

# **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

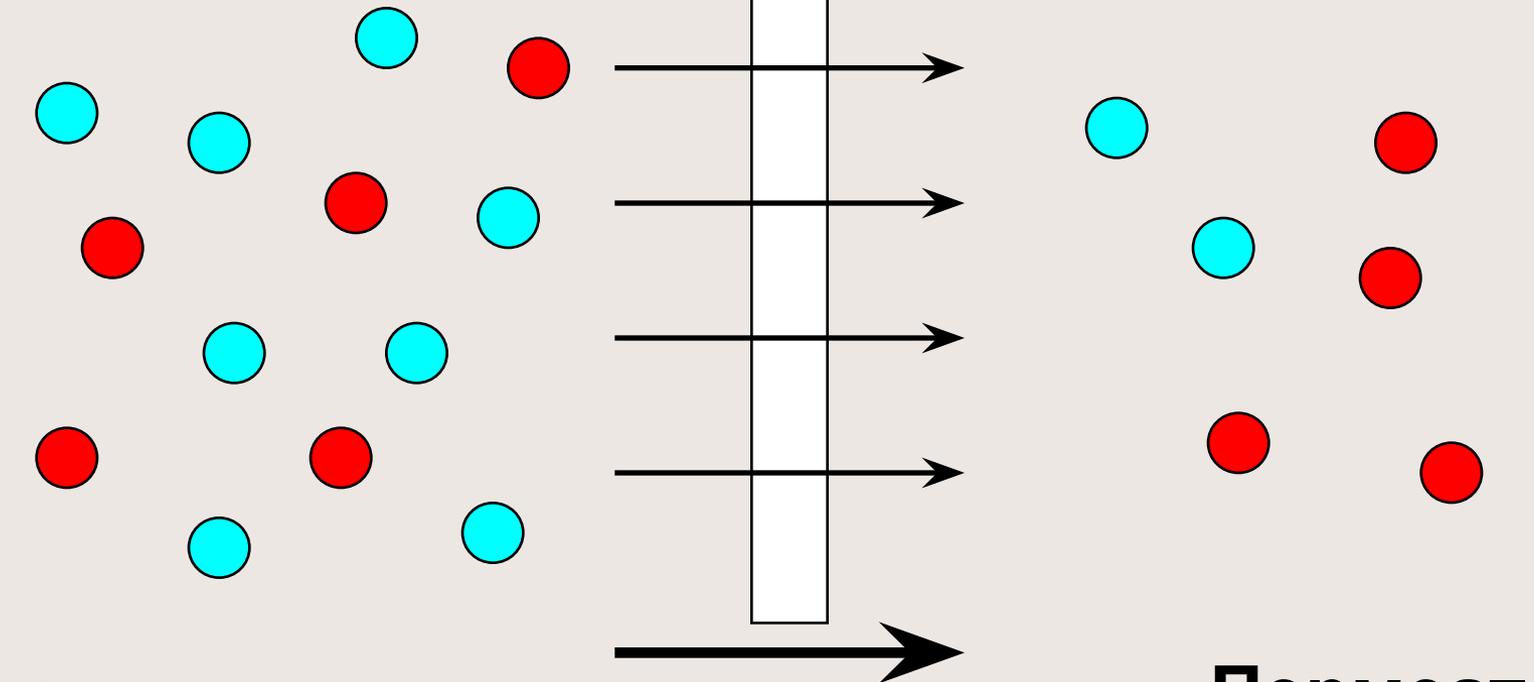
- **Мембрана** – это фаза или группа фаз, которые разделяют две различные фазы, отличающиеся физически или химически от фаз мембраны; под действием приложенного силового поля свойства мембраны позволяют ей управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами.

# 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

---

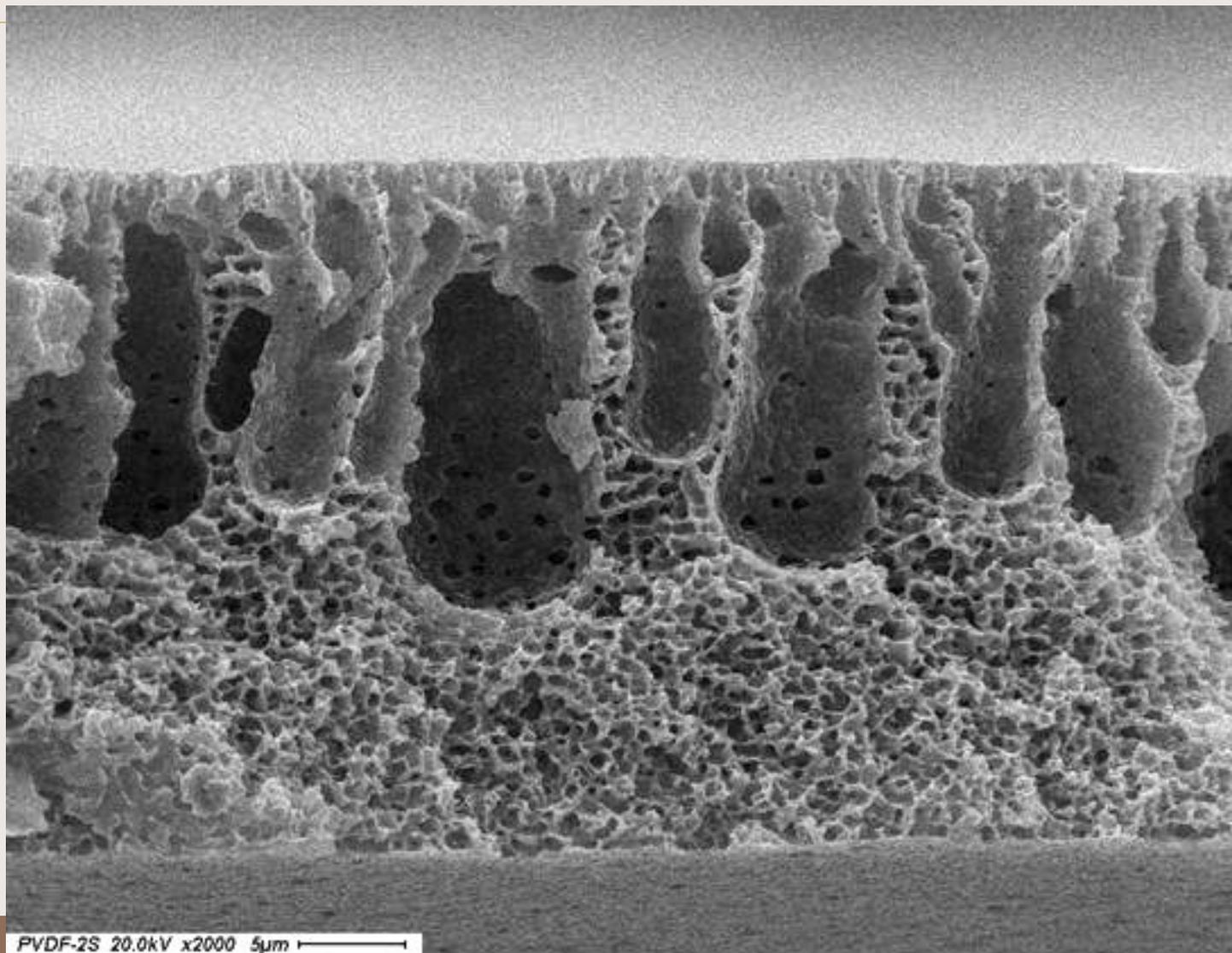
- Проницаемость
- Селективность
- Стабильность

# ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

---

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

# Плоские мембраны

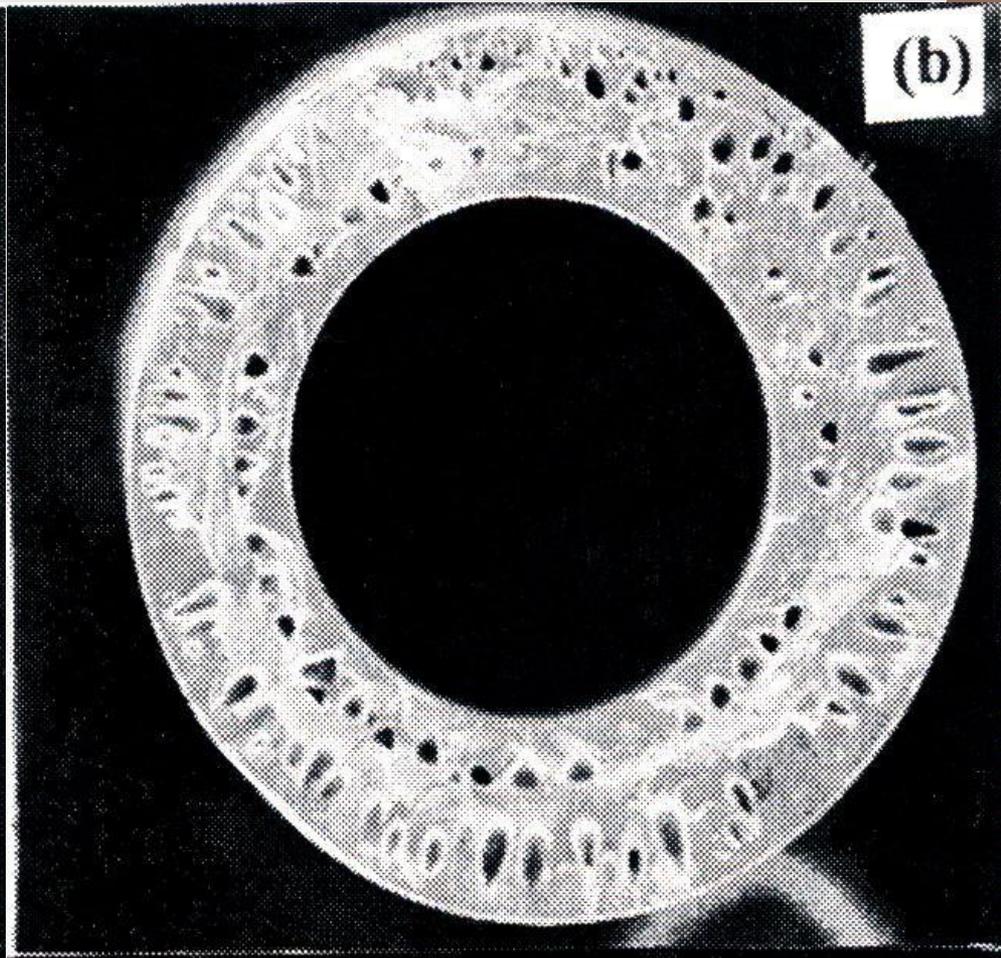
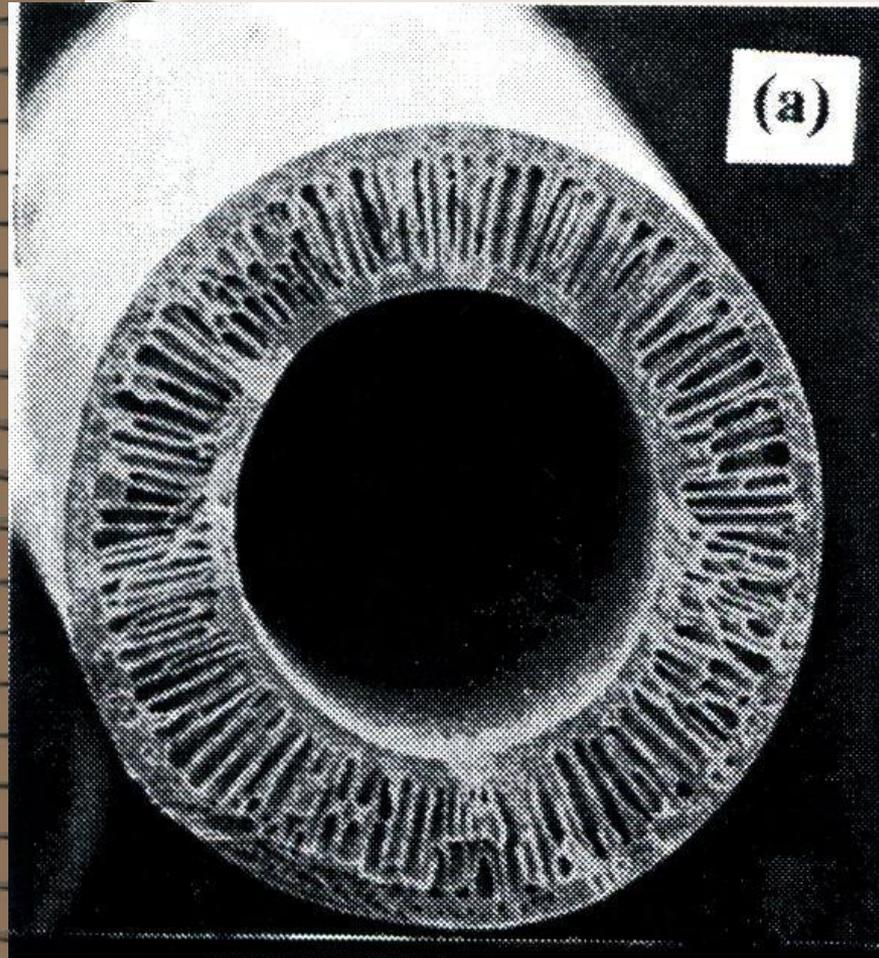


# ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

---

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

# Полые волокна



00 0066 10kV 500µm x100

0064 10kV 500µm

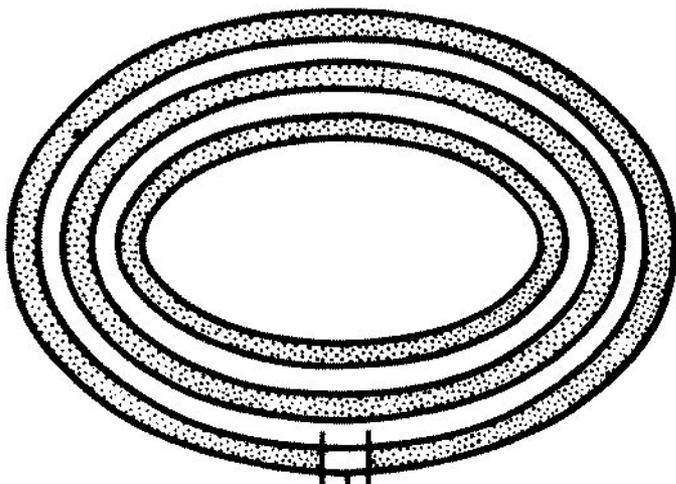
# ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

---

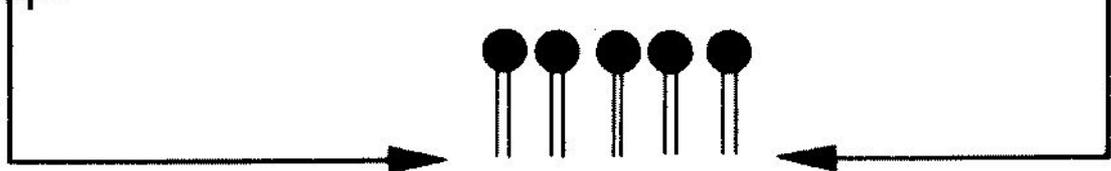
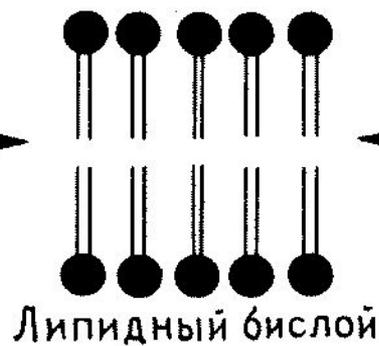
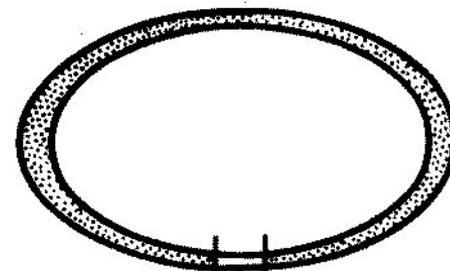
- Плоские
- Цилиндрические: полые волокна или капилляры
- **Оболочки**: биологические (клеточные) мембраны, везикулы, эмульсионные мембраны

# ОБОЛОЧКИ

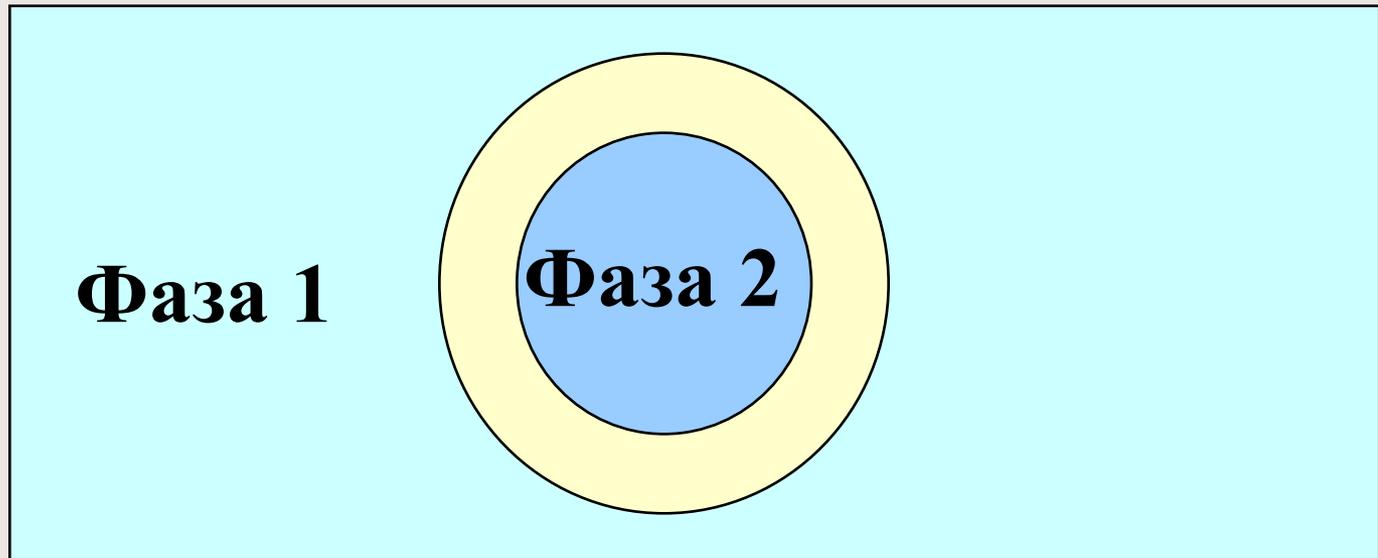
Липосома (мЛВ)



Везикула (УЛВ)



# Эмульсионные мембраны

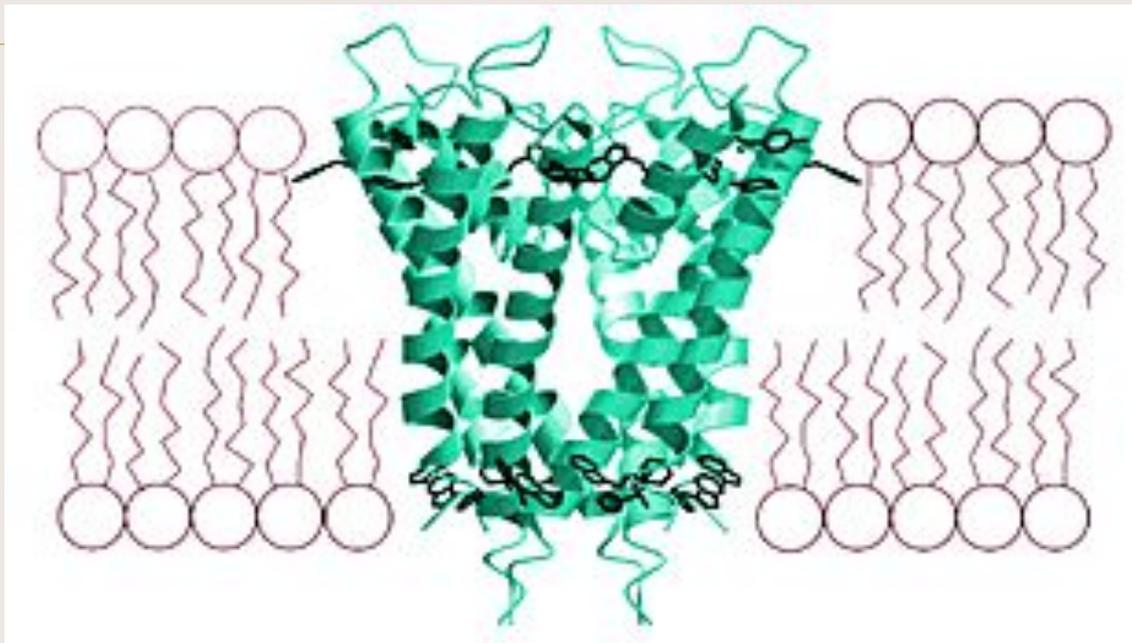


# ТИПЫ МЕМБРАН

---

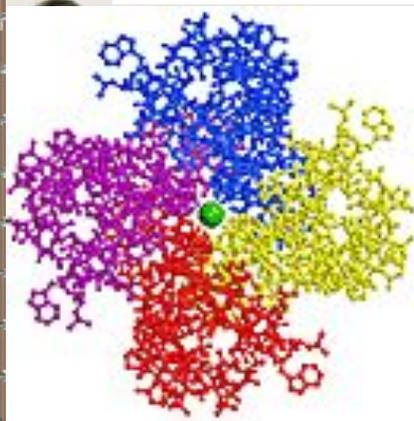
- **Биологические:**
  - Клеточные – транспорт ионов, выведение продуктов метаболизма,
  - подача кислорода, передача сигналов и т.д.
  - Макроскопические мембраны – почка (диализ), легкое (пертракция).
- **Синтетические (технологические)**

# Ионные каналы в клеточных мембранах



Roderick MacKinnon

Нобелевская премия по  
химии, 2003

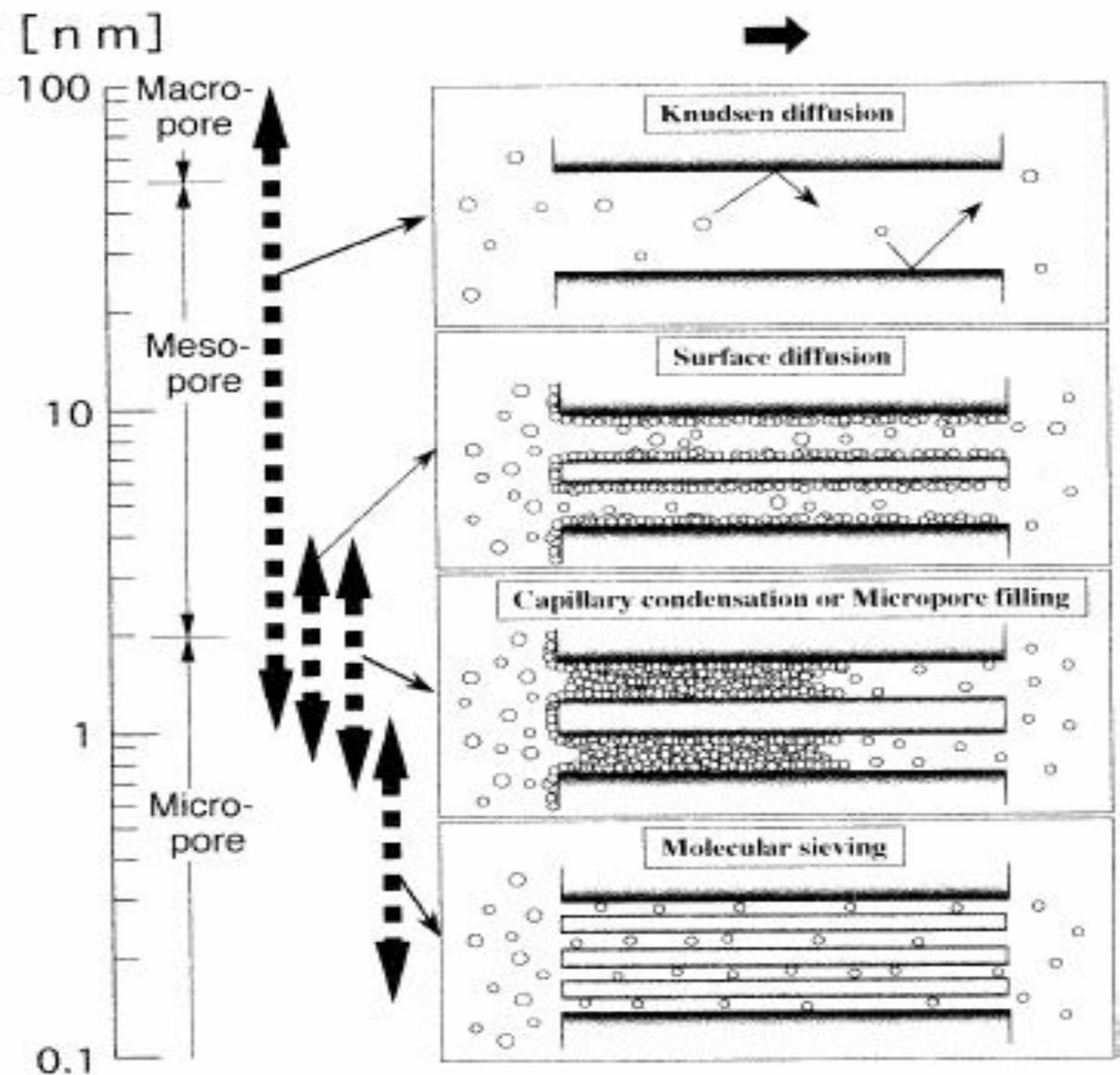


Ионный канал для К (бактерия *Streptomyces lividans*)

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

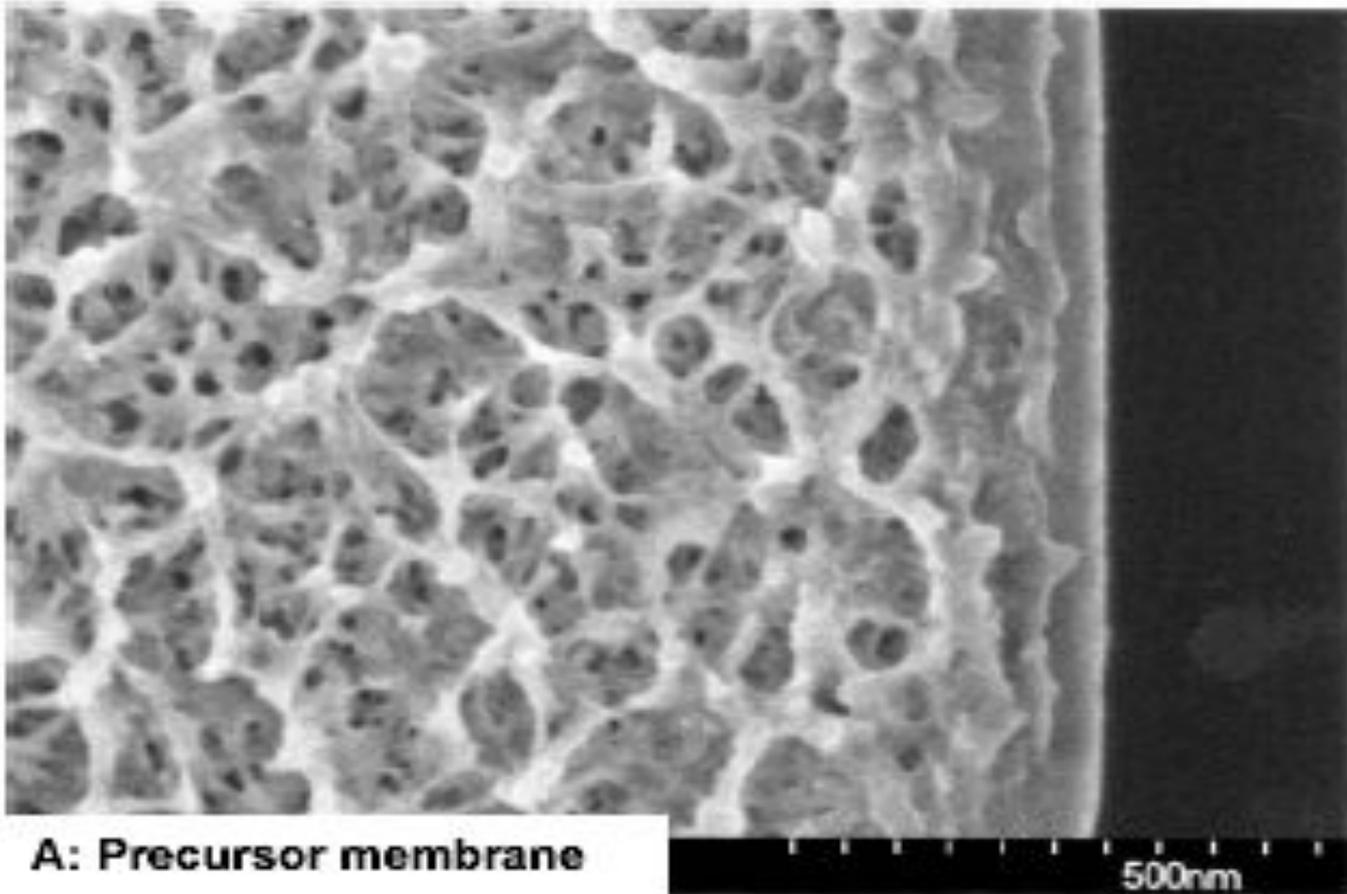
---

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



# Механизм транспорта в пористых и непористых мембранах

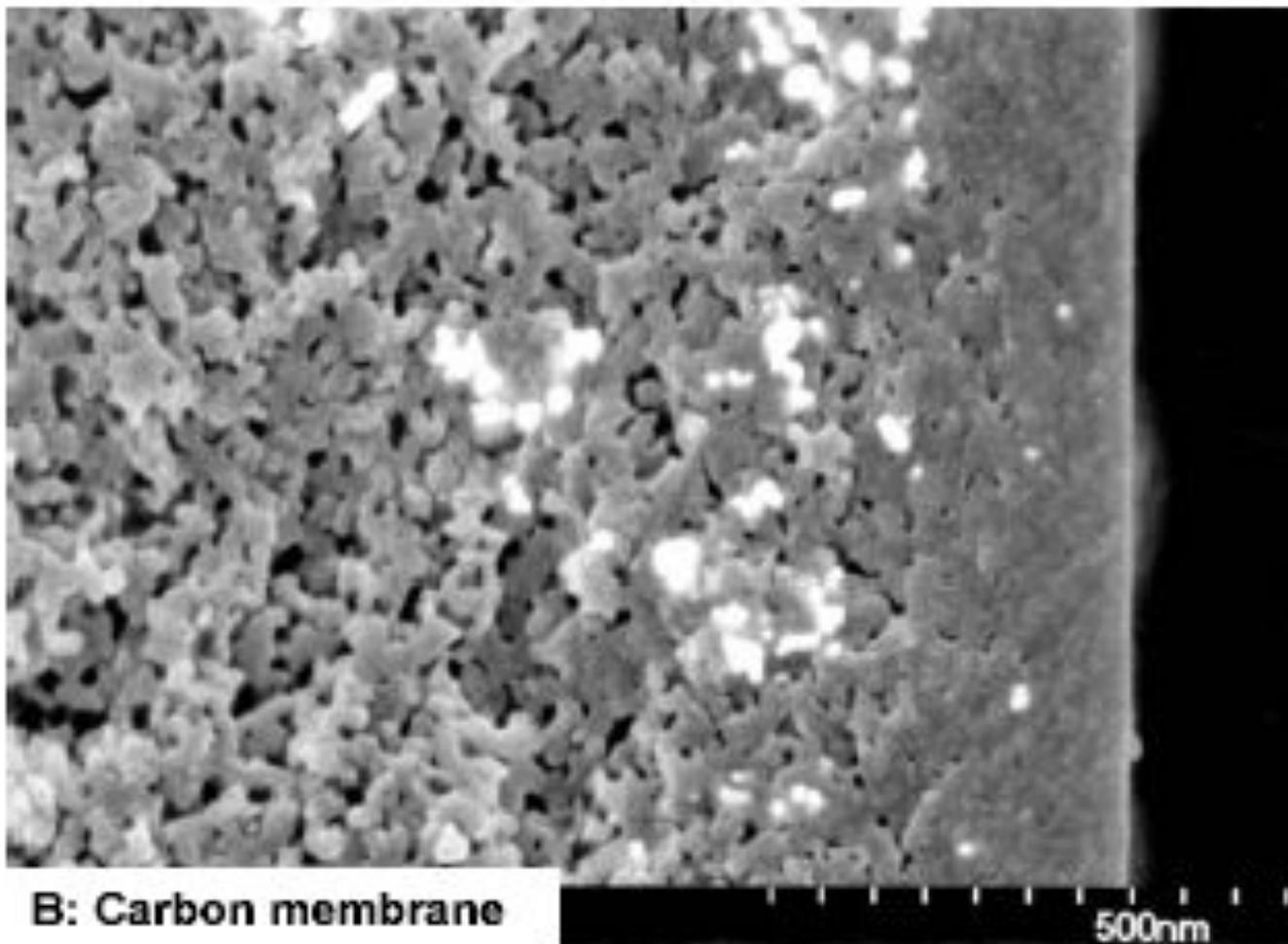
# Полимерная мембрана - предшественник



**A: Precursor membrane**

500nm

# Углеродная мембрана

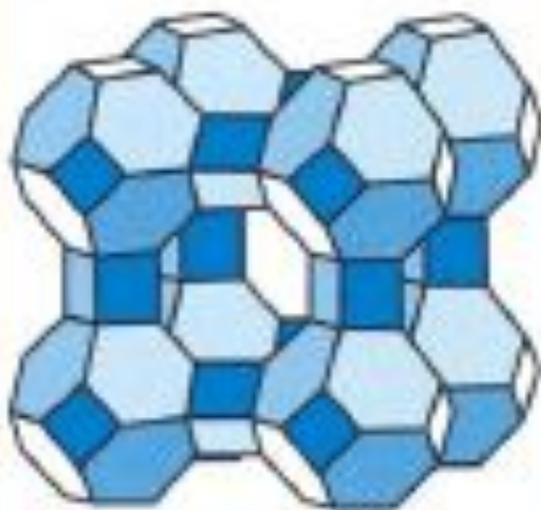


**B: Carbon membrane**

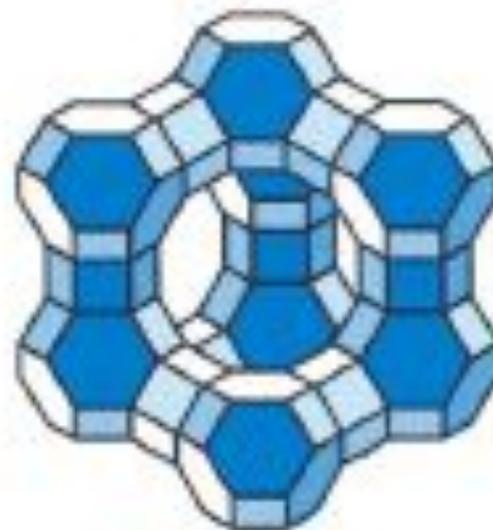
500nm

# Размеры окон цеолитов

## Examples of zeolite structures



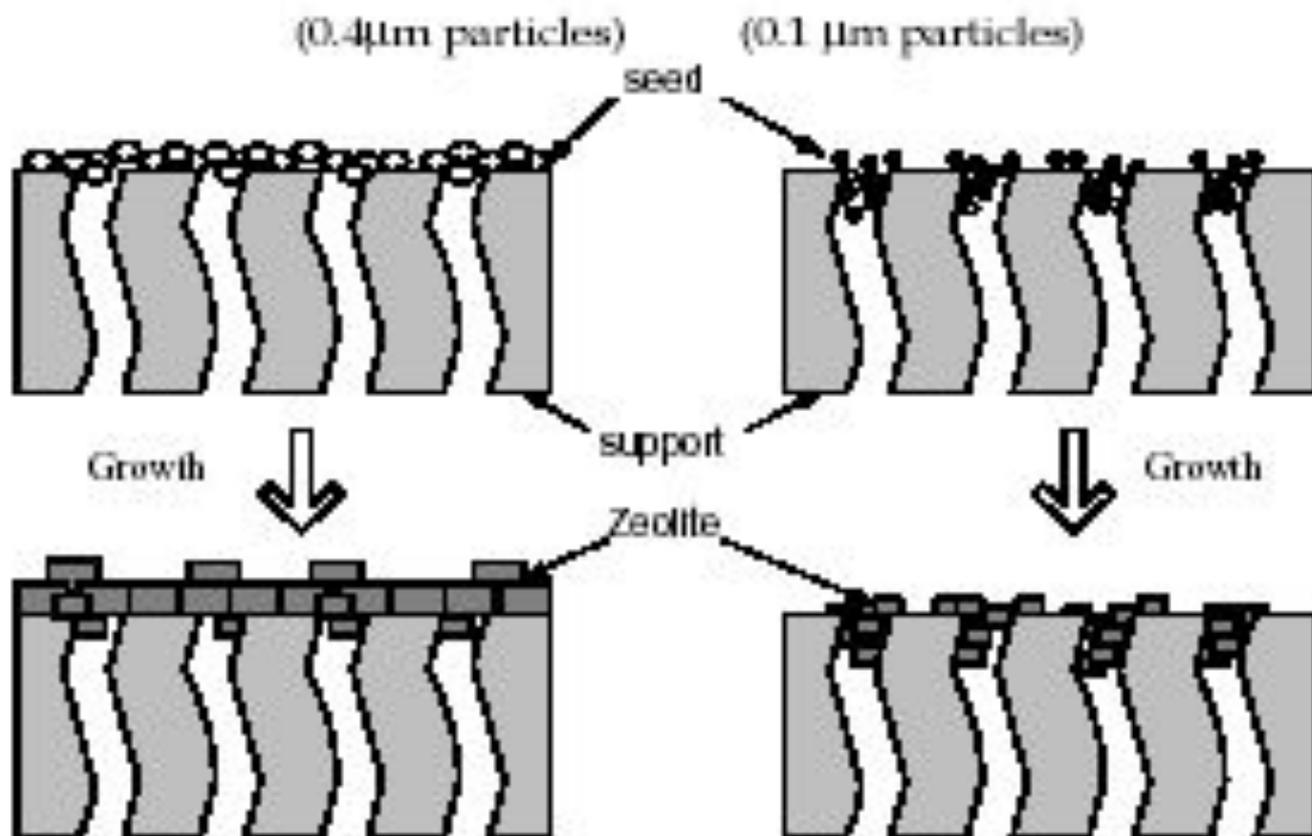
Zeolite A



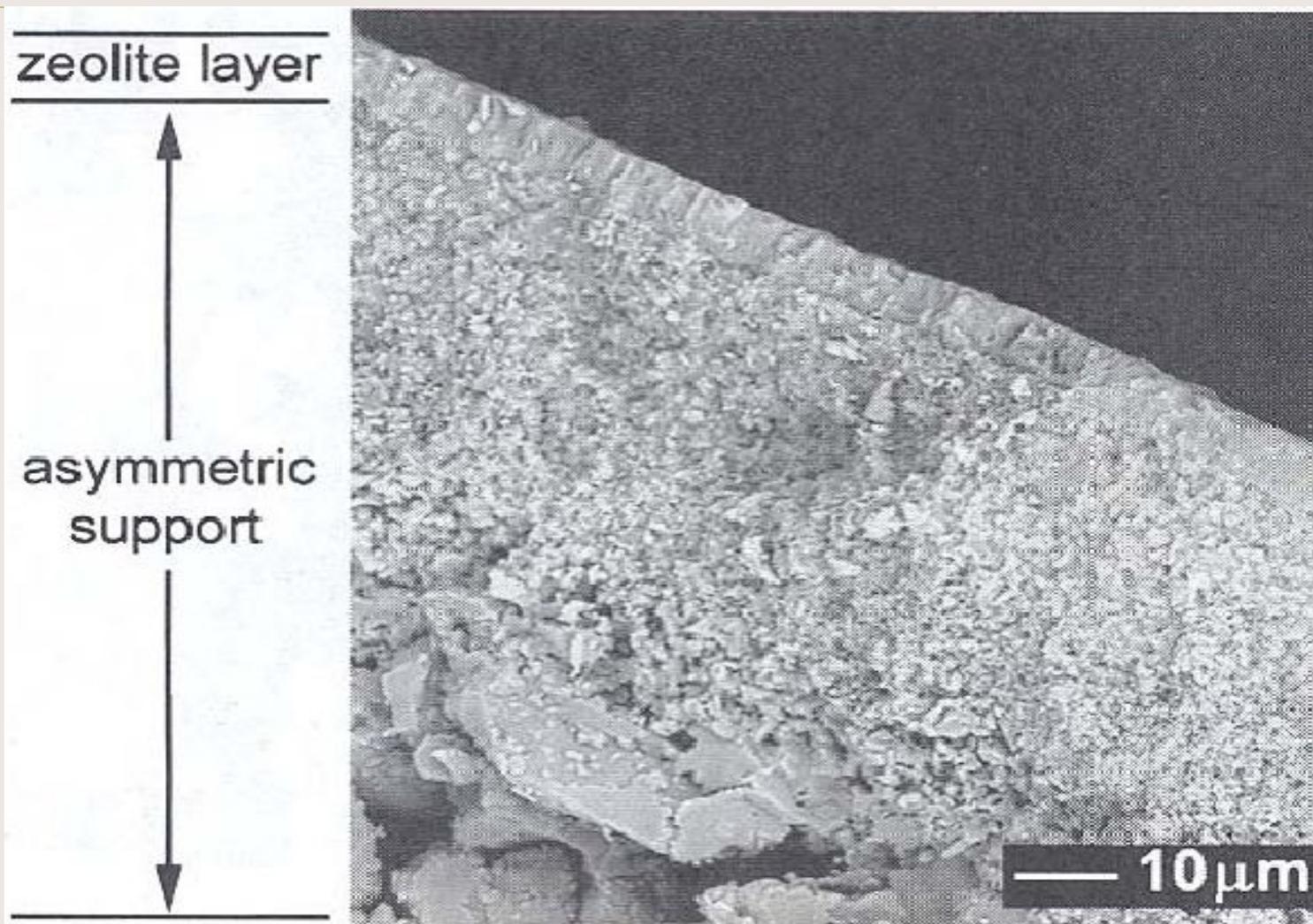
Zeolite Y

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

# Получение композиционных цеолитных мембран



# Микрофотография цеолитной мембраны



# Агрегатное состояние мембран

---

- **Твердые:**

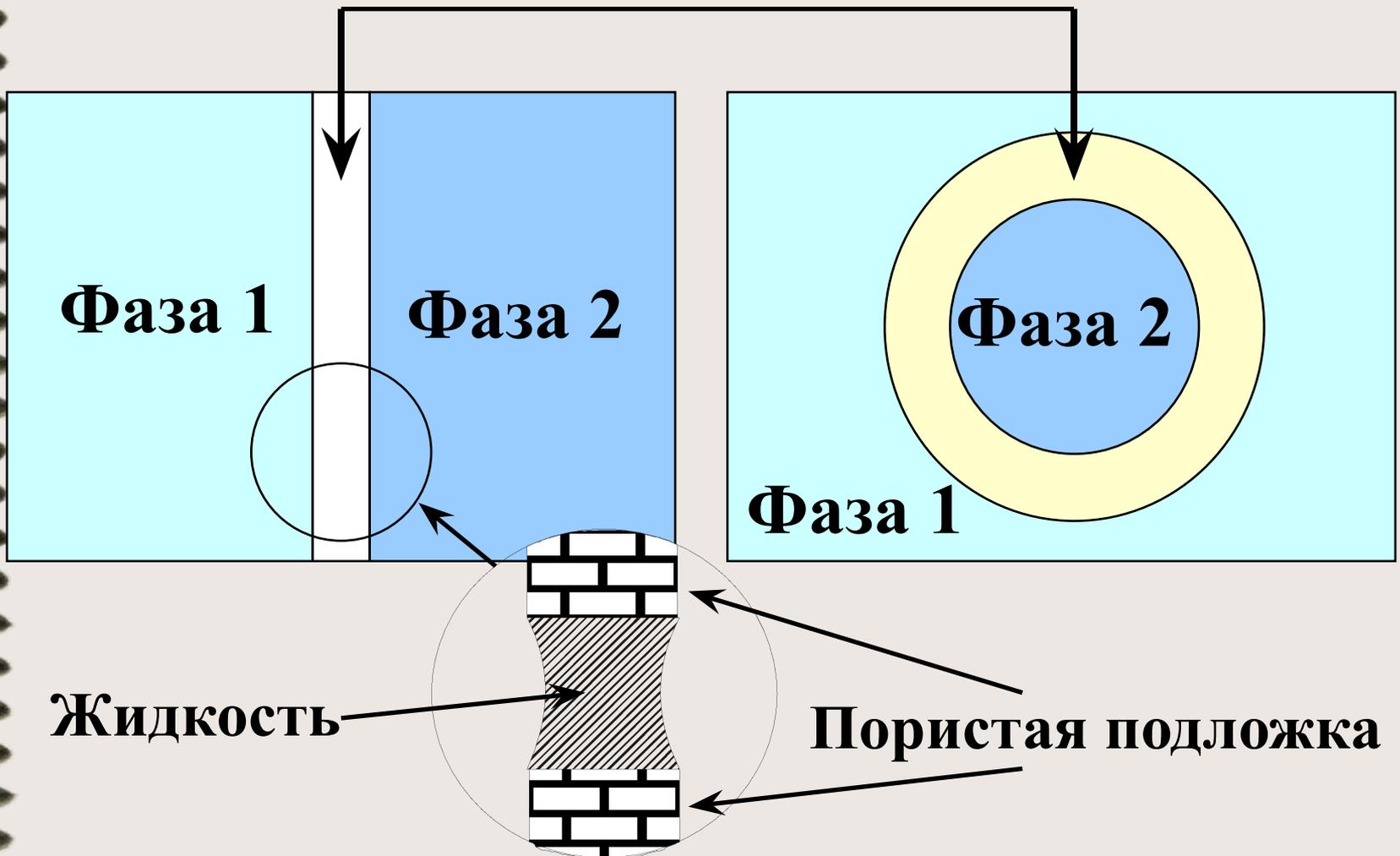
- полимерные, неорганические.

- **Жидкие:**

- импрегнированные жидкие,
- эмульсионные, истинно жидкие.

# Схема двух типов жидких мембран

## Жидкая мембрана



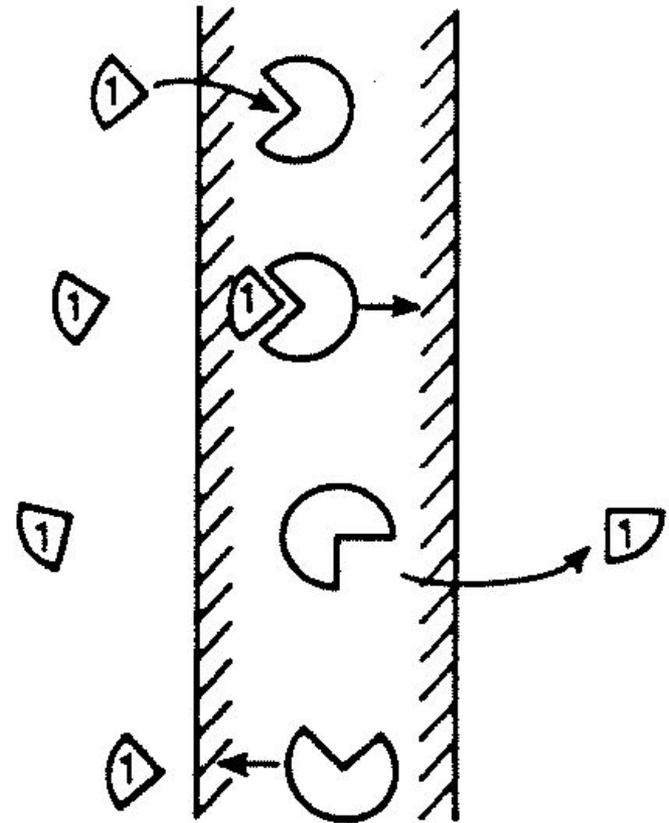
# Механизм транспорта

---

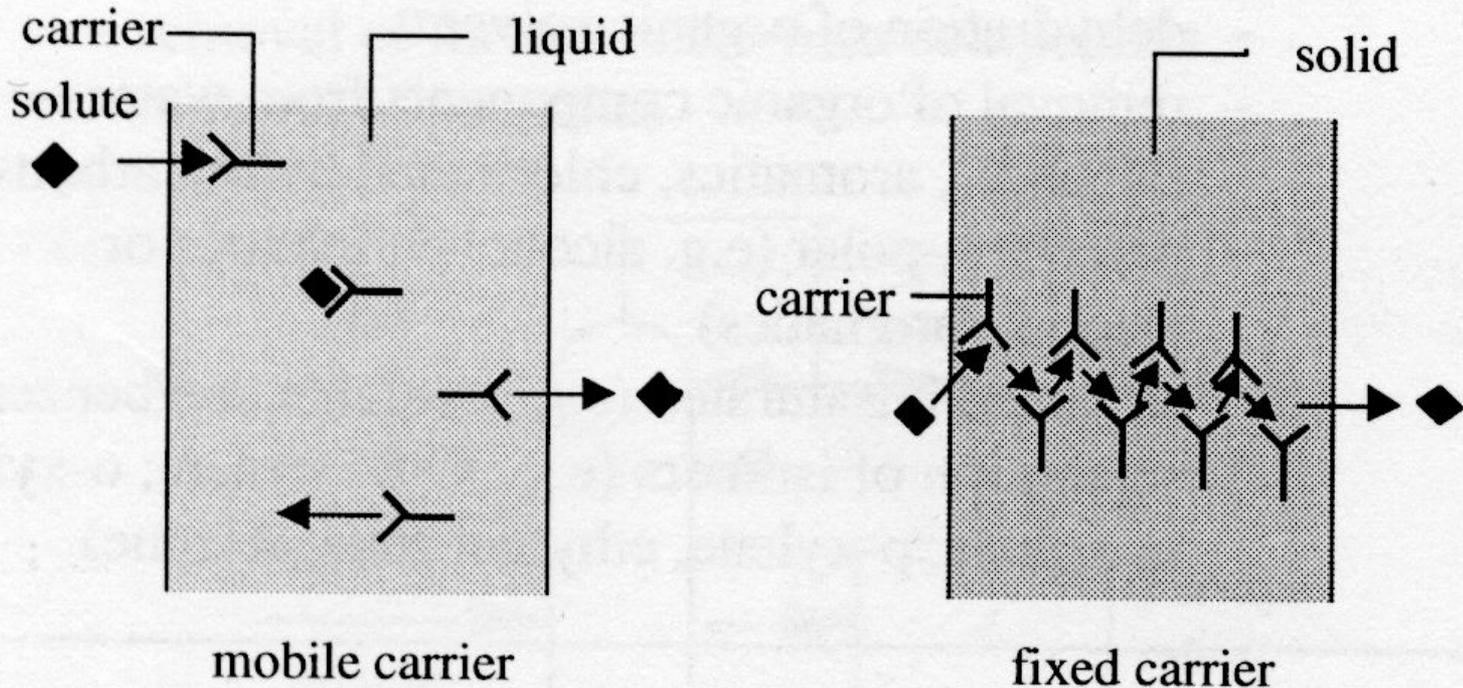
- **Пассивный**
- **Активный**

# Принцип активного транспорта

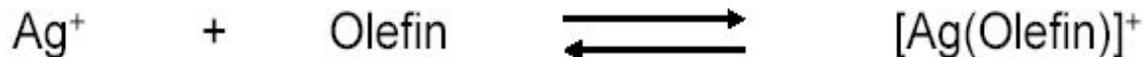
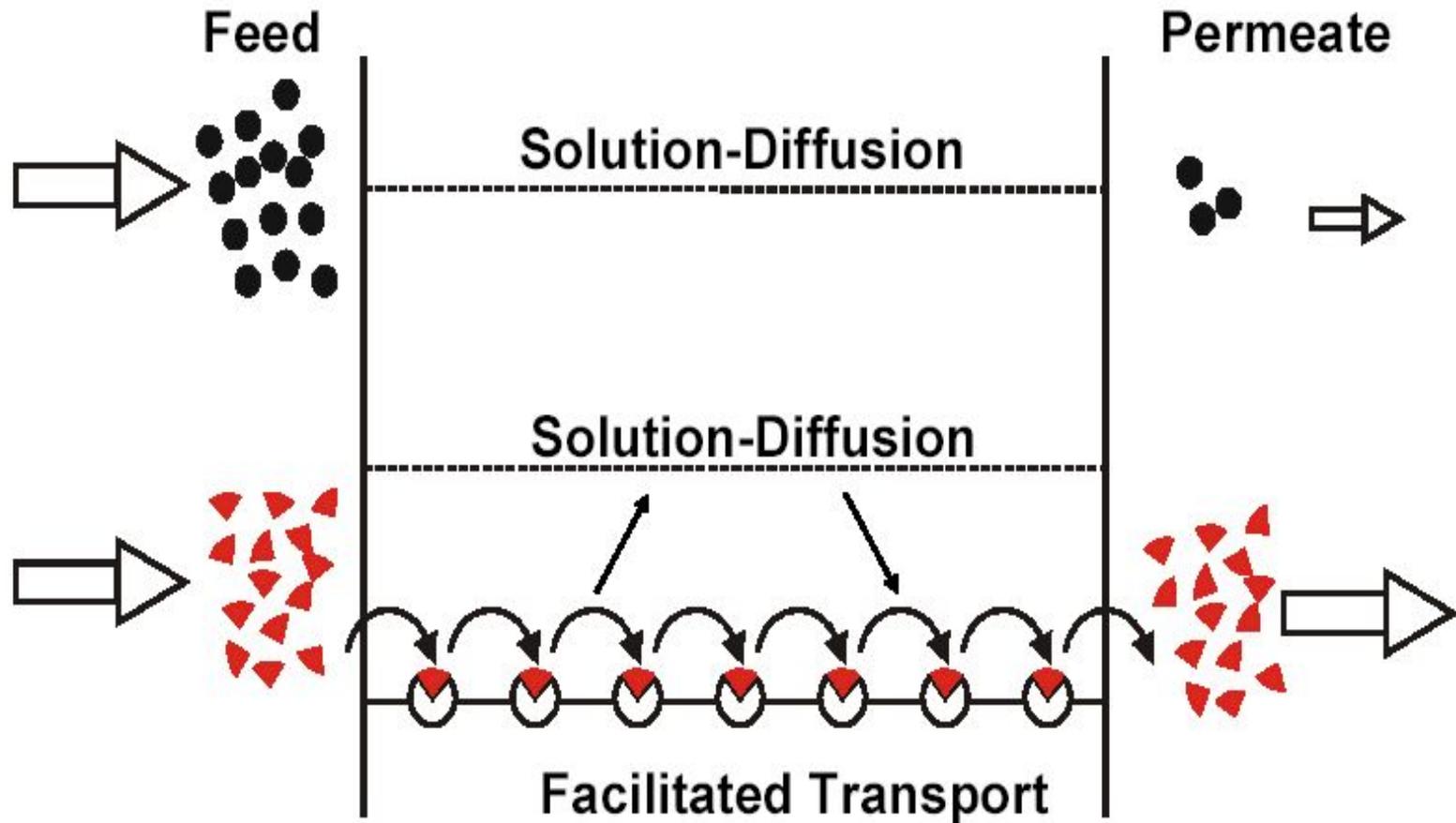
- (1) Solute reacts with carrier
- (2) The resulting complex diffuses across the membrane
- (3) The solute is released into a solution of low, concentration solute
- (4) The uncomplexed carrier diffuses back



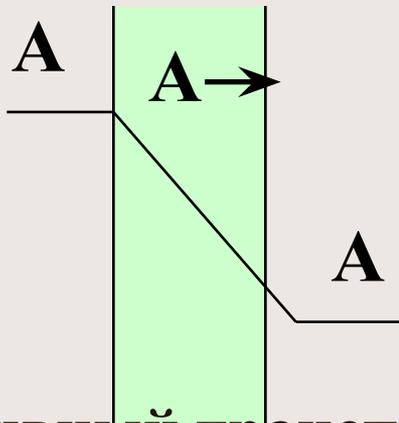
# Активный транспорт с подвижными и фиксированными носителями



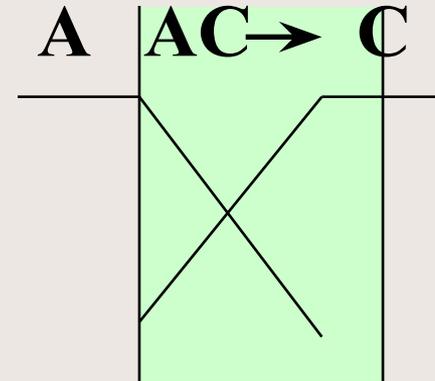
# Fixed carrier membranes for olefin separation



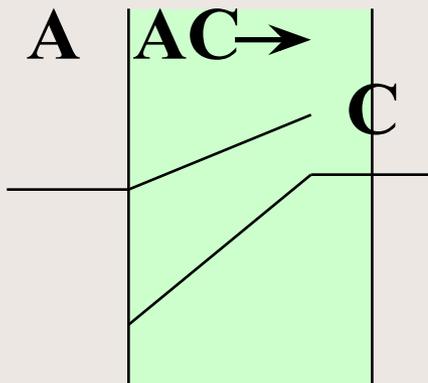
# Механизмы транспорта с носителем



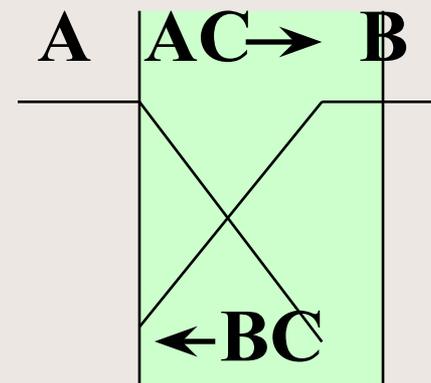
Пассивный транспорт



Облегченный транспорт



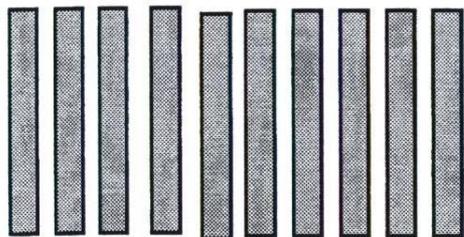
Транспорт против градиента



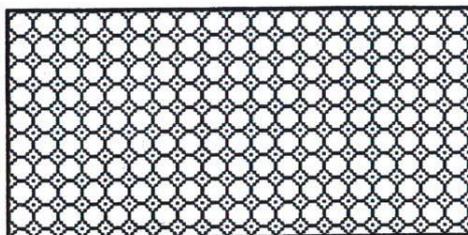
Сопряженный транспорт

# Различные морфологии мембран

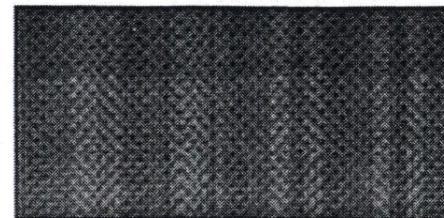
## Симметричные мембраны



porous cylindrical



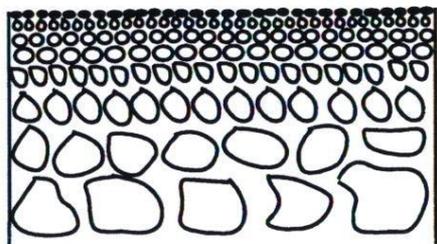
porous web-or sponge



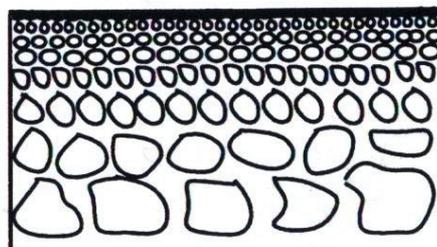
dense polymer film

## Асимметричные мембраны

### Пористые мембраны



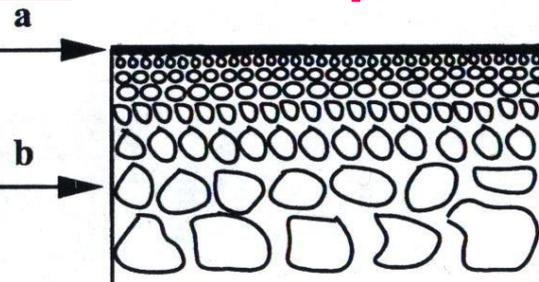
integrally-skinned  
(porous skin layer)



integrally-skinned  
(non-porous skin layer)

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

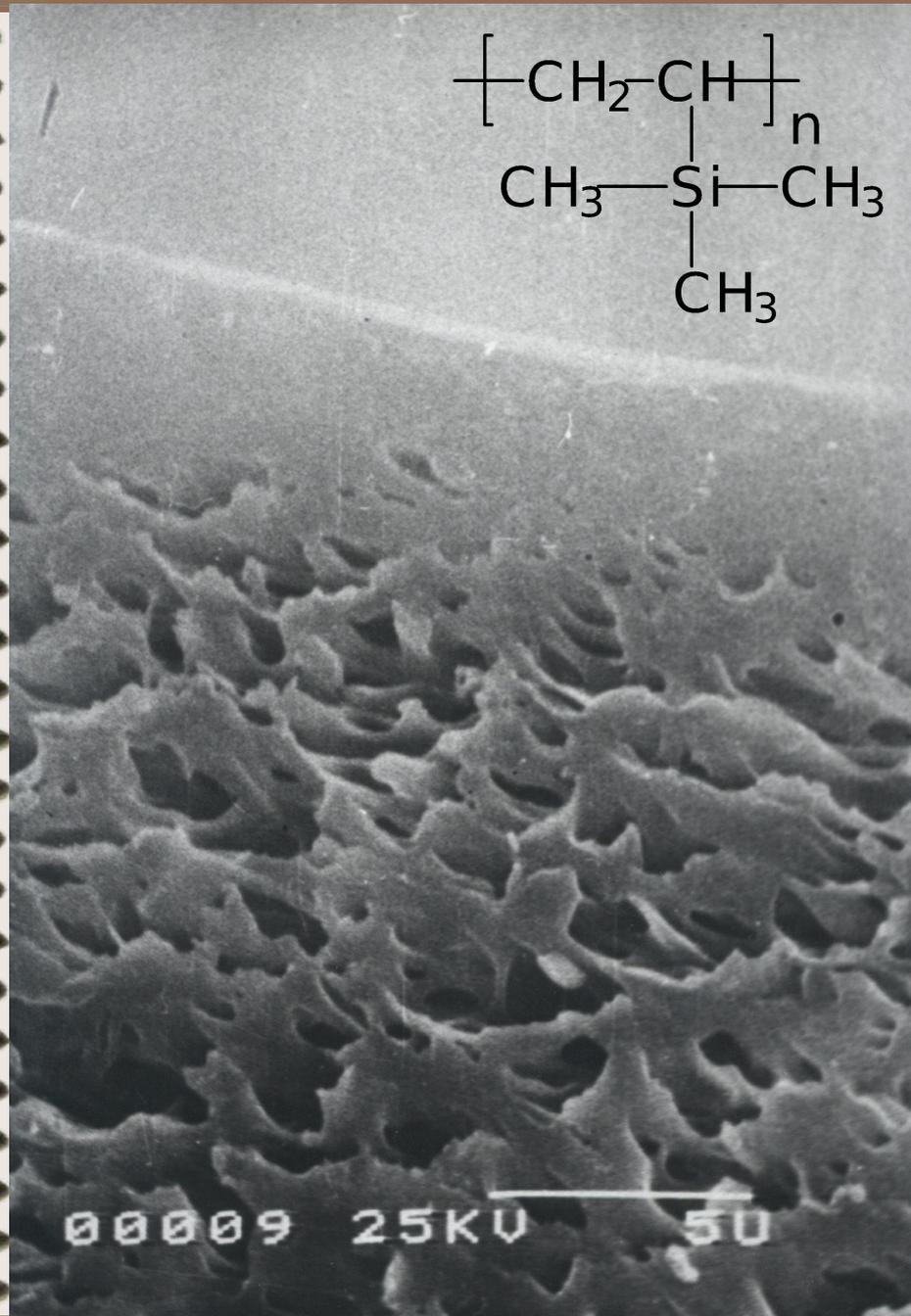
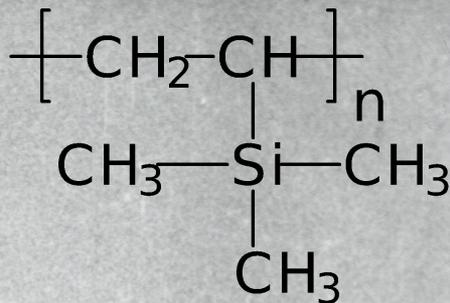
### Непористые мембраны



thin-film composite

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

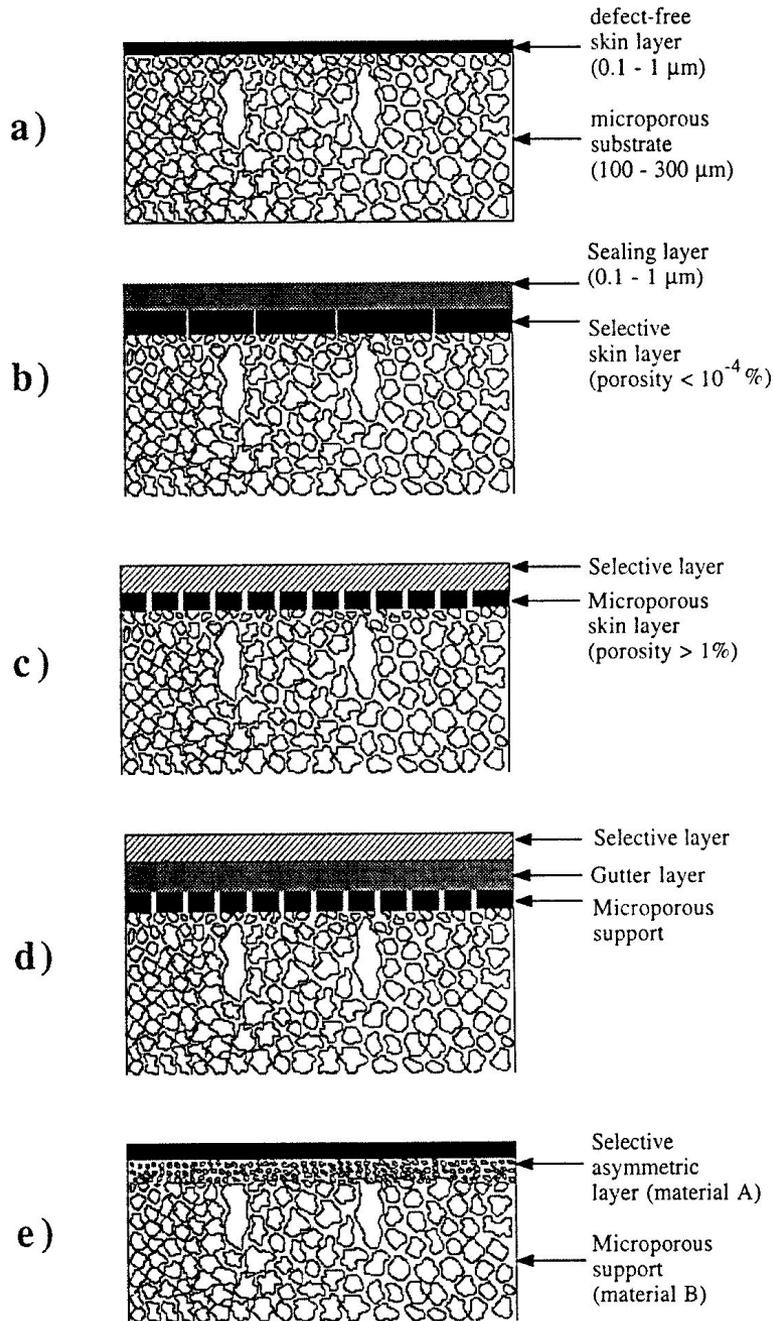
# Мембрана ПВТМС (ИНХС РАН)



Плотный  
поверхностный  
слой  
“Skin”

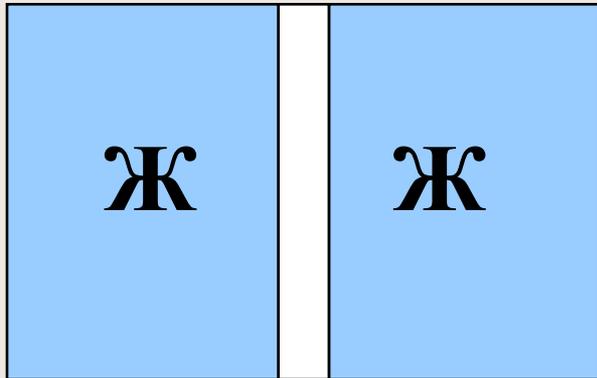
$l=0,2\mu$

Пористая  
подложка

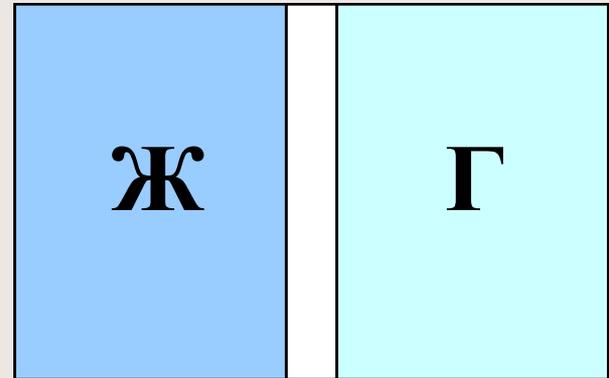
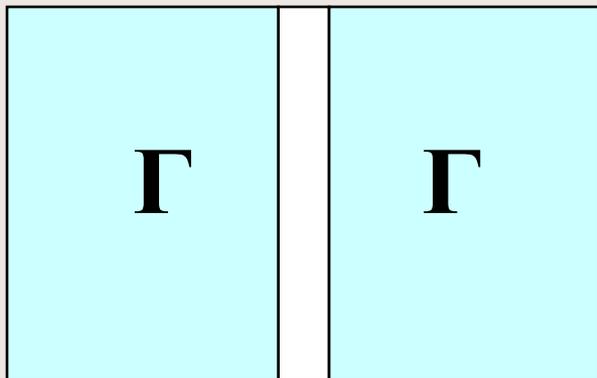


# Различные типы композиционных мембран

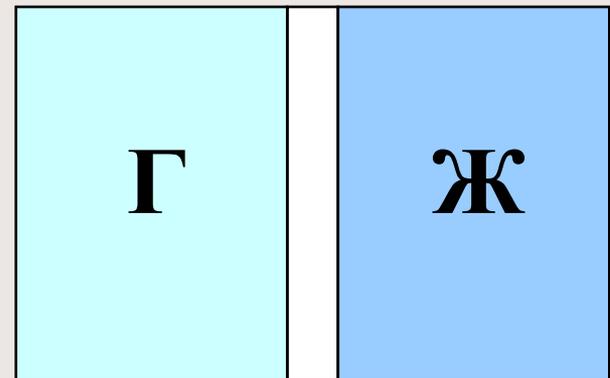
# Мембранные процессы



→  
Движущая сила

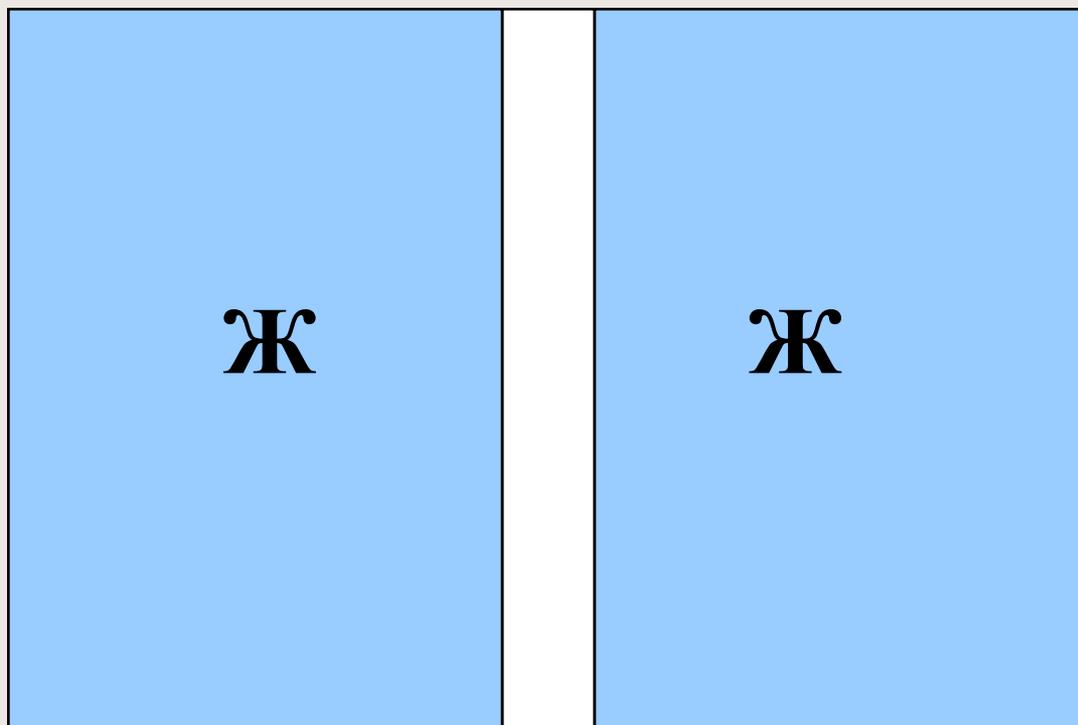


→  
Движущая сила



# Обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, диализ

---



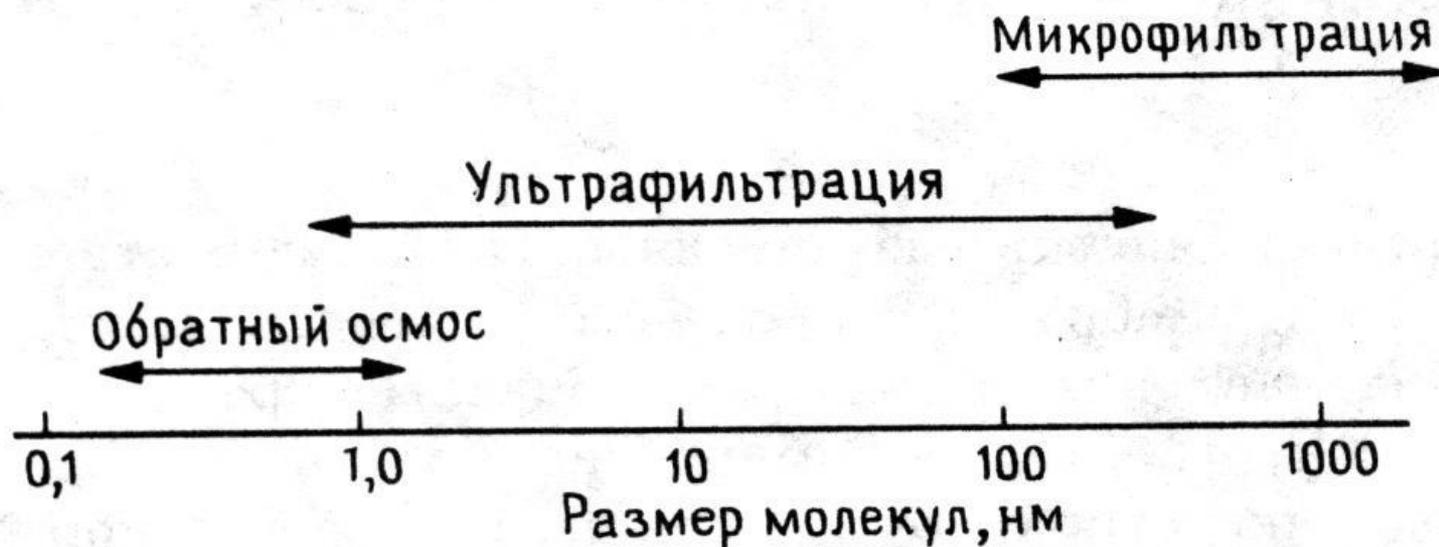
# Баромембранные процессы



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

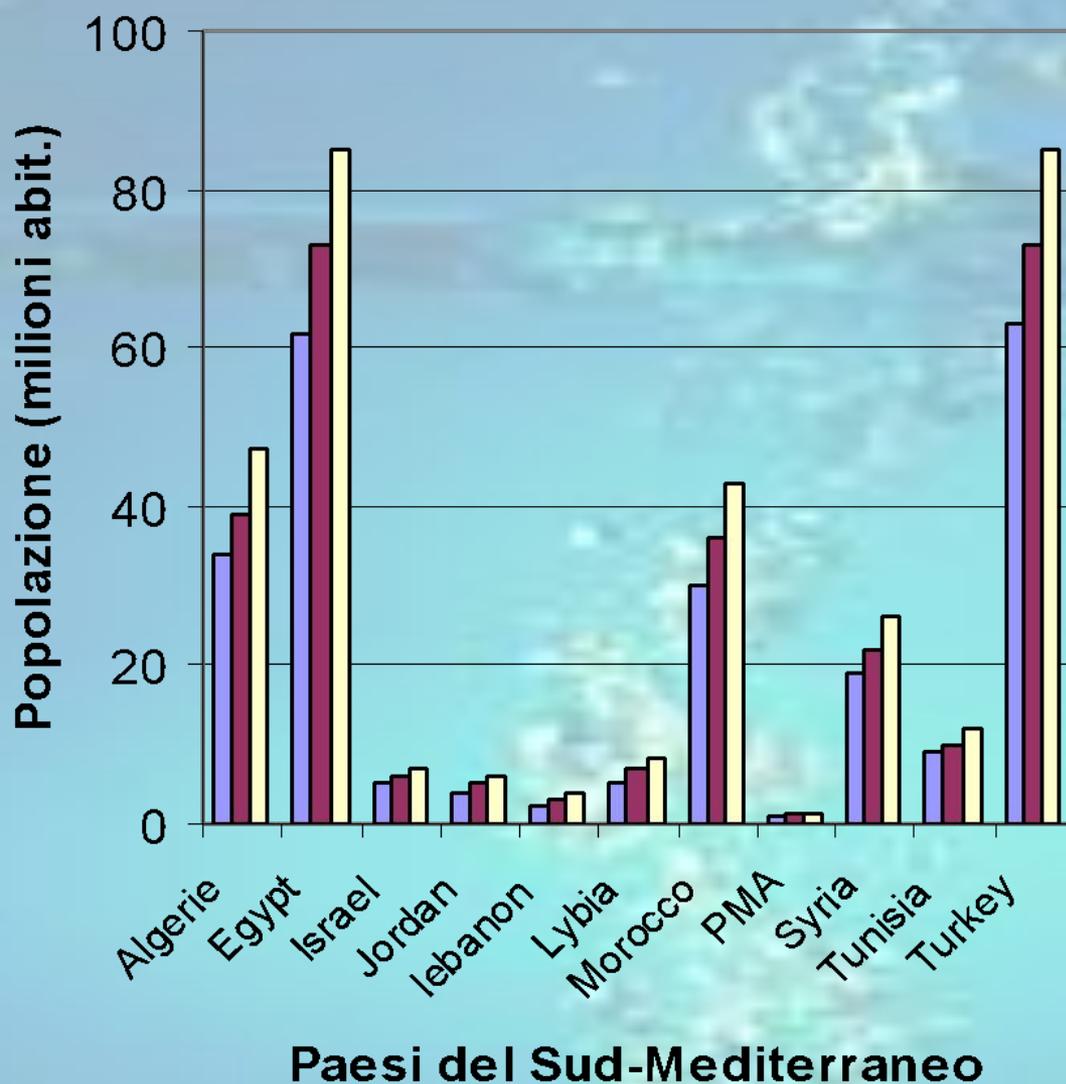


# Размеры разделяемых молекул



# ПОТРЕБНОСТЬ В ВОДЕ

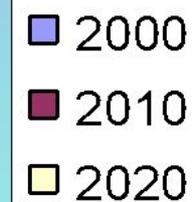
Расход воды на душу населения : 1000 м<sup>3</sup>/год



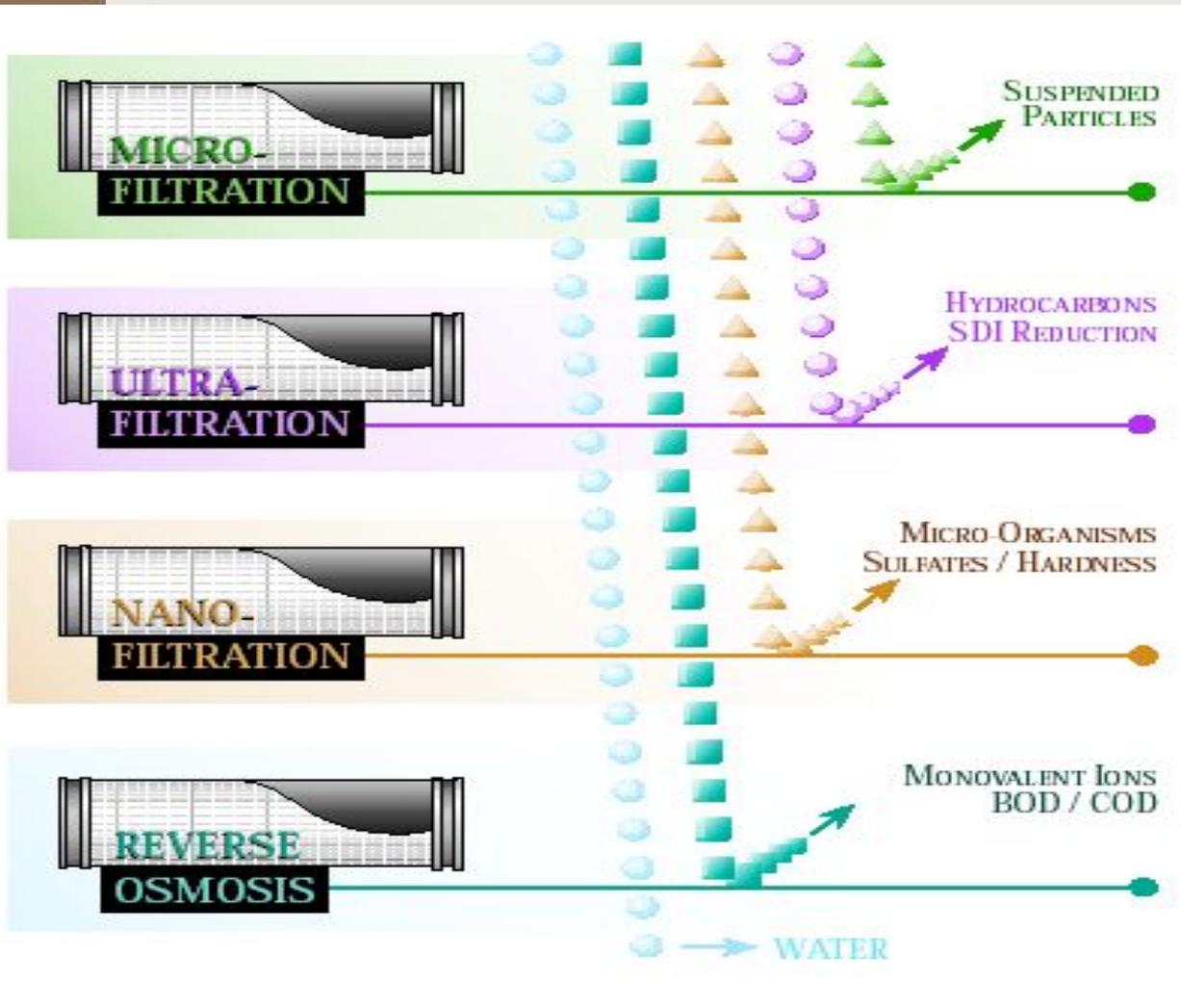
Бытовые нужды: 9%

Промышленность: 23%

Сельское хозяйство: 68%



# МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ



# Микрофилтрация

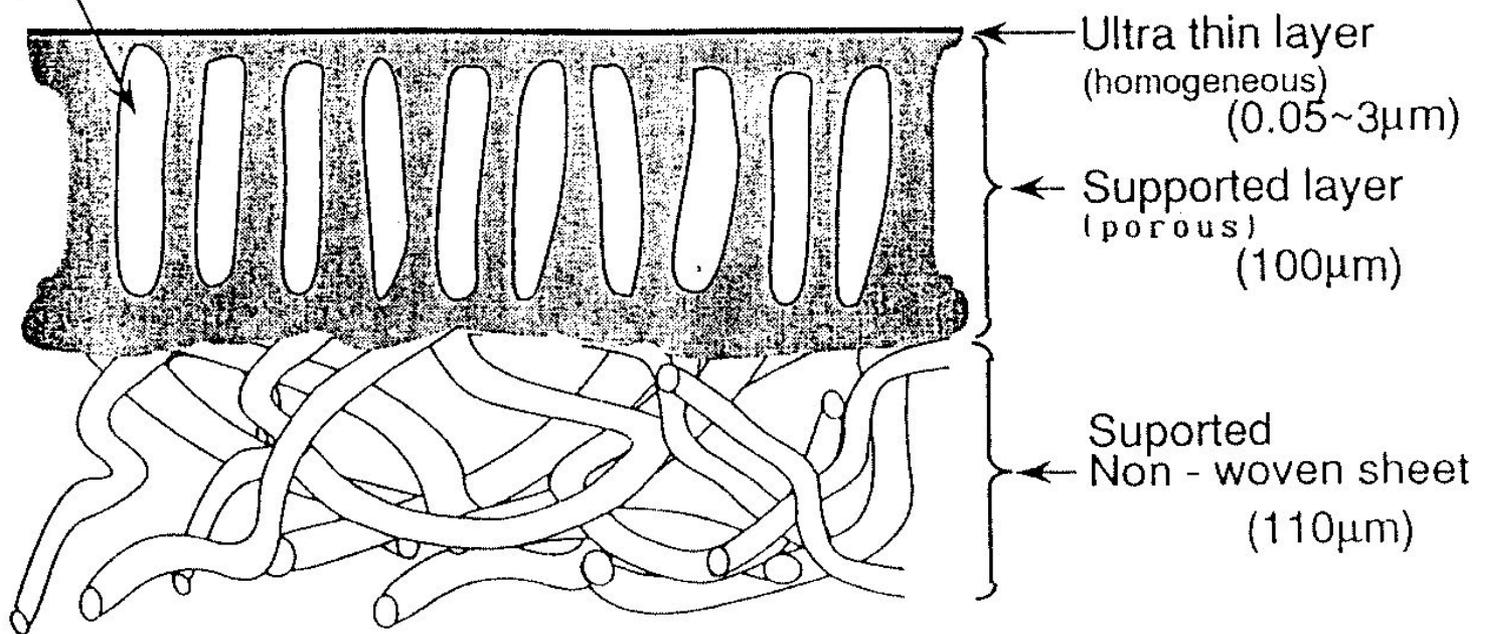
|                    |   |
|--------------------|---|
| Движущая сила      | Давление (<2 атм)                             |
| Размер пор         | 0,05 – 10 мкм                                 |
| Тип мембраны       | Симметричная,<br>пористая                     |
| Объекты разделения | Суспензии,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

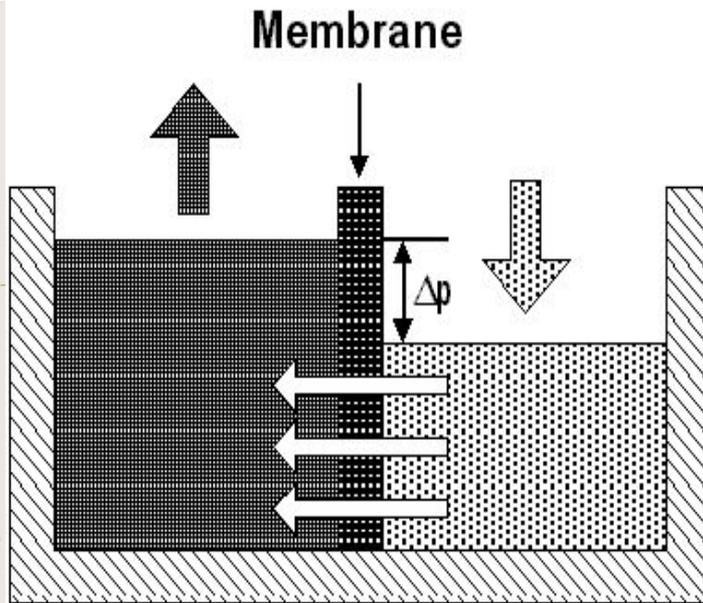
# Ультрафильтрация

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

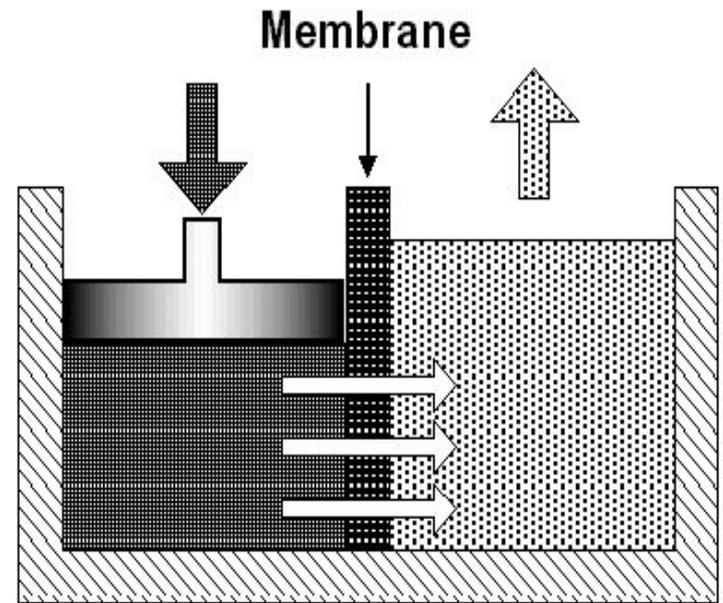
# Композиционная ультрафильтрационная мембрана

Large voids



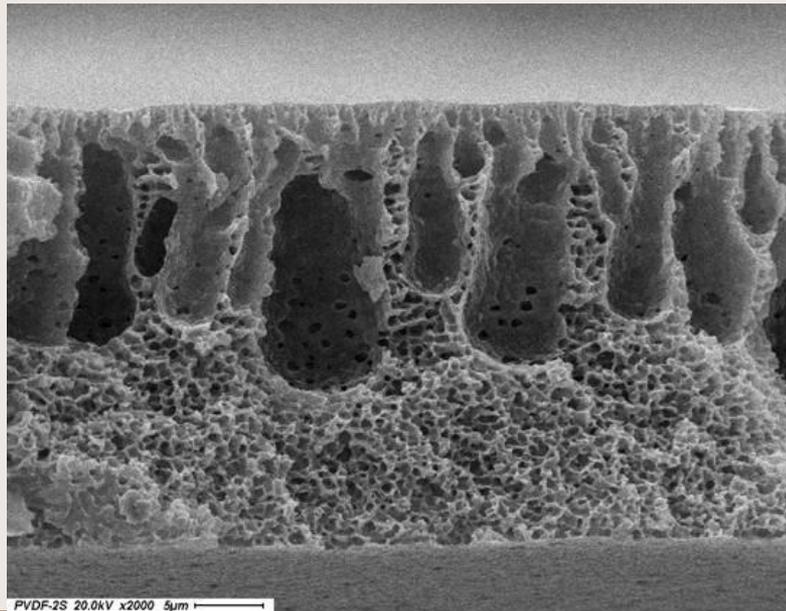


Осмоз



Обратный осмос

**АСИММЕРИЧНАЯ  
МЕМБРАНА**



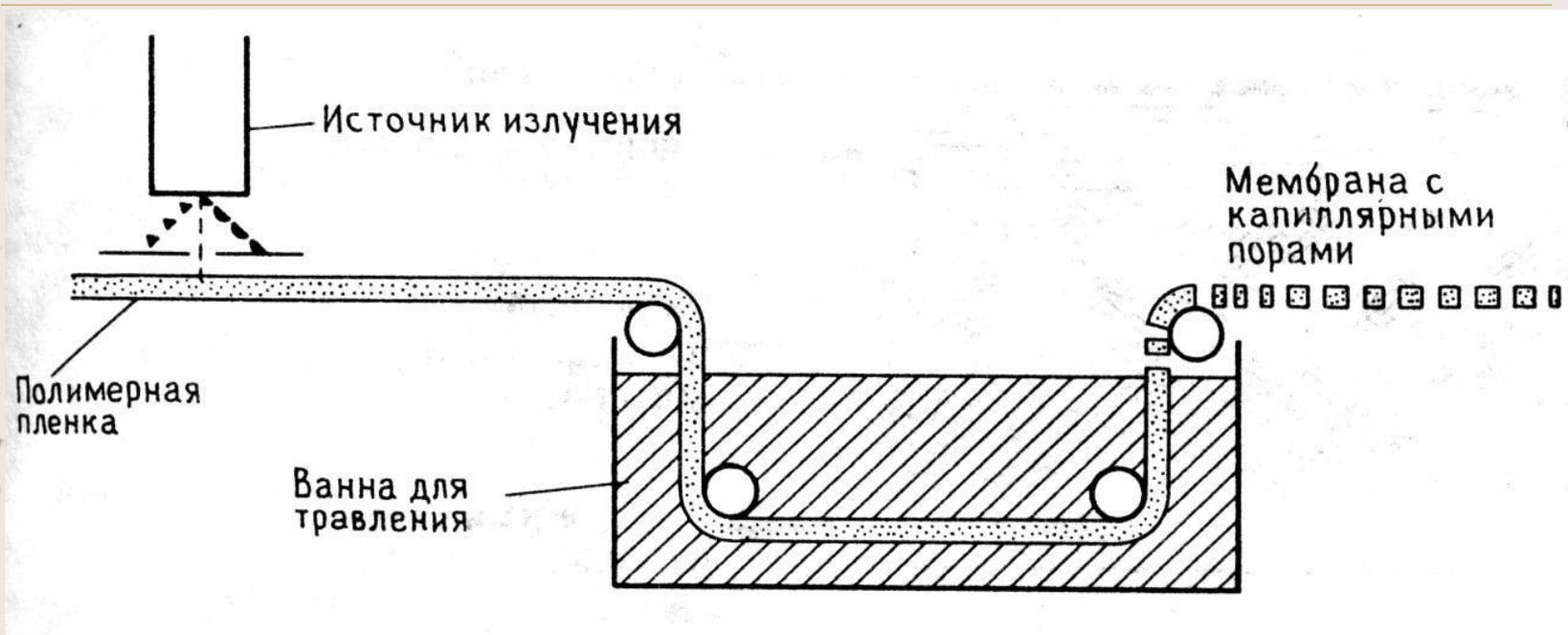
# Обратный осмос

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

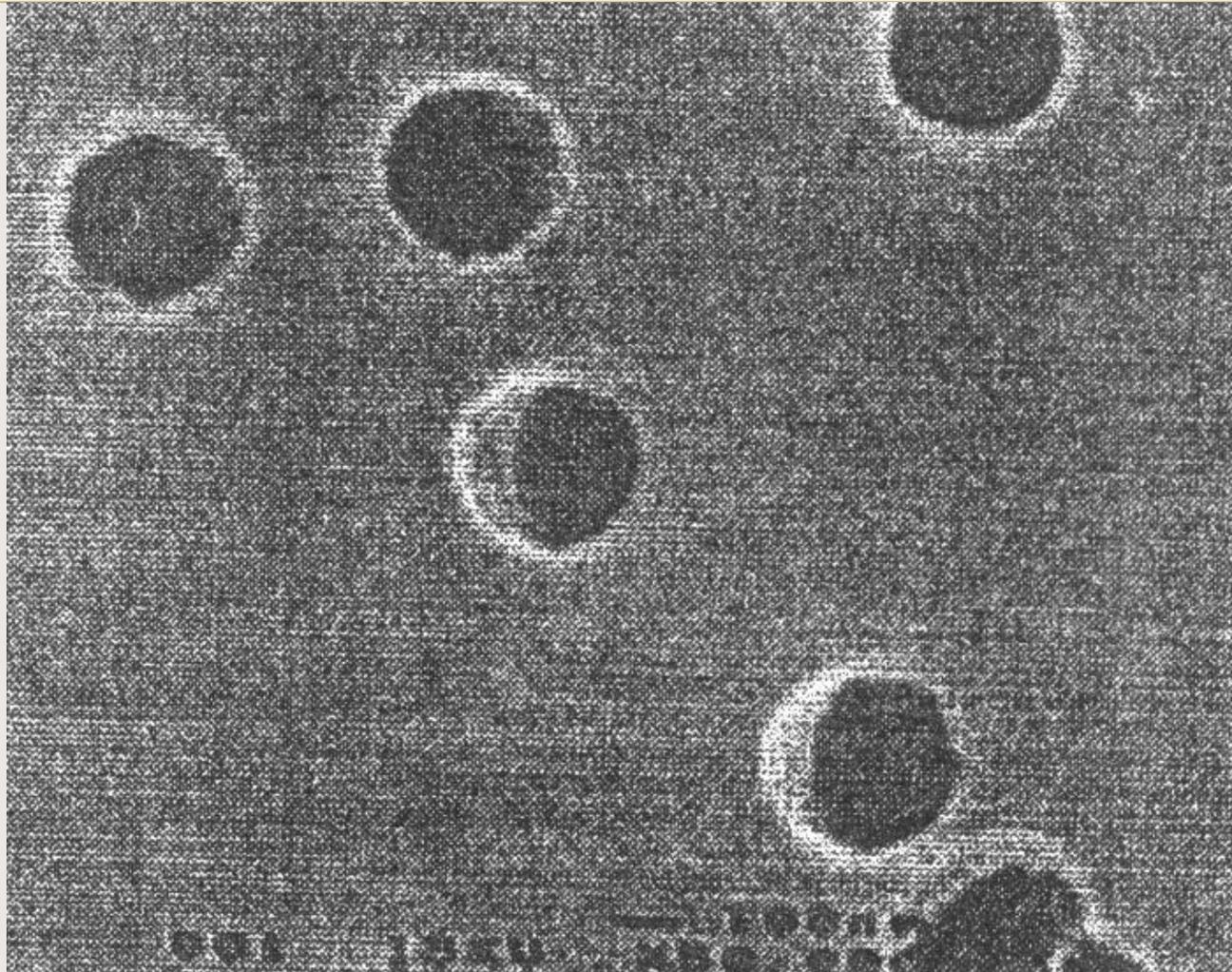
# Диализ

|                      |  |
|----------------------|--|
| Движущая сила        | Разность концентраций  |
| Тип мембраны         | Симметричная, непористая                                     |
| Мембранные материалы | Гидрофильные полимеры  |
| Объекты разделения   | Органические молекулы  |
| Области применения   | <b>Гемодиализ,</b><br>снижение концентрации<br>спирта в пиве |

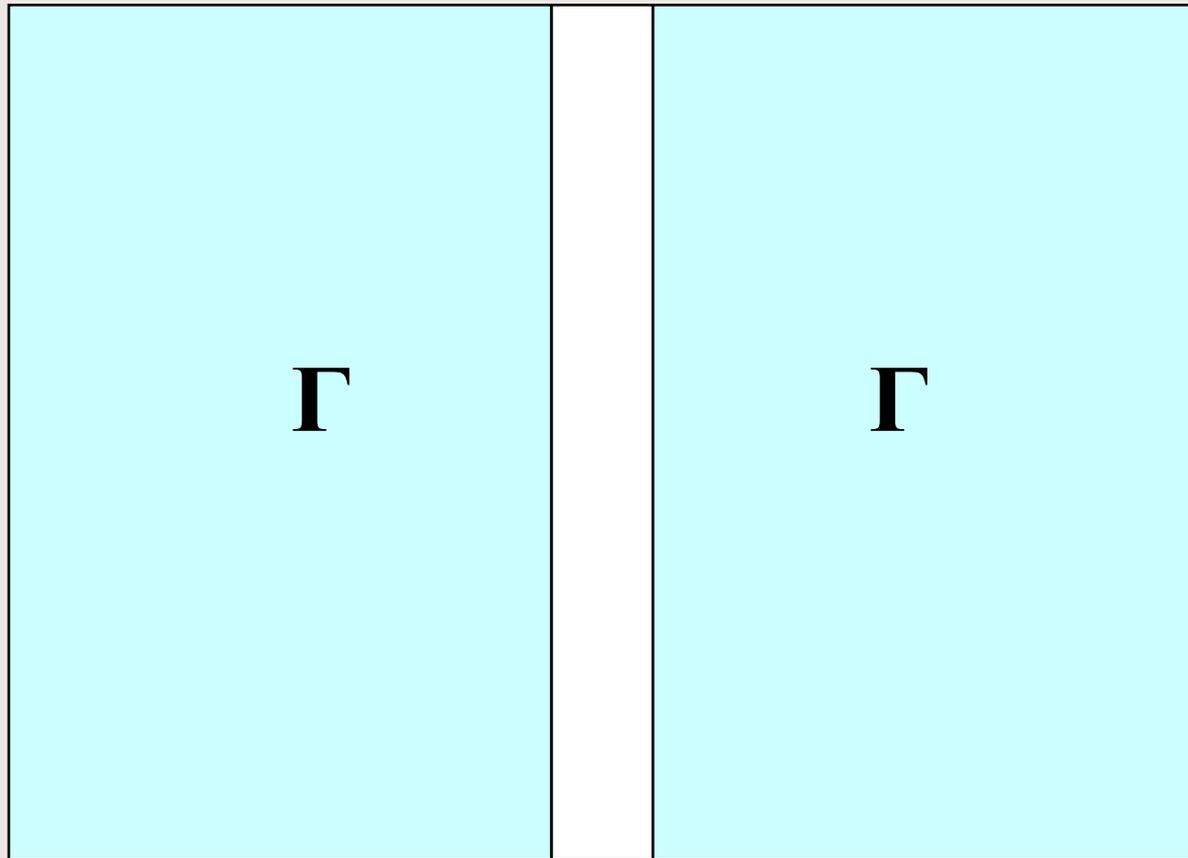
# Получение трековых мембран



# Микрофотография трековой мембраны



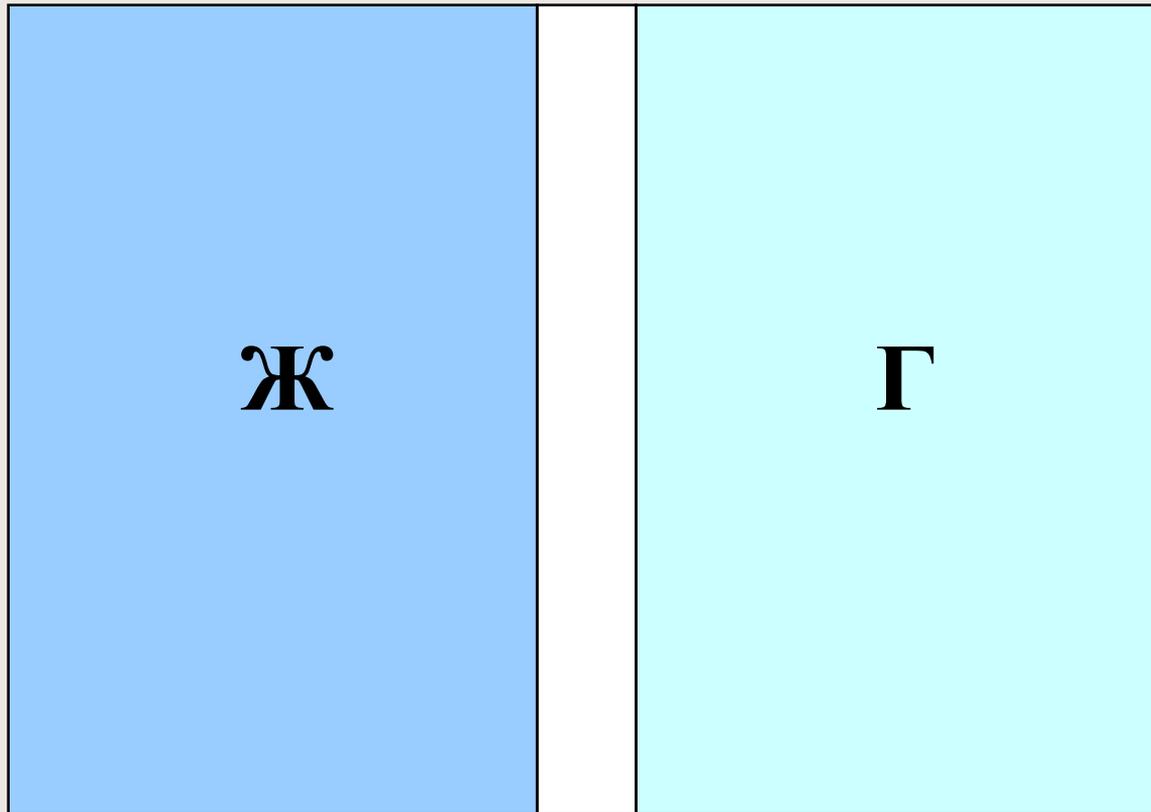
# Газо-и пароразделение



# Газоразделение

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

# Первапорация, мембранная ДИСТИЛЛЯЦИЯ



# Первапорация

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

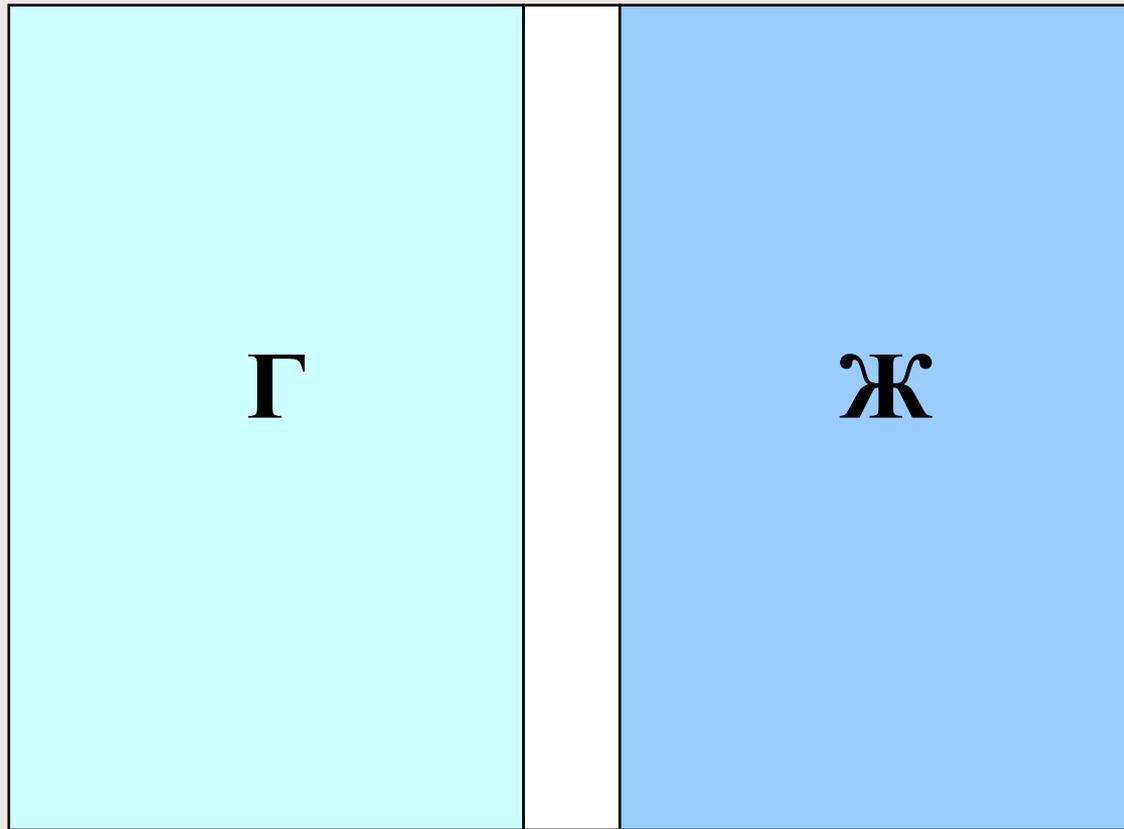
# Мембранная дистилляция



# 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 |

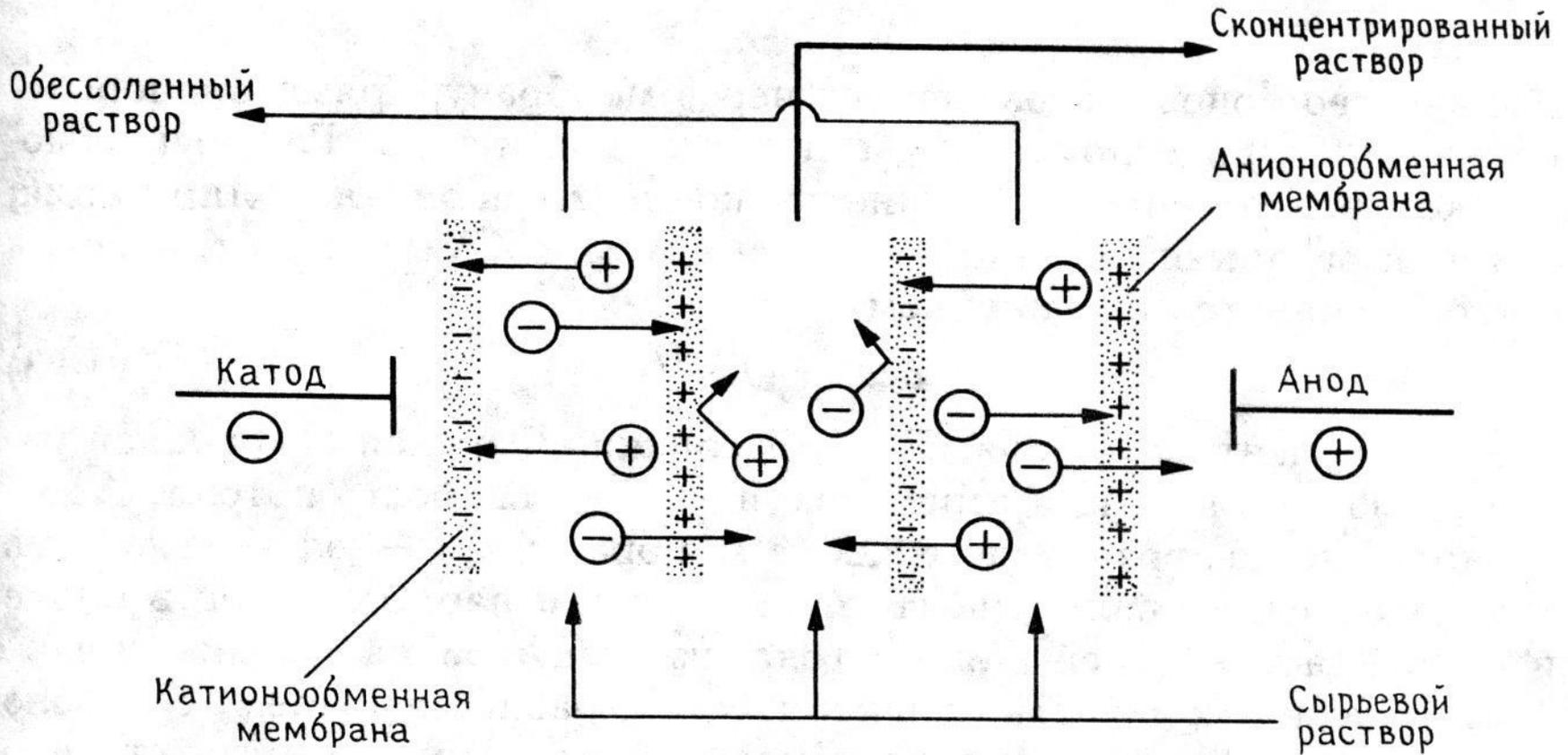
# Пертракция



# 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  |

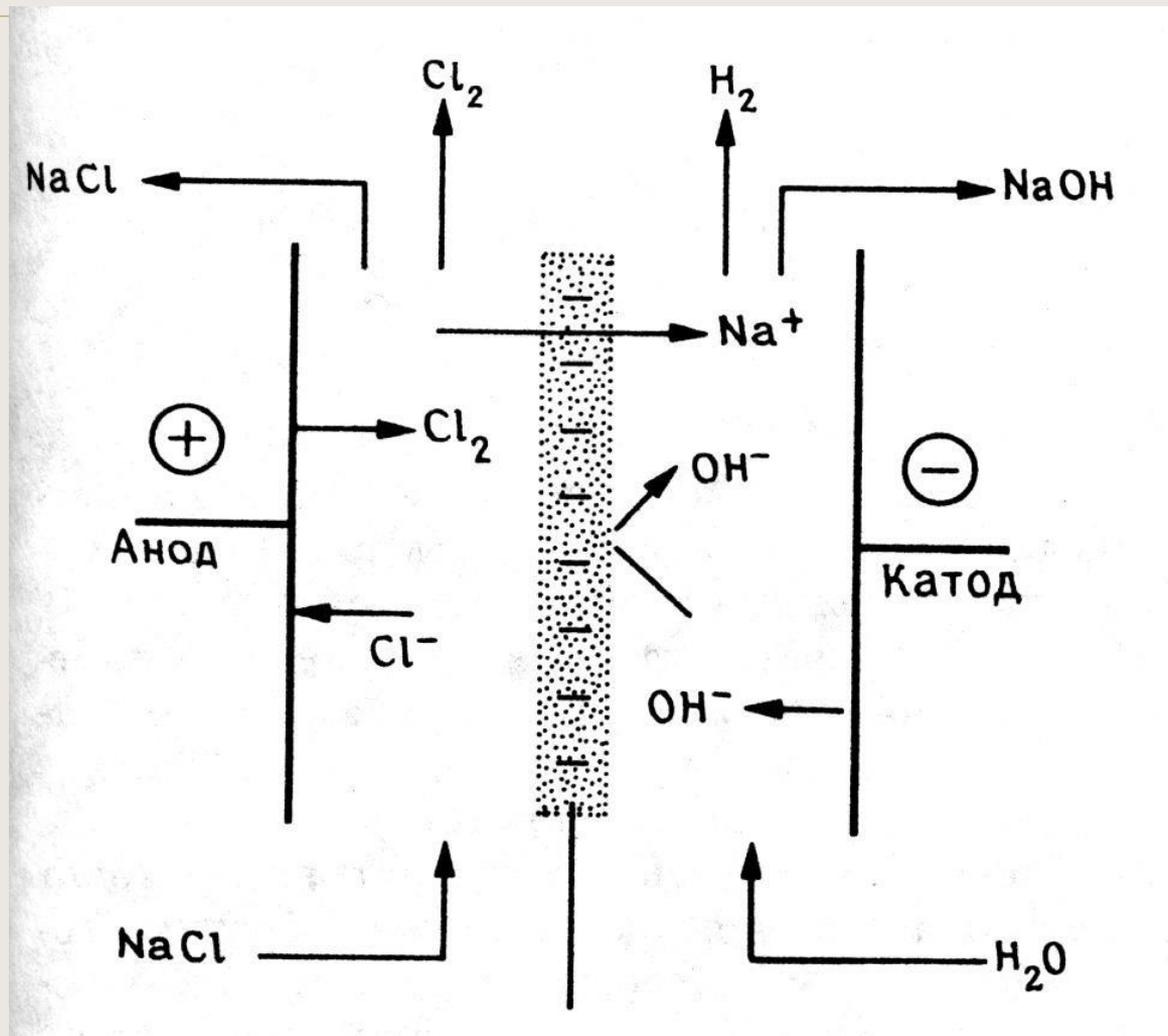
# Электродиализ



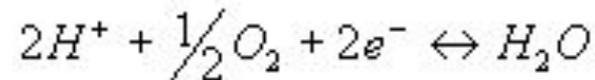
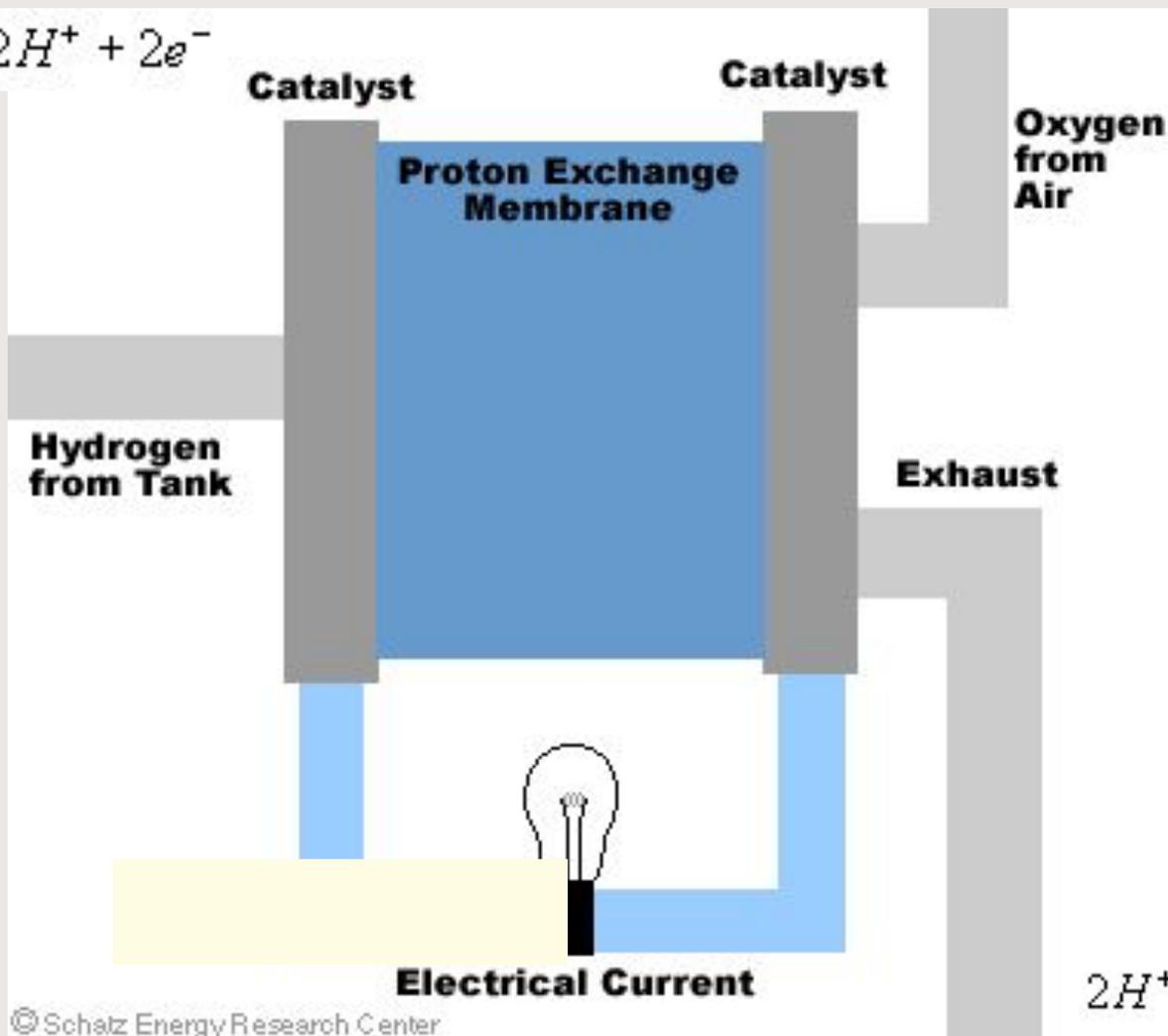
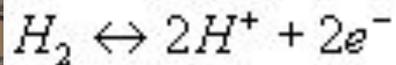
# Электродиализ

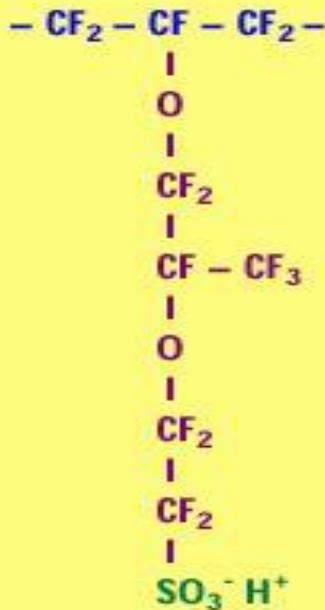
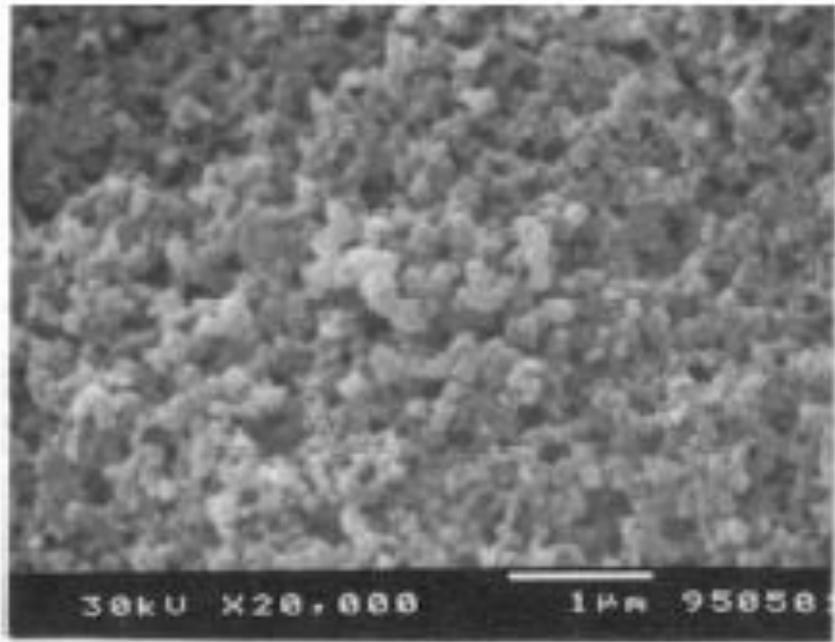
|                      |  |
|----------------------|--|
| Движущая сила        | Разность электрического потенциала                                   |
| Тип мембраны         | Симметричная, непористая катионообменная, анионообменная, биполярная |
| Мембранные материалы | Сшитые полиэлектролиты   |
|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

# Получение хлора и щелочи



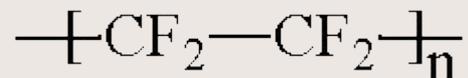
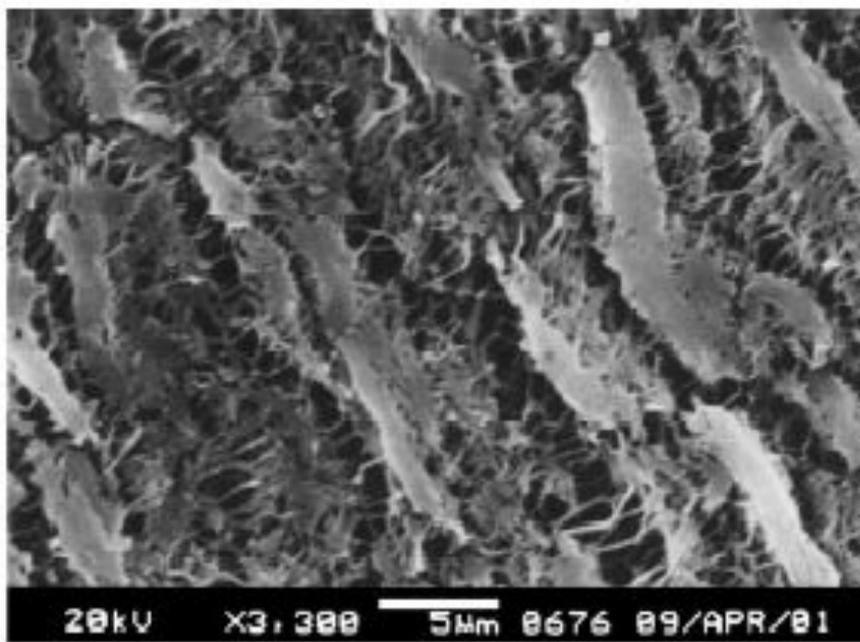
# ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ





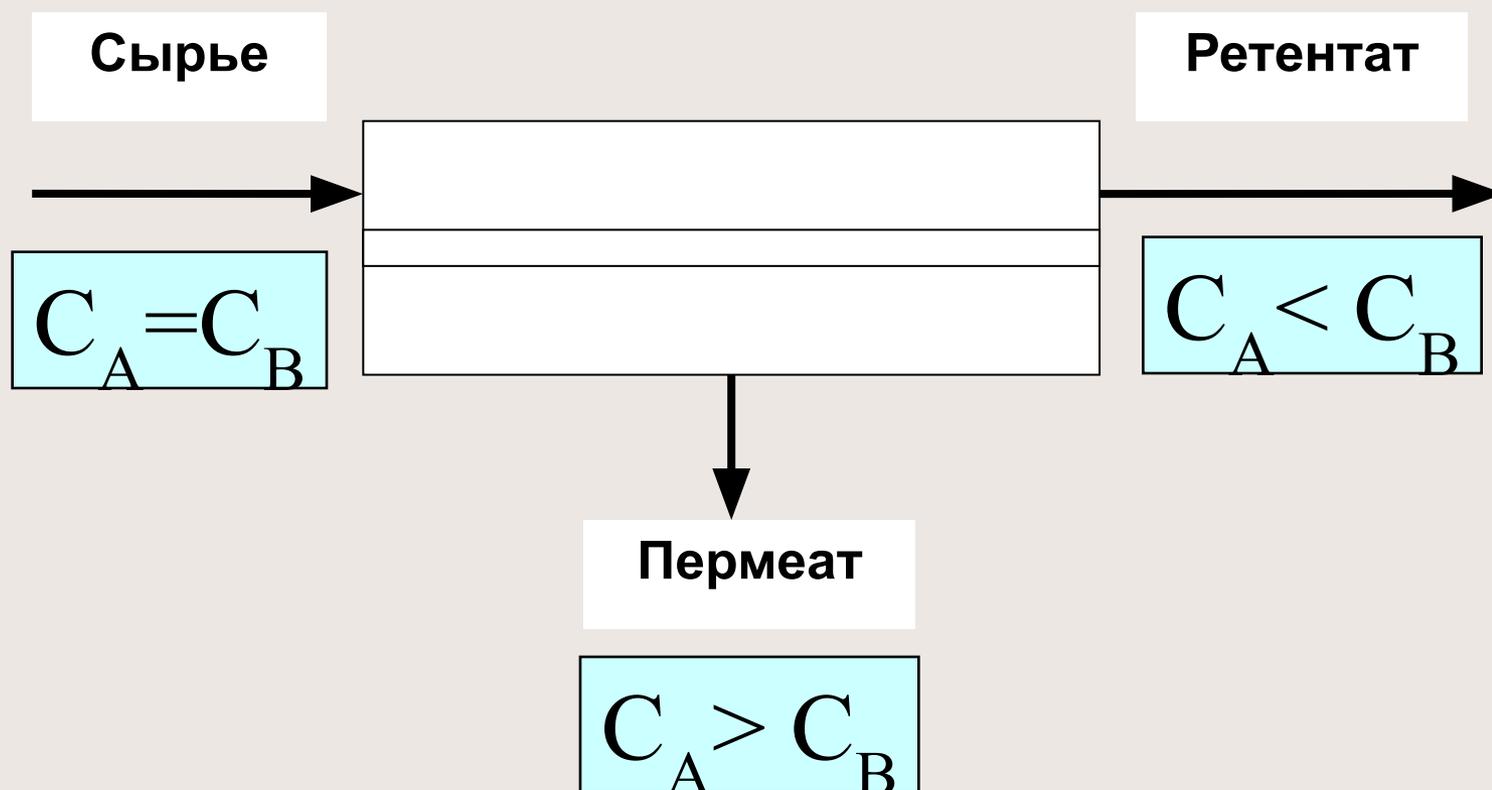
**Nafion**

## Протонпроводящие мембраны

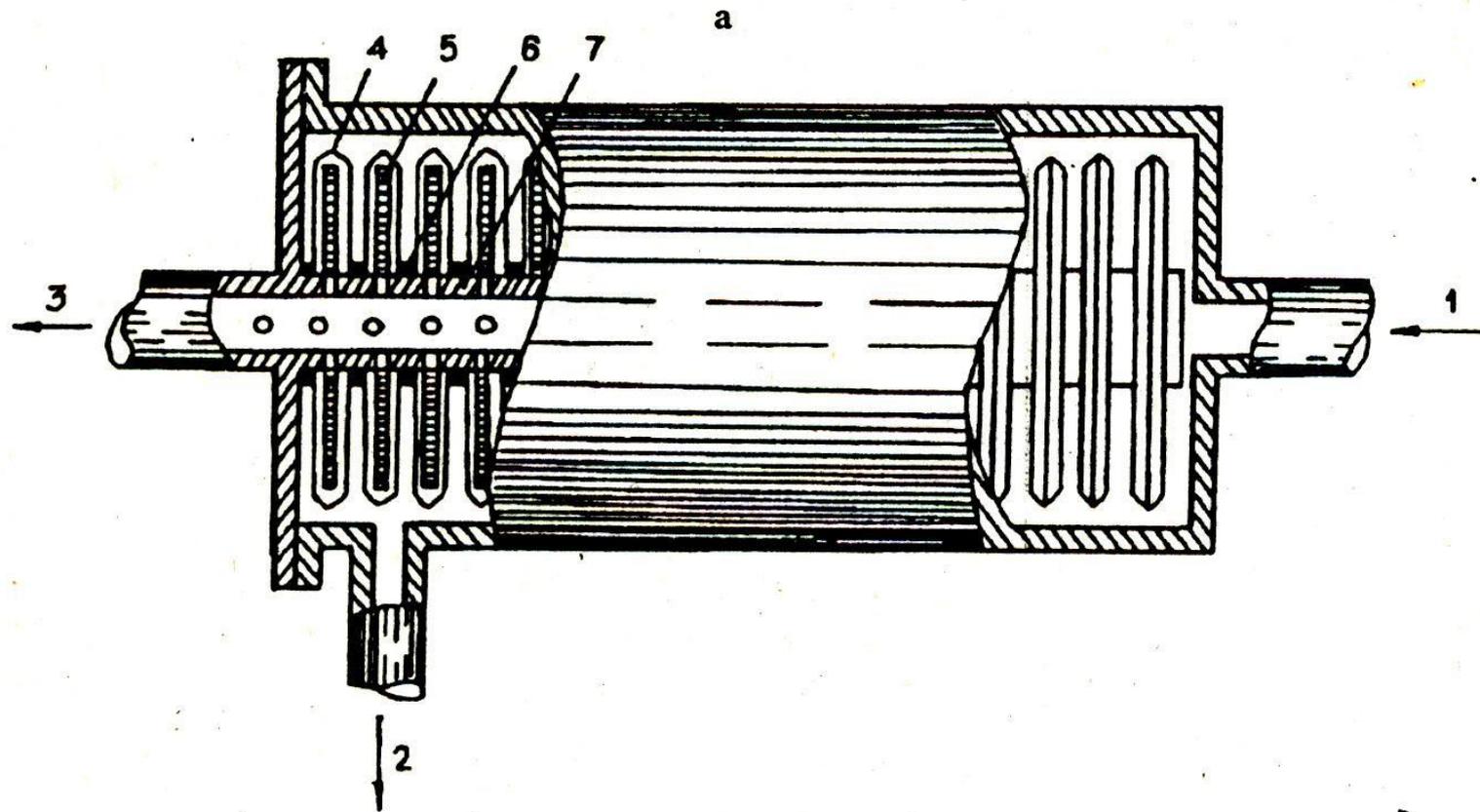


**Nafion/PTFE**

# Принцип мембранного разделения

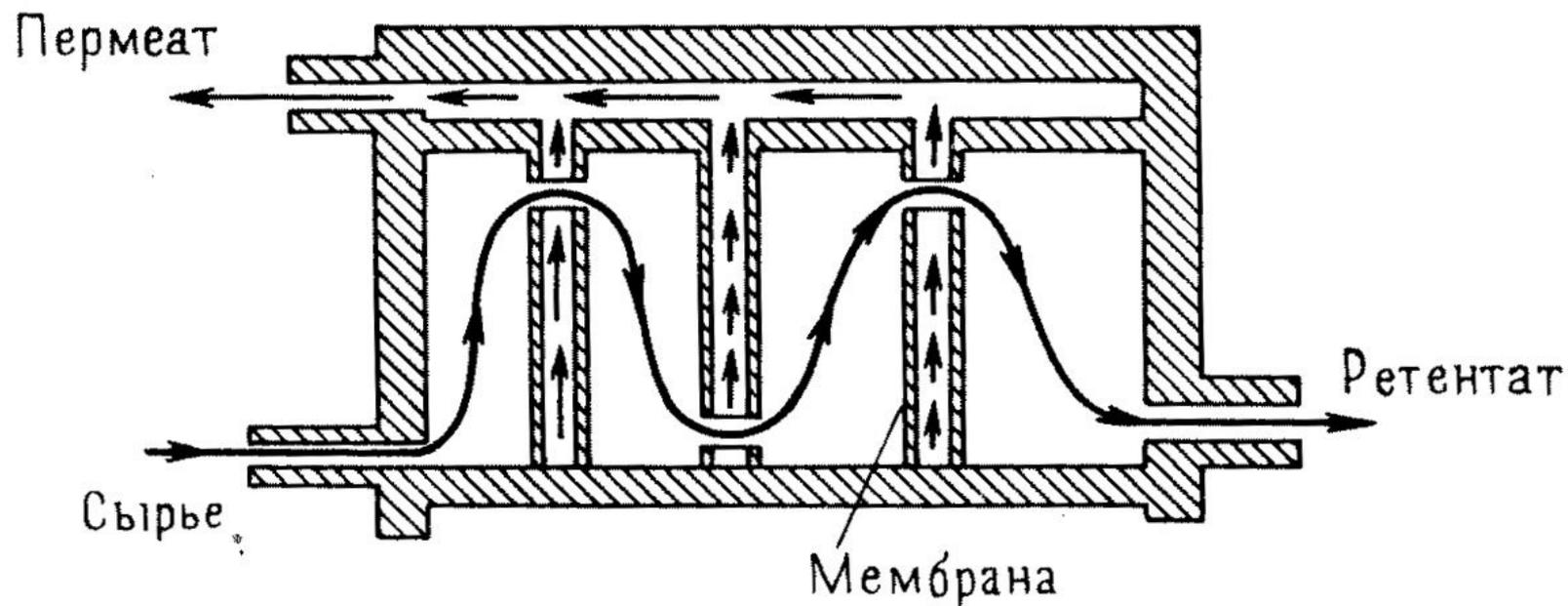


# Плоскорамный модуль

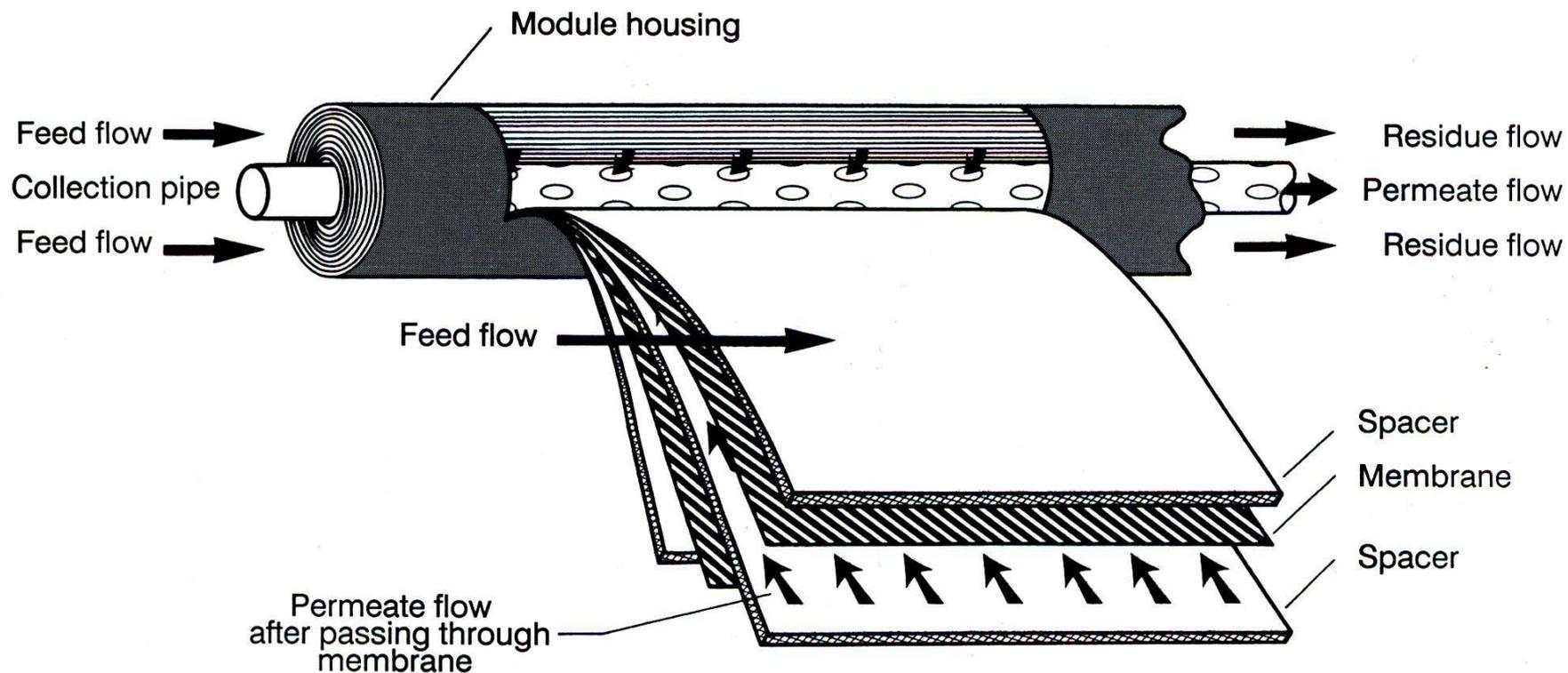


# Потоки в плоскосторамном модуле

б



# Спиральный модуль



# Половолоконный модуль

Retentate



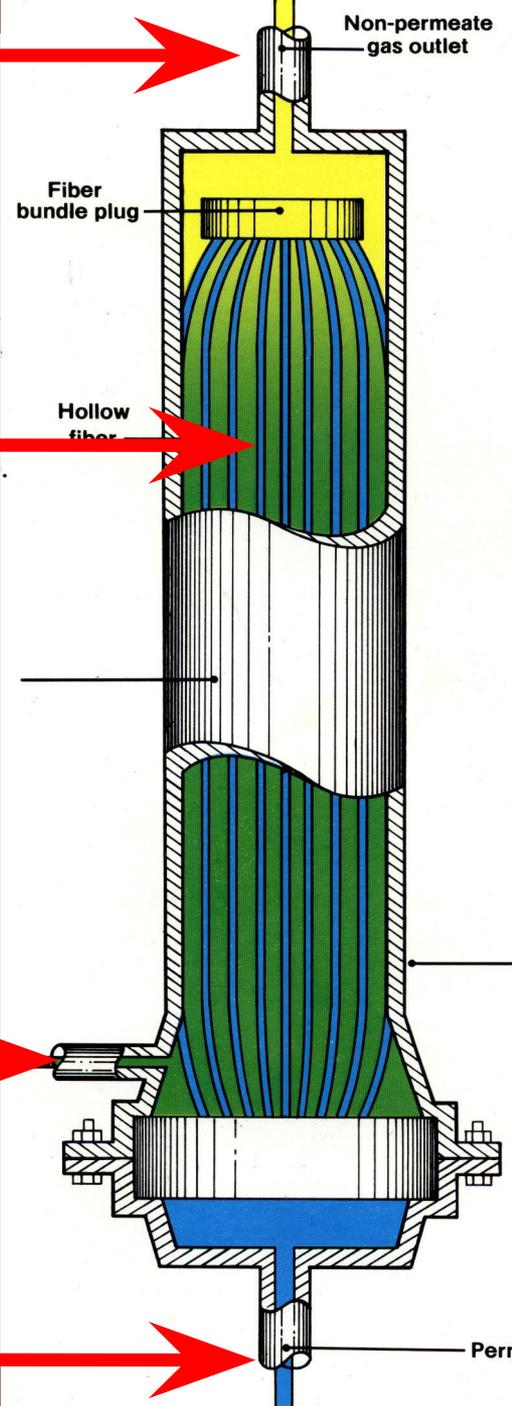
Hollow fibers



Feed

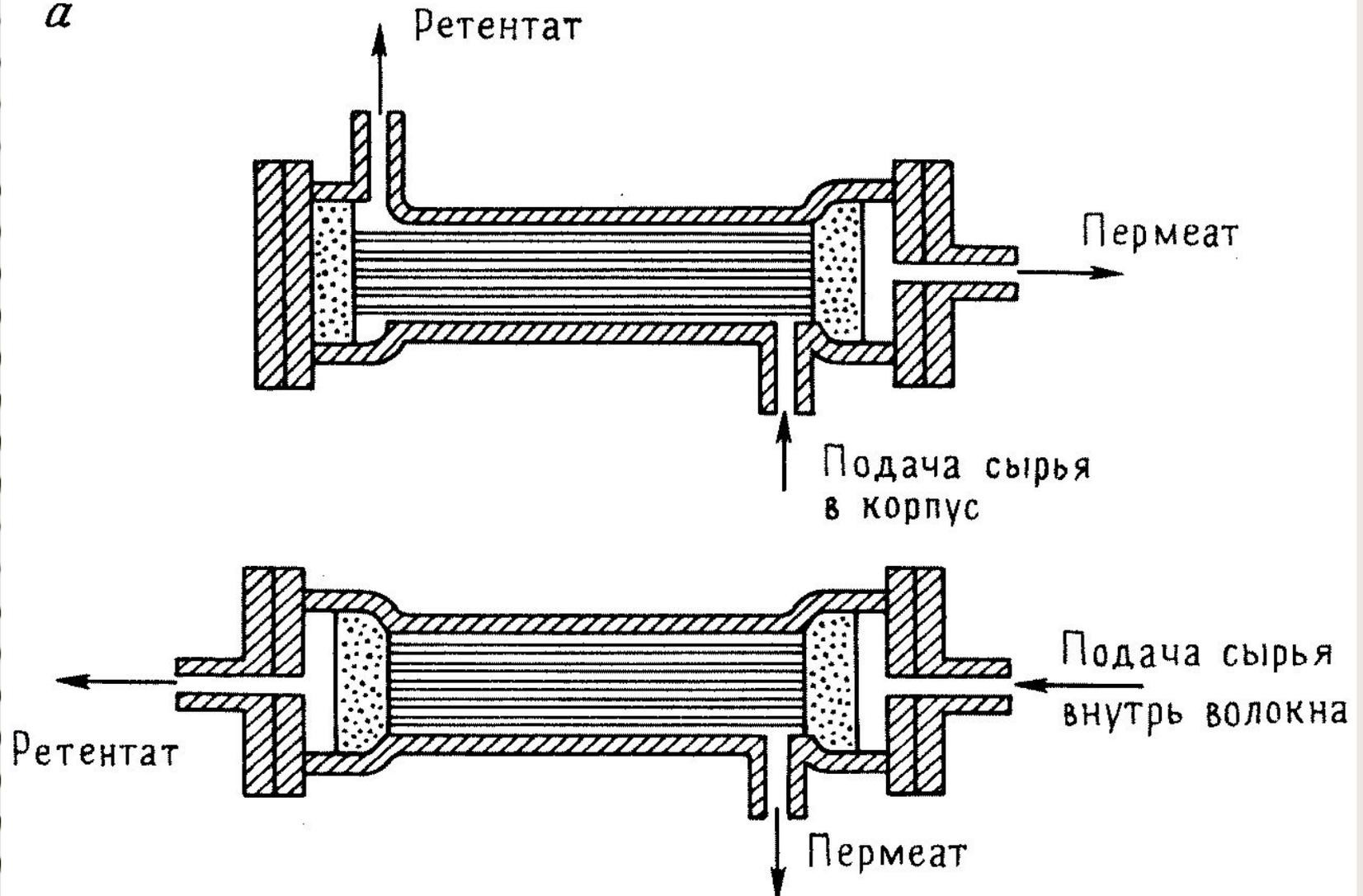


Permeate



# Половолоконный модуль

*a*



# Конфигурация модуля

| <b>ТИП</b>            | <b>S/V, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup></b> |
|-----------------------|---|
| <b>Половолоконный</b> | <b>10,000</b>                           |
|                       |   |
| <b>Спиральный</b>     | <b>300-1000</b>                         |
| <b>Плоскорамный</b>   | <b>100-400</b>                          |

# 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**