

# **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

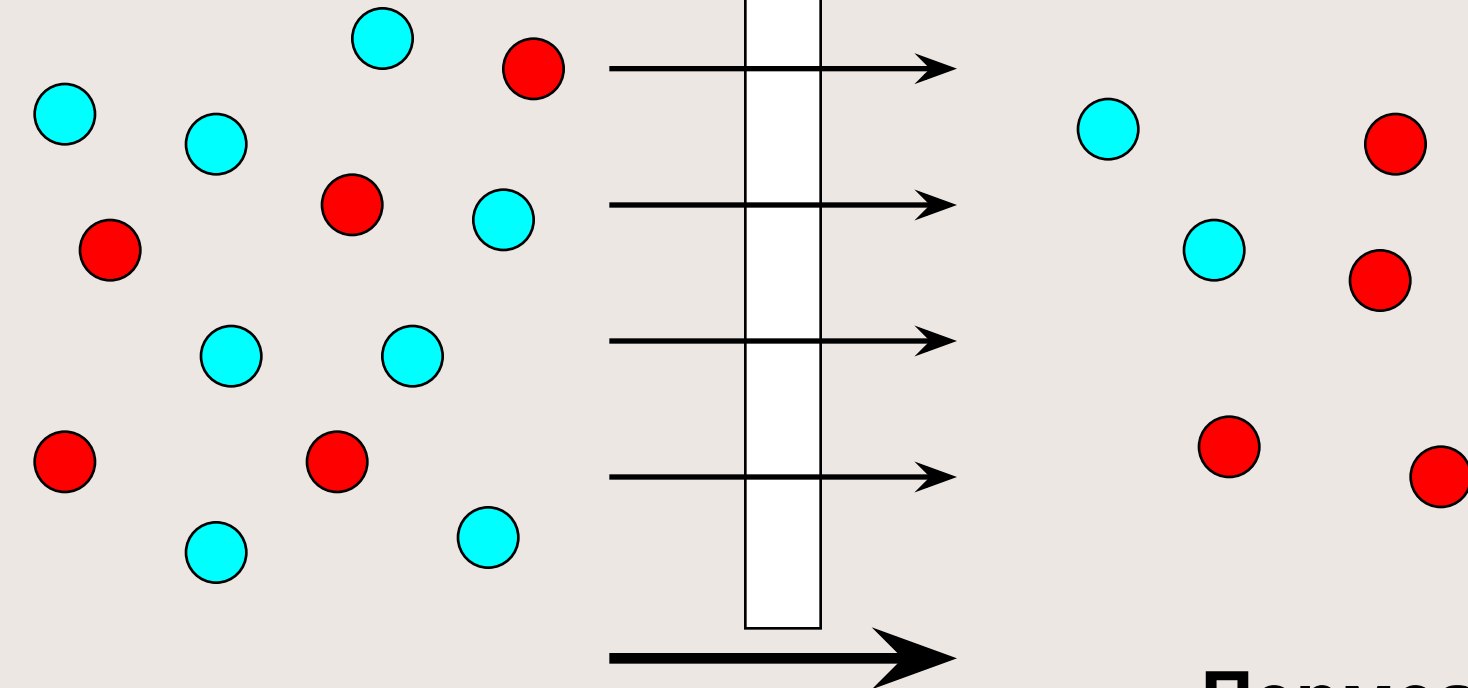
- **Мембрана** – это фаза или группа фаз, которые разделяют две различные фазы, отличающиеся физически или химически от фаз мембраны; под действием приложенного силового поля свойства мембраны позволяют ей управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами.

# 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

---

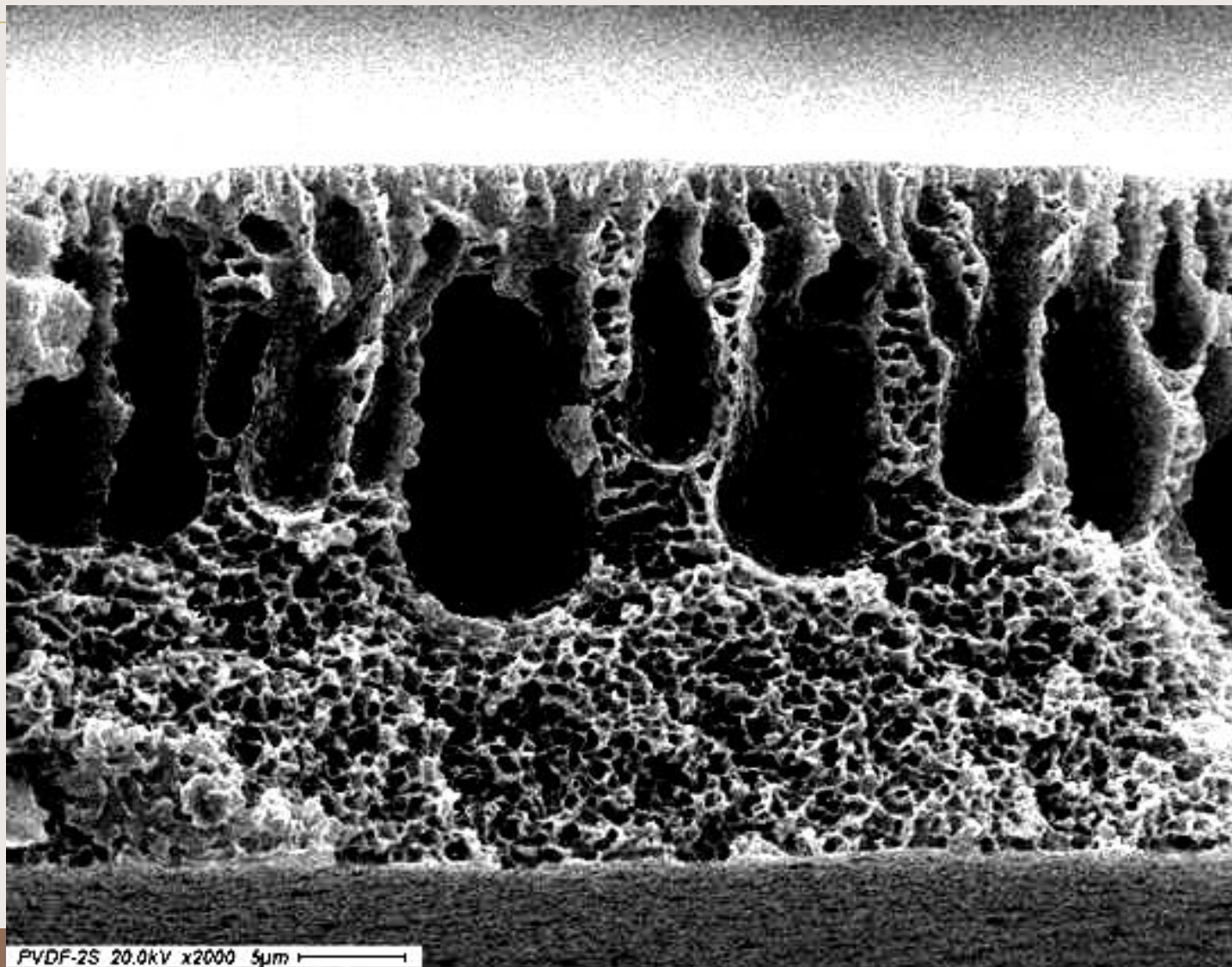
- Проницаемость
- Селективность
- Стабильность

# ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

---

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

# Плоские мембраны



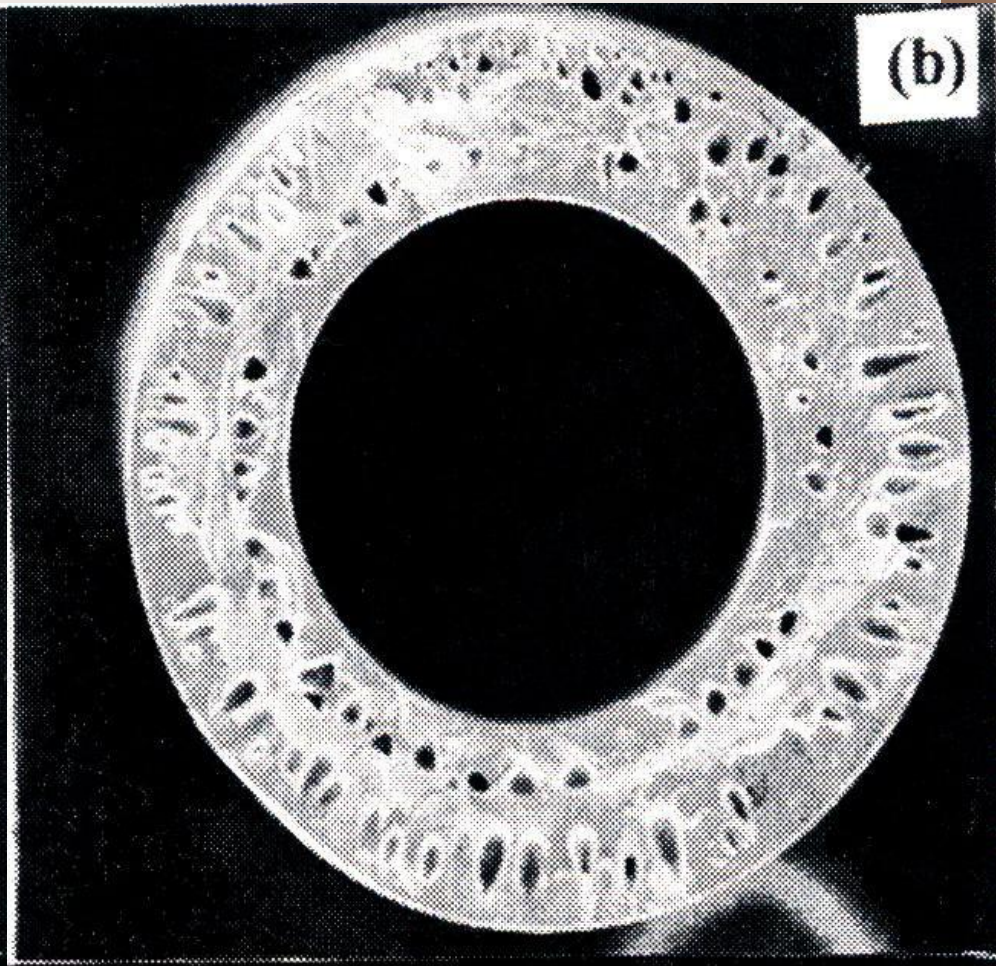
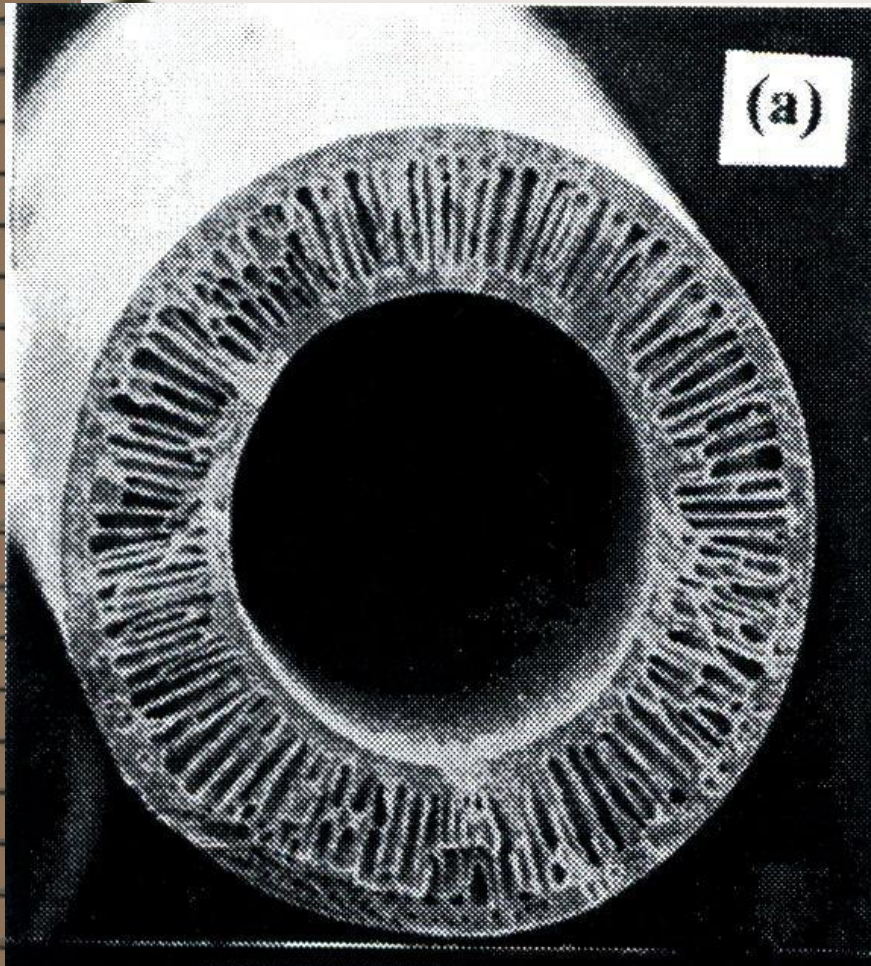


# ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

---

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

# Полые волокна



00 0066 10kV 500µm x100

0064 10kV 500µm

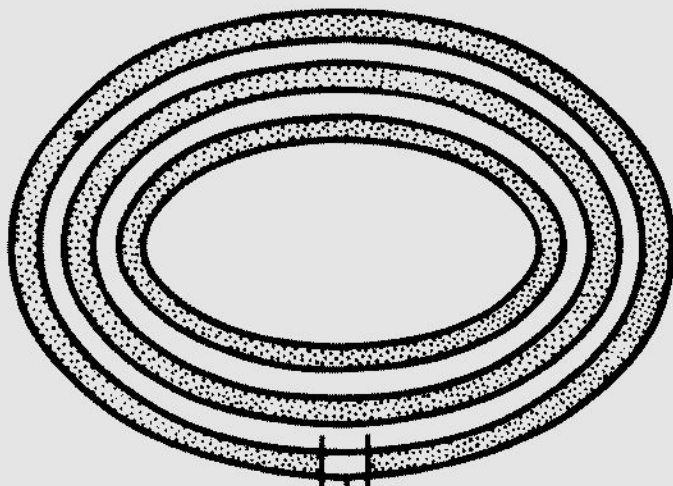
# ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

---

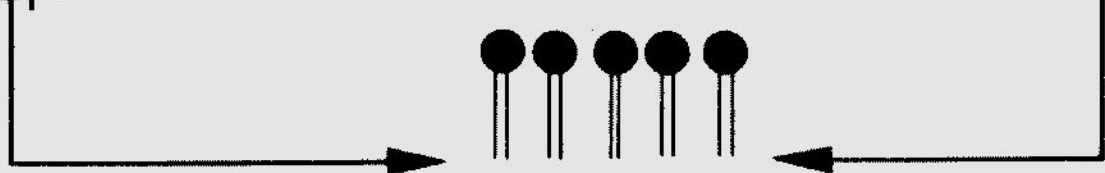
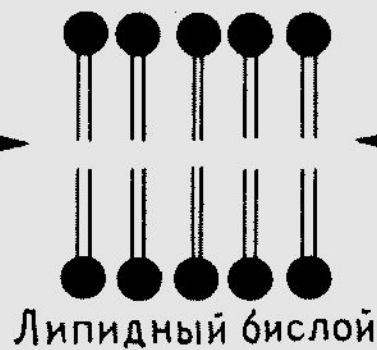
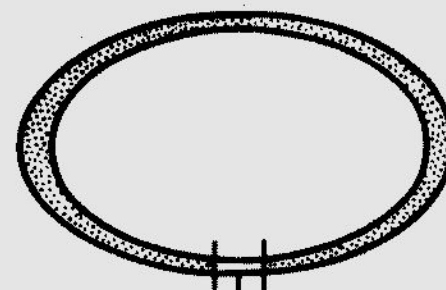
- Плоские
- Цилиндрические: полые волокна или капилляры
- **Оболочки**: биологические (клеточные) мембраны, везикулы, эмульсионные мембраны

# ОБОЛОЧКИ

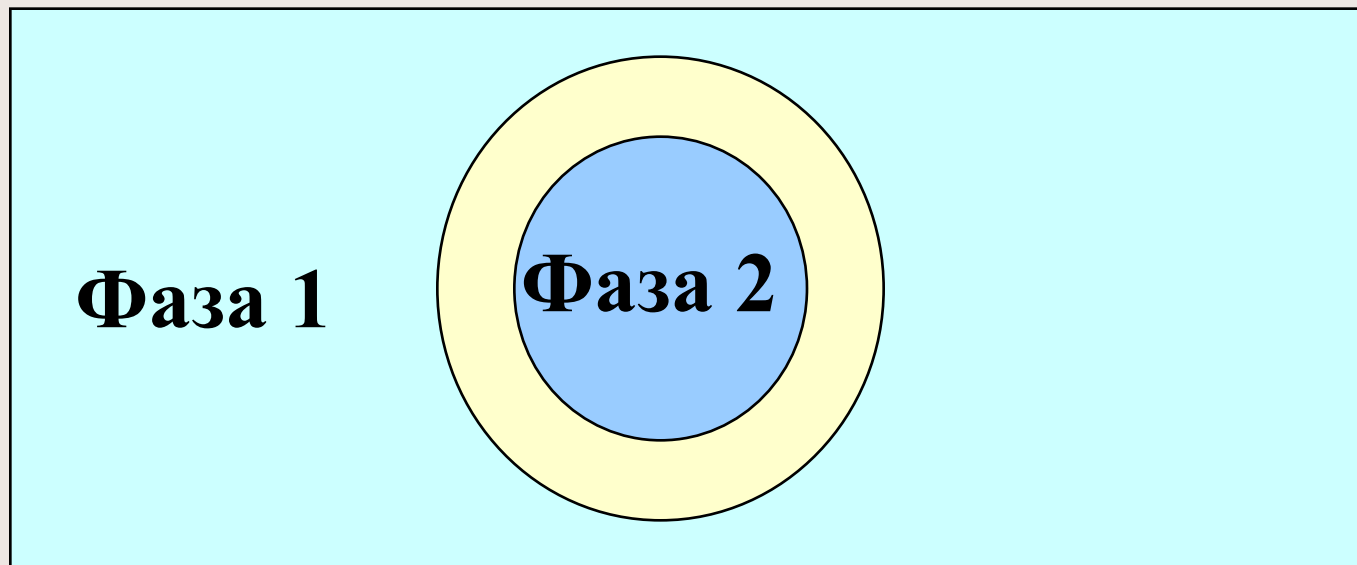
Липосома (мЛВ)



Везикула (УЛВ)



# Эмульсионные мембраны

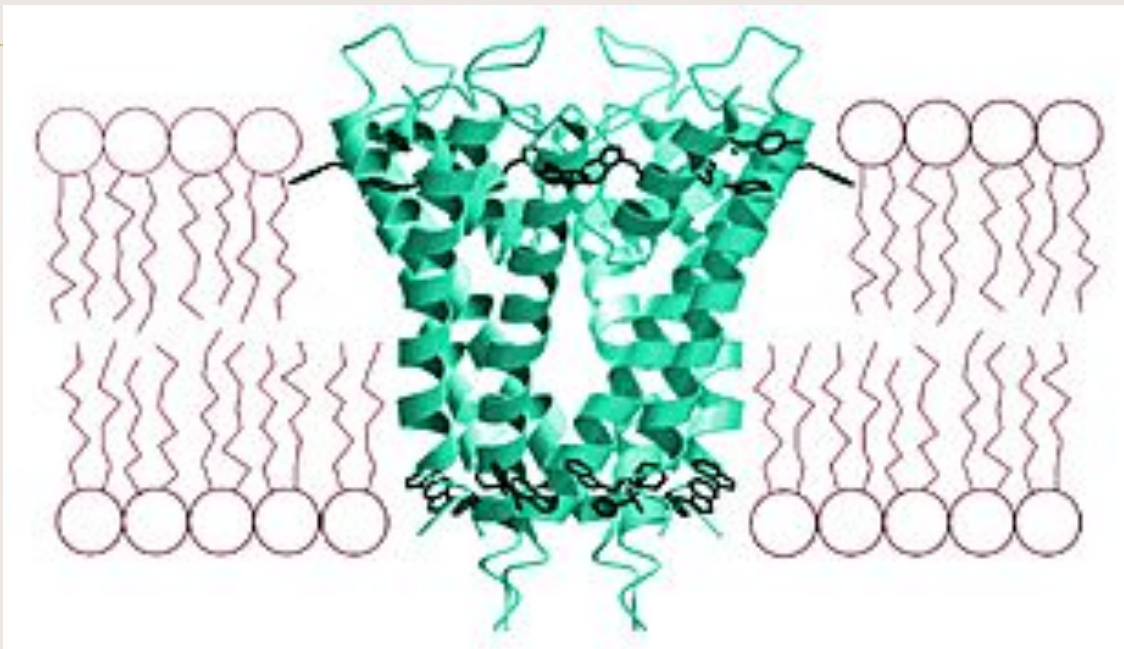


# ТИПЫ МЕМБРАН

---

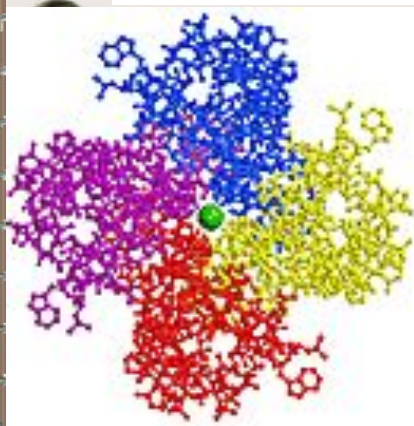
- **Биологические:**
  - Клеточные – транспорт ионов, выведение продуктов метаболизма, подача кислорода, передача сигналов и т.д.
  - Макроскопические мембраны – почка (диализ), легкое (пертракция).
- **Синтетические (технологические)**

# Ионные каналы в клеточных мембранах



Roderick MacKinnon

Нобелевская премия по  
химии, 2003



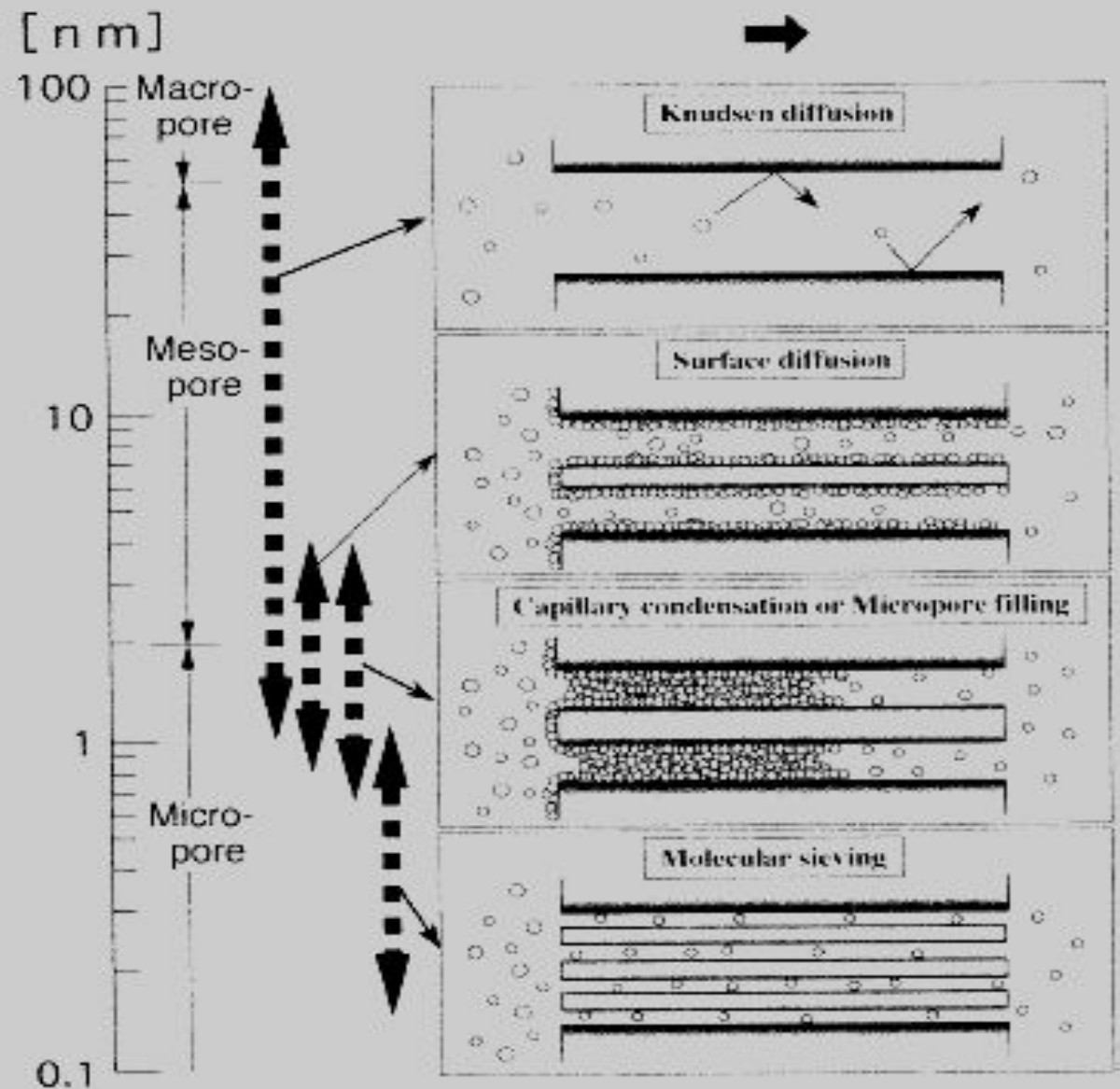
Ионный канал для К (бактерия *Streptomyces lividans*)

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

---

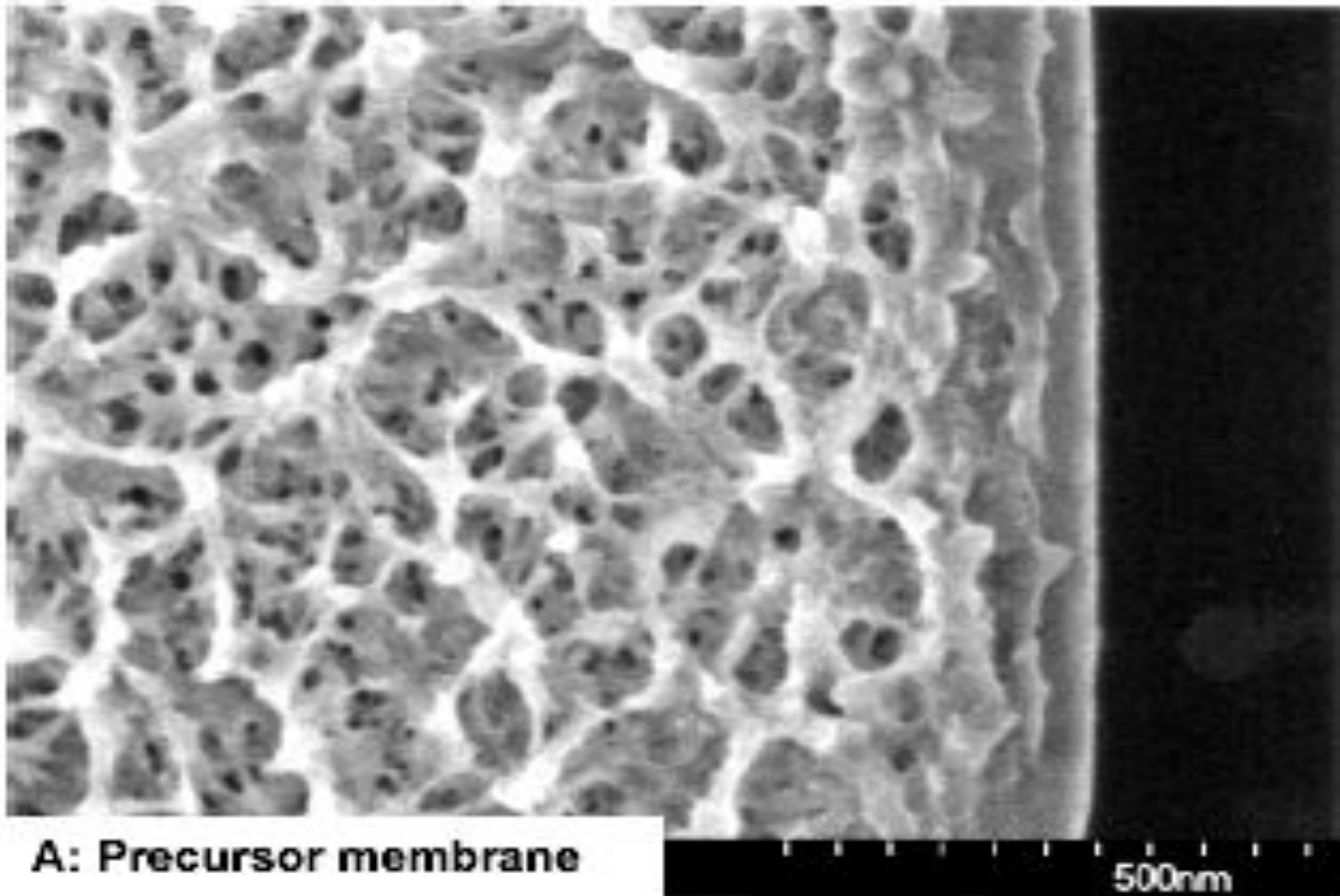
- **Полимерные**
- **Неорганические:**
  - Керамические
  - Углеродные
  - Цеолитные
  - Стеклянные
  - Металлические



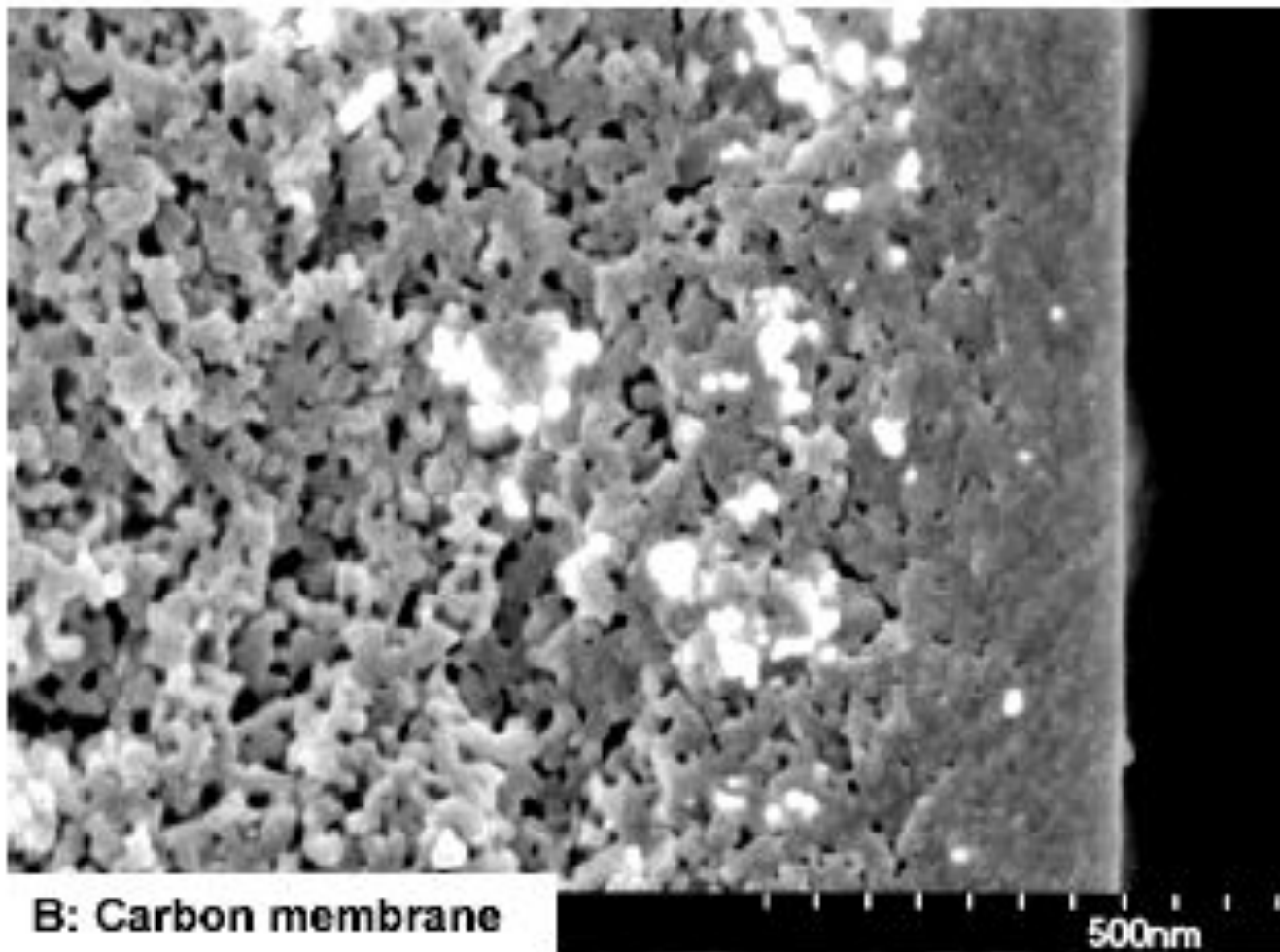


**Механизм  
транспорта  
в пористых  
и  
непористых  
мембранах**

# Полимерная мембрана - предшественник



# Углеродная мембрана

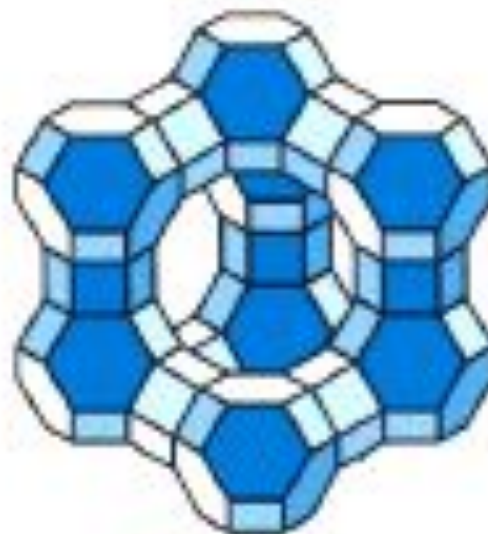


# Размеры окон цеолитов

## Examples of zeolite structures



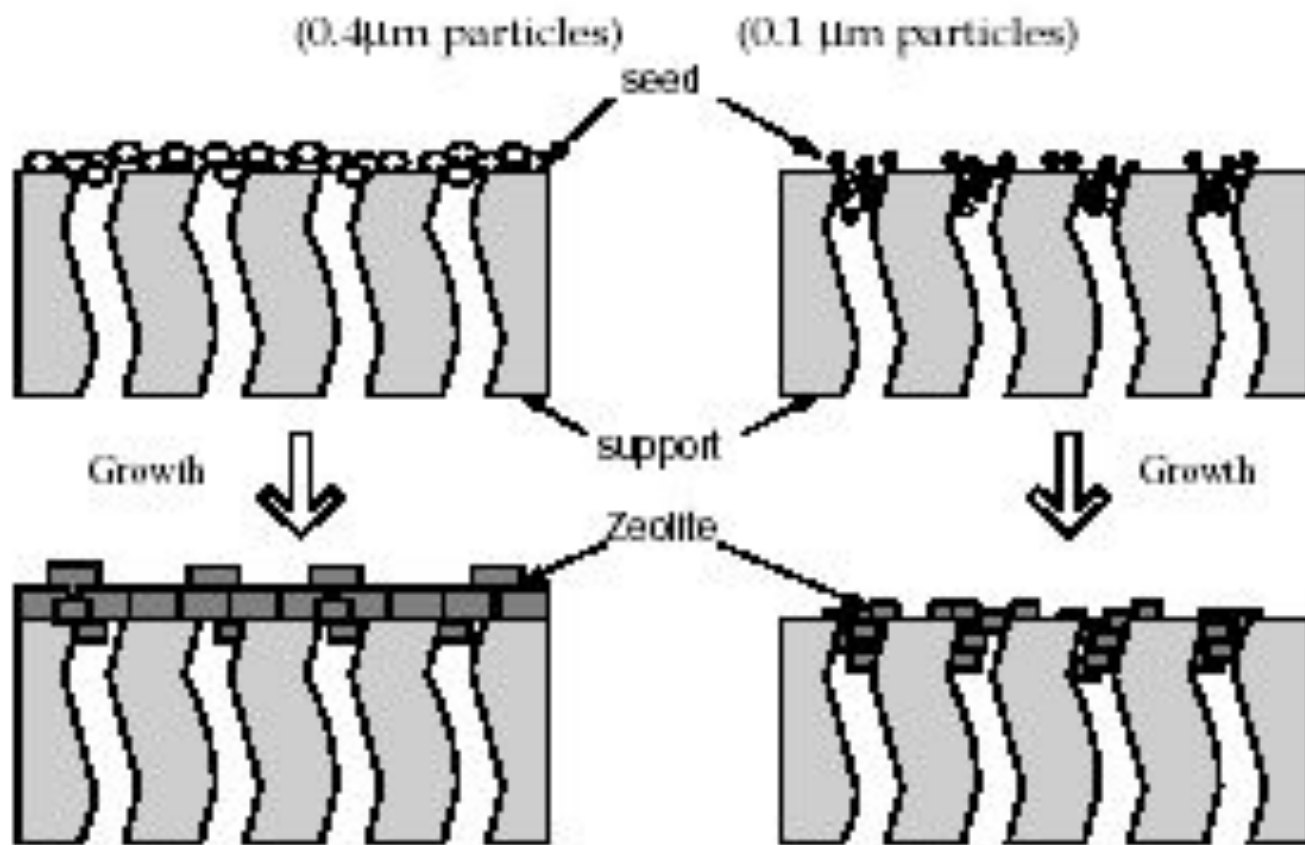
Zeolite A



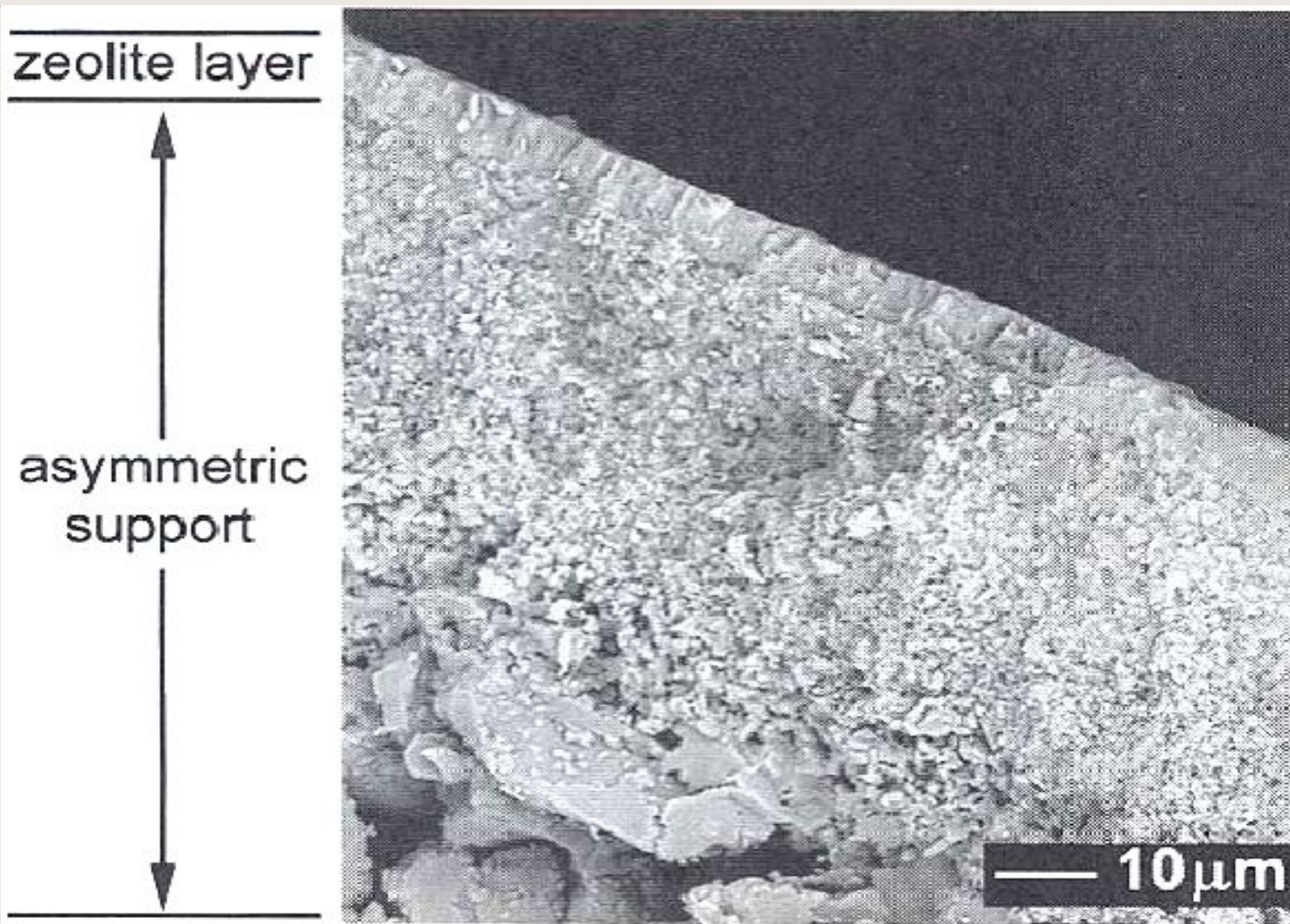
Zeolite Y

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

# Получение композиционных цеолитных мембран



# Микрофотография цеолитной мембраны



# Агрегатное состояние мембран

---

- **Твердые:**

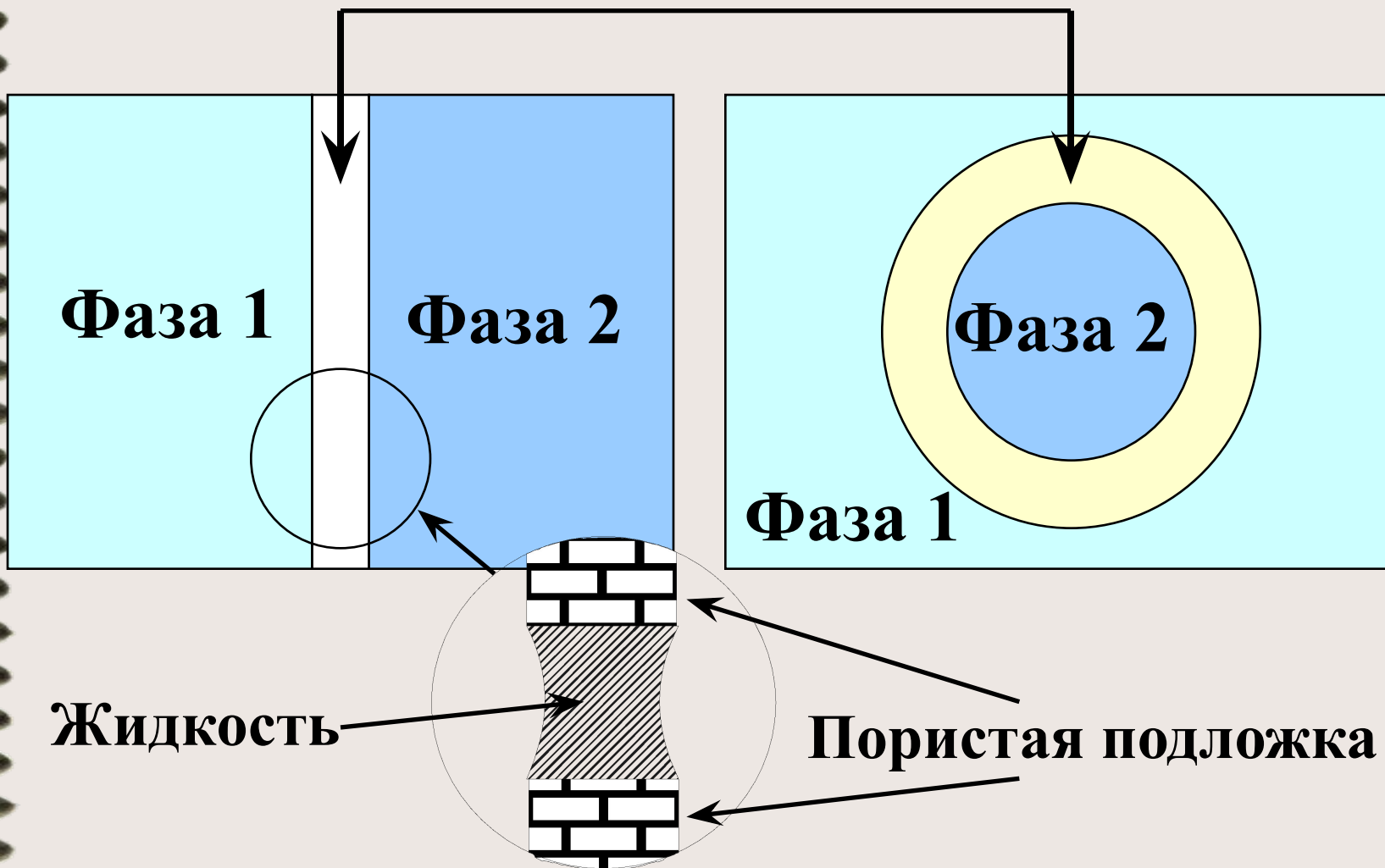
- полимерные, неорганические.

- **Жидкие:**

- импрегнированные жидкие,
- эмульсионные, истинно жидкие.

# Схема двух типов жидких мембран

## Жидкая мембрана





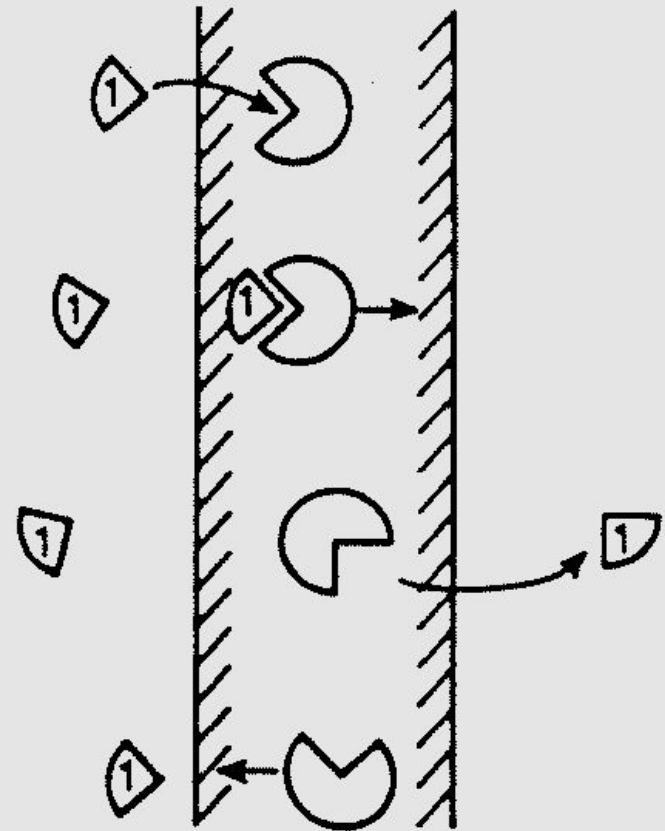
# Механизм транспорта

---

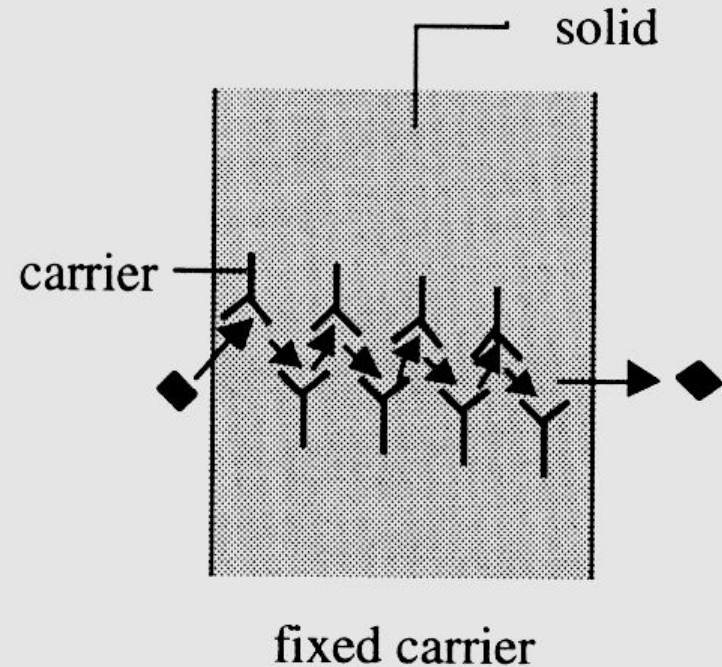
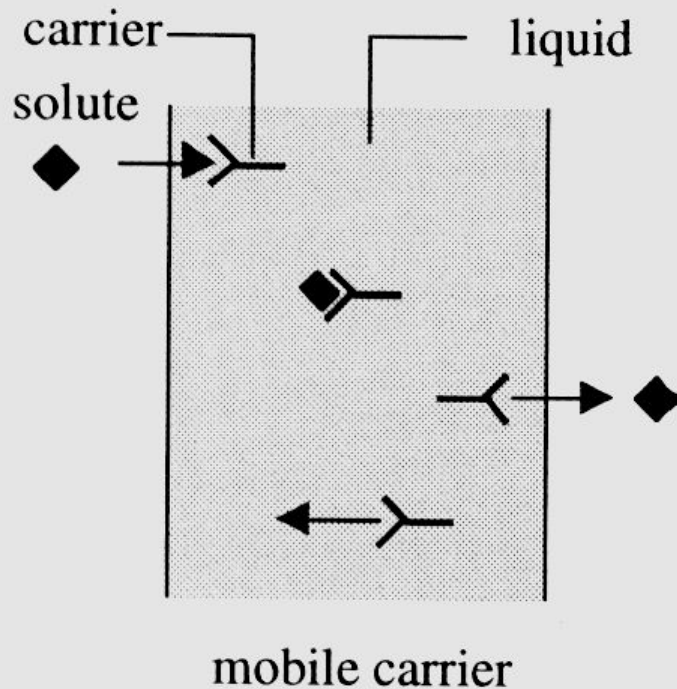
- **Пассивный**
- **Активный**

# Принцип активного транспорта

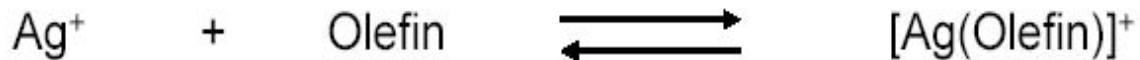
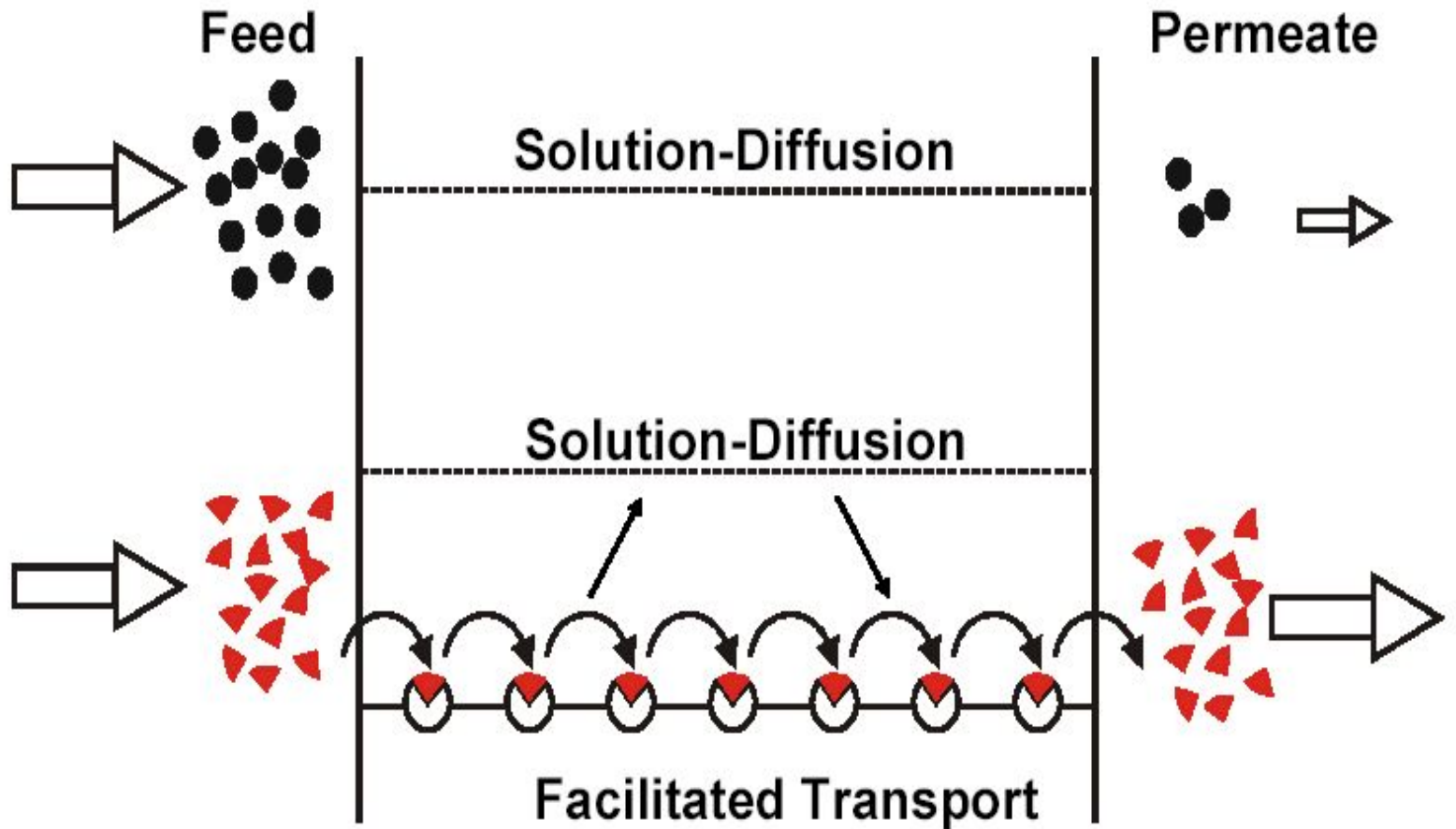
- (1) Solute reacts with carrier
- (2) The resulting complex diffuses across the membrane
- (3) The solute is released into a solution of low, concentration solute
- (4) The uncomplexed carrier diffuses back



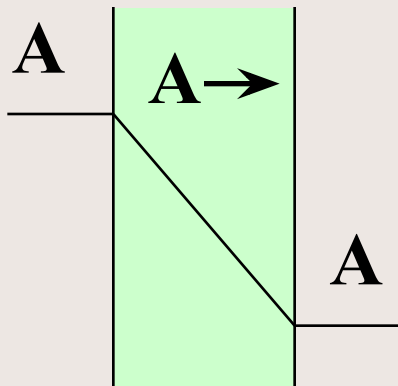
# Активный транспорт с подвижными и фиксированными носителями



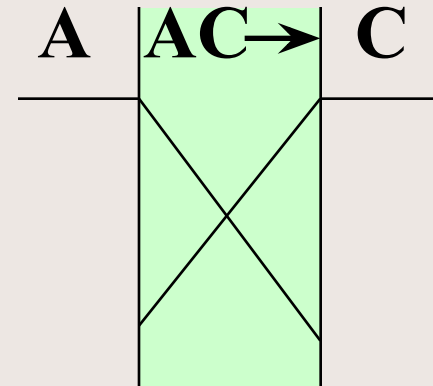
# Fixed carrier membranes for olefin separation



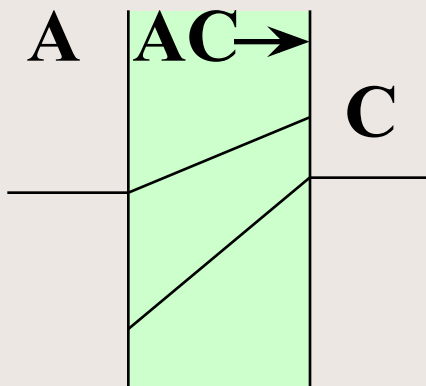
# Механизмы транспорта с носителем



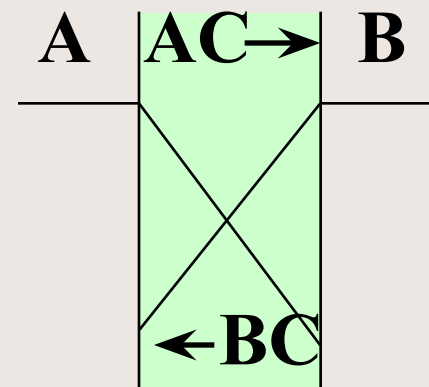
Пассивный транспорт



Облегченный транспорт



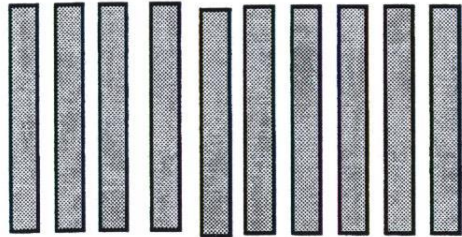
Транспорт против градиента



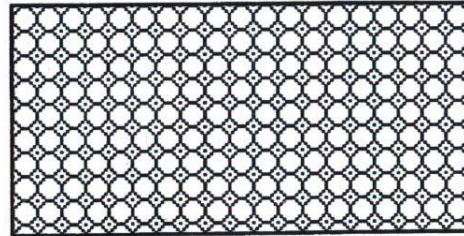
Сопряженный транспорт

# Различные морфологии мембран

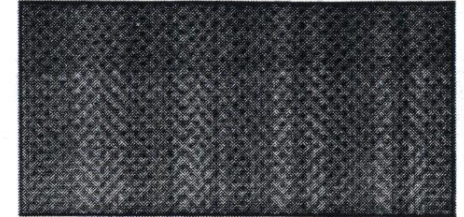
## Симметричные мембраны



porous cylindrical



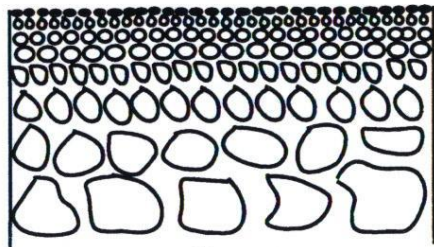
porous web-or sponge



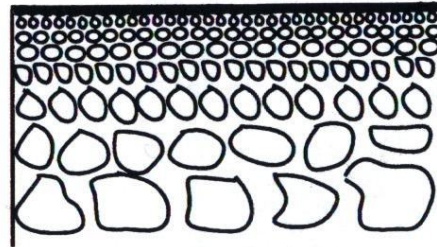
dense polymer film

## Асимметричные мембраны

### Пористые мембраны



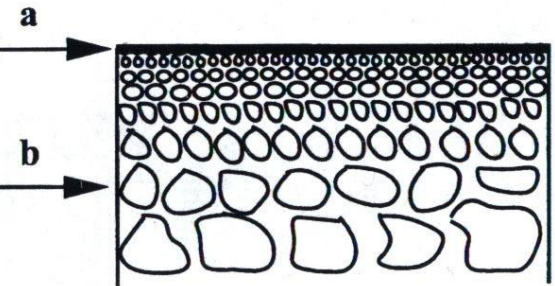
integrally-skinned  
(porous skin layer)



integrally-skinned  
(non-porous skin layer)

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

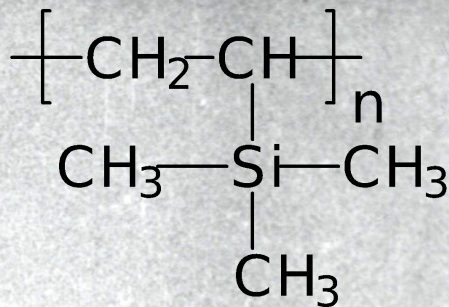
### Непористые мембраны



thin-film composite

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

# Мембрана ПВТМС (ИНХС РАН)



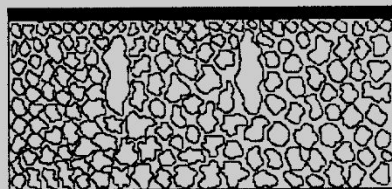
Плотный  
поверхностный  
слой  
“Skin”

$$l=0,2\mu$$

Пористая  
подложка

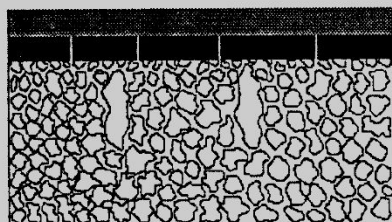
00009 25KV 50

a)



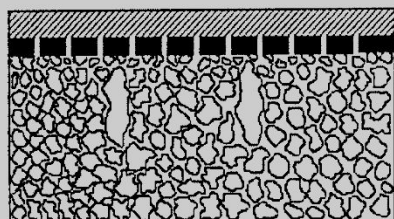
defect-free  
skin layer  
(0.1 - 1  $\mu\text{m}$ )  
microporous  
substrate  
(100 - 300  $\mu\text{m}$ )

b)



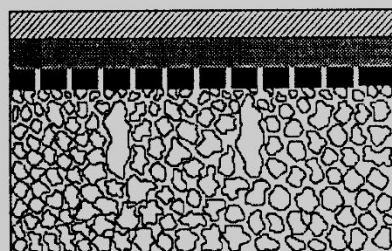
Sealing layer  
(0.1 - 1  $\mu\text{m}$ )  
Selective  
skin layer  
(porosity <  $10^{-4}\%$ )

c)



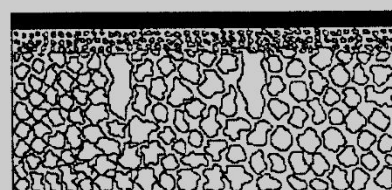
Selective layer  
Microporous  
skin layer  
(porosity > 1%)

d)



Selective layer  
Gutter layer  
Microporous  
support

e)

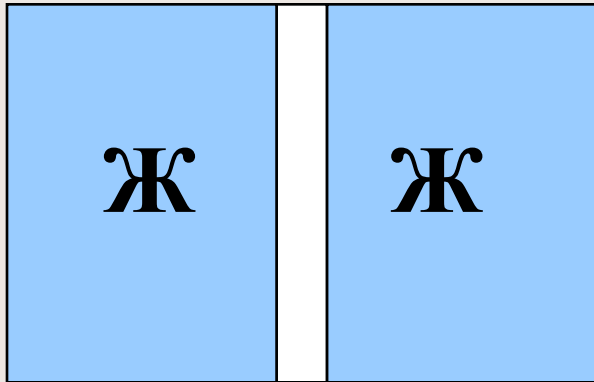


Selective  
asymmetric  
layer (material A)  
Microporous  
support  
(material B)

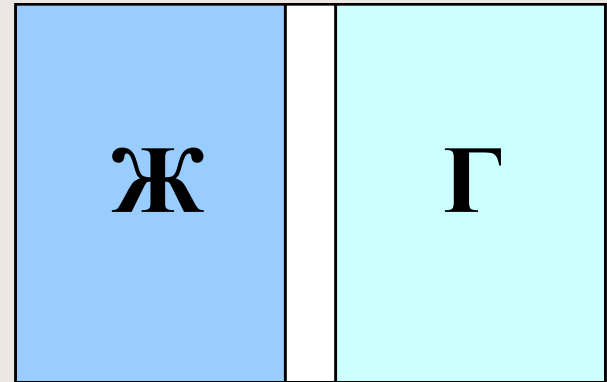
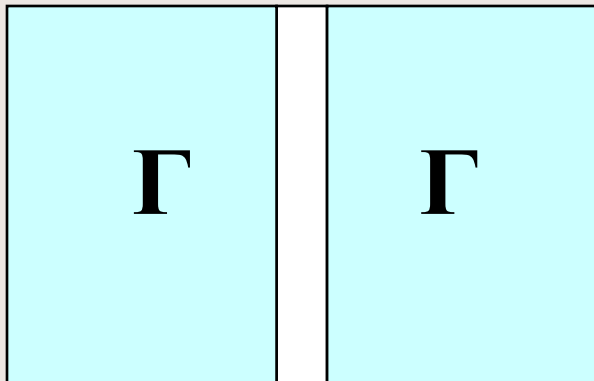
# Различные типы композиционных мембран



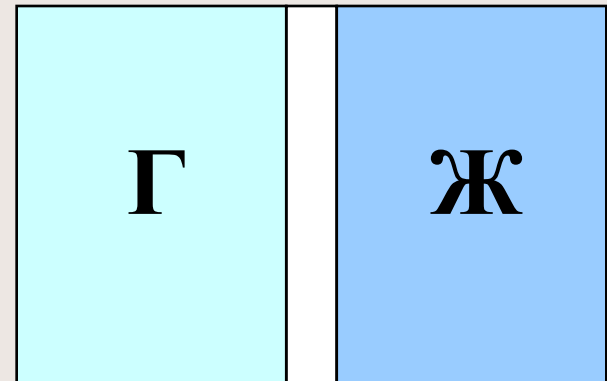
# Мембранные процессы



→  
Движущая сила

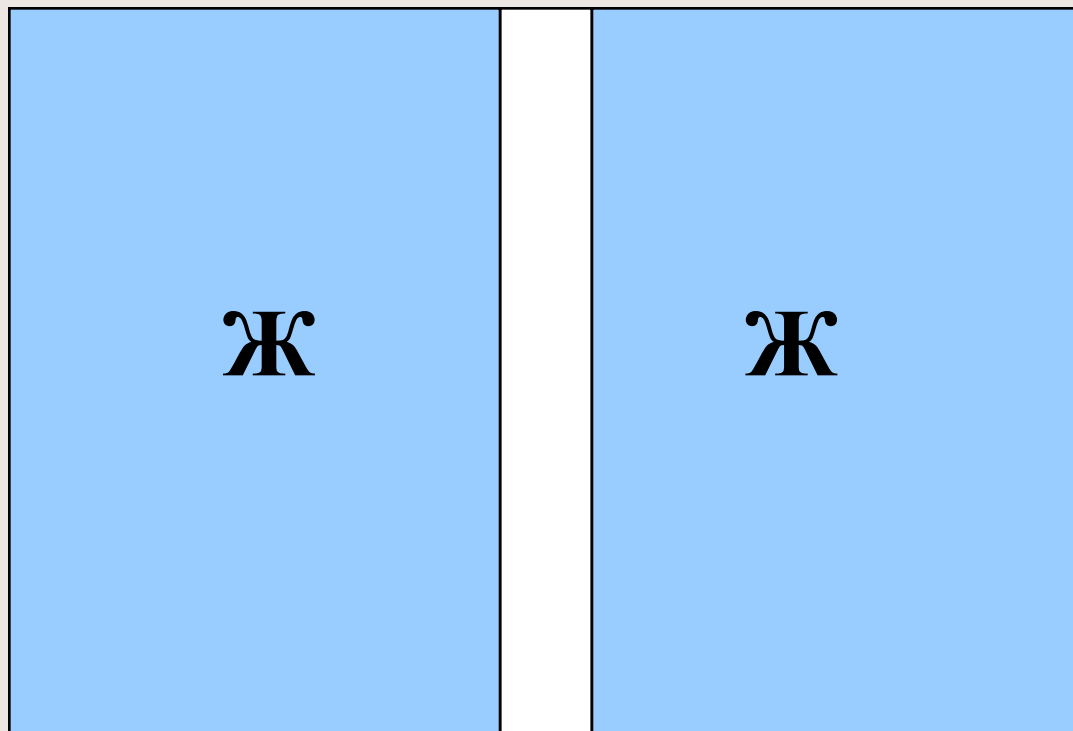


→  
Движущая сила



# Обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, диализ

---



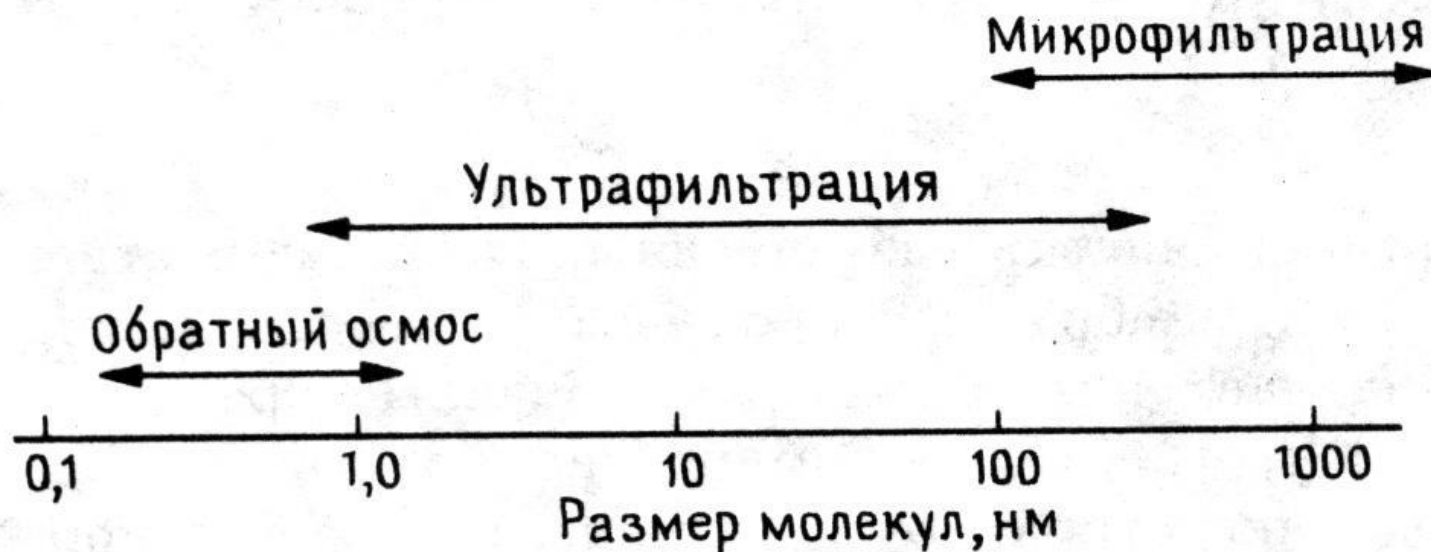
# Баромембранные процессы



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

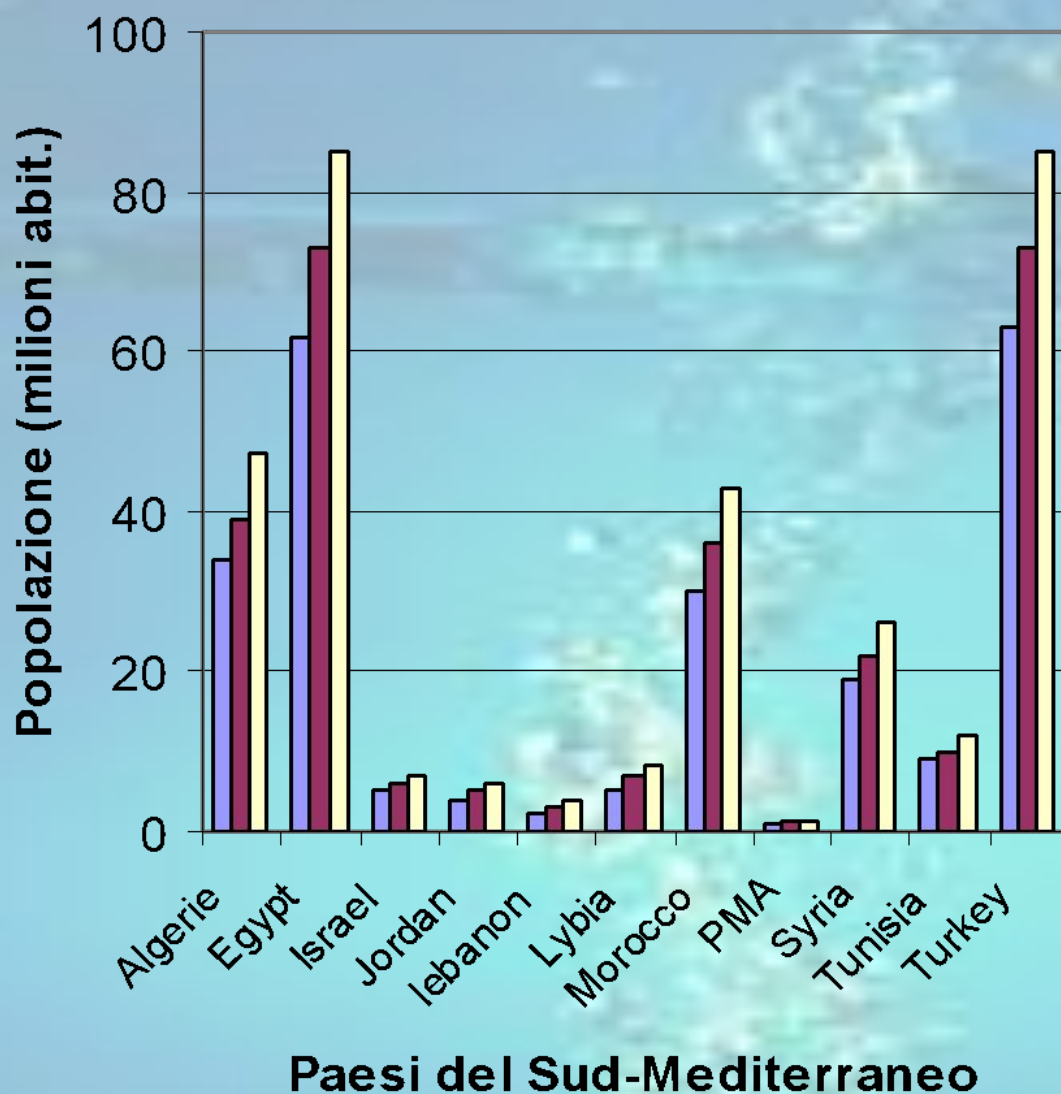


# Размеры разделяемых молекул



# ПОТРЕБНОСТЬ В ВОДЕ

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



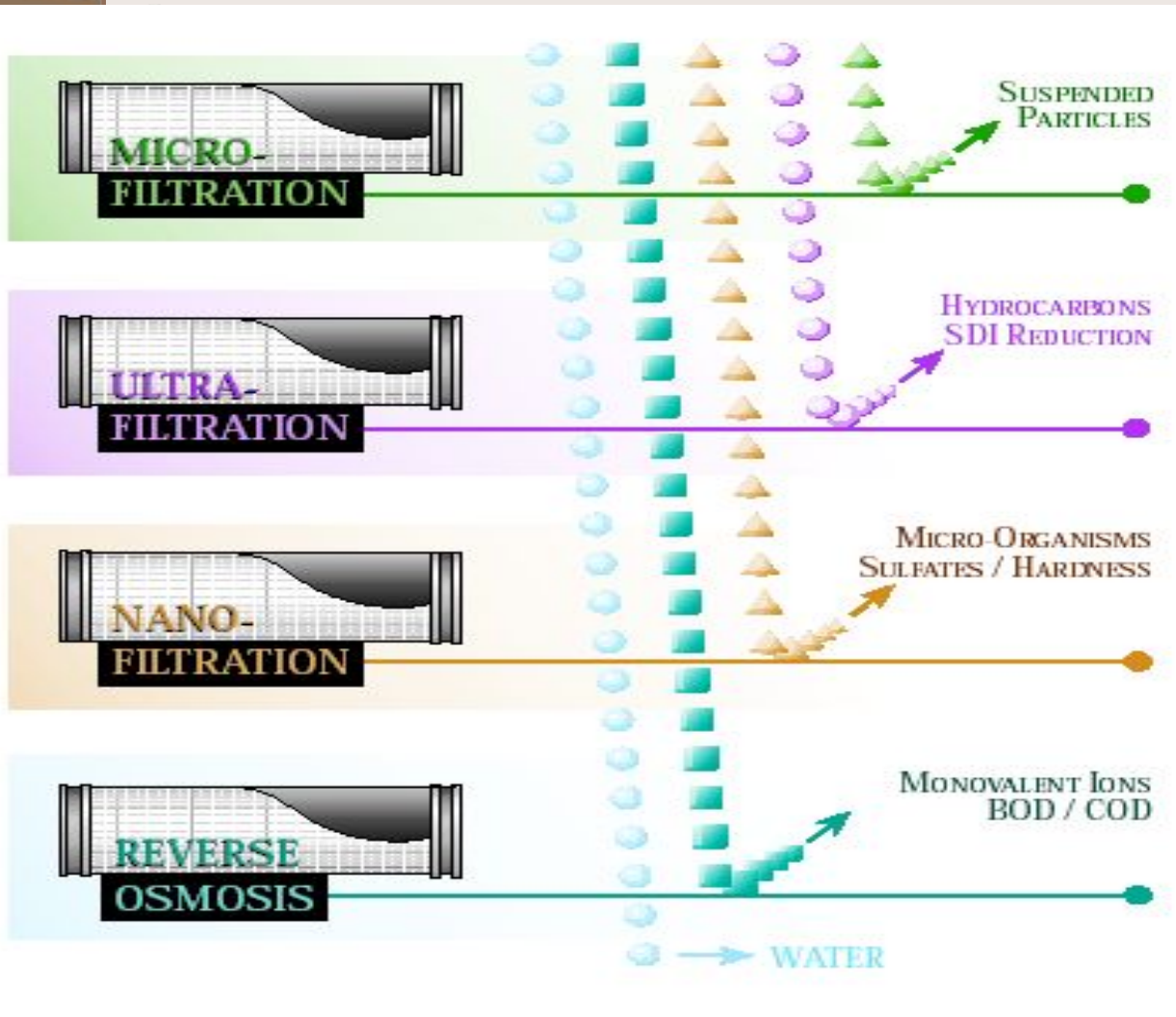
Бытовые нужды: 9%

Промышленность: 23%

Сельское хозяйство: 68%

2000  
2010  
2020

# 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

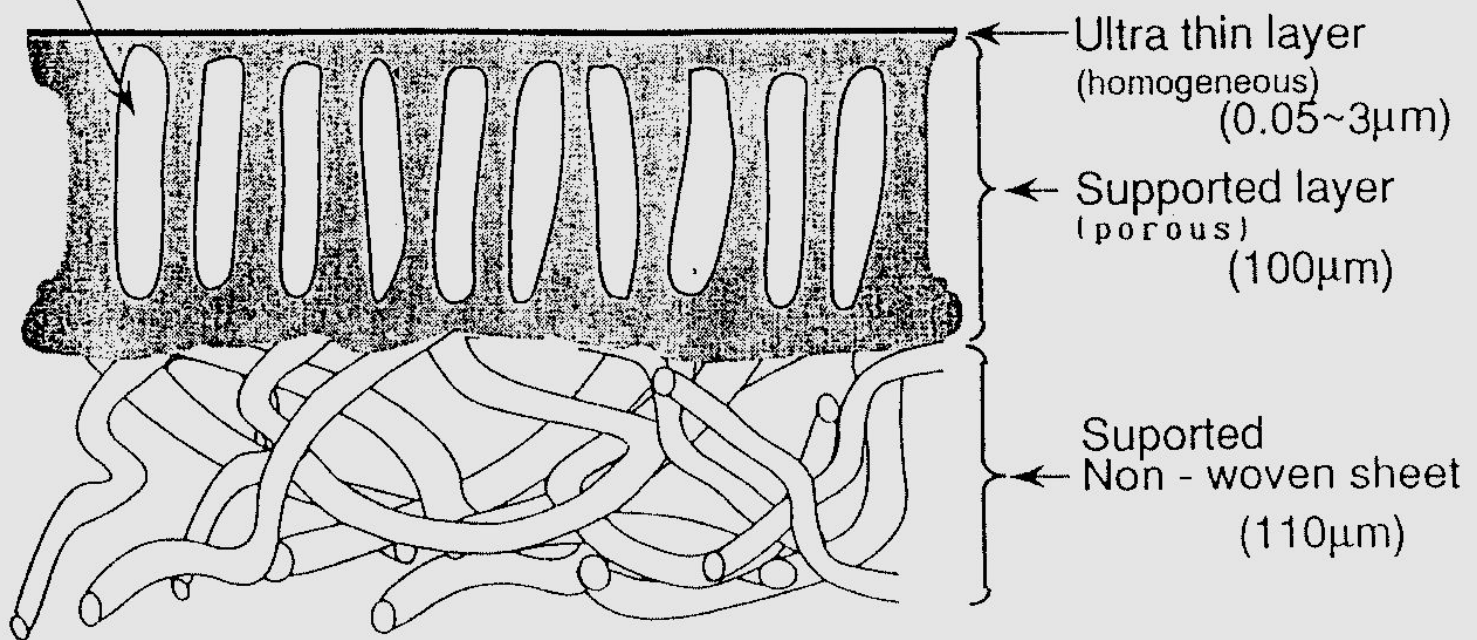
# Ультрафильтрация

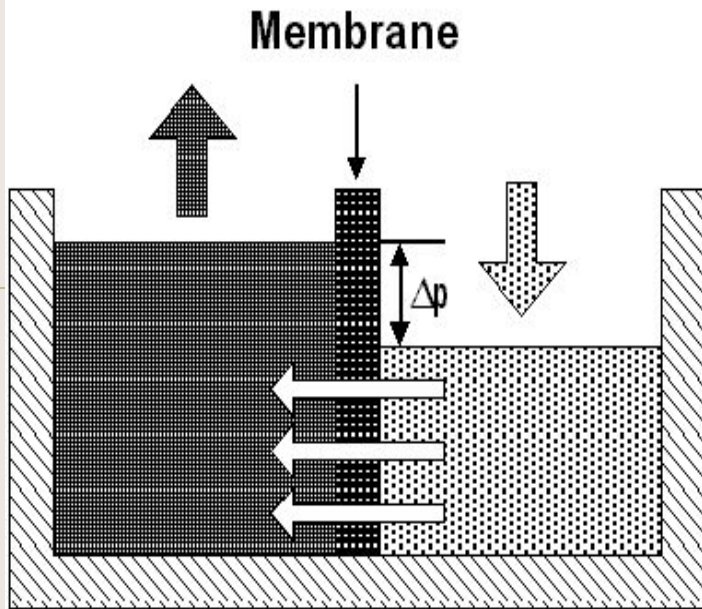
Движущая сила	Давление (<1-10 атм)
Размер пор	1-100 нм
Тип мембраны	Асимметричная, пористая
Объекты разделения	Макромолекулы (>1000-10 000)



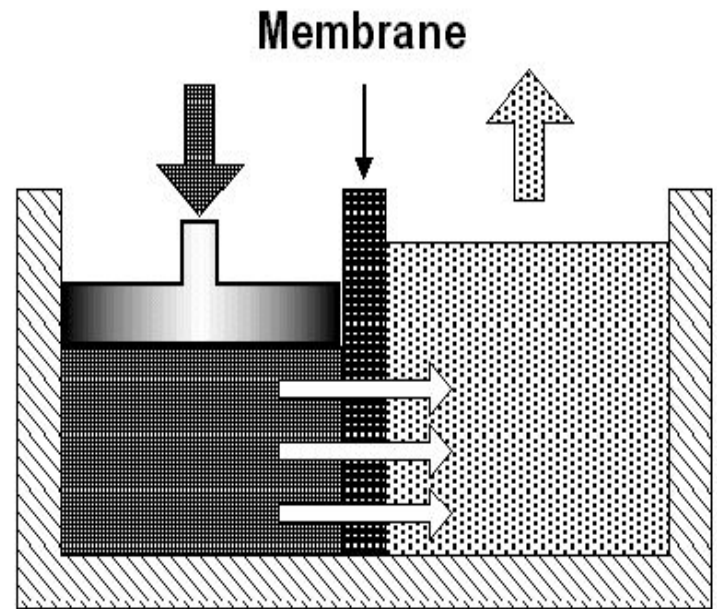
# Композиционная ультрафильтрационная мембрана

Large voids



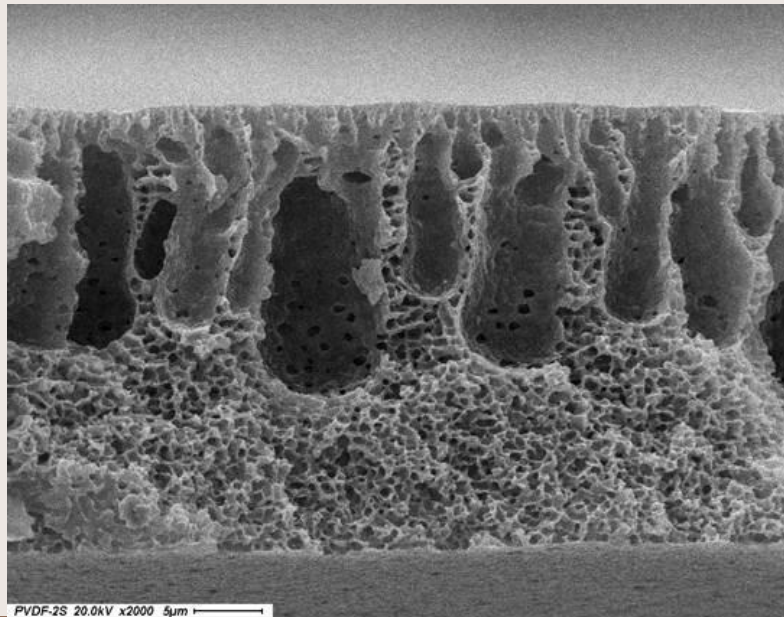


Осмоз



Обратный осмос

**АСИММЕРИЧНАЯ  
МЕМБРАНА**



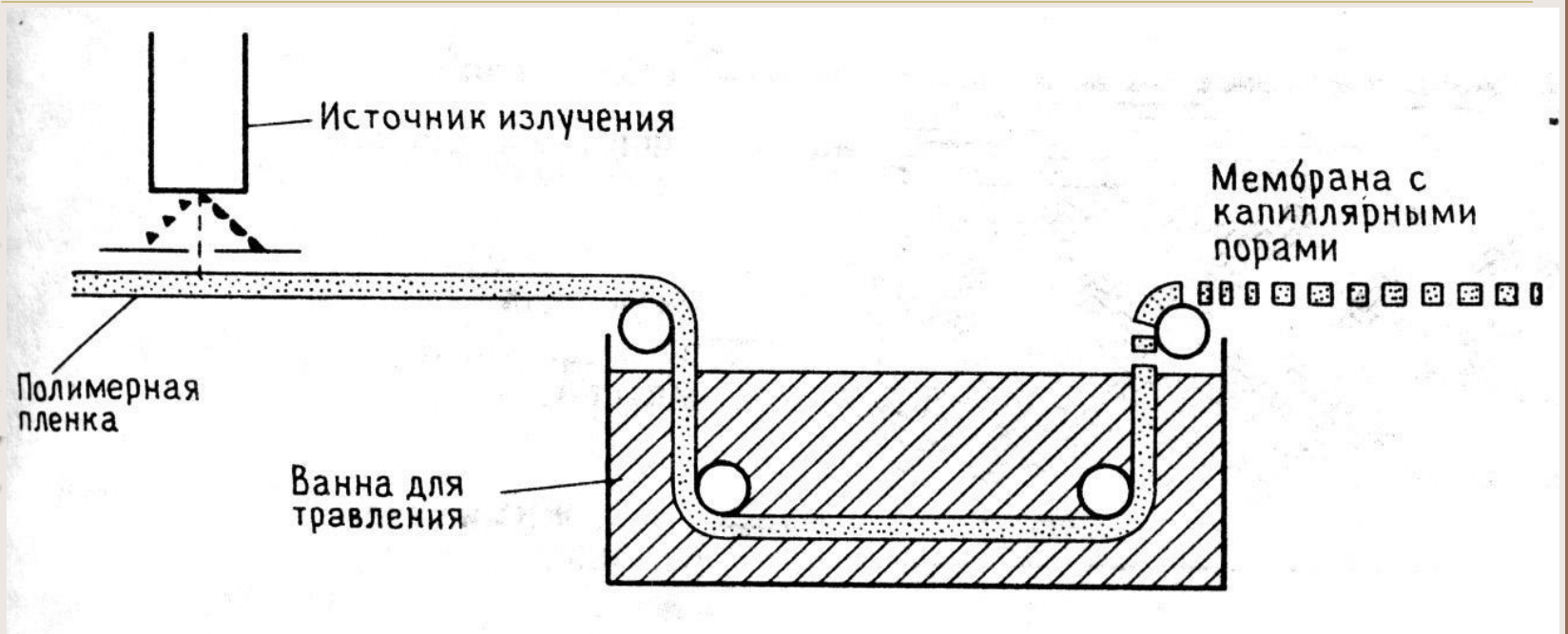
# Обратный осмос

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

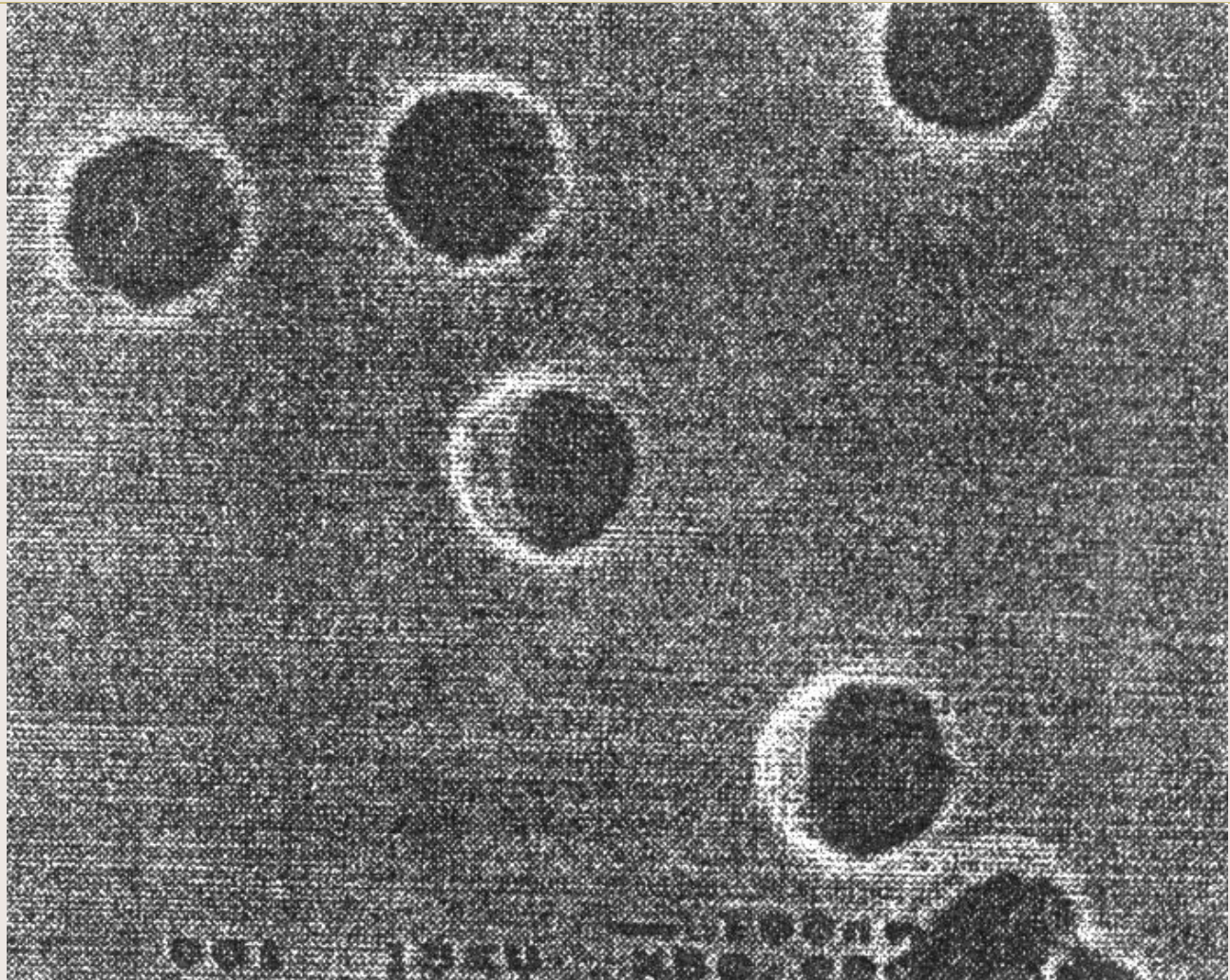
# Диализ

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

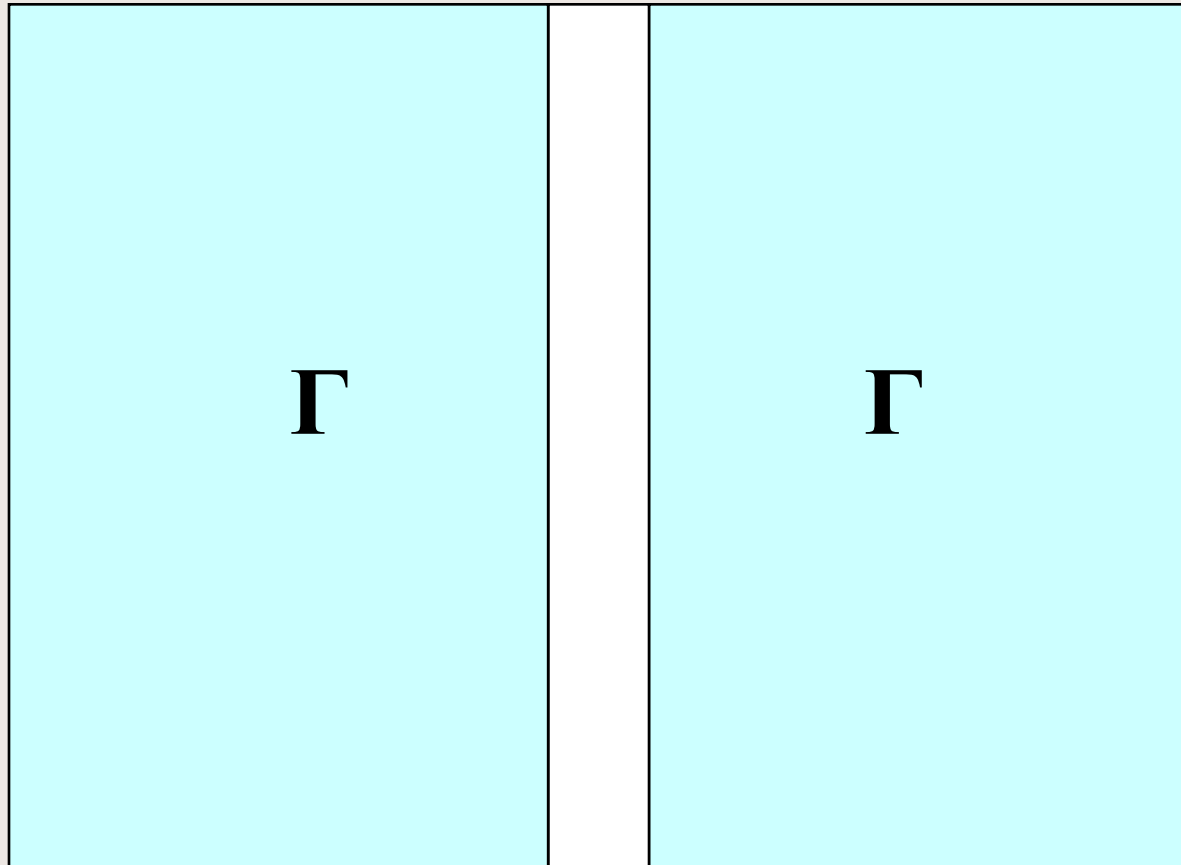
# Получение трековых мембран



# Микрофотография трековой мембраны



# Газо-и пароразделение

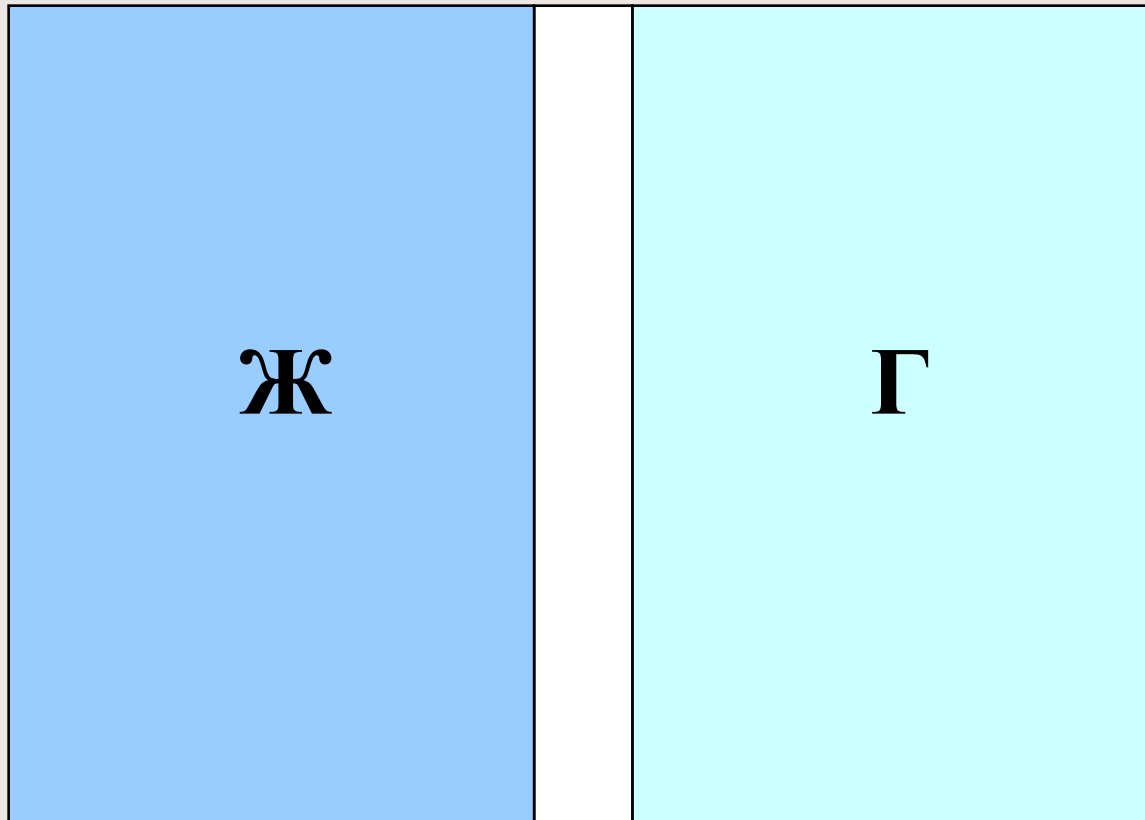


# Газоразделение

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.



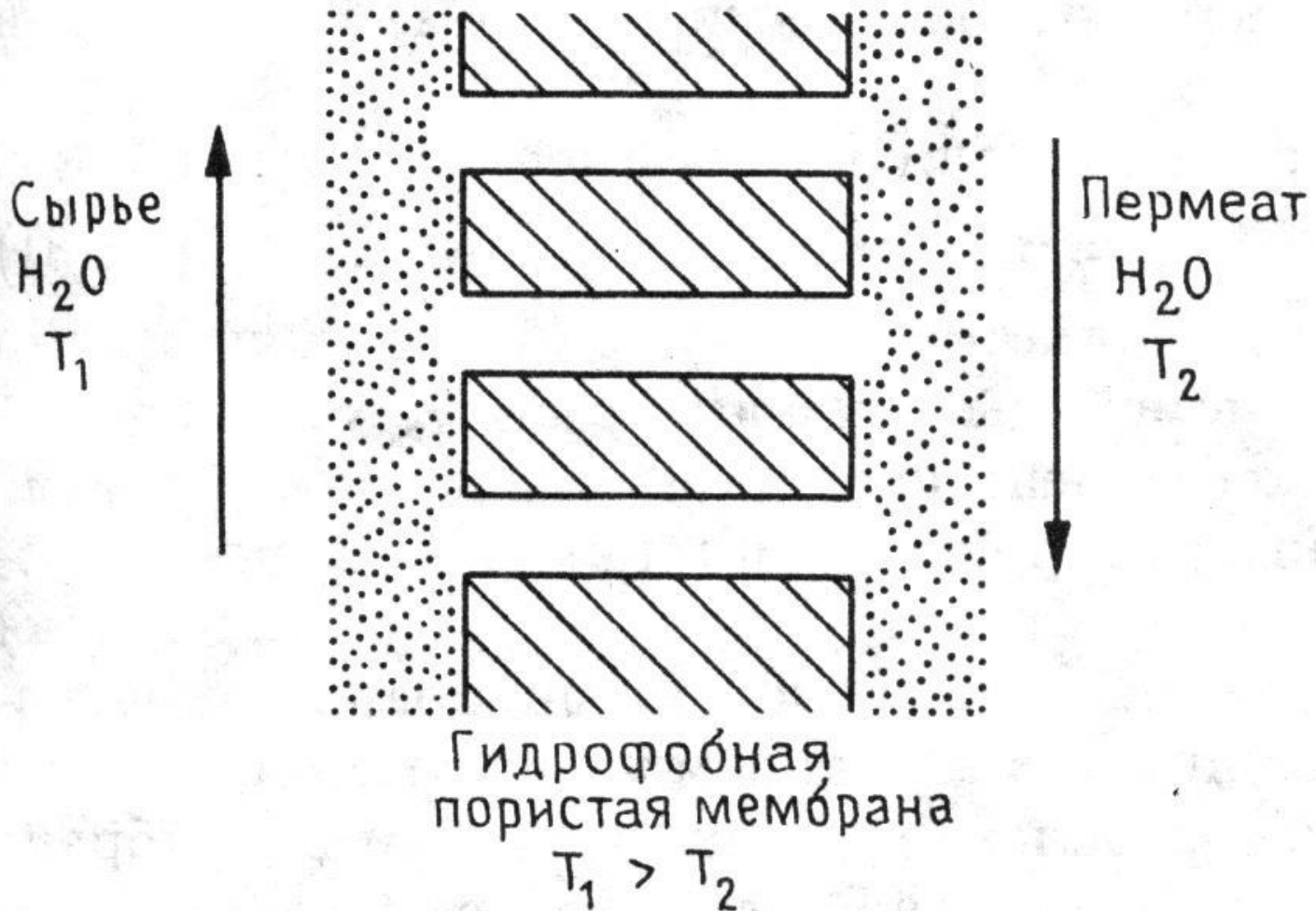
# Первапорация, мембранная ДИСТИЛЛЯЦИЯ



# 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.

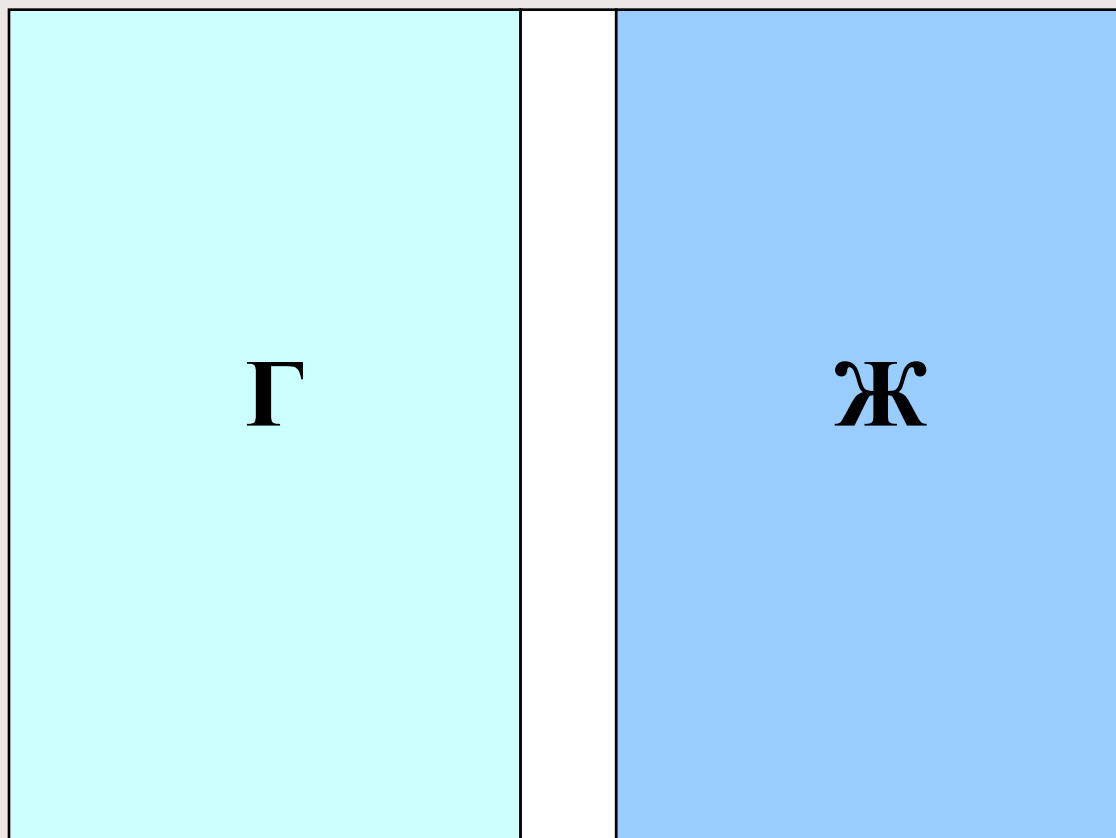
# Мембранная дистилляция



# 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

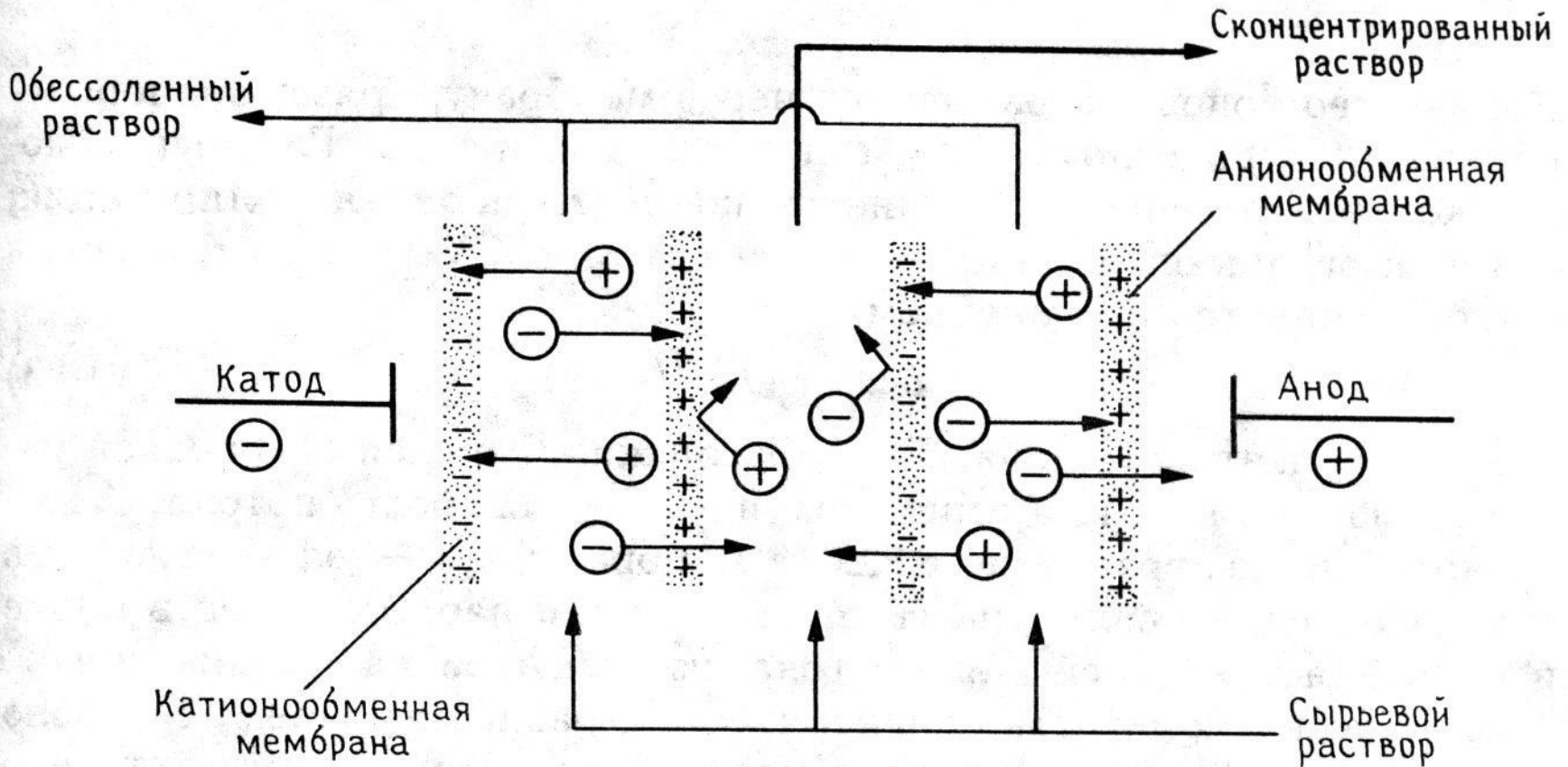
# Пертракция



# 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

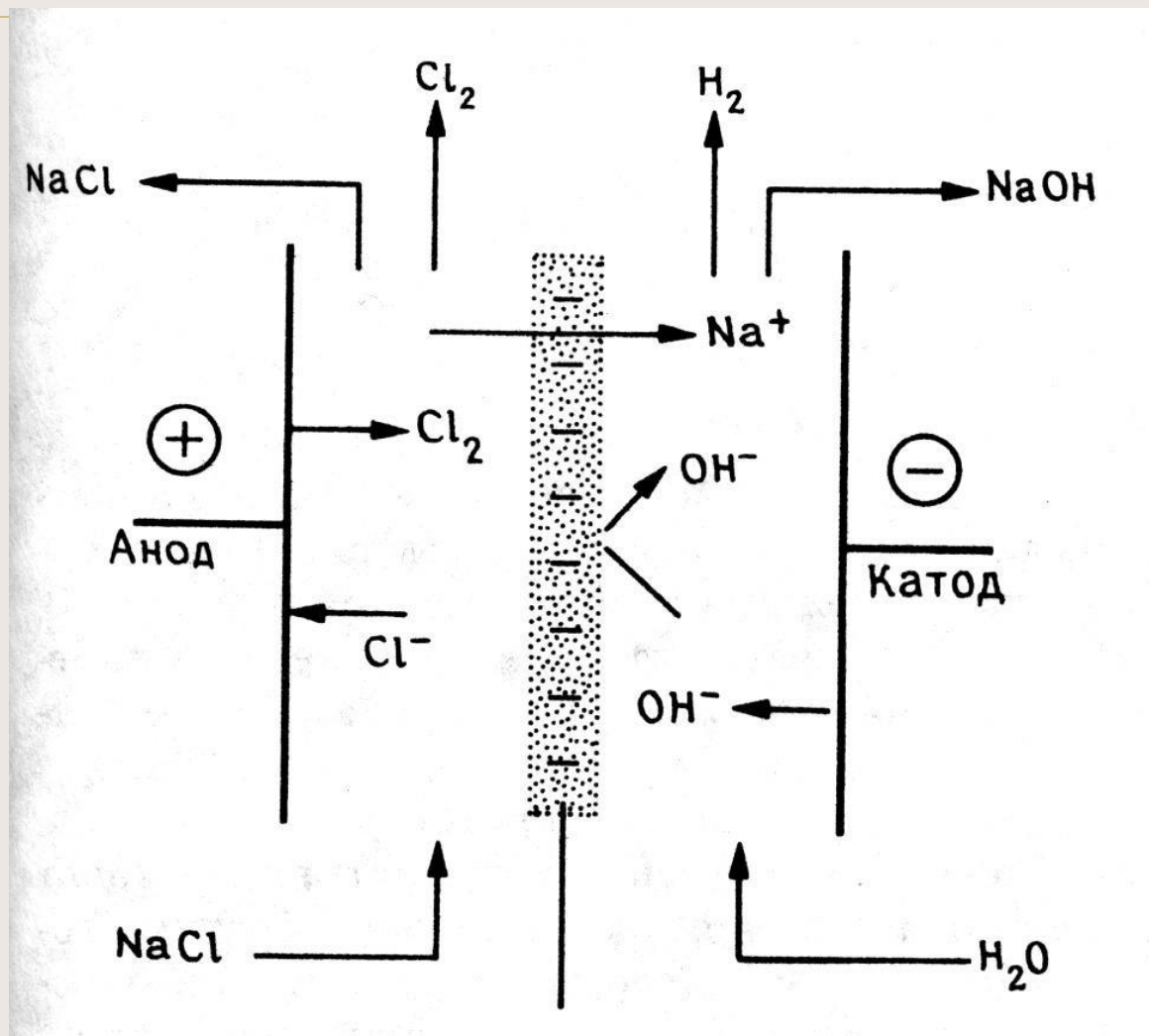


# Электродиализ

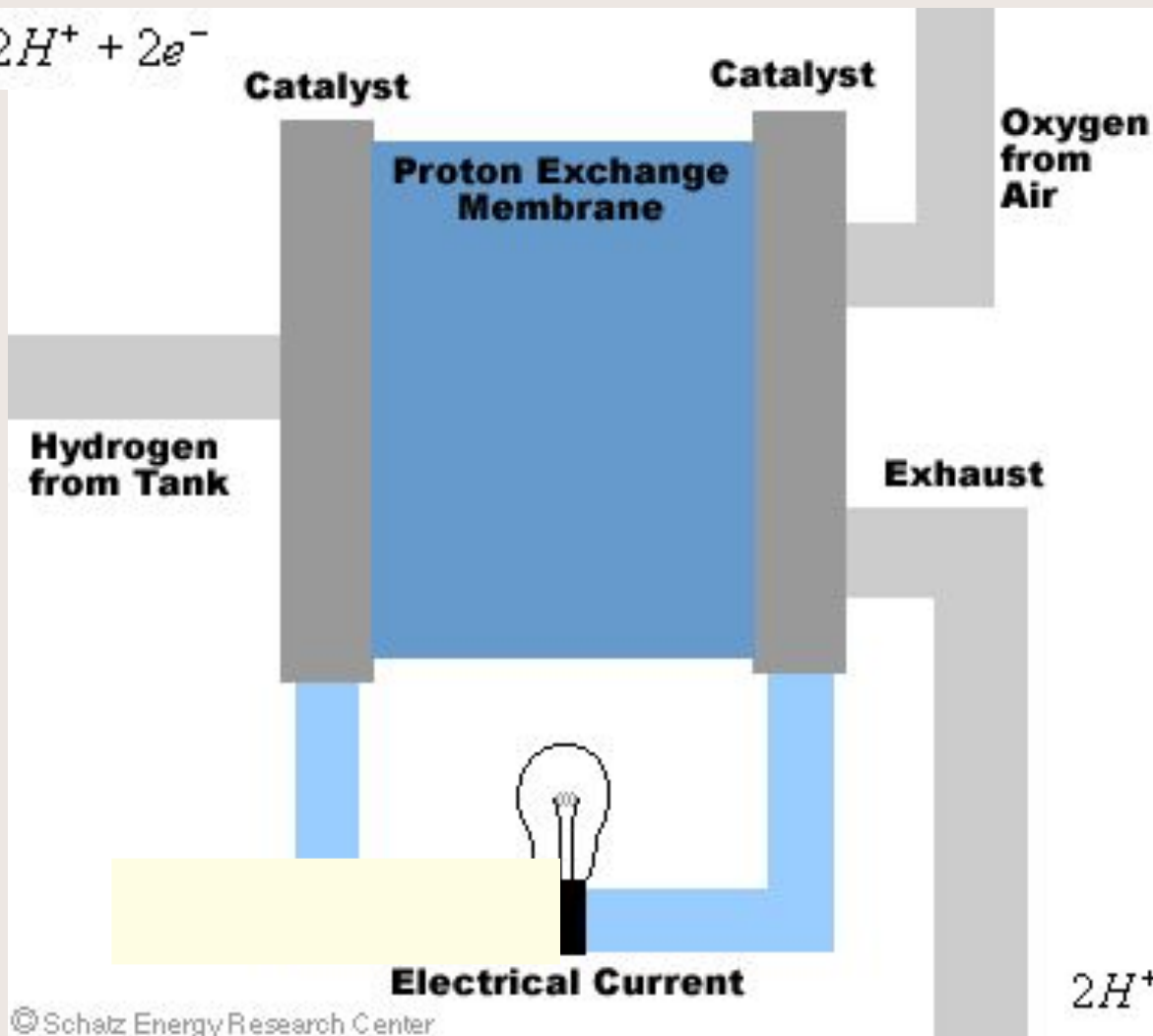
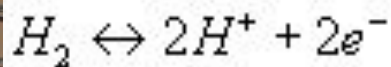
Движущая сила	Разность электрического потенциала
Тип мембраны	Симметричная, непористая катионообменная, анионообменная, биполярная
Мембранные материалы	Сшитые полиэлектролиты
Области применения	Обессоливание, разделение аминокислот, и.т.д.



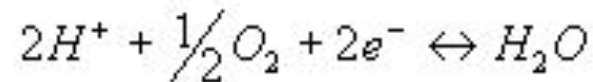
# Получение хлора и щелочи

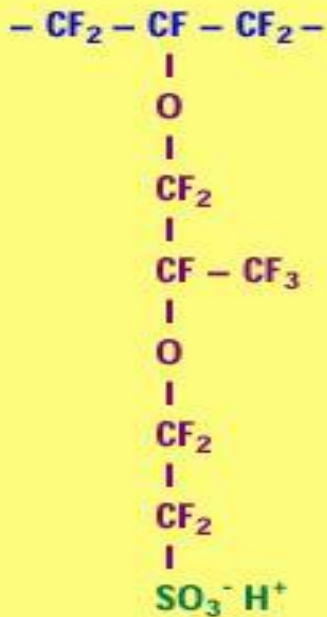
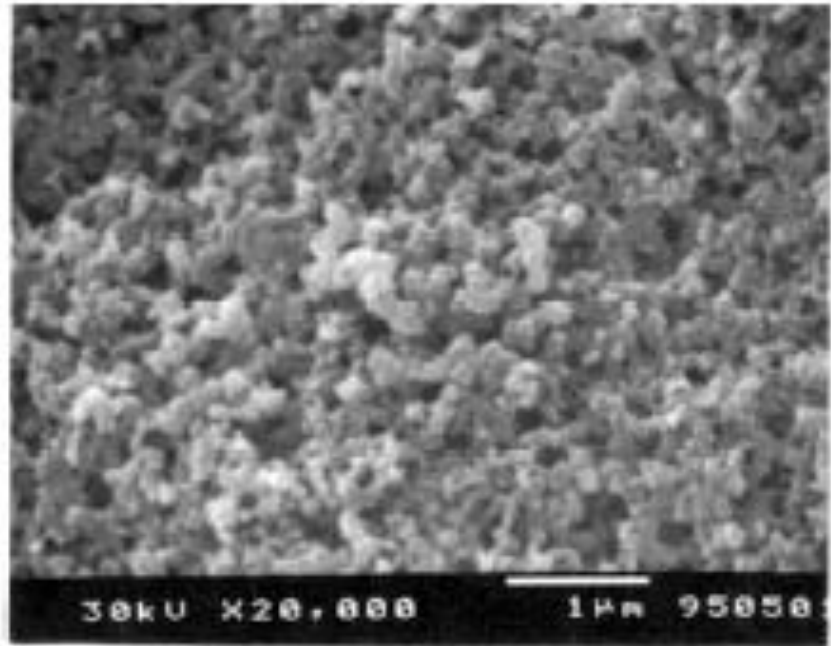


# ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ



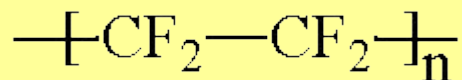
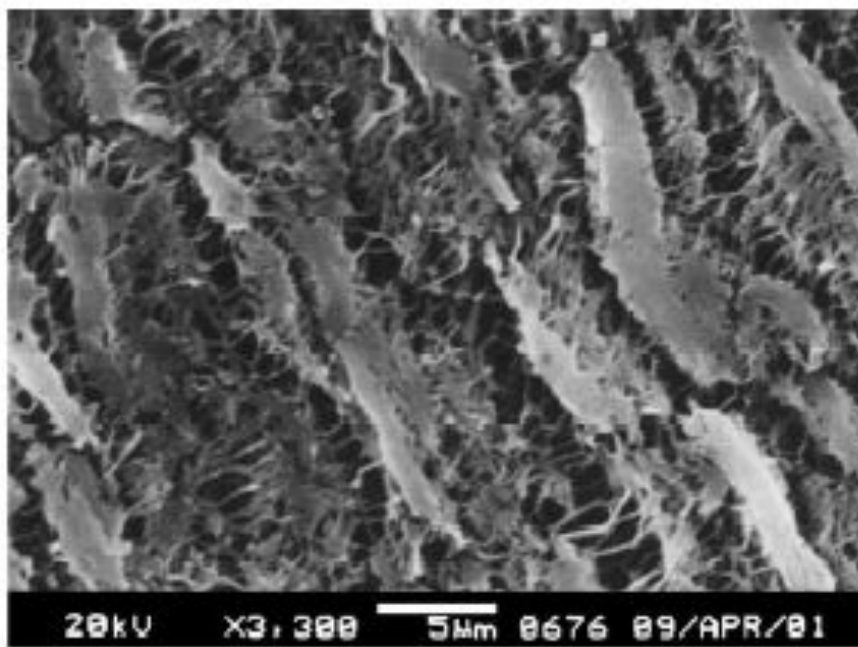
© Schatz Energy Research Center





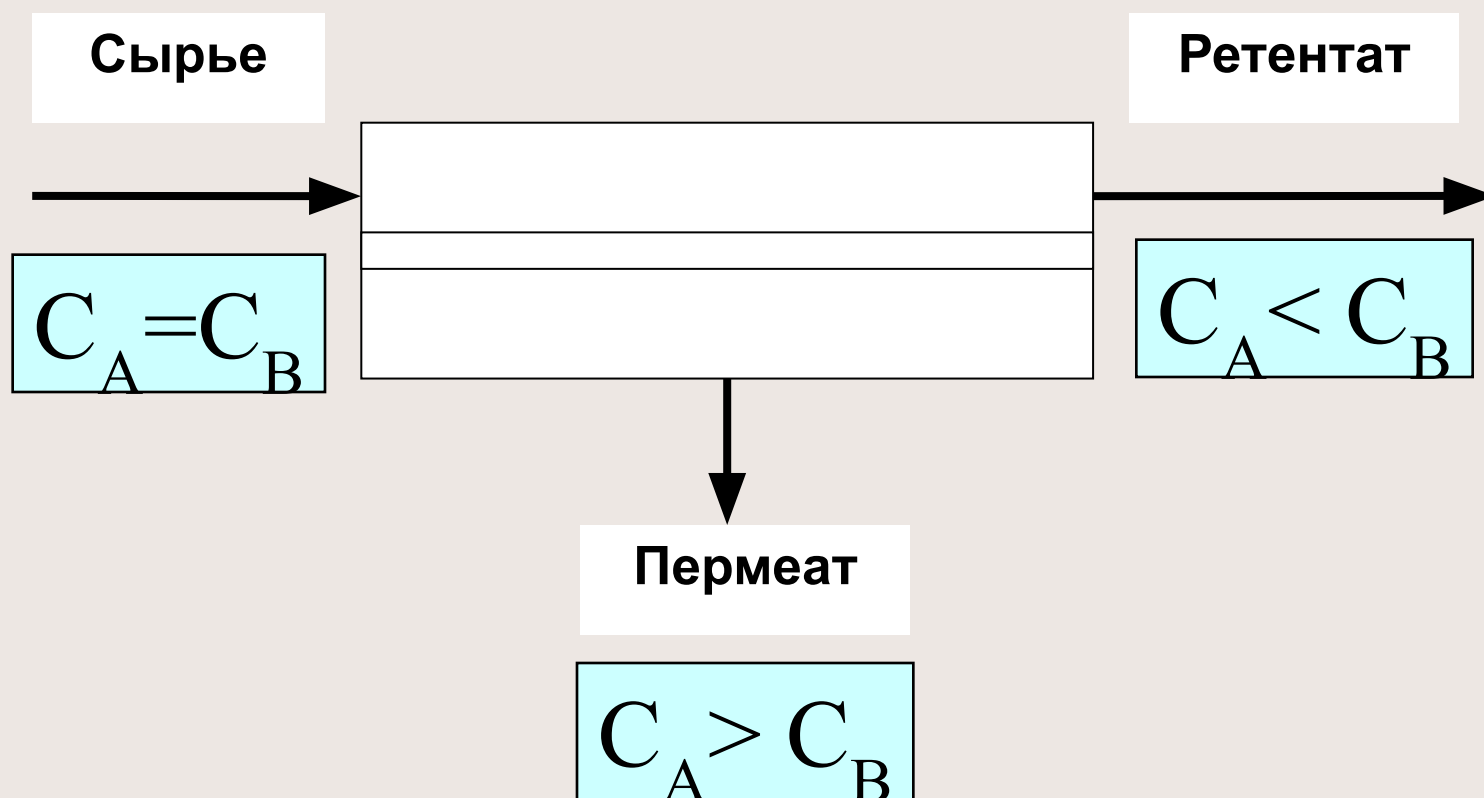
# Nafion

## Протонпроводящие мембраны

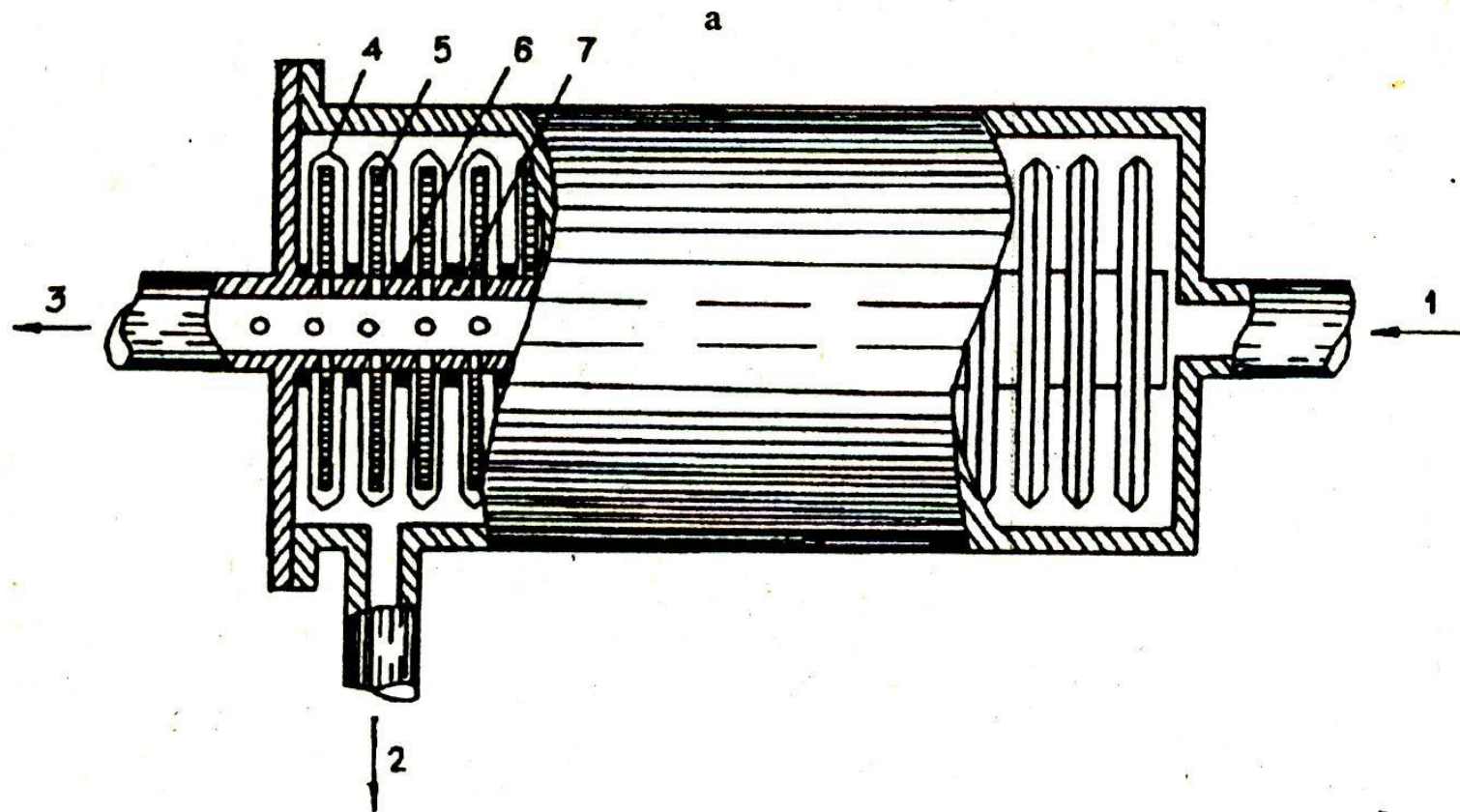


# Nafion/PTFE

# Принцип мембранного разделения

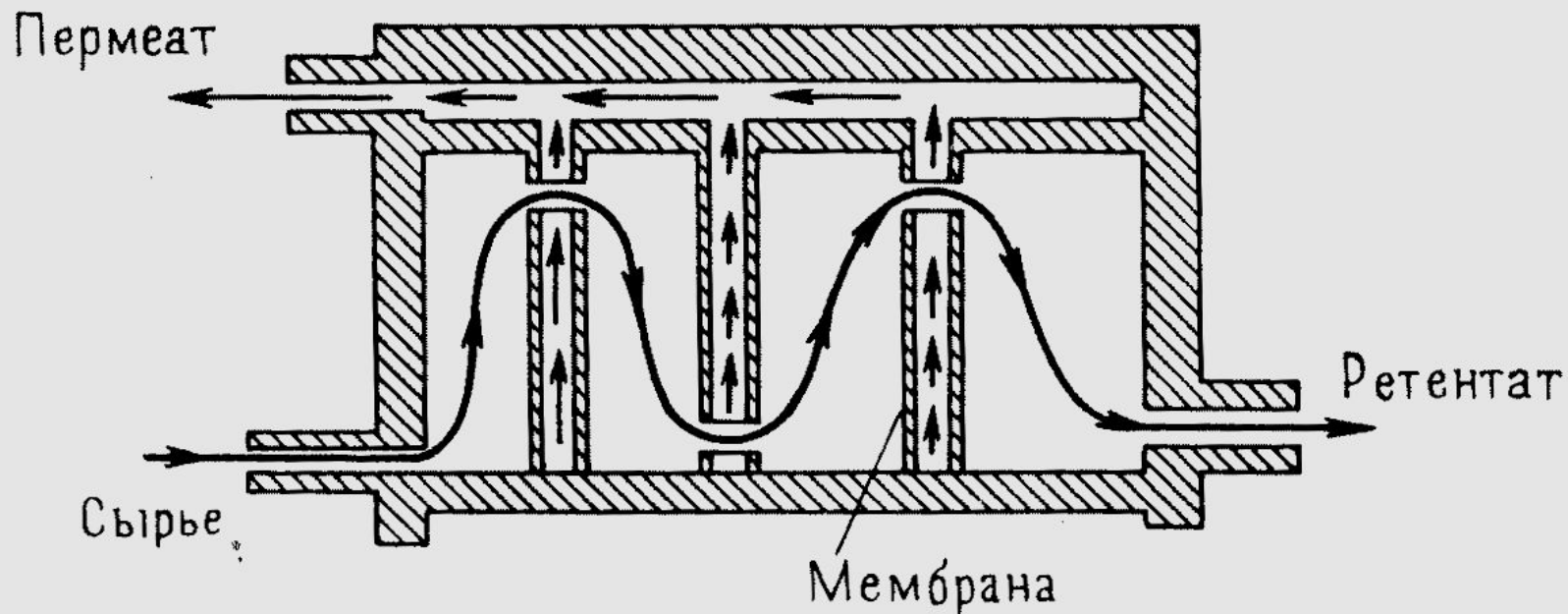


# Плоскорамный модуль

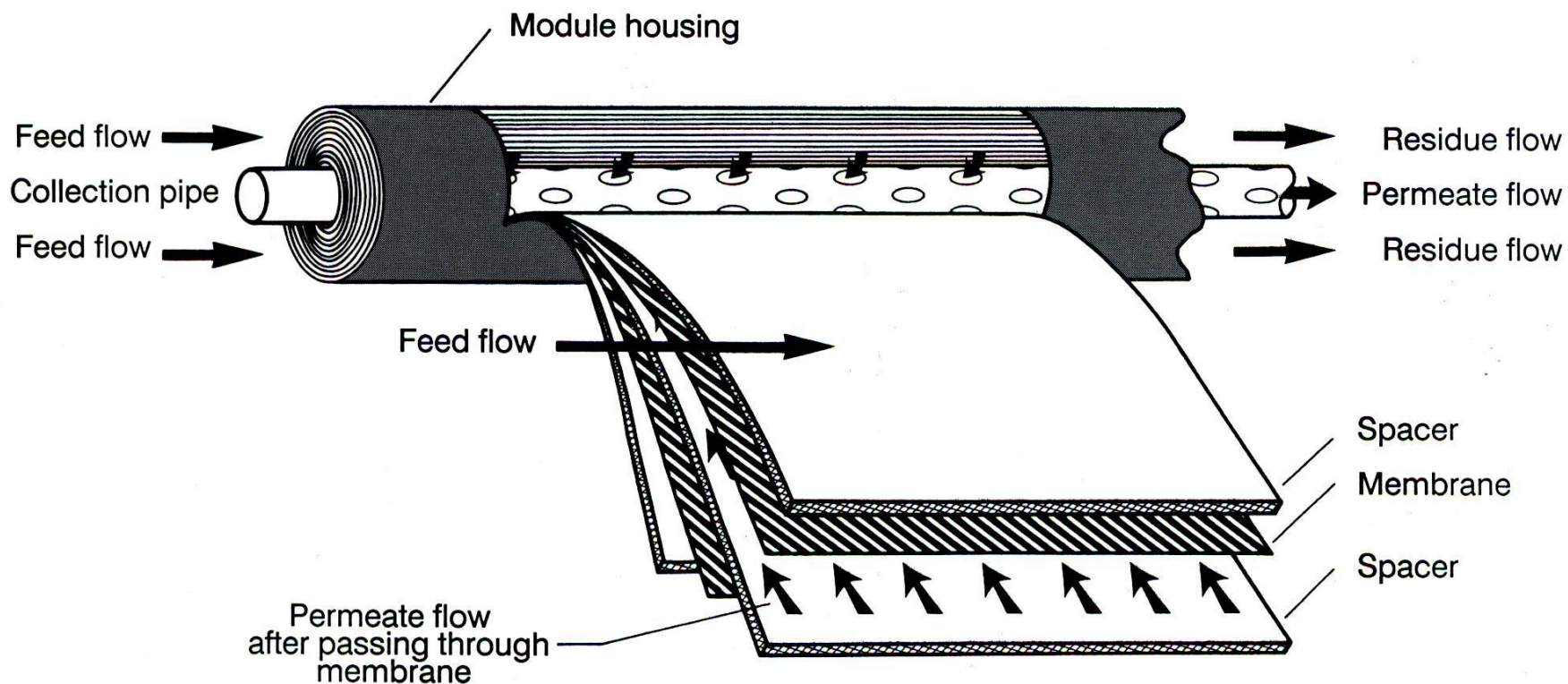


# Потоки в плоскосторамном модуле

б



# Спиральный модуль



# Половолоконный модуль

Retentate



Hollow fibers



Feed



Permeate

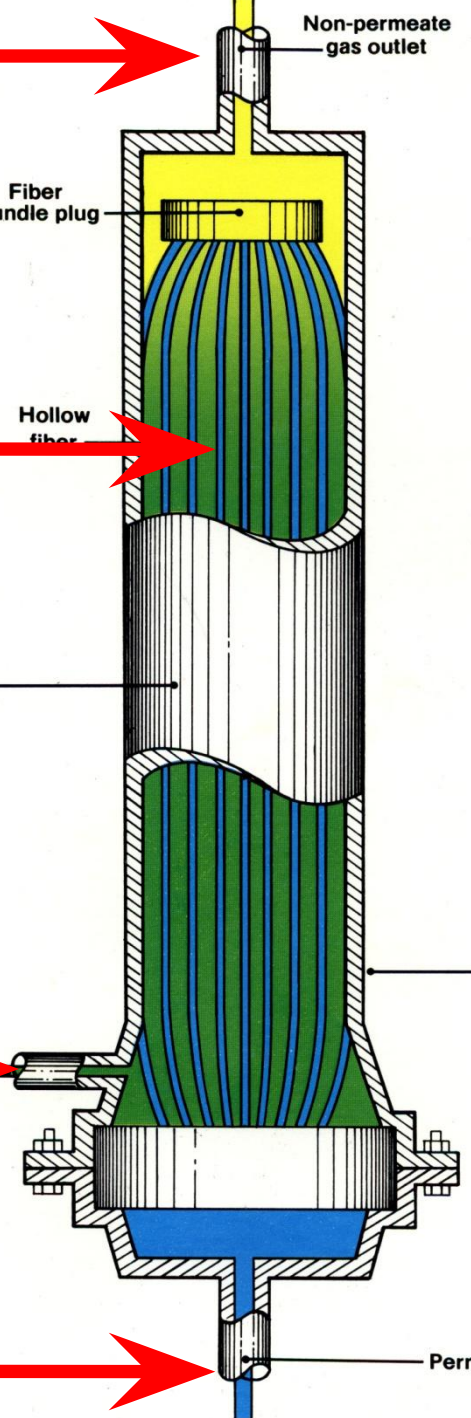


Fiber bundle plug

Hollow fiber

Non-permeate gas outlet

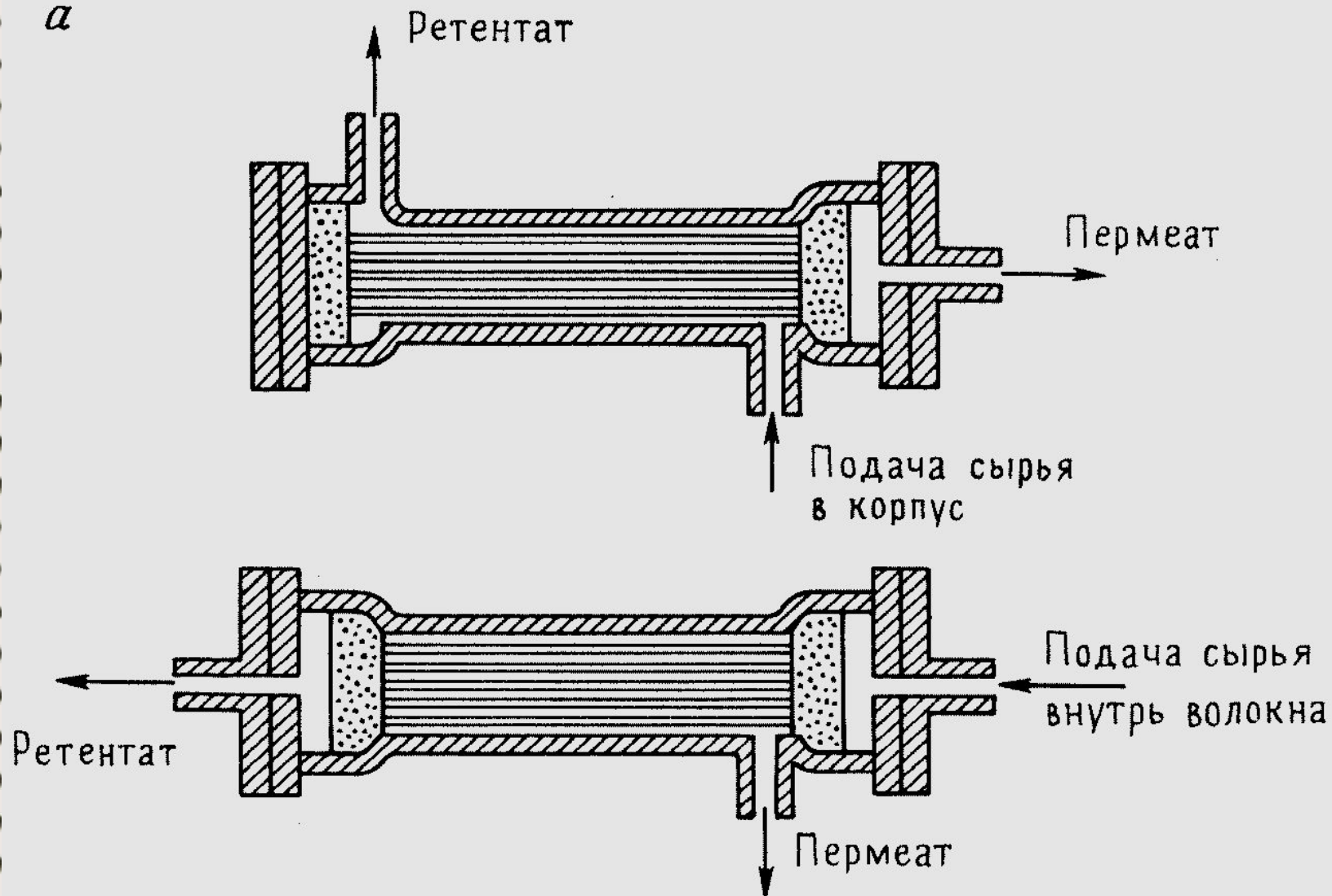
Permeate





# Половолоконный модуль

*a*



# Конфигурация модуля

<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**