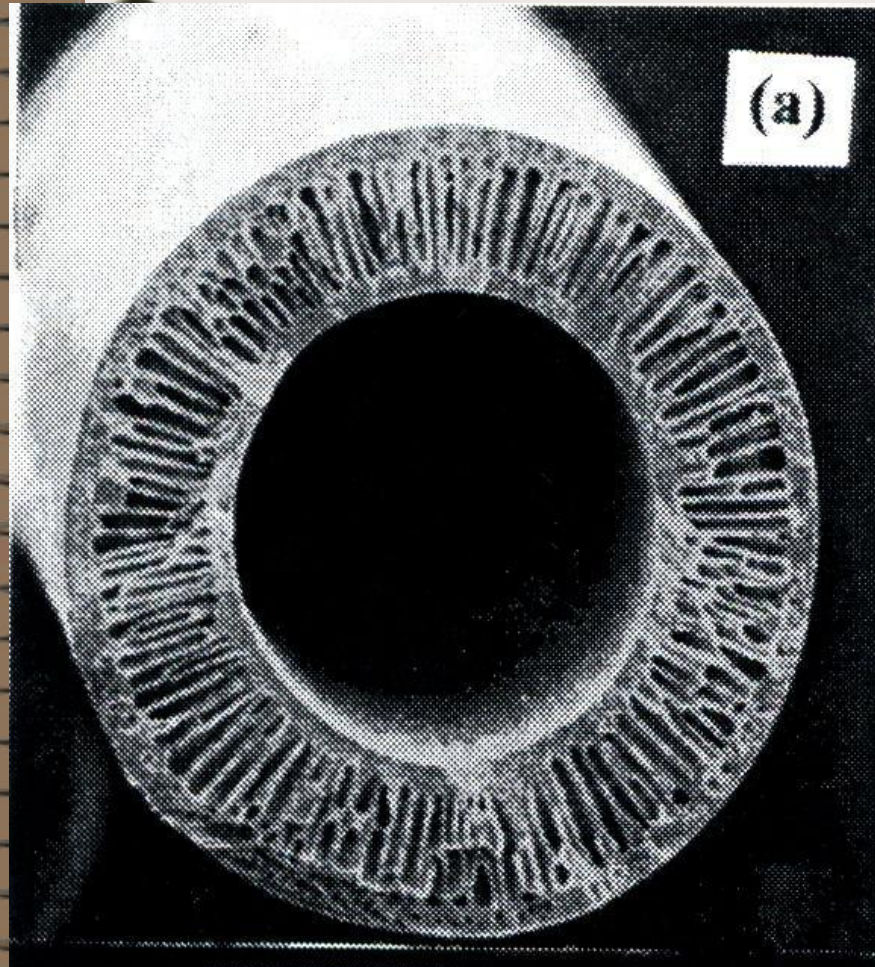
Плоские мембраны



ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

- Плоские
- **Цилиндрические: полые волокна или капилляры**
- Оболочки: биологические (клеточные) мембраны, везикулы, эмульсионные мембраны

Полые волокна



00 0066 10kV 500µm x100

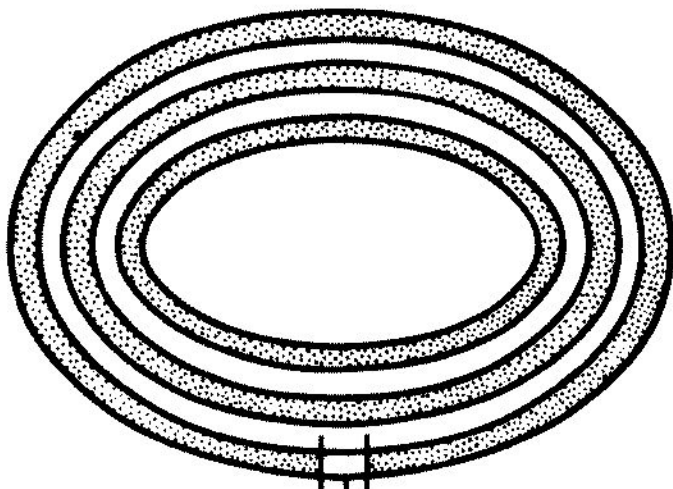
0064 10kV 500µm

ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

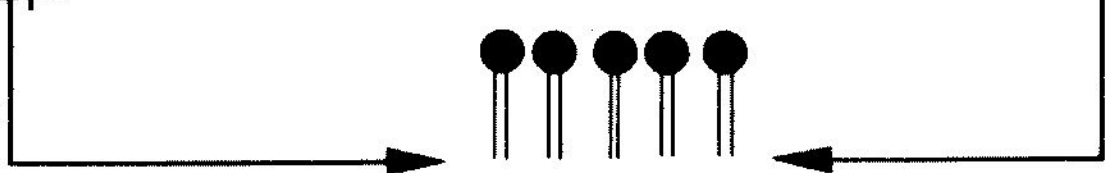
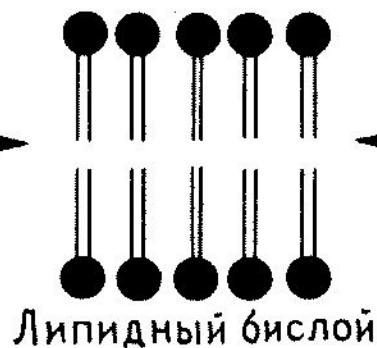
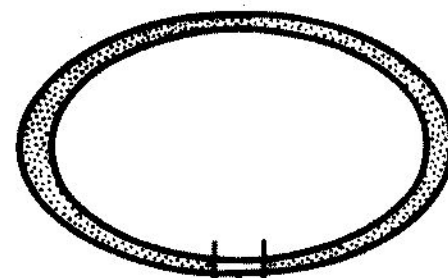
- Плоские
- Цилиндрические: полые волокна или капилляры
- **Оболочки**: биологические (клеточные) мембраны, везикулы, эмульсионные мембраны

ОБОЛОЧКИ

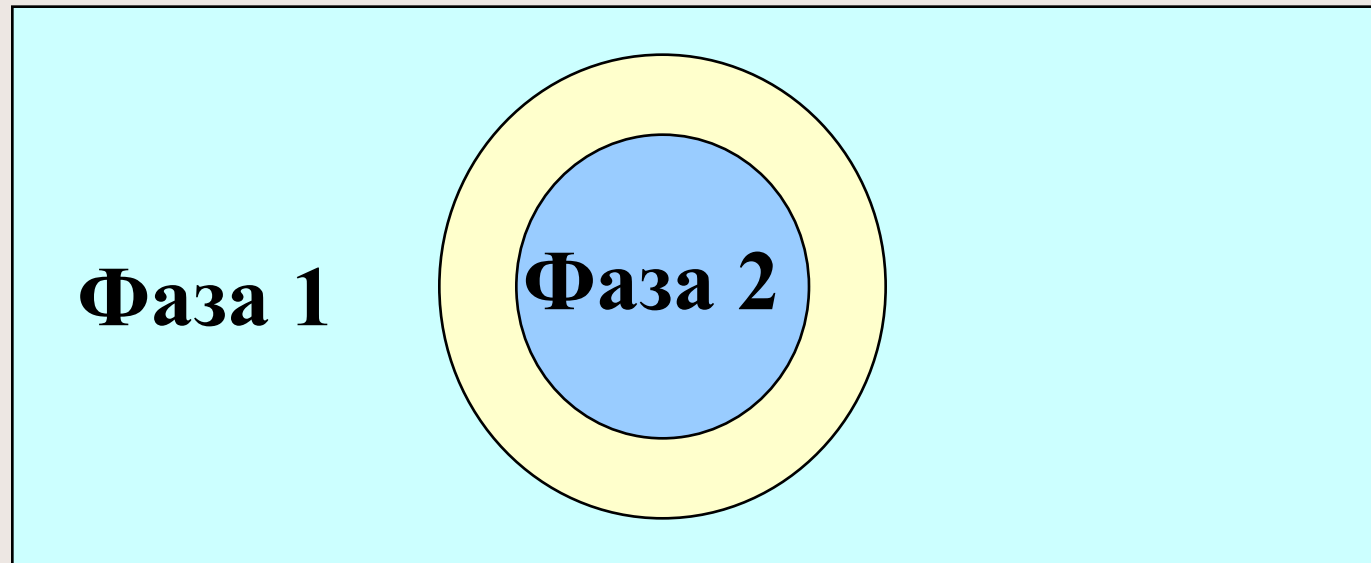
Липосома (мЛВ)



Везикула (УЛВ)



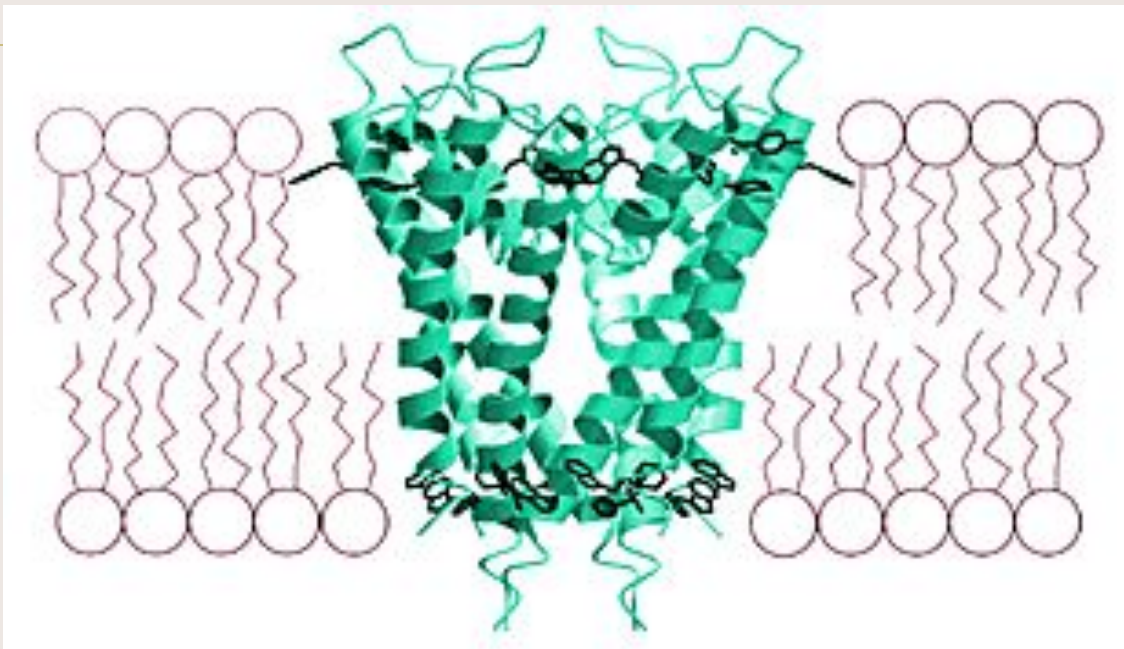
Эмульсионные мембраны



ТИПЫ МЕМБРАН

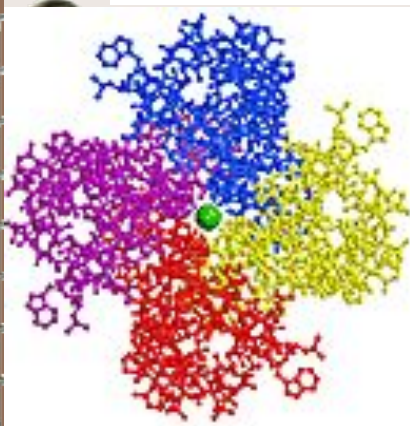
- **Биологические:**
 - Клеточные – транспорт ионов, выведение продуктов метаболизма,
 - подача кислорода, передача сигналов и т.д.
 - Макроскопические мембраны – почка (диализ), легкое (пертракция).
- **Синтетические (технологические)**

Ионные каналы в клеточных мембранах



Roderick MacKinnon

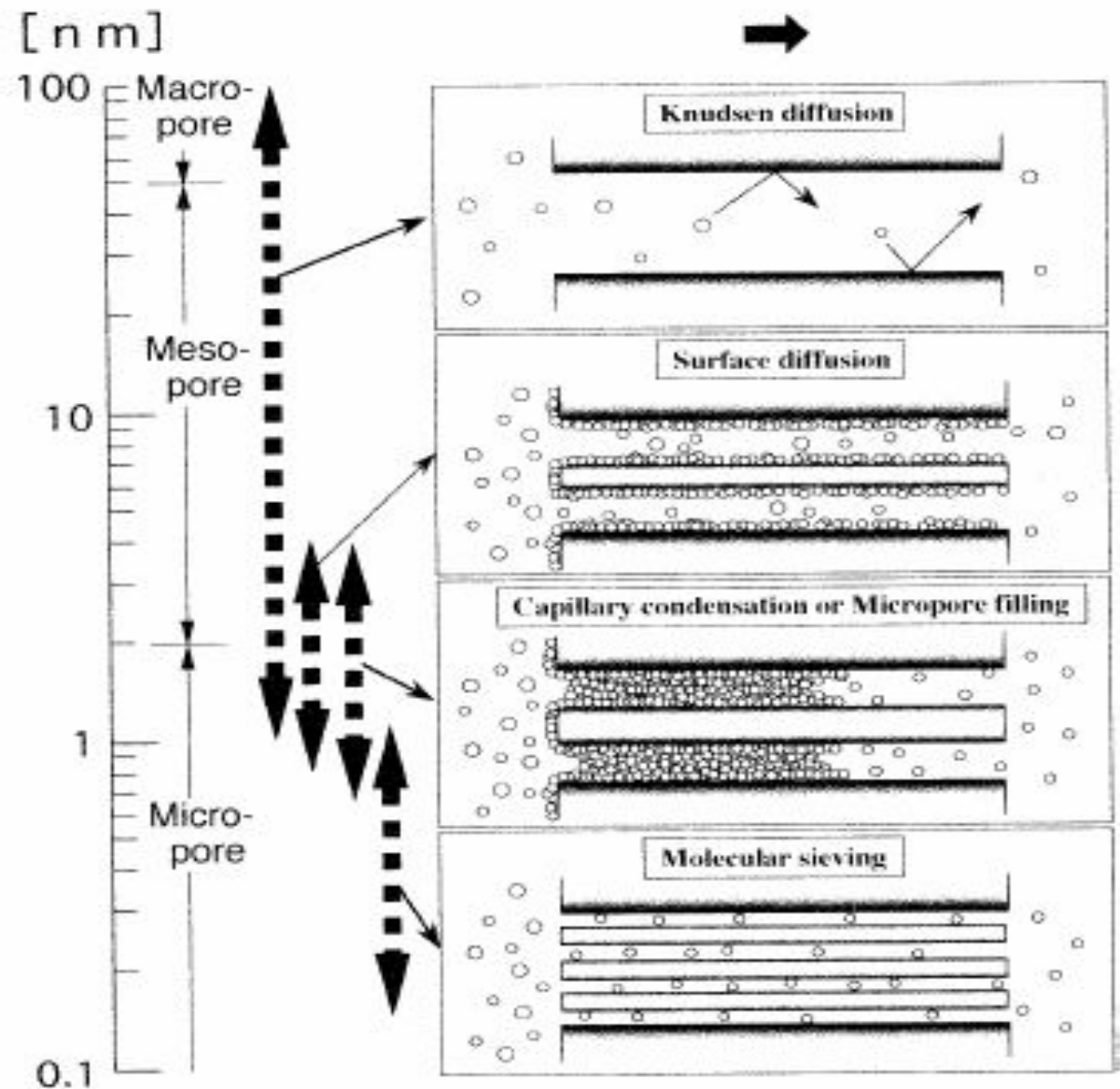
Нобелевская премия по
химии, 2003



Ионный канал для К (бактерия *Streptomyces lividans*)

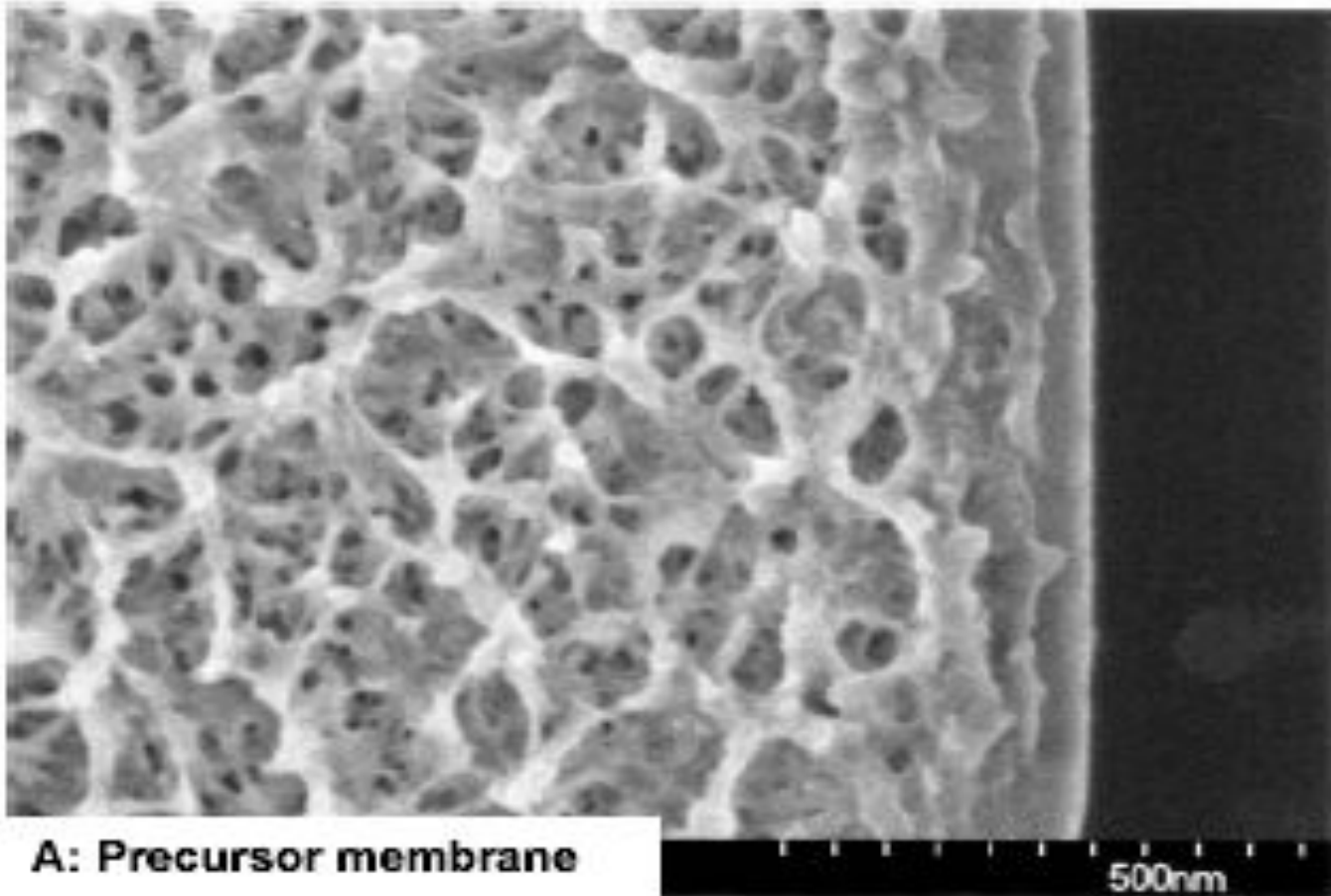
СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

- **Полимерные**
- **Неорганические:**
 - Керамические
 - Углеродные
 - Цеолитные
 - Стеклянные
 - Металлические



**Механизм
транспорта
в пористых
и
непористых
мембранах**

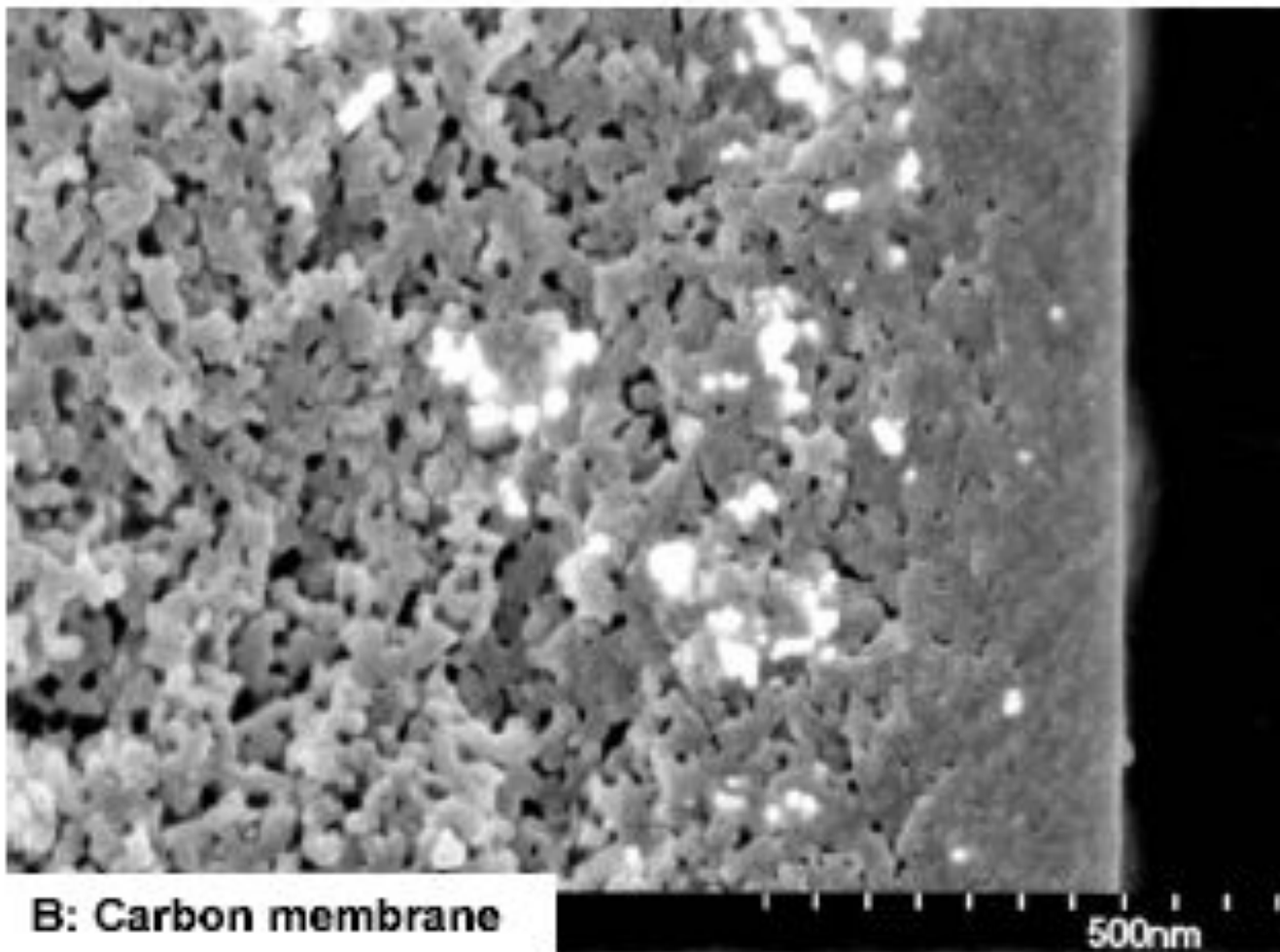
Полимерная мембрана - предшественник



A: Precursor membrane

500nm

Углеродная мембрана

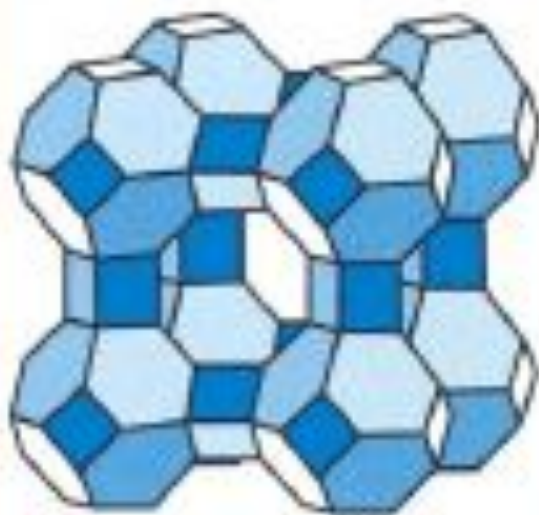


B: Carbon membrane

500nm

Размеры окон цеолитов

Examples of zeolite structures



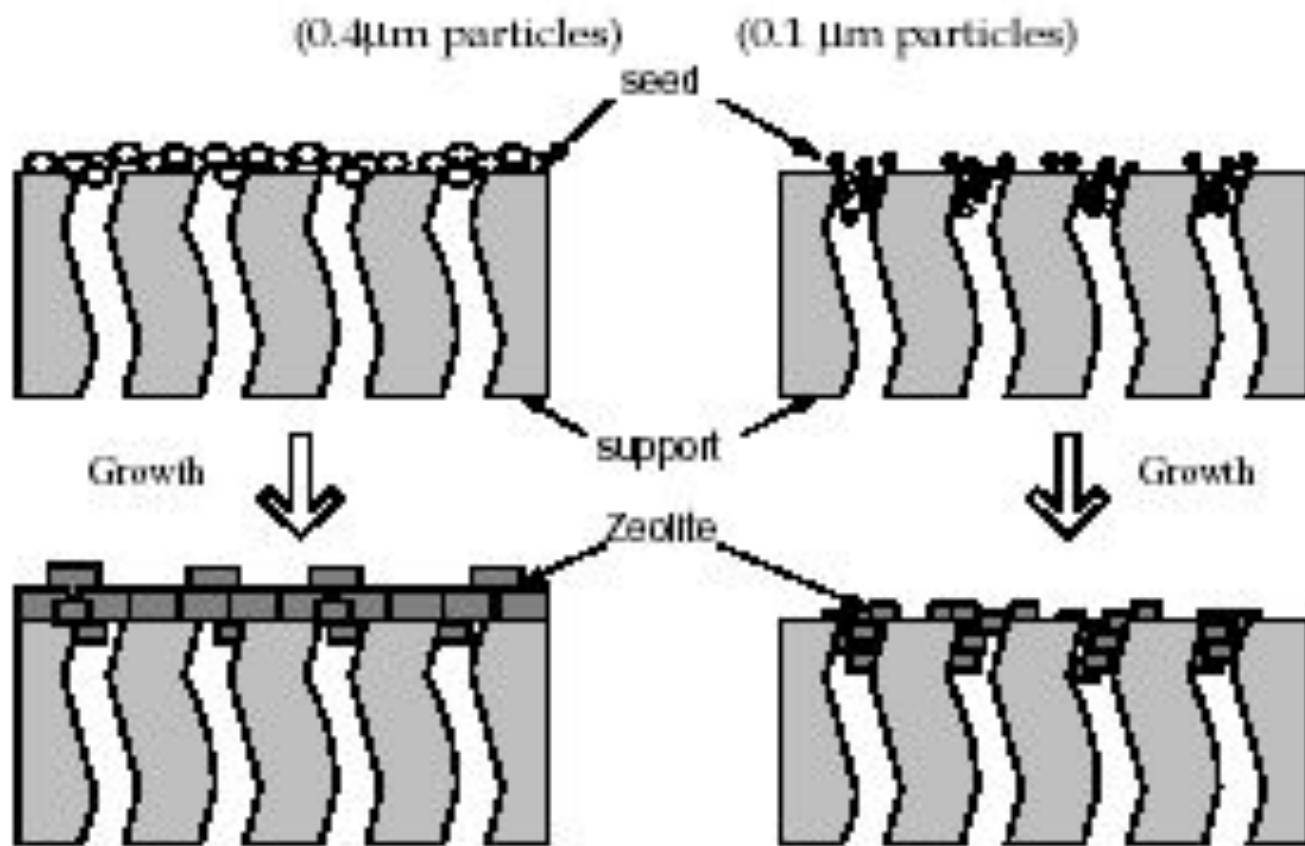
Zeolite A



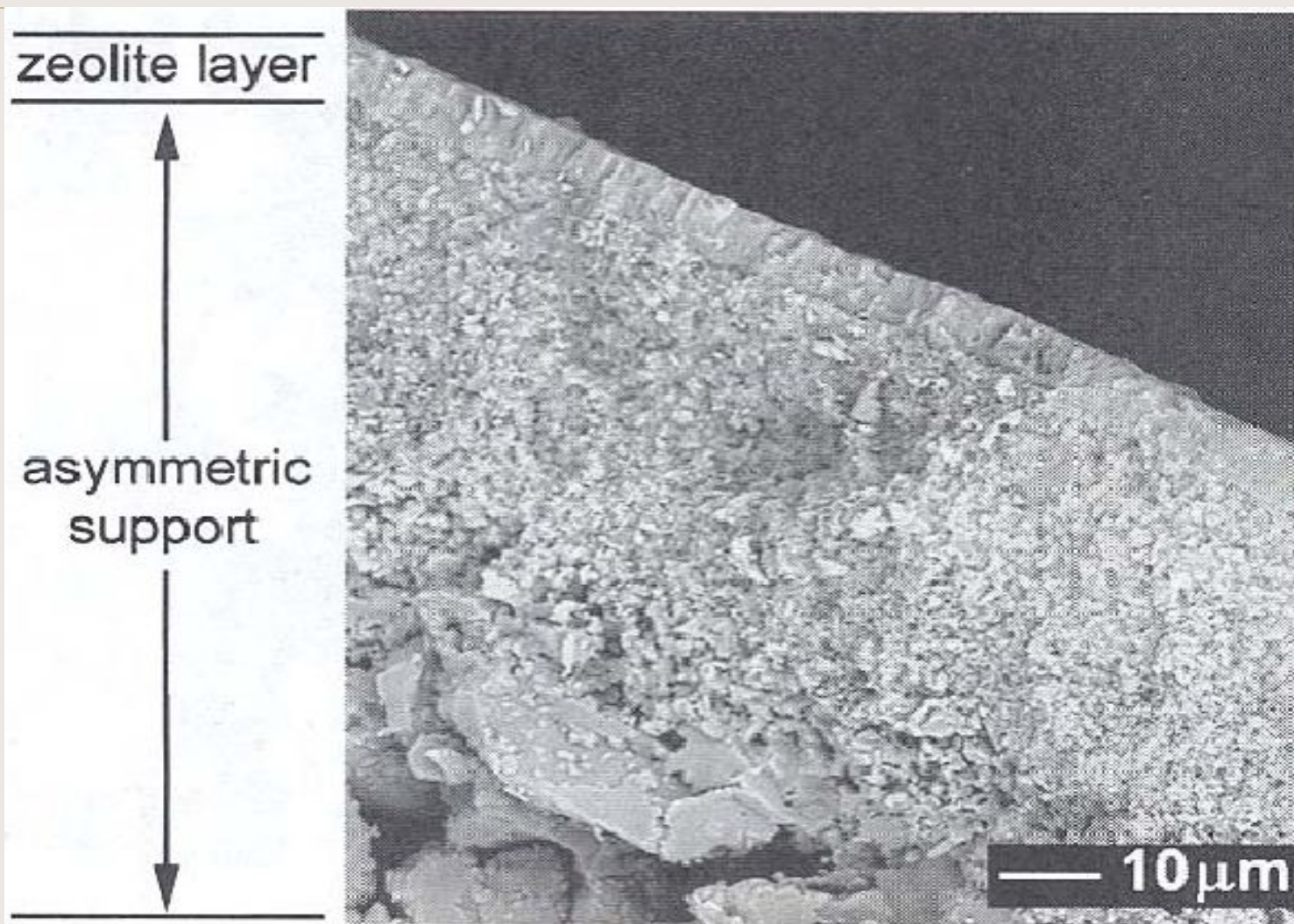
Zeolite Y

The lines represent Si-O-Si or Si-O-Al bonds

Получение композиционных цеолитных мембран



Микрофотография цеолитной мембраны

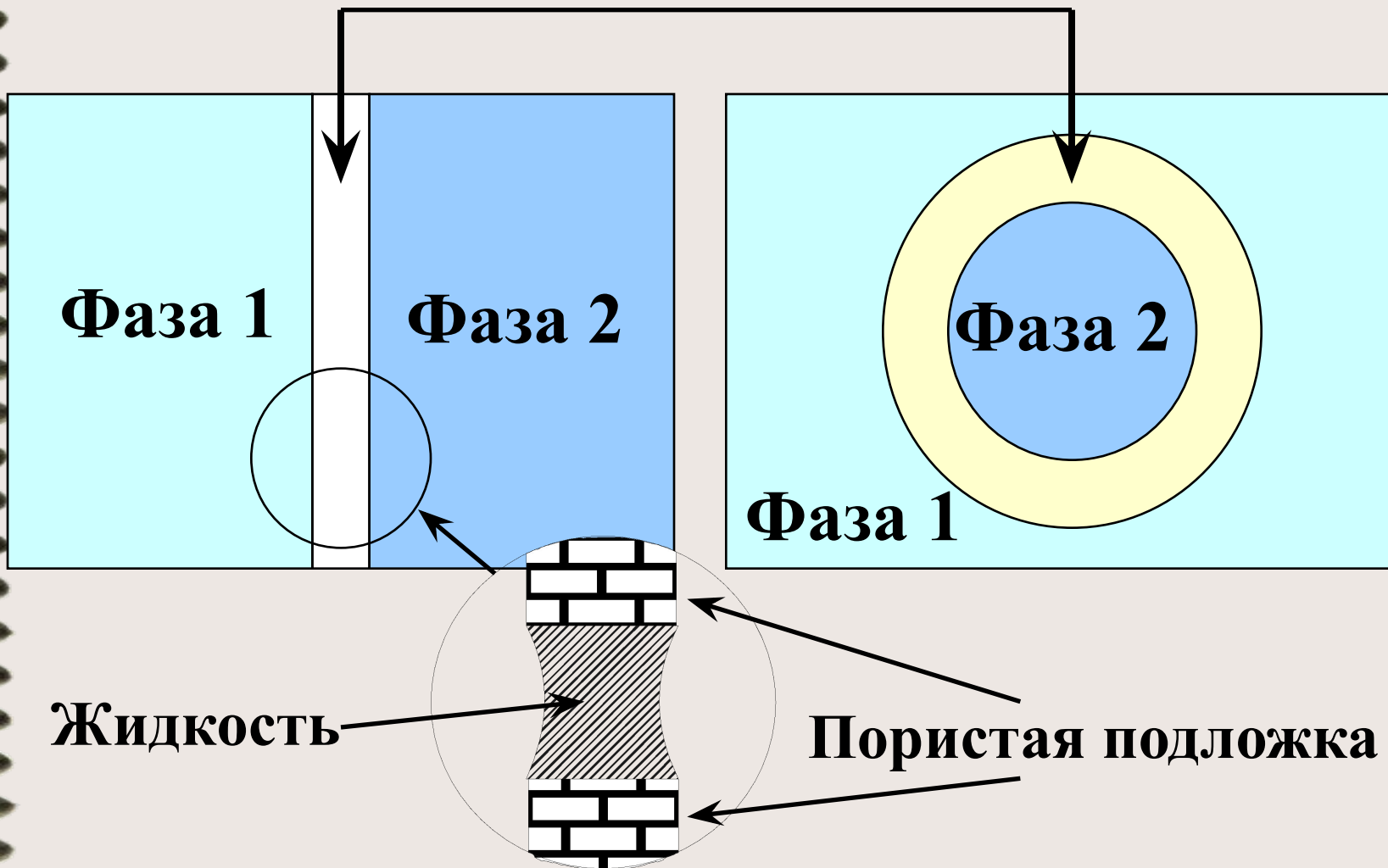


Агрегатное состояние мембран

- **Твердые:**
 - полимерные, неорганические.
- **Жидкие:**
 - импрегнированные жидкие,
 - эмульсионные, истинно жидкие.

Схема двух типов жидких мембран

Жидкая мембрана

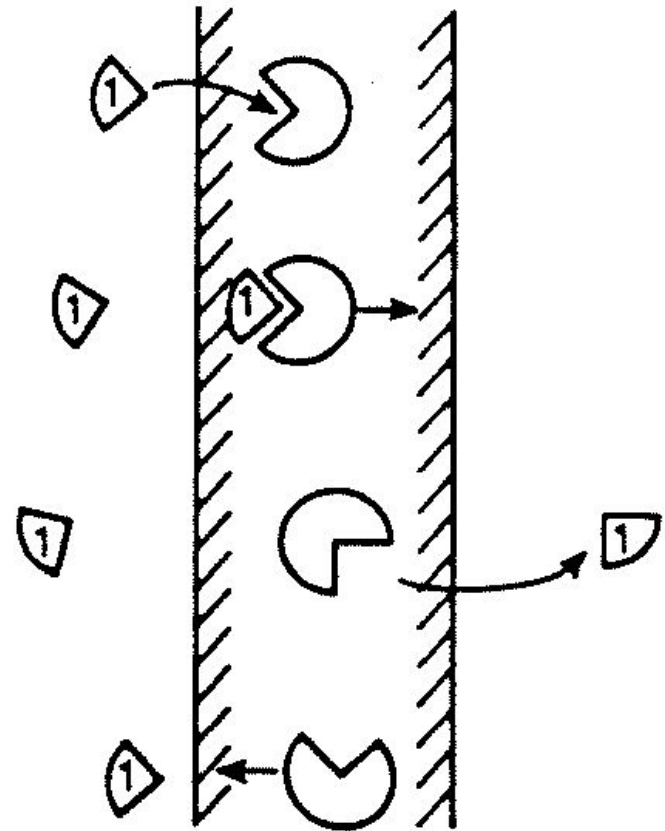


Механизм транспорта

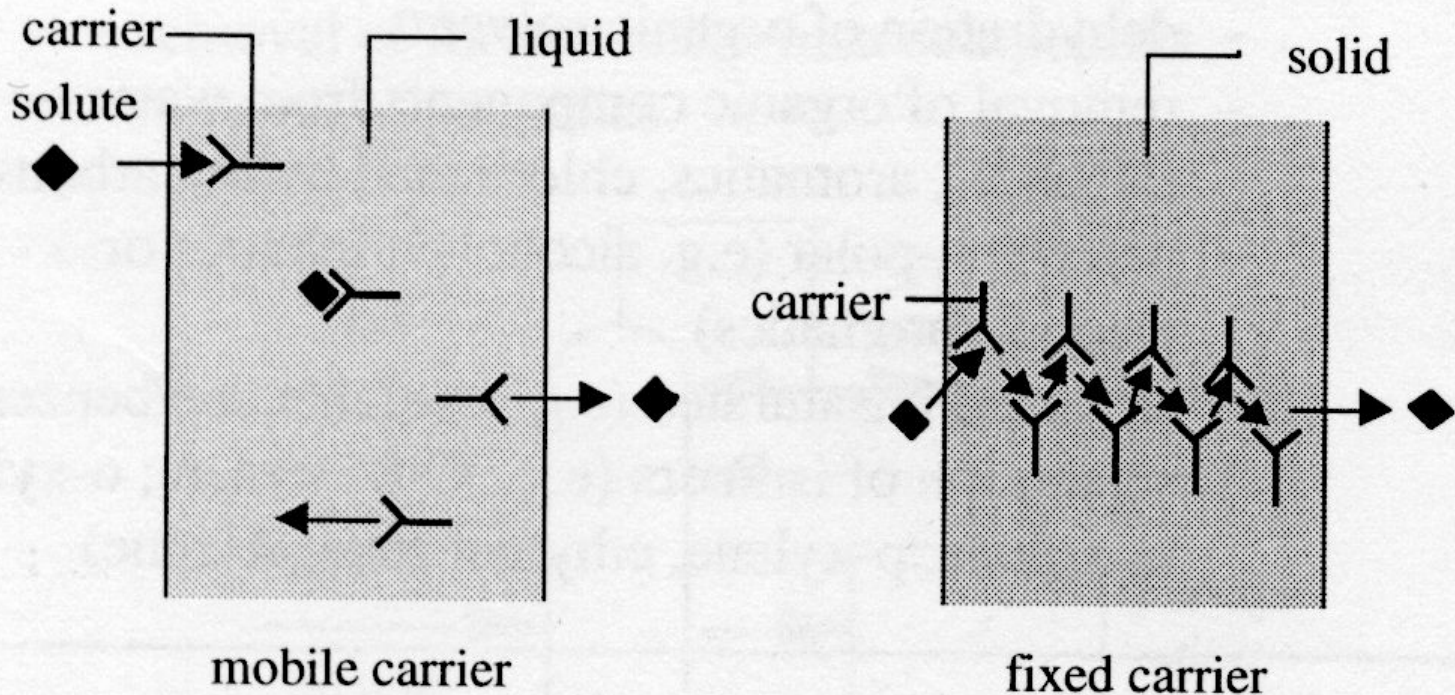
- **Пассивный**
- **Активный**

Принцип активного транспорта

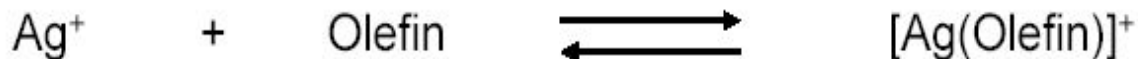
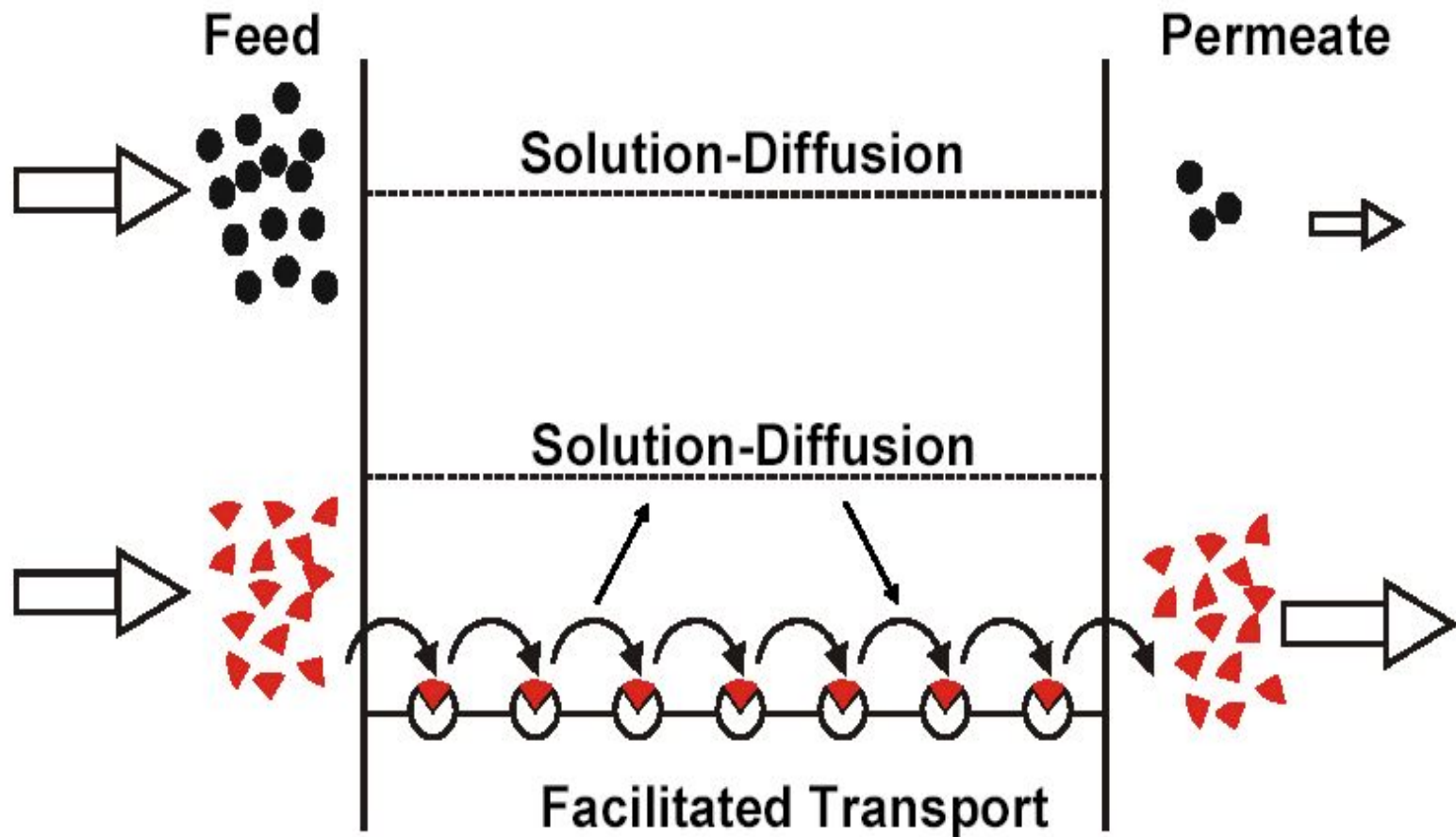
- (1) Solute reacts with carrier
- (2) The resulting complex diffuses across the membrane
- (3) The solute is released into a solution of low, concentration solute
- (4) The uncomplexed carrier diffuses back



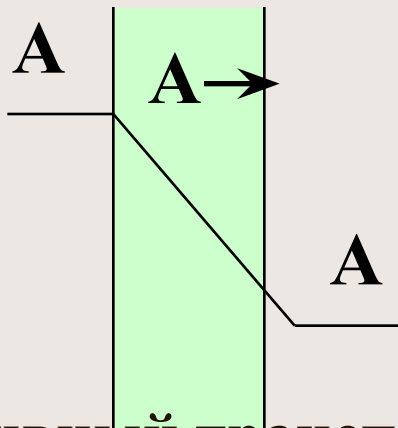
Активный транспорт с подвижными и фиксированными носителями



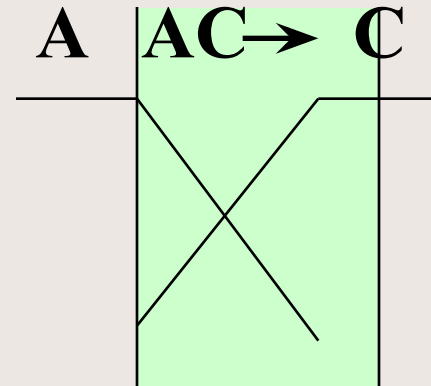
Fixed carrier membranes for olefin separation



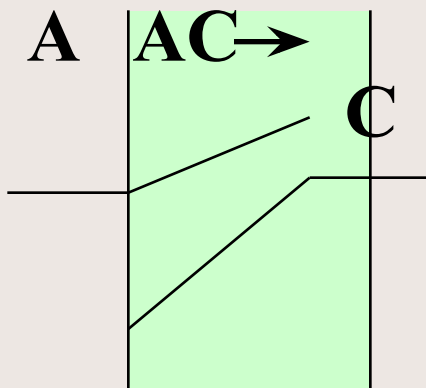
Механизмы транспорта с носителем



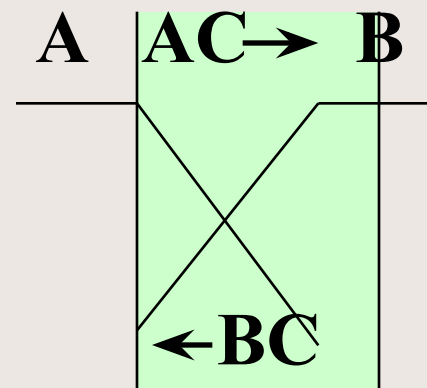
Пассивный транспорт



Облегченный транспорт



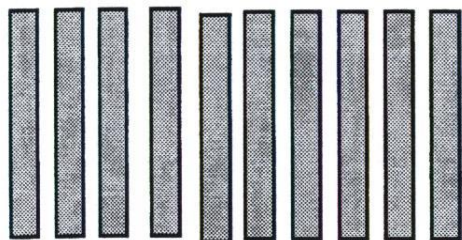
Транспорт против градиента



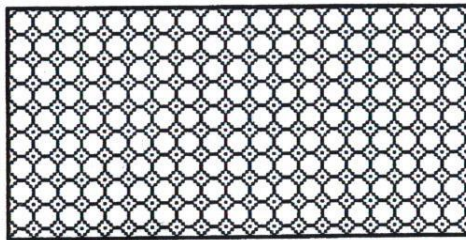
Сопряженный транспорт

Различные морфологии мембран

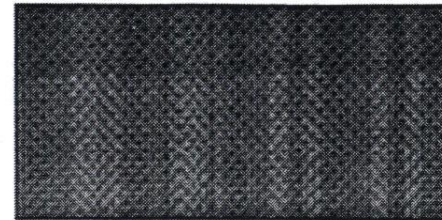
Симметричные мембраны



porous cylindrical



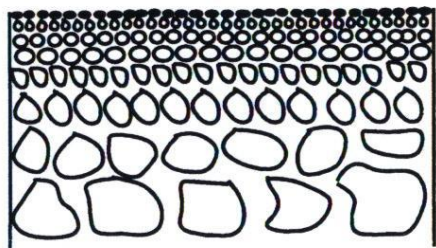
porous web-or sponge



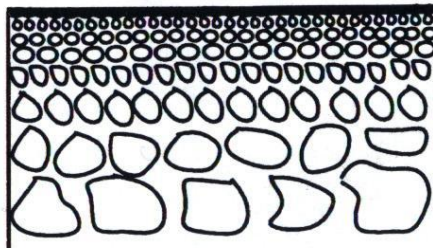
dense polymer film

Асимметричные мембраны

Пористые мембраны



integrally-skinned
(porous skin layer)



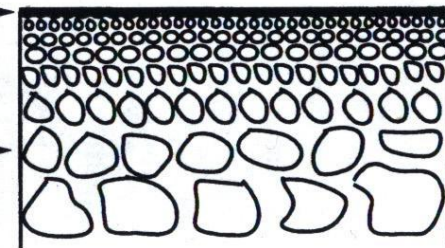
integrally-skinned
(non-porous skin layer)

- a) selective skin layer (material A)
- b) microporous support (material A)

Непористые мембраны

a

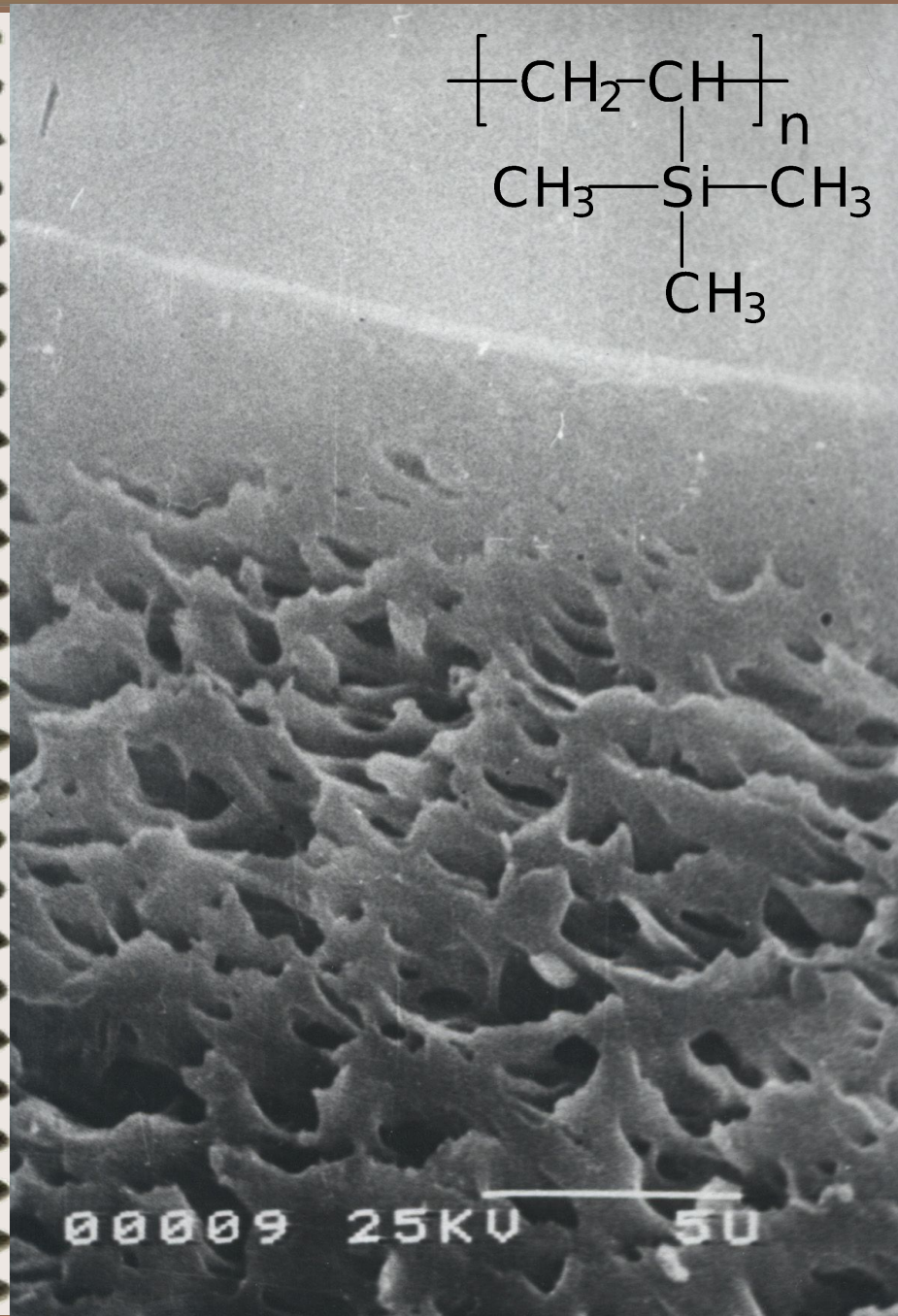
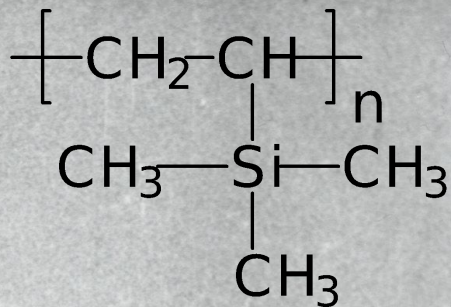
b



thin-film composite

- a) selective coating layer (material A)
- b) microporous support (material B)

Мембрана ПВТМС (ИНХС РАН)

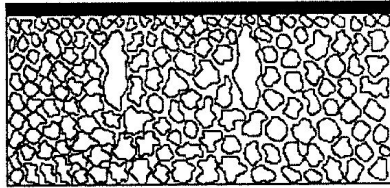


Плотный
поверхностный
слой
“Skin”

$l=0,2\mu$

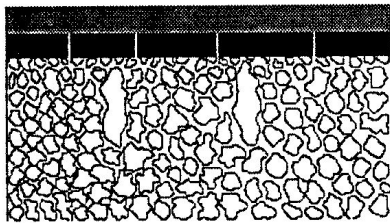
Пористая
подложка

a)



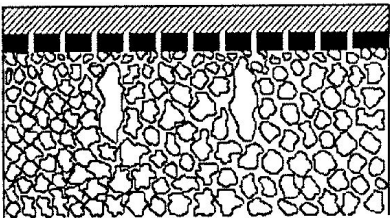
defect-free
skin layer
(0.1 - 1 μm)
microporous
substrate
(100 - 300 μm)

b)



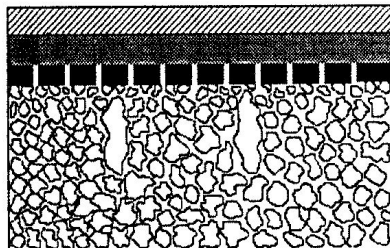
Sealing layer
(0.1 - 1 μm)
Selective
skin layer
(porosity < $10^{-4}\%$)

c)



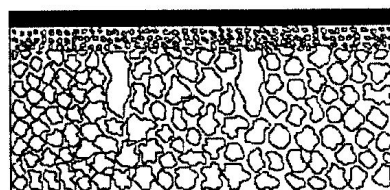
Selective layer
Microporous
skin layer
(porosity > 1%)

d)



Selective layer
Gutter layer
Microporous
support

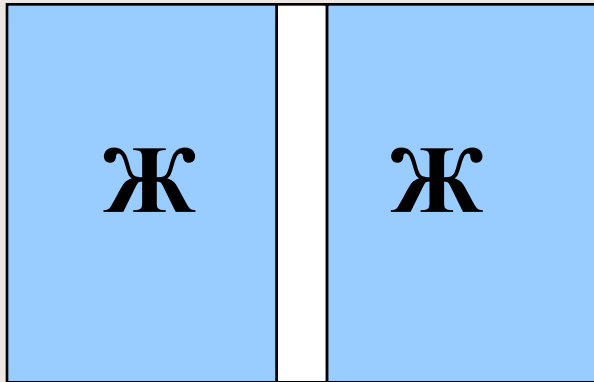
e)



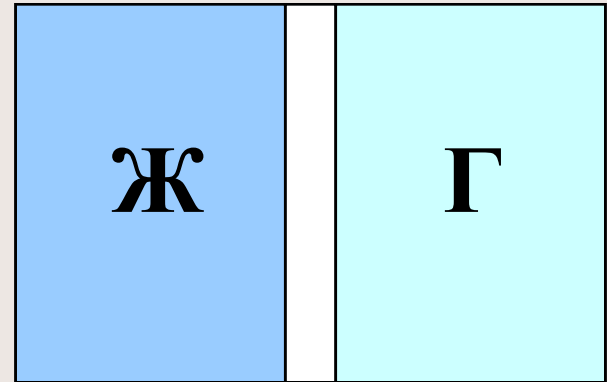
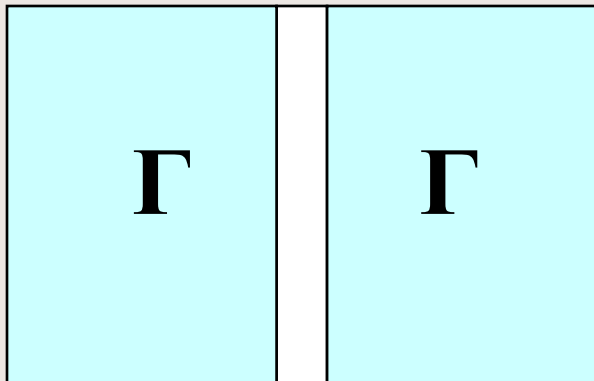
Selective
asymmetric
layer (material A)
Microporous
support
(material B)

Различные типы композиционных мембран

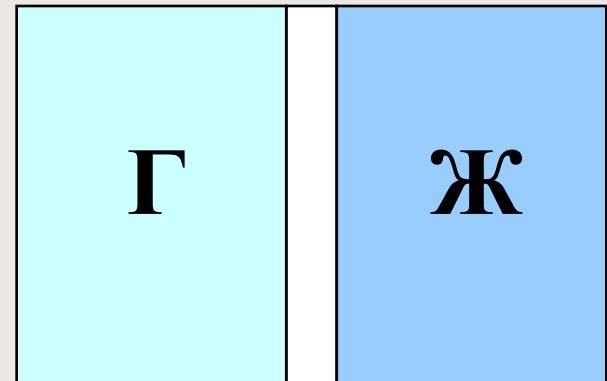
Мембранные процессы



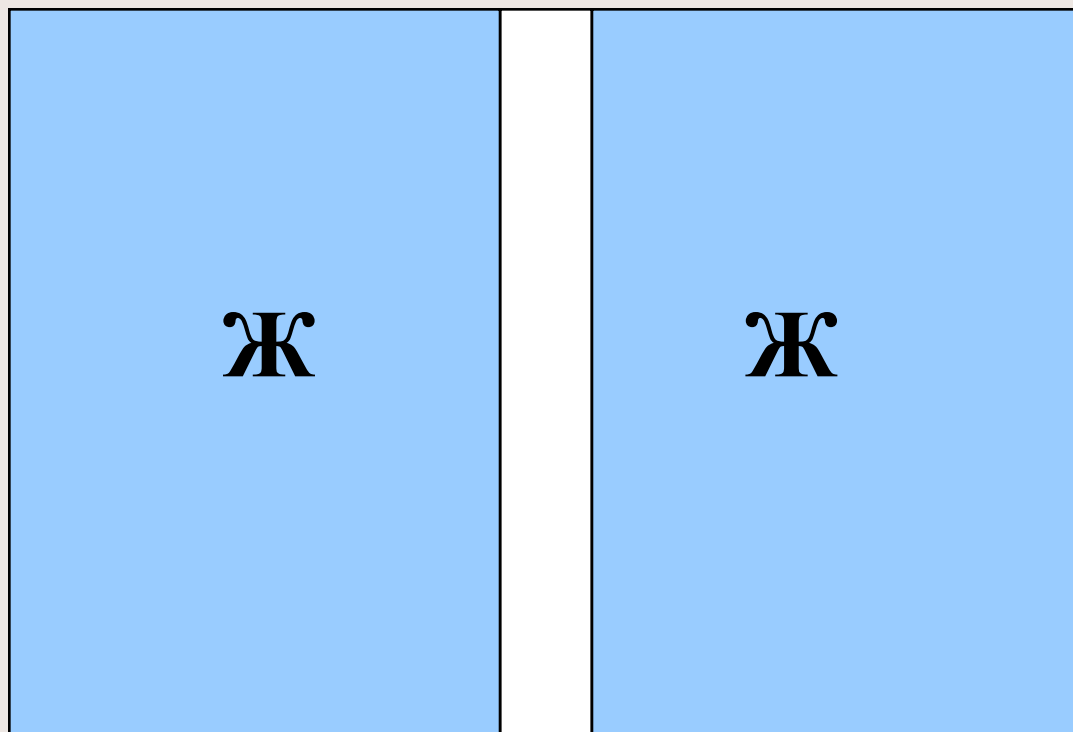
→
Движущая сила



→
Движущая сила



Обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, диализ



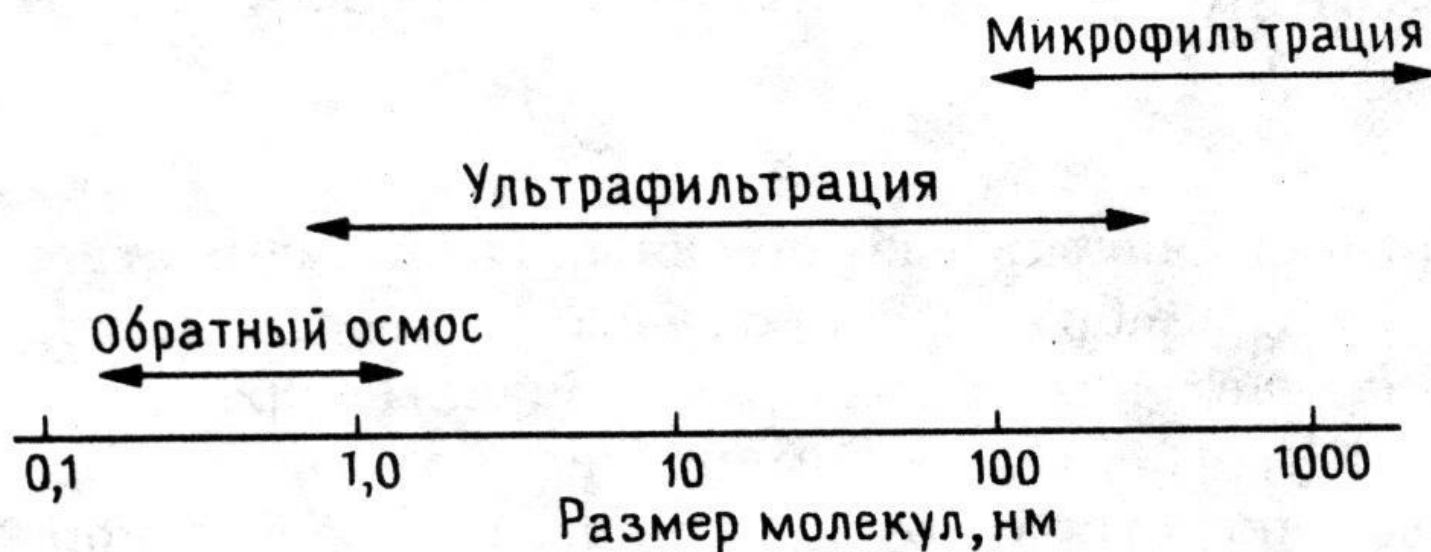
Баромембранные процессы



- растворитель
- растворенное вещество (низкомолекулярное)
- ◆ растворенное вещество (высокомолекулярное)
- ⊗ твердые частицы

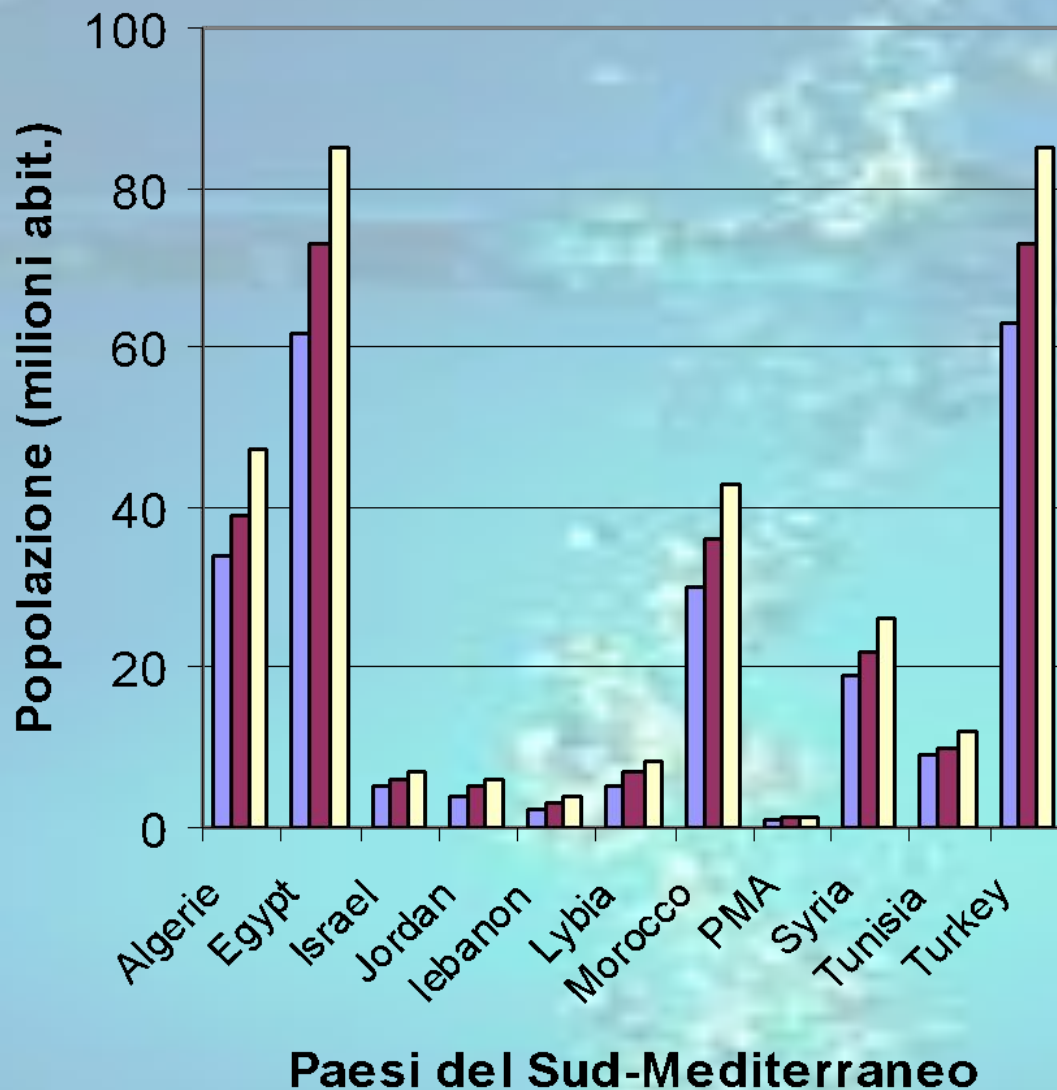


Размеры разделяемых молекул

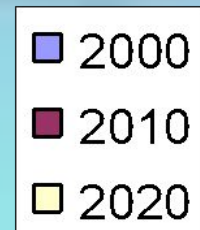


ПОТРЕБНОСТЬ В ВОДЕ

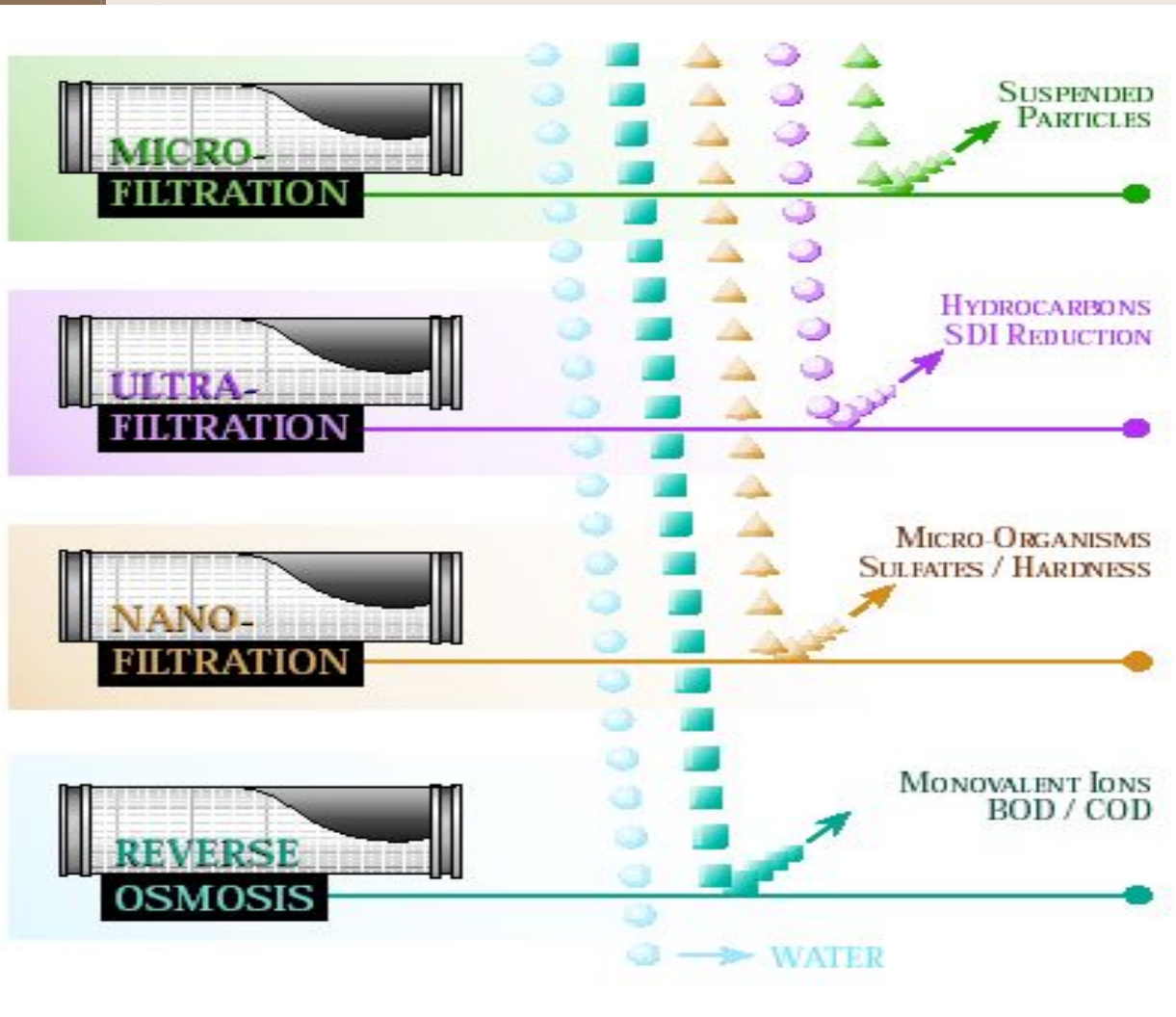
Расход воды на душу населения : 1000 м³/год



Бытовые нужды: 9%
Промышленность: 23%
Сельское хозяйство: 68%



МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ



Микрофилтрация

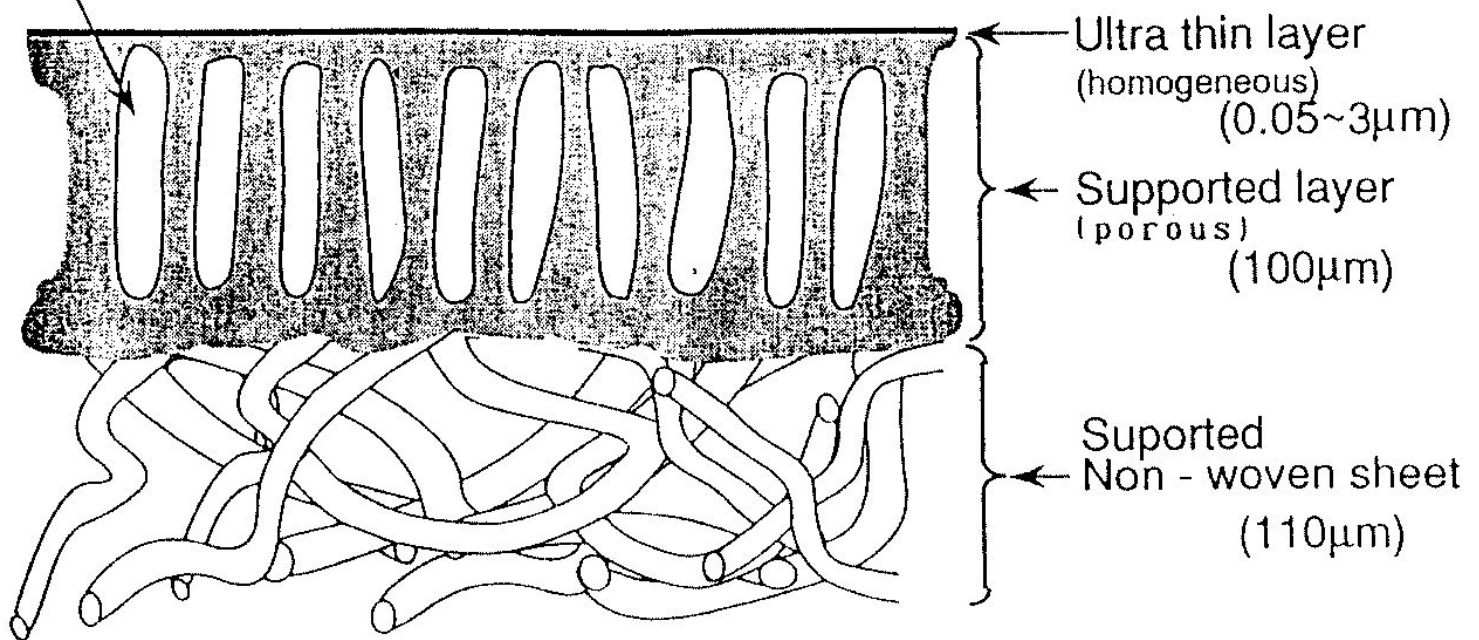
Движущая сила	Давление (<2 атм)
Размер пор	0,05 – 10 мкм
Тип мембраны	Симметричная, пористая
Объекты разделения	Суспензии, коллоидные частицы, бактерии

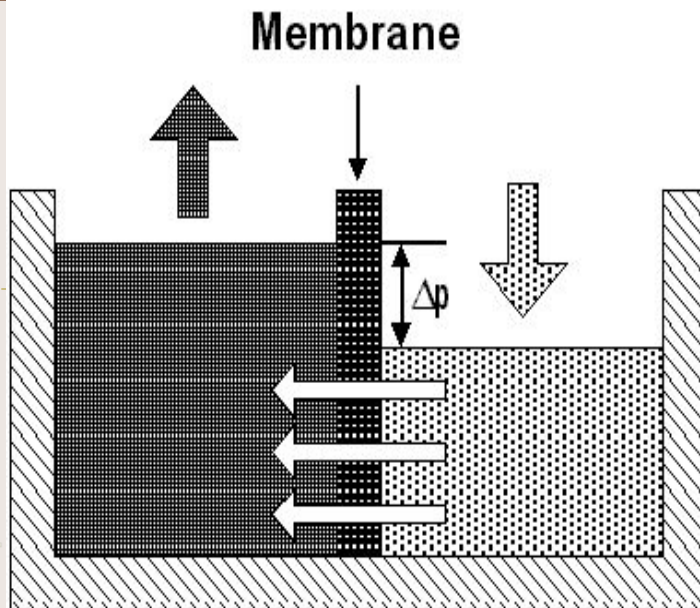
Ультрафильтрация

Движущая сила	Давление (<1-10 атм)
Размер пор	1-100 нм
Тип мембраны	Асимметричная, пористая
Объекты разделения	Макромолекулы (>1000-10 000)

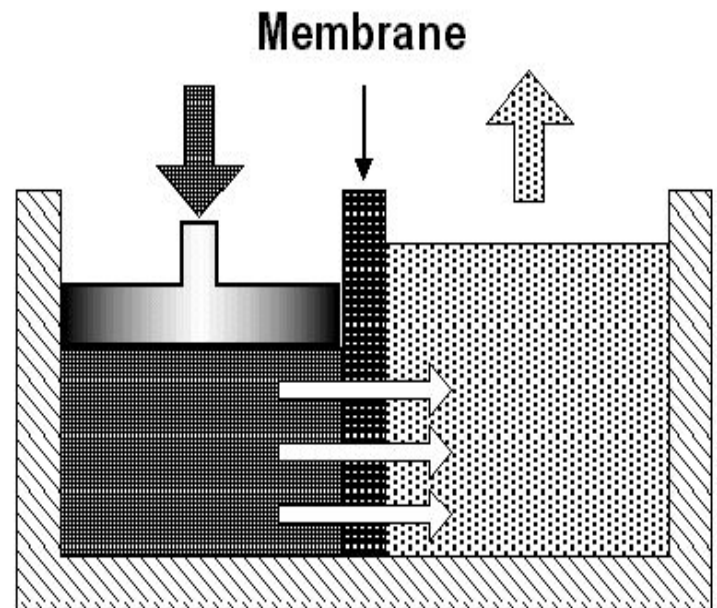
Композиционная ультрафильтрационная мембрана

Large voids



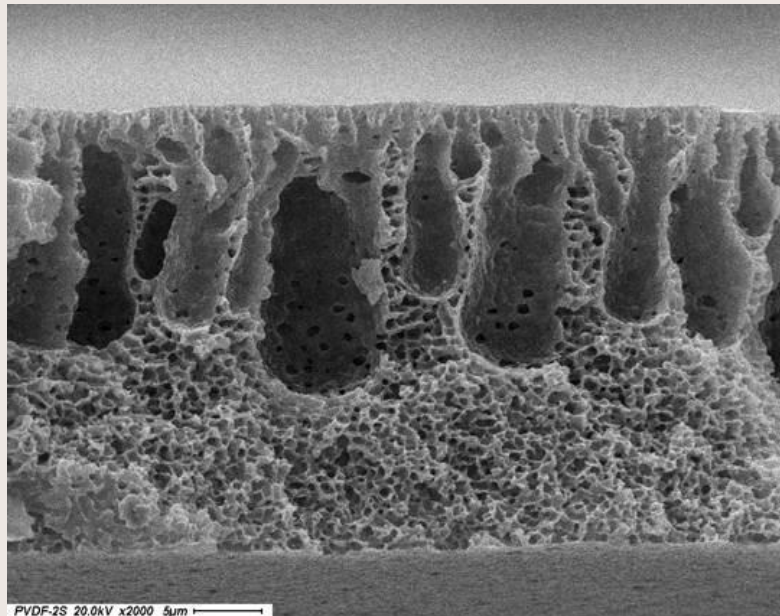


Осмоз



Обратный осмос

**АСИММЕРИЧНАЯ
МЕМБРАНА**



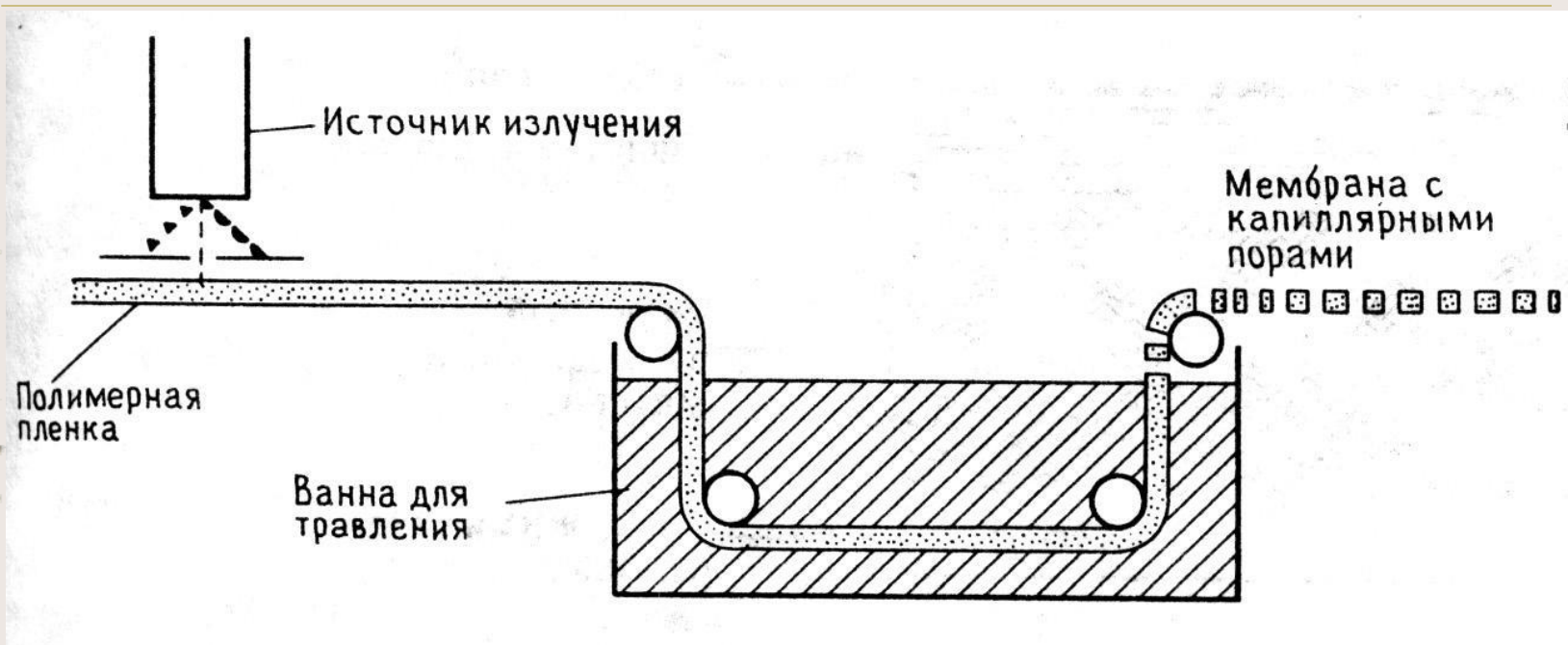
Обратный осмос

Движущая сила	Давление (15-80 атм)
Размер пор	Непористые или нанопористые (<2 нм)
Тип мембраны	Асимметричная
Объекты разделения	Электролиты, низкомолярные неэлектролиты

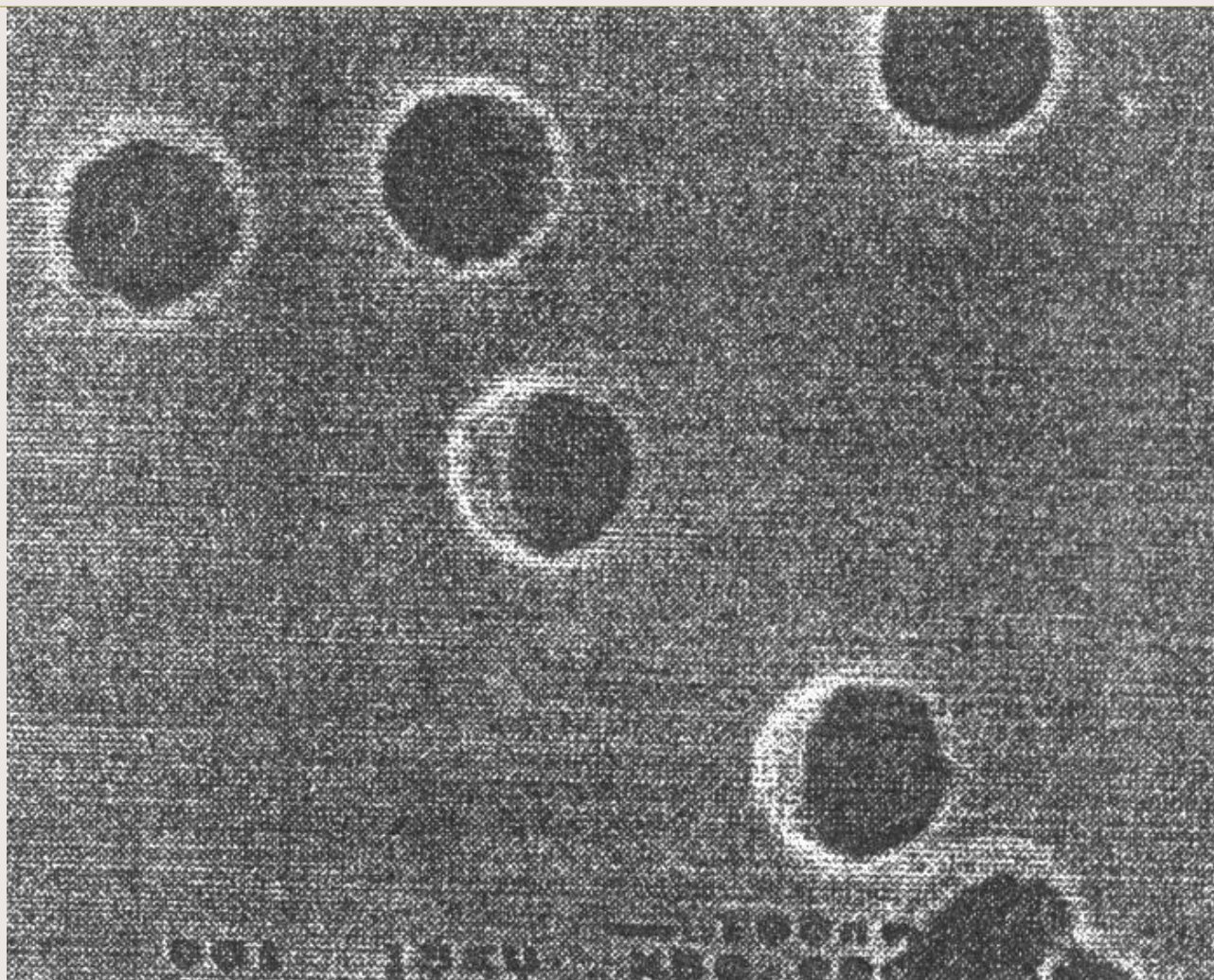
Диализ

Движущая сила	Разность концентраций
Тип мембраны	Симметричная, непористая
Мембранные материалы	Гидрофильные полимеры
Объекты разделения	Органические молекулы
Области применения	Гемодиализ, снижение концентрации спирта в пиве

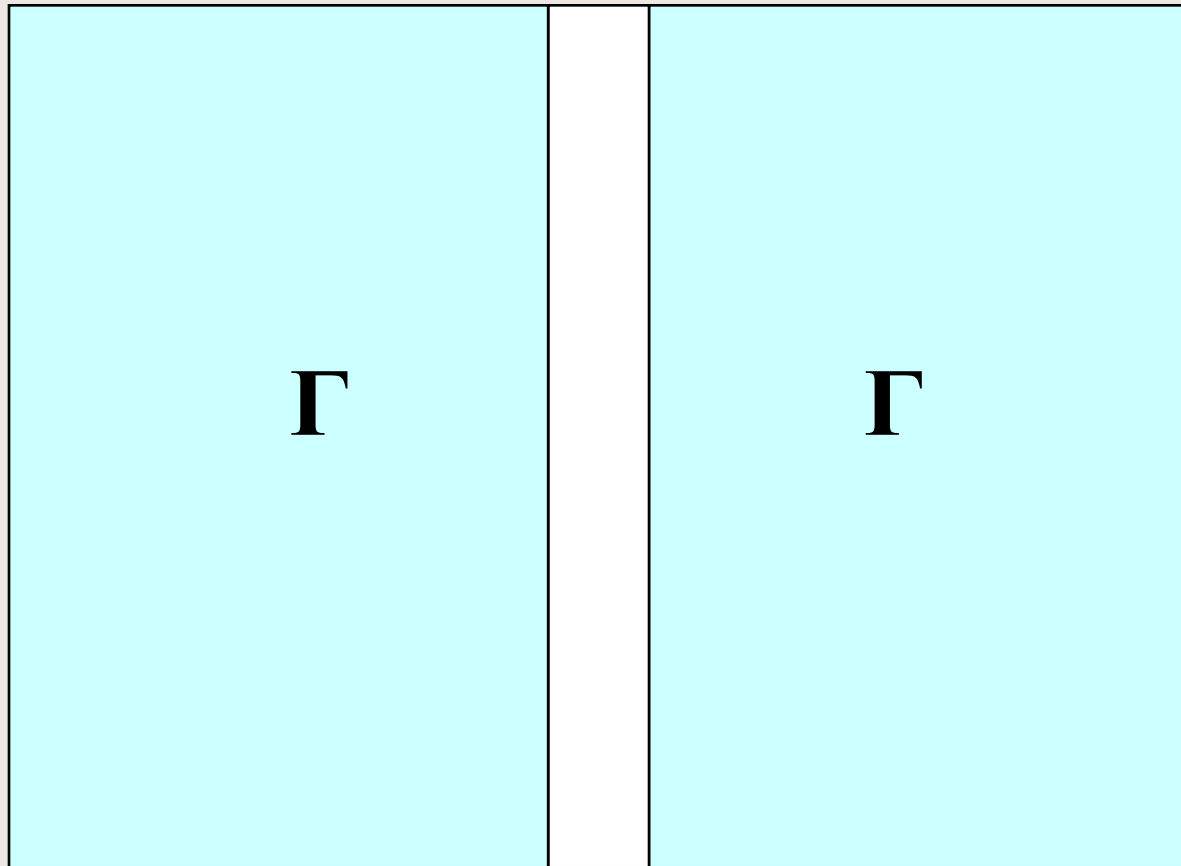
Получение трековых мембран



Микрофотография трековой мембраны



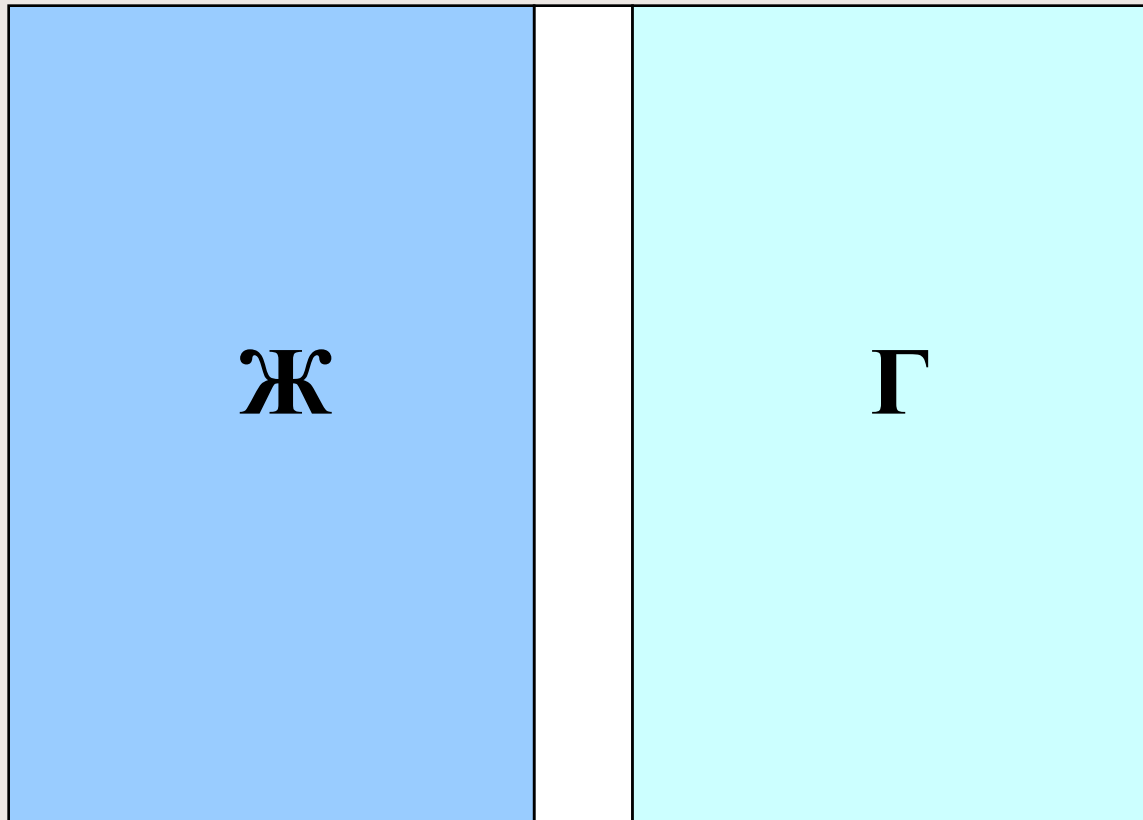
Газо-и пароразделение



Газоразделение

Движущая сила	Разность концентраций (парциальных давлений газа)
Размер пор	Непористая (размер элементов свободного объема 0,2-1,5 нм)
Тип мембраны	Асимметричная или композиционная
Мембранные материалы	Полимеры
Основные объекты разделения	Воздух, H_2/N_2 , H_2/CH_4 , CO_2/CH_4 , осушка газов и др.

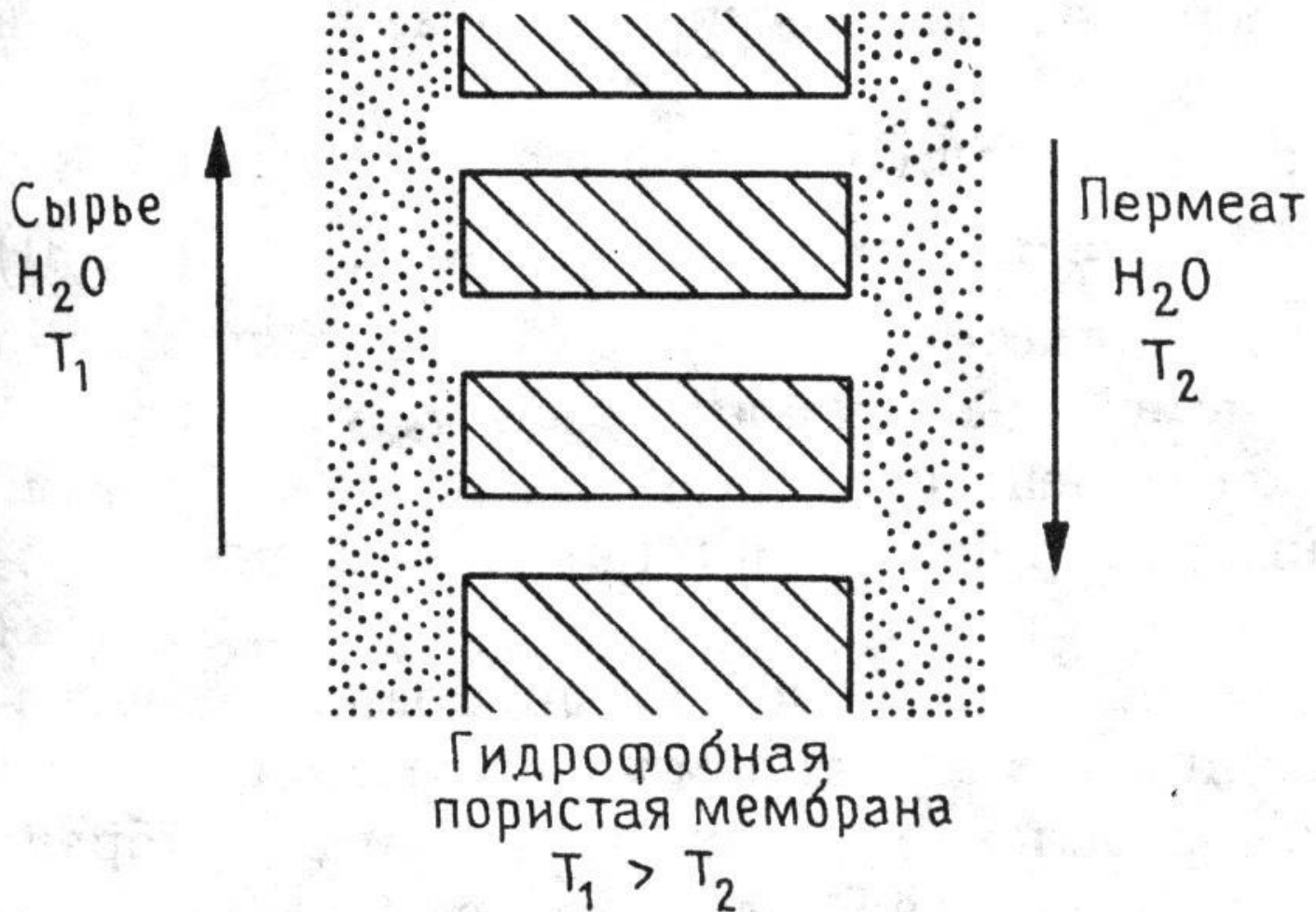
Первапорация, мембранная ДИСТИЛЛЯЦИЯ



Первапорация

Движущая сила	Разность активностей (давлений пара)
Размер пор	Непористая
Тип мембраны	Композиционная или асимметричная
Мембранные материалы	Полимеры
Область применения	Дегидратация органических растворителей, очистка воды от органических веществ, разделение азеотропов и др.

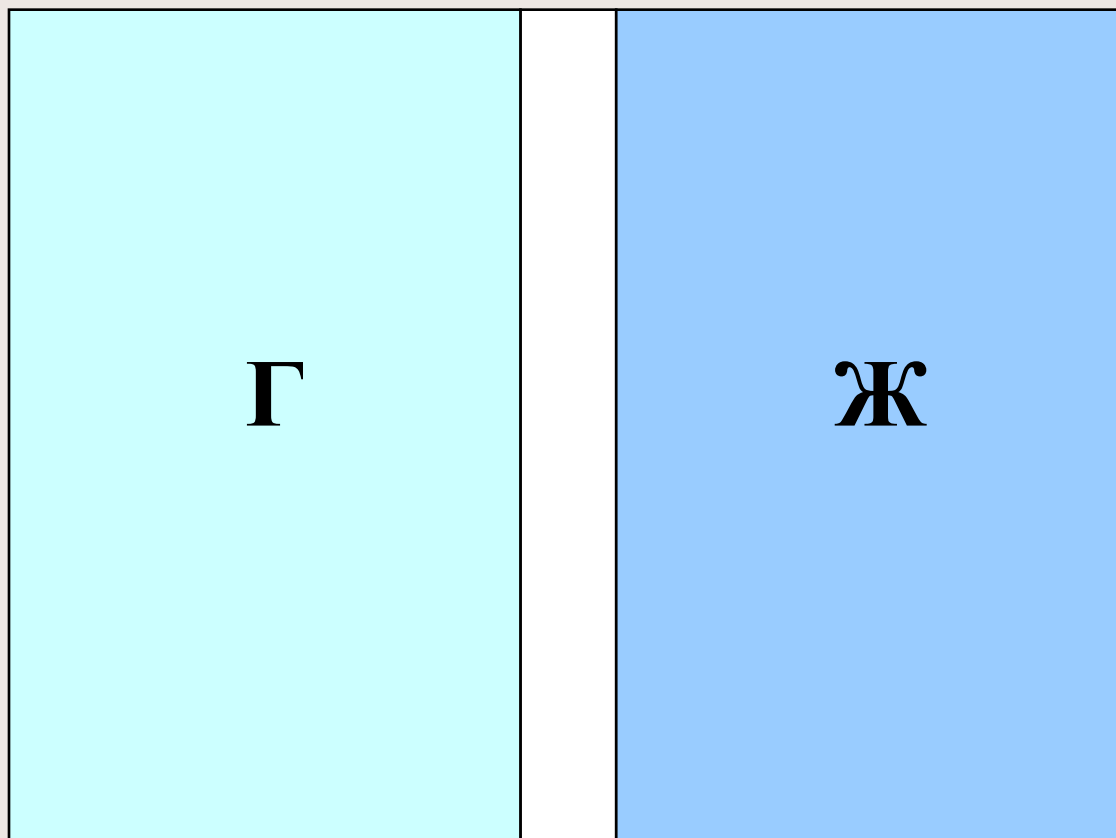
Мембранная дистилляция



Мембранная дистилляция

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

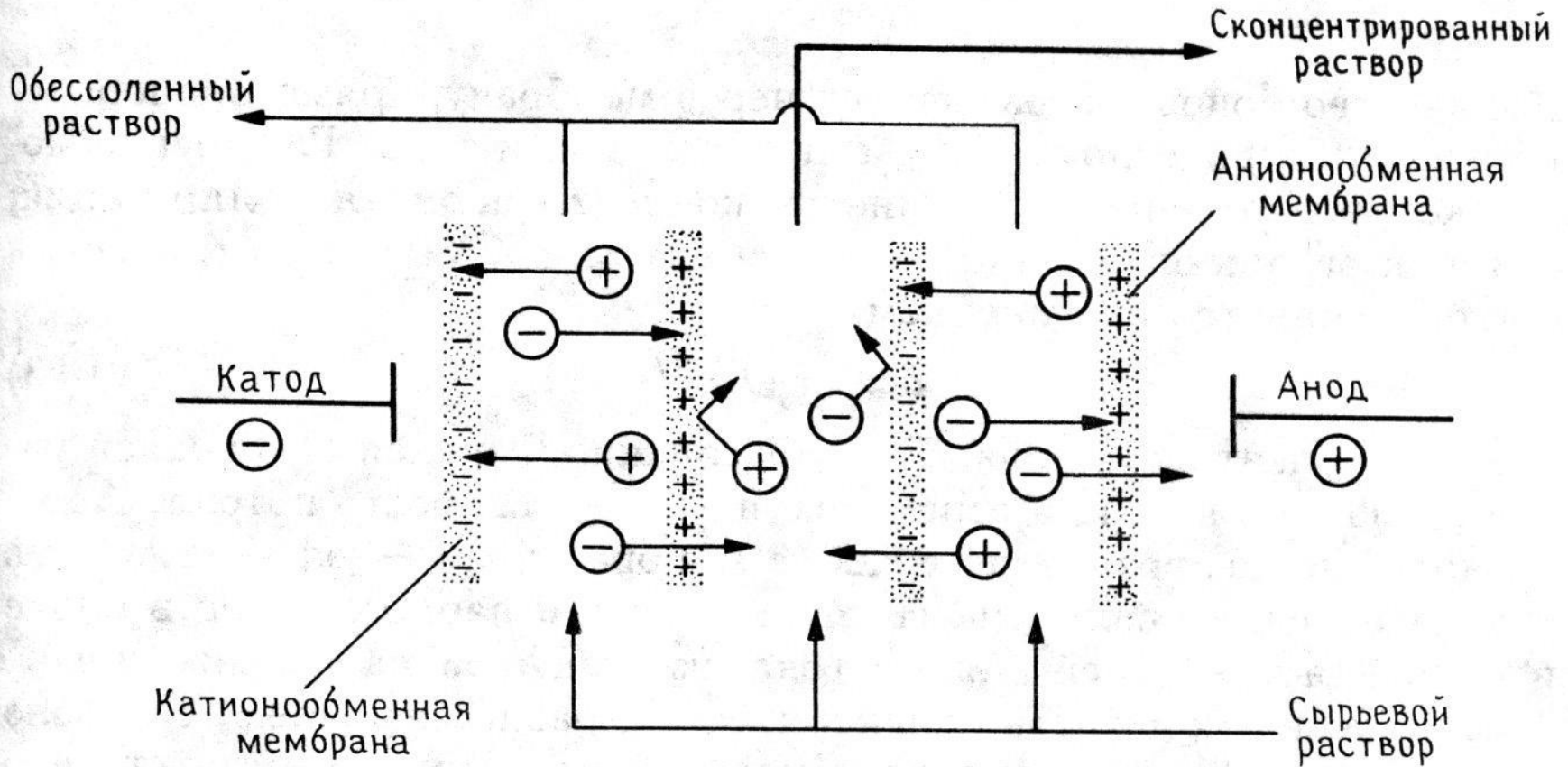
Пертракция



Пертракция

Движущая сила	Разность концентраций (парциальных давлений газа)
Размер пор	Непористые
Тип мембраны	Асимметричная или композиционная
Мембранные материалы	Полимеры
Основные задачи	Оксигенация (искусственное легкое), озонирование

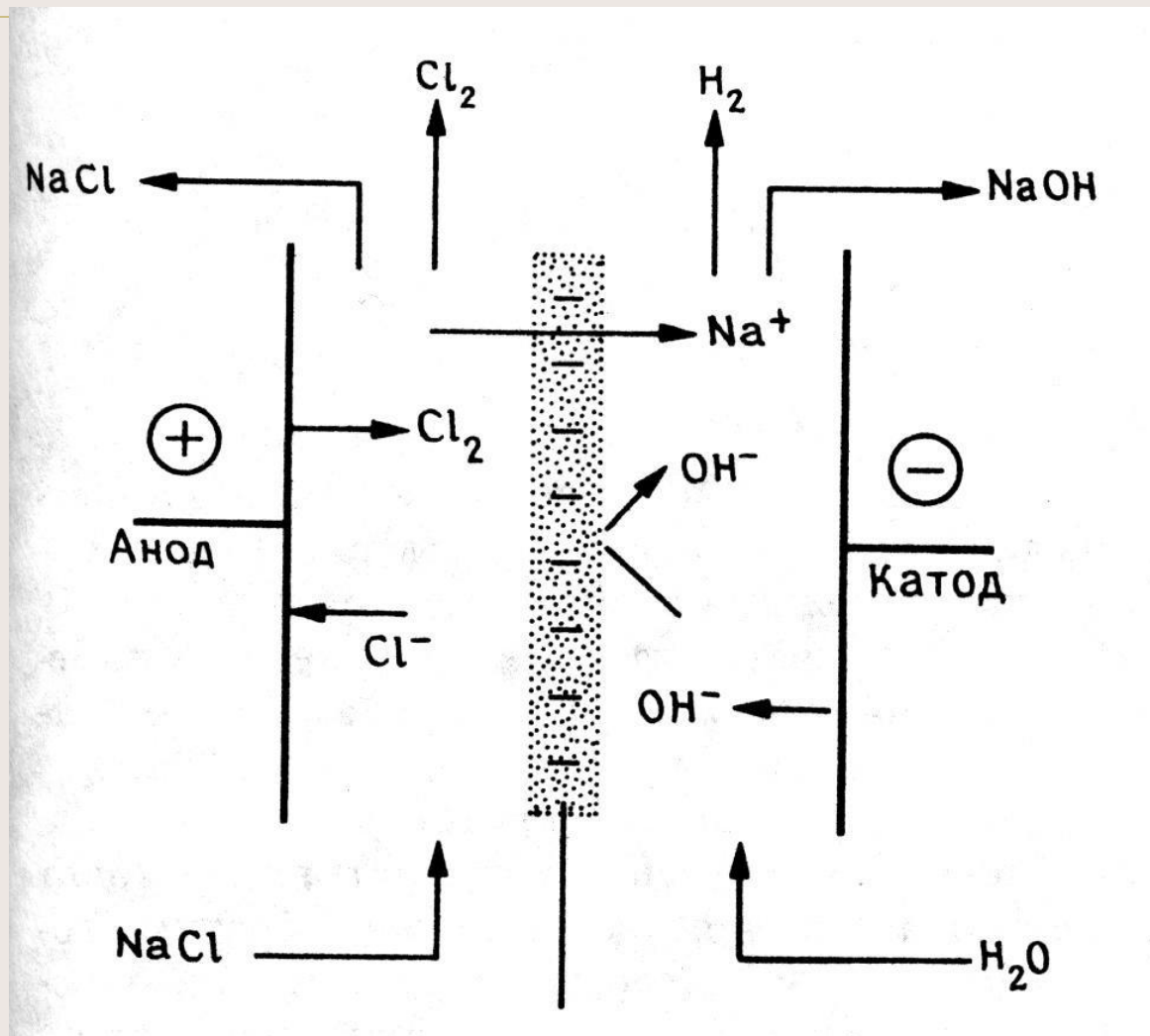
Электродиализ



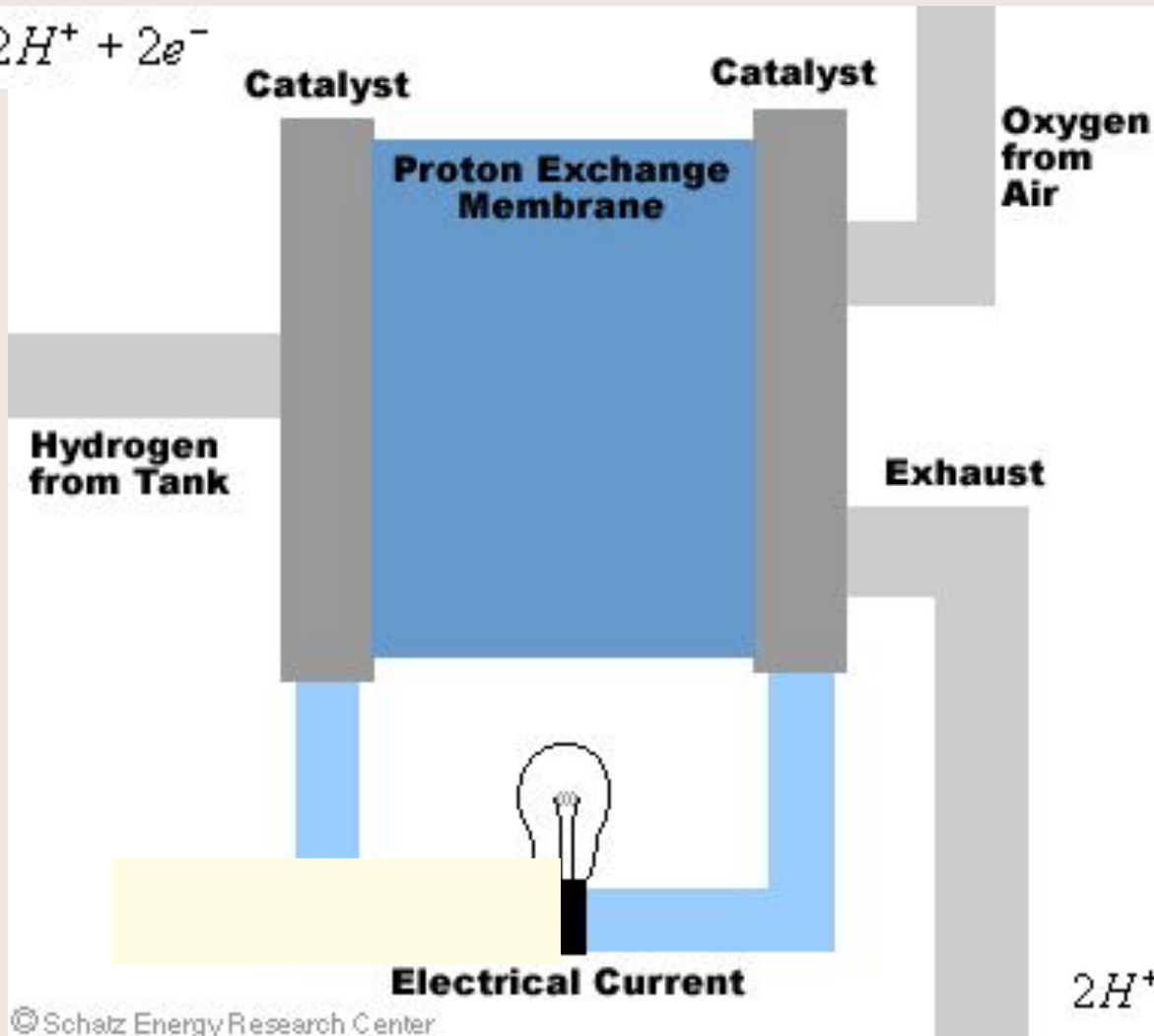
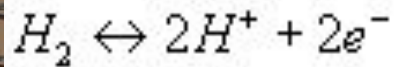
Электродиализ

Движущая сила	Разность электрического потенциала
Тип мембраны	Симметричная, непористая катионообменная, анионообменная, биполярная
Мембранные материалы	Сшитые полиэлектролиты
Области применения	Обессоливание, разделение аминокислот, и.т.д.

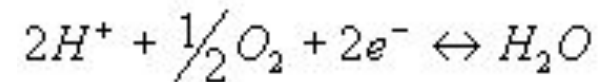
Получение хлора и щелочи

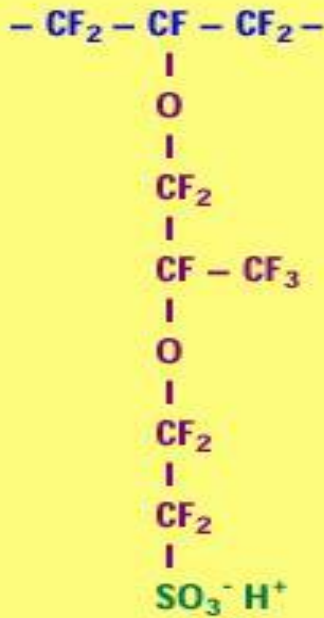
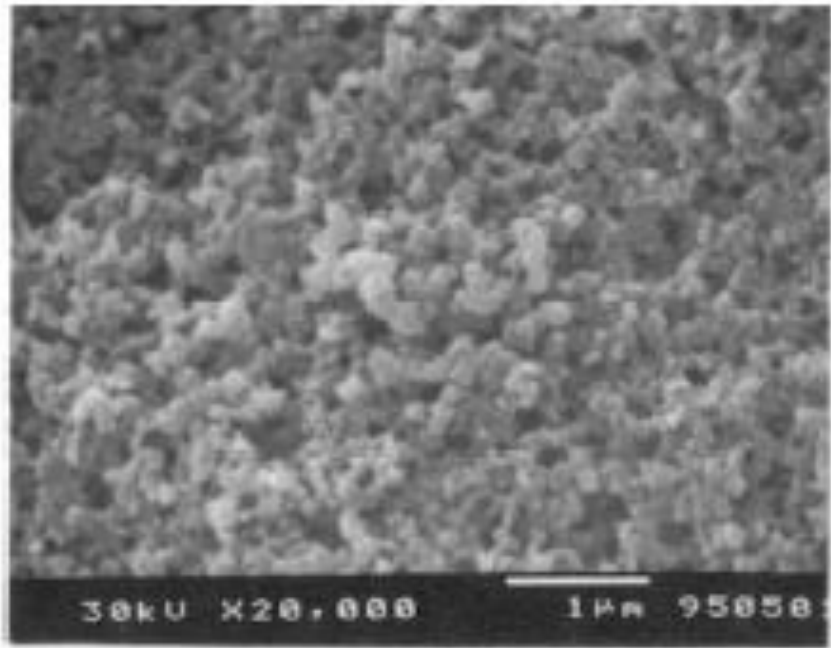


ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ



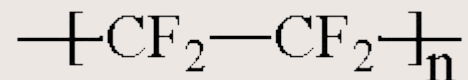
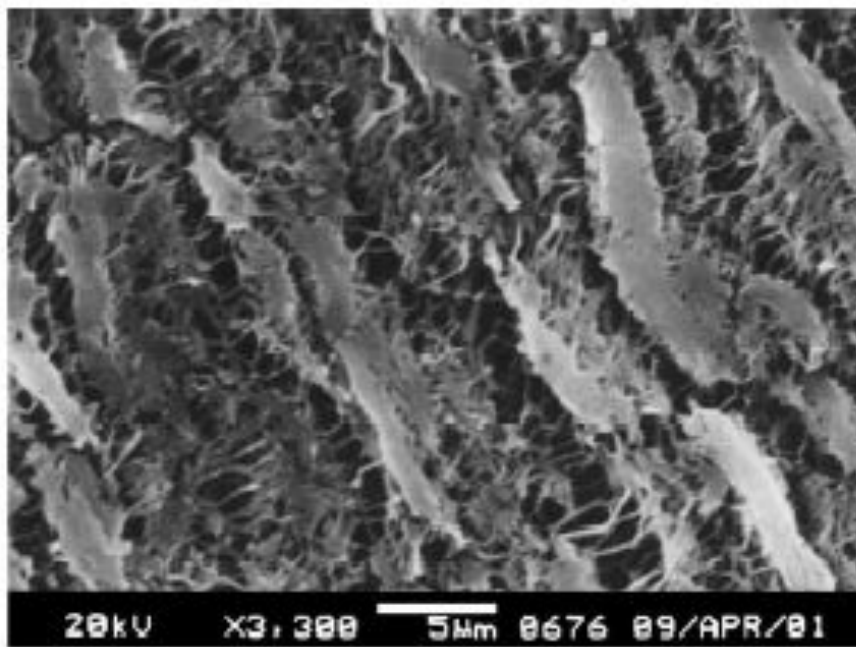
© Schatz Energy Research Center





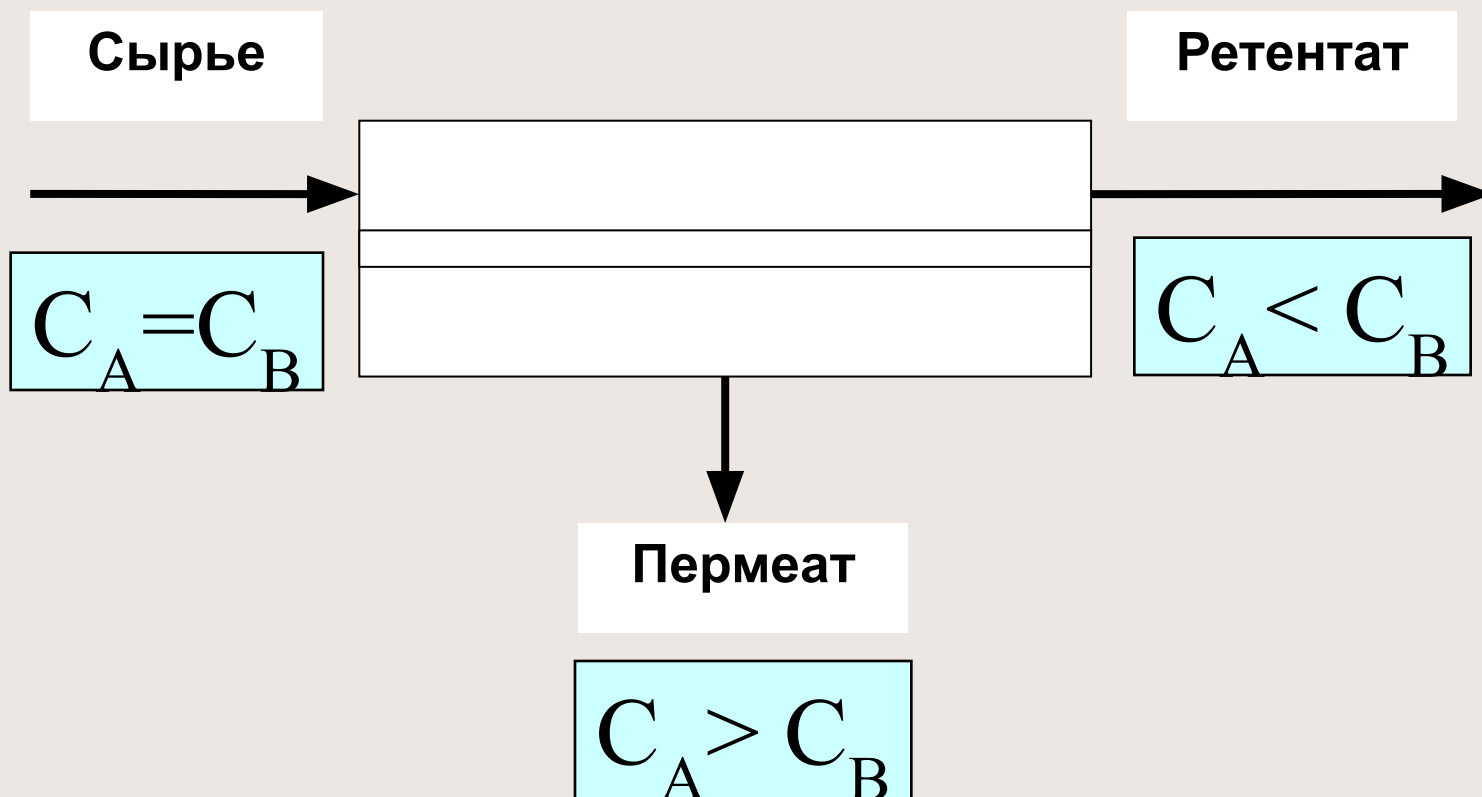
Nafion

Протонпроводящие мембраны

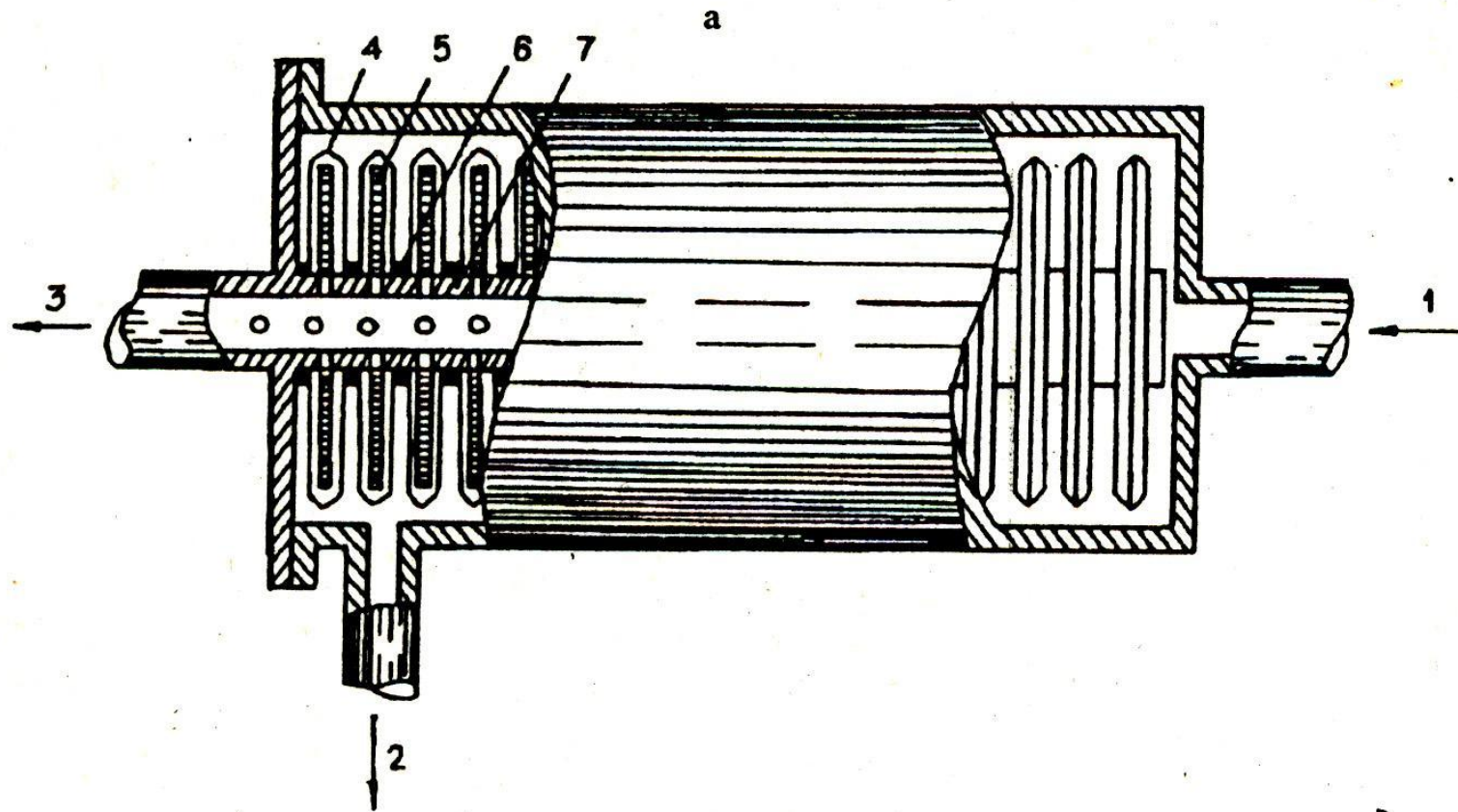


Nafion/PTFE

Принцип мембранного разделения

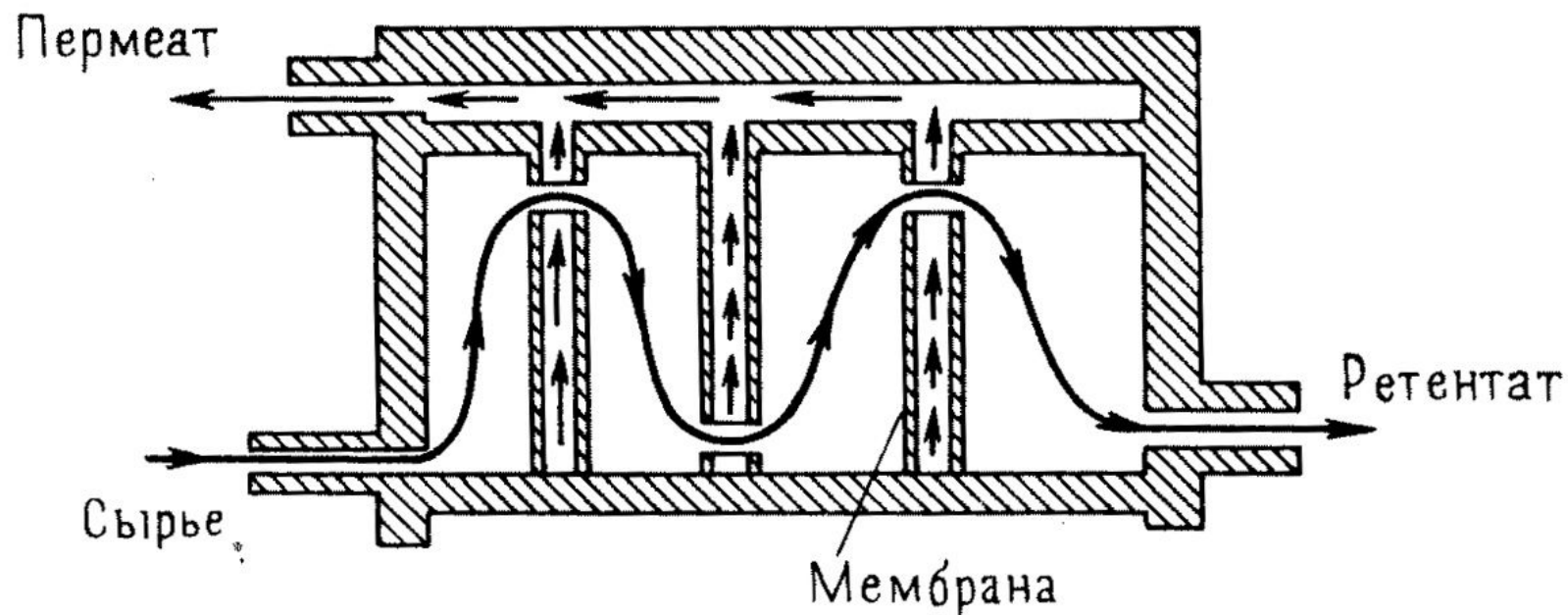


Плоскорамный модуль

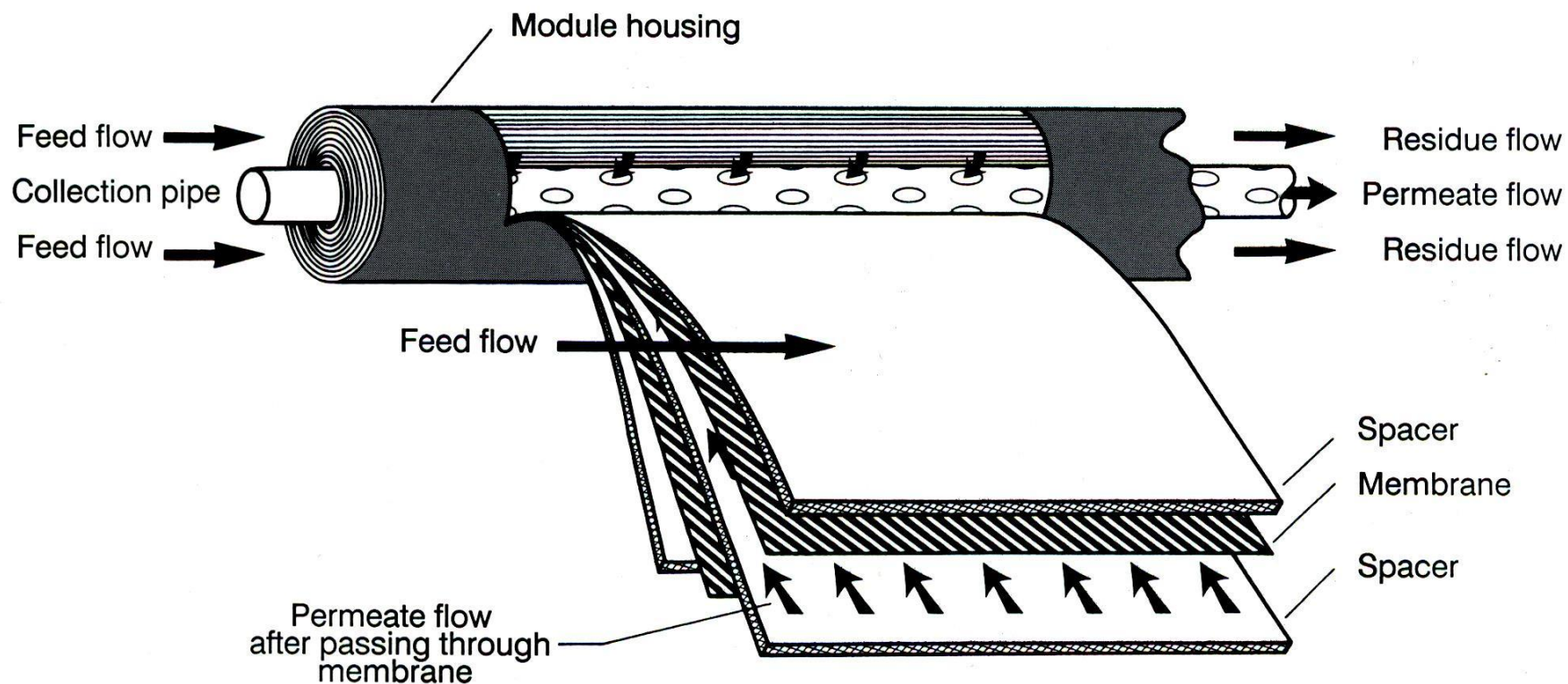


Потоки в плоскосторамном модуле

б



Спиральный модуль



Половолоконный модуль

Retentate



Hollow fibers



Feed



Permeate

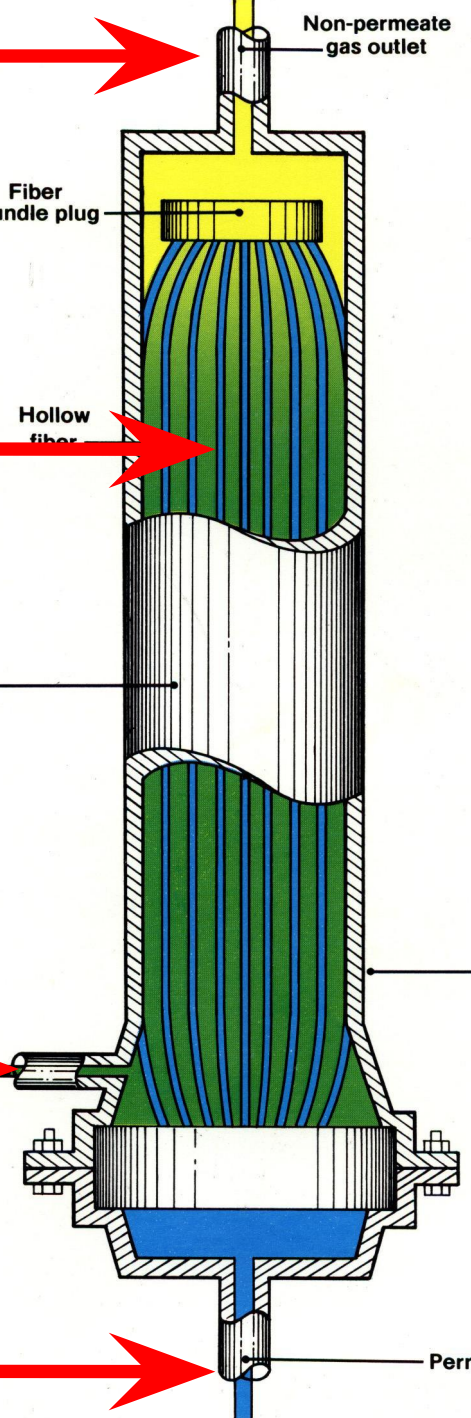


Fiber bundle plug

Hollow fiber

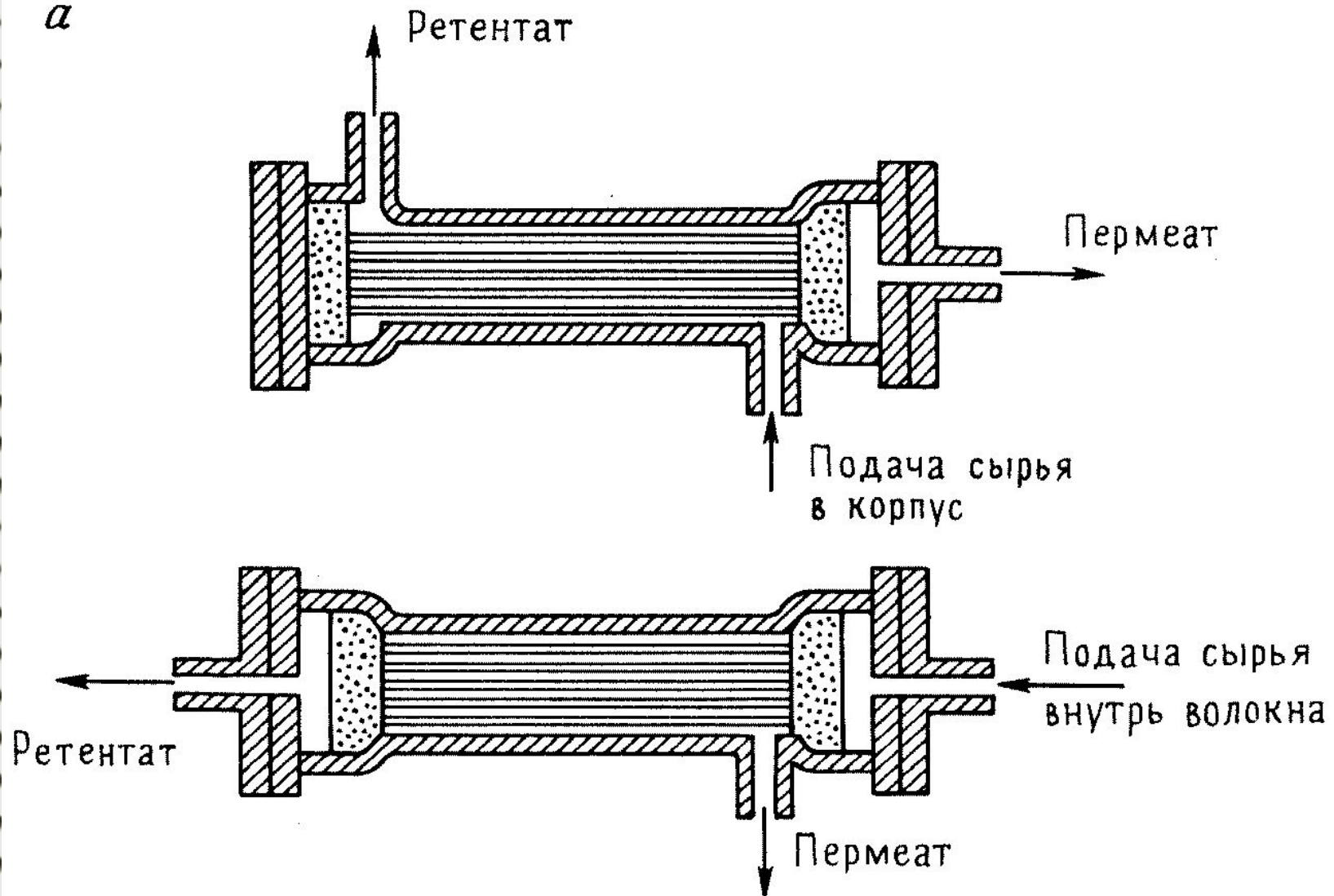
Non-permeate gas outlet

Permeate



Половолоконный модуль

a



Конфигурация модуля

ТИП	$S/V, \text{ м}^2/\text{м}^3$
Половолоконный	10,000
Спиральный	300-1000
Плоскорамный	100-400

Преимущества мембранных процессов

- Низкие энергозатраты
- Непрерывность процесса разделения
- Легкость масштабирования
- Мягкие условия разделения
- Простота сочетания с другими процессами
- Свойства мембран можно регулировать!

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ

**Внешний
контроль**

**Масштабировани
е**

Гибкость

Цена продукции

Расход энергии

Отходы

**Громоздкое
оборудование**