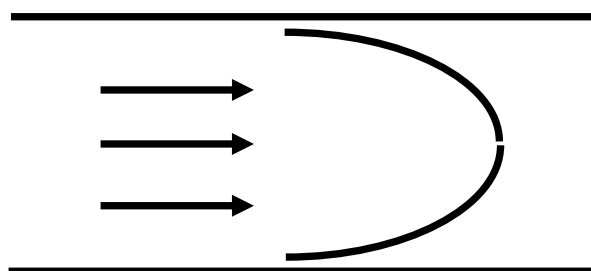


О.В. ПОПОВА, Т.Г. ГАЛИКЯН

**МЕМБРАНЫ В ХИМИЧЕСКИХ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССАХ**



Новочеркасск 2005

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НОВОЧЕРКАССКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

О.В. ПОПОВА, Т.Г. ГАЛИКЯН

**МЕМБРАНЫ В ХИМИЧЕСКИХ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Учебное пособие

Новочеркасск 2005

УДК 621.35-278 (075.8)

ББК 35.7+24.7

П 57

Рецензенты: д-р техн. наук М.Ю. Сербиновский

канд. техн. наук Г.А. Данюшина

Попова О.В., Галикян Т.Г.

П 57 Мембраны в химических и электрохимических процессах: Учеб. пособие / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2005. 56 с.

В учебном пособии приведены типы мембран, способы их получения и применения в химических и электрохимических технологиях.

Предназначено для студентов специальностей 250300 «Технология электрохимических производств», 250100 «Химическая технология органических веществ», 250500 «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

УДК 621.35 – 278:661.183 (075.8)

ББК 35.7+24.7

© Южно-Российский государственный технический университет, 2005

© Попова О.В., Галикян Т.Г., 2005

ВВЕДЕНИЕ

Процессы мембранного разделения жидких и газовых смесей в природе отличаются высокой энергоэкономичностью и селективностью. Именно это и побудило исследователей к изучению процессов мембранного разделения и созданию подобных природным искусственных и синтетических мембран для использования их в химической технологии.

Первыми мембранами были, естественно, природные материалы (например, бычий пузырь). В качестве мембран применяют различные материалы: полимерные пленки, пористое стекло, металлическую фольгу, ионообменные материалы и др.

Основы создания искусственных мембран были заложены Фиком, который получил пленку из нитрата целлюлозы и провел в середине XIX века всемирно известные исследования по диффузии. Процессы мембранного разделения были детально исследованы в начале XX столетия Бехгольдом. Именно Бехгольд впервые осуществил формование мембран с регулированием их характеристик. Подходы к получению мембран тогда носили эмпирический характер, так как теоретические основы переработки полимеров в то время еще не были разработаны. Бехгольд первым использовал уравнение Кантора для определения размеров максимальных пор в мембранах. Он же первым ввел термин «ультрафильтрация». В 20-30-х годах двадцатого столетия накоплен значительный экспериментальный материал по получению и применению селективно проницаемых мембран, появились первые работы в области электромембранных процессов. В 40-50-х годах совершенствуются методы формования мембран для ультрафильтрации, используемых, в основном, для исследовательских целей в биологии, медицине, физике и химии. Сложились современные представления о физико-химических основах переработки полимеров, стало возможным формование мембран с прогнозируемыми свойствами, расширился круг полимеров, используемых для переработки в мембраны.

В конце 50-х – начале 60-х годов началось углубленное исследование мембранных процессов. Рейд, С. Лоэб и С. Соурираджан показали техническую возможность использования полупроницаемых мембран для опреснения морских и солоноватых вод. В 60-х годах мембраны стали широко применяться в электрохимических технологиях, в том числе в самом крупном электрохимическом производстве – хлора и щелочей. Сложилось новое направление в науке и технике – мембранная технология, которая поставила перед специалистами различного профиля ряд сложных задач, в частности:

- изучение процессов формования мембран, в т.ч. процессов образования пористых структур при распаде на фазы растворов полимеров;
- разработка и организация производства сырья для получения мембран;
- разработка технологических процессов получения мембран и оборудования для их производства;
- разработка и организация производства вспомогательных материалов для разделительных элементов и аппаратов (дренажных устройств, турбулизаторов, клеев, компаундов, корпусов и т.п.);
- разработка конструкций и технологических процессов производства разделительных элементов и аппаратов, а также оборудования для этих целей;
- разработка и организация производства насосов, фильтров предварительной очистки разделяемых систем, контрольно-измерительных приборов и средств автоматизации;
- разработка процессов разделения жидких и газовых смесей с помощью мембран, в т.ч. исследования процессов мембранного разделения;
- разработка конструкций мембранных установок, организация их производства, создание технологических схем разделения.

Данное пособие посвящено получению, свойствам и применению мембран из полимерных материалов в химических и электрохимических процессах.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕМБРАНАХ

Мембрана – слой, разделяющий два раствора, отличающийся по составу от каждого из них, образующий резкую границу с обоими растворами и обладающий различной проницаемостью для разных компонентов.

В переводе с латинского «membrana» означает перепонка. Термины «мембрана» и «диафрагма» в литературе употребляются как однозначные. Как правило, под диафрагмами подразумевают грубопористые перегородки значительной толщины, в то время как к мембранам относят эластичные пленки.

1.1. Классификация и структурные разновидности мембран

Единой системы классификации мембран не существует. Обычно в качестве основы классификации мембран принимают: метод получения, геометрическую форму, назначение, структурные особенности и материал, из которого мембраны изготовлены.

Существует несколько методов получения мембран: формование мембран из расплавов полимеров; получение мембран из растворов полимеров

способами сухого, мокрого и сухо-мокрого формования; образование полиэлектролитных комплексов и т.д.

Исходя из геометрической формы, различают мембраны: в виде плоских пленок; пленок цилиндрической формы, соединенных с пористой основой; покрытий, нанесенных на поверхность различного профиля; полых волокон.

По назначению различают мембраны для разделения газовых смесей (с диффузионной или фазовой проницаемостью в зависимости от структуры мембран) и мембраны для разделения жидких смесей (ультрафильтрационные, микрофильтрационные, диализные, осмотические, для обратного осмоса). Эта классификация строгой не является, т.к. ультрафильтры, напр., могут быть использованы для разделения смесей методом диализа, газоразделительные мембраны широко используют для разделения жидких смесей методом испарения через мембрану и т.д.

По структуре все полимерные мембраны целесообразно разделить на монолитные и пористые. Монолитные мембраны (непористые, диффузионные) – те, в которых отсутствуют поры постоянных размеров, а проницаемость обеспечивается системой «дырок» флуктуационной природы. Для этих мембран характерна *диффузионная проницаемость* компонентов разделяемых систем. Пористые мембраны – с системой сквозных пор, которые обеспечивают *фазовую проницаемость* компонентов разделяемых смесей.

Необходимо отметить, что к полупроницаемым мембранам относятся только те материалы, которые обеспечивают разделение смесей на поверхности материала; поры мембран должны быть недоступны для проникновения задерживаемого компонента. В объемных фильтрах (бумага, картон

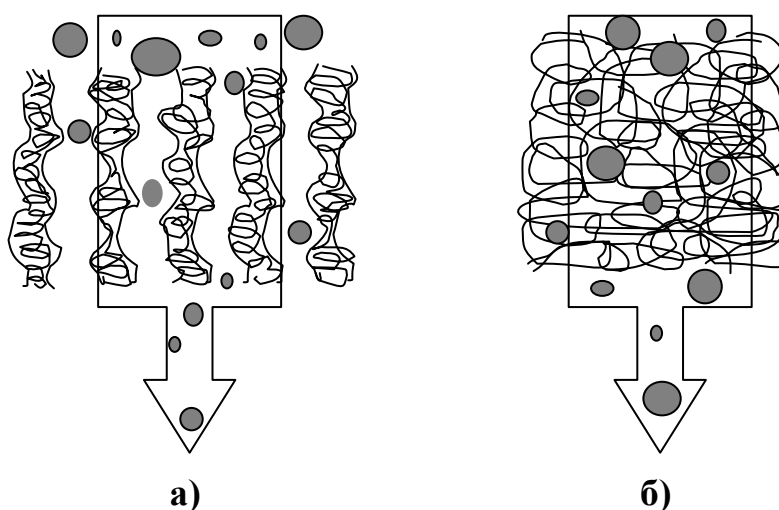


Рис. 1. Схема разделения частиц дисперсной системы с помощью мембран (а) и объемного фильтра (б)

и др.), структура которых построена по типу войлока, разделение смесей происходит вследствие задерживания частиц в лабиринте пустот, образованных волокнами (рис. 1).

Важным требованием, предъявляемым к мембранам, является жесткость структуры фильтра, гарантирующая задержание только частиц определенного размера. Широко практикуется использование ассиметричных мембран, у которых плотность полимера в поверхностном слое существенно отличается от плотности полимера в остальной массе (рис. 2).

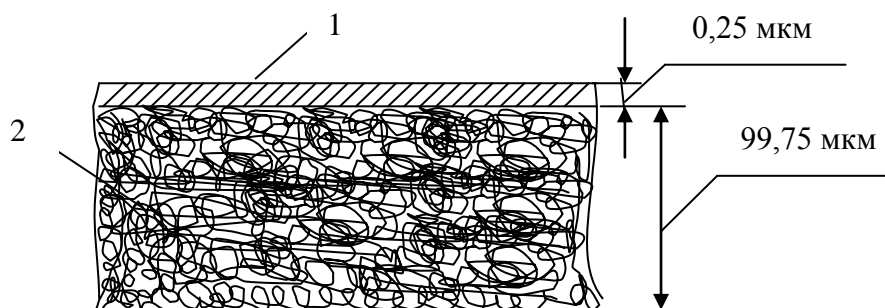


Рис. 2. Схема ассиметричной мембраны: 1 – активный слой; 2 – матрица

Ассиметричные мембраны (анизотропные) – это класс мембранных материалов, характеризующихся анизотропной структурой по толщине, изготовленных из одного полимера или смеси полимеров. Верхний, плотный слой мембраны определяет ее задерживающую способность (селективность), нижняя, пористая часть играет роль подложки.

Составные (комбинированные) мембраны получают наложением друг на друга и соединением их из различных материалов с целью увеличения прочности мембраны, изменения ее проницаемости для отдельных компонентов, повышения производительности и т.д.

Кроме того, составные мембраны могут быть получены путем заполнения пор материала другим веществом, влияющим на процесс мембранного разделения. Динамические и жидкие мембраны также являются разновидностью составных мембран.

Динамические мембраны образуются в результате подачи на поверхность пористого тела разделяемой системы, которая, осаждаясь, образует полупроницаемый слой. Осаждая частицы положительно или отрицательно заряженных веществ, можно придавать селективному слою ионообменные свойства. При получении динамических мембран используются золи гидроксидов металлов (Al^{3+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , U^{6+}), полиакриловая кислота, поливинилпирролидон, гуминовая кислота, бентониты. В качестве подложки

жек используют металлокерамику, пористый графит, пористые полимерные материалы.

Жидкие мембраны – разновидность динамических, представляют собой полупроницаемые пленки из молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности пористой основы. Необходимым условием эффективного образования жидкой мембраны является наличие водородных связей между молекулами воды и ПАВ. Поливинилметилэфир, полиоксиэтилированные алкилфенолы эффективно повышают солеудерживающую способность мембран.

1.2. Процессы мембранного разделения

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 происходит настолько полно, что продукт практически не содержит примесей компонента, задерживаемого мембраной.

Метод *обратного осмоса* заключается в фильтровании растворов под

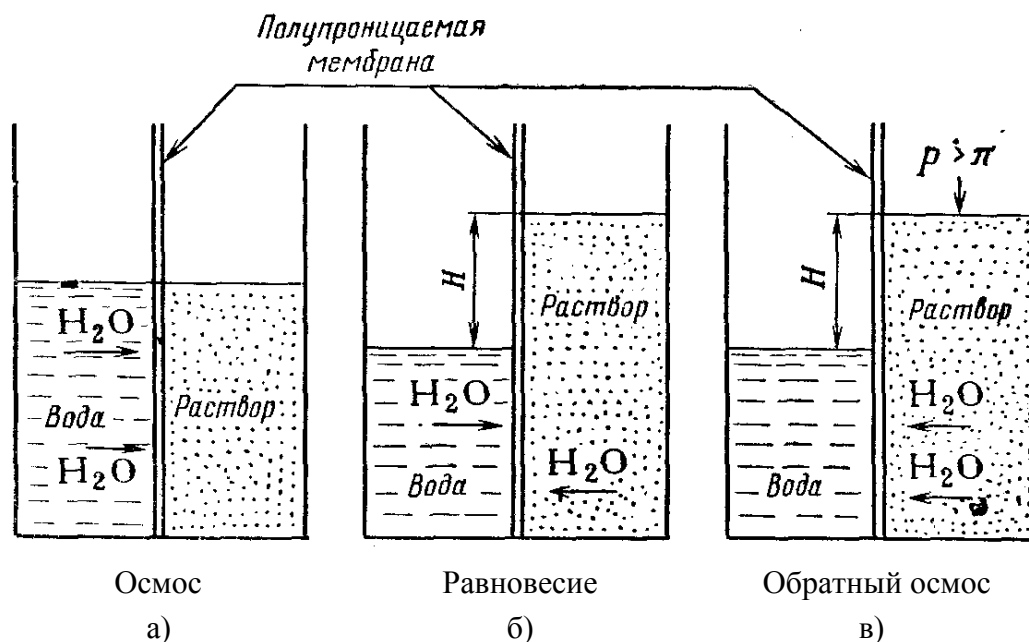


Рис. 3. Схема возникновения обратного осмоса ($\pi = \rho g H$ – осмотическое давление)

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. 3, а). Давление, при котором наступает равновесие (рис. 3, б), называется *осмотическим*. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое (рис. 3, в), то перенос растворителя будет осуществляться в обратном направлении, что и явилось причиной возникновения термина «обратный осмос».

Одним из преимуществ обратноосмотического процесса разделения является осуществление его при температуре окружающей среды, что имеет исключительно важное значение при разделении нетермостойких растворов.

К недостаткам метода обратного осмоса следует отнести 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.

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 $0,3 - 1 \text{ МН/м}^2$ ($3 - 10 \text{ кгс/см}^2$). 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.

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.

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

Области применения различных мембранных методов разделения жидких систем будут рассмотрены далее (см. рис. 5).

В табл. 1 приведена классификация процессов мембранного разделения по движущей силе этих процессов.

Таблица 1

Движущая сила процессов мембранного разделения

Процесс	Движущая сила
Диффузионное разделение газовых смесей	Перепад давлений, градиент концентраций
Испарение через мембрану	
Осмоз	То же
Диализ	Градиент концентраций
Электроосмос	То же
Электродиализ	Разность электрических потенциалов
Обратный осмос	То же
Ультрафльтрация	Перепад давлений
Микрофльтрация	То же
	То же

В конкретных случаях разделения жидких и газовых смесей движущей силой процессов может быть перепад давлений Δp , разность электрических потенциалов ΔU , разность температуры ΔT и градиент концентрации ΔC .

1.3. Требования, предъявляемые к мембранам

К наиболее важным требованиям, предъявляемым к мембранам, относятся:

- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- инертность по отношению к компонентам разделяемой смеси;
- стабильность свойств во времени;
- низкая стоимость;
- специальные требования.

Разделяющая способность мембран зависит от химической природы полимера, структуры мембраны, а также от состава разделяемой смеси.

Удельная производительность, т.е. количество вещества, проходящего через единицу поверхности мембраны в единицу времени, обусловлена теми же факторами, что и разделяющая способность.

Инертность мембраны по отношению к компонентам разделяемой смеси. Имеется в виду ее низкая сорбционная емкость по отношению к компонентам разделяемой смеси, отсутствие химического или физико-химического взаимодействия с компонентами, приводящая к изменению их свойств.

Низкая стоимость мембраны необходима, в первую очередь, для гемодиализа, микрофльтрационных мембран для холодной стерилизации биопрепаратов и т.д.

Специальные требования зависят от конкретных условий применения мембран. К мембранам, предназначенным для длительной эксплуатации, предъявляют требования устойчивости к веществам, используемым при периодической промывки аппаратов. Для мембран, используемых при контакте с лекарственными препаратами, таким требованием является устойчивость к тепловым (стерилизующим) обработкам.

Сочетание высокой разделяющей способности и высокой удельной производительности – необходимо для всех типов мембран.

Основные требования, которые предъявляются к *ионообменным мембранам*, это высокая избирательность при низком электрическом сопротивлении, большая обменная емкость, механическая прочность и химическая стойкость, малые набухаемость и водопроницаемость.

В ряде случаев специальные требования являются главными и могут решающим образом сказаться на выборе марки мембраны.

1.4. Преимущества и недостатки мембранных методов разделения

Преимущества мембранных процессов перед другими процессами разделения жидких и газовых смесей состоят в следующем:

1. Процессы протекают без энергоемких фазовых переходов веществ. Напр., для опреснения 1 м^3 морской воды методом дистилляции затрачивается 230,4 МДж электроэнергии, методом вымораживания – 28,44 МДж. Затраты энергии для опреснения воды методом обратного осмоса – $13,32 \text{ МДж/м}^3$.
2. Удельные капиталовложения при создании мембранных разделительных установок сравнительно невелики, срок их окупаемости незначителен.

3. В ряде случаев удовлетворительное разделение смесей без изменения свойств компонентов невозможно другими методами, кроме мембранных.

4. Мембранные установки просты и надежны в эксплуатации, легко автоматизируются, трудозатраты на их эксплуатацию минимальны.

Недостатки мембранных методов разделения:

1. Необходимость предварительной очистки разделяемых систем от загрязнения взвешенными частицами.

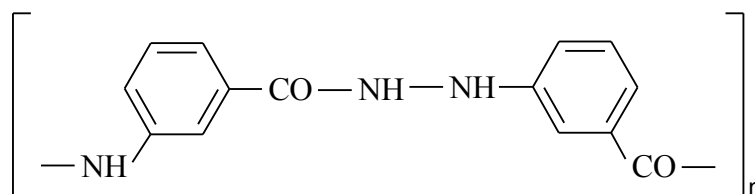
2. Универсальных мембран не существует. Для разделения различных систем требуется применять мембраны различного химического состава.

1.5. Выбор полимера для изготовления мембраны

Важным условием, определяющим возможность достижения необходимых характеристик, является правильный выбор полимера для получения мембраны.

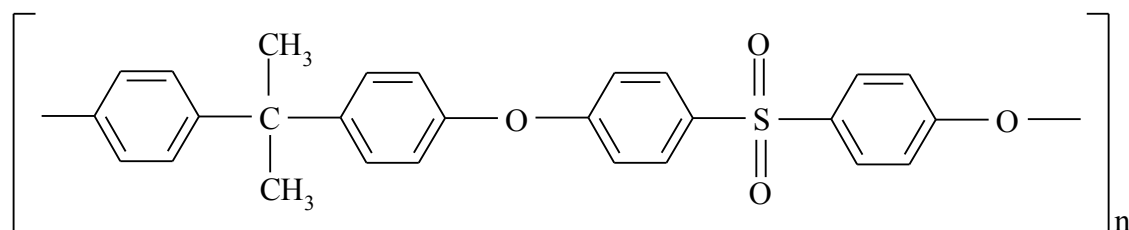
При выборе полимеров для изготовления газоразделительных мембран, обладающих диффузионной проницаемостью, исходят из фактора разделения компонентов смеси и проницаемости материала для целевого продукта. Важное техническое значение имеет правильный выбор полимера для изготовления мембран, применяемых в процессе обратного осмоса, т.к. масштабы применения мембран для опреснения воды этим методом особенно велики. В течение долгого времени для изготовления опресняющих мембран применяли эфиры, в частности, ацетаты целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_{3-m}(OCOCH_3)_m]_n$, где $m=2,5-2,9$; $n=200-300$. Изменяя степень замещения эфира, можно в широких пределах варьировать гидрофильность полимера. Недостаток ацетатов целлюлозы – низкая стойкость к кислым и щелочным средам (рабочий диапазон pH среды 4,5-8,0), небольшая стойкость к действию многих растворителей и микроорганизмов.

Для изготовления опресняющих мембран на основе полых волокон широко применяются ароматические полиамиды, которые во многом лишены вышеперечисленных недостатков. Полое волокно марки В-5 получали из найлона-6,6. Для изготовления полого волокна марки В-9 используют полимер следующего строения:



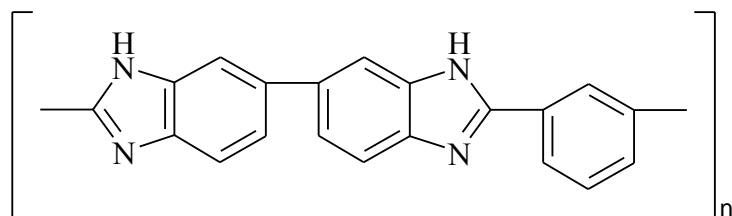
Этот полимер обладает большим сродством к воде, чем нейлон 6,6, кроме того, он более стоек химически и более устойчив к повышенным давлениям. Полимер имеет равновесную влажность 13 % (при относительной влажности воздуха 65 % и температуре 20 °С), что близко к равновесной влажности целлюлозы. В отличие от мембран из ацетата целлюлозы мембраны из полибензимидазолов (ПБИ) могут быть использованы при высокой температуре.

Для получения обессоливающих и ультрафильтрационных мембран широкое применение находят ароматические полисульфоны:



Полисульфоны превосходят ароматические полиамиды по химической устойчивости, т.к. связи – SO₂ – более устойчивы, чем амидная связь. Однако термостабильность этих материалов несколько ниже.

Для разделения растворов по принципу обратного осмоса весьма перспективны ПБИ, общая формула которых:



Перспективными материалами для получения мембран, используемых в процессах обратного осмоса, являются ароматические сополиамиды, сульфированные полиарилэфирсульфоны, полипиперазиныамиды и некоторые другие полимеры.

Несмотря на многочисленные попытки, всеобъемлющих требований к полимерам, используемым для изготовления мембран, разработать пока не удалось. Исходя из диффузионной гипотезы обратного осмоса, можно сформулировать некоторые требования.

Важным требованием является умеренная гидрофильность полимера, обеспечивающая его взаимодействие с водой. Это взаимодействие не должно вызывать набухания полимера, образования в полимере пор постоянного размера и расстекловывания полимера в условиях эксплуатации.

Макромолекулы должны быть достаточно жесткими или образовывать жесткие надмолекулярные структуры. Это, во-первых, облегчает по-

лучение рыхлой матрицы при формировании асимметричных мембран, а во-вторых, предотвращает растрескивание полимера при эксплуатации мембран, препятствуя их деформации под влиянием давления. Повышению жесткости полимера способствует наличие в цепи циклических звеньев, причем желательно, чтобы эти звенья составляли не менее половины массы полимера. Перечисленным требованиям отвечают эфиры целлюлозы, ароматические полиамиды, ароматические полиэфиры, ароматические полиимиды, полибензимидазолы, ароматические полиамидокислоты, ароматические полисульфоны и некоторые другие классы полимеров.

Важной характеристикой полимера является его молекулярная масса. Ее величина также может оказывать влияние на эксплуатационные свойства мембран.

Общие требования к полимерам, используемым для получения ультрафильтрационных мембран. Прежде всего, инертность к компонентам разделяемой системы. Для изготовления ультрафильтров широко применяются производные целлюлозы, полиамиды, сополимеры акрилонитрила. Для работы в агрессивных средах изготавливают мембраны из полисульфонов, поливинилхлорида и фторсодержащих полимеров. Для микрофильтрационных мембран важна стойкость к высоким температурам в жидких средах и биологическая инертность полимера. Требования к полимерам для диализных мембран определяются в основном условиями их применения.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы применяются в качестве мембран?
2. Что представляет собой мембрана?
3. Назовите принципы классификации мембран.
4. Что представляют собой асимметричные (составные, динамические) мембраны?
5. Какие процессы мембранного разделения Вы знаете? Какова их движущая сила?
6. В чем отличие ультрафильтрации от микрофильтрации?
7. Каковы общие требования к мембранам?
8. Назовите преимущества процессов мембранного разделения.
9. Укажите недостатки процессов мембранного разделения.
10. Какие полимеры применяются для изготовления мембран?

2. ОЦЕНКА СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МЕМБРАН

2.1. Селективность и удельная производительность мембран

Оценка эксплуатационных свойств мембран, предназначенных для диффузионного разделения газовых смесей, в основном сводится к определению коэффициентов проницаемости различных компонентов смесей. При оценке эксплуатационных свойств мембран, предназначенных для разделения растворов методом обратного осмоса, обычно определяют разделяющую способность (селективность) и удельную проницаемость.

Основными количественными характеристиками проницаемости мембран являются удельная производительность и коэффициент проницаемости.

Удельная производительность – количество вещества, проходящего через единицу поверхности мембраны в единицу времени ($\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ и т.п.).

Коэффициент проницаемости – количество вещества, проникающего через единицу поверхности мембраны, имеющей единичную толщину, в единицу времени при перепаде давления, равном единице ($\text{м} \cdot \text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$, $\text{м} \cdot \text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$, $\text{м} \cdot \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$).

Селективность мембран – их способность иметь различную проницаемость по отношению к различным компонентам смеси.

Процессы разделения жидких и газовых смесей с помощью селективно проницаемых мембран характеризуются наличием трех потоков (рис. 4): подходящего к мембране J_0 ; проходящего через мембрану J_1 ; отходящего от мембраны J_2 . Отношение J_1/J_0 называют *конверсией процесса* и обычно выражают в процентах. Разделяющую способность мембран принято характеризовать значением селективности R , %:

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0},$$

где C_0 – концентрация растворенного вещества в потоке J_0 ;

C_1 – концентрация того же вещества в потоке J_1 .

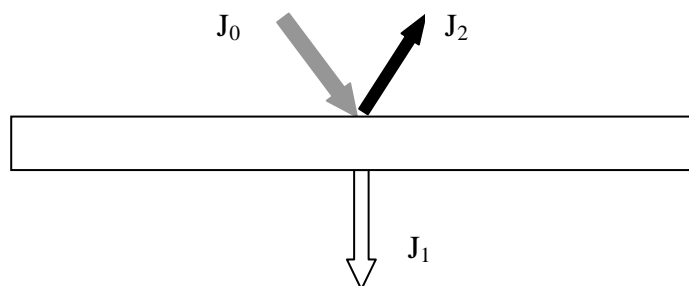


Рис. 4. Схема мембранного разделения смесей

Иногда мембрана характеризуется коэффициентом (фактором) разделения ϕ :

$$\phi = \frac{C_1/C_1'}{C_0/C_0'}$$

где C_1 и C_1' – концентрации компонентов в потоке J_1 ; C_0 и C_0' – концентрации тех же компонентов в потоке J_0 .

Движущей силой переноса веществ через мембрану в общем случае является разность химических потенциалов $\Delta\mu$. При этом поток вещества, проходящего через мембрану, можно выразить уравнением

$$J_1 = K\Delta\mu$$

где K – коэффициент, учитывающий химическую природу материала мембраны, ее структуру, геометрические характеристики и взаимодействие мембраны с разделяемой системой.

Удельная производительность выражается уравнением

$$G = \frac{V}{A\tau}$$

где V – количество фильтрата, л (кг);

A – площадь рабочей поверхности, м²;

τ – время, ч (сут).

2.2. Определение пористости мембран

Наиболее перспективны для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации пористые мембраны. Поэтому целесообразно подробно рассмотреть основные методы определения пористости и размера пор для этого типа мембран.

Общая пористость – отношение объема всех пор в мембране (открытых и закрытых) к общему объему мембраны. Общую пористость ε , в %, определяют по одному из следующих соотношений:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) \cdot 100 = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{обр}}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{обр}}}\right) \cdot 100 = \left(\frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{ТВ}}}\right) \cdot 100$$

где $\rho_{\text{ист}}$ и $\rho_{\text{каж}}$ – истинная и кажущаяся плотности образцов, г/см³;

$V_{\text{обр}}$ – общий объем образца, см³;

$V_{\text{пор}}$ – объем пор образца, см³;

$V_{\text{ТВ}}$ – объем твердой части образца, см³.

2.2.1. Кажущаяся и истинная плотность образца

Для вычисления кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ массу сухого образца m_c , г, делят на его общий объем $V_{\text{обр}}$, см³:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_c}{V_{\text{обр}}} = \frac{m_c}{V_{\text{ТВ}} + V_{\text{пор}}} = \frac{m_c}{m_c / \rho_{\text{ист}} + V_{\text{пор}}} .$$

Для вычисления истинной плотности $\rho_{\text{ист}}$ массу сухого образца делят на объем его твердой части:

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{m_c}{V_{\text{ТВ}}} = \frac{m_c}{V_{\text{обр}} - V_{\text{пор}}} .$$

Истинную плотность мембраны известного состава можно рассчитать по формуле

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{m_c}{V_1 + V_2} = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}} = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2 (m_1 + m_2)}{\rho_2 m_1 + \rho_1 m_2} ,$$

где m_c – масса сухого образца, г;

m_1, m_2 – массы составных частей мембраны, г;

V_1, V_2 – объемы составных частей мембраны, см³;

ρ_1, ρ_2 – плотности составных частей мембраны, г/см³.

2.2.2. Открытая и эффективная пористость

Для оценки характеристик полупроницаемой мембраны более важной является открытая пористость ε_0 , под которой понимают отношение объема $V_{\text{п}}$ сквозных, пронизывающих всю мембрану, пор к объему $V_{\text{обр}}$ мембраны:

$$\varepsilon_0 = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{обр}}} .$$

Открытая пористость может быть определена, напр., *методом расширения газа* или *методом нагнетания ртути*.

Наиболее доступным является *метод пропитки*. Образец мембраны, предварительно взвешенный, насыщают смачивающей жидкостью и проводят взвешивание повторно, после чего рассчитывают общую пористость ε_0 :

$$\varepsilon_0 = \frac{m' - m_c}{V_{\text{обр}} d_{\text{ж}}} ,$$

где m' – масса образца, насыщенного жидкостью;

$d_{\text{ж}}$ – плотность жидкости.

Следует учесть, что чем тоньше мембрана, тем существеннее ошибка при определении пористости данным методом.

Под пористостью мембраны f_0 , в отличие от общей ε и открытой ε_0 , будем понимать отношение площади суммарного поперечного сечения всех пор, приходящихся на единицу площади мембраны. Для изотропных

мембран величины f_0 и ε_0 совпадают. Для анизотропных мембран $\varepsilon_0 > f_0$, что необходимо учитывать в расчетах процессов мембранного разделения.

Пористость мембраны можно определить, используя формулу

$$R_3 = \rho_3 \frac{1}{f_0},$$

где ρ_3 – удельное электрическое сопротивление электролита;

R_3 – электрическое сопротивление мембраны в целом.

Метод основан на том, что электропроводность мембраны из непроводящего материала целиком обусловлена электропроводностью раствора электролита, заполняющего его поры, при условии, что поры имеют цилиндрическую форму и расположены перпендикулярно поверхности мембраны $f_0 = \varepsilon_0$ и

$$\varepsilon_0 = \rho_3 \frac{1}{R_3}.$$

Следует отметить, что не все поры 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 $f_{0э}$, которая является селективной для данного раствора.

Эффективную пористость для мембран из любого материала можно определить *оптическим методом*.

2.3. Определение размера пор

Методы оценки размера пор основаны 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, для широко применяемых в практике мембран из ацетатцеллюлозы, принятие такой модели недопустимо. Под размером пор будем подразумевать радиус (или диаметр) поры с круглым сечением, если другая форма не оговаривается специально.

Метод продавливания растворов, содержащих частички известных размеров, является одним из самых старых методов определения размеров пор. Для его реализации применяют растворы известных органических красителей либо растворы белков известного молекулярного веса. В первом случае радиус молекулы вычисляется по формуле

$$r_M = 0,9 \cdot \sqrt[3]{M/d_{ж}},$$

где M – масса/моль.

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:

$$r = \sqrt{\frac{8\mu q l}{S_0 f_0 \Delta P}}$$

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:

$$q = \frac{V_p}{\tau} = \frac{\pi r^4 \Delta P n S_0}{8\mu l}, \quad (1)$$

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:

$$R_{\text{э}} = \rho_{\text{э}} \frac{1}{\pi r^2 n S_0}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{э}}$ — удельное электрическое сопротивление мембраны.

Из уравнений (1) и (2) получаем

$$r = \sqrt{\frac{8\mu R_{\text{э}} V_p}{\Delta P \rho_{\text{э}} \tau}},$$

что позволяет исключить ряд трудноизмеряемых величин при определении r .

Контрольные вопросы

1. Назовите основные характеристики проницаемости мембран.
2. В каких единицах измеряется удельная производительность мембраны?
3. Что характеризует селективность мембран?
4. Как определяется коэффициент разделения?

5. Как рассчитывается пористость мембраны?
6. Дайте понятие об открытой и эффективной пористости.
7. Как определяется кажущаяся и истинная плотность мембраны?
8. Какими методами определяется размер пор мембраны?
9. Каким методом определяется средний радиус пор мембраны?

3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН

Особенностью мембран является наличие системы пор. Поры должны быть открытыми и определенного размера, чтобы обеспечить высокую производительность (проницаемость), но не должны быть очень крупными, иначе снижается селективность (разделяющая способность).

3.1. Получение мембран из расплава кристаллизующихся полимеров

Как уже было отмечено, высокая проницаемость наряду с высокой разделяющей способностью являются важнейшими характеристиками мембран.

Проницаемость мембран зависит от соотношения аморфной и кристаллической фаз, поэтому важной задачей является регулирование степени кристалличности полимера.

Одним из путей уменьшения кристалличности мембран является использование разветвленных полимеров. Так, линейный полиэтилен имеет степень кристалличности 70-80 %, в то время как разветвленный – 50-60 %. Глубокий перегрев расплавов (на 100-150 °С выше температуры плавления) также может способствовать снижению кристалличности волокон и пленок. При этом большую роль играет скорость охлаждения расплава. Если температуру расплава быстро снизить до температуры стеклования полимера, то скорость кристаллизации практически становится равной нулю, а продолжительность кристаллизации – бесконечно большой.

Улучшение проницаемости мембран может быть достигнуто путем введения в расплав полимера перед формованием мембран небольших количеств веществ, имеющих высокое сродство к проникающему компоненту (т.е. компоненту разделяемой смеси). В этом случае представляется возможным повысить также и разделяющую способность мембран.

При получении мембран в виде одноосно-ориентированных систем (полых волокон) наведение ориентации в канале отверстия фильеры приводит к снижению проницаемости мембран. Однако если последующее

вытягивание волокна сопровождается образованием в мембране микро-трещин, возможно резкое повышение проницаемости мембраны.

3.2. Метод сухого формования мембран

Мембраны различных марок получают *методом сухого формования, т.е. путем испарения летучих растворителей из растворов*. Получение мембран этим способом имеет ряд общих закономерностей с процессом формования основы кинофотопленок и магнитных лент.

При получении мембран методом сухого формования возможны два варианта протекания процесса:

- без распада исходного раствора на фазы;
- с распадом раствора на две фазы, из которых одна представляет собой полимерный каркас, наполненный смесью растворителя с нерастворителем, а другая – смесь растворителя и нерастворителя, в которой растворено небольшое количество полимера, главным образом, его низкомолекулярные фракции.

На свойства формируемых мембран влияет *кинетика удаления растворителя*. Различная скорость удаления растворителя из разных слоев раствора приводит к возникновению анизотропии получаемых мембран. Если мембрана изготовлена в виде пленки, то в поверхностном слое полимер ориентирован перпендикулярно поверхности, а в нижнем слое – дуосно ориентирован. Дуосная ориентация нижнего слоя связана с адгезией раствора к подложке, на которую был нанесен пленкообразующий раствор. Уменьшению дуосной ориентации способствует изготовление пленок путем нанесения раствора полимера на жидкую поверхность (например, на ртуть).

При формовании мембран в виде полых волокон полимер ориентируется в процессе прохождения раствора через канал отверстия фильеры. Несмотря на то, что после выхода струйки раствора из канала в ней проходят релаксационные процессы, одноосная ориентация полимера частично сохраняется, что отрицательно влияет на разделяющую способность мембран.

Получение мембран методом сухого формования возможно не только в виде пленок и полых волокон, но и в виде тонких покрытий, нанесенных на пористую основу, что обеспечивает высокую механическую прочность мембран (ассиметрические мембраны). В этом случае большое значение приобретают вопросы адгезии полимера к материалу основы. Для улучшения адгезии раствора к пористой основе нужно выбирать системы, поверхностное натяжение которых на границе друг с другом минимально.

3.3. Метод мокрого формования

При получении мембран методом мокрого формования жидкая пленка или жидкая полая нить попадает в осадительную ванну. В момент контакта раствора полимера с осадителем на поверхности пленки или нити осаждается полимер в виде тонкой оболочки, через которую растворитель диффундирует в осадительную ванну, а осадитель – внутрь раствора полимера.

Значительное влияние на формование мембраны оказывает *состав осадительной ванны*. Увеличение содержания в ней растворителя приводит к повышению равномерности структуры мембран и в ряде случаев – к увеличению размера пор. Уменьшение содержания растворителя в ванне вызывает быстрый распад раствора на фазы, особенно в поверхностном слое. При этом в полимерном студне возникают высокие внутренние напряжения, которые могут вызывать разрывы каркаса, в результате чего образуются крупные поры, снижающие селективность мембран. Так, исследование процесса формования мембран из ароматических полиамидов, полиакрилонитрила и других полимеров показало, что при осаждении из высококонцентрированных растворов образуется структура в виде равномерной губки, а при осаждении из растворов низкой концентрации – другая структура, содержащая штифтообразные поры, направленные перпендикулярно плоскости мембраны.

3.4. Сухо-мокрое формование

Метод получения мембран, включающий стадию частичного испарения растворителя (предформование) и стадию осаждения полимера, получил название сухо-мокрого формования. *Условия предформования (продолжительность, температура, состав газовой среды в зоне испарения) оказывают существенное влияние на структуру и свойства мембран*. Подробно изучено получение мембран из ацетата целлюлозы с использованием в качестве растворителя смеси ацетона с водным раствором перхлората магния и водной осадительной ванны. При длительном испарении растворителей и последующем отжиге (гидротермической обработке) в поверхностном слое образуются относительно крупные равномерные поры. *Скорость испарения растворителей*, которая в свою очередь зависит от температуры и концентрации паров растворителя в зоне испарения, оказывает решающее влияние на структуру поверхностного слоя и эксплуатационные свойства мембран.

Поскольку структура и свойства мембран зависят от структуры формовочных растворов, скорости их распада на фазы и поверхностных свойств системы, совершенно очевидна та роль, которая отводится *выбору*

растворителей. Часто в качестве растворителя используют двухкомпонентную смесь. Один из компонентов является «хорошим» растворителем, другой (агент набухания) – «плохим».

3.4.1. Формование асимметричных мембран

Асимметричными называют мембраны, у которых поверхностный тонкий слой имеет высокую плотность, а остальная масса представляет собой пористую структуру. Толщина плотного (активного) слоя составляет весьма малую долю от всей толщины мембраны. Абсолютные величины толщины активного слоя, полученные разными исследователями, различны (от 4 мкм до 10 нм).

Разделяемая система обычно приводится в контакт с активным слоем мембраны, который обеспечивает высокую разделяющую способность мембраны, а пористая матрица – высокую проницаемость. Для формования асимметричных мембран из поверхностного слоя жидкой пленки или волокна испаряют часть растворителя, вследствие чего концентрация полимера в этом слое повышается. При погружении жидкой пленки или нити в осадительную ванну распад на фазы в поверхностном и внутреннем слоях происходит с разной скоростью. В поверхностном слое образуется большее число малых структурных элементов и малых межструктурных объемов.

В результате распада раствора полимера на каркасную (поверхностную) и жидкую (внутреннюю) фазы образуется так называемый первичный студень. *Если свежесформованную мембрану подвергнуть отжигу*, т. е. обработке горячей жидкостью, в мембране реализуются усадочные деформации. Обычно отжиг мембран осуществляется путем обработки их горячей водой (гидротермическая обработка). В результате отжига происходит уплотнение полимерного материала. При этом поверхность мембраны может уплотниться настолько, что в ней исчезнут поры постоянного размера. В результате резко возрастает разделяющая способность мембраны при одновременном снижении проницаемости.

Необходимым условием эффективного отжига является расстекловывание полимера, так как только в этих условиях с достаточной скоростью проходят релаксационные процессы. Для умеренно гидрофильных полимеров температура стеклования в воде снижается на несколько десятков градусов. Так, для ацетатов целлюлозы температура стеклования находится в интервале 155–190° С. В зависимости от степени замещения ацетатов целлюлозы их температура стеклования в воде колеблется в диапазоне 75–100° С. Именно в этом диапазоне проводят отжиг ацетатных мембран. Так как при отжиге уплотняется не только активный слой мембраны, но и

матрица, гидротермическая обработка должна проводиться с большой осторожностью во избежание потери проницаемости мембран. Чрезмерная длительность операции особенно при высокой температуре может привести к почти полной потере проницаемости мембран.

Отжиг повышает устойчивость мембран к длительному воздействию высоких давлений.

3.5. Метод студнеобразования путем разделения на фазы концентрированных растворов полимеров

Для обеспечения высокой фазовой проницаемости мембран наиболее эффективным методом их получения является образование полимерных студней вследствие разделения на фазы концентрированных растворов полимеров.

Различают метод спонтанного студнеобразования и метод температурного студнеобразования.

3.5.1. Метод спонтанного студнеобразования

Значительное число мембран, используемых в качестве ультрафильтров, получают методом спонтанного студнеобразования. Необходимым условием спонтанного студнеобразования является более высокая упругость паров растворителя по сравнению с упругостью паров нерастворителя.

Факторами, определяющими структуру и свойства мембран, помимо химического состава полимера, являются: природа растворителя и нерастворителя; концентрация полимера в растворе; скорость испарения растворителя; температура, при которой происходит распад раствора на фазы.

Закономерности процесса во многом сходны с закономерностями стадии предформования при получении мембран методом сухо-мокрого формования. Например, кинетика спонтанного студнеобразования в системе ацетат целлюлозы – ацетон – вода существенно зависит от концентрации исходного раствора. Снижение концентрации полимера в исходном растворе и повышение концентрации нерастворителя обычно способствуют увеличению размера пор.

3.5.2. Метод температурного студнеобразования

Этот метод не нашел широкого распространения при формовании мембран. Сущность процесса заключается в том, что раствор полимера в малолетучем растворителе, полученный при температуре выше критической, охлаждают. *В зависимости от концентрации полимера в исходном растворе характер образующихся конденсационных структур может быть различным. При низких концентрациях полимера образуются сетчатые, а при высоких – ячеистые конденсационные структуры.* Практиче-

ски во всех случаях мембраны, образовавшиеся при распаде на фазы растворов полимеров, представляют собой сильно импрегнированные жидкостью ультрапористые структуры. При испарении жидкости в порах образуются микромениски – вогнутые поверхности раздела жидкость – воздух, которые способствуют сужению пор. Так продолжается до полного закрытия пор. В ряде случаев система полностью и необратимо утрачивает пористость – становится монолитной. Однако существуют системы (**криптогетерогенные системы**), которые при контакте с низкомолекулярными пластификаторами (жидкими или парообразными) самопроизвольно восстанавливают (полностью или частично) гетерогенную структуру.

Необходимым условием криптогетерогенности полимерных материалов является их пребывание в стеклообразном состоянии. При контракции (сжатии) пор в структуре полимера сохраняются значительные внутренние напряжения. Если же криптогетерогенную систему нагреть выше температуры стеклования, внутренние напряжения рассасываются и система необратимо теряет гетерогенность.

Для сохранения пористости могут быть использованы различные методы, которые можно разделить на три группы:

1. Первая группа таких приемов состоит в замене воды или другой жидкости, импрегнирующей пористую структуру, жидкостью с очень низкой упругостью паров, например глицерином. Если эта малолетучая жидкость индифферентна к полимеру, мембрана долгое время может сохранять пористую структуру.
2. Вторая группа методов предусматривает охлаждение мембраны до температуры хрупкости и удаление импрегнирующей жидкости под вакуумом (лиофильная сушка). При этом полимер теряет способность деформироваться и материал представляет собой застеклованную высокопористую структуру. Если импрегнирующей жидкостью является вода, то возникает опасность разрыва ячеек структуры материала вследствие расширения воды при замораживании. Поэтому для проведения лиофильной сушки воду желательнее вытеснить другой жидкостью, например спиртом.
3. Третья группа методов предусматривает замену импрегнирующей жидкости, имеющей высокое поверхностное натяжение на границе с воздухом, жидкостями, имеющими на границе с воздухом низкое поверхностное натяжение (инклюдирование).

3.6. Метод плазменной полимеризации

Плазменной полимеризации в тлеющем разряде с целью получения мембран подвергают различные органические соединения, в том числе и соединения, которые обычно не удается получить в полимерной форме, например бензол. По-видимому, в тлеющем разряде бензол превращается в ацетилен, который затем полимеризуется. Известно использование в качестве мономеров ацетилена, аллиламина, 4-винилпиридина, N-винилпирролидона, 4-пиколина, 4-этилпиридина, 4-метилбензиламина, 3,5-диметилпиридина и других соединений.

Плазменная полимеризация проводится безэлектродным и электродным методами. При безэлектродном методе образующийся полимер осаждается на пористой подложке в зоне тлеющего разряда. В качестве пористой подложки могут быть использованы ультрафильтры с размером пор около 25 нм, полые волокна, пористое стекло и другие пористые материалы. При электродном методе полимер осаждается на электродах, расстояние между которыми составляет 5-40 мм; в качестве электродов могут быть использованы пористые пластины.

В камеру плазменной полимеризации, из которой откачан воздух до остаточного давления около 10^{-1} Па, подают пары мономера, доводят давление до 10 Па и вводят затем, в камеру инертный газ, в результате чего давление возрастает до 25 ± 5 Па. После этого с помощью высокочастотного генератора создают тлеющий разряд, вызывающий полимеризацию мономера.

Мембраны, полученные методом плазменной полимеризации, в ряде случаев обладают высокой химической стойкостью. В частности, мембраны, полученные плазменной полимеризацией системы CO/H₂O стойки к действию такого агрессивного реагента, как хлор.

3.7. Метод химической модификации свойств полимеров в готовых мембранах

Химическая модификация свойств полимеров в готовых изделиях, чаще всего в пленках, широко используется для придания им определенных свойств, позволяющих применять эти пленки в качестве мембран.

Модификация полимера может представлять собой либо самостоятельный технологический процесс, либо одну из стадий процесса. Примером этого могут служить:

1. Процесс получения гидратцеллюлозных мембран путем омыления ацетата или нитрата целлюлозы в виде пленки. Этот способ применяют в

основном для получения ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран.

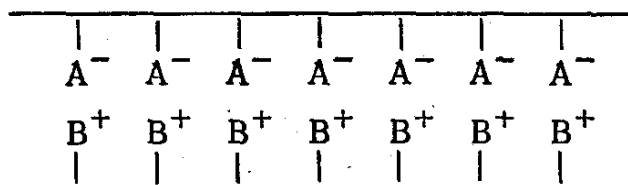
2. Производство «ядерных» фильтров, которое включает облучение пленок (в основном полиэтилентерефталатных) ионами ксенона с интенсивностью пучка 1013 ионов/с и последующее травление растворами щелочей. Мембранные фильтры фирмы «Нуклеопор» получают разрушением полимерных материалов осколками деления, образующимися при облучении тонкой пластинки ^{235}U потоком нейтронов из атомного реактора.

Характеристики ядерных мембран зависят от типа полимера, из которого изготовлена пленка, типа заряженных частиц, примененных для облучения, наличия примесей в полимере, состава агента травления и температуры травления, вида и продолжительности дополнительного облучения, типа окислителя, режима окисления и других факторов. Варьируя этими факторами, получают ядерные фильтры со строго заданными размерами пор и определенным их числом на единице поверхности.

В 60-70-х годах получили развитие работы по созданию мембран из радиационнопривитых сополимеров полиэтилена и полипропилена. Облучение полимерной пленки может быть произведено с помощью ^{60}Co или ускорителя электронов. Так как работа с ^{60}Co требует принятия мер для защиты персонала от облучения, то производственный процесс получения пленки легче организовать фотохимическим методом. При облучении ультрафиолетовым светом полиэтиленовой пленки, пропитанной раствором бензофенона, происходит активация полиэтилена, которая потом длительно сохраняется. Так, после пропускания полиэтиленовой пленки толщиной 40 мкм под ультрафиолетовым светом производилась прививка акриловой кислоты. С этой целью 50% -ный водный раствор $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, содержащий FeSO_4 , нагревали вместе с пленкой на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 1,5-2 ч. Затем пленку сушили, обрабатывали раствором соды, промывали и снова сушили в натянутом состоянии. Степень прививки пленки оказалась 100-120%, толщина в сухом виде – 50 мкм, степень набухания в 40% -ном растворе KOH – 33%, относительное электрическое сопротивление – 7-10.

3.8. Метод создания полиэлектролитного комплекса

Практическое применение находят мембраны на основе полиэлектролитных комплексов. Исходными материалами для образования этих комплексов являются полимерные электролиты, растворимые, как правило, в воде. Взаимодействуя по схеме



они образуют соединения, ограниченно набухающие в воде. Известно применение в качестве полимерных электролитов полисульфоната натрия и поливинилтриметилбензиламмонийхлорида, полисульфоната натрия и поли-1,2-диметил-5-винилпиридинметилсульфата, полиакриловой (или полиметакриловой кислоты) и N,N-диметиламиноэтилметакрилата, альгиновой кислоты, карбоксиметилцеллюлозы и полиэтиленамина и других соединений.

Контрольные вопросы

1. От чего зависит проницаемость мембран при получении их из расплавов кристаллизующихся полимеров?
2. Что представляет собой метод сухого формования мембран и что влияет при этом на структуру формируемых мембран?
3. Что влияет на свойства мембран при получении их методом мокрого формования?
4. Роль растворителей при получении мембран методом сухо-мокрого формования?
5. Каковы особенности формования ассиметричных мембран.
6. Для чего производится отжиг мембран?
7. Поясните получение мембран методом температурного студнеобразования.
8. Как получают мембраны методом спонтанного студнеобразования?
9. Каким образом модифицируются полимеры в готовых мембранах?
10. Что представляет собой метод плазменной полимеризации и каковы особенности мембран, полученных этим методом?
11. Как получают мембраны на основе полиэлектролитного комплекса?

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

4.1. Изготовление мембран по способу мокрого формования

Доминирующее положение занимают методы формования мембран из растворов полимеров. Значительное число мембран получают методом мокрого формования.

Технологический процесс включает следующие основные стадии:

- растворение полимера;
- подготовку раствора полимера к формованию;
- формирование необходимой формы мембраны (пленки, полого волокна) из раствора полимера;
- осаждение полимера в виде пленки или волокна (формование);
- промывку свежесформованной мембраны, различные обработки, сушку, сортировку, упаковку.

В состав формовочного раствора входят полимер или смесь полимеров, растворитель, порообразователь (агент набухания), иногда осадитель, пластификатор и другие компоненты специального назначения.

Растворитель должен отвечать следующим требованиям:

- неограниченно смешиваться с полимером и обеспечивать получение однородного концентрированного раствора;
- неограниченно смешиваться с компонентами осадительной ванны;
- не вызывать деструкции и других изменений полимера и прочих компонентов раствора;
- быть доступным, недорогим, способным к регенерации.

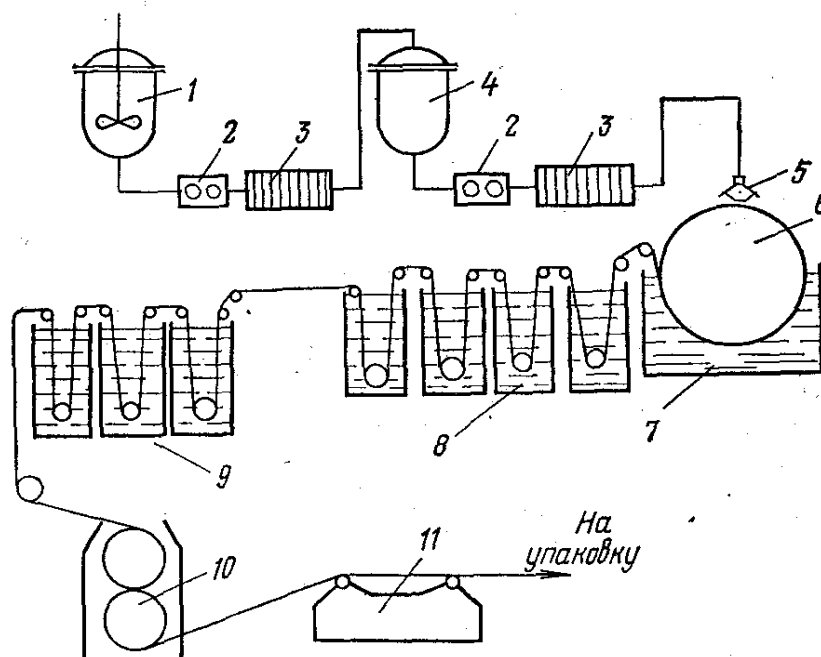


Рис. 5. Схема производства мембран из ацетатов целлюлозы:
1 – аппарат для приготовления формовочного раствора; 2 – насос; 3 – фильтр; 4 – бак для обезвоздушивания формовочного раствора; 5 – фильера; 6 – формовочный барабан; 7 – осадительная ванна; 8 – машина для промывки мембраны; 9 – машина для отделки мембраны; 10 – сушилка; 11 – устройство для дефектоскопирования

Технологические процессы целесообразно строить таким образом, чтобы использовать оборудование для получения широкого ассортимента мембран. На рис. 5 представлена схема комплексного производства ацетатных мембран для обратного осмоса, ультрафильтрации и микрофильтрации. В состав агрегата входят узел приготовления формовочных растворов, машина барабанного типа для формования мембран, промывная машина, машина для отжига и импрегнирования мембран, барабанная сушилка и узел дефектоскопирования мембран.

Основными компонентами пленкообразующих растворов являются ацетат целлюлозы и уксусная кислота. На стадии приготовления формовочных растворов параметрами, определяющими марочный ассортимент мембран, являются степень замещения ацетата целлюлозы, его концентрация в растворе и рецептурные особенности, характерные для каждой марки. Формование мембран осуществляют с применением в качестве осадительной ванны воды или водных растворов уксусной кислоты. Формовочный раствор с помощью фильеры наносят на вращающийся барабан диаметром 1,8 м и шириной 1 м. Частоту вращения барабана регулируют бесступенчатым вариатором. После погружения раствора, нанесенного на барабан, в осадительную ванну и образования первичного студня пленка отделяется от барабана, ее выводят из осадительной ванны и направляют на промывку.

Промывка мембраны происходит при ее движении по валикам через системы промывных барок. По конструкциям машины для промывки, отжига и импрегнирования мембран одинаковы; это позволяет путем изменения порядка заправки пленки по валикам и скорости протягивания варьировать продолжительность пребывания мембран в машинах от нескольких минут до 1 ч. В барках предусмотрен подогрев и охлаждение жидкостей. Сушку мембран осуществляют на поверхности барабана с температурой от 40 до 100° С. Для предотвращения коробления мембран при сушке их плотно прижимают к барабану тканью.

Важной особенностью и преимуществом описанного технологического процесса является его малая энергоемкость и простота перехода с выпуска одной марки к другой.

На рис. 6 представлена схема получения мембран различных марок из растворов ароматических полиамидов в амидных растворителях. В этом процессе формование мембран осуществляют на машине ленточного типа (ширина ленты 0,6 м, длина 28 м). Для промывки мембран предусмотрены машины с гидравлическим транспортированием. Решение остальных стадий процесса аналогично описанным выше для получения мембран из ацетатов целлюлозы.

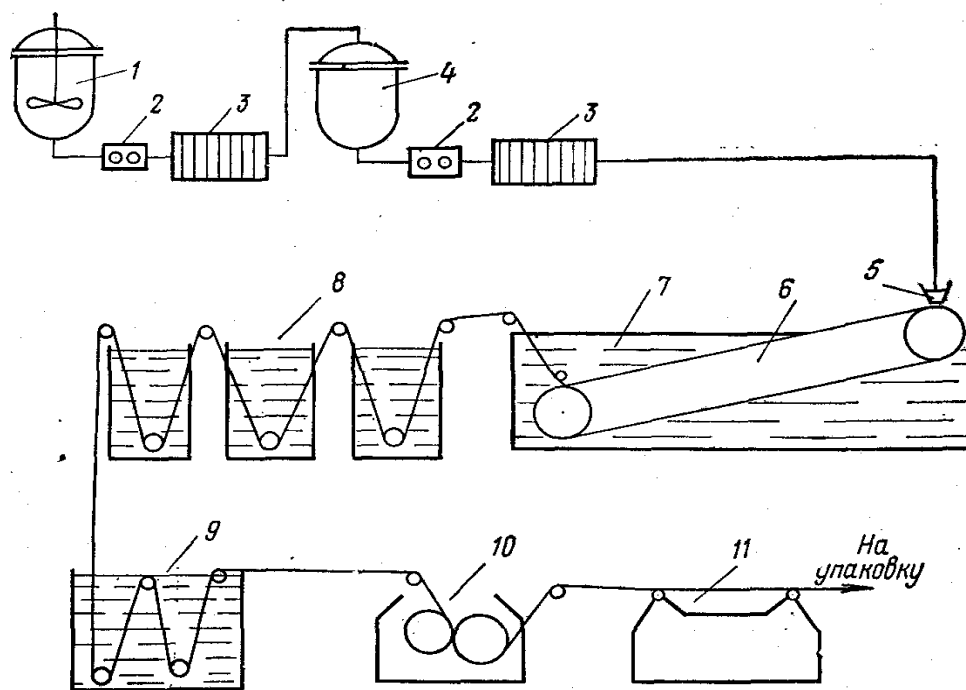


Рис. 6. Схема производства мембран из ароматических полиамидов:
 1 – аппарат для приготовления формовочного раствора; 2 – насос;
 3 – фильтр; 4 – бак для обезвоздушивания формовочного раствора;
 5 – фильера; 6 – формующая лента; 7 – осадительная ванна; 8 – машина для промывки; 9 – машина для отделки; 10 – сушилка; 11 – устройство для дефектоскопирования мембран

Методом мокрого формования получают целлофан, а также купрофан (при использовании в качестве растворителя медноаммиачного комплекса) и куенофан (при использовании в качестве растворителя медноэтилендиаминового комплекса). Кроме того, этим методом формуют мембраны из полиакрилонитрила (при использовании в качестве растворителя водных растворов роданидов щелочных металлов или азотной кислоты) и других полимеров.

4.2. Изготовление мембран по способу сухого формования

Технологические процессы получения мембран по способу сухого формования состоят из стадий:

- растворения полимера;
- подготовки раствора к формованию;
- формирования формы мембраны из раствора;
- отверждения полимера (формования) за счет испарения летучих растворителей;
- сушки, сортировки и упаковки.

При необходимости в технологическую схему могут быть включены и другие стадии (промывка, импрегнирование и т. д.).

Приготовление раствора и подготовка его к формованию не отличаются от аналогичных операций, проводимых при получении мембран методом мокрого формования.

Важным технологическим требованием к растворителям при этом способе формования является высокая упругость паров. Это требование определяется необходимостью удаления достаточной части растворителя из формовочного раствора за время, ограниченное скоростью движения подложки с нанесенным слоем раствора и технически обоснованными габаритами машины для формования.

Формование мембран осуществляют на машинах барабанного (рис. 7) или ленточного типа.

Отливочный барабан машины представляет собой стальной цилиндр, поверхность которого тщательно отполирована или покрыта тонким зеркальным слоем другого материала, обеспечивающего необходимую гладкость, коррозионную стойкость к компонентам раствора и низкую адгезию к материалу мембраны.

Во внутреннюю часть барабана подают теплоноситель для поддержания необходимой температуры на поверхности барабана, а в кожух подают воздух или смесь газов для поддержания заданной температуры, влажности или определенного состава газовой смеси. Газовоздушная смесь должна постоянно циркулировать через систему теплообменников для поддержания необходимой температуры.

В процессе формования мембран летучие компоненты пленкообразующего раствора почти полностью испаряются. При необходимости досушивание

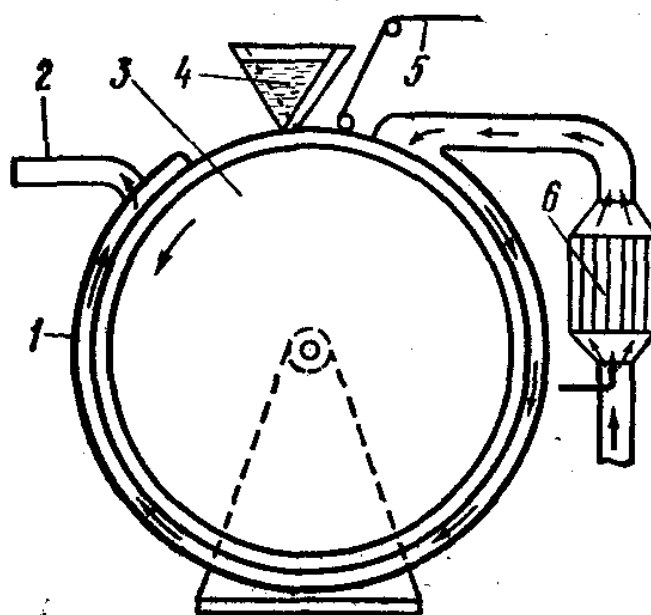


Рис. 7. Схема машины барабанного типа для получения мембран методом сухого формования: 1 – кожух; 2 – патрубок для отсоса газовой смеси; 3 – барабан; 4 – фильера; 5 – мембрана; 6 – подогреватель газовой смеси

мембран может быть проведено после выхода из машины на сушилках любого типа.

Сортирование мембран осуществляют визуальным просмотром поверхности мембраны, после чего ее направляют для контроля на соответствие другим техническим требованиям.

4.3. Изготовление составных мембран

Составные мембраны могут быть получены любым известным способом, используемым для изготовления многослойных материалов. Покрытия из растворов и дисперсий полимеров наносят с помощью фильер, валиков, а также путем погружения пористого материала в дисперсию или ее распыления.

Технологический процесс изготовления мембран на подложках почти не отличается от процесса получения бесподложечных мембран, но при получении мембран на подложке большое значение имеет выбор подложки для обеспечения хорошей адгезии к ней полимерного покрытия. Связь мембранного слоя с подложкой осуществляется в основном за счет затекания раствора в поры подложки и отверждения его в виде «крючков». Для предотвращения затекания раствора полимера в поры подложки ее предварительно пропитывают наполнителем. Это позволяет получать тонкие пленки из разбавленных растворов полимеров и существенно снизить требования к структуре пористой подложки. Для импрегнирования пористой подложки используют многоатомные спирты, растворы полимеров, камеди

или неорганические соли, осажденные из растворов. После формирования мембраны пропитывающее вещество удаляют промывкой.

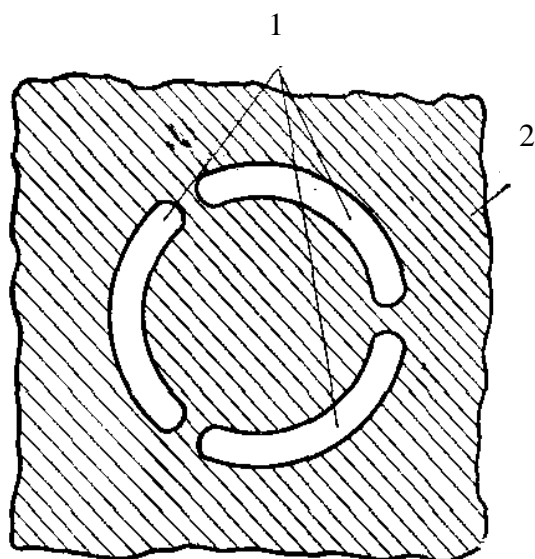


Рис. 8. Схема отверстий (в виде сегментных дуг) фильеры для формирования полых волокон: 1 – отверстия; 2 – фильера

4.4. Изготовление полых волокон

Полые волокна с селективно проницаемыми стенками в зависимости от назначения и материала, из которого они изготовлены, имеют наружный диаметр D_n от 40 до 2500 мкм и внутренний диаметр $D_{вн}$ от 20 до 1500 мкм.

Полые волокна получают из расплавов полимеров, пластифицированных полимеров, а также из растворов методами сухого, мокрого и сухо-мокрого формования. Особую роль при получении полых волокон играет выбор конструкции фильер. Для формования полых волокон применяют фильеры различных типов: с фигурными отверстиями, со стержнями и с капиллярами в отверстиях. Фигурные отверстия имеют различную форму, например, в виде одной или нескольких дугообразных прорезей (рис. 8).

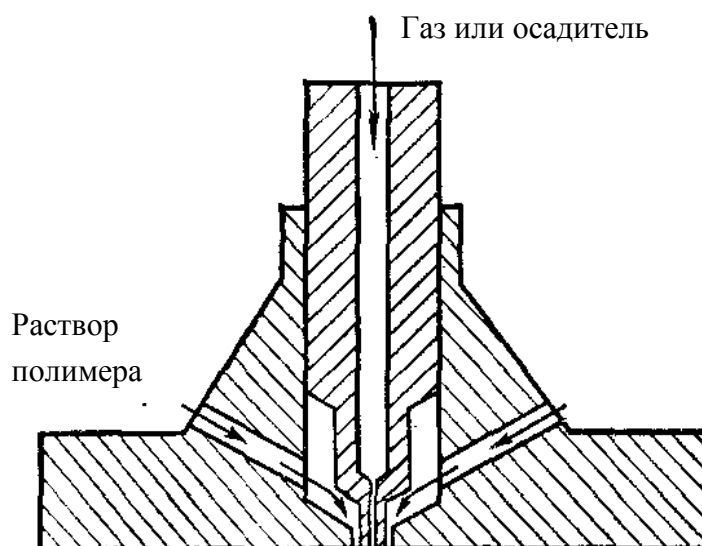


Рис. 9. Схема отверстия (с капилляром) фильеры для формования полых волокон

Выходящие из отверстий струйки расплава расширяются и, сливаясь, образуют волокно с каналом в центре. Достоинством этих фильер являются простота изготовления и низкая стоимость, недостатком – возможность образования дефектов в местах слияния струек расплава или раствора. Вероятность образования дефектов уменьшается при использовании для формования полых волокон фильер со стержнями в отверстиях. Наиболее совершенными и универсальными являются фильеры с капиллярами в отверстиях (рис. 9). Формовочный раствор подают в зазор, образуемый корпусом фильеры и стенками капилляра. В канал капилляра подают газ или жидкость, регулируя давление которых можно изменять геометрические характеристики полого волокна.

4.4.1. Формование полого волокна из расплавов полимеров

Полые волокна с непористыми стенками могут быть сформованы из расплавов полимеров (рис. 10).

Полимер в виде крошки или гранул из бункера поступает в плавильную головку 1 и на обогреваемую плавильную решетку 2. Образующийся расплав дозирующим насосом 3 подают через фильеру 4 в шахту 5, где жидкая нить 6 вследствие охлаждения расплава затвердевает. Выходящую из шахты нить при необходимости вытягивания пропускают через вытяжное устройство 7 (диски, ролики) и принимают на бобину 8.

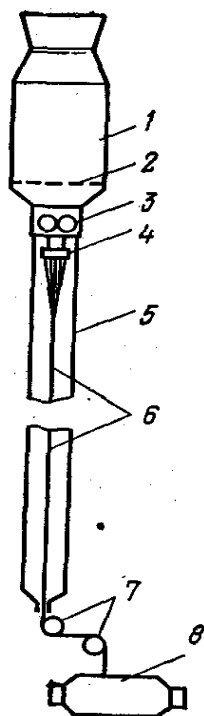


Рис. 10. Схема получения полого волокна формированием из расплавов полимеров

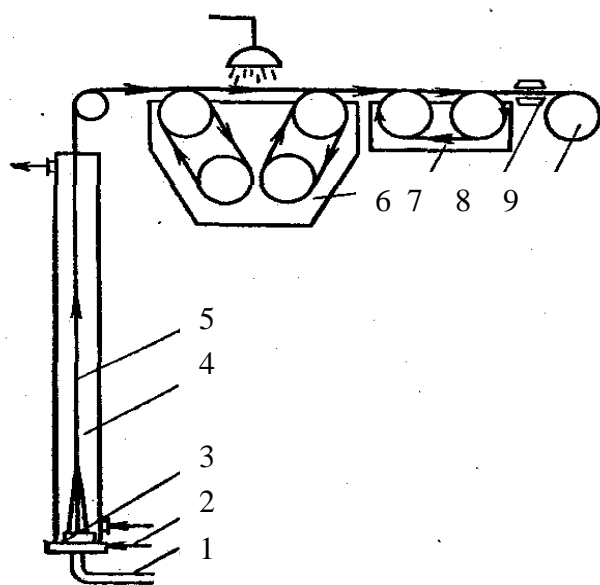


Рис. 11. Вертикальная схема получения полого волокна методом мокрого формования: 1 – растворопровод; 2 – трубопровод для подачи газа (жидкости); 3 – фильера; 4 – осадительная ванна; 5 – нить; 6 – устройство для промывки; 7 – устройство для импрегнирования; 8 – сушилка; 9 – бобина

Режим формования волокна (температура в плавильной головке и в шахте, скорость приема нити и т. п.) зависит от природы полимера. Так, при формировании полого волокна из поликапроамида температура в плавильной головке составляет 250-260° С, при формировании волокна из полиэтилентерефталата – 270-275° С, из полипропилена – около 250° С.

4.4.2. Сухое формование полого волокна

Метод сухого формования может быть использован для получения полых волокон как с пористыми, так и с непористыми стенками. Обычно для переработки методом сухого формования используют растворы полимеров в летучих растворителях – ацетоне, метилхлориде, метилформиа-те и др., хотя этим методом перерабатывают растворы полимеров и в растворителях с меньшей упругостью паров (вода, диметилформамид).

4.4.3. Мокрое формование полого волокна

Эффективным методом получения высокопористых полых волокон является мокрое формование. Обычно используют фильеры с капиллярами в отверстиях (рис. 11). В осадительной ванне 4 происходит образование полой нити 5. Сформованное волокно подвергают тщательной промывке в аппаратах (барках, на цилиндрах и др.) 6 и в зависимости от назна-

чения – отжигу и (или) импрегнированию нелетучим нерастворителем, сушке и принимают на бобину 9.

Методом мокрого формования получают полые волокна из ацетатов целлюлозы, ароматических полиамидов, поливинилового спирта, сополимеров акрилонитрила с другими винильными мономерами, полисульфона и полибензимидазола.

Изменение условий формования, в частности скорости осаждения полимера, позволяет в широком диапазоне варьировать структуру и свойства волокон. При формовании волокна из ароматического полиамида было показано, что осаждение полимера в жестких условиях (водная осадительная ванна) приводит к образованию в стенках волокна крупных вакуолей, и структура волокна оказывается весьма неоднородной. Увеличение в осадительной ванне содержания растворителя дает возможность повысить однородность структуры стенок волокна и получить равномерную полимерную сетку.

4.4.4. Сухо-мокрое формование полого волокна

Полые волокна для процесса обратного осмоса могут быть получены методом сухо-мокрого формования (рис. 12). Формовочный раствор 1 подают к фильере 2. Одновременно в капилляры фильеры поступает сжатый воздух 3. Выходящие из фильеры полые струйки раствора полимера 4 поступают в шахту 5, где с поверхности струек испаряется растворитель. За-

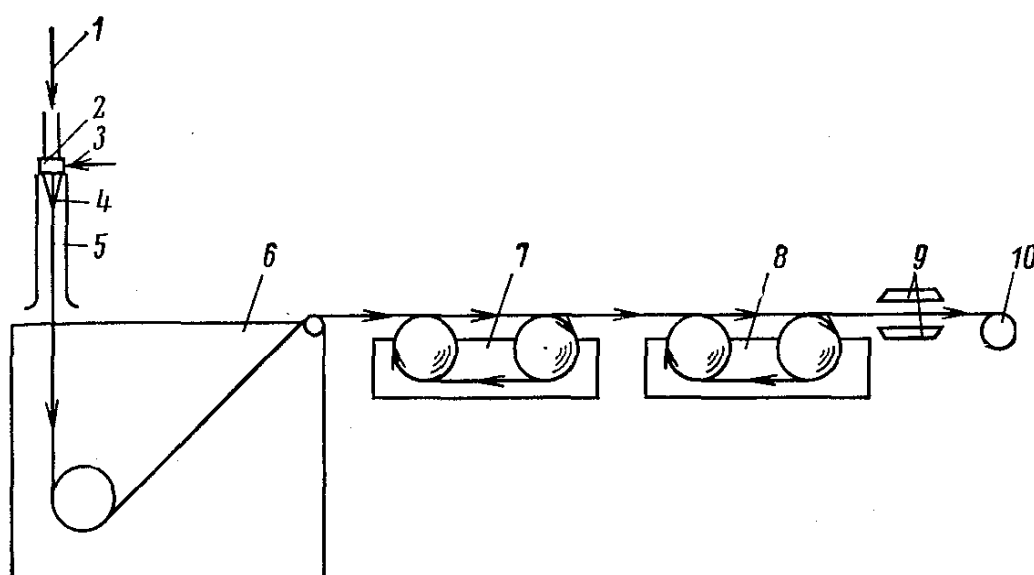


Рис. 12. Схема получения полого волокна методом сухо-мокрого формования

тем струйки раствора поступают в осадительную ванну 6, где происходит образование волокна. Сформованное волокно пропускают через устройства 7 и 8, где отмывают от растворителя и подвергают гидротермической обработке. В ряде случаев волокно может быть подвергнуто сушке 9, после чего его принимают на бобину 10. Во избежание смыкания пор при сушке волокно подвергают импрегнированию труднолетучим нерастворителем.

Методом сухо-мокрого формования получают полое волокно из полисульфонов, ароматических полиамидов, эфиров целлюлозы и ряда других полимеров. Полисульфоновые полые волокна формуют из растворов полимера в диметилацетамиде (с добавкой в раствор поливинилпирролидона).

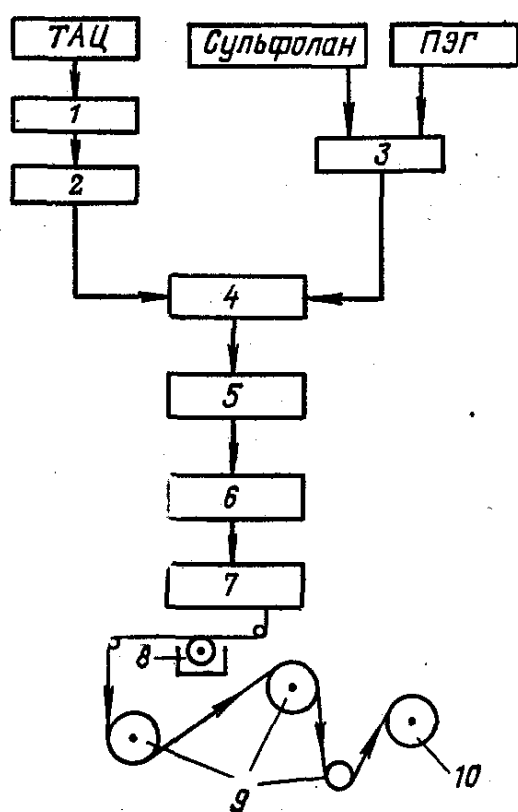


Рис. 13. Схема получения волокон формованием из пластифицированного триацетата целлюлозы: 1 – измельчение полимера; 2 – вакуумная сушка; 3 – вакуумная дистилляция растворителя; 4 – смешение компонентов; 5 – экструдирование; 6 – подача формовочной массы дозирующим насосом; 7 – формование волокна через фильеры; 8 – замасливание волокна; 9 – вытягивание волокна; 10 – прием на упаковку готового волокна

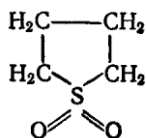
5000 Па·с. В качестве осадителя используют водные растворы диметилацетамида. Полученное волокно имеет асимметричную стенку, не содержащую микропустот и уплотненных участков.

Важным фактором, обеспечивающим получение полого волокна круглого сечения, является вязкость формовочного раствора, которая, как правило, не должна быть ниже 200 Па·с.

4.4.5. Формование полого волокна из пластифицированных полимеров

Для повышения устойчивости к длительному воздействию высоких давлений полые волокна формуют из пластифицированных полимеров. Этим способом можно перерабатывать в полые волокна многие полимеры с использованием различных пластификаторов. Например, для формования волокна используют триацетат целлюлозы с $\gamma = 290$ и молекулярной массой около

40000. В качестве пластификатора используют сульфолан:



Сульфолан имеет температуру кипения 287°C , хорошо смешивается с водой.

Порообразователем служит полиэтиленгликоль с молекулярной массой около 400. На рис. 13 представлена принципиальная схема получения триацетатного волокна. Триацетат целлюлозы (ТАЦ) подвергают измельчению и просеивают через сита с размером отверстий 0,35 мм, после чего высушивают при температуре 175°C в токе сухого азота до влажности 0,05 %. Сульфолан и полиэтиленгликоль (ПЭГ) высушивают до влажности 0,01 %. Смешение компонентов производят с помощью мешалки при повышенной температуре в токе сухого азота. Соотношение компонентов ТАЦ: сульфолан: ПЭГ = 1,00:0,25:0,20.

Из сформованного волокна в течение 30-60 мин водой экстрагируют сульфолан и полиэтиленгликоль, причем температура экстракции является важным технологическим параметром. Наиболее благоприятное сочетание селективности и проницаемости волокна создается при температуре экстрагирующей воды $70 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Контрольные вопросы

1. Какие стадии включает технологический процесс изготовления мембран по способу мокрого формования?
2. Поясните технологическую схему изготовления мембраны из ацетата целлюлозы мокрым формованием.
3. Поясните технологическую схему изготовления полиамидной мембраны.
4. Из каких стадий состоят технологические процессы изготовления мембран по способу сухого формования?
5. Как изготавливается мембрана методом сухого формования на машине барабанного типа?
6. Каким образом могут быть получены составные мембраны?
7. Какими способами получают полые волокна?
8. Каковы особенности формования полого волокна из расплавов полимеров?
9. Как осуществляется мокрое формование полого волокна?
10. Как осуществляется сухо-мокрое формование полого волокна?

11. Укажите особенности формирования полого волокна из пластифицированных полимеров.

5. СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТИПОВ МЕМБРАН

5.1. Ионообменные мембраны

Ионообменные мембраны бывают *анионитовые* и *катионитовые* в зависимости от того, ионогенные группы какого характера (кислотного или основного) закреплены в структуре мембраны.

По методам изготовления различают *гетерогенные* и *гомогенные мембраны*.

Гетерогенные мембраны получают, смешивая тонкоизмельченную ионообменную смолу с эластичным связующим материалом и формуя их в листы на вальцах или путем прессования. В качестве связующего используют полиэтилен, полистирол, полиизобутилен, каучук и др. Прочные мембраны можно получить, отливая такую смесь на тканевую подложку. В большинстве случаев содержание ионообменной смолы в гетерогенной мембране составляет от 20 до 50%. Отечественные гетерогенные катионитовые мембраны МК-40 представляют собой катионит КУ-2, провальцованный со связующим – полиэтиленом низкого давления. Гетерогенные анионитовые мембраны МА-4 – это 55% анионита ЭДЭ-10п и 45% полиэтилена низкого давления. Они армируются капроновой тканью. Мембраны МА-41 содержат 60% анионита АВ17 и 40% полиэтилена. В табл. 2 приведены свойства мембран.

Из зарубежных гетерогенных мембран чаще других встречаются катионитовые и анионитовые мембраны *амберплекс* и *пермаплекс*.

При получении гетерогенных мембран в качестве связующего ионообменных материалов используют полиэтилен, полиизобутилен, полистирол, каучук и др. полимеры.

Нашедшие широкое применение гомогенные мембраны – это следующие сшитые полимеры: полиметакриловая кислота, сульфированный фенолоформальдегид, диметил-2-гидроксibenзиламинофенолоформальдегид и сульфированный полистирол.

Гомогенные мембраны готовят следующим образом. Сначала поликонденсацией или полимеризацией получают жидкие продукты, содержащие ионогенные группы, а затем их отливают на подложку или в форму и производят отверждение смолы. Изготовить прочные нерастрескивающие-

ся гомогенные мембраны большого размера по такому методу очень трудно, поэтому в промышленности чаще применяют гетерогенные мембраны, хотя их электрическое сопротивление выше. Наиболее перспективный метод состоит в том, что готовую пленку обрабатывают для введения ионогенных групп. Например, пленку из привитого сополимера полиэтилена с 20% полистирола сульфатируют для получения катионообменной мембраны. Ту же пленку для получения анионообменной мембраны хлорметилируют, а затем обрабатывают триметиламином.

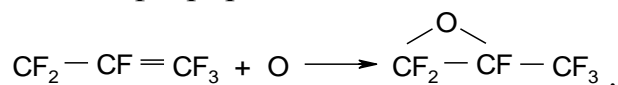
Таблица 2

Свойства гетерогенных мембран

Показатели	Катионитовые мембраны			Анионитовые мембраны		
	МК-40	МК-41	Пермаплекс С-10	МА-40	МА-41	Пермаплекс А-10
Толщина, мм	0,4–0,6	0,4–0,6	0,65	0,56	0,5	0,5–0,6
Коэффициент набухания	12–18	12–18	–	30	15	–
Содержание воды, %	38	38	30–40	40	35	30–40
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	160–350	200–300	180–200	60–250	80–130	–
Числа переноса в 0,01 М р-ре NaCl	0,98	–	0,94	0,98	0,99	0,85
Числа переноса в 0,1 М р-ре NaCl	0,96	–	0,78	0,96	0,96	0,69
Обменная емкость, мг-экв/г	2,1	2,0	2,0	2,0	1,4	1,3

Одной из интереснейших мембран, разработанной и нашедшей применение в промышленности в 1960–1970 гг., является мембрана *нафион* на основе перфторсульфоновой кислоты. Синтез этой мембраны в общем виде состоит из следующих стадий:

1. Из гексафторпропилена под действием окислителей получают эпоксигексафторпропилен:



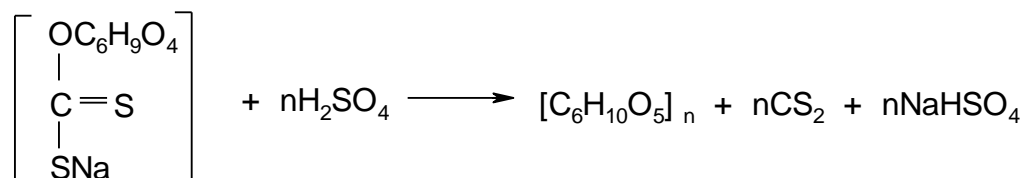
2. Тетрафторэтилен с SO₃ образует циклический сульфон, который перегруппировывается в линейную форму:

5.2. Набухающие мембраны

Проводимость у набухающих мембран создается ионами электролита, впитываемого мембранами при их набухании. Электролит располагается между структурными элементами мембран, раздвигая их больше или меньше, в зависимости от степени набухания. Если расстояния между структурными элементами окажутся соизмеримыми или меньшими, чем размеры крупных ионов электролита, то могут создаться препятствия для прохождения этих ионов через мембраны. Такой случай наблюдается, например, при использовании мембраны из гидратцеллюлозы в цинккатионных растворах. Диффузия через такую мембрану крупного гидратированного иона цинката заметно меньше, чем ионов малых размеров, и не соответствует подвижности ионов цинката в свободном растворе.

Для научных целей широко используют мембраны из нитроцеллюлозы – коллоксилина – с содержанием азота 11–12,4%. Промышленного значения они почти не имеют. То же относится к мембранам из желатины. В химических источниках электрической энергии, при электроосмотической очистке воды и в некоторых других процессах применяют мембраны из регенерированной гидратцеллюлозы – целлофана. Применяют также пленки из поливинилового спирта и привитого полиэтилена.

Целлофан готовят, отливая пленку из растворов вискозы. Это растворы ксантогената целлюлозы (6–9%) в разбавленной щелочи (5,5–5,7% NaOH), содержащие ряд побочных сернистых соединений натрия. Вискозный раствор тщательно перемешивают, 2-4 раза фильтруют и выдерживают под вакуумом для удаления пузырьков воздуха. Затем вискозе дают «созреть» от 20 до 60 ч при 16–17⁰ С. Для получения пленки вискозу продавливают через щель в осадительную ванну, содержащую 130–150 г/л серной кислоты и 200–220 г/л сульфата натрия. В ванне происходит коагуляция ксантогената целлюлозы и его разложение до гидратцеллюлозы по реакции:



Пленку промывают от кислоты и освобождают от серы, образующейся при разложении некоторых примесей.

Пленки из низкозамещенной карбоксиметилцеллюлозы оказались очень быстро набухающими в щелочных электролитах. У них низкое элек-

трическое сопротивление, но и ограниченная химическая стойкость. Напротив, пленки из соединений целлюлозы и поли-2-метил-5-винилпиридина обладают малым набуханием и повышенным электрическим сопротивлением. Такие пленки являются более химически стойкими, чем целлофан, и лучше задерживают рост дендритов цинка при работе в цинкатных растворах, но применение ее в промышленности не всегда целесообразно из-за высокого электрического сопротивления.

5.3. Мембраны и перегородки на основе поливинилхлорида

Наибольшее применение в электрохимических технологиях нашли пористые материалы с диаметрами пор от долей до десятков микрометров. Микропористый материал, полученный спеканием гладкого или профилированного слоя частиц поливинилхлоридной смолы (ПВХ), в нашей стране называется *мипласт*, в Англии – *порвиг-2*. Используется мипласт, главным образом, в качестве сепараторов для свинцовых аккумуляторов, для изготовления фильтрующих диафрагм в электрохимических производствах и для фильтрации.

Производство мипласта имеет много общего с производством металлокерамических изделий. Основной процесс заключается в том, что поливинилхлоридную смолу насыпают тонким слоем на движущуюся металлическую ленту или мелкую сетку, пропускают под вращающимся рифленным валиком для придания слою требуемого профиля и протягивают через туннельную печь. Время прохождения и температуры в печи рассчитаны так, чтобы частицы смолы спеклись, но не успели разложиться. Чтобы смола хорошо укладывалась в слои требуемого профиля, ее предварительно оплавляют. Температура оплавления существенно сказывается на свойствах мипласта: чем она выше, тем крупнее поры, но меньше электрическое сопротивление. После оплавления смолу слегка увлажняют и просеивают.

В процессе нагревания происходит частичная деструкция ПВХ с образованием HCl, для удаления которого после спекания мипласт промывают проточной водой. Поливинилхлоридная смола гидрофобна и смачивается водными растворами только после обработки поверхностно-активными веществами (ПАВ), поэтому для получения мипласта используют только латексные сорта поливинилхлорида, содержащие ПАВ, которые попадают в смолу в процессе ее производства.

Промытый мипласт протягивается над вакуумным устройством, которое отсасывает из пор основное количество влаги, затем сушится и разрезается по размерам.

Основными достоинствами мипласта являются его большая химическая стойкость, удовлетворительное электрическое сопротивление и низкая стоимость. К недостаткам можно отнести малую общую пористость, относительно крупные и малоизвилистые поры и хрупкость материала.

Диафрагмы из мипласта, в частности, применяют в производстве пероксида водорода. Для уменьшения протекания электролита сквозь диафрагмы в их порах осаждают силикагель. Чем большей концентрации взят раствор силиката натрия, тем меньше получаются поры диафрагмы, но выше электрическое сопротивление и меньше общая пористость. Мипластовая диафрагма должна работать в электролизерах не менее 0,5 года и обеспечивать выход по току надсерной кислоты 64-68%.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируются ионообменные мембраны?
2. Как получают гомогенные (гетерогенные) мембраны?
3. Какова структура мембраны «нафион»? Из каких стадий состоит ее получение?
4. Что представляют собой набухающие мембраны?
5. Как получают целлофан?
6. Где используются мембраны из поливинилхлорида?
7. Как получают и модифицируют мипласт?

6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В зависимости от свойств разделяемой смеси, в частности от размера отделяемых частиц, применяют различные методы мембранного разделения (рис. 14).

6.1. Мембраны в процессе обратного осмоса

Мембраны для обратного осмоса и ультрафильтрации находят применение в химической технологии и нефтепереработке для решения следующих проблем:

- разделение азеотропных и близкокипящих смесей;
- разделение нетермостойких смесей;
- смещение равновесия в химических реакциях путем удаления одного из продуктов реакции;

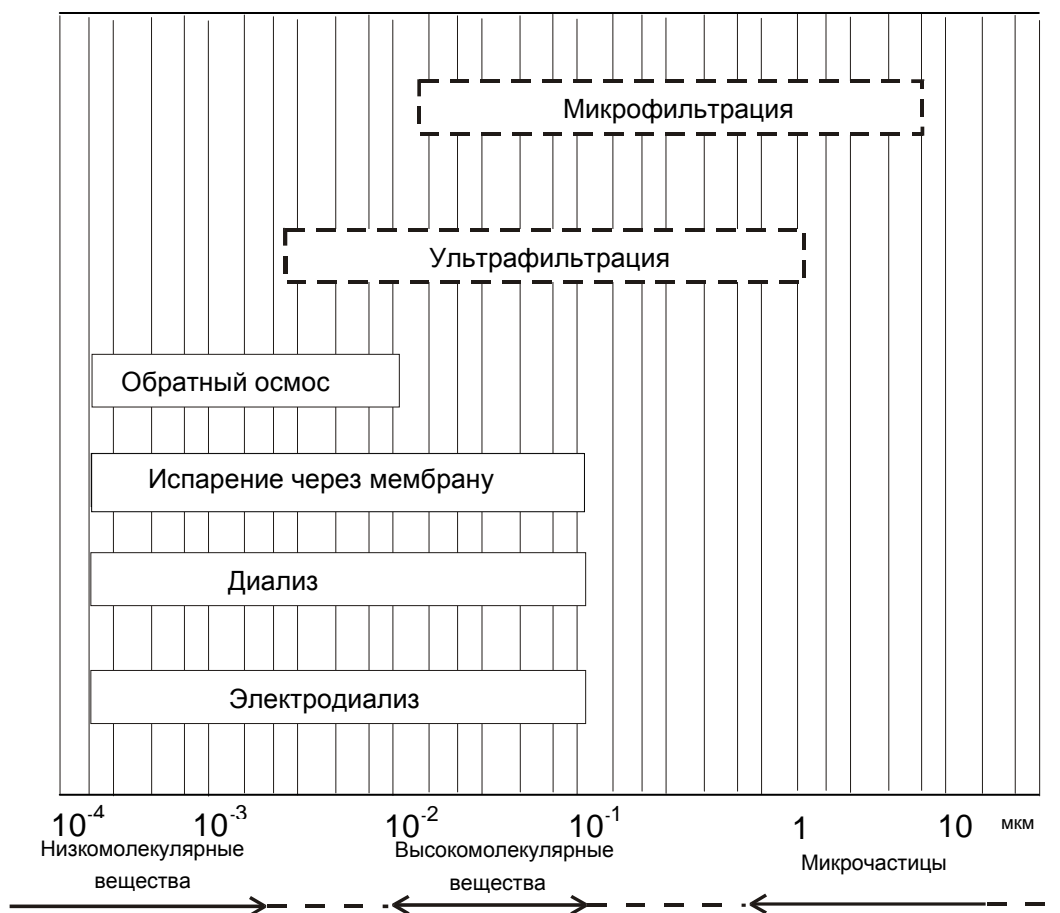


Рис. 14. Границы применения мембранных методов разделения жидких систем

- концентрирование растворов;
- отделение и очистка высокомолекулярных и 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 т.д.

Результаты разделения некоторых азеотропных смесей методом обратного осмоса довольно успешны и представлены в табл. 3.

То же самое наблюдается в отношении процессов разделения веществ одного и того же гомологического ряда и изомеров, а также водных растворов некоторых органических соединений (табл. 4).

Возможность проведения процессов обратного осмоса без применения термических воздействий определила их широкое применение в пищевой промышленности для концентрирования сахарных сиропов, фруктовых и овощных соков, растворимого кофе, пектиновых веществ, выделе-

ния лактозы и т.д. Низкие капитальные вложения также являются важным фактором эффективности применения обратного осмоса.

Таблица 3

Разделение азеотропных смесей методом обратного осмоса

Система А – В	Содержание компонента А, мольн. %		ϕ_{AB}	Проницаемость, кг/(м ² ·ч)
Метиловый спирт – бензол	61,4	71,5	1,58	0,73
Этиловый спирт – н-гептан	67,0	84,0	2,59	71,6
н-Пропиловый спирт – бензол	20,9	26,1	1,34	28,1
н-Бутиловый спирт – циклогексан	11,0	41,5	5,74	3,85
Изобутиловый спирт – бензол	10,0	13,0	1,35	30,0

Таблица 4

Разделение водных растворов органических веществ ($P = 9,80 \text{ мН/м}^3$)

Мембрана	Система А – В	Содержание компонента А, мольн. %		Проницаемость, кг/(м ² ·ч)
Регенерированная целлюлоза	Этиловый спирт – вода	90,0	43,5	0,73
	Бутиловый спирт – вода	80,0	10,0	1,0
	Изобутиловый спирт – вода	85,0	57,0	0,96
Целлофан	Изопропиловый спирт – вода	1,03	0,88	3,42
Ацетатцеллюлоза	Изобутиловый спирт – вода	5,0	3,28	0,33
	Глицерин – вода	0,68	0,33	2,39

В мировой практике обратный осмос нашел промышленное применение при очистке коммунальных сточных вод и сточных вод различных предприятий.

6.2. Мембраны в процессе ультрафильтрации

Мембраны для ультрафильтрации производят на основе полимерных материалов (ацетата целлюлозы, нитрата целлюлозы, сополимеров акрилонитрила, полисульфона и т.д.)

Ультрафильтрация может служить основой для осуществления крупномасштабных технологических процессов разделения полимеров (в растворе) на четко определенные фракции по молекулярным весам. На рис. 15 показано молекулярно-массовое распределение исходного и фракционированного с помощью ультрафильтрации поливинилпирролидона (задерживались вещества с молекулярным весом от 50000 и выше). Использование ультрафильтрации в гель-хроматографии позволяет быстро оценить моле-

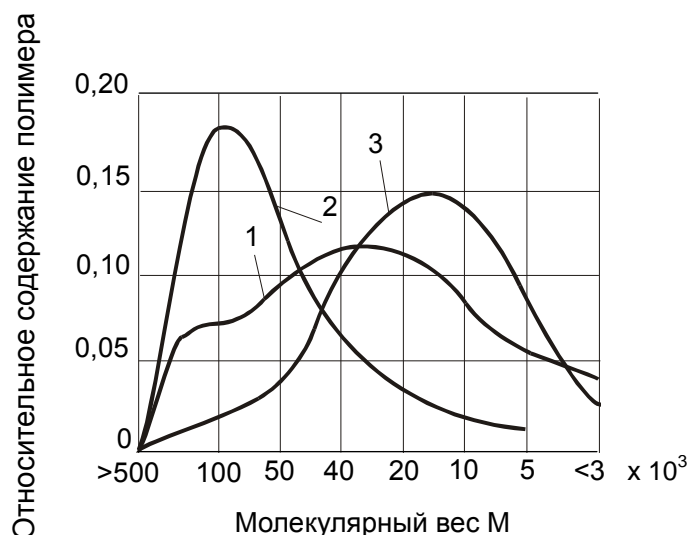


Рис. 15. Молекулярно-весовое разделение поливинилпирролидона: 1– нефракционированный продукт ($M \approx 30000$); 2– концентрат после ультрафильтрации ($M \approx 20000$); 3– фильтрат после ультрафильтрации ($M \approx 13000$)

кулярно-массовое распределение простым измерением вязкости или концентрации.

В некоторых случаях очень эффективное разделение можно вести 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.).

Широкое практическое применение ультрафильтрация находит для водоподготовки и очистки сточных вод, например, в производстве латексов. Латексы, содержащиеся в сточных водах, концентрируют; это позволяет повторно использовать и выделенный продукт, и фильтрат. Стоимость удаления воды с помощью ультрафильтрации в три раза ниже, чем при использовании распылительной сушки.

6.3. Применение микрофильтрационных и диализных мембран

Мембраны для микрофильтрации обычно имеют изотропную структуру. Они обладают высокой производительностью, особенно в начальный период эксплуатации. Мембраны для микрофильтрации чаще всего используют в виде дисков различных диаметров. Для изготовления микрофильтрационных мембран используются нитрат и ацетат целлюлозы, фто-

ропласт, поливинилхлорид, смесь эфиров целлюлозы, сополимер поливинилхлорида и акрилонитрила, полиамид и др. полимеры.

Области применения микрофльтрационных мембран разнообразны. Широко используются для получения сверхчистых фармацевтических препаратов, для анализа и очистки воздуха и воды. Назначение мембран определяется размером пор (0,2 – 5 мкм).

Основным применением диализных мембран является их использование для очистки и фракционного разделения биологических продуктов и гемодиализа в аппаратах «искусственная почка». Для этих целей широко используются пленки из гидратцеллюлозы *купрофан* (Германия), *целлофан*, *ифенофан* (Япония), *нефрофан* (ГДР) и *пленка 100 X* (СССР). Разработан ряд материалов на основе целлюлозы, полиэлектролитных комплексов, сополимера акрилонитрила с метилсульфонатом натрия и других полимеров.

6.4. Мембраны для разделения газовых смесей

Газоразделительные мембраны могут применяться для следующих целей:

- разделение смеси газов, образующейся при синтезе аммиака;
- обогащение воздуха кислородом для различных технологических процессов и медицинских целей;
- выделение гелия из природного газа;
- создание регулируемого состава атмосферы для хранения овощей и фруктов;
- решение экологических задач.

В ряде стран хранение плодов в регулируемой газовой среде широко внедрено в практику. Известно, что после сбора урожая фрукты продолжают поглощать кислород и портятся тем быстрее, чем интенсивнее идет газообмен. Поэтому для хранения урожая создается контролируемая атмосфера, обогащенная диоксидом углерода и обедненная кислородом. Наиболее простым вариантом реализации метода является хранения фруктов в мягких полиэтиленовых контейнерах. В контейнер вмонтировано «окно» из диффузионной мембраны, через которое осуществляется избирательный газообмен. В медицинской практике применение газоразделительных мембран целесообразно при создании аппаратов для обогащения кислородом воздуха в помещениях, при изготовлении оксигенаторов для аппаратов «искусственное легкое». Стоимость кислорода при использовании мембранной технологии значительно ниже, чем в других процессах. Для полу-

чения гелиевого концентрата целесообразно использовать только мембранный метод.

Использование мембранных процессов в разделении газовых смесей весьма перспективно.

6.5. Испарение через мембрану

В качестве полупроницаемых мембран, при разделении смесей методом испарения через мембрану, применяют чаще непористые (диффузионные) мембраны в виде полимерных пленок (целлофановых, полиэтиленовых, полипропиленовых, фторлоновых, ацетатцеллюлозных и др.). Метод испарения через мембрану применяется в следующих случаях: для обезвоживания растворов спиртов; разделения азеотропных смесей; разделения смесей углеводов (насыщенных от ненасыщенных, алифатических от алициклических, повышения октанового числа топлив); смещения равновесия в химических реакторах путем удаления одного из продуктов реакции (напр., воды в реакции этерификации); очистки сточных вод и т.д.

Контрольные вопросы

1. Для каких целей применяются мембраны в процессе обратного осмоса?
2. Из каких полимеров изготавливаются мембраны для процесса обратного осмоса?
3. Для чего используются ультрафильтрационные мембраны?
4. Объясните фракционирование полимеров с помощью ультрафильтрационных мембран.
5. Каковы особенности микрофильтрационных и диализных мембран.
6. Каким образом используются газоразделительные мембраны?
7. Когда применяется испарение через мембрану? Назовите полимеры для таких мембран.

7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В электрохимических технологиях для борьбы с потерями продуктов электролиза, вызываемыми их взаимодействием, известны четыре способа разделения продуктов: создание разности плотностей католита и анолита, с помощью погруженной диафрагмы, фильтрующей диафрагмы и ионообменной мембраны. В настоящее время в основном применяются фильтрующие диафрагмы и ионообменные мембраны.

Ионообменные мембраны применяют в установках для опреснения и очистки воды, для очистки от примесей сахарных сиропов и некоторых других растворов, в производстве адипонитрила из акрилонитрила, в производстве хлора и щелочей. Применение ионообменных мембран в качестве сепараторов в аккумуляторах малоэффективно из-за, во-первых, слишком большого удельного сопротивления современных мембран и, во-вторых, значительного перепада концентраций электролита, вызванного переносом через мембрану преимущественно ионов одного знака заряда, в результате чего появляется разность потенциалов, снижающая эффективность работы аккумулятора.

В последние годы широко применяли ионообменные мембраны, допускающие перенос ионов только одного знака заряда. Такие мембраны представляют собой твердые электролиты с униполярной проводимостью. Проводимость достигается здесь благодаря подвижности одного из ионов, входящего в состав материала ионообменной мембраны с зарядом, обратным заряду матрицы.

Основные требования, которые предъявляются к ионообменным мембранам, это высокая избирательность при низком электрическом сопротивлении, большая обменная емкость, механическая прочность и химическая стойкость, малые набухаемость и водопроницаемость.

В электрохимии также находят применение набухающие мембраны и мембраны, полученные модификацией полиэтилена.

Набухающие мембраны отличаются от диафрагм тем, что у диафрагм размер пор допускает продвижение через них не только ионов, но и электролита. У набухающих мембран протекание электролита возможно только в очень малом количестве и под большим напором. Электролит, поглощенный набухающими мембранами, распределяется между частицами мембран настолько тонкими прослойками, что они соизмеримы с величиной ионов.

7.1. Ионообменные мембраны в производстве хлора и щелочей

Одним из способов получения хлора и щелочей является электролиз растворов NaCl в электролизерах с непроточными ионообменными мембранами, в которых перенос тока осуществляется в основном ионами натрия. При питании катодного пространства электролизеров водой удастся получить растворы щелочи, почти не содержащие NaCl , и полностью использовать образующуюся соль.

Наиболее интересно было использовать электролиз с ионообменными диафрагмами для получения концентрированных растворов NaOH, не содержащих NaCl и пригодных для замены каустической соды, получаемой по ртутному методу. Однако при работе с концентрированными растворами избирательность большинства мембран резко падает, что вызывает снижение выхода по току из-за участия OH^- в переносе тока и проникновения их таким образом в анолит. Кроме того, некоторое количество Cl^- путем диффузии может проникнуть в католит и загрязнить его. Для борьбы с этим были предложены трех- и четырехкамерные мембранно-диафрагменные электролизеры (рис. 16, а, б).

В трехкамерном электролизере между катионообменной мембраной и анодом помещена проточная диафрагма. Гидроксид-ионы, прошедшие через мембрану в промежуточное пространство, задерживаются там потоком анолита, протекающим сквозь диафрагму, как в обычном диафрагменном электролизере. Получаются два продукта: концентрированная каустическая сода, содержащая 500-600 г/л NaOH и 2-3 г/л NaCl в катодном про-

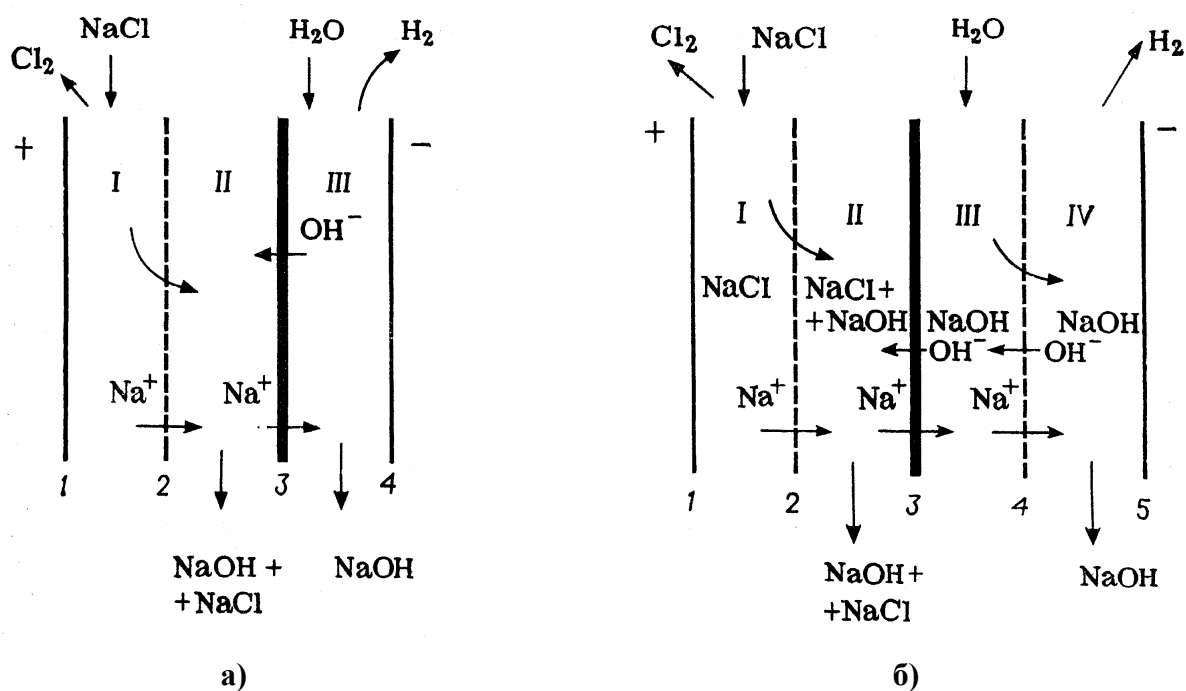


Рис. 16. Схемы электролизеров с ионообменными диафрагмами для электролиза растворов NaCl: а — трехкамерный электролизер; 1 — анод; 2 — проточная диафрагма; 3 — ионообменная мембрана; 4 — катод; б — четырехкамерный электролизер; 1 — анод; 2, 4 — проточные диафрагмы; 3 — ионообменная мембрана; 5 — катод

странстве, и обычный для диафрагменных электролизеров раствор NaOH + NaCl в промежуточном пространстве. Выход по току на чистый NaOH – 20-25%, на диафрагменный – 70-79%. Общий выход по току – 95-97%.

В четырехкамерном электролизере установлены две проточные диафрагмы: одна между катодом и мембраной и вторая между анодом и мембраной. Так как благодаря этому мембрана соприкасается с более разбавленным раствором NaOH, то потери OH⁻ получаются меньше. И выход по току чистого NaOH увеличивается на 10-15%.

В электролизерах подобного типа, разработанных фирмой «Хукер» была использована мембрана «нафион».

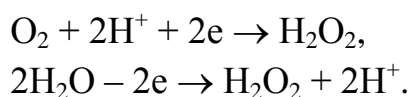
7.2. Электролиз растворов соляной кислоты

При хлорировании органических соединений получают большие количества труднореализуемой соляной кислоты, которую целесообразно опять перерабатывать в элементарный хлор. Такую переработку осуществляют либо каталитическим путем, либо электролизом. Электролизеры для электролиза растворов HCl снабжены мембранами (диафрагмами) из тканей: поливинилхлоридной или политетрафторэтиленовой (фторлоновой).

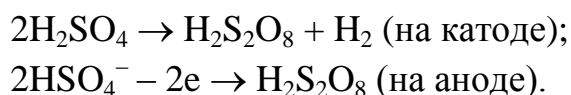
Назначение диафрагмы при электролизе растворов HCl иное, чем при электролизе NaCl. Диафрагма в данном случае должна надежно предохранять от взаимного проникновения газообразных продуктов (водорода и хлора), поэтому должна быть плотной и полностью погруженной в электролит. Поливинилхлоридную ткань с целью уплотнения и повышения химической стойкости импрегнируют фторорганическими полимерами. При электролизе соляной кислоты нет необходимости препятствовать переносу OH⁻ в анолит. Однако проникновение к катоду анолита, насыщенного хлором, может вызвать потерю хлора за счет его восстановления на катоде по реакции: $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$. Поэтому рекомендуется применять проток электролита сквозь диафрагму от катода к аноду, что способствует увеличению выхода хлора по току.

7.3. Электролитическое получение пероксида водорода

В настоящее время достаточно велика потребность в концентрированном пероксиде водорода, поэтому процессы его получения продолжают совершенствоваться. Перекись водорода можно получать как на аноде, так и на катоде по следующим реакциям:

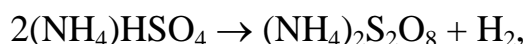


Однако в этом случае образуются только разбавленные растворы пероксида водорода при малых выходах по току. Поэтому в промышленности приняты косвенные методы получения H_2O_2 . Например, по способу Тейхнера электролизом растворов серной кислоты получают надсерную кислоту:



Надсерную кислоту затем гидролизуют и отгоняют паровую смесь $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Для уменьшения потерь от разложения H_2O_2 гидролиз проводят при остаточном давлении 14,6-18,6 кПа. Серная кислота после очистки возвращается в процесс.

По способу Риделя и Левенштейна электролизу подвергают раствор бисульфата аммония и получают персульфат аммония:



который может использоваться самостоятельно, но чаще подвергается гидролизу для превращения в пероксид водорода.

В электролизерах для получения надсерной кислоты и персульфата аммония катодные и анодные пространства разделены диафрагмами. Электролизеры расположены по каскаду так, что электролит перетекает из одной ванны в другую. Католит и анолит циркулируют отдельно.

Диафрагмы электролизеров должны обладать высокой химической стойкостью, достаточной механической прочностью, небольшим электрическим сопротивлением и способностью препятствовать перетеканию электролита из одного отделения в другое. Протекаемость диафрагмы должна быть небольшой, поэтому необходимо добиваться получения материала с возможно малыми эффективными диаметрами пор. Фарфоровые и пористые керамические диафрагмы, применяемые в электролизерах старого типа, были заменены диафрагмами из силикатированного микропористого поливинилхлорида – *мипласта*, получившего название ДК-4. В связи с ростом мощности электролизеров для получения надсерной кислоты потребовались диафрагмы увеличенных размеров с повышенной механической прочностью. Были разработаны и применены диафрагмы из армированного микропористого поливинилхлорида (*винипора*) толщиной 1,5-2 мм. Они позволили значительно усовершенствовать процесс получения H_2O_2 .

Контрольные вопросы

1. Какие мембраны применяют в электрохимических технологиях?
2. Каким образом добиваются высоких выходов по току при получении хлора и щелочей?
3. Как осуществляется производство перекиси водорода?
4. Какие требования предъявляются к диафрагмам при электролизе растворов надсерной кислоты?
5. Какие мембраны применяют при электролизе растворов соляной кислоты?
6. В каких электрохимических процессах применяются ионообменные мембраны?
7. Чем отличается набухающая мембрана от диафрагмы?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии изложены краткие теоретические сведения по вопросам полимерной мембранной технологии. Основное внимание уделено: 1) классификации полимерных мембран; 2) применению мембран в химической и электрохимической технологиях; 3) методам получения и технологическим процессам изготовления полимерных мембран; 4) изучению пористости мембран.

Данное пособие предназначено для использования в курсах «Прикладная электрохимия», «Общая химическая технология», «Химическая технология органических веществ», «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и др. Знакомство с материалами, изложенными в пособии, даст студентам возможность глубже понять особенности технологии пористых полимерных структур и их использования в производстве химических продуктов, а также расширить накопленные знания в области электрохимической технологии. Настоящее пособие будет полезно студентам и аспирантам химико-технологических специальностей в изучении технологий, использующих мембранные процессы.

Пособие содержит контрольные вопросы, поэтому с успехом может быть использовано в дистанционном обучении студентов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. – М.: Химия, 1975. – 230 с.
2. Прикладная электрохимия: Учеб. для вузов / Под ред. проф. А.П. Томилова.– 3-е изд., перераб.– М.: Химия, 1984.– 520 с.
3. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 232 с.
4. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Пер. с англ.; Под ред. В.К. Ежова. – М.: Химия, 1991. – 336 с.
5. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Т.Г. Мембранное разделение газов – М.: Химия, 1991. – 341 с.
6. Животинский П.Б. Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. – Л.: Химия, 1978. – 144 с.
7. Обработка воды обратным осмосом и ультрафильтрацией / А.А. Ясминов, А.К. Орлов, Ф.Н. Карелин, Я.Д. Рапопорт. – М.: Стройиздат, 1978. – 121 с.
8. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. – М.: Химия, 1980. – 232 с.
9. Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ.; Под ред. Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – 370 с.
10. Костылева З.А., Шрубович В.А., Качан А.А. Модифицирование полиэтиленовых пленок путем фотохимической прививочной полимеризации // Пластические массы. 1970. №2. С.14.
11. Зазулина З.А., Конкин А.А., Дружинина Т.В. Основы технологии химических волокон. – М.: Химия, 1985. – 303 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕМБРАНАХ	4
1.1. Классификация и структурные разновидности мембран.....	4
1.2. Процессы мембранного разделения	7
1.3. Требования, предъявляемые к мембранам	9
1.4. Преимущества и недостатки мембранных методов разделения	10
1.5. Выбор полимера для изготовления мембраны.....	11
2. ОЦЕНКА СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МЕМБРАН	14
2.1. Селективность и удельная производительность мембран	14
2.2. Определение пористости мембран	15
2.3. Определение размера пор.....	17
3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН.....	19
3.1. Получение мембран из расплава кристаллизующихся полимеров.....	19
3.2. Метод сухого формования мембран.....	20
3.3. Метод мокрого формования.....	21
3.4. Сухо-мокрое формование.....	21
3.5. Метод студнеобразования путем разделения на фазы концентрированных растворов полимеров.....	23
3.6. Метод плазменной полимеризации.....	25
3.7. Метод химической модификации свойств полимеров в готовых мембранах.....	25
3.8. Метод создания полиэлектролитного комплекса	26
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН	27
4.1. Изготовление мембран по способу мокрого формования	27
4.2. Изготовление мембран по способу сухого формования	30
4.3. Изготовление составных мембран.....	32
4.4. Изготовление полых волокон	32
5. СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТИПОВ МЕМБРАН	38
5.1. Ионообменные мембраны	38
5.2. Набухающие мембраны	41
5.3. Мембраны и перегородки на основе поливинилхлорида	42
6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	43
6.1. Мембраны в процессе обратного осмоса.....	43

6.2. Мембраны в процессе ультрафильтрации	45
6.3. Применение микрофльтрационных и диализных мембран	46
6.4. Мембраны для разделения газовых смесей	47
6.5. Испарение через мембрану	48
7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.....	48
7.1. Ионообменные мембраны в производстве хлора и щелочей	49
7.2. Электролиз растворов соляной кислоты.....	51
7.3. Электролитическое получение пероксида водорода.....	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	54

Учебное издание

**Попова Ольга Васильевна,
Галикян Татьяна Геннадьевна**

**МЕМБРАНЫ В ХИМИЧЕСКИХ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Редактор А.А. Галикян

*Подписано в печать 26.01.2005
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Усл. печ. л. 3,31. Тираж 100 экз. Заказ*

Южно-Российский государственный технический университет
Редакционно-издательский отдел ЮРГТУ

Центр оперативной полиграфии
Южно-Российского государственного технического университета (НПИ)
346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132