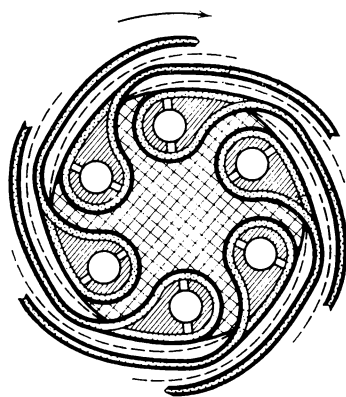


Ю. И. ДЫТНЕРСКИЙ

ОБРАТНЫЙ ОСМОС
И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ХИМИЯ»
1978



Ю. И. ДЫТНЕРСКИЙ

ОБРАТНЫЙ ОСМОС И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ



МОСКВА ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1978

6П7.1

Д90

УДК 66.067.38+66.064

Дытнерский Ю. И.

Обратный осмос и ультрафильтрация. — М.: Химия, 1978. — 352 с., ил.

Автор книги — доктор технических наук профессор Юрий Иосифович Дытнерский является ведущим специалистом в области мембранных методов разделения жидких смесей. Исследования проблем мембранной техники и технологии, впервые в нашей стране начатые Ю. И. Дытнерским в 1960 г., продолжают под его руководством на возглавляемой им кафедре процессов и аппаратов МХТИ им. Д. И. Менделеева.

В книге изложены теоретические основы и технологические расчеты процессов обратного осмоса и ультрафильтрации, указаны особенности аппаратурного оформления этих эффективных и перспективных процессов, рассмотрены способы получения полупроницаемых мембран из различных материалов и методы определения их характеристик. Показаны области и перспективы широкого практического применения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации для разделения, очистки и концентрирования жидких систем, очистки промышленных и бытовых стоков, опреснения морских вод, при производстве и выделении биологически активных веществ и др. Предлагаемый вниманию читателей новый труд Ю. И. Дытнерского — вторая книга автора, выпускаемая издательством «Химия»; первая книга — «Мембранные процессы разделения жидких смесей» (1975 г.) переведена на немецкий язык и в 1977 г. издана в ГДР.

Книга предназначена для инженерно-технических работников предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, пищевой, медицинской, микробиологической и других отраслей промышленности. Она может быть полезна аспирантам и студентам старших курсов соответствующих вузов и факультетов.

352 с., 31 табл., 166 рис., список литературы 246 ссылок.

Д 31402-103
050(01)-78 103-78

© Издательство «Химия», 1978 г.

Содержание

Предисловие	7
Основные обозначения	11
Введение	13
ГЛАВА I. Определение осмотического давления	19
<hr/>	
Расчет осмотического давления	21
Осмотическое давление бинарных растворов электролитов	21
Осмотическое давление смешанных растворов электролитов	29
Осмотическое давление растворов неэлектролитов	32
Экспериментальное определение осмотического давления	37
Измерение осмотического давления разбавленных растворов	38
Измерение осмотического давления концентрированных растворов	40
ГЛАВА II. Мембраны	45
<hr/>	
Уплотняющиеся (полимерные) мембраны	47
Методы получения мембран	47
Структура и характеристика свойств мембран	64
Мембраны с жесткой структурой	73
Нанесенные мембраны	75
Напыленные мембраны	76
Осажденные мембраны	81
Динамические мембраны	83
Определение пористости и размера пор мембран	91
Общая пористость мембран	91
Эффективная пористость мембран	93
Распределение пор в мембране по размерам	95
Сравнение методов определения величины и распределения пор по размерам	102
Оценка формы и ориентации пор	106

ГЛАВА III. Аппараты и установки **109**

Лабораторные ячейки и установки	110
Промышленные аппараты и установки	115
Аппараты с плоскокамерными фильтрующими элементами (ПФЭ)	116
Аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами (ТФЭ)	123
Аппараты с фильтрующими элементами рулонного типа (РФЭ)	142
Аппараты с полыми волокнами (ФЭВ)	156
Материалы и оборудование аппаратов и установок	167

ГЛАВА IV. Основные закономерности процессов разделения **169**

Влияние внешних факторов на характеристики разделения	170
Концентрационная поляризация	170
Рабочее давление	177
Температура	183
Концентрация растворенных веществ	188
Природа растворенных веществ	191
Состав растворенных веществ	193
Электрическое поле	197
Физико-химические основы процессов разделения	200
Разделение водных растворов электролитов	201
Разделение растворов органических веществ	217

ГЛАВА V. Расчет аппаратов и установок **223**

Технологический расчет	224
Метод Кимуры и Сурираджана	224
Метод на основе эмпирических корреляций	230
Расчет процесса диафильтрации	239
Расчет процесса ультрафильтрационного фракционирования	251
Расчет двухступенчатых схем обратного осмоса и ультрафильтрации	261
Гидравлический расчет	268
Гидравлическое сопротивление аппарата	268
Гидравлическое сопротивление мембраны	271
Гидравлическое сопротивление дренажа	273

ГЛАВА VI. Применение обратного осмоса и ультрафильтрации **277**

Химическая технология и нефтехимия	279
Биология и медицина	286
Пищевая технология	290
Обработка воды	294
Предварительная очистка воды	294
Обессоливание воды	298
Очистка сточных вод	305
Литература	328
Приложения	334
Предметный указатель	347

Предисловие

В начале шестидесятих годов проводились опыты по испарению водных растворов через целлофановые пленки. Повышая давление над жидкостью с целью интенсификации этого процесса мы и не предполагали, что имеем дело с первыми экспериментами в перспективном направлении мембранной технологии. Да и спустя несколько лет после этого, когда обратный осмос получил свое название, он рассматривался не более, чем лабораторный прием — один из тех методов, которые не выходят из стен лаборатории из-за сложности аппаратного оформления или низкой экономической эффективности.

Однако время показало, что это не так. Благодаря усилиям таких энтузиастов как Ю. А. Авдонин, Н. И. Белов, В. П. Дубяга, Ф. Н. Карелин, Е. Е. Каталевский, Н. Е. Кожевникова, Р. Г. Кочаров, Л. С. Лукавый, Н. И. Николаев, Л. П. Перепечкин, К. М. Салдадзе, В. А. Федченко и др. при активной поддержке Государственного Комитета СМ СССР по науке и технике, Научного Совета АН СССР «Теоретические основы химической технологии», Министерства химической промышленности и других организаций и ведомств обратный осмос и родственный ему процесс — ультрафильтрация вышли в нашей стране на порог широкого промышленного использования.

В химической и нефтехимической промышленности эти методы могут использоваться для разделения углеводов, смещения равновесия химических реакций путем удаления одного из ее продуктов, разделения азеотропных смесей, концентрирования растворов, очистки или отделения высокомолекулярных соединений из растворов, содержащих низкомолекулярные компоненты и т. п.; в биологии и медицине — для выделения и очистки биологически активных веществ, вакцин, ферментов и т. п.; в пищевой промышленности — для концентрирования фруктовых и овощных соков, молока и молочных продуктов, получения высококачественного сахара и т. п.

За рубежом, и прежде всего в США, Японии, Англии, Франции, ФРГ, обратный осмос и ультрафильтрация получили широкое промышленное развитие для обработки воды и водных растворов, очистки сточных вод, очистки и концентрирования растворов высокомолекулярных веществ. В настоящее время в этих странах действует несколько тысяч обратноосмотических и ультрафильтрационных установок производительностью от 1—3 до 17 000 м³/сут (например, на одном из металлургических заводов в Японии для очистки сточных вод). В США в 1981 г. должна вступить в строй обратноосмотическая (в сочетании с электродиализом) опреснительная установка производительностью около 38 000 м³/сут. С пуском этой установки, а также ряда других (см. главу VI) около половины опресняемой на нашей планете воды будет обрабатываться мембранными методами.

Расчеты и накопленный фактический материал показывают, что применение полупроницаемых мембран может дать значительный экономический эффект в сложившихся традиционных производствах, открывают широкие возможности для создания принципиально новых, простых и малоэнергоемких технологических схем (особенно при сочетании с такими широко распространенными методами разделения, как дистилляция, адсорбция, экстракция и пр.), для улучшения качества продукции и позволяет использовать различные отходы. А тот эффект, который может дать широкое применение обратного осмоса и ультрафильтрации для решения, например, важнейшей технической и экологической проблемы современности — защиты окружающей среды от загрязнений, даже трудно переоценить.

Мембранные методы, таким образом, являются перспективными практически для всех отраслей народного хозяйства, в которых возникает необходимость разделения, очистки и концентрирования органических или минеральных веществ.

В настоящее время многие важнейшие направления развития химической технологии и биологии связаны с изучением и использованием высокомолекулярных соединений, которые, в частности, играют решающую роль в формировании структуры тканей живых организмов, а также многих синтетических материалов. Ярким примером этому могут служить искусственные полупроницаемые мембраны, используемые для технических целей, и биомембраны — важнейшая часть всех клеточных систем живых организмов и растений.

Биологи уже давно занимаются изучением структуры и действия биологических мембран. Более того, достигнутые в этом направлении результаты позволили им выработать рекомендации для решения ряда технических задач (например, для разработки мембранных первичных датчиков и устройств для преобразования и хранения информации). В АН СССР создан Научный Совет «Биологические мембраны и использование принципов их функционирования в практике», который призван координировать исследования по данной проблеме. В свою очередь,

изучение действия синтетических полупроницаемых мембран, влияния на них внешних факторов, прежде всего электрических, магнитных и других полей, позволит лучше познать функционирование биомембран. В этой связи совместное изучение действия синтетических и биологических мембран должно стать доминирующим направлением в работе мембранологов.

Мембранология, таким образом, стала важнейшей научной дисциплиной, призванной разрешать многие вопросы не только биологии, но и техники. Поток информации по различным вопросам мембранологии (биологической и технической) как в СССР, так и за рубежом стремительно возрастает. Так, только по обратному осмосу и ультрафильтрации публикуется 350—400 работ в год. Нет сомнения в том, что совместные усилия ученых в этой области должны в ближайшем будущем привести к становлению мембранологии как самостоятельного научного направления.

Накопленный за последние годы опыт создания и эксплуатации промышленных установок, а также обширный экспериментальный материал по исследованию обратного осмоса и ультрафильтрации позволяют автору критически рассмотреть достоинства и недостатки этих методов, сопоставить их с другими методами разделения, а также описать физико-химическую сущность и основные закономерности обратного осмоса и ультрафильтрации, что позволило разработать принципы расчета мембранных процессов и аппаратов.

Автор далек от мысли, что все аспекты обратного осмоса и ультрафильтрации полностью раскрыты. Отнюдь нет. Учитывая большой интерес к рассматриваемой проблеме специалистов различного профиля — технологов, биологов, конструкторов и других, а также сравнительно небольшой объем книги, автор считал своей главной задачей, не загромождая книгу частными вопросами, изложить материал в форме, доступной для самого широкого круга читателей. Для более детального ознакомления с интересующими читателя вопросами следует воспользоваться списком основной литературы, как правило, обзорного характера.

В данной книге автором сделана попытка систематизировать основные результаты отечественных и зарубежных исследований и разработок по обратному осмосу и ультрафильтрации, а также результаты собственных многолетних исследований, выполненных в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева. В этих исследованиях принимали участие У. Б. Бестереков, В. Д. Волгин, В. М. Гerviц, А. Э. Греф, В. В. Григорьев, Н. С. Димитрова, До Ван Дай, Е. Д. Ермолаев, С. Д. Захаров, Е. Д. Зыков, Р. Г. Кочаров, Н. В. Кочергин, Л. С. Лукавый, Е. П. Моргунова, Г. А. Мосешвили, Н. С. Орлов, Г. В. Поляков, А. А. Свитцов, Г. В. Терпугов, А. Ш. Шаяхметов, С. М. Шебанов, А. Харруби и др., во многом способствовавшие написанию настоящей книги.

Большую помощь при подготовке рукописи в печать оказали Е. П. Моргунова и Г. Г. Дубровская.

Всем перечисленным выше товарищам автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность.

Автор признателен также кандидату технических наук Л. П. Перепечкину, любезно согласившемуся просмотреть вторую главу рукописи и сделавшему по ней весьма ценные замечания.

Критические замечания и пожелания читателей, направленные на улучшение содержания книги, будут приняты с благодарностью.

Автор благодарит всех, кто откликнулся на книгу «Мембранные процессы разделения жидких смесей» («Химия», 1975), и особенно членов-корреспондентов АН СССР В. А. Малюсова и П. Г. Романкова, кандидатов технических наук Н. Н. Смирнова и Л. П. Холпанова, выступивших с рецензиями в журналах «Теоретические основы химической технологии» (№ 3, 1977) и «Химическая промышленность» (№ 3, 1977), за лестные о ней отзывы, но прежде всего за критические замечания и пожелания, которые во многом учтены при работе над рукописью данной книги.

Автор



Основные обозначения

- A_1 — константа проницаемости мембраны
 a — коэффициент активности компонента раствора
 a_s — коэффициент активности растворителя
 B — структурная константа мембраны при расчете селективности
 D — коэффициент диффузии
 D_{AM} — коэффициент диффузии растворителя в мембране
 d — диаметр поры мембраны
 $d_{г.и}$ — диаметр гидратированного иона
 $d_э$ — эквивалентный диаметр канала
 f_0 — пористость мембраны
 G — проницаемость мембраны
 ΔH — теплота гидратации
 I — ионная сила раствора
 i — коэффициент Вант-Гоффа
 K — степень очистки раствора
 K_p — коэффициент разделения
 L_k, L_0, L_p — расход концентрата, исходной жидкости и растворителя соответственно
 l — длина канала
 P — рабочее давление в системе
 p — парциальное давление
 R — универсальная газовая постоянная
 R_k, R_m — гидравлическое сопротивление, обусловленное концентрационной поляризацией, и сопротивление мембраны соответственно
 r — радиус поры мембраны
 S — площадь мембраны
 t_c — толщина слоя связанной воды
 W — расход фильтрата
 w — скорость движения жидкости по каналу

- w_m — скорость движения жидкости через мембрану
 x_1, x_2, x_3 — концентрация исходного раствора, фильтрата и у поверхности мембраны соответственно
 z — валентность
 β — коэффициент массоотдачи
 γ — рациональный коэффициент активности
 δ — эффективная толщина мембраны
 δ_r — толщина пограничного слоя жидкости
 ε — диэлектрическая проницаемость
 ε_o — открытая пористость мембраны
 θ — угол смачивания
 μ — динамическая вязкость жидкости
 μ_i — химический потенциал i -го компонента
 ν — кинематическая вязкость
 π — осмотическое давление раствора
 ρ — плотность жидкости
 σ — поверхностное натяжение жидкости
 τ — время
 Φ — практический осмотический коэффициент
 φ — селективность мембраны
 $Pe' = \frac{w d_s}{D}$ — диффузионный критерий Пекле
 $Re = \frac{w d_s \rho}{\mu}$ — критерий Рейнольдса
 $Sc = \frac{\nu}{D}$ — критерий Шмидта
 $Sh = \frac{\beta d_s}{D}$ — критерий Шервуда



Введение

Процессы разделения жидких систем играют важную роль во многих отраслях народного хозяйства. Для осуществления этих процессов уже давно применяют разнообразные способы: перегонку и ректификацию, абсорбцию и адсорбцию, экстракцию и др. Однако природа за миллионы лет эволюции живых организмов выработала наиболее универсальный и совершенный метод разделения с использованием полупроницаемых мембран. Действительно, биологические мембраны обеспечивают направленный перенос необходимых организму веществ из внешней среды в клетку, и наоборот. Без мембран невозможны были бы дыхание, кроветворение, синтез белка, усвоение пищи, удаление отходов и другие процессы.

Ученые давно стремились познать и обратить на пользу человека замечательное свойство полупроницаемых мембран — пропускать одни вещества и задерживать другие. Однако идея применения мембран для технологических целей стала реальной лишь в последнее время в связи с развитием наших знаний о природе и структуре веществ, с новыми достижениями в различных областях науки, а также в производстве синтетических полимерных материалов.

К основным мембранным методам разделения жидких систем относятся: обратный осмос, ультрафильтрация, диализ, электродиализ. В любом из этих процессов разделяемый раствор 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 проходит настолько полно, что продукт практически не содержит примесей, задерживаемых мембраной. И наоборот, применяя тот или иной мембранный метод разделения, можно получить в растворе перед мембраной компонент или компоненты практически без примесей вещества, прохо-

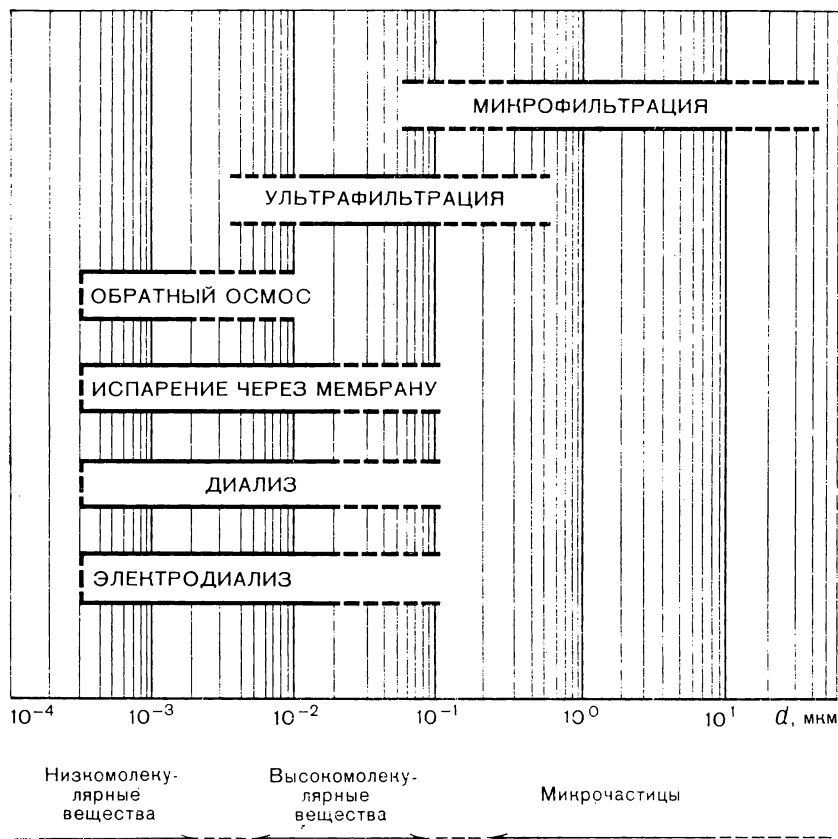
дящего через мембрану. Области применения мембранных методов разделения жидких систем представлены на рисунке 0-1.

Наряду с другими мембранными методами разделения жидких систем, широкое распространение в промышленности и лабораторной практике получили обратный осмос и ультрафильтрация.

Совместное рассмотрение в данной книге обратного осмоса и ультрафильтрации не случайно, так как эти процессы имеют много общего. Для их осуществления, например, используются полупроницаемые мембраны, приготовленные из одного и того же материала (но имеющие различные размеры пор). Аналогичны и аппараты для проведения этих процессов. Однако механизм процессов обратного осмоса и ультрафильтрации, как будет показано в гл. IV, различен.

РИС. 0-1.

Области применения мембранных методов разделения жидких систем.



Метод обратного осмоса заключается в фильтровании растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель 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. 0-2, а). Давление, при котором наступает равновесие (рис. 0-2, б), называется осмотическим. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое (рис. 0-2, в), то перенос растворителя будет осуществляться в обратном направлении, что отразилось в названии процесса* «обратный осмос».

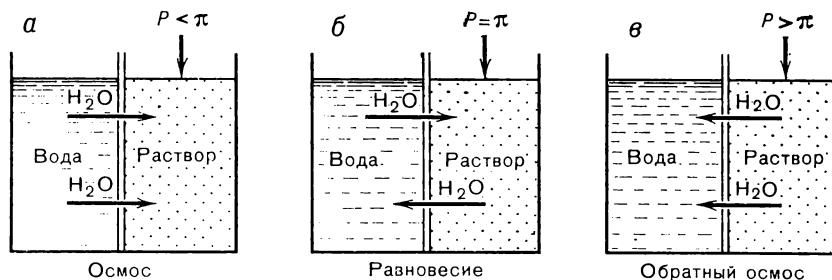
Движущую силу процесса обратного осмоса в случае идеально полупроницаемой мембраны можно определить следующим образом:

$$\Delta P = P - \pi_1 \quad (0.1)$$

где P — избыточное (рабочее) давление над исходным раствором; π_1 — осмотическое давление раствора.

РИС. 0-2.

Условия возникновения обратного осмоса ($\pi = \rho g H$ — осмотическое давление).



Однако на практике мембраны обычно не обладают идеальной полупроницаемостью и наблюдается некоторый переход через мембрану растворенного вещества. В этом случае движущая сила определяется выражением

$$\Delta P = P - (\pi_1 - \pi_2) = P - \Delta \pi \quad (0.2)$$

где π_2 — осмотическое давление фильтрата, прошедшего через мембрану.

* Иногда в литературе термин «обратный осмос» ошибочно отождествляется с термином «гиперфильтрация». Так как греческое слово «hureg» и латинское «ultra» имеют одно и то же значение — сверх, то слова «гиперфильтрация» и «ультрафильтрация» являются синонимами, но определяют различные по механизму процессы. Поэтому здесь и дальше термин «гиперфильтрация» не применяется.

Вант-Гофф предложил для расчета осмотического давления использовать уравнение состояния идеального газа в форме

$$\pi = cRT \quad (0.3)$$

где c — мольная доля растворенного вещества; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура раствора, К.

Однако для многих растворов расчет осмотического давления по уравнению (0.3) приводит к большой ошибке (подробнее см. стр. 19).

Осмотические давления растворов могут достигать десятков мегапаскалей. Рабочее давление в обратноосмотических установках должно быть значительно больше, поскольку их производительность определяется движущей силой процесса — разностью между рабочим давлением и осмотическим. Так, при осмотическом давлении 2,45 МПа (25 кгс/см²) для морской воды, содержащей 3,5% солей, рабочее давление в опреснительных установках рекомендуется поддерживать на уровне 6,85—7,85 МПа (70—80 кгс/см²).

Ультрафильтрация — процесс мембранного разделения, а также фракционирования и концентрирования растворов. Он протекает под действием разности давлений (до и после мембраны) растворов высокомолекулярных (ВМС) и низкомолекулярных (НМС) соединений. В зависимости от назначения процесса мембраны пропускают растворитель и преимущественно или только НМС (при разделении ВМС и НМС);

растворитель и определенные фракции ВМС (при фракционировании ВМС);

только растворитель (при концентрировании ВМС).

Ультрафильтрацию в отличие от обратного осмоса используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Например, для водных растворов принимают, что ультрафильтрация применима тогда, когда хотя бы один из компонентов системы имеет молекулярную массу от 500 и выше.

Движущей силой ультрафильтрации является разность давлений (рабочего и атмосферного) по обе стороны мембраны. Так как осмотические давления ВМС малы по сравнению с рабочим давлением жидкости, то при вычислении движущей силы процесса ультрафильтрации обычно их не учитывают. Если используемая в ультрафильтрации мембрана не селективна по отношению к НМС (при разделении ВМС и НМС), то в этом случае осмотические давления НМС при расчете движущей силы ультрафильтрации также не учитываются. При высоких концентрациях ВМС осмотические давления могут достигать значений, соизмеримых с рабочим давлением жидкости, и тогда движущая сила определяется по уравнению (0.1). Обычно ультрафильтрацию проводят при сравнительно невысоких давлениях 0,3—1 МПа (3—10 кгс/см²).

Обратный осмос и ультрафильтрация имеют принципиальное отличие от обычной фильтрации. Если при фильтрации продукт откладывается в виде кристаллического или аморфного осадка на поверхности фильтра, то при обратном осмосе и ультрафильтрации образуется 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 крупных коллоидных частиц или взвешенных микрочастиц (0,1—10 мкм), то такой метод называют микрофильтрацией.

Разделение обратным осмосом (так же как и ультрафильтрацией) осуществляется без фазовых превращений, и энергия A_T (теоретическое значение) в процессе расходуется в основном на создание давления исходной жидкости и ее продавливание через мембрану:

$$A_T = A_c + A_{пр} \quad (0,4)$$

Работа A_c на сжатие жидкости (практически несжимаемой среды) мала, и ею можно пренебречь. Работу $A_{пр}$ на продавливание жидкости можно найти по формуле

$$A_{пр} = \Delta P V \quad (0,5)$$

где ΔP — перепад давления на мембране; V — объем продавливаемой жидкости.

Легко убедиться, что работа на продавливание 1 м³ воды, например при давлении $P=4,9$ МПа (50 кгс/см²), составляет всего 4,90 МДж (1,36 кВт·ч). Для сравнения можно указать, что работа, необходимая для испарения 1 м³ воды (при теплоте парообразования 2260 кДж/кг), составляет 2270 МДж (630 кВт·ч). Таким образом, теоретический расход A_T энергии на обратноосмотическое разделение невелик и приближается к минимальной термодинамической работе разделения. Так, при расчетном значении минимальной термодинамической работы разделения морской воды (при концентрации солей $\approx 3,5\%$), равном 2,67 МДж/м³ (0,74 кВт·ч/м³) пресной воды, в обратноосмотических установках большой производительности расход энергии составляет [2] 7,20—9,00 МДж/м³ (2—2,5 кВт·ч/м³). Отметим, что для опреснения дистилляцией требуется затратить энергии в 10—15 раз больше [2, 3].

Важным преимуществом обратного осмоса и ультрафильтрации является простота конструкции установок, которые включают два основных элемента: устройство для создания давления жидкости и разделительную ячейку с закрепленными в ней полупроницаемыми мембранами, а в крупных промышленных установках — многосекционный аппарат, обеспечивающий необходимую поверхность мембран. Одним из достоинств разделения обратным осмосом и ультрафильтрацией является осуществление этих процессов при температуре окружающей среды, что имеет исключительно важное значение при разделении не-термостойких растворов.

Как и всем мембранным методам, обратному осмосу и ультрафильтрации свойственно явление концентрационной поляризации, которое заключается в увеличении концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны вследствие преимущественного переноса растворителя через мембрану. В результате происходит падение проницаемости и селективности, сокращается срок службы мембран. Для уменьшения вредного влияния концентрационной поляризации необходимо турбулизовать прилегающий к поверхности мембраны слой жидкости, чтобы ускорить перенос растворенного вещества в ядро разделяемого раствора. Этого добиваются применением в лабораторных установках магнитных мешалок и вибрационных устройств, а в промышленных условиях увеличением скорости протекания жидкости вдоль мембраны и использованием различного рода турбулизаторов.

К недостаткам обратного осмоса (в меньшей мере ультрафильтрации) следует отнести и тот факт, что процессы проводятся в условиях повышенного давления в системе, что приводит к необходимости разработки специальных уплотнителей и ряду других трудностей при изготовлении мембранных аппаратов и их монтаже.

Однако важнейшие преимущества этих методов, перекрывающие отмеченные выше недостатки, позволяют сделать заключение о несомненной их перспективности. Это подтверждается не только большим потоком научных публикаций и патентов по обратному осмосу и ультрафильтрации [1—12], но и накопленным экспериментальным материалом, полученным как на лабораторных, так и на опытно-промышленных и промышленных установках [4—12].

Селективность ϕ (в %) процесса разделения с помощью полупроницаемых мембран обычно определяют следующим образом:

$$\phi = \frac{x_1 - x_2}{x_1} \cdot 100 = \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) 100 \quad (0.6)$$

где x_1 и x_2 — концентрации растворенного вещества в исходной смеси и в фильтрате.

При разделении или концентрировании растворов солей обратным осмосом величину ϕ иногда называют коэффициентом солезадержания или просто солезадержанием мембраны. При разделении ультрафильтрацией величину ϕ часто называют коэффициентом задержания растворенного вещества.

Проницаемость (или удельная производительность) G при данном давлении выражается объемом (или массой) фильтрата V , получаемого в единицу времени τ с единицы рабочей поверхности F мембраны [(здесь в л/(м²·ч) и л/(м²·сут)]:

$$G = V/F\tau \quad (0.7)$$



Определение осмотического давления

Для расчета движущей силы процесса обратного осмоса, а в ряде случаев и ультрафильтрации (например, при большой концентрации высокомолекулярных соединений) необходимо знание осмотического давления раствора. Вместе с тем, в литературе отсутствуют обобщенные данные по расчету осмотического давления, а имеющиеся справочные значения осмотического давления или осмотических коэффициентов не систематизированы и не собраны воедино. Все это затрудняет проведение расчетов мембранных аппаратов и систем для осуществления процессов обратного осмоса и ультрафильтрации.

В данной главе сделана попытка в систематизированном виде показать основные методы расчета и экспериментального определения (см. стр. 37) осмотических коэффициентов.

Расчет осмотического давления Вант-Гоффа предложил проводить по уравнению (0.3). Заключение о возможности использования для определения осмотического давления уравнения состояния идеального газа было им сделано после того, как полученные значения π/c для растворов сахара при 0°C оказались очень близкими к значению газовой постоянной. Экспериментальным подтверждением уравнения Вант-Гоффа служила также линейная зависимость осмотического давления растворов сахара от температуры (при $c = \text{const}$). Однако для многих растворов уравнение Вант-Гоффа дает большое расхождение с экспериментальными данными (рис. I-1), особенно при высоких концентрациях.

Несмотря на то, что уравнение Вант-Гоффа имеет сходство с уравнением состояния идеального газа, это сходство сугубо формальное. Осмотическое давление не имеет ничего общего с давлением газа, поэтому его нельзя представлять как результат механических ударов молекул о стенки сосуда. Уместно отметить, что сам Вант-Гофф гово-

рил об аналогии между растворами и газами очень осторожно. Он считал [13], что об аналогии можно говорить, «...когда оба сравниваются в состоянии достаточно большого разбавления, когда можно пренебречь взаимодействием и объемом газообразных или растворенных частиц...». И позже — «Однако при этом надо иметь в виду: упомянутые соотношения, если они вообще справедливы, соответствуют только состоянию большого разбавления и представляют, таким образом, предельные законы». По высказыванию Вант-Гоффа, он ввел эту аналогию, чтобы дать вспомогательную модель, которую его ученики превратили в догму, что, по мнению Вант-Гоффа, чрезвычайно вредно [13].

Для того чтобы иметь возможность рассчитывать осмотическое давление, в уравнение (0.3) вводятся поправочные коэффициенты. В общем случае значение π определяется по уравнению:

$$\pi = icRT \quad (1.1)$$

где $i = 1 + \alpha'$ — коэффициент Вант-Гоффа (α' — степень диссоциации растворенного вещества).

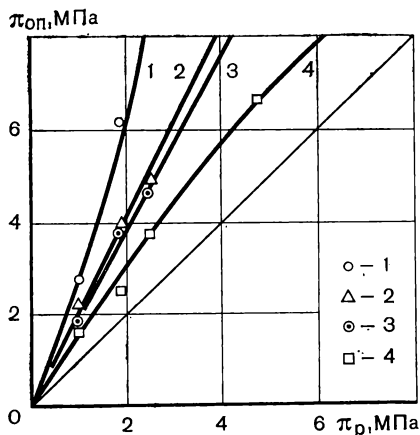


РИС. I-1.

Сравнение опытных и расчетных (по уравнению Вант-Гоффа) значений осмотических давлений растворов электролитов:

1— $MgCl_2$; 2— $NaCl$; 3— Na_2SO_4 ; 4— KNO_3 .

Для сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, осмотическое давление определяется выражением

$$\pi = \nu \Phi RTc \quad (1.2)$$

где ν — число ионов, образующихся при диссоциации 1 молекулы; Φ — практический осмотический коэффициент.

Практический осмотический коэффициент Φ является поправкой к газовому закону и связан с коэффициентом Вант-Гоффа соотношением:

$$i = \nu \Phi \quad (1.3)$$

РАСЧЕТ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Экспериментальные данные по осмотическому давлению некоторых растворов приведены в Приложении I, а значения практических осмотических коэффициентов — в Приложении II. Методы экспериментального определения значений этих параметров рассмотрены на стр. 37. Для растворов, опытные значения π и Φ которых отсутствуют или вызывают сомнение, могут быть использованы методы расчета осмотических давлений, приведенные ниже.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Осмотический коэффициент непосредственно связан с коэффициентом активности раствора и является, наряду с последним, важным термодинамическим параметром [13—17]. Осмотический коэффициент, характеризуя изменение активности растворителя, выражает способность электролита связывать воду с учетом всех его индивидуальных свойств [15].

Активность компонента a_i связана с его химическим потенциалом μ_i в растворе:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.4)$$

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (1.5)$$

где γ — рациональный коэффициент активности; μ_i^0 — химический потенциал i -того компонента при $a_i = 1$.

Бьеррум [16] ввел понятие рационального или теоретического осмотического коэффициента g , определяемого из выражения:

$$\mu_i = \mu_i^0 + gRT \ln c \quad (1.6)$$

Коэффициент g , как и γ , характеризует отклонение реальной системы от идеальной. Обычно считают, что g и γ относятся к растворителю.

Запишем разность химических потенциалов ($\mu_i - \mu_i^0$) в виде

$$\Delta\mu_i = RT \ln c_1 = RT \ln (1 - c_2) \approx -gRTc_2 \quad (1.7)$$

где c_1 — мольная доля растворителя; c_2 — суммарная мольная доля растворенных веществ.

Можно показать, что

$$c_2 = \frac{\sum m_i M_s}{1000} \quad (1.8)$$

где M_s — масса 1 моль растворителя; суммирование ведется по всем растворенным веществам.

Уравнение (I.7) с учетом (I.8) запишем в виде

$$\Delta\mu_i = -RT \frac{\sum m_i M_s}{1000} \quad (\text{I.9})$$

Если в уравнение (I.9) ввести практический осмотический коэффициент, то

$$\Delta\mu_i = -\Phi RT \frac{\sum m_i M_s}{1000} \quad (\text{I.10})$$

Сочетая уравнения (I.10) и (I.6), получим связь между практическим и теоретическим осмотическими коэффициентами (для не слишком концентрированных растворов):

$$\Phi = - \frac{g \ln c_1}{\sum m_i M_s} \cdot 1000 \quad (\text{I.11})$$

В случае разбавленных растворов связь между g и Φ выражается с помощью разложения выражения $\ln c_1 = \ln \left(1 + \frac{\sum m_i M_s}{1000} \right)$:

$$\Phi = g \left[1 - \frac{\sum m_i M_s}{1000} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \left(\frac{\sum m_i M_s}{1000} \right)^2 - \dots \right] \quad (\text{I.12})$$

Если в растворе присутствует один электролит, диссоциирующий на ν ионов, то

$$\sum m_i = \nu m \quad (\text{I.13})$$

где m — моляльность раствора электролита.

Уравнения (I.4) и (I.10) дают связь между коэффициентом активности и осмотическим коэффициентом:

$$\ln a_s = -\Phi m \frac{M_s}{1000} \quad (\text{I.14})$$

где a_s — коэффициент активности растворителя.

Дифференцируя уравнение (I.14) с учетом уравнения Гиббса — Дюгема

$$c_1 \ln a_1 + c_2 \ln a_2 = 0 \quad (\text{I.15})$$

получим соотношение Бьеррума, связывающее практический осмотический коэффициент с коэффициентом активности:

$$d[m(1 - \Phi)] + m d \ln \gamma_{\pm} = 0 \quad (\text{I.16})$$

В интегральной форме уравнение (I.16) имеет вид

$$\Phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m d \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{I.17})$$

или

$$\Phi = 1 + \frac{1}{\sum m_i} \int_0^{\sum m_i} \sum m_i d \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{I.18})$$

Для коэффициента активности интеграл уравнения (I.16) имеет вид

$$\ln \gamma_{\pm} = -(1 - \Phi) - 2 \int_0^m \frac{1 - \Phi}{\sqrt{m}} d(\sqrt{m}) \quad (\text{I.19})$$

Уравнения (I.18) и (I.19) являются базой для расчета осмотического коэффициента активности.

Расчет на основе электростатической теории растворов электролитов. Теория Дебая — Гюккеля дает следующие уравнения для коэффициента активности [13, 19]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (\text{I.20})$$

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|Az_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad (\text{I.21})$$

$$\text{где } A = \frac{e^3}{2,303 k^{3/2}} \cdot \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} = \frac{1,8246 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} [\text{мол}^{-1} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{К}^{3/2}];$$

$$B = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000 k} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{(\epsilon T)^{1/2}} = \frac{50,29 \cdot 10^8}{(\epsilon T)^{1/2}} [\text{см}^{-1} \cdot \text{мол}^{1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}];$$

a — расстояние наибольшего сближения ионов; z_+ и z_- — валентность катиона и аниона соответственно; N — нормальность раствора; k — константа Больцмана; e — заряд иона; ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Предельное уравнение Дебая — Гюккеля (I.20) справедливо для очень разбавленных растворов (до 0,01 н.), второе приближение (I.21) — до концентраций $\approx 0,3$ н. [13]. Если считать, что молекула диссоциирует на n видов ионов общим числом ν , то для второго приближения уравнение Дебая — Гюккеля с учетом соотношения (I.17) получаем [16]

$$\Phi = 1 - \left[\frac{a N e^6}{1000 (\epsilon k T)^3} \right]^{1/2} \frac{\left(\sum_1^P c_i z_i^2 \right)^{3/2}}{3 c_i} \quad (\text{I.22})$$

Для расчета осмотического коэффициента предлагается [18] использовать уравнение Гиббса — Дюгема с использованием второго приближения Дебая — Гюккеля.

$$\Phi = 1 - \frac{A |z_+ z_-|}{a^3 I} \cdot \left[(1 + a \sqrt{I}) - 2 \ln (1 + a \sqrt{I}) - \frac{1}{1 + a \sqrt{I}} \right] \quad (1.23)$$

где I — ионная сила раствора, равная полусумме произведений моляльности всех ионов в растворе на квадрат их валентности, т. е. $I = 1/2 (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_i z_i^2) = \Sigma (m_i z_i^2)/2$.

Точность этого уравнения можно существенно повысить, если ввести в него члены с более высокими порядками по I [16, 19]:

$$\Phi = 1 - \frac{A |z_+ z_-|}{a^3 I} \cdot \left[(1 + a \sqrt{I}) - 2 \ln (1 + a \sqrt{I}) - \frac{1}{1 + a \sqrt{I}} \right] + BI + CI^2 + DI^3 \quad (1.24)$$

Уравнение (1.24) хорошо описывает экспериментальные данные. Сложность его применения заключается в определении констант B , C , D , которые получаются обработкой экспериментальных данных путем минимизации суммы квадратов отклонений функции

$$\Sigma (\gamma - B - CI - DI^2) \quad (1.25)$$

где коэффициент активности γ как функция ионной силы определяется экспериментально.

Результаты расчетов для CaSO_4 до концентрации 6 М в интервале температур 0—60 °С дают хорошее совпадение с экспериментальными данными [20]. Метод эффективен при расчете осмотических коэффициентов для электролитов валентного типа I—I. Отмечается возможность использования метода для расчета осмотического коэффициента смешанного раствора электролитов типа I—I и II—II. Метод малоприменим для электролитов, диссоциирующих на ионы с большим зарядом.

Расчет на основе статистических теорий растворов электролитов. Высказано предположение [21], что при любых концентрациях в растворе электролита происходит значительное экранирование взаимодействия заряженных частиц, которое приводит к быстрому убыванию потенциала с расстоянием, причем это убывание происходит тем быстрее, чем выше концентрация электролита. Рассматривая ограниченное число частиц, авторы пытались распространить полученные данные на всю систему в целом.

Для того чтобы информация была полной, необходимо, чтобы число рассматриваемых частиц $N_{\text{ч}}$ было бы больше числа частиц, попадающих в сферу экранировки. Очевидно, что с ростом концентрации радиус экранировки падает, откуда следует вывод о том, что с ростом концентрации разность между вычисленными и экспериментальными значения-

ми будет уменьшаться. Представляя ион как сферу экранировки радиусом $a' = 0,4$ нм (4\AA) и задав вид функции распределения

$$g_{\alpha,\beta} = \frac{dW_{\alpha,\beta}(r)}{dr} \cdot \frac{1}{4\pi r^2} \quad (1.26)$$

и считая, что потенциал взаимодействия ионов имеет вид

$$\varphi' = \frac{e^2}{\epsilon r} (2\delta_{\alpha,\beta} - 1) \quad \text{при} \quad a' \leq r \leq \infty \quad (1.27)$$

$$\varphi' = +\infty \quad \text{при} \quad r < a'$$

авторы получили для Φ выражение

$$\Phi \approx -\frac{1}{3} V_{d-r} + k_0 \frac{V'}{V} + 1$$

где W — вероятность того, что частица типа β находится на расстоянии $r+dr$ от частицы типа α ; k_0 и δ — константы; V_{d-r} — энергия, приходящаяся на 1 частицу, вычисленная по уравнениям Дебая — Гюккеля; V'/V — доля объема, занятая ионами.

Проводимое сравнение расчетных и экспериментальных данных по LiCl дает удовлетворительные результаты. Расчеты проводились для числа частиц $N_{\alpha} = 32$ и 48. Авторы отмечают, что расчет можно существенно уточнить, если ввести более реальный потенциал взаимодействия между ионами, например Ленарда — Джонса, и учитывать различие размеров ионов. Уравнение, связывающее коэффициент активности и осмотический коэффициент, дается в форме

$$\ln \gamma = \bar{A} - \Phi \quad (1.28)$$

$$\text{где } \bar{A} = A_{изб}/NkT \quad (1.29)$$

Расчет $A_{изб}$ проводится численными методами с использованием аппарата цепей Маркова. Уравнения для коэффициента активности и осмотического коэффициента совпадают по форме с известными полуэмпирическими корреляциями Робинсона и Стокса [19].

На основе статистическо-механической модели растворов сильных электролитов [22] получены формулы для определения величин π и Φ (для концентраций не выше 0,04 M).

Расчет на основе гидратной теории растворов электролитов. Бьеррум в 1919 г. вывел формулу, связывающую коэффициент активности электролита валентного типа I—I в водном растворе с моляльностью m , образующего жидкий гидрат с n молекулами воды:

$$\ln \gamma = \ln \gamma' - \frac{n}{2} \ln a_s - \ln \left(1 - \frac{n-2}{55,5} \cdot m \right) \quad (1.30)$$

где γ' — коэффициент активности негидратированного электролита; $55,5 = 1000 : 18,02$ — число молей воды в 1 кг воды.

Позднее Робинсон и Стокс [19] разработали гидратную теорию концентрированных растворов электролитов, по которой гидратируется только катион. Эта теория не выдерживает проверки экспериментальными данными для большого числа электролитов [23].

Обработка опытных данных по модели гидратной теории растворов электролитов для случаев гидратации обоих ионов или одного из ионов, а также для случая, когда оба иона не гидратированы, дается в работе [23]. При выводе основных уравнений использовалось допущение о том, что функция Φ_2 описывается уравнением

$$\Phi_2 = A + B\sqrt{c} \quad (1.31)$$

Схематически эта функция представлена на рис. I-2. Следует отметить, что уравнение справедливо не только для водных растворов электролитов любого валентного типа, но и для неводных растворов. Тот же вид имеет электростатическая составляющая энергии Гиббса:

$$G^{\text{эл}} = -RTN(a^I + b^I\sqrt{c}) \quad (1.32)$$

где N — число молей электролита; a^I , b^I — константы, зависящие от P и T , индивидуальные для каждого электролита.

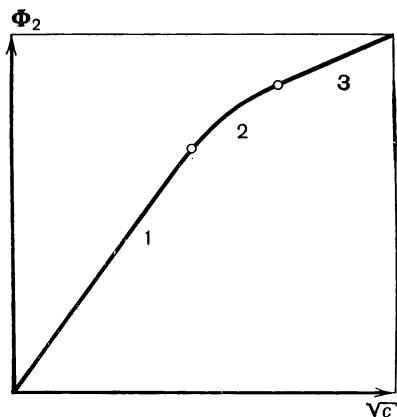


РИС. I-2.

Зависимость функции Φ_2 от \sqrt{c} (см. уравнение 1.31).

На разных участках кривой (1 и 3) a^I и b^I имеют различные значения, но вид зависимости сохраняется. Переходный участок 2 хорошо описывается уравнением Дебая — Гюккеля второго приближения, хотя в ряде случаев наблюдается значительное отклонение.

При выводе основных уравнений предполагалось, что координационное число, характерное для разбавленного раствора, сохраняет свое значение во всем диапазоне концентраций, а процесс диссоциации протекает не ступенчато, через промежуточные гидраты, а сразу до свободного иона.

Для растворов, в которых оба иона не образуют гидратов, уравнение, связывающее коэффициент активности и осмотический коэффициент, имеет вид

$$\nu(\Phi - 2,303 \ln \gamma - Y) = a^I + b^I \sqrt{c} \quad (1.33)$$

где

$$Y = \left(1 + \frac{55,51}{\nu m}\right) \ln \left(1 + \frac{\nu m}{55,51}\right) \quad (1.34)$$

Проверка соотношения (1.33), по данным [19], дала расхождение по величине Φ не более 0,3%.

Для случая, когда один из ионов образует гидрат, получено уравнение

$$2(\Phi - \ln \gamma - Y') = a^I + b^I \sqrt{c} \quad (1.35)$$

где

$$Y' = 2,303 \left[\frac{55,51}{2m} \cdot \lg \frac{55,51 + 2m - nm'}{55,51 - nm'} - \frac{1}{2} \lg \frac{n - m'}{m} + \lg \frac{55,51 + 2m - m'n}{55,51} + \frac{1}{2} \lg \frac{K}{1 + K} \right] \quad (1.36)$$

n — гидратное число иона; m — моляльность соли в растворе; m' — функция от m и K ; K — константа диссоциации жидкого гидрата.

Для растворов электролитов типа I—I, один из которых не гидратирован, получено уравнение

$$\Phi = \frac{55,51}{2m} \left(\ln \frac{55,51 + 2m - nm'}{55,51 - nm'} - \frac{1}{2000} b^I c^{3/2} V_s \right) \quad (1.37)$$

где V_s — мольный объем растворителя.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для осмотических коэффициентов NaNO_3 при 25°C показывает их удовлетворительное совпадение:

m	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$	m	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$
3	0,811	0,809	7	0,778	0,783
4	0,801	0,803	9	0,768	0,753
5	0,789	0,799	10	0,764	0,734

При этом необходимо отметить, что данное сравнение проводится в области концентрированных растворов, где любые методы расчета осмотического коэффициента неприменимы.

Рассмотрим наиболее общий случай раствора электролита, когда оба его иона образуют жидкие гидраты состава $[A(H_2O)_{n_1}]^+$ и $[R(H_2O)_{n_2}]^-$, которые частично диссоциированы. Составными частями такого раствора являются:

жидкие гидраты ионов A^+ концентрацией m_1 ;

жидкие гидраты ионов R^- концентрацией m_2 ;

свободные ионы A^+ концентрацией $m - m_1$;

свободные ионы R^- концентрацией $m - m_2$;

молекулы свободной воды в количестве $55,51 - n_1 m_1 - n_2 m_2$ моль.

Осмотический коэффициент в этом случае определяется по уравнению

$$\Phi = \frac{55,51}{2m} \left(\ln \frac{55,51 + 2m - n_1 m_1 - n_2 m_2}{55,51 - n_1 m_1 - n_2 m_2} - \frac{1}{2000} b_{\text{ис}}^{3/2} V_s \right) \quad (1.38)$$

Если известны константы диссоциации гидратов и их координационные числа, то определение концентраций m_1 и m_2 производится путем решения системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{m - m_1}{m_1} \left(\frac{55,51 - n_1 m_1 - n_2 m_2}{55,51 + 2m - n_1 m_1 - n_2 m_2} \right)^{n_1} &= K_1 \\ \frac{m - m_2}{m_2} \left(\frac{55,51 - n_1 m_1 - n_2 m_2}{55,51 + 2m - n_1 m_1 - n_2 m_2} \right)^{n_2} &= K_2 \end{aligned} \right\} \quad (1.39)$$

Сравнение расчетных значений осмотических коэффициентов для растворов NaCl при 25 °C с экспериментальными дает несколько большее расхождение, чем в предыдущем примере, что может быть обусловлено недостаточно обоснованным выбором гидратного числа (для Na^+ и Cl^- было принято $n_1 = n_2 = 4$):

m	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$	m	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$
1	0,936	0,917	4	1,116	1,128
2	0,983	0,967	5	1,192	1,191
3	1,045	1,046	6	1,271	1,230

С целью проверки изложенная выше теория концентрированных растворов электролитов была распространена на смешанные растворы [24] и с ее помощью вычислены кривые совместной растворимости в воде двух солей с общим ионом по опытным значениям коэффициентов активности водных растворов каждой из этих солей в отдельности. Для ряда солей наблюдалось хорошее совпадение расчетных и экспериментальных кривых.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В многокомпонентной системе на осмотическое давление будет, очевидно, оказывать влияние процесс перераспределения воды между гидратными оболочками ионов. Известно несколько методов расчета коэффициентов активности и осмотических коэффициентов смешанных растворов.

Для идеальных многокомпонентных растворов расчет π проводится по уравнению

$$\pi = RT \sum_{i=1}^n c_i \quad (1.40)$$

где n — число компонентов.

Все методы расчета π для смешанных растворов подразделяют на две группы: для смесей с общими ионами и для смесей без общих ионов.

Расчет для смешанных растворов с общим ионом. Для расчета осмотического коэффициента двух электролитов предлагается [18] использовать уравнение Гиббса — Дюгема, записанное для тройного раствора в форме

$$\Phi = 1 + \frac{1}{v_2 m_2 + v_3 m_3} \left[\int v_2 m_2 d \ln \gamma_2 + \int v_3 m_3 d \ln \gamma_3 \right] \quad (1.41)$$

Выражение для коэффициента активности берется из теории Дебая — Гюккеля

$$\ln \gamma_i = - \frac{A |z_i + z_i -|}{1 + a \sqrt{I}} \sqrt{I} \quad (1.42)$$

Подставляя уравнение (1.42) в (1.41), получаем

$$\Phi = 1 - \frac{A}{\left(\frac{S_2}{|z_2 + z_2 -|} + \frac{S_3}{|z_3 + z_3 -|} \right) d^3 I} \cdot \left[(1 + a \sqrt{I}) - \right. \\ \left. - 2 \ln (1 + a) \sqrt{I} - \frac{1}{1 + a \sqrt{I}} \right] \quad (1.43)$$

$$S_i = I_i / I$$

Если в уравнение (1.43) ввести уточняющий полином, то получим $\Phi' = \Phi + B + CI + DI^2$ (1.44)

Коэффициенты B , C , D определяются как функции величины S_2 :

$$B = b_1 + b_2 S_2 + b_3 S_2^2 \quad (1.45)$$

$$C = c_1 + c_2 S_2 + c_3 S_2^2 \quad (1.46)$$

$$D = d_1 + d_2 S_2 + d_3 S_2^2 \quad (1.47)$$

Коэффициенты b_i , c_i , d_i определяются в результате обработки экспериментальных данных. При расчете этих коэффициентов используется правило, согласно которому при постоянной общей моляльности логарифм коэффициента активности каждого компонента линейно зависит от состава раствора. Для растворов без общих ионов это правило Харнеда неприменимо [16], что и ограничивает использование данного метода расчета осмотического коэффициента.

В табл. I,1 приводятся расчетные и экспериментальные данные для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CsCl}-\text{KCl}$ при 25 °С. Как видно из таблицы, метод дает хорошие результаты.

ТАБЛИЦА I,1

Сравнение опытных и расчетных (по уравнению I.43) значений Φ

Ионная сила I , моль/кг	Коэффициент S_2 уравнения (I.43)							
	0,0		0,1411		0,3020		0,7726	
	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$
0,5	0,8990	0,8994	0,8963	0,8965	0,8896	0,8928	0,8723	0,8726
1,0	0,8970	0,8969	0,8919	0,8917	0,8858	0,8854	0,8672	0,8647
1,5	0,9020	0,9021	0,8956	0,8951	0,8879	0,8870	0,8678	0,8630
2,0	0,9120	0,9110	0,9032	0,9026	0,8945	0,8934	0,8722	0,8690
3,0	0,9370	0,9353	0,9249	0,9248	0,9139	0,9142	0,8881	0,8927
4,0	0,9650	0,9634	0,9510	0,9511	0,9382	0,9391	0,9093	0,9167

В работе [25] этот метод применялся для расчета осмотического коэффициента систем $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ и было получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений.

Расчет для растворов, не содержащих общего иона. Одним из наиболее надежных и распространенных методов определения осмотических коэффициентов является *изопиестический метод*. Идея метода заключается в том, что исследуемый раствор и эталонный раствор, давление пара которого хорошо известно, помещают в одно замкнутое пространство. Растворитель, испаряясь из раствора, давление паров которого больше, конденсируется в растворе, давление паров которого меньше, до тех пор, пока давление в обоих растворах не будет одинаково, т. е. пока не наступит изопиестическое равновесие.

Обработкой изопиестических концентраций можно получить информацию о различных термодинамических характеристиках раствора, в том числе и об осмотическом коэффициенте (рис. I-3). Осмотический коэффициент для водно-солевой системы

$$AM + BN = AN + BM \text{ (точка } S)$$

1 4 2 3

может быть рассчитан по следующей методике [26]. Концентрации электролитов четверной системы, изображенной на рис. I-3, связаны соотношениями

$$\begin{aligned} n_1 &= nxy & n_2 &= nx(1-y) \\ n_3 &= ny(1-x) & n_4 &= n(1-x)(1-y) \end{aligned} \quad (I.48)$$

Для расчета осмотического коэффициента смешанного раствора по данным изопиестических измерений используется полученное в работах [27, 28] соотношение

$$\Phi = \sum_i \Phi^* \frac{v_i m_i}{\sum_i v_i m_i} \quad (I.49)$$

где Φ^* — осмотический коэффициент бинарного раствора, находящегося в изопиестическом равновесии со смешанным.

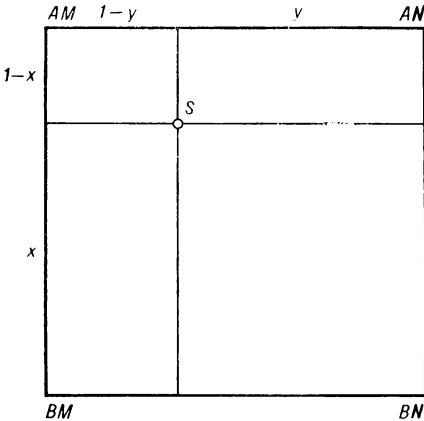


РИС. I-3.
Изопиестическая диаграмма четверных систем.

Уравнение (I.49) можно записать в форме

$$\Phi = \sum_i \lambda_i \Phi_i^* \quad (I.50)$$

где λ_i — коэффициент, определяемый по соотношению

$$\lambda_i = \frac{xyk_i}{xyk_1 + x(1-y)k_2 + (1-x)yk_3 + (1-x)(1-y)k_4} \quad (I.51)$$

$$k_i = \frac{z_{+i} + z_{-i}}{z_{+i}z_{-i}} \quad (I.52)$$

Уравнения (I.51) и (I.52) справедливы лишь в случае, когда между ионами отсутствует всякое химическое взаимодействие.

В работе [29] для расчета осмотического коэффициента водного раствора солей с общим ионом предлагается использовать уравнение

$$\Phi = \frac{\sum_{i=2}^n v_i m_i \varphi_i}{\sum v_i m_i} \quad (I.53)$$

где n — число компонентов.

Суммирование ведется по растворенным веществам. Для случая смеси двух электролитов приводится термодинамический вывод. Теоретический расчет осмотического коэффициента морских и солоноватых вод приводится в работе [30] по уравнению

$$\ln \Phi = -V_0 c \sum_i v_i z_i j_i \left[z_1(x_i) + \frac{5}{8} \mu x_1(x_i) \right] \quad (I.54)$$

где j_i — энергия взаимодействия ионов типа I—I на расстоянии a ; z и x — функции состава.

Уравнение (I.54) хорошо описывает экспериментальные данные для морской воды до суммарной концентрации солей около 0,1 М.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

В настоящее время теория осмоса для растворов неэлектролитов разработана пока недостаточно. Расчет осмотического давления для бинарных растворов производится по уравнению Вант-Гоффа, модифицированного в соответствии с той или иной теорией растворов, либо по эмпирическим уравнениям, либо по формуле

$$\pi = RT \ln \frac{p_s^0}{p_s} \quad (I.55)$$

где p_s^0 и p_s — давление насыщенных паров растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором.

Эта формула является общей как для бинарных, так и для многокомпонентных систем [31].

Ван-Лаар, считая, что раствор представляет собой смесь молекул (механическую) приблизительно постоянного размера, получил уравнение для химического потенциала [31]:

$$\mu_s = \mu_s^0 + kT \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \Delta u^0 \quad (I.56)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли растворителя и растворенного вещества; Δu^0 — энергия обмена.

Энергия обмена Δu^0 выражает среднее увеличение энергии молекулы одного типа при замене всех ее ближайших соседей молекулами другого типа (рис. I-4). Химический потенциал чистого растворителя при давлении, действующем на растворитель P_s , выразится следующим образом:

$$\mu_s = \mu_s^0 + \int_P^{P_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right) dP = \mu_s^0 + \int_P^{P_0} v_s dP \quad (1.57)$$

где v_s — парциальный мольный объем растворителя.

Если пренебречь сжимаемостью, то

$$\mu_s = \mu_s^0 + (P_s - P) v_s \quad (1.58)$$

где P — давление, действующее на раствор.

Считая, что осмотическое равновесие устанавливается при условии равенства химических потенциалов растворителя в растворе и чистого растворителя, из (I.55), (I.56) и (I.58) получаем

$$\pi = \frac{kT}{v_s} \left[\ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) - \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\Delta u^0}{kT} \right] \quad (1.59)$$

Из формулы (I.59) можно также получить более общую формулу (I.55), а при пренебрежении мольной долей (М.д.) растворенных

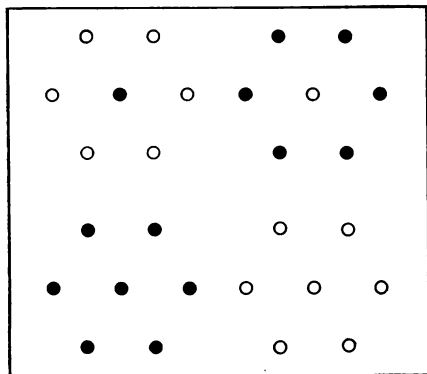


РИС. I-4.

Взаимное расположение молекул, предполагаемое при выводе уравнения (I.56).

веществ — уравнение Вант-Гоффа. Уравнение (I.59) хорошо описывает опытные данные для раствора сахара при 25 °C:

М. д. H ₂ O	$\pi_{\text{эксп}}$, МПа (кгс/см ²)	$\pi_{\text{расч}}$, МПа (кгс/см ²)	М. д. H ₂ O	$\pi_{\text{эксп}}$, МПа (кгс/см ²)	$\pi_{\text{расч}}$, МПа (кгс/см ²)
0,9712	4,30 (43,84)	4,30 (43,87)	0,9445	9,84 (100,43)	9,70 (99,08)
0,9592	6,60 (67,67)	6,56 (66,95)	0,9311	13,20 (134,71)	12,90 (132,02)

Слабым местом теории Ван-Лаара является допущение о равенстве размеров молекул растворителя и растворенного вещества. Мелвин-Хьюз разработал статистическую теорию бинарных растворов, которая с учетом различия в размерах молекул дает следующее уравнение для осмотического давления:

$$\pi = \frac{kT}{v_1} \left[-\ln n_1 v_1 - n_2 (v_2 - v_1) - n_2 v_2^2 \sqrt{v_1 v_2} \cdot \frac{\Delta u^0}{kT} \right] \quad (I.60)$$

где n_1 и n_2 — мольные концентрации растворителя и растворенного вещества; v_1 и v_2 — мольные объемы растворителя и растворенного вещества.

Используя разложение логарифма в ряд и отбрасывая степени при $n_2 v_2$ ($n_1 v_1 = 1 - n_2 v_2$) выше второй, получим

$$\pi = kT n_2 \left[1 + n_2 v_2 \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{v_2}{v_1} - \sqrt{\frac{v_2}{v_1}} \cdot \frac{\Delta u^0}{kT} \right) \right] \quad (I.61)$$

Из уравнения (I.61) видно, что отклонение от закона Вант-Гоффа при небольших концентрациях растворенного вещества пропорционально его объемной доле.

Календар [32] использовал для объяснения отклонений экспериментальных значений осмотического давления от значений, рассчитанных по уравнению Вант-Гоффа, идею сольватации молекул растворенного вещества. Если каждая из N_2 молекул растворенного вещества постоянно связана с молекулами растворителя, то число молекул растворителя, которое необходимо принимать в расчет, понижается с N_1 до $N_1 - cN_2$, а условная молярная доля его понизится с $N_1/(N_1 + N_2)$ до $(N_1 - cN_2)/(N_1 + N_2)$.

Из уравнения (I.55) можно получить

$$\pi = \frac{kT}{v_1} \ln \left(1 + \frac{N_2}{N_1 - cN_2} \right) \quad (I.62)$$

Уравнение (I.62) хорошо описывает, например, экспериментальные данные для растворов сахара различной концентрации (C) при температуре 0°C [для сравнения приведены значения, полученные по уравнению Вант-Гоффа (0.3)]:

C , г/л	$\pi_{\text{эксп}}$, МПа (кгс/см ²)	$\pi_{\text{расч}}$ по (0.3), МПа (кгс/см ²)	$\pi_{\text{расч}}$ по (I.62), МПа (кгс/см ²)
2,02	0,013 (0,134)	0,013 (0,132)	0,013 (0,133)
10,00	0,065 (0,660)	0,065 (0,655)	0,065 (0,661)
20,00	0,129 (1,320)	0,128 (1,310)	0,130 (1,332)
45,00	0,291 (2,970)	0,292 (2,947)	0,299 (3,056)
93,75	0,606 (6,180)	0,605 (6,141)	0,655 (6,662)
150,08	1,160 (11,800)	0,970 (9,877)	1,120 (11,430)
558,80	7,050 (71,800)	3,880 (39,590)	7,200 (73,410)
750,00	13,200 (134,70)	4,830 (49,140)	15,200 (154,50)

Теория свободного пространства предполагает, что объем, занимаемый раствором, состоит из двух частей — объема, занимаемого сольватированными молекулами $N_2 v_c$, и объема свободных молекул растворителя $(N_1 - cN_2) v_1$. Разлагая логарифм в уравнении (1.62) в ряд по степеням параметра $N_2 / (N_1 - cN_2)$ и отбрасывая все члены, кроме первого, получаем

$$\pi = \frac{kT}{v_1} \cdot \frac{N_2}{N_1 - cN_2} \quad (1.63)$$

Если обозначить $n_2 = N_2 / V$, то получим

$$\pi = \frac{kT n_2}{1 - n_2 v_c} \quad (1.64)$$

Переходя к молярным концентрациям, получаем

$$\pi/c = RT + B\pi \quad (1.65)$$

где B — объем моля сольватированных молекул растворенного вещества.

Установлено [31], что для системы вода — метанол $B = 50 \text{ см}^3$, вода — этанол $B = 72 \text{ см}^3$, вода — сахароза $B = 300 \text{ см}^3$.

К растворам ВМС закон Вант-Гоффа в приведенном виде неприложим [14]. Опыт показал, что осмотическое давление растворов ВМС значительно выше, чем это следует из закона Вант-Гоффа. Это происходит потому, что молекула ВМС вследствие гибкости ведет себя в растворе как несколько более коротких молекул, т. е. роль кинетического элемента играет в этом случае не макромолекула, а ее сегмент. Чем более гибка молекула, тем при прочих равных условиях осмотическое давление выше и тем больше оно отклоняется от значения, вычисленного по уравнению Вант-Гоффа.

Для определения осмотического давления было предложено [14] уравнение

$$\pi = cRT/M + bc^2 \quad (1.66)$$

где b — константа.

При малых значениях c величина второго члена правой части уравнения (1.66) приближается к нулю и выражение принимает вид уравнения Вант-Гоффа. Уравнение (1.66) можно переписать так:

$$\pi/c = RT/M + bc \quad (1.67)$$

В таком виде оно представляет собой уравнение прямой, по которой графически легко определить молекулярную массу ВМС. Для этого определяют π при разных концентрациях, строят график в координатах $\pi/c = f(c)$ и экстраполируют прямую до пересечения с осью ординат. Отрезок, отсеченный прямой на оси ординат, равен RT/M , а b определяется как тангенс угла, образуемого прямой с осью абсцисс.

На рис. I-5 в качестве иллюстрации показана зависимость π/c от c для раствора нитрата целлюлозы в циклогексаноне и гемоглобина в воде [14, с. 455], причем для удобства сравнения выбраны ВМС с примерно одинаковой молекулярной массой (70 000). Как видно из рисунка, для нитрата целлюлозы, молекулы которого имеют линейное строение, значение π/c с увеличением c возрастает, что обусловлено увеличением числа сегментов с повышением концентрации. Для гемоглобина, имеющего сферические молекулы, значение π/c не зависит от концентрации. Более точные значения молекулярной массы ВМС можно получить, если осмотическое давление его раствора найдено в нескольких растворителях.

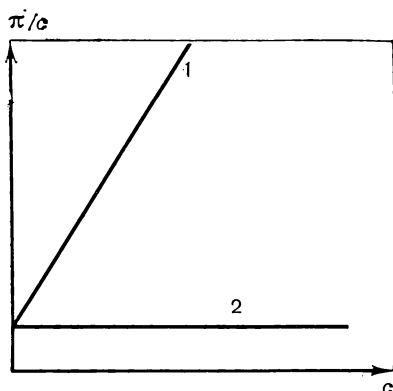


РИС. I-5.

Зависимость π/c от концентрации c растворов:
1 — нитрата целлюлозы в циклогексаноне; 2 — гемоглобина в воде.

Аналогично теории свободного пространства уравнение Вант-Гоффа предлагается [14] использовать в виде, учитывающем объемную долю макромолекул вместе со связанными с ними молекулами растворителя:

$$\pi = \frac{gRT}{M(v-b)} \quad (I, 68)$$

где g — навеска ВМС; M — средняя молярная масса ВМС; v — объем раствора; b — объем макромолекул и связанных с ними молекул растворителя.

На осмотическое давление ВМС сильное влияние оказывает предварительное нагревание или перемешивание, что связано со структурированием раствора. Этим же объясняется наличие гистерезиса осмотического давления (рис. I-6).

На осмотическое давление растворов ВМС существенное влияние может оказывать присутствие в растворе низкомолекулярного электролита. Зависимость осмотического давления от рН среды для раствора желатины показана на рис. I-7. Как видно из приводимых данных, на осмотическое давление оказывает влияние не только рН среды, но и тип низкомолекулярного электролита. Расчет осмотического давления

производится по уравнениям, полученным из теории мембранного равновесия Доннана [31], которая учитывает неравномерное распределение низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны. В этом

РИС. I-6.

Гистерезис осмотического давления растворов

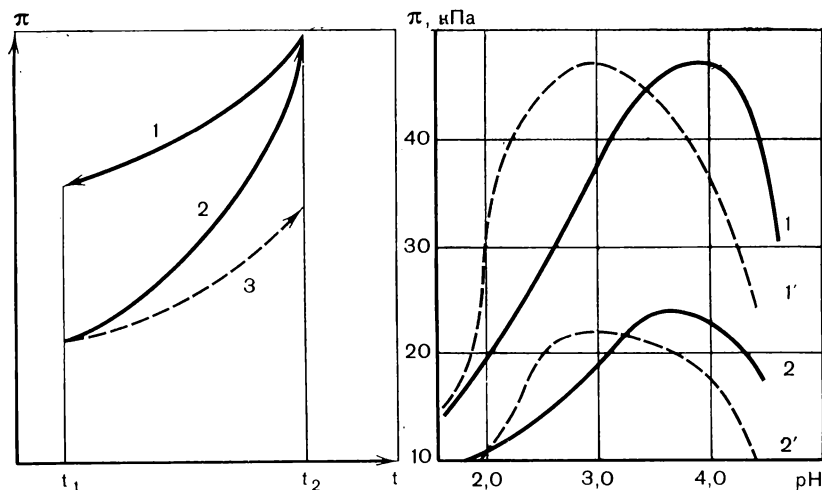
ВМС:

1 — быстрое охлаждение раствора ВМС; 2 — быстрое нагревание раствора;
3 — медленное нагревание раствора ВМС.

РИС. I-7.

Зависимость осмотического давления растворов желатины от их pH:

1, 1' — соответственно опытные и вычисленные значения для растворов с добавкой HCl; 2, 2' — то же с добавкой H₂SO₄.



случае между жидкостями с обеих сторон мембраны появляется разность потенциалов

$$E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (1.69)$$

(где F — число Фарадея; z — заряд иона), которая с достаточной точностью может рассчитываться по уравнению Нернста.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

В данном разделе рассмотрены различные типы осмометров и области их применения, что позволит выбрать прибор при необходимости получить точные экспериментальные значения осмотических давлений для систем, для которых по тем или иным причинам нет возможности их рассчитать.

Осмометры можно подразделить по принципу измерения осмотического давления и по диапазону измеряемого давления, от которого существенно зависит конструкция прибора. Измерение осмотического давления статическими методами проводится после наступления равновесия в системе раствор — мембрана — растворитель. В простейшем случае осмотическое давление измеряется по высоте столба жидкости. Недостатком статического метода является сложность определения момента наступления равновесия и значительные затраты времени. Для быстрых и точных измерений служит динамический метод. Идея этого метода заключается в измерении объемной скорости проникновения через мембрану растворителя при различном давлении в ячейке (рис. I-8). Интерполяцией данных в области прямого и обратного осмоса получаем значение осмотического давления.

ИЗМЕРЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Капиллярные осмометры. В осмометрах этого типа [32—34] для измерения осмотического давления используют измерительный капилляр, который соединяется непосредственно с ячейкой для раствора. Интервал измеряемых давлений, как правило, не превышает 20—80 см столба жидкости. Такие осмометры относятся к статическим и рассчитаны на исследование сильно разбавленных растворов.

Осмометр мешочного типа (Добри) [35] (рис. I-9) измеряет давление статическим методом. Небольшой объем раствора и значительная поверхность мембраны ускоряют время установления равновесия. Гиб-

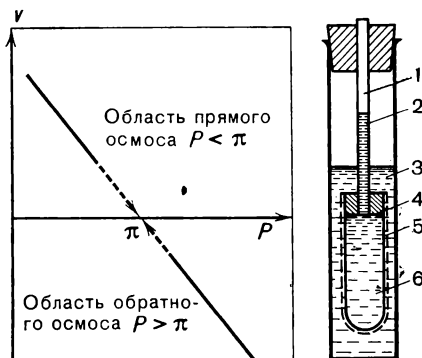


РИС. I-8.

К определению осмотического давления динамическим методом.

РИС. I-9.

Осмометр мешочного типа (Добри):

1 — капилляр (показан условно); 2 — уровень жидкости в капилляре; 3 — растворитель; 4 — пробка для крепления мембраны; 5 — мембрана; 6 — раствор.

кая мембрана изготавливается в виде мешка. Недостатками данного осмометра является большая продолжительность измерений и изменение объема раствора.

Осмометр с горизонтальной мембраной (Шульца) [36] представлен на рис. I-10. Он относится к статическому типу. Время измерения

осмотического давления 2—3 сут. Осмометр рассчитан на измерение давлений порядка 50 см столба жидкости. В дальнейшем осмометр был модифицирован Вагнером [37] и время измерения π сократилось до 8—24 ч. Осмометры с горизонтальной мембраной, разработанные Френчем и Эвартом [39] и Догадкиным [40], позволяют за относительно короткое время (4—6 ч) измерить осмотическое давление.

Осмометры с вертикальной мембраной наиболее широко применяют для измерения осмотических давлений растворов средних концентраций. На рис. I-11 изображен осмометр Фуосса—Мида [41]. Он позволяет определять осмотическое давление как динамическим, так и статическим методами. Достоинством этого осмометра является быстрое время наступления равновесия, однако он отличается некоторой сложностью конструкции. Осмометры подобного типа были разработаны Хелфрицем [42], Жуковым и др. [42—44]. Ячейки с целью уменьшения объема изготавливаются в виде фланцев с каналами. Мембрана одновременно служит прокладкой. Капилляр 3 сравнения служит для оценки высоты поднятия жидкости под действием капиллярных сил. Модифи-

РИС. I-10.

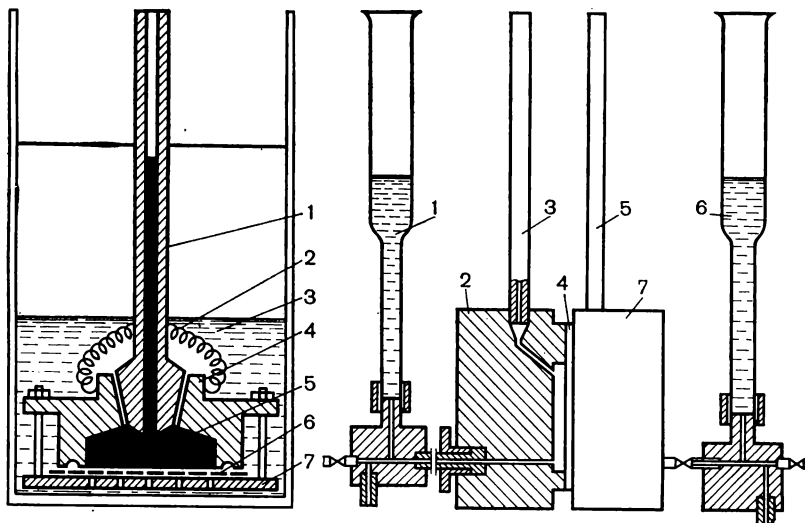
Осмометр с горизонтальной мембраной (Шульца):

1 — капилляр; 2 — прижимная пружина; 3 — растворитель; 4 — металлическая камера; 5 — раствор (показан условно); 6 — мембрана; 7 — опорная подложка для мембраны.

РИС. I-11.

Осмометр с вертикальной мембраной (Фуосса—Мида):

1 — растворитель; 2 — ячейка с растворителем; 3 — капилляр сравнения; 4 — мембрана; 5 — измерительный капилляр; 6 — раствор; 7 — ячейка с раствором.



цированный осмометр Фуосса — Мида [43] удобен в обращении, но менее чувствителен к изменению температуры. В случае измерения давления статическим методом равновесие устанавливается за 6—8 ч. В другом осмометре [44] равновесие устанавливается за 15—20 мин.

Широкое распространение для определения молекулярной массы ВМС с помощью осмометрических измерений получил *осмометр Хелфрица* (рис. I-12). Он позволяет производить измерения как динамическим, так и статическим методами [42]. В последней модификации этого прибора исключен возможный прогиб мембраны.

РИС. I-12.

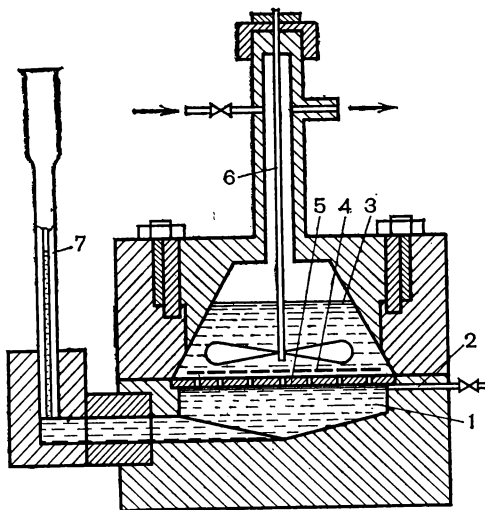
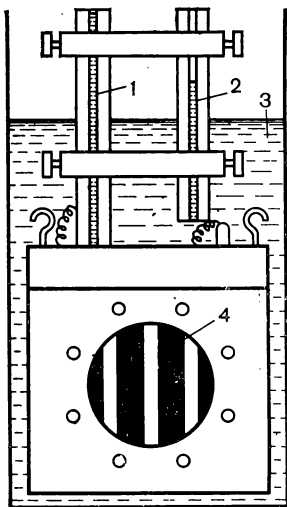
Осмометр Хелфрица:

1 — измерительный капилляр; 2 — капилляр сравнения; 3 — растворитель; 4 — мембрана с подложкой.

РИС. I-13.

Двухкамерный осмометр (Флори — Дауста):

1 — ячейка для растворителя; 2 — канал для вывода воздуха; 3 — ячейка для раствора; 4 — мембрана; 5 — подложка; 6 — мешалка; 7 — измерительный капилляр.



ИЗМЕРЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Осмометры для измерения больших осмотических давлений характеризуются отсутствием измерительных капилляров. Они могут быть двух- и трехкамерными. Все осмометры для измерений осмотических давлений высококонцентрированных растворов снабжены мешалкой для исключения влияния на π концентрационной поляризации.

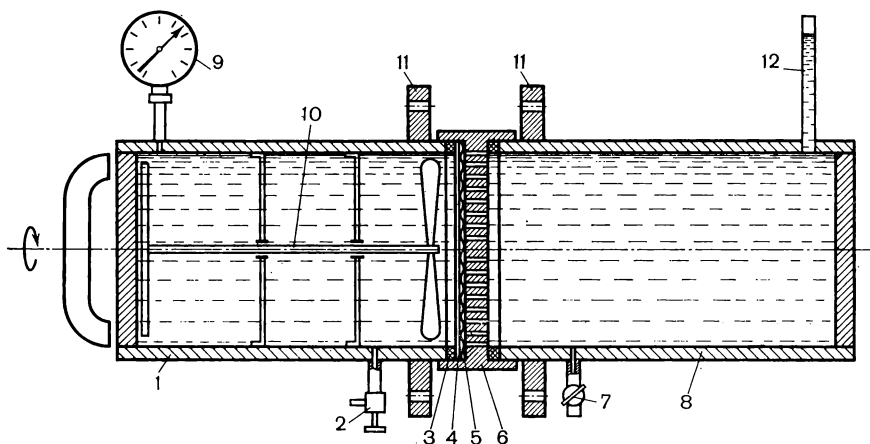
Двухкамерные осмометры. В качестве примера двухкамерного осмометра можно привести осмометр Флори—Дауста [45], показанный на рис. I-13.

Для определения осмотических давлений высококонцентрированных растворов в МХТИ был разработан двухкамерный осмометр (рис. I-14), рассчитанный на измерение величины осмотического давления до 25 МПа (250 кгс/см²). Осмометр снабжен магнитной мешалкой 10, установленной в камере 1. В камере 8 мешалку не монтировали, так как специальными опытами (отбором проб жидкости у поверхности подложки) было установлено практически полное отсутствие концентрационной поляризации в этой камере. В случае сравнительно невысокой

РИС. I-14.

Двухкамерный осмометр МХТИ:

1 — камера для раствора; 2 — вентиль высокого давления; 3 — прокладка; 4 — мембрана; 5 — мелкая сетка; 6 — опорная дренажная пластина; 7 — зажим; 8 — камера для растворителя; 9 — манометр; 10 — магнитная мешалка; 11 — фланцы; 12 — измеритель расхода растворителя.



селективности мембраны 4 мешалку следует устанавливать и в камере 8, что и было предусмотрено в работе [46]. Осмометр МХТИ удобен в работе, позволяет проводить эксперименты с изменением в широком интервале определяющих параметров (концентрации и температуры), изучать процесс как прямого, так и обратного осмоса.

На этом осмометре с использованием ацетатцеллюлозных мембран серии МГА-95 производства ВНИИСС были проведены измерения осмотического давления динамическим и статическим методами. Во всех случаях мембраны располагались активным слоем к раствору. При динамическом методе в камере с раствором создавали давление, большее или меньшее осмотического, и по скорости потока растворителя через

мембрану оценивали осмотическое давление. Характер получаемой при этом кривой иллюстрируется на рис. I-15 [47].

В идеальном случае зависимость G от P должна представлять собой прямую, пересекающую ось абсцисс при $P=\pi$. Как видно из рис. I-15, получаемая зависимость значительно отклоняется от прямолинейной, причем удается определить диапазон, в котором заключено осмотическое давление (на рисунке от 0,9 до 1,1 МПа).

При измерениях статическим методом снимали зависимость изменения во времени давления, «накопленного» раствором в результате течения воды из правой камеры в левую. Принимали, что осмотическое давление равно максимальному давлению, показанному манометром. Анализ результатов показал, что статический метод более точен, чем

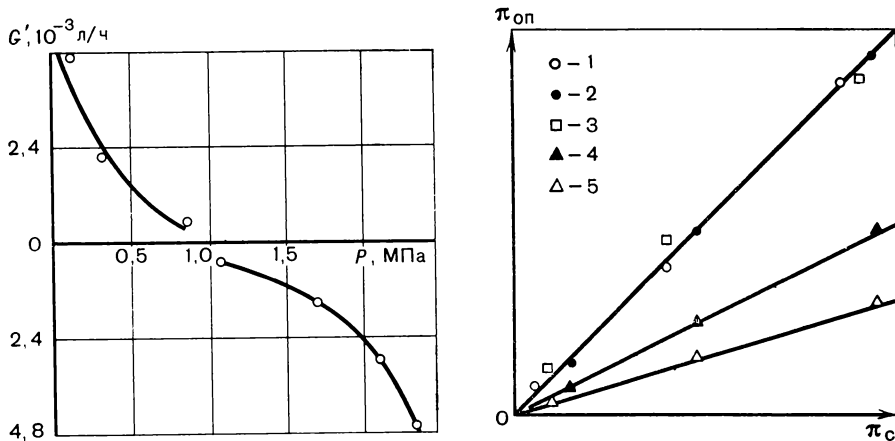
РИС. I-15.

Зависимость скорости течения раствора через мембрану от приложенного давления (раствор NaCl концентрации 0,5 моль/л H_2O).

РИС. I-16.

Сравнение осмотических давлений, полученных экспериментально ($\pi_{оп}$), со справочными величинами (π_c):

1 — $MgCl_2$; 2 — $MgSO_4$; 3 — $C_{12}H_{22}O_{11}$; 4 — Na_2SO_4 ; 5 — NaCl.



динамический. В связи с этим статический метод использовался для оценки сопоставимости замеряемых значений осмотического давления со справочными данными [6].

Полученные результаты иллюстрируются на рис. I-16. Как видно из этого рисунка, для водных растворов $MgCl_2$, $MgSO_4$ и сахарозы опытные значения осмотического давления совпадают со справочными, в то время как для Na_2SO_4 и особенно NaCl замеренное осмотическое давление оказывается ниже. Это объясняется тем, что из-за недостаточно высокой селективности мембраны по отношению к NaCl и Na_2SO_4

происходит диффузия соли из раствора в воду; при этом в подложках и пористом подслое мембраны возможно накопление солей, создающих собственное осмотическое давление. В то же время замеренное осмотическое давление представляет собой разницу между осмотическим давлением исходного раствора со стороны активного слоя мембраны и раствора, полученного в результате диффузии соли с противоположной стороны мембраны. Поэтому данный метод замера осмотического давления является достаточно точным, если селективность мембраны по растворенным веществам не менее 98%.

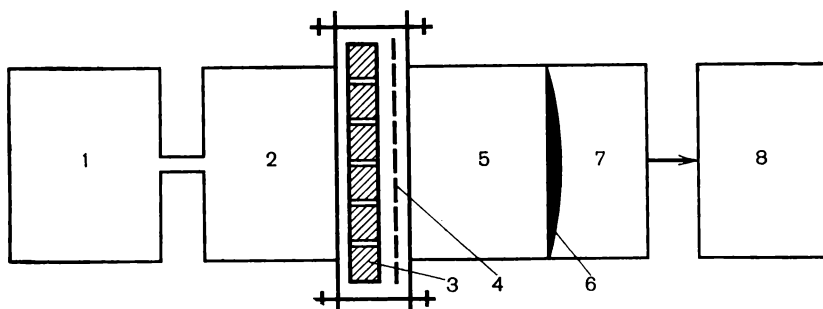
На этом же приборе были замерены осмотические давления водных растворов бинарных солей при использовании высокоселективной и относительно низкоселективной мембраны (табл. 1,2). Для сравнения приведены значения π для индивидуальных солей (данные А. Э. Грефа).

Обращает на себя внимание очень хорошее совпадение опытных значений осмотических давлений с расчетными, вычисленными исходя

РИС. I-17.

Принципиальная схема трехкамерного осмометра:

1 — измеритель объема проникающего растворителя; 2 — ячейка с растворителем; 3 — подложка; 4 — мембрана; 5 — ячейка с раствором; 6 — диафрагма; 7 — камера с инертной жидкостью; 8 — прибор, измеряющий осмотическое давление.



из аддитивности π индивидуальных солей, причем это совпадение сохраняется для обеих мембран при довольно высоких концентрациях растворов. Это обстоятельство дает возможность рассчитывать осмотические давления многокомпонентных растворов электролитов по значениям π индивидуальных солей.

Трехкамерные осмометры. Принципиальная схема трехкамерных осмометров представлена на рис. I-17. Особенностью таких осмометров является трудность уничтожения концентрационной поляризации. Чтобы ввести мешалку, требуется значительно усложнить конструкцию прибора. Трехкамерные осмометры имеют камеру 7 для измерения давления, наполненную инертной жидкостью. В этом случае большую трудность составляет выбор материала гибкой мембраны 6, которая является

чувствительным элементом для давления. Эта гибкая мембрана должна обладать коррозионной стойкостью к растворам и отличной упругостью.

ТАБЛИЦА 1,2

Осмотические давления водных растворов электролитов

Компонент раствора	Концентрация раствора, моль/л	Осмотическое давление, МПа				
		справочное значение π_c	опытное значение $\pi_{\text{эксп}}$	$\Sigma \pi_c$	$\Sigma \pi_{\text{эксп}}$	$\pi_{\text{эксп}}$ смеси
Низкоселективная мембрана						
NaCl	0,12	0,54	0,25			
Na ₂ SO ₄	0,11	0,62	0,46	1,16	0,71	0,72
NaCl	0,21	0,95	0,44			
Na ₂ SO ₄	0,21	1,08	0,78	2,03	1,22	1,22
NaCl	0,30	1,37	0,65			
Na ₂ SO ₄	0,31	1,60	1,16	2,97	1,81	1,80
NaCl	0,75	3,41	1,60			
Na ₂ SO ₄	0,44	2,27	1,65	5,68	3,25	3,26
NaCl	0,32	1,46	0,68			
MgCl ₂	0,25	1,67	1,67	3,13	2,35	2,35
NaCl	0,33	1,50	0,71			
MgSO ₄	0,30	0,78	0,78	2,28	1,49	1,47
Na ₂ SO ₄	0,35	1,82	1,32			
MgCl ₂	0,22	1,47	1,47	3,29	2,79	2,80
Na ₂ SO ₄	0,34	1,76	1,28			
MgSO ₄	0,31	0,8	0,8	2,56	2,08	2,09
Высокоселективная мембрана						
MgSO ₄	0,10	0,26	0,26			
MgCl ₂	0,11	0,71	0,71	0,97	0,97	0,98
MgSO ₄	0,12	0,31	0,31			
MgCl ₂	0,20	1,33	1,33	1,64	1,64	1,62
MgSO ₄	0,23	0,60	0,60			
MgCl ₂	0,13	0,86	0,86	1,46	1,46	1,45
MgSO ₄	0,33	0,87	0,87			
MgCl ₂	0,31	2,08	2,08	2,95	2,95	2,97
MgSO ₄	0,41	1,02	1,02			
MgCl ₂	0,40	2,71	2,71	3,73	3,73	3,72

Одним из наиболее совершенных типов трехкамерных осмометров, позволяющих определять π в пределах 0,1—0,5 МПа, является автоматизированный осмометр Еноксена [48].



Мембраны

Определяющей проблемой при реализации мембранных методов является разработка и изготовление полупроницаемых мембран, которые отвечали бы следующим основным требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- химическая стойкость к действию среды разделяемой системы;
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
- низкая стоимость.

При получении полупроницаемых мембран используют различные материалы: полимерные пленки, стекло, металлическую фольгу и др. Наибольшее распространение получили мембраны на основе различных полимеров. Полимерные мембраны готовятся по специальной технологии, так как первые исследования показали, что, как правило, пленки, выпускаемые промышленностью для других целей, не обладают селективными свойствами. В настоящее время известно большое число полимерных мембран, подробный перечень которых приведен в монографии Кестинга [10].

В данной главе будут рассмотрены в основном принципы получения мембран заданных характеристик. При этом мы будем придерживаться предлагаемой классификации полупроницаемых мембран (рис. II-1), в основу которой положены их структурная характеристика и метод получения.

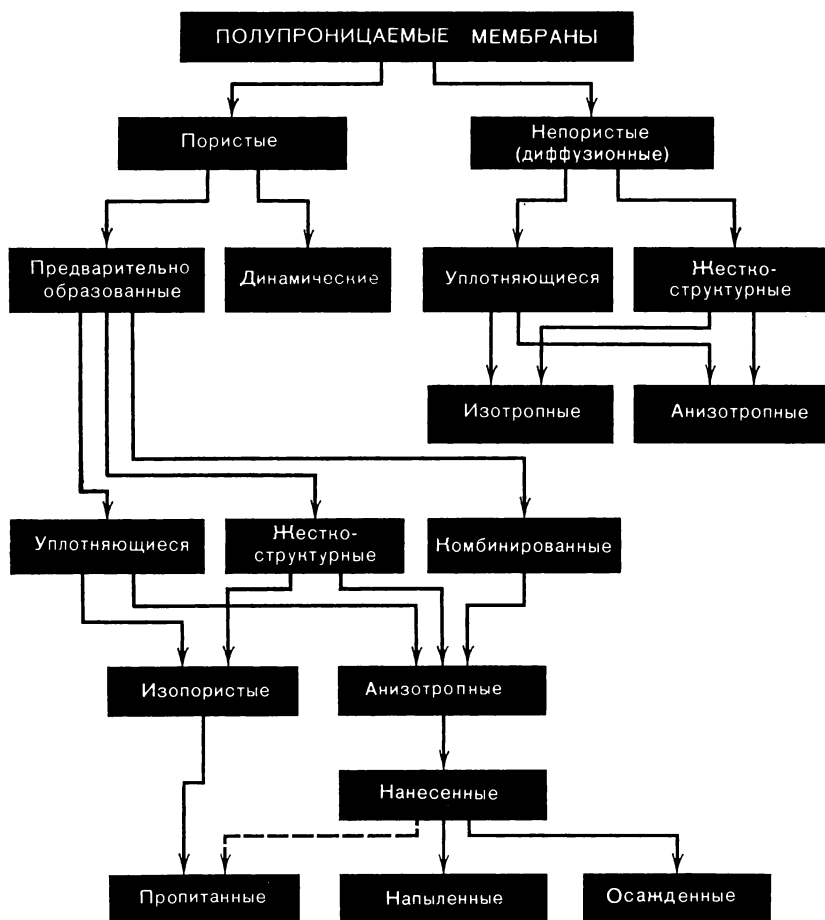
Полупроницаемые мембраны могут быть пористыми и непористыми. Непористые полимерные мембраны являются квазигомогенными гелями, через которые растворитель и растворенные вещества проникают под действием градиента концентраций (молекулярная диффузия). Поэтому такие мембраны часто называют диффузионными. Скорость, с которой проходят через мембрану отдельные компоненты,

зависит от энергии активации при взаимодействии переносимых частиц с материалом мембраны. Эта скорость зависит также от подвижности отдельных звеньев мембранной матрицы и от размеров диффундирующих частиц. Обычно скорость диффузии тем выше, чем слабее связаны между собой отдельные звенья полимерной цепи в гелевом слое, т. е. чем сильнее мембрана набухает. Поэтому все лиофильные полимеры принципиально пригодны для изготовления диффузионных мембран.

Скорость прохождения молекул через диффузионную мембрану практически прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, который

РИС. II-1.

Классификация полупроницаемых мембран.



очень сильно зависит от размеров молекул и их формы. Поэтому диффузионные мембраны наиболее рационально применять для разделения компонентов с близкими свойствами, но с молекулами различных размеров. Поскольку эти мембраны не имеют пор в общепринятом смысле этого слова и концентрация диффундирующего вещества по толщине мембраны остается низкой, то диффузионные мембраны не забиваются и, следовательно, их проницаемость не снижается со временем.

Диффузионные мембраны обычно применяются для разделения газовых и жидких смесей методом испарения через мембрану [1]. Для разделения растворов под действием градиента давлений эти мембраны практического применения пока еще не находят, так как скорость процесса при использовании известных мембран этого типа очень низка. Она может быть увеличена путем создания ультратонких анизотропных диффузионных мембран (рис. II-2), а также повышением температуры разделяемой смеси. Перенос вещества через непористые мембраны рассмотрен в работах [1, 11].

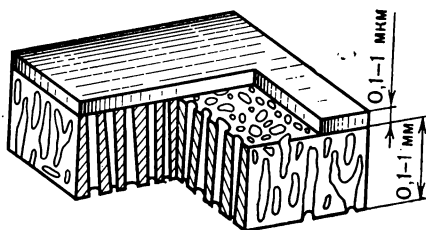


РИС. II-2.

Структура анизотропной диффузионной мембраны.

Поскольку для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации применяются исключительно пористые мембраны, то в данной книге все аспекты теории и практики обратноосмотических и ультрафильтрационных процессов рассматриваются только относительно пористых мембран.

УПЛОТНЯЮЩИЕСЯ (ПОЛИМЕРНЫЕ) МЕМБРАНЫ

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН

Так как структура практически всех полимерных мембран под воздействием внешнего давления, а также под влиянием некоторых других факторов изменяется (уплотняется), то эти мембраны по принятой классификации отнесены к группе уплотняющихся мембран.

Современные представления, лежащие в основе капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости (см. стр. 203), позволяют сделать вывод о возможности получения пористых селективных мембран для обратного осмоса и ультрафильтрации практически из

любого лиофильного материала. Наибольшее применение получили полимерные мембраны.

Анизотропные мембраны. Пористые полимерные пленки получают обычно путем удаления растворителей или введенных добавок из растворов полимеров в условиях, препятствующих существенной усадке каркасной структуры полимера вследствие действия капиллярных сил.

Известно три основных метода формирования полупроницаемых мембран: сухой (спонтанный), мокрый (коагуляционный) и термальный.

Сухой метод заключается в растворении полимера, например эфира целлюлозы или смеси эфиров, в растворителях типа ацетона и добавления к этому раствору соответствующих порообразующих агентов (этанол, бутанол, вода, глицерин и др.). Размер пор таких мембран зависит от концентрации полимера в растворе, типа растворителя, температуры формирования и т. п. К достоинству пленок, полученных по данному методу, прежде всего следует отнести возможность их хранения и транспортирования в сухом виде.

Повышение концентрации в растворе снижает скорость испарения растворителя и тем самым способствует образованию плотного, так называемого активного (селективного) слоя на поверхности пленки. Регулирование пористости сухих мембран может проводиться изменением концентрации и условий испарения растворов, а также введением солей и других веществ, растворимых в воде.

Мокрый (коагуляционный) метод формирования мембран, описанный Лоебом и Сурираджаном применительно к полупроницаемым мембранам из ацетатов целлюлозы, используют наиболее часто [42]. Этот метод заключается в следующем.

Раствор, приготовленный из ацетата целлюлозы, растворителя (ацетона и воды) и агента набухания (перхлората магния, иногда формамида) в соотношении 22,2; 66,7; 10,0 и 1,1% (масс.), поливается тонким слоем на стеклянную пластину, подсушивается в течение нескольких минут и затем погружается в холодную воду при температуре около 0°C, где выдерживается в течение 1 ч до отделения пленки от подложки. За это время происходит практически полное формирование мембраны. В начальной стадии формирования ацетон быстро испаряется с поверхности отлитой пленки и на ней образуется гелеобразный слой, препятствующий испарению растворителя с более глубоких слоев раствора полимера. Таким образом, в момент погружения в воду, являющуюся осадителем для данного раствора, система представляет собой желированную оболочку, внутри которой находится раствор. В момент соприкосновения с водой гель затвердевает, сохраняя очень тонкую структуру пор поверхностного слоя. Раствор полимера, находящийся внутри оболочки, коагулирует медленнее, так как диффузия воды сквозь поверхностный слой затруднена. При этом водой вымывается как растворитель, так и порообразователь.

Полученная подобным образом мембрана имеет анизотропную структуру — тонкий (примерно 0,25—0,5 мкм) поверхностный слой на микропористой подложке (примерно 100—200 мкм). Основная масса с крупнопористой структурой не представляет собой селективного барьера, а обеспечивает лишь механическую прочность мембраны и служит как бы подложкой для поверхностного слоя, связанной с ним в одно

целое. Разделение происходит именно на поверхностном — активном слое, и практически весь перепад давления приходится на этот слой. Отсюда возникла идея приготовления плотных ультратонких мембран (0,02—0,04 мкм), прочно соединенных с крупнопористой основой [10]. Ультратонкие мембраны получают поливом раствора, например ацетата целлюлозы в циклогексаноне, на поверхность воды.

Детальное изучение структуры ацетатцеллюлозной мембраны с помощью электронного микроскопа [50] выявило не два, а три слоя (А — активный слой, В — подслой, С — пористая подложка), различающиеся по размеру пор. Соотношение толщин А-слоя (δ_A) и В-слоя (δ_B) зависит от технологии приготовления мембран, в частности от времени испарения растворителя (рис. II-3). Важное следствие из этого рисунка — снижение толщины активного слоя с увеличением времени испарения растворителя, что необходимо учитывать при разработке технологии получения полупроницаемых мембран.

Размер пор и общая пористость мембраны зависят от многих факторов, в том числе от состава раствора для полива, типа растворителя и порообразователя и др.

В ряде случаев полученная после описанных приемов пленка является еще лишь заготовкой (а не полупроницаемой мембраной), кото-

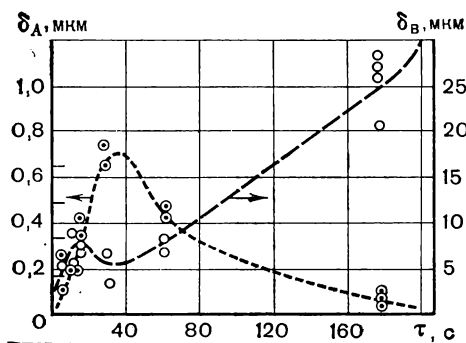


РИС. II-3.

Зависимость толщины активного слоя (δ_A) и подслоя (δ_B) от времени (τ) испарения растворителя.

рую затем обрабатывают водой при температуре, близкой к температуре стеклования данного полимера (например, для ацетатов целлюлозы температура воды должна быть в пределах 85—89 °C). При этом происходит некоторая усадка пористой структуры, что часто приводит к повышению селективности мембраны.

Вода вообще часто присутствует в поливочных растворах, являясь растворителем для порообразующей соли [ZnCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, MgCl_2 , NaCl и др.]. Так, мембраны из метакрилатных сополимеров галактозы, обладающие химической стойкостью к щелочам и кислотам, готовят из раствора, состоящего из 20% полимера, 68% ацетона, 10% воды

и 2% хлористого цинка. Смесь наносится тонким слоем на стеклянную пластину при комнатной температуре, пластина погружается в воду при температуре 15 °С, после чего пленка отделяется от стекла.

Мембраны можно также получать из неводных растворов. При этом ацетат целлюлозы и соль растворяют в смеси ацетон — спирт, подсушивают для удаления более летучего ацетона и затем погружают в воду для вымывания солей и остатков растворителя.

При использовании водно-ацетонового растворителя для ацетат-целлюлозных мембран подсушку нередко проводят в атмосфере ацетона при комнатной температуре для того, чтобы не допустить слишком быстрого испарения растворителя, так как это может повлечь за собой разрушение структуры пленки. Подобный прием используется при получении мембран из полиакрилонитрила, полистирола и др. (табл. II,1).

ТАБЛИЦА II,1

Рабочие характеристики некоторых полимерных мембран

Материал мембраны	Концентрация раствора NaCl, %	Рабочее давление P , МПа (кгс/см ²)	Характеристика мембран	
			проницаемость G , л/(м ² ·ч)	селективность ϕ , %
Полиуретаны [1, с. 34]	4,0	10,3 (105)	0,51	85,0
			2,21	60,0
Производные галактозы	1,0	10,3 (105)	9,30	97,0
			25,40	89,0
			106,80	73,0
Поливинилкарбонат	3,5	10,3 (105)	0,47	77,0
			0,49	83,6
			0,55	85,7
Поливинилкарбонат+5% полиакриловой кислоты	3,5	10,3 (105)	0,09	98,2
Поливиниловый спирт	1,0	3,4 (35)	1,39	40,0
		5,5 (56)	1,68	73,0
		6,9 (70)	1,87	81,5
		10,3 (105)	2,19	87,0
		13,8 (140)	2,43	88,7
		15,9 (161)	2,45	90,5
Блок-сополимеры ПЭТФ с окисью этилена	1,0	3,5 (56)	2,50	25,2
			4,71	24,2
			7,90	21,6
			7,90	21,6
Полиакрилаты	1,0	10,3 (105)	0,15	98,0
		3,52 (56)	0,56	71,5
			0,63	64,0
Поливинилпирролидон	1,0	10,3 (105)	4,50	92,0
			23,80	80,0
			35,36	75,0
			85,30	58,0

Продолжение

Материал мембраны	Концентрация раствора NaCl, %	Рабочее давление P , МПа (кгс/см ²)	Характеристика мембран	
			проницаемость G , л/(м ² ·ч)	селективность ϕ , %
Полиэтиленовая пленка с прививками акриловой кислоты и стирола	0,25	2,66 (27)	4,30	69,0
То же, акриловой кислоты и винил-толуола	0,25	2,66 (27)	12,10 14,10	54,7 62,9
Фосфорсодержащие полиамиды	3,5	7,35 (75)	0,80 2,00 10,00 25,00 100,00	94,0 98,7 93,0 89,4 90,0
Сложные эфиры целлюлозы				
ацетобутират целлюлозы [68]	Морская вода	10,0 (102) 8,3 (85)	19,20 8,00	99,4 99,8
ацетометакрилат целлюлозы [69]	3,5	10,0 (102)	12,00	99,7
ацетопропианат целлюлозы [70]	3,5	10,0 (102)	19,20	99,5
Полиакриловая кислота + ZrO ₂ [71]	0,3	6,67 (68)	240	90,0
Ароматический полиамид [72, 73]	3,5 0,5	10,0 (102) 4,0 (41)	25,6 8,0	99,5 99,9
Окись полипропилена сульфированная [74]	Морская вода	7,35 (75)	44,8	98,0
Полибензимидазол [9]	0,5	4,0 (41)	26,5	95,0
Полипиперазинамиды [75]	0,3 0,5 1,5 2,5 3,5	10,8 (110) 9,3 (95) 9,3 (95) 9,3 (95) 9,3 (95)	0,84 0,81 0,67 0,60 0,50	95,8 94,8 93,0 92,0 90,0
Полиарилсульфоны [76]	0,5	3,0 (31) 3,0 (31)	25 41,7	95,0 85,0
Поли-(N-амидо)имиды [77]	3,5	10,3 (105)	47,5	99,95

Для сохранения первоначальных характеристик целлюлозных мембран при их длительном пребывании на воздухе (при транспортировании, монтаже мембранного аппарата и т. д.) можно замещать воду, содержащуюся в мембране, инертными органическими веществами с меньшей летучестью, чем у воды (например, глицерином).

Термальный метод формирования пористых мембран заключается в термической желатинизации смеси полимера и соответствующих пластификаторов, например полигликолей. Компоненты смешиваются, расплавляются и охлаждаются с целью получения геля.

В этом процессе растворяющая способность пластификаторов, а следовательно, и степень растворения полимерных цепочек изменяется с из-

менением температуры. По мере снижения температуры нагретого раствора пластификатор — полимер полимерные цепочки взаимодействуют между собой и образуют квазисшитую гелеобразную структуру. В конечном счете происходит разделение раствора на фазы и образование пор. Термальный гель можно расплавить и снова получить при охлаждении.

Термальные гели очень хороши в качестве подложек в комбинированных мембранах, так как могут иметь изотропную структуру, а собственно термическая желатинизация позволяет получить структуру полимерной пленки практически любой пористости. Так, используя термальный метод формования, можно получить полупроницаемую мембрану прямым прессованием трехкомпонентной композиции, включающей эфир целлюлозы (триацетат), пластификатор (тетраметилсульфон, диметилсульфоксид и др.) и порообразователь — полиол (три- или тетраэтиленгликоль). Отпрессованную при 200 °С пленку промывают водой для удаления добавок. Полученные таким образом мембраны имеют улучшенные механические свойства и повышенную водопроницаемость по сравнению с мембранами из регенерированной целлюлозы.

Получить полупроницаемые мембраны можно также модифицированием промышленных пленок, например прививкой мономеров.

С увеличением гидрофильных групп в боковых цепях полимеров сорбция воды возрастает и полимер может набухать до состояния геля.

Изотропные мембраны. К этому типу мембран следует прежде всего отнести получившие широкое распространение в последние годы так называемые *ядерные мембраны*, или *нуклеопоры*. Эти мембраны образуются при облучении тонких, обычно полимерных пленок заряженными частицами с последующим травлением химическими реагентами [59—62].

Молекулярная масса полимера вдоль трека частицы вследствие деструкции оказывается значительно меньше, чем в других радиационно неповрежденных местах. Поэтому область трека становится более чувствительной к химическому воздействию. Для того чтобы при травлении смогли образоваться сквозные практически одинакового диаметра поры, излучение должно обладать высокой плотностью ионизации. К таким излучениям относятся в первую очередь α -частицы и протоны. Однако тяжелые заряженные частицы вследствие высокой ионизирующей способности имеют небольшой пробег в материале. Сравнение длин пробега (в м) α -частиц (α), протонов (p) и электронов (e) [63] приведено ниже:

E , МэВ	Пробег, 10^{-6} м			E , МэВ	Пробег, 10^{-6} м		
	p	α	e		p	α	e
0,1	2,0	—	130	2,0	86,0	13,0	9000
0,5	10,0	—	1760	5,0	420,0	42,0	26 000
1,0	28,0	7,0	4000	10,0	1400,0	130,0	55 000

Поэтому радиоактивные изотопы с энергией α -частиц 4—5 МэВ целесообразно использовать для облучения пленок толщиной до 10—15 мкм. Для увеличения деструкции материала в направлении вдоль трека целесообразно проводить облучение частицами в сочетании с дополнительным облучением ультрафиолетовым светом, рентгеновскими лучами, γ -лучами или электронами. При облучении ультрафиолетовым светом длина волны должна быть подобрана таким образом, чтобы наиболее сильно воздействовать на радиационно поврежденные места пленки. Например, для пленок из поликарбоната оптимальная длина волны составляет около 280—300 нм (2800—3000 Å), большие длины волн практически не дают эффекта, а при меньших начинается происходить сильное разрушение всей поверхности пленки.

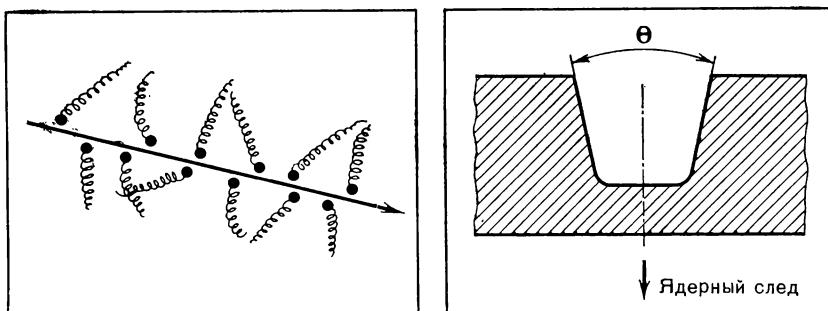
Когда большая заряженная частица (тяжелый положительный ион) проходит через неорганическое вещество, она выбивает наружные электроны атомов в кристаллической решетке, образуя клин возбужденных ионов. В области клина положительные ионы взаимно отталкиваются, что приводит к нарушению порядка решетки.

РИС. II-4.

Схема ядерных треков в полимерной пленке.

РИС. II-5.

Схема поры, образующейся при прохождении через полимерную пленку заряженной частицы.



Для большинства органических полимеров более вероятным механизмом образования треков является разрыв химических связей. Заряженные частицы ионизируют и возбуждают молекулы разрывом цепей, концы которых образуют новые области (рис. II-4, темные кружки), обладающие более высокой химической активностью, чем молекулы полимера в объеме. Поэтому треки могут быть затем развиты в поры при погружении облученной пленки в кислоту или щелочь. Поры, образованные при выщелачивании, имеют коническую форму (рис. II-5), причем угол конуса θ зависит от отношения R скорости выщелачивания по

оси трека к скорости растворения поверхности. При больших значениях R величина θ , равная $2 \cos \theta = R$, уменьшается и форма каналов (пор) приближается к цилиндрической с очень малым диаметром.

На геометрические характеристики структуры мембран значительное влияние оказывают следующие факторы: тип заряженной частицы (рис. II-6), присутствие примесей в полимере, концентрация раствора, вид и длительность дополнительного облучения, частичный отжиг перед выщелачиванием, продолжительность травления. Применение частичного отжига и низкоконцентрированного травильного раствора ведет к получению мембран с порами малого диаметра. В настоящее время существует возможность получать ядерные мембраны с порами диаметром от 4 нм (40 Å) до нескольких десятков микрометров. Толщина этих мембран варьируется от единицы до нескольких микрометров (обычно около 10 мкм).

Схематически процесс изготовления ядерных мембран представлен на рис. II-7 [59]. Возможны также другие способы химической обработки облученной пленки.

Наиболее важной характеристикой всех материалов при изготовлении ядерных мембран является порог регистрации — величина вносимой в материал радиационной энергии, при которой различие скоростей травления деструктированного и основного материала достаточно для выявления трека. Порог регистрации равен максимальной потере энергии наиболее легкого иона, с помощью которого можно получить достаточно отчетливые треки в облучаемом материале. Для некоторых материалов пороги регистрации указаны в табл. II,2. Из этой

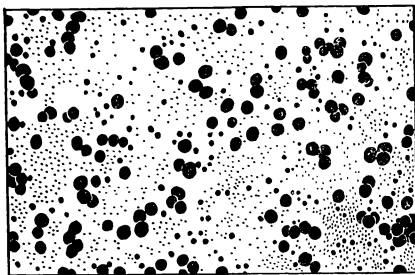


РИС. II-6.

Следы (поры) ионов цинка и серы (более мелкие) в силикатном стекле [54].

таблицы видно, что для изготовления ядерных мембран можно использовать разнообразные материалы.

Мембраны «Нуклеопор», изготовленные на основе поликарбонатных пленок, выпускаются фирмой «Дженерал Электрик» в виде дисков диаметром от 13 до 293 мм с порами диаметром от 0,1 до 8 мкм [62]. Отклонения диаметров пор от номинального значения не превышают 10%.

При использовании магнитных линз, рассеивающих пучок ионов, поверхность ядерных мембран может достигать нескольких квадратных

ТАБЛИЦА II,2

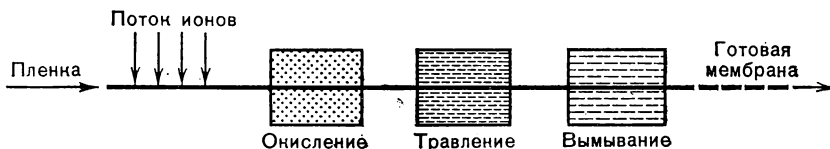
Порог регистрации ионов различными материалами

Материал	Режим травления		Порог регистрации, МэВ·см ² /мг	Наиболее легкий регистрируемый ион или частица
	концентрация раствора	температура, °C		
Слюда	HF 48%-ный	20—50	11,0	Ne
Фторопласты	KMnO ₄ (нас.)	100	11,0	Ne
Полиимид	KMnO ₄ (нас.)	100	5,0	O
Полиэтилентерефталат (лавсан)	NaOH ≤ 6 н.	20—60	4,5	C
	KMnO ₄ (нас.)	80	4,5	C
Полиарилат	NaOH ≤ 3 н.	60	4,5	C
Поликарбонат	NaOH ≤ 6 н.	20—70	3,3	α
	KMnO ₄ (нас.)	80	3,3	α
Ацетаты целлюлозы	NaOH ≤ 6 н.	20—70	2,0	α
Нитрат целлюлозы	NaOH ≤ 6 н.	20—70	1,1	α
	KMnO ₄ (нас.)	80	1,1	α

метров. Этим мембранам можно придавать любую форму — круга, прямоугольника, цилиндра и т. д., в зависимости от поставленной задачи. При интенсивности пучка 10^{13} ион/с (именно такова интенсивность ионов Хе на ускорителе У-300 в г. Дубне в Объединенном институте ядерных исследований) можно получать в сутки сотни и тысячи квадратных метров облученной пленки [59].

РИС. II-7.

Принципиальная схема процесса изготовления ядерных мембран.



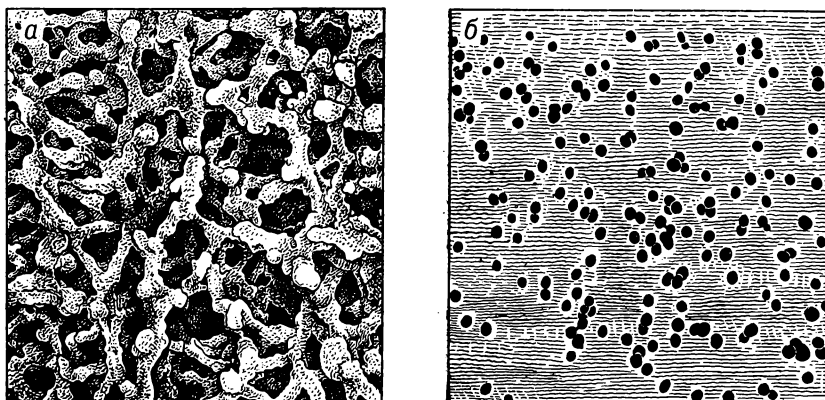
Может показаться, что характеристики ядерных мембран ухудшаются вследствие частичного перекрытия пор (рис. II-8, б). Поскольку точки, в которых ионы попадают на облучаемую пленку, распределяются по закону случайных чисел, число таких перекрытий быстро возрастает с увеличением диаметра пор и дозы облучения. Однако направления движения отдельных ионов в пучке практически никогда не бывают строго параллельными, поэтому, даже в тех случаях, когда входные отверстия пор перекрываются, каналы внутри пленки могут быть

разделенными. Слияние пор происходит при сравнительно больших их диаметрах. В таких случаях должна быть уменьшена плотность облучения.

Для изготовления ядерных мембран «Нуклеопоры» используют [62] осколки деления, образующиеся при облучении тонкой урановой пластинки (^{235}U) потоком нейтронов из атомного реактора. Эти осколки обладают большими зарядом и массой и весьма эффективно разрушают пластические материалы. Однако деление ядер урана происходит несимметрично: наряду с группой тяжелых осколков, заряд и масса которых близки к заряду и массе ионов ксенона, образуется также пленка значительно более легких осколков с меньшей деструктивной способностью; кроме того, каждая из этих групп имеет дисперсию по массе, заряду и величине кинетической энергии. Следствием этого является значительная дисперсия размеров пор в мембранах. Мембраны,

РИС. II-8.

Сравнение формы и размера пор в ультрафильтрах (а) «Миллипор» (средний диаметр пор 0,45 мкм) и ядерных (б) фильтрах (характерный диаметр пор 0,40 мкм).



полученные с помощью пучка ионов ксенона [59], имеют качественно лучшие характеристики.

К основным достоинствам ядерных мембран относятся: правильная, практически круглая форма пор (см. рис. II-8); возможность получения мембран с заранее заданным числом и размером пор; очень узкое распределение пор по диаметру; возможность использования для изготовления мембран материалов, стойких к агрессивным средам (см., например, рис. II-6); они пассивны в биологическом отношении, не разрушаются бактериями и не обладают бактерицидными свойствами; их можно подвергать термической и химической обработке и др.

Для изготовления ядерных мембран представляется целесообразным использовать анизотропные или двухслойные пленки с очень тонким верхним слоем (1 мкм или менее). В этом случае можно получить мембраны с порами очень малого диаметра (порядка десятков ангстрем), которые можно использовать для различных процессов обратного осмоса.

Поскольку с помощью радиоактивного излучения и последующей химической обработки можно получать мембраны с порами заданного диаметра, а распределение пор по диаметрам чрезвычайно узкое, ядерные мембраны очень перспективны для микроаналитических исследований в цитологии и элементном анализе, для фракционирования растворов высокомолекулярных соединений и их очистки. Ядерные мембраны с успехом применялись для изучения размеров и формы различных типов клеток крови (в частности, для выделения раковых клеток из крови), для изучения вязкости крови и слипания ее клеток в зависимости от различных условий, для получения очищенной от бактерий воды в полевых условиях и многих других целей [59, 65—67].

Другим видом изопористых мембран, содержащих многочисленные

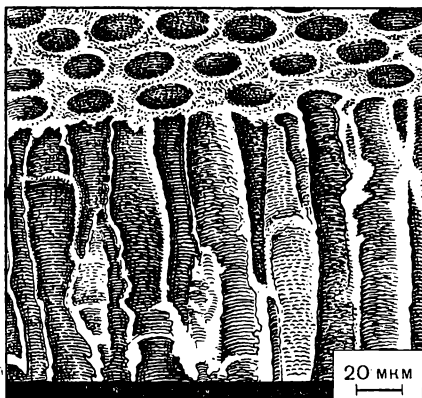


РИС. II-9.

Структура изопористой мембраны (фотография получена с помощью сканирующего электронного микроскопа).

цилиндрические капиллярные поры, являются *ионотропные гелевые мембраны*, приготовляемые из полиэлектролитов. Раствор электролита приводят в контакт с раствором полиэлектролита (пептиновая кислота, карбоксилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, полиглюкозамин, полиэтиленамин и др.), при этом противоион в растворе электролита медленно диффундирует в полиэлектrolит, понижая плотность его заряда. В результате происходит дегидратация полиэлектrolита с образованием геля. При высоких концентрациях геля ионы диффундируют однородно и образуют гладкий фронт (рис. II-9). Мембраны из изотропного геля характеризуются очень узким распределением размера пор (при

диаметре пор 1—60 мкм), однако число и радиус капилляров различны на обеих сторонах мембраны вследствие эквивалентного увеличения диаметра и уменьшения числа пор при повышении концентрации растворителя в растворе полиэлектролита.

Разновидностью тонких полупроницаемых мембран являются **полые волокна** (симметричные — изотропные и асимметричные — анизотропные). Их внутренний диаметр 20—100 мкм при толщине стенки 10—50 мкм (рис. II-10). Для получения полупроницаемых полых волокон применяют следующие основные методы: сухой, сухо-мокрый, мокрый и формование из расплава.

Сухой метод заключается в получении полого волокна из раствора с помощью фильеры, с последующим удалением растворителя на воздухе или в струе инертного газа. Для образования канала используют фильеры с иглой (рис. II-11, а), которая закреплена в центре отверстия фильеры. В некоторых случаях вместо иглы используют капилляр (рис. II-11, б), через который под давлением подают газ для получения капиллярного канала.

Сухо-мокрый метод получения полых волокон отличается от сухого метода тем, что после непродолжительной стадии удаления растворителя из струйки прядильного раствора на воздухе следует стадия

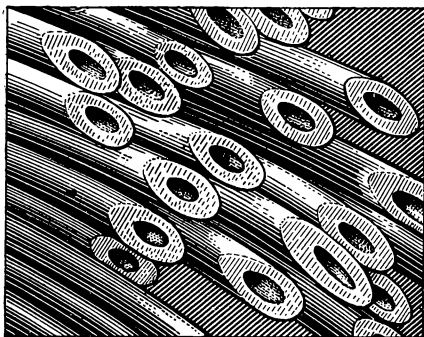


РИС. II-10.

Срезы полых волокон (увеличено в 200 раз).

осаждения полимера в воде или каком-нибудь другом осадителе с последующим удалением растворителя и образованием полупроницаемого слоя.

При *мокроем* способе волокно формируется в осадительную ванну, минуя стадию удаления растворителя на воздухе. Причем внутрь капилляра подают осадитель (рис. II-11, в), обычно воду.

Метод получения полых волокон из *расплава* отличается от описанных выше тем, что используют расплав полимера с необходимыми добавками. После формования волокна через фильеру его подвергают обработке так же, как при сухом или сухо-мокроем методах.

Следует отметить, что фильеры для формирования волокон из расплава имеют более простую конструкцию.

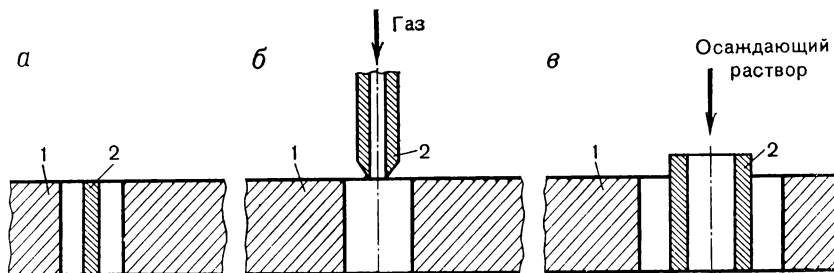
Селективные свойства трех различных обратноосмотических мембран, полученных рассмотренными выше способами, представлены в табл. II,3.

В последние годы получены обратноосмотические мембраны из разнообразных полимеров (см., например, табл. II,1), однако наилучшими пока являются ацетатцеллюлозные мембраны, приготовленные по коагуляционному методу. Срок службы этих мембран зависит от ряда факторов и колеблется от нескольких месяцев до нескольких лет.

В работах советских исследователей Б. И. Айходжаева, В. П. Дубяги, Ф. Н. Карелина, Е. Е. Каталевского, Н. Е. Кожевниковой, Г. З. Нефедовой, Л. П. Перепечкина, К. М. Салдадзе и др. даны разработки методов получения ацетатцеллюлозных мембран [78—85] с высокими значениями селективности (до 98%) и проницаемости [до 400—500 л/(м²·сут)]. В табл. II,4 представлена характеристика ацетатцеллюлозных мембран, изготавливаемых на опытной установке ВНИИСС (г. Владимир).

РИС. II-11.

Схемы фильер для формирования полых волокон с полупроницаемыми стенками:
а — фильера 1 с иглой 2; б — фильера 1 с полый иглой 2 для подачи газа;
в — фильера 1 с полый иглой 2 для подачи осаждающего раствора.



Вместе с тем, наряду с очевидными достоинствами эти мембраны имеют ряд существенных недостатков, которые ограничивают область их применения в химической технологии: нестойкость (табл. II,5) в щелочных и кислотных средах; необратимое ухудшение основных характеристик со временем; малая механическая прочность; необходимость хранения и транспортирования во влажном состоянии, поскольку высушивание мембран приводит к необратимой потере проницаемости.

Много интересных разработок выполнено и по получению ультрафильтрационных мембран [75—77]. Характеристики некоторых промышленных мембран даны в табл. II,6.

ТАБЛИЦА II,3

Селективность по отдельным ионам обратнoосмотических мембран [1, с. 33]

Технологические условия	Мембраны		
	анизотропные ацетатцеллю- лозные*	полые волокна из нейлона	полые волокна из ацетата целлю- лозы
Содержание растворенных веществ, г/л	4,58	6,00	Нет данных
Температура, °С	20	24	То же
Давление, МПа (кгс/см ²)	4,12 (42)	4,12 (42)	»
pH исходного раствора	6,0	5,8	»
Селективность**			
по ионам			
Na ⁺	95,1	89,0	83,0
K ⁺	93,4	87,0	Нет данных
Ca ²⁺	99,1	97,9	96,4
Mg ²⁺	99,9	98,3	89,0
Cl ⁻	96,6	57,0	23,0
NO ₃ ⁻	87,0	21,0	Нет данных
BO ₃ ³⁻	53,0	0,0	То же
SO ₄ ²⁻	100,0	97,4	98,7
по сумме ионов	97,2	90,5	—
по солям жесткости	97,6	97,7	98,4

* Данные по работе установки (120 м³/сут) на речной воде в Сан-Диего, Калифорния.

** Даны усредненные значения по исходному раствору и концентрату.

ТАБЛИЦА II,4

Характеристика ацетатцеллюлозных мембран ВНИИСС (г. Владимир)

Показатели	Обратнoосмотические мембраны			
	МГА-80	МГА-90	МГА-95	МГА-100
Внешний вид	Полупрозрачная пленка без посторонних механических включений и пузырьков воздуха, без механических повреждений, разрывов и складок			
Дефектность в структуре	—	—	Отсутствие поперечных и долевых полос	
Общая пористость, %	75±3	75±3	75±3	75±3
Водопроницаемость при P=5,0 МПа, л/(м ² ·сут), не менее	600	350	250	150
Солезадержание, %, не менее	80	90	95	97,5

Показатели	Ультрафильтрационные мембраны					
	УАМ-50М	УАМ-100М	УАМ-150М	УАМ-200М	УАМ-300М	УАМ-500М
Общая пористость, %	75±3	75±3	75±3	75±3	80±3	80±3
Водопроницаемость при P=0,15 МПа и л/(м ² ·сут)	28,80—57,60	57,60—230,40	230,40—691,20	504,00—1368,00	921,60—2448,00	1368,00
Средний диаметр пор, нм (А)	До 5,0 (50)	7,5±2,5 (75±25)	12,5±2,5 (125±25)	17,5±8,5 (175±85)	25±5 (250±50)	>30 (>300)

ТАБЛИЦА 41,5

Химическая стойкость некоторых полимерных мембран
в различных растворителях

Растворитель	Материал мембраны										
	триацетат-целлюлоза	нитроцеллюлоза	регенерированная целлюлоза	поливинилхлорид	наилон	поликарбонат (кислотоупор)	ацетобутиратцеллюлоза	ацетопропилацетатцеллюлоза	полибензилмет-азол	акрилонитрил	полиимид
Спирты											
метанол	3	0	3	3	0	3	—	—	3	3	3
этанол	3	1	3	3	0	3	—	—	3	3	3
пропанол	3	2	3	3	1	—	—	—	3	3	3
изопропанол	3	3	3	3	2	—	—	—	3	3	3
бутанол	3	3	3	3	2	—	—	—	3	3	3
Эфиры											
метилацетат	0	0	3	1	3	—	0	0	3	3	3
этилацетат	1	0	3	1	3	3	—	—	3	3	3
бутилацетат	3	0	3	1	3	—	—	—	3	3	3
Кетоны											
ацетон	1	0	3	1	2	3	0	0	3	3	3
метилэтилкетон	0	0	3	1	2	—	—	—	3	3	3
метилизобутилкетон	1	0	3	1	2	—	—	—	3	3	3
циклогексанон	0	0	3	0	2	—	0	0	3	3	3
Эфиры гликолей											
метилэтоксигликолевый спирт	1	0	3	2	2	2	—	—	3	3	—
бутилэтоксигликолевый спирт	2	0	3	2	2	—	—	—	3	3	3
Галогенсодержащие углеводороды											
хлороформ	0	3	3	1	2	0	0	—	3	3	3
метилхлорид	0	1	3	0	2	—	0	0	3	3	3
четырёххлористый углерод	3	3	3	3	2	—	2	—	3	3	3
трихлорэтилен	3	3	3	2	2	—	0	—	3	3	3
тетрахлорэтилен	3	3	3	3	2	—	0	0	3	3	3
фреон	3	3	3	3	2	—	0	—	3	3	3
Ароматические углеводороды											
бензол	3	3	3	1	2	2	0	—	3	3	3
толуол, ксилол	3	3	3	1	2	—	—	—	3	3	3
Кислоты											
уксусная	0	0	3	1	3	—	1	1	—	—	—
азотная (6 н.)	1	1	2	3	0	3	—	—	—	—	—
серная (6 н.)	1	1	2	3	0	3	—	—	—	1	0
соляная (6 н.)	1	1	2	3	0	3	—	—	—	—	—
Основания											
NaOH (6 н.)	2	0	0	3	3	0	—	—	—	—	0
NH ₄ OH (6 н.)	2	2	3	3	3	0	—	—	—	1	—

Примечание. Значение цифр: 3 — хорошая мембрана — химически инертная для данного раствора; 2 — удовлетворительная мембрана — набухает или становится неустойчивой в растворе; 1 — плохая мембрана — взаимодействует с раствором с нарушением структуры; 0 — мембрана растворяется в данном растворе.

ТАБЛИЦА II,6

Промышленные мембраны для обратного осмоса и ультрафильтрации

Фирма изготовитель	Мембрана			Растворенное вещество	Рабочее давление, МПа (кгс/см ²)	Области применения
	тип	материал	проницаемость G_p , л/(м ² ·ч)	селективность, %		
«Истмен»	RO-90	Целлюлоза	≈ 55	≈ 90	9,8 (100)	Обессоливание » » »
	RO-95	»	≈ 40	≈ 95	9,8 (100)	
	RO-97	»	≈ 25	≈ 97	9,8 (100)	
	RO-98	»	≈ 18	≈ 98	9,8 (100)	
«Кодак-Пате»	KR-89	»	≈ 55	89	5,9 (60)	» » »
	KR-94	»	≈ 40	94	5,9 (60)	
	KR-97	»	≈ 30	97	5,9 (60)	
«Дюпон»	Целлофан	»	2,54	15	≈ 0,69 (7)	Концентрирование и очистка растворов протеинов и др. ВМС
«Джелман»	Р.Е.М.	Триацетат целлюлозы	1,44	0 100	Декстран, M=10 000; альбумин, M=67 000	То же
	Диафло VM-3	То же	42,3	90	Сахароза	Концентрирование и очистка растворов протеинов и др. ВМС
«Амикон»	Диафло VM-2	»	102	50	»	То же
	Диафло VM-1	»	297	80	Полиэтиленгликоль, M=6000	Концентрирование протеинов, очистка их растворов

«Миллипор»	Пелликон PSE-D	Эфиры целлюлозы	67,8	50	Трипсин, M = 20 000	≈0,69 (7)	Концентрирование и очистка водных растворов белков
	Пелликон PSAC	То же	204	40	Сахароза	≈0,69 (7)	То же
«Абкор»	HFA-100	»	42,3	100	Декстран, M = 10 000	≈0,69 (7)	Концентрирование и очистка растворов ВМС
	HFA-300	»	1020	20	Цитохром, M = 13 500	≈0,69 (7)	То же
«Амикон»	Диафло XM-50	Замещенные олефины	593	100	Альбумин, M = 67 000	≈0,69 (7)	»
	Диафло XM-100	То же	1780	100	Гамма-глобулин, M = 160 000	≈0,69 (7)	Фракционирование ВМС
	Диафло РМ-10	Ароматические полимеры	1780	70	Бациллацин, M = 1 400	≈0,69 (7)	Очистка и концентрирование протеинов
	Диафло РМ-30	То же	4740	100	Пепсин, M = 35 000	≈0,69 (7)	Концентрирование и очистка растворов ВМС
				60	Декстран, M = 110 000		
«Миллипор»	VF	Эфиры целлюлозы	1700	60	Поры 0,025 мкм	≈0,69 (7)	Выделение бактерий
	»	То же	25400	—	Поры 0,450 мкм	≈0,69 (7)	То же
«Дженерал электрик»	Нуклеопоры	Поликарбонаты	57600	—	Поры 0,5±0,06 мкм	≈0,1 (1)	»
	AP	Ароматический полиамид	26,5	99,5	3,5% NaCl	≈10 (100)	Обессоливание
«Норт Стар»	NS-1	Полисульфон	32,0	99,5	3,5% NaCl	≈10 (100)	»

СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ МЕМБРАН

Наиболее важными структурными свойствами мембран являются их химическая природа, наличие заряженных частиц (на молекулярном уровне) и микрокристаллитной структуры (надмолекулярный уровень), пористость (размер пор, распределение пор по размерам и плотность, объем пустот), тип ячейки и степень асимметрии. Наиболее важными технологическими свойствами мембран являются проницаемость и селективность. Хотя большинство этих параметров и можно более или менее точно определить, они могут меняться со временем или с изменением рабочих условий. Поэтому такие вторичные свойства, как сопротивляемость сжатию, термостойкость, стойкость к гидролизу или микробному разложению, также во многом определяют экономику данного процесса и даже саму возможность его промышленного осуществления.

Исследования структуры имеют целью не только выявление механизма процесса. Они способствуют разработке обоснованных эффективных методов и режимов модифицирования мембран для улучшения их проницаемости, селективности и прочностных свойств. Важность структурных исследований определяется тем, что они дают ответ на первый из основных вопросов, с которым и связано исследование механизма, — каким образом происходит перемещение молекул через полимерную мембрану. Ответ на второй вопрос — каким образом достигается селективность процесса разделения, очевидно, также связан с успехами этих исследований. Представления о глобулярно-пачечном строении полимерных тел [51—54] оказались весьма благотворными для объяснения многочисленных экспериментальных данных в различных областях физики, химии и физической химии полимеров, что убедительно свидетельствует о действительном их соответствии реальной структуре полимерных материалов. Основу этих представлений составляет предположение о том, что элементарными первичными надмолекулярными образованиями являются либо глобулы, либо «пачки» макромолекул с различной степенью упорядоченности внутри пачки.

Структуру полимерной молекулы (т. е. тип, последовательность присоединения и ориентацию элементарных звеньев, в нее входящих) называют молекулярной или первичной; разнообразные сочетания полимерных молекул, образующих материал, — надмолекулярной или вторичной структурой полимера.

В кристаллизующихся полимерах, находящихся при температуре ниже точки плавления, вторичные структуры представлены «лентами» и «лепестками». Наиболее совершенной структурой полимера является единичный кристалл, обладающий минимальной поверхностной энергией кристаллической фазы. Менее совершенными в этом отношении являются сферолитные структуры, из которых могут быть построены «ленты» и «лепестки».

Одновременно в кристаллизующемся материале присутствует аморфная фаза, построенная из полимерных глобул, не закристаллизованных «пачек», различных дефектов, присущих кристаллическим структурам (например, области поворота «пачек» в «лентах»). В аморфных полимерах вторичная структура характеризуется жидкостной и газокристаллической ориентацией макромолекул внутри «пачек». В свою очередь, «пачки» образуют фибриллярные структуры, различные по форме и размерам.

При проведении структурных исследований полимерных мембран возникают существенные трудности. Они объясняются прежде всего тем, что структура мембран изменяется в процессе разделения и является функцией многих параметров; например, разветвленности и регулярности полимерной цепи, способа и режима получения мембраны, наличия пластификатора и стабилизатора, а также трудностями количественной оценки размеров надмолекулярных структур.

Широко используемое в настоящее время понятие кристалличности не отражает многочисленных особенностей структуры [54] и является понятием в известной степени условным. Очевидно, по тем же причинам определение степени кристалличности различными методами (рентгенографически, ИК-спектроскопией, по плотности полимера или по спектрам ЯМР) часто не дает сопоставимых результатов. Можно представить себе случай, когда две мембраны имеют одинаковую степень кристалличности в «пачках», но формирование структуры в одном случае остановилось на уровне «пачек», во втором — завершилось образованием сферолитов различных размеров. Упорядоченность в первом случае меньшая, чем во втором, и свойства этих мембран должны быть различными.

Химическое строение. Различие в химических свойствах используемых для получения мембран полимерных материалов может быть сведено к разнице в полярности молекул и их размеров. Полярность, которая с физической точки зрения характеризует неравномерность распределения электронных облаков, на химическом уровне количественно описывается такими показателями, как плотность заряда, дипольный момент и способность к образованию водородной связи. Хотя ионы и можно классифицировать как крайний случай полярных частиц, наиболее часто на практике их рассматривают отдельно.

Сила взаимодействия проникающих веществ с полимерными мембранами может меняться в широких пределах. Примером слабого взаимодействия служит проникание газа, которое в основном определяется диффузией. Отсюда и небольшие отличия в скоростях проникания различных газов через однотипные полимерные мембраны, в то время как скорость проникания через различные по свойствам полимеры, например политетрафторэтилен и полидиметилсилоксан [10] или полиэтилен и различные эфиры целлюлозы, может отличаться на пять порядков.

Такая большая разница в проницаемости связана с разницей в смещениях и гибкости полимерных цепей, которые, в свою очередь, причинно связаны с полярностью и размерами молекул. При всех прочих равных условиях такие полярные макромолекулы, как политетрафторэтилен, по сравнению с неполярными имеют более сильную тенденцию к образованию жестких связей, приводящих к появлению кристаллитов.

Из-за слабости когезионных сил неполярные молекулы обычно более гибки и рыхло упакованы. Исключения из этого правила возникают в случаях, когда стерические факторы и полярность не усиливают, а ослабляют действия друг друга. Так, поливинилацетат, будучи полярным (благодаря случайному расположению больших ацетатных групп), из-за стерических факторов не способен к кристаллизации. С другой стороны, полиэтилен, несмотря на слабость когезионных сил, обладает такой простой высокосимметричной структурой, что легко кристаллизуется.

Во всех случаях, когда взаимодействие между проникающим веществом и мембраной становится заметным, на когезионные силы прямо и косвенно влияет растворимость, которая меняет набухание и проницаемость.

На перенос вещества влияют некоторые очень тонкие химические и физико-химические явления, что становится очевидным при более пристальном рассмотрении проникающих веществ, например воды. Сама по себе вода существует в виде связанных водородной связью групп, состоящих примерно из сотни молекул, причем каждая из них имеет от четырех до шести соседей. Устойчивость таких групп, однако, зависит не только от температуры, но и от природы растворимых частиц и физико-химических свойств мембраны. Гидрофобные вещества и мембраны стремятся оттолкнуть молекулы воды, превращая их в большие льдоподобные, а следовательно, и более трудно проникающие группы.

Такие группы со средней полярностью, как COOH , NH_2 , OH , CHO , могут успешно противодействовать тенденции молекул воды к связыванию друг с другом, приводя таким образом к разрушению первоначальных групп и способствуя их прониканию через мембрану.

Вследствие малости молекул воды, группы с центрами из молекул воды и группы с центрами из полярных групп материала мембраны могут образовывать внутренние слои с большей и наружные слои с меньшей подвижностью. Эти внутренние и наружные слои (иногда называемые первичными и вторичными пограничными слоями соответственно) отличаются диэлектрической проницаемостью, а следовательно, и способностью к сольватации.

Таким образом, при изучении механизма мембранного разделения необходимо учитывать степень сродства разделяемого раствора и материала мембраны; например, при разделении водных растворов электролитов — свойства воды в ацетатцеллюлозной мембране.

Сопоставление результатов различных методов исследования (дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия и ядерный магнитный резонанс) позволило получить представление о характере поведения воды в гидрофильных полимерных материалах [55].

Было установлено, что значительная часть воды во влажных мембранах не замерзает при охлаждении мембраны до -80°C (табл. II,7).

ТАБЛИЦА II,7

Условия приготовления и результаты испытания
при -80°C ацетатцеллюлозных мембран

№ мем-бры	Концентрация поли-вочного раствора, %	Растворитель	Продолжи-тельность сушки на воздухе	Темпера-тура отжига, $^{\circ}\text{C}$	Содержание воды во влажной мембране		Доля воды, не замерзающей при -80°C	
					%	г на 1 г сухого полимера	%	г на 1 г сухого полимера
1	20	Триэтилфосфат	0	80	71	2,4	28	0,67
2	20	»	0	95	63	1,7	24	0,41
3	20	Диметилсульф-оксид	0	80	76	3,1	17	0,53
4	25	Ацетон — форм-амид (2 : 3)	0	80	63	1,7	29	0,50
5	25	То же	5 мин	80	51	1,0	40	0,41
6	20	Ацетон	24 ч	23	15	0,18	100	0,18

Доля незамерзающей — связанной — воды зависит от природы мембраны. Сопоставление этих данных с микрофотографиями, полученными на электронном микроскопе, показало хорошее соответствие между количеством незамерзающей (связанной) воды и плотностью полимерной фазы в мембране. Чем больше плотность полимерной фазы, тем выше степень взаимодействия между полимерными молекулами и тем ниже степень их взаимодействия с водой. В мембране № 6 вся содержащаяся в ней вода является связанной, и плотность полимерной фазы в этой мембране очень высокая.

Анализ спектров ЯМР воды в ацетатцеллюлозных мембранах позволил сделать вывод о том, что для связанной воды ограничена вращательная составляющая, но подвижность ее значительно выше, чем у чистого льда. Этим полностью характеризуется вода, находящаяся в первой сольватной оболочке молекул полимера.

Таким образом, растворитель, в котором набухает полимер, существует в гелевой структуре в двух формах — связан с активными центрами полимерной сетки и заполняет промежутки внутри сетки без взаимодействия с активными центрами (капиллярная жидкость). В ацетатцеллюлозных мембранах, полученных по методу Лоеба и Суриаджана, содержание как связанной, так и капиллярной воды замет-

но увеличивается в результате введения в поливочный раствор солей, например [49] добавки $Mg(ClO_4)_2$ в раствор ацетата целлюлозы в ацетоне. Установлено, что основная роль добавляемых в поливочные растворы солей заключается в увеличении набухаемости мембраны и, следовательно, содержания в ней воды. Основную функцию при этом выполняют катионы, находящиеся в гидратной форме и стремящиеся соединиться со свободными гидроксильными группами в полимере [56]. Роль анионов вторична: они могут уменьшить плотность зарядов катионов путем образования ионных пар в растворе.

Нагревание первичного геля, которое проводят при получении мембран, в значительной степени изменяет относительное содержание обеих форм растворителя в поверхностном слое и объеме мембраны. Капиллярная вода легче удаляется из мембраны, чем связанная, так как энергия ее связи с полимером ничтожно мала [57]. Это обстоятельство очень важно для последующего эффекта солезадержания, поскольку связанная вода, используя свою сольватирующую способность на связывание со свободными гидроксильными группами в ацетатцеллюлозе, не может сольватировать ионы растворенных солей, а капиллярная вода в состоянии сольватировать эти ионы и увлекать их через мембрану. Кроме того, свободные гидроксильные группы полимера могут либо реагировать с проникающим веществом, либо оставаться инертными по отношению к нему, в зависимости от способности последнего растворяться в полимере.

Активный слой полупроницаемой мембраны содержит в основном связанную воду, а остальной объем мембраны содержит и связанную, и большое количество капиллярной воды, что обусловлено большей плотностью полимера в активной зоне мембраны.

С повышением концентрации соли в поливочном растворе увеличивается содержание воды в мембране, что приводит [58] к увеличению проницаемости через мембрану и воды, и солей (рис. II-12).

Вследствие особой роли воды как растворителя и проникающего вещества много внимания было уделено изменению химической структуры полимерных мембран с точки зрения их гидрофильности. Обычно меняют долю гидрофильных групп в ответвлениях или в основной цепи полимера. Так, гидрофильность ацетата целлюлозы (что подтверждается и влажностью, и проницаемостью) прямо пропорциональна содержанию гидрофильных гидроксильных групп и обратно пропорциональна содержанию гидрофобных ацетильных групп.

Изготовление сополимеров путем конденсации гидрофильного и гидрофобного мономеров представляет собой великолепное средство для получения полимеров с разным соотношением гидрофильных и гидрофобных групп. Например, получен ряд блок-сополимеров на основе полиоксиэтиленгликоля и полиэтилентерефталата для целей гемодиализа [10]. Это является попыткой увеличить гидрофильность исходного полиэтилентерефталата без ухудшения его высоких механических

свойств. Другим семейством блок-сополимеров на основе полиэтиленгликоля являются полиэфирполиуретановые блок-сополимеры.

Поведение сополимеров, содержащих гидрофильные и гидрофобные группы, характеризуется хорошим набуханием, что увеличивает проницаемость, но набухание ограничено, что предотвращает полное растворение полимерной мембраны в растворителе. С этой точки зрения гидрофобные группы являются как бы сшивающими мостиками между соседними звеньями. Эти мостики могут иметь форму гидрофобных кристаллитов в аморфной массе гидрофильного вещества (как в случае сополимера полиэфиров окисей полиэтилена) или вызывать возникновение межмолекулярных сил типа диполь — диполь (как в случае ди-ацетата целлюлозы).

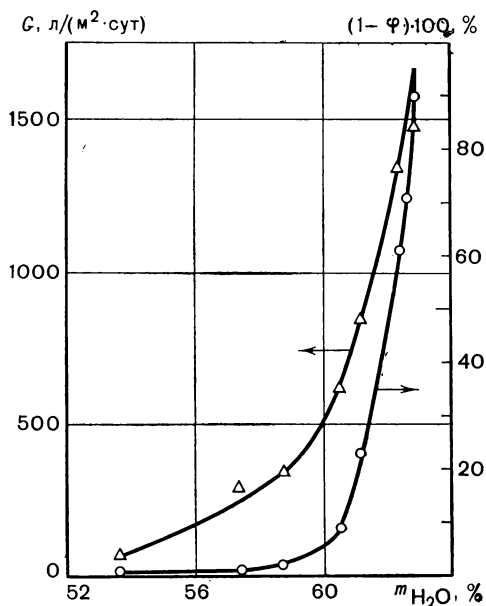


РИС. II-12.

Зависимость селективности и проницаемости ацетатцеллюлозной мембраны от содержания в ней воды (m_{H_2O}).

Другим способом контроля набухания полимерных мембран является сшивание первоначально растворимого в воде полимера путем образования ковалентных поперечных связей между соседними звеньями. Для управления набухаемостью мембран можно использовать как длину сшивающих агентов, так и плотность сшивания. Вследствие того, что основная цепь сильно взаимодействует с водой, такой подход будет особенно ценным в тех случаях, когда желательна большая степень набухания, например в диализных мембранах из сшитого поливинилового спирта. Эти мембраны также особенно ценны, если желательно

максимально использовать при разделении не растворимость, а стерические факторы. Поперечное сшивание имеет также большое значение в ионообменных мембранах, где оно ограничивает набухание с целью предотвратить снижение плотности заряда, а следовательно, и эффективности.

Хотя соотношение между гидрофильными и гидрофобными элементами и является ключевым фактором химической характеристики мембран, используемых для водных сред, последние не являются единственными в практике мембранного разделения. Разделение нефтяных фракций, например, может быть проведено с помощью полиэтиленовых мембран разной степени кристалличности. Такие мембраны уже были использованы для выделения испарением через мембрану *n*-ксилола из раствора, содержащего все три изомера. Аналогично в случае систем с полярностью, промежуточной между полярностью водных и углеводородных сред, разделение можно провести с помощью мембран, в которых установлено нужное соотношение между лиофобными и лиофильными элементами по отношению именно к данному растворителю. Для такого «водноподобного» растворителя, как метанол, можно использовать мембраны те же или близкие к тем, которые используют для разделения водных растворов. Так и ацетатцеллюлозные, и мембраны из метилированного полиамида можно (с небольшими изменениями) использовать для разделения спиртовых растворов, в том числе и для низкомолекулярных спиртов.

Однако при выборе материала полимерной мембраны нужно помнить о том, что сопротивляемость материала растворению во многом зависит от концентрации растворителя. Так, хотя нитроцеллюлоза и полиамид не подходят для ледяной уксусной кислоты, их можно успешно использовать для обработки раствора уксусной кислоты низкой концентрации.

Различные взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, растворителем и мембраной, растворенным веществом и мембраной еще больше усложняют выбор полимера. Если взаимодействие между растворенным веществом и мембраной сильное, а взаимодействие между растворителем и растворенным веществом слабое, может произойти избирательная адсорбция растворенного вещества мембраной, ведущая к ее закупориванию или набуханию. В любом случае проницаемость мембраны и ее селективность по мере адсорбции могут быстро ухудшаться.

Хотя основными факторами, влияющими на выбор химической структуры материала для изготовления полимерной мембраны, являются степень кристалличности и набухаемость, значительное влияние могут оказывать и такие вторичные факторы, как стойкость к гидролизу, микробному разложению и сорбции растворенного вещества. Они особенно важны, когда стоимость замены мембраны не является пренебрежимо малой.

Отрицательное влияние гидролиза лучше пояснить на примере асимметричной ацетатцеллюлозной мембраны, применяемой для опреснения воды обратным осмосом. В данном случае происходит катализируемый кислотой гидролиз звеньев β -глюкозида, связывающих звенья ангидроглюкозы в полимерную цепь. Происходящее уменьшение молекулярной массы приводит, во-первых, к постепенному ухудшению механических свойств и к неизбежному внезапному прорыву мембраны. Гидролиз, катализируемый основанием, вызывает постепенное деацилирование, по многим каналам влияющее на проницаемость, селективность и механические свойства. Если гидролиз идет быстро, проницаемость может возрасти благодаря увеличению числа гидрофильных гидроксильных групп. Если гидролиз идет медленно, увеличение гидрофильности может быть незаметным из-за увеличения сжатия и последующего снижения проницаемости вследствие того, что гидролизированный сополимер легче пластифицируется водой. Селективность падает из-за уменьшения числа гидрофобных ацетатных групп, служащих поперечными мостиками между соседними звеньями, а также вследствие того, что за большими ацетильными группами остаются пустоты, которые сейчас же заполняются сольватирующей ионы водой.

Кристалличность. Знание степени кристалличности важно для оценки проницаемости и селективности таких полимерных мембран, как сплошные пленки (включая тонкие поверхностные слои асимметричных ацетатцеллюлозных мембран), диализные мембраны и мембраны для разделения газов. Кроме влияния на перенос вещества кристалличность воздействует на различные параметры, влияющие на химические и механические свойства, что приводит к изменению свойств мембраны со временем.

Полимерные мембраны с высокой степенью кристалличности обычно менее проницаемы, чем аморфные. Часто проникающее вещество нерастворимо в кристаллической области, вследствие чего его перенос происходит в аморфной фазе. Поэтому увеличение кристалличности снижает объем аморфного материала, доступного для переноса, а с другой стороны, увеличивает извилистость пути через мембрану.

Факт зависимости проницаемости от надмолекулярной структуры полимерных мембран связан также с линейной зависимостью между поглощением влаги и долей аморфной фазы в целлюлозе. Более того, при гидролизном или микробном разложении полимерных мембран наиболее уязвимы аморфные области, которые разрушаются первыми. Этот факт является основой экспериментального метода определения сопротивляемости, а следовательно, и доли аморфной фазы по кинетике гидролиза.

Соотношение между кристаллической и аморфной фазами оказывает большое влияние на механические свойства полимерных мембран, а также на такую важную рабочую характеристику мембраны, как проницаемость. Конечно, отдельные кристаллиты являются очень жест-

кими, особенно в направлении их продольной оси. Легче увеличить их поперечный размер, преодолев силы Ван-дер-Ваальса между соседними звеньями. Благодаря своей жесткости кристаллиты препятствуют сжатию полимерных мембран, действуя как поперечные связи. Кристаллиты можно рассматривать как идеально упругие области, не подверженные течению, а промежуточные аморфные участки легко поддаются деформации.

Степень деформации может сильно меняться с изменением таких параметров окружающей среды, как температура (ниже температуры стеклования $t_{ст}$ жесткость аморфной фазы может быть значительной), и в присутствии пластификаторов, которые увеличивают деформацию. В полимерных мембранах существуют также так называемые паракристаллические области переменной степени кристалличности, которые обладают средним сопротивлением деформации по сравнению с кристаллической и аморфной областями.

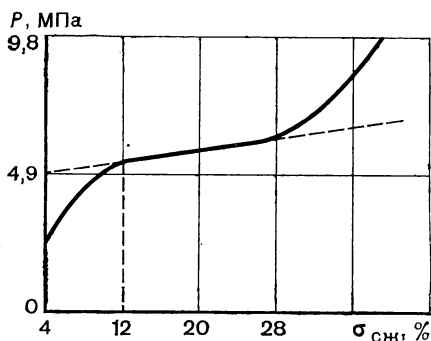


РИС. II-13.

Зависимость деформации сжатия ($\sigma_{сж}$) мембраны от давления.

Кристалличность полимерных мембран связана с пространственным расположением составляющих их макромолекул и с величиной межмолекулярных сил. Во многих случаях быстрое охлаждение расплава приводит к получению полностью аморфной пленки, которую можно закристаллизовать термообработкой при температуре выше $t_{ст}$. Однако для получения высоко кристаллического полимера можно воспользоваться и быстрым выделением растворителя из раствора путем испарения.

Механические свойства. Механические свойства мембран определяются их структурой на молекулярном, надмолекулярном, морфологическом уровнях. В свою очередь, эта структура зависит от типа молекул и их формы, а также от различных технологических параметров процесса получения мембран. Для полимерных мембран имеют значение различные прочностные характеристики — прочность и к растяжению, и к сжатию.

Из разрывных свойств основной интерес представляют модуль упругости, предел текучести, предел прочности, деформация в пределах текучести и прочности.

Модуль упругости указывает жесткость материала, т. е. его способность выдерживать нагрузку без изменения размеров. Предел текучести указывает на эластичность материала, т. е. способность его выдерживать нагрузку без нарушения целостности. Он также является точкой, в которой упругая деформация сменяется пластическим течением. При пластическом течении кристаллиты, находящиеся внутри материала, скользят относительно друг друга, способствуя непрерывной деформации. Предел прочности является крайней нагрузкой растяжения и характеризует способность выдерживать постоянную нагрузку. Площадь под кривой пределов упругости материала является мерой упругости, т. е. способности поглощать энергию без остаточной деформации, а площадь под всей кривой — способности поглощать энергию и выдерживать большие деформации без разрыва.

Механические свойства обратноосмотических и ультрафильтрационных мембран при сжатии представляют особый интерес, так как они соответствуют условиям, в которых находятся мембраны при работе. Изучение текучести при сжатии должно связывать предел текучести с уменьшением проницаемости в процессе разделения. Предел текучести характеризует способность материала выдерживать сжимающие напряжения без остаточной деформации. Кроме того, это также точка, в которой упругая деформация сжатия сменяется пластическим течением. Ее можно определить графически на кривой давление — деформация, проведя касательную к участку S-образной кривой с наименьшим наклоном и найдя точку касания кривой и касательной (рис. II-13).

Часто представляет интерес рассматривать два участка кривой: первоначальный наклонный участок, показывающий быстрое уменьшение потока, происходящее сразу после поднятия давления, и последующий наклонный участок, когда давление держат на постоянном уровне в течение длительного времени (от нескольких дней до нескольких недель). Можно наблюдать аномальный положительный наклон или после снятия давления, или после предварительного сжатия (до давления большего, чем рабочее давление), когда при работе происходит релаксация напряжений.

МЕМБРАНЫ С ЖЕСТКОЙ СТРУКТУРОЙ

Наряду с полимерными известны многие типы мембран с жесткой структурой. В их числе металлические мембраны, мембраны из пористого стекла, нанесенные, динамические и многие другие мембраны.

Металлические мембраны могут быть приготовлены выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава. При этом получают высокопористые мембраны с очень узким распределением пор по размеру. Диаметр пор в таких мембранах находится в пределах 0,1—5 мкм, но, по-видимому, он по необходимости может быть уменьшен, если при получении мембраны использовать тонкую металлическую фольгу. Другим вариантом получения металлических мембран может быть спекание металлического порошка при высокой температуре.

Основным преимуществом металлических мембран является однородность структуры и, как следствие, размеров пор. Эти мембраны не разрушаются бактериями, химически стойки в различных средах и могут подвергаться термической обработке. Они легко очищаются обратным током воды или какой-либо другой жидкости либо прокаливанием.

Мембраны из микропористого стекла. Стекланные мембраны обладают такими ценными свойствами, как высокая термическая и химическая стойкость, неподверженность действию микроорганизмов и жесткость структуры. Эти свойства позволяют использовать их при разделении растворов в широком интервале рН (1—10) и проводить стерилизацию. Мембраны из микропористого стекла могут быть изготовлены в виде пластин, пленок, трубок или капилляров.

Разработана технология получения мембран в виде пористых капилляров [86] диаметром от 0,5 до 1,0 мм и длиной до 300 мм. Толщина стенки таких капилляров составляет 0,1—0,3 мм. Использование капилляров в качестве мембран позволяет получать большую рабочую поверхность в единице объема аппарата.

Технология получения капиллярно-пористых стекланных мембран складывается из нескольких последовательных операций: формования капилляров из щелочеборсиликатного стекла и кислотной обработки, в процессе которой удаляется одна из составляющих стеклофаз, а оставшийся пористый каркас состоит в основном из SiO_2 . Путем вариации режимов термической и химической обработки можно получать мембраны различной пористой структуры с порами размером от 2,0 до 100 нм (1000 Å).

Жесткость структуры стекланных мембран и обратимость рабочих характеристик подтверждена опытами по проницаемости воды при последовательном увеличении и снижении рабочего давления. Исследования показали, что при длительной эксплуатации мембран из пористого стекла их рабочие характеристики не изменяются. Результаты испытания капиллярно-пористых стекланных мембран приведены ниже:

c , моль/л	P , МПа (кгс/см ²)	G , л/(м ² ·ч)	Φ , %	c , моль/л	P , МПа (кгс/см ²)	G , л/(м ² ·ч)	Φ , %
0,25Fe(NO ₃) ₃	11,8 (120)	2,12	70,9	0,5ZnSO ₄	14,7 (150)	2,25	80,0
0,25Al(NO ₃) ₃	11,8 (120)	2,18	71,8	0,5AlCl ₃	14,7 (150)	2,47	60,0
0,25Th(NO ₃) ₄	11,8 (120)	2,25	76,1	0,5Mg(NO ₃) ₂	14,7 (150)	3,45	56,0
0,5NaNO ₃	11,8 (120)	3,60	30,5	0,5Na ₂ SO ₄	14,7 (150)	3,72	55,5
1,5NaCl	11,8 (120)	2,36	31,0	0,25Al ₂ (SO ₄) ₃	26,5 (270)	6,70	94,0
0,5CaCl ₂	14,7 (150)	2,12	57,5	0,25Th(NO ₃) ₄	26,5 (270)	4,75	96,0

Селективность стекланных мембран может быть повышена изменением рН раствора или добавлением в раствор солей тяжелых металлов [87]. Так, при увеличении рН от 6 до 10 селективность мембраны по 0,03 М раствору NaCl увеличилась от 10 до 35%. Добавка 0,051 М раствора ThCl₄ в 0,03 М раствор NaCl повысила селективность пористой стеклнной пластины с 6 до 63%.

Проницаемость капиллярно-пористых стекланных мембран можно значительно увеличить путем повышения относительной пористости стенок капилляров и особенно — снижением их толщины, что подтверж-

дается опытными данными [88]. Авторы разработали технологию получения капиллярно-пористых стеклянных мембран наружным диаметром 20—200 мкм и толщиной стенок 5—40 мкм. Оказалось, что селективность этих мембран в значительной мере зависит от температуры их формования и изменялась от 18% (при $t_{\text{ф}}=570^{\circ}\text{C}$) до 88% (при $t_{\text{ф}}=900^{\circ}\text{C}$).

На рис. II-14 представлена зависимость селективности капиллярно-пористой стеклянной мембраны, полученной при $t_{\text{ф}}=900^{\circ}\text{C}$, от времени ее испытания. Мембраны, полученные при $t_{\text{ф}}=750^{\circ}\text{C}$, имели значительно худшие характеристики (рис. II-15).

НАНЕСЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

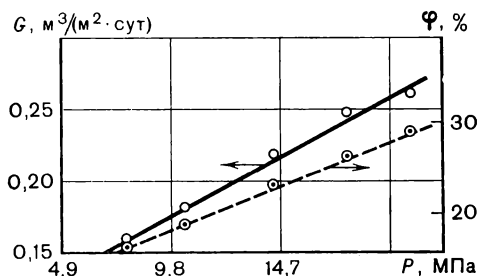
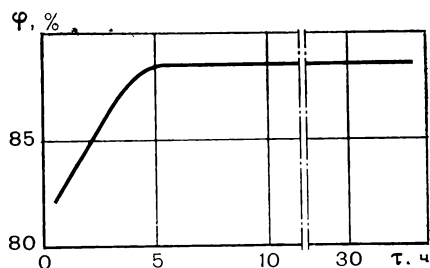
Исходя из капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости (см. стр. 201), можно ожидать появления селективных свойств у лиофильного пористого материала со сквозными капиллярами при уменьшении его пор до размеров, не превышающих удвоенной толщины слоя связанной жидкости.

РИС. II-14.

Зависимость селективности капиллярно-пористой стеклянной мембраны (стекло А) от продолжительности испытания [толщина стенки капилляра 15 мкм, $G=3000$ л/(м²·сут)].

РИС. II-15.

Зависимость селективности и проницаемости капиллярно-пористой стеклянной мембраны (стекло В) от давления (толщина стенки капилляра 32 мкм).



Мембраны нанесенного типа в зависимости от способа их получения можно подразделить на пропитанные, напыленные и осажденные. В качестве пористой основы при получении *пропитанных мембран* могут использоваться различные материалы: пористая нержавеющая сталь (ПНС), металлокерамические перегородки (ФНС) и другие, а в качестве веществ, уменьшающих размеры пор, — нерастворимые соли, которые получаются в результате химического взаимодействия между специально подобранными растворимыми солями.

Методика приготовления мембран заключается в следующем: пористую основу пропитывают в насыщенном водном растворе какой-ли-

бо растворимой солью (CdCl_2 , CuSO_4 или др.) в течение суток и высушивают. Затем мембрану помещают в раствор другой соли [Na_3PO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_4$ или др.], образующей при химической реакции нерастворимый осадок — фосфат кадмия (ФК), ферроцианид меди (ФЦМ) и т. п. Выдержка мембраны также производится в течение суток. Рабочие характеристики полученных таким образом мембран определялись на примере разделения 2%-ного водного раствора NaCl . Результаты испытания пропитанных мембран приведены ниже (M — материал подложки, Π — пропитывающее вещество):

M	Π	P , МПа (кгс/см ²)	G , л/(м ² ·ч)	φ , %	M	Π	P , МПа (кгс/см ²)	G , л/(м ² ·ч)	φ , %
ФНС-2	ФК	0,29 (3,0)	23,8	10,4	Фаянс	ФЦМ	5,90 (60,0)	15,7	19,5
ФНС-2	ФК	2,94 (30,0)	268,0	16,0	Фаянс	ФЦМ	8,82 (90,0)	26,2	15,7
ФНС-2	ФК	7,35 (75,0)	819,0	6,8	ПНС-5	ФКоб	0,15 (1,5)	53,0	20,0

Оказалось, что эти мембраны обладают значительной проницаемостью при низких давлениях, но очень малой селективностью. Однако даже при такой селективности по раствору NaCl эти мембраны могут быть с успехом использованы для проведения процесса ультрафильтрации.

При повышении давления селективность пропитанных мембран понижается, что свидетельствует о неравномерности пропитки и наличии в мембранах крупных пор, через которые NaCl проходит не разделяясь. Очевидно, образование крупных пор в значительной мере обусловлено качеством подложки и может быть устранено путем подбора или специального приготовления материалов для основы пропитанных мембран с более мелкими и равномерно распределенными порами. Можно ожидать, что селективность подобных мембран будет повышена при получении мембраноподобного слоя путем многократной пропитки основы. Возможность применения мембран на основе ПНС-5, пропитанных ФЦМ, исследовалась на растворе сульфанола [1, с. 41].

Таким образом, технология изготовления пропитанных мембран открывает широкие возможности получения разнообразных полупроницаемых мембран для проведения обратного осмоса и ультрафильтрации.

НАПЫЛЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

Напыленные мембраны могут быть получены путем напыления на микропористую подложку различных веществ (из растворов и расплавов полимеров, металлов и др.), обладающих склонностью к сцеплению с материалом подложки. При этом размер пор можно направленно регулировать изменением толщины напыленного на подложку слоя.

Примером напыленных мембран могут служить ультратонкие мембраны, полученные плазменной полимеризацией в тлеющем

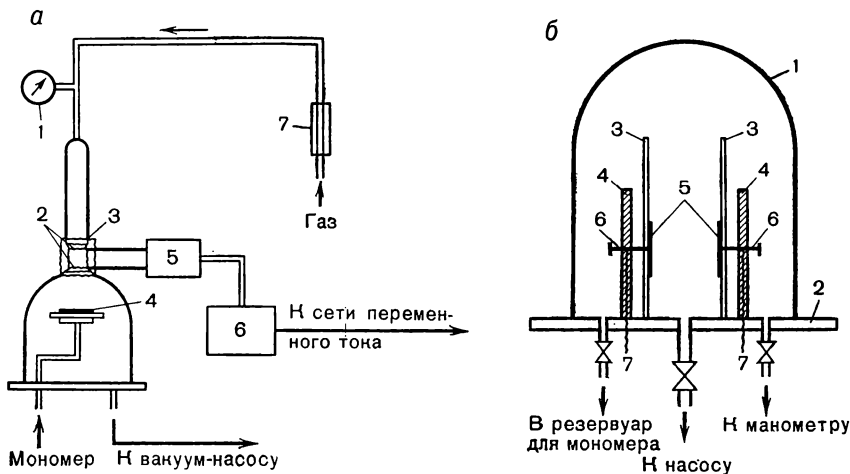
разряде органических соединений с последующим осаждением продуктов полимеризации на пористой подложке. Полимеризация в тлеющем разряде может быть осуществлена несколькими методами как разрядом с электродами, так и безэлектродным разрядом — радиоволновым и микроволновым [89—91].

В безэлектродном разряде разрядная трубка помещается внутри соленоида, через который пропускается электрический ток. Разряд произойдет тогда, когда сила и частота тока достигнут достаточных значений. В безэлектродном разряде полимер осаждается на стенки ре-

РИС. II-16.

Схемы установок для полимеризации в плазме:

а — без электродного разряда: 1 — измеритель давления; 2 — электроды для емкостного возбуждения разряда; 3 — экран высокочастотного излучения; 4 — подложка; 5 — система согласования; 6 — высокочастотный генератор; 7 — расходомер; б — с электродным разрядом: 1 — колпак; 2 — основание; 3 — защитные экраны; 4 — опорные стойки; 5 — электроды; 6 — регулировочные винты; 7 — питающие провода.



акционного сосуда в зоне разряда и частично на соленоиде. В проточной системе полимер осаждается на нижней стороне по отношению к потоку в нетлеющей зоне.

Схема установки для полимеризации в плазме представлена на рис. II-16. По этой схеме поток пара мономера подается в систему, в которой предварительно создается остаточное давление порядка 10^{-1} Па. После стабилизации давления и потока пара мономера при давлении около 10 Па в систему подается аргон или азот, в результате чего давление в системе повышается до 20—30 Па. Затем мощность высокочастотного генератора повышают до возникновения разряда. Время реакции при выбранных условиях плазменной полимеризации

определяется временем, необходимым для образования пленки полимера на подложке.

В аппарате (рис. II-16, б) пленка образуется на обоих электродах при давлении паров 10—1000 Па, расстоянии между электродами 5—40 мм и частотах от 50 Гц до 2 МГц [90]. Размер и форма мембран, которые могут быть приготовлены в тлеющем разряде осаждением на электроде, определяются размером и формой электрода. По этой причине безэлектродный тлеющий разряд, по-видимому, является более перспективным способом приготовления мембран, так как осаждение полимера происходит на любой поверхности, находящейся в зоне тлеющего разряда (плоские ленты, трубки, полые волокна).

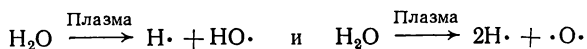
В качестве мономеров для плазменной полимеризации могут быть использованы очень многие виды органических соединений, давление паров которых в условиях тлеющего разряда достаточно высокое (4-винилпиридин, α -метилстирол, N-винилпирролидон, акрилонитрил, винил-иденхлорид, кумол, этилбензол, пиридин, 1,1-дихлорэтан и др.).

Механизм плазменной полимеризации сложен и зависит, очевидно, от условий разряда. При электродном разряде адсорбция паров мономера, по-видимому, играет важную роль в осаждении полимера (по крайней мере при полимеризации мономеров винильного типа). Однако в безэлектродном тлеющем разряде определяющее значение имеет процесс полимеризации в плазме.

Полимеризация органического соединения может быть проведена или путем электрического разряда в среде паров только мономера, или в среде смеси мономера с газом (He, Ar, N₂, H₂). Механизм полимеризации, по-видимому, также зависит от того, используется или нет плазма газа.

Оказалось, например, что добавление в систему N₂ улучшает характеристики плазменных мембран. Однако, когда общее давление в системе превышает определенный уровень, проницаемость и селективность мембран начинают снижаться. Это подтверждается опытами с введением в систему инертного газа — аргона: при повышении его парциального давления в смеси 4-пиколин + H₂O + N₂ от 0 до 1,5 Па селективность снижается с 97,2 до 96%, а проницаемость — с 4,8 до 2,9 л/(м²·ч).

При анализе влияния воды на плазменную полимеризацию предположили, что вода в плазме разделяется на 2 или 3 компонента. На это указывает изменение давления, которое происходит в проточной системе с водяным паром после образования плазмы, что согласуется с возможностью осуществления следующих реакций:



Таким образом, вода может служить источником атомарного водорода или кислорода. Чтобы проверить это предположение, в системе C₂H₂ — H₂O — N₂ воду замещали молекулярными водородом и кисло-

родом. Опыты показали, что увеличение содержания H_2 неблагоприятно отражалось на характеристиках мембраны, в то время как изменение содержания кислорода не оказывало определенного влияния.

Установлено, что N_2 участвует в полимеризации, хотя точная химическая формула образующегося сополимера осталась невыясненной. Инфракрасный спектр плазменного полимера, полученного из смеси ацетилена, воды и азота, оказался очень похожим на спектры аллиламина. Этим объясняется сходство обратноосмотических мембран, полученных из аллиламина, ацетилена ($+H_2O+N_2$), бензола ($+H_2O+N_2$) и 4-пиколина ($+H_2O+N_2$). Однако в отличие от аллиламиновых мембран характеристики мембран, образованных плазменной полимеризацией смеси $C_2H_2-H_2O-N_2$, являются стабильными и не ухудшаются в течение длительного времени.

Для выяснения механизма плазменной полимеризации бензола были поставлены эксперименты на системах $C_6H_6-H_2O-N_2$ и $C_2H_2-H_2O-N_2$ с таким расчетом, чтобы 1 моль бензола соответствовал 3 моль ацетилена. Результаты испытаний полученных мембран оказались близкими. Это свидетельствует о том, что бензол распадается в плазме на 3 ацетиленовых фрагмента. Родственное поведение бензола и ацетилена может дать дополнительную степень свободы при выборе комбинаций мономера и подложки, поскольку бензол и ацетилен обладают не одинаковой растворяющей способностью по отношению к полимерным подложкам.

В процессе плазменного осаждения на поверхности подложки образуется полимерный слой, который заполняет поры. Это обуславливает изменение характера переноса воды через подложку от капиллярного потока в порах до диффузионного через непористую гомогенную мембрану. Возможны также случаи смешанного потока. Анализ свойств мембран, полученных путем плазменной полимеризации, показал [91], что при плазменном осаждении в течение 7 мин получают мембраны диффузионного типа. Если же обработка проводилась в течение 4 или 6 мин, то перенос воды через мембрану происходит по смешанному механизму.

Все мономеры по поведению в плазме подразделяют на два типа: тип *A* (гидрофильные мономеры) и тип *B* (гидрофобные мономеры). Лучшие обратноосмотические характеристики имеют мембраны, полученные на основе мономеров типа *A*, что видно из табл. II,8 и данных, приведенных ниже:

Мономер	G , л/(м ² ·ч)	ϕ , %	Мономер	G , л/(м ² ·ч)	ϕ , %
Глицидилметакрилат	6,4	24	2-Метилфуран	15,6	42
Винилацетат	7,3	31	Метакриловая кислота	21,0	30
Стирол	7,8	24	Фуран	54,0	31

Большое значение при получении обратноосмотических мембран в безэлектродном тлеющем разряде из паров мономера имеют следующие факторы: чувствительность материала подложки к плазме, сорбционные характеристики пористой подложки, размер пор подложки, давление в системе. Первый фактор особенно важен, когда используют

ТАБЛИЦА II,8

Характеристика плазменных мембран, полученных на основе мономеров типа А

Мономер	Подложка	Концентрация раствора NaCl, %	Давление P , МПа (кгс/см ²)	Характеристика мембран	
				селективность Φ , %	проницаемость G , л/(м ² ·ч)
4-Винилпиридин	Пористое стекло	1,2	8,5 (≈ 85)	96	1,3
	Полисульфон	1,2	8,5 (≈ 85)	98	11,3
	»	3,5	15,0 (≈ 150)	97	7,8
	Пористое стекло	3,5	15,0 (≈ 150)	96	1,3
	Миллипор-VS	1,2	8,5 (≈ 85)	99	60,4
	»	1,2	8,5 (≈ 85)	98	6,4
	»	1,2	8,5 (≈ 85)	97	12,0
N-Винилпирролидон	Полисульфон	1,2	8,5 (≈ 85)	91	17,0
4-Пиколин	»	1,2	8,5 (≈ 85)	98	10,3
4-Этилпиридин	»	1,2	8,5 (≈ 85)	98	15,4
4-Пиколин	»	3,5	15,0 (≈ 150)	96	13,7
4-Метилбензил-амин	»	3,5	15,0 (≈ 150)	96	3,3
n-Бутиламин	»	3,5	15,0 (≈ 150)	94	4,3
3,5-Диметилпиридин	»	3,5	15,0 (≈ 150)	99	19,0

ся подложки из полимерного материала. В тлеющем разряде все полимеры в той или иной степени разлагаются и теряют в массе. Чем выше напряжение разряда, тем больше скорость потери массы. Разложение материала подложки может привести к изменению транспортных свойств подложки (прежде всего вследствие изменения размера пор). Получающиеся при этом газовые продукты могут участвовать в процессе плазменной полимеризации мономера, что часто недопустимо вследствие ухудшения характеристик мембраны. Наиболее чувствительны к плазме полимеры, которые содержат структуры и группы мономеров типа В.

Пористые подложки имеют большую внутреннюю поверхность и являются хорошими адсорбционными материалами. Поэтому разрежение в системе, в которой происходит плазменная полимеризация, зависит и от того, насколько сильно газы или пары удерживаются пористой

подложкой. Некоторые газы и пары (особенно водяной пар), сорбированные гидрофильной пористой подложкой, трудно удаляются с помощью вакуумирования и остаются в системе, вызывая неконтролируемые эффекты в процессе плазменной полимеризации.

Минимальная толщина полимерной пленки, необходимой для образования плазменной полимеризацией обратноосмотической мембраны, определяется радиусом пор подложки. Использование в качестве подложки фильтра «Миллипор-VS» с порами размером 100 нм (1000 Å) не приводит к образованию хороших обратноосмотических мембран, в то время как фильтр «Миллипор-VS» с порами номинального размера 25 нм (250 Å) позволяет получить отличные мембраны (см. табл. II,8).

Обратноосмотические плазменные мембраны имеют специфические особенности: стабильное увеличение селективности и проницаемости в течение длительного времени (первые 6—8 сут), отличные характеристики при сравнительно высокой концентрации исходного раствора. Например, проницаемость плазменной мембраны на основе винилкарбоната (подложка «Миллипор-VS») непрерывно увеличивалась в течение 8 сут, а постоянство селективности установилось через 20 сут. При этом стабильность характеристик сохраняется длительное время (от 30 сут и более). Эти факты не зависят от типа подложки, типа мономера, концентрации исходного раствора и давления.

Исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа не обнаружили каких-либо различий в поверхности полимерных мембран, которые находились в течение 2 недель на воздухе или в 3,5 %-ном растворе NaCl. Поверхности всех испытанных мембран были гладкими, однородными, без открытых структур.

Основные достоинства плазменного способа синтеза мембран заключаются в следующем: образование сухих мембран (таким образом, хранение и транспортирование их не требуют специальных предосторожностей), возможность регулирования толщины полимеризационного (т. е. активного) слоя мембраны, высокая адгезия полимерной пленки к подложке, высокая селективность при очень тонком полимеризационном слое (от 1 мкм и менее), низкое давление осаждения полимера из плазмы, возможность осаждения на различных по форме и материалу подложках, минимальное сжатие мембраны в процессе работы (так как плотность осажденной на подложке пленки велика), сравнительно малое время образования мембраны (от 10 до 15 мин), возможность получения мембран на основе широкого ряда полимеров.

ОСАЖДЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

Осажденные мембраны получают продавливанием через микропористую подложку какого-либо раствора с небольшим содержанием тонкодиспергированного вещества, которое тонким слоем осаждается на подложке. При дальнейшей обработке (обычно термической) на по-

верхности подложки образуется полупроницаемый слой, который сохраняет свои селективные свойства длительное время.

Наиболее разработана технология получения осажденных мембран на основе окиси графита. Для приготовления таких мембран [92] применяется окись графита (ОГ), получающаяся окислением химически очищенного кристаллического чешуйчатого графита высокой чистоты смесью сильных окислителей. Окись графита получают в виде водной суспензии концентрацией 0,01 %. Затем ОГ из суспензии осаждается на пористой подложке. После высушивания при комнатной температуре наносится следующий слой ОГ. Установлено, что оптимальное число слоев пленок из ОГ на пористой подложке лежит в пределах примерно от 6 до 10.

Влияние толщины селективного слоя (δ) из разного числа слоев (N) окисленного графита на проницаемость (G) и селективность (φ) процесса разделения (0,5 %-ный водный раствор NaCl) показано ниже [92]:

N	δ , мкм	G , л/(м ² ·ч)	φ , %	N	δ , мкм	G , л/(м ² ·ч)	φ , %
4	0,22	8,20	69—77	20	1,08	2,54	84—88
6	0,32	5,77	79—82	24	1,30	3,32	81—84
12	0,65	3,95	85—87				

В качестве подложек могут быть использованы бумага, пористые полимерные пленки (например, полиэтиленовая) с порами размером примерно 0,45 мкм и др. Лучшей оказалась подложка из фильтров «Миллипор». При выборе подложки следует учитывать способность к сцеплению подложки и пленки из ОГ. При отсутствии такой способности происходит проникание ОГ частиц в поры подложки, что ведет к ухудшению характеристик полученной мембраны.

Влияние размеров ОГ частиц на скорость и селективность разделения (0,5 %-ный водный раствор NaCl) показано ниже:

n , об/мин	τ , ч	G , л/(м ² ·ч)	φ , %	n , об/мин	τ , ч	G , л/(м ² ·ч)	φ , %
0	25,8	16,3	47,0	6400	24,0	16,2	65,0
900	23,6	17,5	72,0	9200	24,1	15,5	70,4
2000	23,7	17,7	74,4	13000	22,9	14,8	69,6
2900	22,7	15,5	77,0	17000	23,2	12,8	76,3

Фракционирование частиц проводилось с помощью центрифугирования суспензии ОГ. Поскольку измерения размеров частиц не проводилось, вывод авторов о том, что размер частиц окиси графита не

влияет на характеристики мембраны, нуждается в дальнейшей проверке.

Интересно отметить, что селективность мембраны из ОГ по H_3BO_3 значительно выше ($\phi=62\%$ при $\phi_{\text{NaCl}}=88\%$), чем селективность ацетатцеллюлозных мембран ($\phi=28\%$, при $\phi_{\text{NaCl}}=96\%$).

Зависимость селективности и проницаемости мембран на основе ОГ от давления [93] представлена на рис. II-17 (разделяемая смесь — 0,5%-ный водный раствор NaCl). Линейная зависимость проницаемости от давления является характерной для мембран жесткой структуры. Незначительные отклонения значений G и ϕ при повышении и снижении давления объясняются уплотнением частиц ОГ на подложке.

К достоинству мембран из ОГ относится прежде всего их высокая химическая стойкость и возможность устойчивой работы в условиях

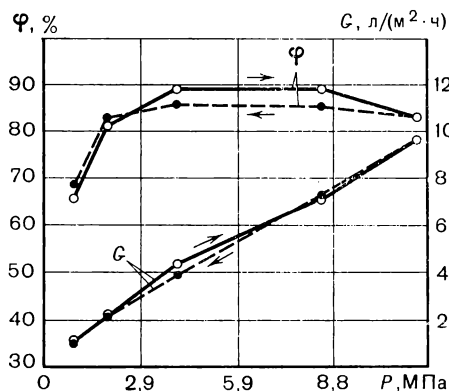


РИС. II-17.

Зависимость селективности и проницаемости мембран на основе окиси графита от давления.

переменных температур. Однако механическая прочность испытанных мембран пока еще невелика. Для повышения механической прочности мембран из ОГ предложены различные методы [93].

ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

Динамические мембраны образуются при фильтровании раствора, содержащего примеси диспергированного вещества, через пористые подложки [94—109]. Подложки, имея номинальный размер пор от 3 нм (30 Å) до 5 мкм, сами по себе не способны задерживать молекулы и ионы растворенных низкомолекулярных веществ [94]. Однако в результате сорбции дисперсных частиц на поверхности подложки, обращенной к раствору, образуется полупроницаемый слой.

Ряд особенностей динамических мембран обуславливает перспективность их применения в крупных установках, которые, как правило, необходимы в процессе очистки промышленных сточных вод. Прежде

всего, это простота конструирования и изготовления аппаратов. Если при использовании в качестве мембран полимерных пленок возникают определенные трудности (например, при размещении пленок на подложках, их закреплении, организации перетока между секциями и т. п.), то основной вопрос, который приходится решать при создании аппаратов с динамическими мембранами, сводится к разработке способа закрепления пористой основы в корпусе. При этом аппарат, например, может быть выполнен по типу кожухо-трубчатого теплообменника с использованием в качестве основных элементов пористых трубок малого диаметра, что позволяет получить в единице объема большую мембранную поверхность.

Другим важнейшим достоинством динамических мембран является высокая проницаемость, достигающая сотен литров с квадратного метра в час, что значительно больше проницаемости широко распространенных ацетатцеллюлозных мембран. Следует также отметить, что срок службы динамических мембран практически неограничен. Мембрана обладает полупроницаемыми свойствами все время, пока в разделяемом растворе имеются примеси дисперсного материала. В случае небольшого механического повреждения возможно самовосстановление

ТАБЛИЦА II,9

Результаты очистки сульфатных щелоков
целлюлозно-бумажного завода ($P \approx 5,0$ МПа)

Мембрана*	Показатели очистки						Проницаемость G , л/(м ² ·ч)
	окисляемость, мг/л		селектив- ность φ , %	цветность, градусы		селектив- ность $\varphi_{\text{ц}}$, %	
	исходной воды	фильтрата		исходной воды	фильтрата		
№ 1	590	130	78,8	6 020	88	98,5	58,4
№ 2	590	154	73,7	6 020	106	97,9	112,0
№ 1	1456	68	95,7	21 300	392	98,2	18,3
№ 2	1456	139	90,8	21 300	460	97,7	21,4

* Номера мембран в табл. II,9 и II,10 носят условный характер и соответствуют различным партиям графитовых трубок.

мембраны за счет отложения на подложке нового слоя. Более того, если во время эксплуатации характеристики мембраны по каким-либо причинам ухудшатся, их можно легко восстановить, смыв сорбированный слой путем подачи растворителя с противоположной стороны подложки, а затем вновь образовать мембрану.

Хотя исследования динамических мембран были начаты сравнительно недавно, уже накоплено достаточно материала, свидетельствующего о возможности их эффективного использования для очистки слабо минерализованных сточных и природных вод, концентрирования водных

растворов. Так, успешные результаты получены при длительных испытаниях аппарата, состоящего из пористых керамических трубок длиной около 1,8 м и диаметром примерно 50 мм общей поверхностью 4 м² [95].

Исследования проводились на предварительно умягченной природной воде. Динамические мембраны были образованы с помощью дисперсных добавок гидроокиси циркония и полиакриловой кислоты. При рабочем давлении около 7 МН/м² (70 кгс/см²) и скорости потока в трубках 5 м/с наблюдалась селективность по иону SO₄²⁻ до 99% и по иону Cl⁻ до 91%. Производительность по очищенной воде достигала 15 м³/сут и мало снижалась со временем.

Проведены исследования динамических мембран, получаемых на пористых графитовых трубках с добавлением в растворы гидроокиси железа [96]. При обработке радиоактивных стоков достигнуто снижение активности на 88%, а в опытах по очистке сточных вод целлюлозно-бумажных производств наблюдалась селективность (по цветности) 95,5—97,5%. Показана эффективность применения динамических мембран для очистки воды от органических веществ [97] и неорганических солей [94, 98].

ТАБЛИЦА 11,10

Показатели очистки сточных вод
коксохимических производств

Тип сточной воды	Мембрана	Давление, МПа (кгс/см ²)	Окисляемость, мг/л		Цветность, градусы	
			исходной воды	фильтрата	исходной воды	фильтрата
Вода до обесфеноливания	№ 3	≈1,0 (10)	3248	2081	3050	288
	№ 4	≈1,0 (10)	3248	2244	3050	288
Вода после обесфеноливания	№ 3	≈1,0 (10)	938	408	1290	50
	№ 4	≈1,0 (10)	938	436	1290	92
Отработанная 56%-ная серная кислота*	№ 3	≈2,0 (20)	3,36	2,16	—	—
	№ 4	≈2,0 (20)	3,36	2,52	—	—

* Для этого вида сточных вод приводится не окисляемость в мг/л, а содержание арилсульфокислот в % (масс.).

Особенно большой интерес представляет обработка таких растворов, один или несколько компонентов которых сами способны осаждаться на подложках, образуя динамические мембраны. Подобное явление, называемое самозадержанием, часто встречается при фильтрации через пористые подложки сточных вод, а также загрязненных природных вод. Так, при пропускании через пористые керамические трубки бытовых сточных вод и воды из загрязненного озера химическое потребление кислорода (ХПК) в очищенной воде снижалось на 80—90%, а бактерии задерживались практически полностью [99]. Предло-

жено [100] использовать в качестве дисперсной добавки водозкстрагируемую фракцию продуктов разложения растительных веществ, обычно присутствующих в природных водах.

Установлено [101], что динамические мембраны с хорошими характеристиками получают при обработке отходящих щелоков целлюлозно-бумажных производств. Изучалась возможность получения самозадерживающих мембран при работе на сточных водах химических и целлюлозно-бумажных производств [102]. В качестве пористой основы использовались графитовые трубки наружным диаметром 8—12 мм и толщиной стенки 2 мм, применяемые в промышленности в качестве оболочек для электродов. Полученные результаты представлены в табл. II,9 и II,10.

Из этих таблиц видно, что динамические мембраны, полученные в результате самозадержания, могут обладать вполне удовлетворительными характеристиками. Причем не вызывает сомнения, что эти характеристики могут быть существенно лучше, если в качестве пористой основы использовать специально приготовленные подложки с более равномерным распределением пор по размеру. Весьма примечательно, что самозадерживающие динамические мембраны, хотя и с невысокой селективностью, образовались при работе на концентрированной серной кислоте, содержащей примеси арилсульфокислот.

Чтобы лучше оценить возможности использования динамических мембран, рассмотрим основные факторы, определяющие условия их формирования и характеристики разделения.

Процесс образования динамических мембран. Полупроницаемый слой, формирующийся на поверхности пористой подложки в результате сорбции диспергированных частиц, в большинстве случаев находится в динамическом равновесии с раствором. Время достижения равновесия зависит от условий эксперимента и обычно составляет несколько часов. Рис. II-18, а иллюстрирует процесс образования динамических мембран и их разрушение после удаления из раствора коллоидных частиц. Как видно из рисунка, образование мембраны выражается в повышении селективности и снижении проницаемости. Затем наступает равновесие: селективность и проницаемость не изменяются. Если прекратить добавление в раствор дисперсных частиц, селективность в течение нескольких часов падает до нуля, а проницаемость возрастает.

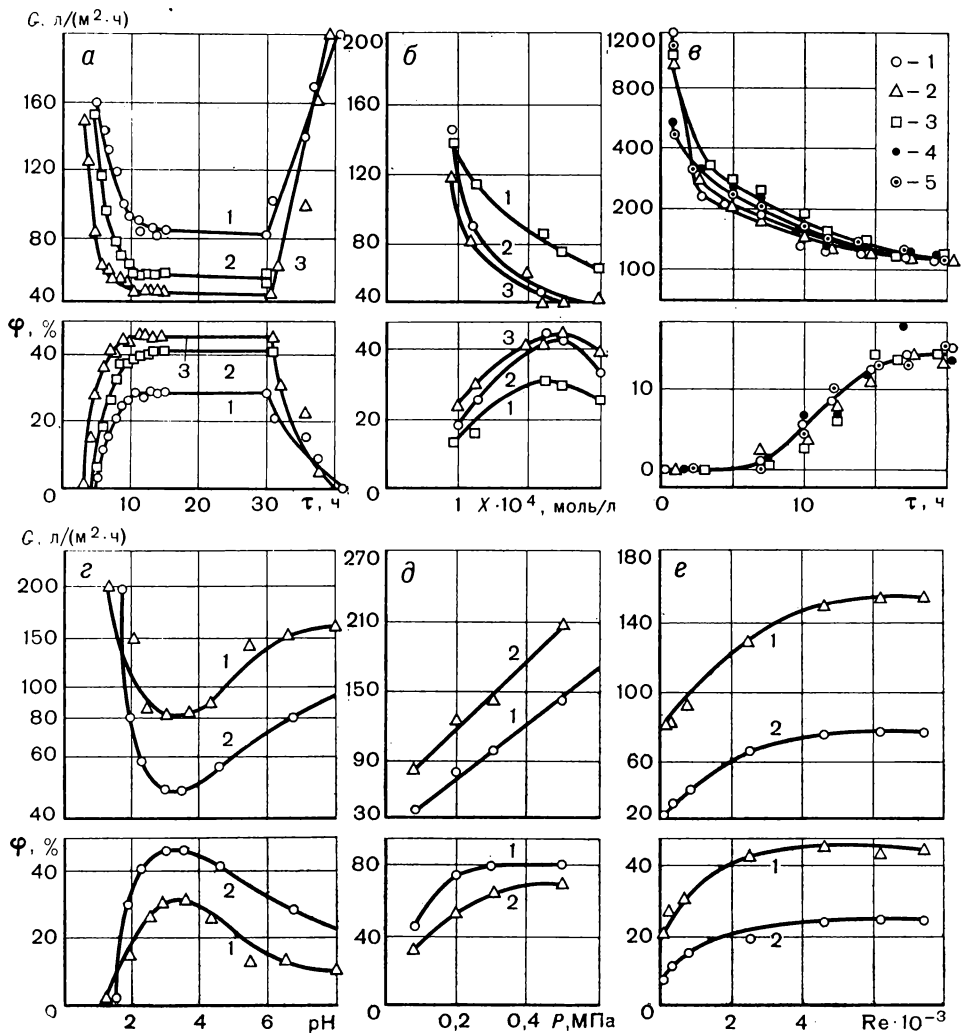
Иногда для быстрого образования мембраны в раствор вводят повышенную норму добавки. После установления постоянных характеристик разделения концентрацию добавки снижают до минимальных значений, требуемых для поддержания этих характеристик.

Дисперсные добавки. Добавки образуют с раствором суспензии или эмульсии, а иногда — истинные растворы. В качестве добавок обычно используют гидроокиси поливалентных металлов (например, Zr^{4+} , Th^{4+} , Fe^{3+}), нейтральные органические полимеры (поливинилпирроли-

РИС. II-18.

Зависимость селективности и проницаемости динамических мембран от различных факторов:

а — от времени работы при концентрации раствора FeCl_2 $3 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ М (соответственно кривые 1—3); б — от концентрации x добавки при рН раствора 2,4 и 3 (кривые 1—3); в — от времени при диаметре пор подложки 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 и 0,01 мкм (кривые 1—5); г — от рН при концентрации раствора FeCl_2 $3 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ М (кривые 1 и 2); д — от давления над раствором при концентрации FeCl_2 $3 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ М (кривые 1 и 2); е — от числа Re при давлении над раствором 2,0 и 0,8 МПа (кривые 1 и 2).



дон), полиэлектролиты (полисульфонаты, полиамины), органические и неорганические иониты (бентонит).

Выбор той или иной добавки обусловлен природой растворенных веществ, их концентрацией, необходимой селективностью и рядом других факторов. Следует иметь в виду, что мембраны, образованные добавками, несущими заряд, могут подвергаться неблагоприятному воздействию поливалентных противоионов. Кроме того, с повышением концентрации растворенных веществ их селективность быстро уменьшается. Нейтральные мембраны не имеют таких недостатков, однако характеристики разделения обычно хуже, чем у заряженных мембран.

Предпринимаются попытки сочетать положительные свойства различных добавок. Например, высокоэффективные мембраны получены комбинированием добавок гидроокиси циркония и полиакриловой кислоты [103], а также осаждением слабых полиэлектролитов на подложках с последующим переводом их к нейтральной форме за счет изменения рН раствора [104].

Концентрация добавки, которая требуется для образования динамической мембраны, зависит от природы добавки, типа раствора и условий проведения процесса разделения и в большинстве случаев не превышает 0,1—10 мг/л. Для мембран на основе гидроокисей поливалентных металлов эта величина несколько больше. Влияние концентрации добавки на характеристики разделения динамических мембран на основе гидроокиси железа иллюстрируется* рис. II-18, б.

С увеличением концентрации добавки первоначально происходит снижение проницаемости и увеличение селективности, что можно объяснить повышением толщины равновесного сорбированного слоя. Затем эти величины достигают экстремальных значений, которые остаются постоянными в определенном диапазоне концентраций добавки. При последующем увеличении концентрации селективность и проницаемость могут снизиться из-за существенного повышения общего содержания ионов в растворе.

Пористые подложки. Материал и форма подложки не оказывают заметного влияния на характеристики динамических мембран. С успехом применяются пористые графитовые, стеклянные, фарфоровые и металлические трубки и пластины, ультрафильтрационные полимерные пленки и т. п. Размер пор подложки не имеет существенного значения в широком диапазоне их изменения. Изучалось влияние этого фактора для динамических мембран, получаемых на ультрафильтрах фирмы «Сарториус» из нитрата целлюлозы. Полученные данные, представлен-

* Приводимые на рис. II-18 зависимости также относятся к динамическим мембранам на основе гидроокиси железа, которые мы готовили добавлением в разделяемый раствор определенного объема коллоидного раствора, получаемого кипячением 0,1 М раствора FeCl_3 до установления $\text{pH}=2,5\text{—}3$. Селективность во всех случаях дается по ионам Ca^{2+} из 0,02 М раствора CaCl_2 .

ные на рис. II-18, в, свидетельствуют о том, что некоторые различия характеристик наблюдаются только до момента образования мембраны. Этот вывод подтверждается также следующими данными, полученными при $P \approx 0,3$ МПа и $pH=3$ (цифры в числителе — селективность по ионам Cl^- , в знаменателе — по ионам Fe^{3+}):

τ , мин	$d=0,01$ мкм	$d=0,05$ мкм	$d=0,10$ мкм	$d=0,15$ мкм	$d=0,20$ мкм
16	1,8/90	1,5/87	0/80	3,1/90	2,0/81
25	2,0/89	1,5/87	0/87	4,0/92	0/85
30	0/92	2,8/93	4,0/92	3,0/88	0/89

Рассмотрение экспериментальных данных позволяет заключить, что диаметр пор в подложках, при котором возможно образование динамических мембран, может доходить до нескольких микрометров. В случае, если имеются приемлемые подложки с более крупными порами, предлагается использовать метод забивки пор [105]. Он заключается в продавливании через подложки диаметром пор 5—50 мкм разбавленной суспензии, содержащей частицы произвольной формы размером 0,01—100 мкм из любого материала, инертного к раствору (диатомитовые земли, перлит, асбестовые и целлюлозные волокна, силикагель, графит и т. п.). В результате на подложке образуется слой частиц, который сам не обладает селективным действием, но представляет хорошую основу для последующего образования динамических мембран.

Влияние pH. Характеристики динамических мембран в значительной степени зависят от pH обрабатываемых растворов. При изменении pH меняется ионообменная способность заряженных мембран, что отражается на степени задержания различных ионов. Например, мембраны, образованные полиакриловой кислотой, в щелочной среде обладают значительно большей селективностью по $NaCl$ и Na_2SO_4 , чем по $MgCl_2$, поскольку Mg^{2+} является многовалентным противоионом [98]. В кислой среде мембрана переходит в нейтральную форму и наблюдается противоположная картина. Влияние pH является существенным и по той причине, что большинство мембранообразующих добавок представляет собой коллоидные системы, а в зависимости от pH может наблюдаться изменение размера коллоидных частиц, их растворение или коагуляция.

Влияние pH на проницаемость и селективность гидроокисных мембран иллюстрируется на рис. II-18, г. Экстремальный характер зависимостей может быть объяснен совместным влиянием изменения размера коллоидных частиц (что отражается на размере пор полупроницаемого слоя) и ионообменной способности мембраны и растворения коллоидных частиц в сильно кислых и щелочных средах.

Влияние рабочего давления и гидродинамических условий у поверх-

ности мембраны на характеристики динамических мембран сходно с аналогичными зависимостями для других мембран (рис. II-18, *д*, *е*).

Сравнительные характеристики динамических и полимерных мембран. Среди синтетических мембран для обратного осмоса наибольшее распространение, как отмечалось ранее, получили ацетатцеллюлозные, важным достоинством которых является высокая селективность. Следует ожидать, что они сохраняют свое значение и при широком развитии динамических мембран, и лишь технико-экономические расчеты в каждом конкретном случае позволят выбрать тот или иной тип мембраны.

Однако имеется ряд задач, где преимущество использования динамических мембран не вызывает сомнения. Прежде всего это относится к процессам, где не требуется проводить глубокое обессоливание. Например, применение динамических мембран для обработки воды из загрязненных рек и водоемов позволит полностью очистить воду от бактерий, вирусов, взвесей, снизить содержание растворенных веществ в несколько раз, что во многих случаях делает воду пригодной для технического и бытового использования. Несомненным преимуществом динамические мембраны будут обладать и тогда, когда необходимо очистить раствор от ионов одного знака.

Ацетатцеллюлозные мембраны не пригодны для этой задачи, так как задерживают примерно в равной степени катионы и анионы. Используя же дисперсные добавки, образующие на пористых подложках положительно или отрицательно заряженный слой, можно добиться соответственно отделения только катионов или анионов. Причем, если ионы многовалентные, то динамические мембраны по селективности почти не уступают ацетатцеллюлозным (табл. II,11).

ТАБЛИЦА II,11

Сравнительные характеристики динамических и ацетатцеллюлозных мембран

Мембрана	Растворенное вещество	Давление P , МПа (кгс/см ²)	Характеристика мембран	
			проницаемость G , л/(м ² ·ч)	селективность по катиону Φ , %
Ацетатцеллюлозная пленка производства ВНИИСС (г. Владимир)	0,10 М $AlCl_3$	≈ 10 (100)	11,0	97,6
	0,01 М $CaCl_2$	≈ 10 (100)	7,5	98,3
	0,01 М $ZnCl_2$	≈ 10 (100)	8,0	98,3
Гидроокись алюминия на графитовой трубке	0,20 М $AlCl_3$	≈ 3 (30)	78,0	97,3
Гидроокись хрома на графитовой трубке	0,22 М $CrCl_3$	≈ 3 (30)	84,0	97,9
Гидроокись железа на ультра-фильтре «Сарториус»	0,02 М $CaCl_2$	≈ 5 (50)	210,0	82,0
Гидроокись цинка на графитовой трубке	0,21 М $ZnCl_2$	≈ 3 (30)	74,0	91,2

Как известно, интервал рН, в котором ацетатцеллюлозные мембраны могут использоваться, ограничен $3 < \text{pH} < 8$. Поэтому при обработке агрессивных растворов конкуренцию динамическим мембранам могут составить только новые типы синтетических мембран. В среднем проницаемость динамических мембран оказывается выше, чем у лучших образцов полимерных мембран. Это объясняется тем, что адсорбция добавок происходит только на поверхности пористой структуры со стороны прикладываемого давления, подтверждением чему являются исследования срезов подложки под электронным микроскопом. Толщина адсорбционного слоя по исходному веществу при этом мала. Так, для ZrO_2 она составляет 2—7 мкм при среднем содержании осадка 0,05 г/см².

Анализ литературных данных и полученные нами результаты позволяют заключить, что замена полимерных мембран динамическими в тех случаях, когда последние обеспечивают приемлемую степень очистки, дает возможность существенно упростить аппаратное оформление процесса разделения и значительно повысить его экономическую эффективность.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ И РАЗМЕРА ПОР МЕМБРАН

Знание структуры полупроницаемых мембран имеет большое значение при решении задач разработки количественной теории мембранных процессов и их успешной реализации. Поскольку пористые мембраны наиболее перспективны для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации, то целесообразно подробнее рассмотреть основные методы определения пористости, размера и распределения пор для этого типа мембран.

ОБЩАЯ ПОРИСТОСТЬ МЕМБРАН

Под общей пористостью (порозностью) понимают отношение объема всех пор в мембране (открытых и закрытых) к общему объему мембраны. Для оценки общей пористости существует ряд методов [10, 110—112].

Прямой метод. Образец разрушают и оценивают объем твердой части пористого образца. Пористость ε определяют по формуле

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{М}}} \quad (\text{II.1})$$

где ε — общая пористость; $V_{\text{ТВ}}$ — объем твердой части образца; $V_{\text{М}}$ — объем образца мембраны в целом.

Весовой метод. При известном составе мембраны можно рассчитать долю объема пор по формуле

$$\varepsilon = \frac{V_M - \frac{G_{об}}{100} \left(\frac{a_1}{\rho_1} + \dots + \frac{a_i}{\rho_i} \right)}{V_M} \quad (\text{II.2})$$

где $G_{об}$ — масса образца; a_i и ρ_i — соответственно процентное содержание и плотность i -той составной части мембраны.

Статистический метод. Значение ε может быть определено экспериментально по многократному бросанию иголки на участок микрофотографии среза мембраны по следующему соотношению:

$$\varepsilon = \lim_{N_6 \rightarrow \infty} \frac{N_{\pi}}{N_6} \quad (\text{II.3})$$

где N_{π} — число попаданий конца иголки в область поры на микрофотографии; N_6 — общее число бросаний иголки.

Для оценки характеристик полупроницаемой мембраны более важной является открытая пористость, под которой понимают отношение объема V_{π} сквозных, пронизывающих всю мембрану пор к объему V_M мембраны:

$$\varepsilon_0 = V_{\pi}/V_M \quad (\text{II.4})$$

Величина ε_0 может быть оценена с помощью следующих методов.

Метод расширения газа. Образец помещают в наполненный газом сосуд, затем этот сосуд соединяют с другим, из которого газ эвакуирован. Зная первоначальное P_1 и конечное P_2 давление в сосуде, рассчитывают величину ε_0 из следующего соотношения, основанного на изотермическом законе расширения газа:

$$\varepsilon_0 = \frac{V_M - V_0 - V'_0 \frac{P_2}{P_1 - P_2}}{V_M} \quad (\text{II.5})$$

где V_0 и V'_0 — объем сосуда с образцом и без образца соответственно; P_1 и P_2 — начальное и конечное давление в сосуде.

Недостатком метода является невысокая его точность.

Метод пропитки. Образец мембраны, предварительно взвешенный, насыщают смачивающей жидкостью и проводят взвешивание повторно, после чего рассчитывают ε_0 :

$$\varepsilon_0 = \frac{G'_{об} - G_{об}}{V_M \rho_{ж}} \quad (\text{II.6})$$

где $G'_{об}$ — масса образца, насыщенного жидкостью; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости.

Для более полного заполнения пор смачивающей жидкостью мембрану пропитывают в вакуум-эксикаторе. Следует учесть, что чем тоньше мембрана, тем существеннее ошибка в определении пористости указанным методом.

ЭФФЕКТИВНАЯ ПОРИСТОСТЬ МЕМБРАН

Под пористостью f_0 мембраны в отличие от общей ϵ и открытой ϵ_0 , будем понимать отношение площади суммарного поперечного сечения всех пор к единице площади мембраны. Для изотропных мембран значения f_0 и ϵ_0 совпадают. Для анизотропных мембран ϵ_0 всегда больше f_0 , что необходимо учитывать при исследованиях и расчетах мембранных процессов разделения.

Следует отметить, что не все поры для данного процесса разделения работают эффективно. Часть больших по диаметру пор может быть не селективной, некоторые поры очень малого диаметра при данном рабочем давлении не вступают в работу. Поэтому целесообразно ввести термин эффективная пористость $f_{0э}$, которая является селективной для данного раствора.

Оптический метод [112] определения пористости может быть использован для оценки пористости мембран из любого материала. По этому методу образец приводят в соприкосновение с поверхностью равнобедренной стеклянной призмы и позволяют смачивающей жидкости, поднимаясь по капиллярам мембраны, вступать в контакт со стеклом. Основание призмы представляет собой поверхность полного отражения. Пока поры образца не заполнены жидкостью, площадь контакта образца мембраны с этой поверхностью невелика и принимается за начальный уровень отсчета. По мере заполнения пор жидкостью растет доля площади основания призмы, на которой полное отражение нарушено. Автоматическая запись дает возможность получать кривые с выходом на плато, высота которого прямо пропорциональна пористости f_0 .

Методы оценки размеров пор основаны обычно 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 широко применяемых в практике мембран из ацетатов целлюлозы, принятие такой модели недопустимо. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе метода определения пор мембраны. В дальнейшем под размером пор обычно будем подразумевать радиус или диаметр поры с круглым сечением, если другая форма пор не оговаривается специально.

Метод продавливания растворов, содержащих частички известных размеров, является одним из самых старых методов определения размера пор в мембранах. Для его реализации применяются растворы раз-

личных органических красителей либо растворы белков известной молекулярной массы [113].

В первом случае радиус молекулы вычисляется по формуле

$$r_m = 0,9 \sqrt[3]{M/\rho_{\text{ж}}} \quad (\text{II.7})$$

Следует учесть возможность агрегации молекул красителей, поэтому, как правило, необходим независимый контроль размеров их частиц. Ряд методических сложностей может возникнуть и в случае оценки размеров пор с помощью растворов белков. Так, белок может частично забивать поры мембраны, снижая ее пористость. В связи с этим поиск модельных систем, в частности органозолой, для калибровки мембран представляет собой и в настоящее время актуальную задачу. Органозоли получают диспергированием металлов в органическом растворителе [114].

Преимущества метода стандартных золей заключаются в наличии точных методов контроля размеров частиц, а также в сферической их форме. Последний фактор значительно уменьшает стерические препятствия при прохождении частицы через пористую перегородку. Метод можно использовать в том случае, когда мембрана не набухает в органическом стабилизаторе данного золя, так как набухание приводит к изменению пористой структуры мембраны.

Ряд модификаций перечисленных выше методов был применен для оценки размеров пор в мембранах с использованием уравнения Ренкина:

$$\frac{D}{D_0} = \left(1 - \frac{r'}{r}\right)^2 \left[1 - 2,104 \left(\frac{r'}{r}\right) + 2,09 \left(\frac{r'}{r}\right)^3 - 0,95 \left(\frac{r'}{r}\right)^5\right] \quad (\text{II.8})$$

где r' и r — радиусы частиц и пор соответственно; D и D_0 — коэффициенты свободной в растворе и ограниченной в порах диффузии.

Определение радиуса пор по расходу продавливаемой через мембрану жидкости. Замеряют объем V_p жидкости, проходящей через мембрану за время τ при известном постоянном перепаде давлений на мембране, после чего рассчитывают r , используя уравнение Пуазейля:

$$q = \frac{V_p}{\tau} = \frac{\pi r^4 n \Delta P S_0}{8 \mu l} \quad (\text{II.9})$$

где μ — вязкость жидкости; S_0 — площадь мембраны; l — толщина мембраны; n — число пор на единице поверхности мембраны.

Поскольку $f_0 = \pi r^2 n$, то из уравнения (II.9) получаем:

$$r = \sqrt[4]{\frac{8 \mu q l}{S_0 f_0 \Delta P}} \quad (\text{II.10})$$

Данный метод дает надежные результаты для изотропных мембран.

Определение среднего радиуса пор по расходу протекания жидкости через мембрану и ее электросопротивлению. Метод основан на

предположении, что условия, определяющие прохождение электрического тока, аналогичны условиям протекания жидкости через мембрану.

Электрическое сопротивление мембраны

$$R_э = \rho_э \frac{l}{\pi r^2 n S_0} \quad (\text{II.11})$$

где $\rho_э$ — удельное электрическое сопротивление мембраны.

Сопоставляя уравнения (II.9) и (II.11), получаем

$$r = \sqrt{\frac{8\mu R_э V_p}{\Delta P \rho_э \tau}} \quad (\text{II.12})$$

Уравнение (II.12) дает возможность рассчитать значение r без предварительного определения трудноизмеряемых величин.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОР В МЕМБРАНЕ ПО РАЗМЕРАМ

Все мембраны в той или иной степени гетеропорозны, поэтому в любом случае необходимо знать характер и ширину распределения пор по размерам. Их определяют следующими методами.

Метод капиллярной конденсации. Метод основан на том, что давление над плоской поверхностью жидкости выше, чем над вогнутой, каковой всегда является поверхность мениска над смачивающей жидкостью в капилляре. Соотношение между радиусами кривизны мениска r_i (его принимают равным радиусу капилляра) и давлением насыщенного пара над мениском описывается уравнением Томпсона:

$$r_i = \frac{2\sigma V_{ж}}{RT \lg(P_0/P)} \quad (\text{II.13})$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости; P_0 и P — давление насыщенного пара над плоской поверхностью и над вогнутым мениском в капилляре при той же температуре; $V_{ж}$ — молярный объем жидкости; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Для пористых тел (в том числе и для мембран) с порами различного радиуса изотерма капиллярной конденсации имеет вид плавной кривой, характер которой зависит от распределения пор по размерам, т. е. от доли пор размером r_i . В эксперименте определяют объем сорбированной жидкости и по уравнению (II.13) оценивают радиус пор r_i .

При увеличении P на ΔP конденсация пара будет происходить в порах, отличающихся на Δr от r_i , а объем сорбированной жидкости увеличивается на ΔV . Отношение dV/dr , являющееся функцией радиуса r , характеризует суммарный объем пор данного радиуса.

Метод продавливания жидкости через мембрану. Если бы все поры мембраны имели одинаковые размеры, ее проницаемость возрастала бы пропорционально перепаду давления, что следует из уравнения Пуазейля, так как поры одинакового радиуса включаются в работу при

одном давлении. Тогда начало процесса определяется по уравнению Лапласа (в случае полного смачивания материала мембраны жидкостью) радиусом пор:

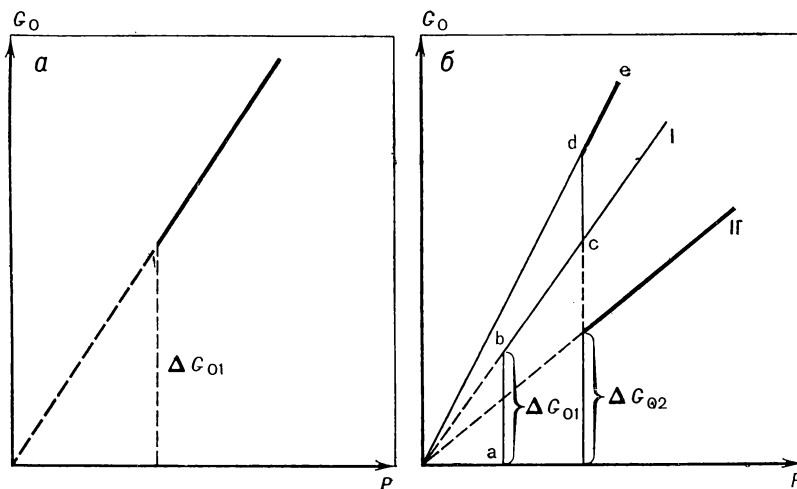
$$r = \frac{2\sigma}{P} \cos \theta \quad (\text{II.14})$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости; θ — угол смачивания.

Если же мембрана обладает набором пор различного радиуса (что обычно наблюдается в реальных мембранах), то увеличение давления приводит к включению в работу пор меньшего размера, и проницаемость резко возрастает на некоторую величину. Дальнейшее увеличение давления приводит к следующим небольшим скачкам проницаемости. Процесс описывается, как правило, некоторой кривой, отражающей нелинейность зависимости $G_0 = f(P)$.

РИС. II-19.

Зависимость расхода от давления для капилляров одинакового (а) и различного (б) радиусов.



Вследствие важности рассматриваемого метода обсудим детали его практического применения. Метод состоит из двух этапов, на первом из которых снимают кривую зависимости расхода от давления, а затем ряд дополнительных кривых: плотность пор — радиус пор, площадь пор — радиус пор, расход — радиус пор, для определения соответственно распределения пор, поверхности, занятой порами того или иного размера, объема жидкости, протекающей при данном давлении через поры различного радиуса.

Построение кривой расход — давление основано на том упрощающем допущении, что мембрана является пленкой постоянной толщины, пронизанной перпендикулярными к поверхности и параллельными друг к другу цилиндрическими капиллярами. Радиус капилляров лежит в пределах от r_{\max} до минимального значения $r_{\min} > 0$.

Сначала рассмотрим один капилляр радиусом r и длиной l , заполненный жидкостью 1 и контактирующий с несмешивающейся средой 2 (жидкость или газ). Если жидкость 1 хорошо смачивает стенки капилляра, а среда 2 обладает к стенкам капилляра меньшей гидрофильностью, применимо уравнение (II.14).

От давления $P=0$ до $P=P_1$ расход G_0 равен 0 (рис. II-19, а). При $P_1 = (2\sigma/r) \cos \theta$ расход возрастает от $G_{00}=0$ до $G_{01}=P_1(\pi r^4/8\mu l)$, согласно уравнению Пуазейля, и $G_{01}-G_{00}$ становится равным ΔG_{01} . При дальнейшем росте давления ΔG растет пропорционально увеличению давления. Для n параллельных одинаковых капилляров кривая имеет ту же форму, но

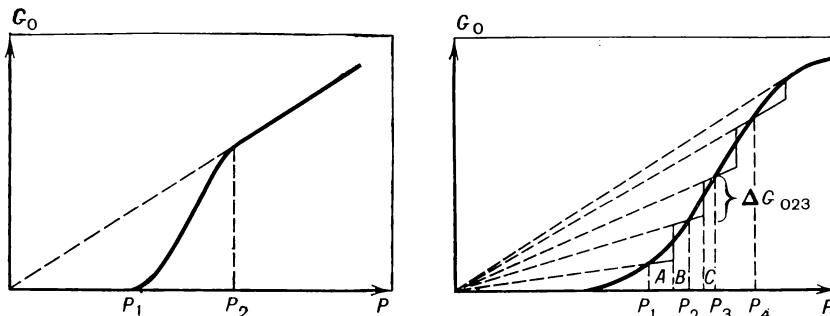
$$\Delta G_{01} = nP_1 \frac{\pi r^4}{8\mu l} \quad (\text{II.15})$$

РИС. II-20.

Зависимость расхода от давления для пористой мембраны.

РИС. II-21.

Графическая обработка кривой расход — давление для пористой мембраны.



Рассмотрим далее систему из двух капилляров одинаковой длины, но с разными радиусами r_1 и r_2 ($r_1 > r_2$) (рис. II-19, б). Расход через каждый из капилляров не зависит от присутствия другого.

Для капилляра большего радиуса

$$\Delta G_{01} = P_1 [\pi r_1^4 / (8\mu l)] \quad (\text{II.16})$$

При давлениях, больших P_1 , расход G_0 увеличивается по линии I. Для второго капилляра с меньшим радиусом дополнительный поток возникает при $P_2 = (2\sigma/r_2) \cos \theta$, и поэтому

$$\Delta G_{02} = P_2 \frac{\pi r_2^4}{8\mu l} \quad (\text{II.17})$$

При дальнейшем росте давления объемный расход увеличивается вдоль линии II.

Так как расходы через оба капилляра не зависят друг от друга, общий объемный расход равняется их сумме. Кривая *abcde* является графиком общего объемного расхода. Он может быть получен наложением расхода G_{02} на кривую I при давлении P_2 и проведением прямой линии через *d* и начало отсчета.

Теперь рассмотрим пористую мембрану. Так как в ней имеется много пор самых разных радиусов, ступенчатая кривая превратится в плавную (рис. II-20).

При давлении ниже $P_1 = (2\sigma/r_{\max}) \cos \theta$ мембрана непроницаема. При P_1 начинается течение через самые крупные поры. С ростом давления открываются все более и более мелкие поры и наконец при $P_2 = (2\sigma/r_{\min}) \cos \theta$ становятся проницаемыми самые малые из них. При дальнейшем увеличении давления G_0 растет пропорционально P по закону Пуазейля. Кривая расход — давление для мембран обычно имеет S-образную форму, наибольший наклон которой соответствует области с наибольшей плотностью пор.

После того как построена кривая расход — давление, необходимо получить из нее кривую зависимости плотности пор от их радиуса. Это делается путем объединения уравнений (II.9) и (II.14), решения их относительно n , и тогда

$$n = \frac{\mu l}{2\pi\sigma^4} P_1^3 \Delta G_{01} \quad \text{и} \quad r_1 = \frac{2\sigma}{P_1} \cos \theta$$

Требуемые значения r и n можно получить по известным значениям μ , l , σ и найденным графическим путем P_1 и G_{01} . Точно так же

$$n_2 = \frac{\mu l}{2\pi\sigma^4} P_2^3 \Delta G_{02} \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{2\sigma}{P_2} \cos \theta$$

Если неизвестна длина капилляров l , можно пренебречь значением коэффициентов $\mu l/2\pi\sigma^4$ и получить не абсолютные, а относительные значения n .

При графической обработке экспериментально найденная для пористой мембраны плавная кривая зависимости расхода от давления (см. рис. II-20) заменяется ступенчатой (рис. II-21) путем деления абсциссы на отрезки, например *AB*. Это означает, что реально существующие в интервале *AB* поры, радиус которых лежит в пределах от $r_3 = (2\sigma/P_3) \cos \theta$ до $r_4 = (2\sigma/P_4) \cos \theta$, заменяют некоторым числом n_{34} капилляров одного радиуса $r_{34} = (r_3 + r_4)/2$. Число n_{34} представляет собой число пор радиуса r_{34} , через которые в интервале *AB* проникает столько жидкости, сколько через все реальные поры радиусом от r_3 до r_4 .

Так как интервалы по оси абсцисс можно сравнивать друг с другом, они должны соответствовать одинаковой разнице в диаметрах ка-

пилляров, т. е. $\overline{P_1 P_2}$ должно равняться $\overline{P_3 P_4}$ и т. д. Кроме того, точки, в которых восстанавливаются перпендикуляры, должны быть расположены так, что соответствующие им радиусы r_1, r_2, r_3 и т. д. должны быть средним арифметическим из двух соседних радиусов. Величины $r_1, r_{12}, r_2, r_{23}, r_3$ и т. д. и связанные с ними величины $1/P_1, 1/P_{12}, 1/P_2, 1/P_{23}, 1/P_3$ и т. д. образуют арифметическую прогрессию, где при желании между членами можно выбрать постоянный интервал. Поскольку P представлено на кривой расход — давление, интервал на оси абсцисс надо выбрать так, чтобы величины P_{12}, P_2, P_{23}, P_3 и т. д. образовали ряд с постоянно увеличивающимся интервалом. Тогда P_1, P_2, P_3 и т. д. указывают начало и конец интервалов, а P_{12}, P_{23}, P_{34} — точки, где начинается вертикальный участок. Следовательно, общее число пор между $r_{\max} = r_1 = (2\sigma/P_1)\cos\theta$ и $r_2 = (2\sigma/P_2)\cos\theta$ можно заменить числом $n_{12} = (d/2\pi\sigma^4) P_{12} \Delta G_{012}$ пор радиусом $r_{12} = (2\sigma/P_{12})\cos\theta$. Общее число пор между $r_2 = (2\sigma/P_2)\cos\theta$ и $r_3 = (2\sigma/P_3)\cos\theta$ можно рассчитать аналогично, так же как и для других интервалов на кривой вплоть до r_{\min} . Гистограмма плотность пор — радиус пор представлена на рис. II-22, а.

Площадь гистограммы является мерой общего числа пор, а часть поверхности между двумя значениями абсциссы соответствует числу пор, чей радиус лежит между этими двумя значениями.

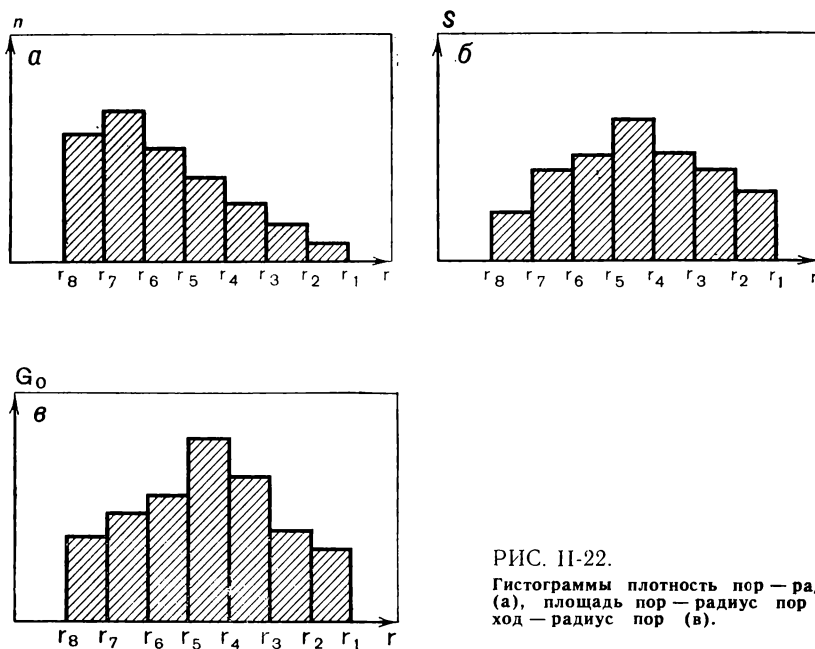


РИС. II-22.

Гистограммы плотность пор — радиус пор (а), площадь пор — радиус пор (б), расход — радиус пор (в).

Общую поверхность S , занятую порами, значения радиусов которых лежат в данном интервале, можно получить, умножив площадь одной поры данного радиуса на общее число таких пор. Следовательно

$$S_{12} = n_{12} \pi r_{12}^2 = \frac{\mu l}{2\pi \sigma^4} P_{12}^3 \Delta G_{012} \pi \frac{4\sigma^4}{P_{12}^2} (\cos \theta)^2 = \frac{2\mu l}{\sigma^2} P_{12} \Delta G_{012} (\cos \theta)^2 \quad (\text{II.18})$$

Откладывая эти значения вместе с интервалами радиусов пор, можно получить гистограмму площадь пор — радиус пор (рис. II-22, б), из которой определяется общая площадь всех пор, а также площадь пор с данным интервалом радиусов. Откладывая G_{012} , G_{023} и т. д. вместе с радиусом пор, можно построить гистограмму расход — радиус пор (рис. II-22, в). Расчеты по уравнениям (II.14) и (II.18) значительно упрощаются, если используется жидкость с углом смачивания $\theta = 0$.

Аналогичный расчет проводится при использовании метода продавливания сжатого газа через мембрану (пузырьковый метод), пропитанную смачивающей жидкостью. Метод основан на вытекающей из уравнения Пуазейля и Лапласа зависимости между прилагаемым перепадом давления и скоростями продувания газа через мембрану, пропитанную жидкостью. Определение размеров пор пузырьковым методом производится с помощью ячейки, представленной на рис. II-23.

Мембрану 1 и подложку 2 зажимают между фланцами ячейки. Газ под давлением поступает в нижнюю камеру, равномерно распределяется в ней с помощью отбойника 5 и, пройдя через подложку 2 и мембрану 1, попадает в слой смачивающей мембрану жидкости 3. Момент начала появления пузырьков в слое жидкости над мембраной (т. е. начало открытия крупных пор в мембране) определяется визуально (камера 4 изготавливается из органического или силикатного стекла).

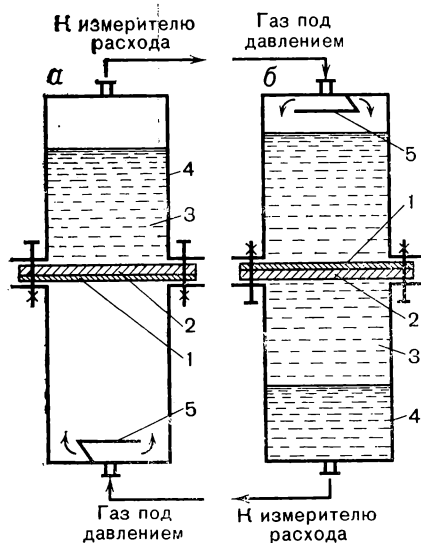


РИС. II-23.

Ячейки для определения размера пор пузырьковым методом (а) и методом продавливания жидкости через мембрану (б):

1 — мембрана; 2 — подложка; 3 — рабочая жидкость; 4 — прозрачная камера; 5 — распределитель газа.

Поскольку увеличение давления газа приводит к открытию пор меньшего диаметра, то это обстоятельство позволяет использовать данный метод для оценки распределения пор по размерам. Если число пор, пронизываемых для газа, значительно увеличивается при небольшом повышении давления, то это означает, что распределение пор по размерам узкое. И наоборот, плавное увеличение числа пор, пронизываемых для газа, означает широкое распределение. Пузырьковый метод дает достаточно высокую точность тогда, когда жидкость полностью смачивает мембрану.

Вследствие большого поверхностного натяжения на границе раздела жидкость — газ (например, для системы вода — воздух величина $\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м) для открытия пор малого радиуса требуется высокое давление, что приводит к текучести полимерных мембран, вызывающей сжатие пор. Поэтому для оценки распределения пор по размерам в мембранах, содержащих очень мелкие поры, в качестве смачивающей жидкости применяют смеси с низким граничным поверхностным натяжением. Например, вместо системы вода — воздух в качестве проникающей среды используют воду, а смачивающей — изобутиловый спирт [для системы вода — изобутиловый спирт $\sigma = (1,6—1,8) \cdot 10^{-3}$ Н/м], что при одном и том же давлении позволяет измерять поры радиусом в 40 раз меньше. В общем случае в качестве смачивающей среды желательно применять жидкость с меньшим углом смачивания мембраны, т. е. жидкость, которая легче смачивает мембрану. Для облегчения наблюдения за проникающими через мембрану каплями разница в показателях преломления используемых жидкостей должна быть значительной.

При определении размеров пор по методу продавливания жидкости через мембрану используют ячейку, представленную на рис. II-23,б. В нижнюю камеру 4 заливается изобутиловый спирт, который смачивает мембрану 1, проникая через крупнопористую подложку 2. В нижней части камеры 4 находится вода для обеспечения непрерывного смачивания изобутиловым спиртом мембраны и создания гидрозатвора для исключения утечки изобутилового спирта из ячейки. В верхнюю камеру 4 заливается проникающая жидкость (бидистиллированная вода), которая с помощью сжатого газа продавливается через мембрану с постоянной скоростью. Момент открытия пор максимального радиуса определяют визуально по появлению капель протекающей жидкости в слое смачивающей жидкости. При дальнейшем увеличении давления подсчет числа капель затрудняется и расход проникающей жидкости контролируется измерителем.

Недостатком пузырькового метода является зависимость получаемых значений размеров пор от скорости увеличения давления газа и некоторых других факторов (длины капилляра, вязкости и поверхностного натяжения жидкости). Чтобы ликвидировать этот возможный источник ошибки, Шлезингер предложил следующее уравнение:

$$r = \frac{2\sigma}{P} \left(1 + \frac{2l}{\sigma} \sqrt{A \frac{\mu_1 + \mu_2}{2}} \right) \cos \theta \quad (\text{II.19})$$

где $A = dP/d\tau$; μ_1 и μ_2 — вязкость смачивающей и проникающей жидкости.

Таким образом, изменяя скорость поднятия давления A , можно определить и радиусы пор, и длину капилляров. Следует отметить, что поправка, введенная Шлезингером в уравнение Лапласа, сравнительно невелика и обычно находится в пределах 5—10%.

Метод ртутной порометрии основан на том, что ртуть при атмосферном давлении не входит в поры образца, погруженного в нее. Если извне приложить добавочное давление, то ртуть войдет в поры, сжав имеющийся воздух до пренебрежимо малого объема, который, однако, трудно проконтролировать. Скорость возрастания объема вдавливаемой в образец ртути в зависимости от повышения давления является функцией распределения пор по размерам, что дает возможность получить как дифференциальную, так и интегральную кривые распределения. К достоинствам метода относится возможность одновременной оценки общего объема пор образца (т. е. величины ϵ_0). К недостаткам, помимо вышеуказанной неконтролируемости объема сжатого в образце воздуха, следует отнести возможность деформации самого материала мембраны (особенно в случае полимерной мембраны), фиксирование тупиковых пор, а также непригодность образца к дальнейшей работе вследствие амальгамирования пор.

Метод электронной микроскопии может быть использован для непосредственного наблюдения распределения пор по размерам. Этот метод является прямым и дает детальную статистику распределения пор. Однако обработка электронно-микроскопических микрофотографий представляет собой весьма трудоемкий процесс.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ

Ю. И. Дытнерским, Н. С. Орловым, Н. С. Снегиревой проведено сравнение результатов исследования ядерных мембран гидродинамическим методом, объединяющим пузырьковый метод и метод продавливания растворителя, и методом растровой электронной микроскопии. Принципиальная схема установки для определения параметров пористой

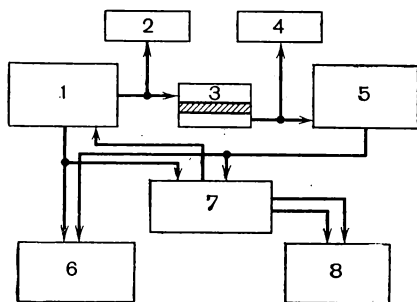


РИС. II-24.

Принципиальная схема автоматизированной установки для определения основных параметров пористой структуры мембран гидродинамическим методом:

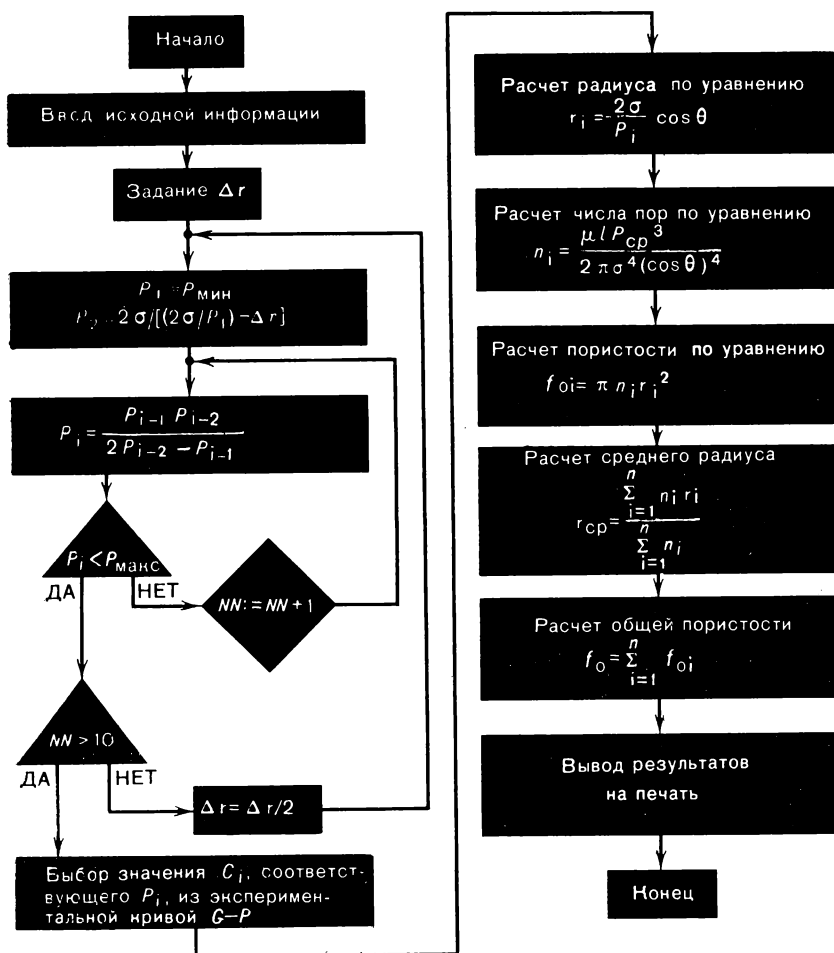
1 — задатчик; 2 — манометр; 3 — ячейка; 4, 5 — приборы для контроля расхода; 6, 8 — графопостроители; 7 — блок управления и обработки данных.

структуры мембран гидродинамическим методом представлена на рис. II-24.

Испытываемый образец мембраны помещается в ячейку 3, где вступает в контакт со смачивающей и проникающей средами. Программный задатчик 1 позволяет изменять давление с заданной скоростью как непрерывно, так и дискретно. Визуальный контроль давления производится с помощью манометра 2. Расход проникающей среды регистрируется непрерывно измерителем 5, который имеет чувствительность

РИС. II-25.

Блок-схема алгоритма расчетной программы, выполненная применительно к ЭЦВМ Минск-22 для определения основных параметров пористой структуры мембран гидродинамическим методом.



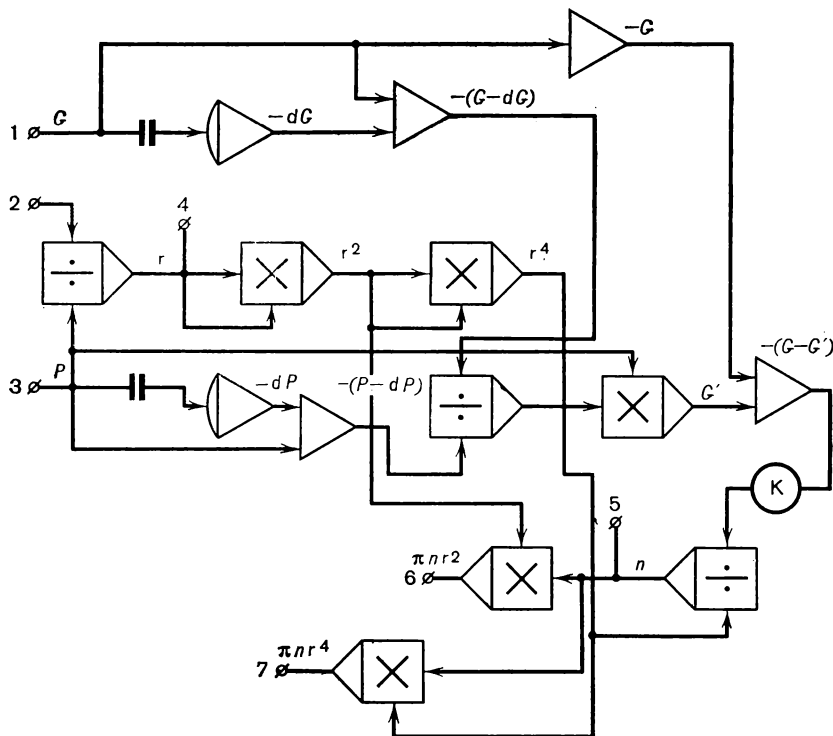
10^{-5} мл/с. Электрические выходные сигналы с датчика давления 1 и измерителя расхода 5 поступают на графопостроитель 6, который воспроизводит зависимость расход — давление, а также в блок управления и обработки данных 7, из которого преобразованные электрические сигналы поступают на графопостроитель 8. Визуальный контроль расхода 4 предусмотрен для градуировки измерителя 5 при использовании различных комбинаций проникающей и смачивающей сред.

Гидродинамический метод включает в себя два этапа: на первом снимается зависимость расхода от давления, а на втором зависимости: плотность пор — радиус пор, площадь пор — радиус пор, расход — радиус пор. Затем рассчитывается общее число пор, эффективная и общая пористость.

Построение зависимости расход — давление основано на том предположении, что толщина данной мембраны одинакова по всей ее площади, мембрана имеет цилиндрические поры, расположенные перпендикулярно к поверхности мембраны, чему в значительной степени соот-

РИС. II-26.

Блок-схема алгоритма расчетной программы, выполненная применительно к АВМ для определения основных параметров пористой структуры мембран гидродинамическим методом (1—3 — каналы ввода; 4—7 — каналы вывода; $=1/2$).



ветствуют ядерные фильтры. Методика построения всех вышеназванных зависимостей рассмотрена ранее (см. стр. 96).

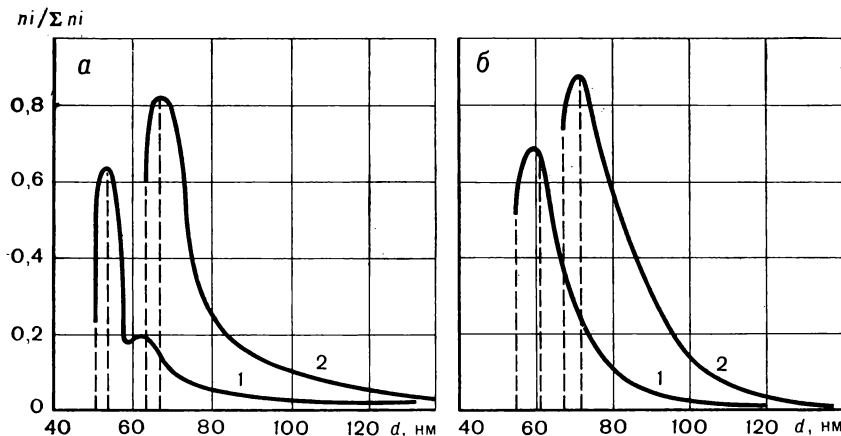
Установка, представленная на рис. II-24, позволяет получить необходимые расчетные зависимости как с использованием ЭЦВМ, так и АВМ.

В первом случае экспериментальная часть заканчивается построением зависимости расход — давление, которая воспроизводится графопостроителем 6. Блоки 7 и 8 в работе не участвуют. На рис. II-25 представлена блок-схема алгоритма расчетной программы для ЭЦВМ «Минск-22». В качестве исходной информации в машину вводятся следующие экспериментальные данные: F_m (площадь образца испытываемой мембраны), σ , μ , l , $\cos \theta$, а также графическая зависимость $G = f(P)$ в координатной форме, масштаб по G и масштаб по P .

При использовании блока управления и обработки данных 7, представленного двумя аналоговыми вычислительными машинами типа

РИС. II-27.

Кривые распределения относительное число пор — диаметр пор:
а — мембрана «Ядерный фильтр» № 1; б — то же, № 2; 1 — по данным гидродинамического метода; 2 — по данным электронной микроскопии.



МН-7 и графопостроителем 8, расчетные зависимости воспроизводятся непосредственно последним в графической форме. Блок-схема алгоритма расчетной программы для АВМ представлена на рис. II-26.

В качестве проникающей и смачивающей жидкостей использовалась вода и изобутиловый спирт (при 293 К величина $\sigma = 1,83 \cdot 10^{-3}$ Н/м). Испытание мембран проводилось в условиях термостатирования. Проникающая жидкость была отделена от газа, с помощью которого создавалось давление в ячейке, разделительной диафрагмой, что исключало изменение величины σ вследствие растворения газа.

Корреляция размеров пор, определенных тем и другим методами, очевидна из рис. II-27. Во всех случаях диаметр пор, определенный гидродинамическим методом, меньше полученного по данным электронной микроскопии. Это, по-видимому, объясняется тем, что при измерении диаметра пор гидродинамическим методом на полученный результат оказывает влияние слой связанной жидкости (см. стр. 203), которая не участвует в течении. Замеренный таким методом диаметр пор, который несколько меньше действительного, можно назвать «эффективным», так как именно он и определяет во многом условия разделения раствора. Влияние толщины слоя связанной жидкости для одной и той же системы мембрана — раствор на величину эффективного диаметра будет увеличиваться с уменьшением диаметра поры. Поэтому для мембран с порами малого диаметра (примерно от 30 нм, или 300 Å, и ниже) более точным методом определения «эффективного» диаметра пор является гидродинамический. Полученные результаты подтверждаются данными других авторов [10].

ОЦЕНКА ФОРМЫ И ОРИЕНТАЦИИ ПОР

Определение ориентации и формы пор по скорости диффузии через мембрану. Метод основан на наблюдении скоростей диализа и на предположении, что в мембране происходит свободная диффузия. Два раствора с различными концентрациями одного и того же вещества разделяют полупроницаемой мембраной, поры которой пропитаны растворителем, причем диаметр пор значительно превосходит диаметр частиц диффундирующего вещества. Под влиянием градиента концентрации, так же как и в свободном растворе, происходит диффузия вещества в сторону менее концентрированного раствора и диффузия воды в обратном направлении. При этом коэффициент диализа β_d может быть определен из выражения [111]:

$$\beta_d = \frac{V_p}{0,43S_0\tau} (\lg x_1 - \lg x) \quad (\text{II.20})$$

где V_p — объем диализируемого раствора; S_0 — площадь мембраны; τ — время от начала диализа; x_1 и x — концентрация диализируемого вещества в начале процесса и к моменту времени τ .

Однако при диализе через заполненную растворителем капиллярную систему — мембрану (при условии постоянства значений градиента концентрации, температуры и площади поверхности мембраны) количество вещества, диффундирующего в единицу времени, зависит от коэффициента диффузии, пористости f_0 и длины пути l_d диффузии:

$$\beta_d = \eta_d K_d f_0 / l_d \quad (\text{II.21})$$

где η_d — коэффициент, учитывающий форму канала и затруднения, испытываемые частицей при движении в капилляре; K_d — константа диализа.

Для мембран с цилиндрическими порами, расположенными перпендикулярно к поверхности, $f_0 = \epsilon_0$, $l_d = l$ (длина пути диффузии равна толщине мембраны) и $\eta_d = 1$. Тогда

$$\beta_d = \frac{\epsilon_0}{l} K_d \quad (\text{II.22})$$

Значение η_d зависит от формы и ориентации пор в мембране. Так, для мембраны с хаотической пористой структурой $\eta_d = 1/3$ и

$$\beta_d = \frac{K_d \epsilon_0}{3l} \quad (\text{II.23})$$

Для структуры с щелевидными порами постоянного сечения, расположенными в различных направлениях по отношению к плоскости мембраны, $\eta_d = 2/3$ и

$$\beta_d = \frac{2K_d \epsilon_0}{3l} \quad (\text{II.24})$$

Таким образом, введя некоторый структурный фактор можно записать

$$\beta_d = \frac{K_d \epsilon_0}{\xi l} \quad (\text{II.25})$$

Величина ξ дает возможность количественно оценить суммарное влияние хаотичности и отступлений от круглого сечения частиц диффундирующего вещества и является характеристикой структуры мембраны.

Определение формы и ориентации пор по электросопротивлению мембраны. Метод основан на том, что электропроводность мембраны из непроводящего материала целиком обусловлена электропроводностью раствора электролита, заполняющего ее поры [111]. Если мембрана пропитана токопроводящим раствором, то по закону Ома $I = E/R_3$, а

$$R_3 = \rho_3 \frac{l}{f_0} \quad (\text{II.26})$$

где ρ_3 — удельное электрическое сопротивление электролита; R_3 — электрическое сопротивление мембраны в целом.

При условии, что поры имеют цилиндрическую форму и расположены перпендикулярно поверхности мембраны, $f_0 = \epsilon_0$ и

$$R_3 = \rho_3 \frac{l}{\epsilon_0} \quad (\text{II.27})$$

Для мембраны с произвольно расположенными порами, имеющими произвольную форму, вводится некоторый параметр χ , который тоже может быть принят за показатель структуры, учитывающий как непо-

стоянство формы отдельных капилляров, так и хаотичность их взаимного расположения. Значение κ может быть вычислено из данных измерения сопротивления мембраны:

$$\kappa = \frac{R_3 \epsilon_0 S_0}{\rho_3 l} \quad (\text{II.28})$$

Ряд исследователей из суммарных структурных факторов выделяет характеристику средней извилистости пор α_n в мембране, определяемую как среднее отношение длины пути диффузии к толщине мембраны:

$$\alpha_n = l_D / l \quad (\text{II.29})$$

Эту характеристику можно оценить по электронным микрофотографиям и с помощью радиоактивных методов [110].

Для металлических мембран пригодным может оказаться метод заливки пор полимером с последующим травлением металла.



Аппараты и установки

За последние годы мембранные процессы все более проникают в различные отрасли народного хозяйства. Разнообразие областей применения (в медицине — для очистки крови, в нефтепереработке — для обезвоживания масел; подробнее см. главу VI) и задач, которые решаются или могут быть решены с помощью обратного осмоса и ультрафильтрации (разделение, очистка, концентрирование и т. д.), определяет необходимость создания многочисленных вариантов аппаратурно-технологического оформления этих процессов, на основе широкого арсенала мембранных аппаратов, полупроницаемых мембран, конструкционных материалов.

К исследованию этих методов, выявлению возможности их применения для решения различных новых практических задач подключается все большее число исследователей и практиков, которые ранее этой проблемой не занимались. Кроме того, при расчете и проектировании обратноосмотических и ультрафильтрационных промышленных аппаратов и установок для получения исходных данных часто необходимо, как это будет показано в главе V, проведение предварительных экспериментов на лабораторных, а иногда и на модельных установках. В настоящее время в мире функционирует несколько тысяч установок обратного осмоса и ультрафильтрации различной производительности — от нескольких литров до сотен кубометров в час. В ближайшее время в нашей стране и за рубежом следует ожидать резкого увеличения как числа, так и производительности таких установок, используемых в различных технологических процессах.

Все это неизбежно будет связано с необходимостью выбора для проведения того или иного процесса наиболее рациональной мембранной аппаратуры, выпускаемой промышленностью, а также конструирования новой, более совершенной и производительной аппаратуры, оснащенной средствами контроля и автоматизации.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ЯЧЕЙКИ И УСТАНОВКИ

Для исследования характеристик полупроницаемых мембран может быть использована установка (рис. III-1) с циркуляцией раствора в системе с помощью плунжерного насоса 1. Раствор из расходной емкости 3 проходит через фильтр предварительной очистки 2 в гидроаккумулятор 5 для сглаживания колебаний давления, предварительно заполненный инертным газом (азотом) до давления, составляющего 30—40% от рабочего. Рабочее давление регулируется с помощью дроссельного вентиля 8 и контролируется по показаниям манометра 6. Далее раствор поступает в разделительную ячейку 9, пройдя которую возвращается в расходную емкость 3. Фильтрат собирается в сборник 10. Байпасная линия 4 предусматривается для удобства обслуживания установки: промывки насоса и системы, смены раствора и т. п. Для проведения опытов по изучению влияния температуры раствора на характеристики процесса поверхность гидроаккумулятора 5 покрывают нагревательной электрической спиралью, а регистрирующий термометр помещают на выходной линии после дроссельного вентиля 8. Разделительная ячейка может быть различной конструкции, но обязательным ее элементом является пористая подложка под мембрану, которая воспринимает рабочее давление, но должна свободно пропускать к сливному отверстию проникающую через мембрану жидкость.

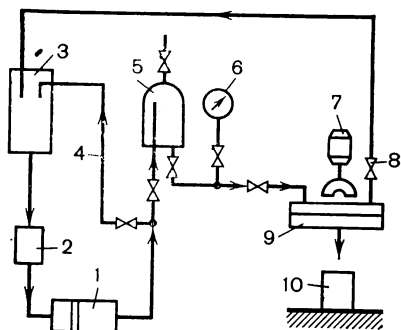


РИС. III-1.

Схема лабораторной установки с циркуляцией исходного раствора:

1 — плунжерный насос; 2 — фильтр; 3 — расходная емкость; 4 — байпас; 5 — гидроаккумулятор; 6 — манометр; 7 — привод магнитной мешалки; 8 — дроссельный вентиль; 9 — разделительная ячейка; 10 — сборник фильтрата.

Турбулизация жидкости в ячейке обеспечивается с помощью магнитной мешалки с приводом, принцип действия которой ясен из рис. III-2. При вращении магнита 1 синхронно приводится во вращение и мешалка 2, которая выполняется из низкоуглеродистой стали, покрытой слоем коррозионностойкого вещества (например, эпоксидной смолой). Корпус ячейки (фланцы 3 и 4) изготавливается из нержавеющей стали, которая не оказывает экранирующего действия на магнит. Полупроницаемая мембрана 7 укладывается между двумя прокладками из ватмана — кольцеобразной 5 и сплошной 6 на микропористую подложку.

ку 8, которая может быть изготовлена на основе полимерных материалов (например, мипласт — латексный поливинилхлорид, МРТУ 6-05-1185—75), спрессованного металлического порошка и др. Высота камеры в разделительной ячейке, через которую протекает раствор, составляет 10—20 мм. Диаметр мешалок должен быть на 10—15 мм меньше внутреннего диаметра камеры разделительной ячейки.

Другая разновидность разделительной ячейки (тип II) представлена на рис. III-3. В этой ячейке турбулизация раствора обеспечивается только увеличением скорости потока. Раствор прокачивается через ячейку 1 над мембраной 4, лежащей на подложке 3 (как и в ячейке

РИС. III-2.

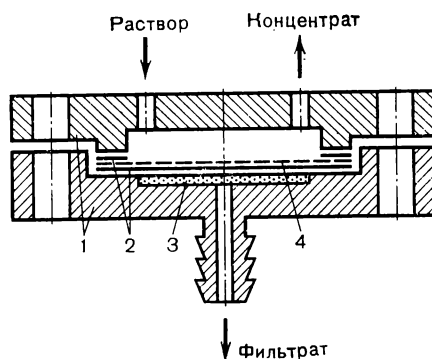
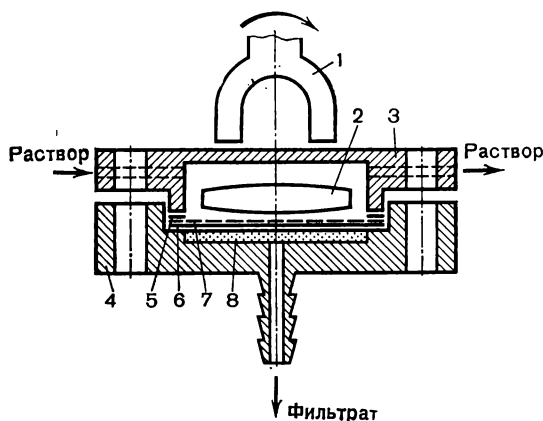
Схема разделительной ячейки (тип I) с магнитной мешалкой для установок с циркуляцией раствора:

1 — магнит; 2 — мешалка; 3, 4 — фланцы; 5, 6 — прокладки (ватман); 7 — мембрана; 8 — пористая подложка.

РИС. III-3.

Схема разделительной ячейки (тип II):

1 — корпус ячейки; 2 — прокладки (ватман); 3 — пористая подложка; 4 — мембрана.



типа I); мембраны обычно уплотняются с помощью прокладок из ватмана. Для достижения необходимой скорости раствора расстояние между мембраной и крышкой ячейки, т. е. высота камеры, должно быть по возможности меньше. Диаметр ячеек обычно составляет 30—100 мм. В тех случаях, когда нужно быстро определить характеристики большого числа полупроницаемых мембран, в установку (см. рис. III-1) монтируются несколько последовательно соединенных разделительных ячеек (рис. III-4). При этом раствор прокачивается через все ячейки с помощью одного насоса.

Для удобства исследования влияния некоторых факторов (например, концентрации) на характеристики полупроницаемых мембран разработана конструкция ячейки (тип III), принцип действия которой ясен из рис. III-5. Давление в рабочей емкости 1 создается с помощью сжатого инертного газа. Жидкость перемешивается лопастной мешалкой 6, приводимой во вращательное движение магнитами 5, жестко закрепленными на подшипнике, вращающемся вокруг рабочей емкости 1.

Мешалка 6 внутри рабочей емкости 1 крепится с помощью распорного кольца 10 и втулки 11 из нержавеющей стали таким образом, чтобы мешалка располагалась возможно ближе к поверхности мембраны. К валу 12 мешалки, вращающемуся внутри распорного кольца, прикрепляются две сферические пластинки 9 из низкоуглеродистой стали, покрытой тонким слоем эпоксидной смолы. Вращение подшипника с магнитом осуществляется с помощью электродвигателя 3 через привод 4. Фильтрат отбирается в мерную емкость 7.

В том случае, если необходимо исследовать влияние на характеристики процесса разделения температуры, может быть использована ячейка, изображенная на рис. III-6. Изменение температуры раствора в этой ячейке осуществляют с помощью змеевика 6. Наружная поверхность корпуса 5 ячейки покрывается слоем тепловой изоляции 10.

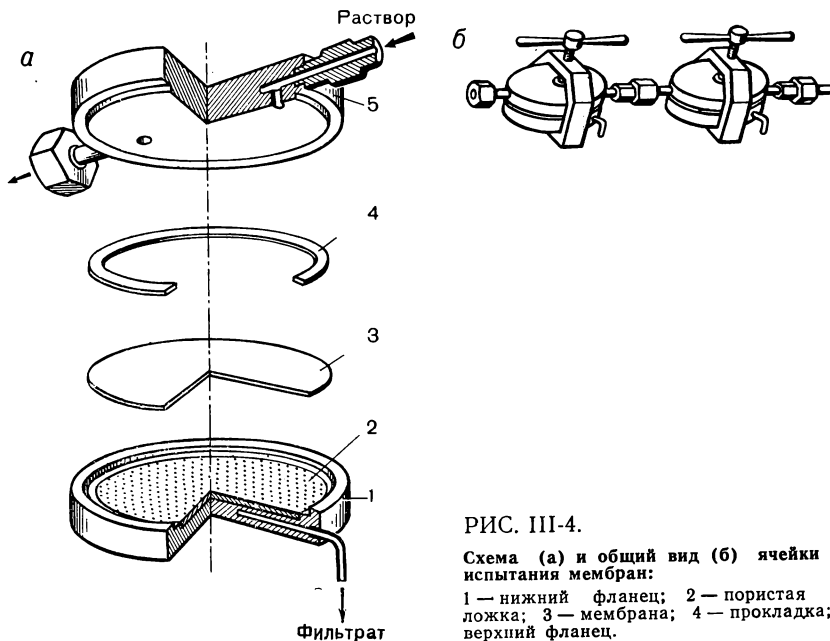


РИС. III-4.

Схема (а) и общий вид (б) ячейки для испытания мембран:

1 — нижний фланец; 2 — пористая подложка; 3 — мембрана; 4 — прокладка; 5 — верхний фланец.

СКБ биофизической аппаратуры разработан новый ультрафильтрационный прибор, предназначенный для концентрирования разбавленных растворов биополимеров, отделения высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных, для обессоливания и очистки растворов, а также фракционирования смесей. Характеристики прибора приведены ниже:

Показатель	Объем ячейки, см ³		
	10	50	200
Давление $P_{\text{макс}}$, МПа (кгс/см ²)	1,0 (10)	0,7 (7)	0,7 (7)
Рабочий диаметр мембраны, мм	25	43	62
Поверхность мембраны $F_{\text{эфф}}$, см ²	3,5	11,8	25,6
Габаритные размеры ячеек, мм, не более	45×105	50×130	70×165

РИС. III-5.

Схема ячейки (тип III) со статическим давлением и перемешиванием раствора без регулирования температуры:

1 — рабочая емкость; 2 — воздушник; 3 — электродвигатель; 4 — привод; 5 — магниты; 6 — мешалка; 7 — мерная емкость; 8 — фланец; 9 — сферические пластинки; 10 — распорное кольцо; 11 — втулка; 12 — вал.

РИС. III-6.

Схема ячейки (тип III) со статическим давлением и перемешиванием раствора с регулированием температуры:

1 — мембранная камера; 2, 7 — фланец; 3 — мешалка; 4 — держатель мешалки; 5 — корпус; 6 — змеевик; 8 — крышка; 9, 14 — прокладка; 10 — теплоизоляция; 11 — мембрана; 12 — прокладка из ватмана; 13 — дренаж.

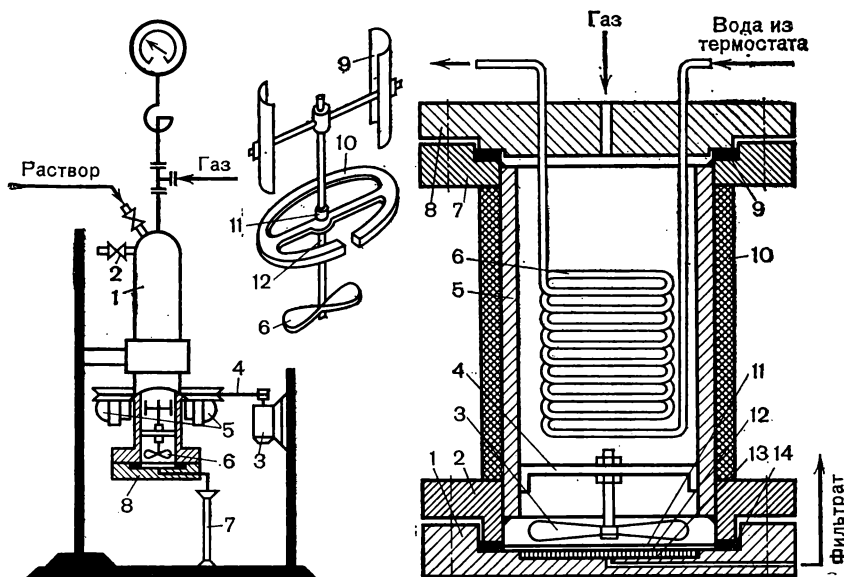


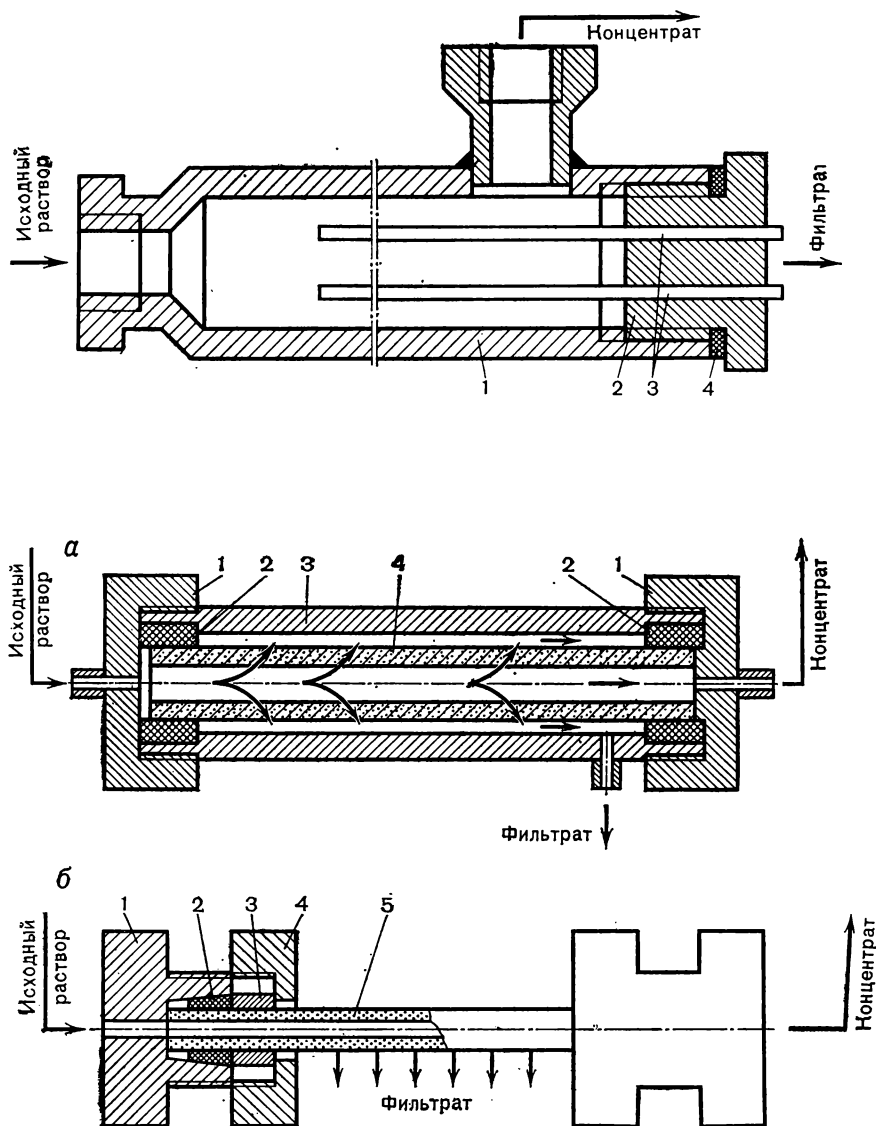
РИС. III-7.

Схема ячейки (тип IV) для капиллярно-пористых стеклянных мембран:
1 — корпус; 2 — трубная решетка; 3 — мембрана; 4 — прокладка.

РИС. III-8.

Схема ячейки (тип V) для трубчатых динамических мембран:

а — с корпусом: 1 — гайки (упорная и подвижная); 2 — сальниковое уплотнение; 3 — корпус; 4 — пористая трубка; б — без корпуса: 1 — гайка упорная; 2 — уплотнитель; 3 — втулка; 4 — гайка поджимная; 5 — пористая трубка.



Для исследования процесса разделения с помощью капиллярно-пористых стеклянных мембран может быть использована ячейка (тип IV), представленная на рис. III-7. Ячейка состоит из трубчатого корпуса 1, в который ввинчивается трубная решетка 2 с вклеенными эпоксидной смолой капиллярами 3. Противоположный конец капилляров запаян. Для увеличения турбулизации разделяемого раствора пространство между капиллярами можно заполнить мелкозернистым материалом.

Ячейка (тип V) для изучения процесса образования динамических мембран, в которых в качестве основы используются пористые трубки, представлена на рис. III-8. Пористая трубка 4 (рис. III-8, а) закрепляется в корпусе 3 ячейки с помощью гаек 1 и сальниковых уплотнений 2. Исходный раствор может подаваться как внутрь пористой трубки 4 (как показано на рисунке), так и снаружи (т. е. в кольцевой зазор между корпусом 3 и пористой трубкой 4). Более просто устроена ячейка без корпуса (рис. III-8, б).

ПРОМЫШЛЕННЫЕ АППАРАТЫ И УСТАНОВКИ

К аппаратам промышленных масштабов предъявляются требования, определяемые условиями их изготовления и эксплуатации. Прежде всего, промышленные аппараты для осуществления мембранных процессов, в том числе и для обратного осмоса и ультрафильтрации, должны иметь большую рабочую поверхность мембран в единице объема аппарата. Они должны быть простыми в сборке и монтаже ввиду необходимости периодической смены мембран. При движении жидкости по секциям или элементам аппарата она должна равномерно распределяться над мембранной поверхностью и иметь достаточно высокую скорость течения для снижения влияния концентрационной поляризации (см. стр. 170). При этом перепад давления в аппарате должен быть по возможности небольшим. Кроме того, необходимо выполнение всех требований, связанных с работой аппаратов при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и т. д. Создать аппарат, который в полной мере удовлетворяет всем требованиям, по-видимому, невозможно. Поэтому для каждого конкретного процесса разделения следует подбирать конструкцию аппарата, обеспечивающую наиболее выгодные условия проведения именно этого процесса.

По способу укладки мембран аппараты для обратного осмоса и ультрафильтрации подразделяют на четыре основных типа: аппараты типа «фильтрпресс» с плоскокамерными фильтрующими элементами; аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами; аппараты с рулонными или спиральными фильтрующими элементами; аппараты с мембранами в виде полых волокон. В такой последовательности они будут здесь рассмотрены.

Следует отметить, что эти аппараты обычно собираются из отдельных фильтрующих элементов, или модулей, конструкция которых полностью характеризует конструкцию аппарата в целом.

АППАРАТЫ С ПЛОСКОКАМЕРНЫМИ ФИЛЬТРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (ПФЭ)

Аппараты этого типа (рис. III-9) находят применение в установках сравнительно невысокой производительности [117—121]. Основой этих аппаратов является фильтрующий элемент, состоящий из двух мембран, уложенных по обе стороны плоского пористого материала — дренажа. Дренажные листы расположены на небольшом расстоянии друг от друга (0,5—5 мм), образуя межмембранное пространство для потока разделяемого раствора. Пакет фильтрующих элементов зажимается между двумя фланцами и стягивается болтами. Разделяемый раствор последовательно проходит через все фильтрующие элементы, концентрируется и удаляется из аппарата. Прошедший через мембрану фильтрат уходит через дренажные слои в радиальном направлении.

Фирмой «Аэроджет Дженерал Корпорэйшн» разработан аппарат типа «фильтр-пресс» производительною 4 м³/сут, состоящий из 45 ПФЭ. Фильтрующие элементы аппарата представляют собой пластмассовые диски диаметром 400 мм, состоящие из двух одинаковых пластин толщиной 1,5 мм, в которых прорезаны трапециевидные

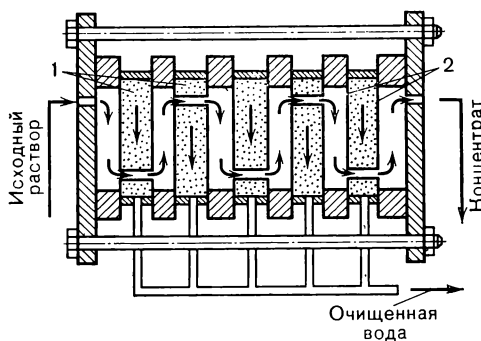


РИС. III-9.

Схема многокамерного аппарата типа «фильтр-пресс»:

1 — пористые пластины; 2 — мембраны.

щели шириной 0,25 мм к вершине и 1,12 мм книзу. Пластины соединяют так, чтобы широкие прорезы были обращены внутрь диска под прямым углом друг к другу. При этом щели образуют систему каналов для отвода фильтрата. С целью снижения концентрационной поляризации в межмембранном пространстве установлены турбулизаторы из полистирола, образующие канал шириной 12 и высотой 1 мм. Горизонтальная дырчатая полка турбулизатора делит канал пополам по высоте, что еще больше способствует турбулизации потока. После успешных длительных испытаний этого аппарата по его прототипу была создана крупная установка (200 м³/сут по опресненной воде).

Мембранный аппарат установки (рис. III-10) выполнен в виде массивного стального цилиндра, в котором размещено 9 блоков ПФЭ, имеющих общую осевую трубу для отвода фильтрата. Эта труба одновременно является стяжным элементом. Поскольку скорость раствора по ходу аппарата уменьшается из-за отвода фильтрата, то

РИС. III-10.

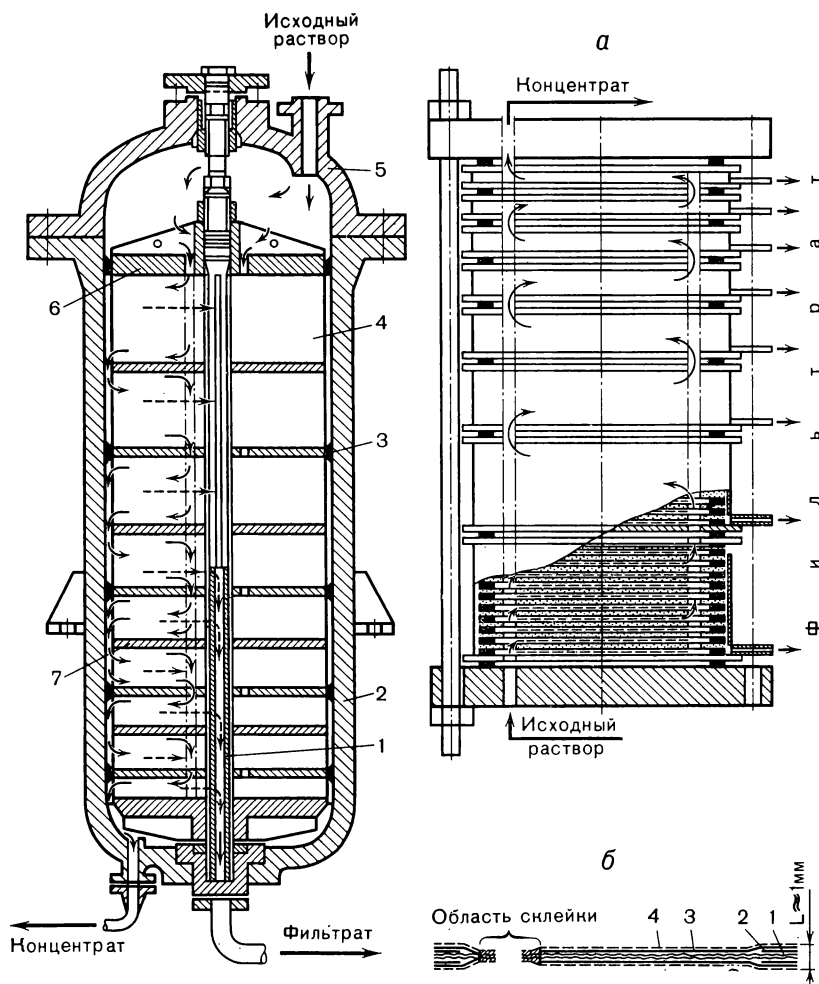
Плоскокамерный аппарат с осевой трубой:

1 — осевая труба; 2 — корпус; 3 — уплотнительное кольцо разделительного диска; 4 — мембранный пакет; 5 — крышка; 6 — опорная плита; 7 — разделительный диск.

РИС. III-11.

Многосекционный бескорпусный аппарат типа «фильтрпресс»:

а — аппарат; б — элемент аппарата; 1 — дренаж; 2 — кольцо; 3 — лист ватмана; 4 — мембрана.



каждый последующий блок содержит меньше элементов, чем предыдущий. Разделительные диски 7 между блоками направляют раствор поочередно от центра к периферии блока, и наоборот. Всего в аппарате установлено 250 фильтрующих элементов диаметром 900 мм общей площадью мембран 260 м². Дренажные пластины и турбулизаторы из пластмассы имеют систему отверстий и щелей для отвода фильтрата.

Недостатком таких аппаратов является наличие центральных перетоков, которые снижают полезную площадь мембран и могут явиться причиной локальной разгерметизации и утечки раствора в фильтрат. Кроме того, дренажные пластины и турбулизаторы (на рисунке не показаны) конструктивно сложны и требуют высокой точности изготовления. Устройство надежных уплотнений между элементами как в центральной части, так и на периферии сопряжено со значительными трудностями. Сборка аппарата должна производиться с помощью специального домкрата, так как необходимое для уплотнения усилие очень велико.

Для повышения плотности укладки мембран в аппарате фирмы «Юнион Карбайд» мембранное пространство высотой около 1 мм образовано гофрированными перфорированными листами из винипласта. Дренаж выполнен из пористых пластмассовых листов толщиной 1 мм. Недостатком этого аппарата является сложность и ненадежность уплотнения стыков между мембранами и отводящими фильтрат коллекторными трубками.

Выполненные конструктивные разработки, их проверка и анализ литературного материала позволили сформулировать [1] основные рекомендации по созданию аппаратов типа «фильтрпресс»:

предпочтительной является бескорпусная модель аппарата;

в бескорпусном аппарате материал дренажа должен обладать значительной механической прочностью на разрыв, чтобы выдержать усилие, равное произведению внутреннего давления на периметр и толщину прокладки;

принцип сборки элементов должен быть секционным, что облегчает сборку, обеспечивает оптимальный гидродинамический режим и придает аппарату универсальность;

с учетом требований наиболее экономичного раскроя листовых материалов для мембран, дренажей, прокладок и сепараторов наиболее целесообразной формой элемента в плане является прямоугольная;

при массовом производстве прокладки и сепарационные листы должны формоваться одновременно в виде одной детали.

В бескорпусных аппаратах межмембранное пространство образовано тонкими (0,8—1 мм) прокладками (рис. III-11, а), которые при плотном обжатии фланцев анкерными или центральными стяжными болтами за счет сил трения передают усилия от внутреннего давления на дренаж. Таким образом достигается значительная экономия материала и плотность укладки мембран в аппарате увеличивается до 300 м²/м³. Переточные отверстия для прохода раствора выполнены в самом фильтрующем элементе, а герметичность перетоков обеспечивается склеиванием мембраны и дренажного материала (рис. III-11, б).

Сборка элементов в бескорпусных аппаратах выполняется посекционно, причем число элементов в секциях по ходу раствора уменьшается, что обеспечивает оптимальный гидродинамический режим в аппарате. Параллельное движение раствора между элементами каждой

секции организовано с помощью коллектора, образуемого переточными отверстиями, которые расположены по одной оси. Секции между собой соединены последовательно.

В результате исследований и поиска оптимальной конструкции плоскорамных разделительных элементов был создан и испытан [118] аппарат плоскорамного типа «МХТИ-1» производительностью $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$; рабочая поверхность мембраны 85 м^2 .

Аппарат представляет собой вертикальную колонну (рис. III-11, а), состоящую из восьми секций и двух фланцев, стянутых несущими шпильками. Фильтрат выводится самотеком отдельно из каждой секции. Между собой секции уплотняются резиновыми прокладками. Каждая секция аппарата представляет собой пакет мембранных элементов (рис. III-11, б), чередующихся с уплотнительными прокладками 2. Пакет уложен в цилиндрическую обечайку. Паронитовые прокладки толщиной 1 и шириной 40 мм, уложенные между мембранными элементами, обеспечивают герметичность секции, а при обжатии шпильками за счет сил трения передают усилие рабочего давления, достигающего 10 МПа (100 кгс/см^2), на дренажный материал. Это позволяет в данной конструкции обойтись без специального прочного корпуса и существенно снизить металлоемкость аппарата. Кроме того, прокладки образуют межмембранные каналы для протока разделяемого раствора, в которые уложены сепараторы-турбулизаторы из крупноячеистой полимерной сетки, улучшающие гидродинамические условия процесса и предотвращающие соприкосновение мембранных элементов.

Переточные отверстия всех мембранных элементов секции совпадают, образуя коллекторы для входа раствора в секцию, распределения его между мембранными элементами и выхода в следующую секцию. Число мембранных элементов в каждой последующей секции по ходу раствора в аппарате (снизу вверх) уменьшается, что обеспечивает необходимую скорость раствора в любом межмембранном канале.

Мембранный элемент (рис. III-11, б) диаметром 450 мм и площадью фильтрации $0,21 \text{ м}^2$ состоит из двух мембран 4, уложенных по обе стороны дренажного слоя 1, образованного между двумя латунными сетками с ячейками размером 71 мкм. Под мембрану уложен лист ватмана 3 для улучшения условий ее прилегания к дренажному слою. Между ватманом и латунной сеткой располагаются кольца 2 из тонкого жесткого материала, предохраняющие мембраны и ватман от продавливания в ячейки сетки в зоне обжатия. Этим обеспечивается надежный отвод фильтрата из дренажного слоя мембранного элемента наружу. В районе переточных отверстий мембраны и латунные сетки приклеены клеевой композицией на основе клея «Циакрин». Конструкция аппарата позволяет подбирать необходимый гидродинамический режим течения раствора, изменяя толщину уплотнительных прокладок и число мембранных элементов в каждой секции.

Аппарат работает следующим образом. Исходный раствор поступает через штуцер нижнего фланца и, концентрируясь, последовательно проходит через все восемь секций. Сконцентрированный раствор уходит через штуцер верхнего фланца. В каждой секции раствор движется параллельными потоками по всем межмембранным каналам. Пройдя вдоль мембран, раствор собирается в выходном коллекторе секции и поступает во входной коллектор следующей секции. Фильтрат уходит через дренажные сетки и сливается через отводные патрубки.

Основной технологической операцией при сборке аппарата является изготовление мембранных элементов. Для изготовления одного элемента необходимо две мембраны диаметром 450 мм, два круга из латунной дренажной сетки и ватмана того же диаметра и два кольца из жесткого листового материала (например, лавсановой пленки толщиной 50—70 мкм) диаметром 450 и шириной 40 мм. В одной из дренажных сеток и в обоих кругах ватмана предварительно пробивают по два диаметрально противоположных отверстия для перегогов (расстояние между центрами отверстий $335 \pm 1 \text{ мм}$). Для предотвращения контакта края сетки с мембраной и возможного повреждения мембраны отверстие в сетке по диаметру выполняют больше (35 мм),

чем отверстие в ватмане (30 мм). Заготовки из ватмана должны быть влажными во избежание его деформации. Для формирования переточных отверстий используют клеевую композицию следующего состава: 400 масс. ч. клея «Циакрин» (ЭО ТУ 14П-1240—71), 1 масс. ч. полиметилметакрилата в порошке, 2 масс. ч. аэросила.

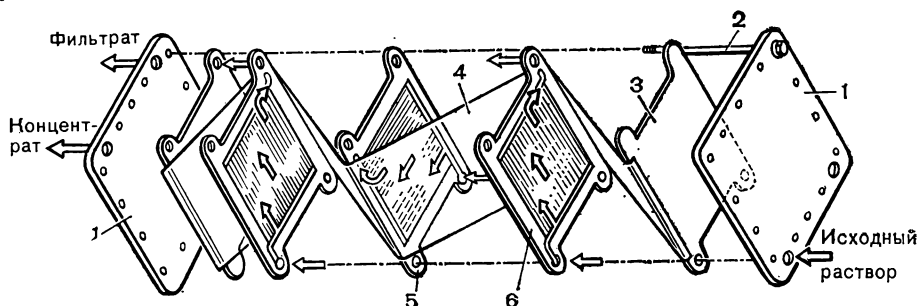
Сборку элементов проводят в оправке, которая представляет собой круг из нержавеющей стали с четырьмя симметрично приваренными центрирующими бортиками высотой 50 мм. При изготовлении элементов первый лист мембраны укладывают на влажную поверхность паронита активной стороной вниз, а другую сторону подсушивают фильтровальной бумагой. Далее последовательно накладывают заготовку из ватмана, лавсановое кольцо, заготовку дренажной сетки (без отверстий), дренажную сетку (с отверстиями), второе лавсановое кольцо и вторую заготовку ватмана таким образом, чтобы все отверстия перетоков совпадали. В отверстия в ватмане и сетке заливают по 0,5 мл клеевой композиции и сверху накладывают вторую мембрану, предварительно подсушенную с неактивной стороны. Места склейки обжимают в течение 10—15 с и в центре склеенной области пробивают переточное отверстие диаметром 15 мм. Эту операцию необходимо проводить в первые 2—3 мин после склеивания, когда место склейки еще эластичное. Для надежности склейки кромку переточных отверстий дополнительно промазывают клеем. Готовые разделительные элементы хранят в воде.

Сборку секций проводят следующим образом. На дно обечайки укладывают паронитовую прокладку, а внутрь его — сепаратор-турбулизатор. Необходимо следить за тем, чтобы края сепаратора не перекрывали прокладку. Первый разделительный

РИС. III-12.

Аппарат с непрерывной ленточной мембраной:

1 — фланцы; 2 — стягивающий болт; 3 — уплотнительная пластина; 4 — мембрана; 5 — дренажная пластина; 6 — разделительная пластина.



элемент укладывают таким образом, чтобы одно из его переточных отверстий совпадало с отверстием в нижнем фланце. Сборку секций продолжают до набора необходимого числа элементов. Собранный пакет накрывают верхним фланцем, отверстие в котором должно совпадать с коллектором переточных отверстий, противоположным коллектору нижнего фланца. Затем фланцы секции стягивают монтажными шпильками, а собранные секции укладывают на хранение в ванну с водой.

Для сборки аппарата в паз нижнего фланца вкладывают уплотнительную резиновую прокладку, на которую ставят секцию № 1 с наибольшим числом элементов. Отверстия во фланце аппарата при стыковке должны совпадать со входным отверстием в днище секции. Аналогичным образом укладывают остальные секции, после чего опускают верхний фланец и всю сборку стягивают несущими шпильками, которые обеспечивают герметичность аппарата как между разделительными элементами, так и между секциями.

Конструкция аппарата обеспечивает необходимый гидродинамический режим течения раствора, допускает многократный демонтаж и монтаж, при массовом производстве разделительных элементов позволяет обойтись несложным технологическим оборудованием и легко механизировать производственный процесс. Аппарат отличается небольшой металлоемкостью ввиду отсутствия прочного корпуса.

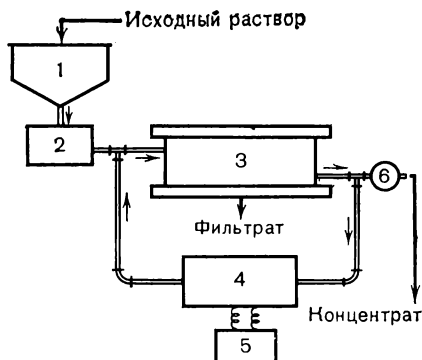
Исследовательские и конструкторские работы привели к созданию принципиально новых конструкций плоскораменных аппаратов [117]. На рис. III-12 показано, как осуществляется сборка аппарата, разработанного Эсмондом [119]. Аппарат состоит из двух несущих фланцев 1, стягиваемых болтами 2. Под фланцами расположены две уплотнительные пластины 3, между которыми находится пакет из фильтрующих элементов и разделительных пластин 6. Аппараты такого типа могут использоваться для ультрафильтрации и обратного осмоса.

Применение мембранных процессов, особенно ультрафильтрации, осложняется явлением концентрационной поляризации, устранение которой лишь увеличением скорости прокачивания раствора над поверхностью мембран не всегда возможно, особенно, если необходимо разделить высококонцентрированные или вязкие растворы. Для этих случаев был предложен аппарат, в котором межэлементные камеры

РИС. III-13.

Схема установки аппарата с заполнением межэлементных камер шариками:

1 — емкость; 2 — насос; 3 — мембранный аппарат; 4 — циркуляционный насос; 5 — таймер; 6 — расходомер.



заполнены пластмассовыми шариками, а переточные отверстия фильтрующих элементов перекрыты сеткой [120]. Шарик не полностью заполняет камеры и при работе циркуляционного насоса, который короткими пульсациями перекачивает жидкость то в одном, то в противоположном направлении (рис. III-13), совершают колебания в камерах, механически воздействуя на поверхностный слой мембраны.

В аппарате, разработанном Беловым с сотр. [117], фильтрующий элемент выполнен в виде прямоугольной дренажной пластины, обернутой мембраной, переточные отверстия отсутствуют, а разделяемый раствор подается одновременно на все или несколько фильтрующих эле-

ментов. Пакет из фильтрующих элементов и уплотнительных прокладок, представляющих собой узкие полосы, расположенные по двум боковым краям элементов, сжимается между двумя несущими фланцами. К торцам набранного пакета подсоединяются два фланца, которые герметизируют аппарат с помощью торцевых прокладок из мягкой резины. На торцевых фланцах расположены штуцеры для ввода в аппарат разделяемого раствора и вывода концентрата. Фильтрат выводится из аппарата через открытые стороны дренажных пластин и стекает в сборники.

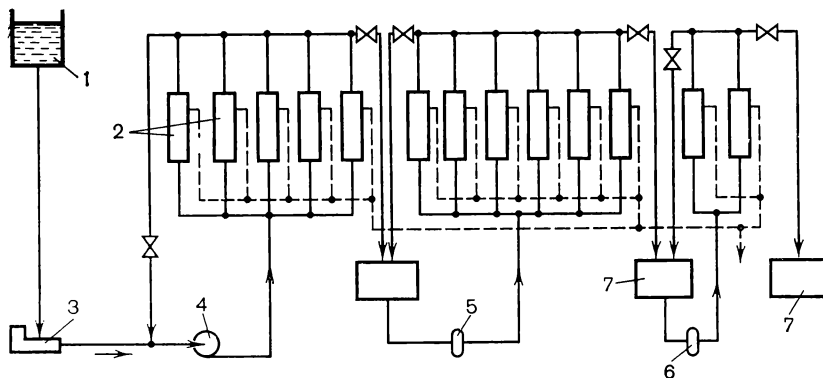
На основе таких аппаратов создана [117] установка для концентрирования и очистки ферментных препаратов методом ультрафильтрации (рис. III-14). Установка оснащена двенадцатью аппаратами 2 общей рабочей поверхностью 23 м². В исходной культуральной жидкости около 3% сухого вещества с небольшим содержанием ферментов. Конечное содержание сухих веществ 30—45%. Производительность установки 150—250 л/ч. Полученный концентрат представляет собой густой сироп.

Фирмой «Дорр-Оливер» (США) разработан и выпускается аппарат с плоскими фильтрующими элементами, в котором отсутствуют не только перетоки, но и разделительные прокладки. В аппарате впервые осуществлен принцип блочной сборки и замены фильтрующих элементов, что значительно упростило монтаж аппаратов. Аппарат состоит из прочного корпуса прямоугольного сечения, который закрывается крыш-

РИС. III-14.

Схема ультрафильтрационной установки ВНИИПрБ-2:

1 — емкость для исходного раствора; 2 — ультрафильтрационные аппараты;
3 — насос-дозатор; 4, 6 — насосы; 7 — емкости для концентрата.



кой (рис. III-15). К крышке 2 крепятся секции из мембранных элементов, состоящих из дренажной пластины 4, одной стороной закрепленной в несущей плите 3, и нанесенной на ее поверхность полупроницаемой мембраны. Мембрана отливается непосредственно на дренажные пластины 4 простым окунанием собранной секции в раствор мембранообразующего вещества. Фильтрат после мембраны по дренажным пластинам проходит сквозь несущую плиту и собирается над ней, а затем по системе малых каналов поступает в общий коллектор 5. Аппараты легко собираются в батарею, в которой можно создать и последовательный, и параллельный ток разделяемого раствора. После выхода мембраны из строя ее растворяют и на очищенные секции наносят новый полупроницаемый слой.

Аппараты типа «фильтрпресс» отличаются простотой изготовления, удобством монтажа и эксплуатации, возможностью быстрой замены мембран. В этих аппаратах процесс разделения проводится при сравнительно высоких скоростях раствора (вследствие незначительного зазора между соседними мембранами), что позволяет существенно снизить влияние концентрационной поляризации. Поэтому аппараты типа «фильтрпресс» особенно перспективны для проведения ультрафильтрационных процессов.

Основным недостатком этих аппаратов является относительно невысокая удельная поверхность мембран — $60\text{--}300\text{ м}^2/\text{м}^3$ объема аппарата. Кроме того, в них сборка и замена мембран обычно производится вручную.

АППАРАТЫ С ТРУБЧАТЫМИ ФИЛЬТРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (ТФЭ)

Трубчатый фильтрующий элемент представляет собой сменный и обычно неразъемный узел аппаратов для проведения обратного осмоса и ультрафильтрации, состоящий из полупроницаемой мембраны и дренажного каркаса (рис. III-16). Дренажный каркас, как правило, вы-

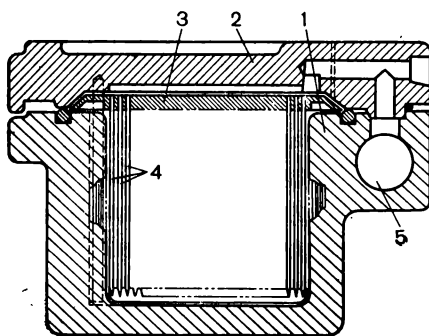


РИС. III-15.

Аппарат фирмы «Дорр-Оливер»:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — несущая плита; 4 — дренажные пластины с нанесенными на них мембранами; 5 — коллектор для сбора и отвода фильтрата.

полняется из трубки 1, обеспечивающей прочность элемента и отвод фильтрата, и мелкопористой подложки 3, исключающей вдавливание мембраны 2 в дренажные каналы трубки 1 под воздействием рабочего давления смеси.

По конструкции ТФЭ выполняются трех типов — с полупроницаемой мембраной 2 на внутренней (рис. III-16, а) или наружной (рис. III-16, б) поверхности трубки и с комбинированным (рис. III-16, в) ее расположением [122]. ТФЭ с мембраной, расположенной на внутренней поверхности каркаса, имеют следующие общие для данного типа конструкции преимущества:

малая материалоемкость из-за отсутствия напорного корпуса;
незначительное гидравлическое сопротивление потоку фильтрата в связи с небольшой длиной дренажного канала;

хорошие гидродинамические условия работы мембраны, так как обеспечивается равномерность потока раствора во всех точках ее поверхности;

возможность механической очистки элементов от осадка без их разборки;

защищенность мембраны от повреждения во время установки ТФЭ в аппараты.

Недостатками такой конструкции являются:

малая удельная рабочая поверхность мембран (отношение рабочей поверхности мембран к единице объема ТФЭ);

повышенные требования к точности формирования внутреннего диаметра каркаса;

невозможность осуществления визуального контроля процесса формирования мембран.

Конструкции с мембраной, расположенной на наружной поверхности трубки, обеспечивают возможность получения ТФЭ малых диаметров, что значительно увеличивает удельную рабочую поверхность мембран. Кроме того, они не требуют соблюдения высокой точности диаметра опорной поверхности каркаса, позволяют осуществлять визуальный контроль процессов формирования, но лишены остальных преимуществ, которыми обладают ТФЭ с мембраной, расположенной внутри каркаса.

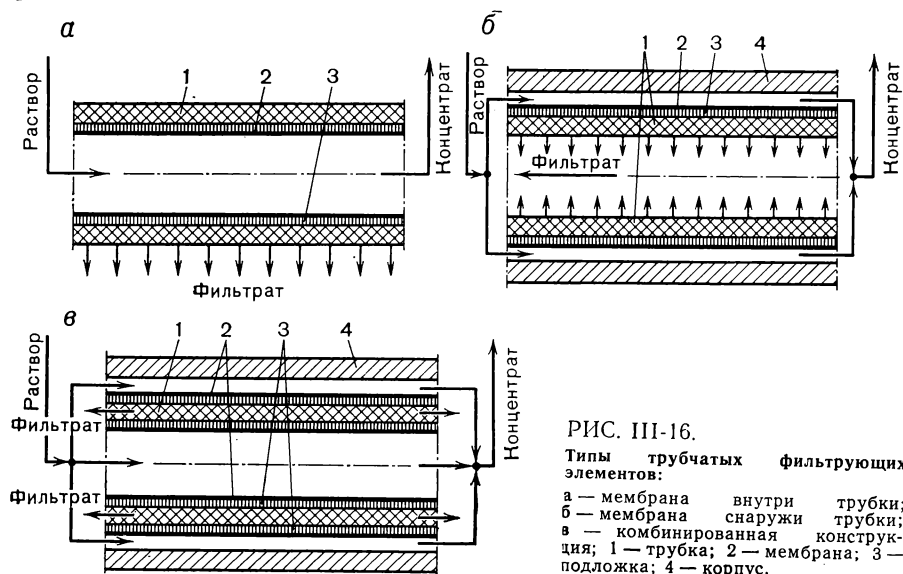


РИС. III-16.

Типы трубчатых фильтрующих элементов:

а — мембрана внутри трубки;
б — мембрана снаружи трубки;
в — комбинированная конструкция; 1 — трубка; 2 — мембрана; 3 — подложка; 4 — корпус.

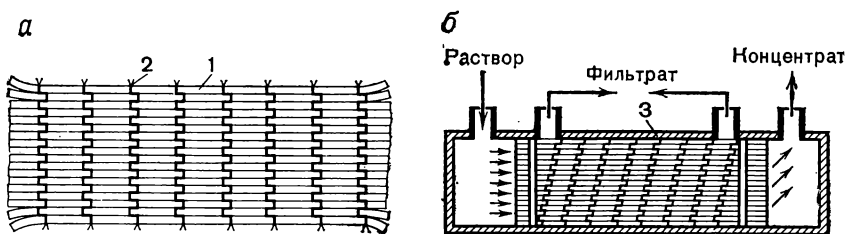
ТФЭ с комбинированным расположением мембраны имеют в 1,6—1,8 раза большую удельную рабочую поверхность, чем описанные выше конструкции. Однако, кроме недостатков, характерных для ТФЭ с мембранами, расположенными на внутренней и наружной поверхностях трубок, в таких конструкциях создаются значительные гидравлические сопротивления из-за большой длины каналов для отвода фильтрата в продольном направлении. Вследствие указанных недостатков эти конструкции ТФЭ не нашли широкого промышленного использования.

Наряду с указанными типами конструкций ТФЭ при малых рабочих давлениях (например, для ультрафильтрации) мембрану используют без трубки или армируют ее в процессе формования тканым рукавом. Диаметр таких мембран обычно не превышает 3—5 мм. Это значительно повышает удельную рабочую поверхность мембран и снижает материалоемкость аппаратов. С целью предохранения таких мембран от прогиба и излома, а также для создания удобства при сборке аппаратов мембраны формируются в виде монолитных блоков или соединяются друг с другом гибкой связью 2 (рис. III-17) с образованием при сворачивании в рулон подвижного пакета. Концы такого пакета заливаются смолой так, чтобы каналы трубчатых мембран 1 оставались открытыми. Блок устанавливается в корпус аппарата 3 и уплотняется по торцам, которые отделяют напорные камеры от камеры сбора фильтрата. Такие конструкции нашли ограниченное применение из-за низкой прочности пористых мембран, но при устранении этого недостатка могут быть весьма перспективными.

Исходя из анализа описанных выше конструкций, предпочтение следует отдать ТФЭ с полупроницаемой мембраной, расположенной на внутренней поверхности каркаса, так как в случае их применения ма-

РИС. III-17.

Блок капиллярных мембран (а) и аппарат (б) на его основе:
1 — трубка (капилляр); 2 — гибкая связь трубок; 3 — корпус.



териалоемкость аппаратов и энергоемкость процесса разделения ниже. Этот вывод подтверждается опытом промышленной эксплуатации оснащенных такими ТФЭ аппаратов для обратного осмоса и ультрафильтрации, которые выпускаются фирмами «Филко Форд», «Рамикон», «Хавенс», «Абкор», «Порталс», «Америкэн радиатор энд стандарт санитари

корпорейшин» и др. В то же время для сравнительной оценки различных типов ТФЭ большое значение имеют способы их изготовления, которые определяют технологические возможности той или иной конструкции и могут оказать решающую роль при экономическом обосновании выбора типа ТФЭ для промышленного освоения.

Способы изготовления пористых трубчатых каркасов (опор и подложек). Пористые трубчатые опоры изготавливают различными способами: набивкой на оправу нескольких слоев филаментного синтетического волокна или стекловолокна с последующей частичной пропиткой образованной конструкции смолой, плетением рукавов из синтетических нитей или нержавеющей проволоки, перфорацией металлических труб, прессованием из керамических, металлокерамических или пластмассовых порошковых материалов, пропиткой наполнителя термопластами, а также на основе поропластов. С целью снижения гидравлического сопротивления потоку фильтрата в плетеных и витых опорах между слоями иногда укладывают продольные волокна, а в непористых опорах на рабочей поверхности делают продольные пазы. С этой же целью иногда опоры изготавливают из пучков волокон или из гофрированной ткани, образующей после ее пропитки смолой и отверждения жесткий пористый каркас с продольными каналами для отвода фильтрата [122].

В качестве подложек используются различные виды бумаги, пропитанные смолами филаментные волокна или волокнистые материалы, текстильные ткани, пластмассовые сетки, мелкопористые поропласты или специальные покрытия. Изготовление подложек аналогично изготовлению опор из соответствующих материалов и очень часто проводится одновременно, в едином технологическом процессе.

Для исключения возможности попадания разделяемого раствора в фильтрат торцы каркасов герметизируются пластмассой или закрываются втулками, непроницаемыми для разделяемой жидкости. К пористым трубчатым опорам и подложкам предъявляются следующие основные требования:

- высокая прочность при небольшой толщине;
- инертность по отношению к разделяемым веществам;
- химическая стойкость и микробиологическая инертность, соответствующие санитарно-гигиеническим нормам и требованиям;
- гладкость и плотность опорной поверхности для избежания продавливания мембран в поры подложки;
- малое гидравлическое сопротивление потоку фильтрата;
- технологичность способа изготовления;
- низкая стоимость исходных материалов.

Первым трем требованиям наиболее полно соответствуют опоры из металлических нержавеющей тканей, сеток, труб, которые используются там, где важны прочность, коррозионная стойкость и теплостойкость. Использование хлопковых тканей ограничено температурой, высоким и низким значениями рН, чувствительностью к бактериям и грибкам.

Стекловолокно — одно из самых дешевых, стабильных и инертных материалов, устойчивое в кислотах, щелочах, при высокой температуре, против бактерий и грибков, малопластично и плохо сопротивляется истиранию. Эти показатели несколько улучшаются при пропитке стекловолокна смолами, однако при этом усложняется технология производства и повышается стоимость каркасов. Наиболее технологичны в изготовлении пористые пластмассовые трубки и гладкие стержни с продольными пазами на рабочей поверхности, получаемые методом экструзии, но их прочность недостаточна для высоких давлений.

Подложка должна быть мелкопористой и в то же время обладать незначительным гидравлическим сопротивлением потоку фильтрата. Для подложек используются серийно выпускаемые промышленностью ТФЭ, чаще всего специальные сорта бумаги или тканей из тонкого синтетического волокна, пропитанные смолами. Необходимо отметить, что в ТФЭ с мембраной, расположенной на внутренней поверхности каркаса, рабочее давление подвергает подложку и опору растяжению, что увеличивает их проницаемость во время работы. Это явление особенно характерно для ТФЭ с плетеным каркасом.

Способы формования трубчатых мембран и изготовления ТФЭ. Трубчатые мембраны формируются, как правило, из концентрированных растворов ацетатов целлюлозы или полиамидов и имеют, так же как и плоские мембраны (см. стр. 48), асимметричную структуру, состоящую из тонкого и плотного активного (селективного) поверхностного слоя и пористого подслоя.

В процессе эксплуатации мембрана селективным слоем обращена к разделяемой системе. Трубчатые полупроницаемые мембраны можно получать следующими основными способами: нанесением формовочного раствора на трубчатую поверхность шаблона с последующей коагуляцией, литьем формовочного раствора из кольцевой фильеры в осадительную ванну, формованием трубки из плоской полупроницаемой мембраны.

Нанесение формовочного раствора на трубчатую поверхность шаблона проводят смачиванием внутренних или наружных поверхностей формовочным раствором (избыток раствора стекает с поверхности). Такой метод можно применять только для относительно низковязких (вязкостью до нескольких пуаз) полимерных растворов. Толщина получаемого слоя неодинакова по длине трубчатой поверхности (из-за наплывов) и не может регулироваться в процессе его нанесения, что затрудняет промышленное использование такого способа, несмотря на его простоту.

Формовочные растворы, имеющие более высокую вязкость, можно наносить относительным перемещением кольцевой фильеры 1 (рис. III-18) и трубки 2 вдоль общей оси, или движением жесткого самоцентрирующегося формователя 1 (рис. III-19) в трубчатом канале шаблона 2 под воздействием гибкой тяги 3, силы тяжести, сжатого

газа или электромагнитного поля. Формовочный раствор в этих случаях должен находиться впереди движущегося формователя. После испарения части растворителя и порообразователя с поверхности нанесенного слоя (предформования) и обработки его в осаждающей жидкости (формования) полученная полупроницаемая трубчатая мембрана удаляется с поверхности шаблона и может быть использована для изготовления ТФЭ. Способ прост, но имеет ряд существенных недостатков, основные из которых: необходимость высокой точности и чистоты обработки поверхности шаблона и формующего устройства; периодичность процесса из-за ограниченной длины шаблона; трудоемкость и сложность удаления отформованной мембраны с шаблона.

Первый из указанных недостатков частично устраняется применением упругих формователей (например, в виде наполненных газом резиновых оболочек, упругих эллипсоидов вращения) или использованием в качестве формователей газовых пузырьков, движимых давлением осаждающей жидкости. Толщина получаемой в этих случаях мембраны зависит от вязкости формовочного раствора, скорости движения и упругости формователей, поэтому трудно регулируема. Нанесение формовочного раствора напылением, в том числе в электростатическом поле, обеспечивает получение мембраны более равномерной толщины по длине трубчатой поверхности. Такие мембраны менее требовательны к

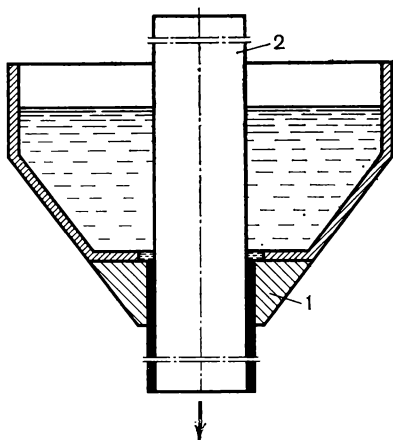


РИС. III-18.

Схема нанесения формовочного раствора на наружную стенку трубки:
1 — филъера; 2 — трубка.

точности изготовления шаблона, однако не устраняют остальных указанных недостатков. Кроме того, во всех описанных способах нанесения формовочного раствора технологические характеристики (селективность и проницаемость) мембраны могут быть неодинаковы вследствие неравноценности условий, при которых происходит образование селективного слоя по длине трубчатой мембраны (особенно формируемой в трубчатых каналах).

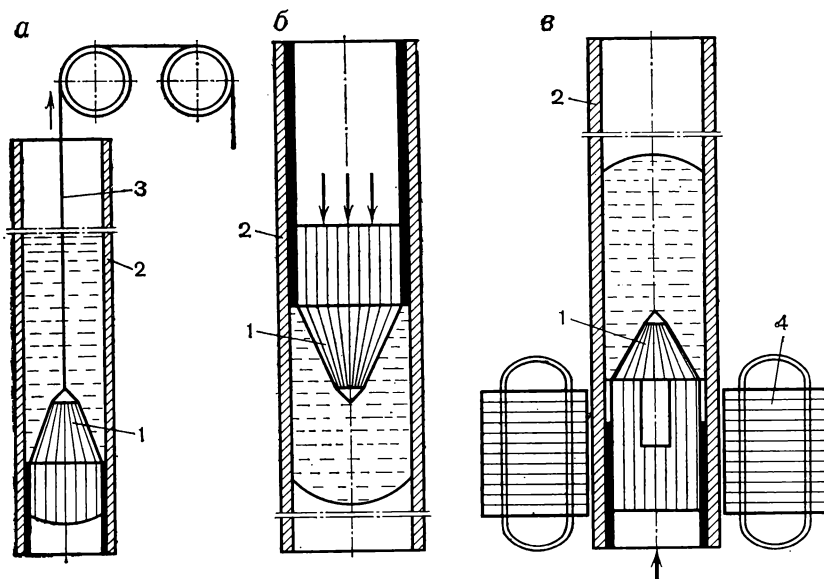
Непрерывное формование трубчатой полупроницаемой мембраны можно производить *литьем формовочного раствора в осадительную ванну* (рис. III-20). Формовочный раствор выдавливается из кольцевой фильеры 1, наружный срез которой погружен в осаждающую жидкость. Газ (воздух) в камеру подсушки 2 подается по трубке (шаблону) 4. Уровень осаждающей жидкости (воды) в камере подсушки регулируется давлением подаваемого газа, который затем вместе с парами растворителя и частью осаждающей жидкости удаляется по трубке 5, проходящей через центр фильеры. Полученная трубчатая мембрана 3 обрезается на необходимую длину и может быть установлена в каналах пористого каркаса или соединена в блок. Управление процессом образования селективного слоя при этом способе формования достаточно сложное, так как регулирование времени подсушки производится изменением давления газа, что одновременно изменяет и скорость испарения растворителя, а также может привести к деформации трубчатой мембраны. Промышленное применение этого способа, видимо, возможно только при изготовлении капиллярных трубчатых мембран (до 3—5 мм), используемых без каркаса при небольших давлениях.

Трубчатую мембрану можно изготавливать *формованием трубки из плоской полупроницаемой пленки* (рис. III-21). При таком способе

РИС. III-19.

Схема движения формователя в трубчатом канале под воздействием гибкой тяги (а), давления газа (б) и электромагнитного поля (в):

1 — формователь; 2 — трубка (шаблон); 3 — трос; 4 — электромагнит.



полоса плоской мембраны 2 наматывается спирально на цилиндрическую оправку 1 (рис. III-21, а) или сворачивается вдоль оправки (рис. III-21, б) так, чтобы ее края перекрывали друг друга (в нахлестку). Края мембраны с помощью диска 4 смачиваются специальным клеем, который окончательно затвердевает только после установки отформованной трубчатой мембраны на опорную поверхность пористого каркаса и проведения тепловой обработки (отжига). Для соединения краев полосы мембраны используют склеивающую ленту 3, непроницаемую для разделяемой смеси, или полосу мембраны, смоченную в клее.

РИС. III-20.

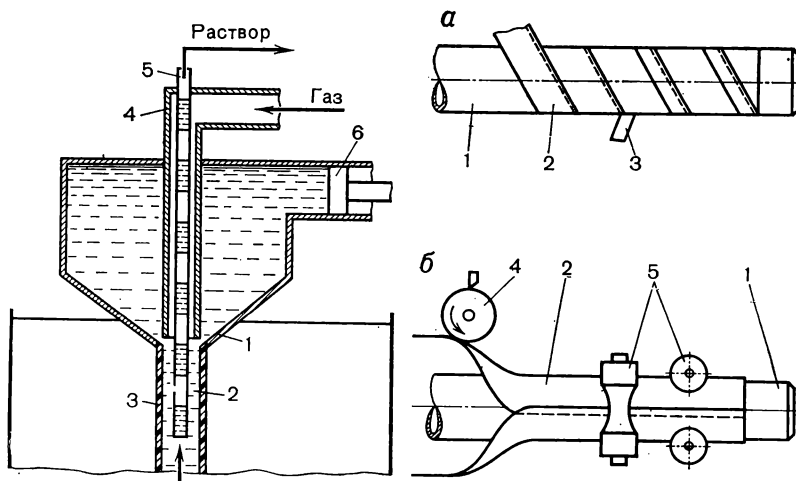
Схема непрерывного формования трубчатой мембраны:

1 — фильера; 2 — камера подсушки; 3 — мембрана; 4 — трубка (шаблон); 5 — трубка для удаления осаждающей жидкости; 6 — поршень.

РИС. III-21.

Схемы (а, б) формования трубчатых мембран из полосы плоской полупроницаемой мембраны:

1 — трубчатая оправка; 2 — плоская мембрана; 3 — склеивающая лента; 4 — диск; 5 — ролики.



Формование трубчатой мембраны из полос плоской мембраны можно проводить непрерывно, продвигая склеенную трубку по оправке вращающимися роликами 5 или полотном гибкого бесконечного транспортера.

Наряду с большими преимуществами (использование проверенной по качеству мембраны, непрерывность процесса формования, сравнительно низкие требования к точности изготовления оправки) такой способ производства трубчатых мембран имеет и существенные недостатки: наличие клеевого шва и дополнительных мест уплотнения; уменьшение рабочей поверхности мембраны за счет шва; необходимость

дополнительной обработки плоской мембраны для сохранения ее разделяющей способности во время формования трубчатой конструкции; сложность работы с полосой мембраны из-за ее малой прочности.

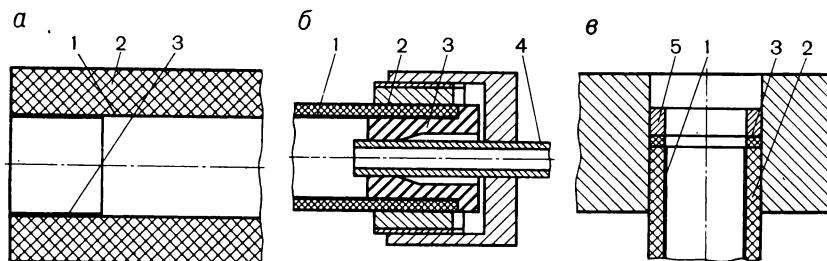
Цилиндрические концы трубчатой мембраны 1 в каркасах 2 (рис. III-22) герметизируют ее приклеивкой к подложке на участке, непроницаемом для жидкости, установкой различных упругих втулок 3, которые приклеиваются к мембране (рис. III-22, а) или прижимаются к ней распирающими металлическими трубками 4 (рис. III-22, б), торцевыми шайбами 5 (рис. III-22, в), а также давлением разделяемой смеси. Применение втулок ограничивается диаметром трубчатых мембран, а приклейка — трудоемкостью операции и ненадежностью клеевого соединения.

Фирмой «Филко Форд» предложена конструкция и способ изготовления ТФЭ, при котором отформованная трубчатая полупроницаемая мембрана 5 (рис. III-23) оплетается вначале тонким синтетическим волокном типа дакрон 4, а затем одним или несколькими слоями 2 и 3 более прочного волокна, выполняющего роль опоры. Изготовленный таким способом ТФЭ длиной несколько десятков метров сворачивается

РИС. III-22.

Уплотнение концов трубчатых мембран в каркасе приклеивкой (а), упругими втулками (б) и торцевыми шайбами (в):

1 — мембрана; 2 — каркас; 3 — втулка; 4 — трубка; 5 — шайба.



в спираль. На концах элемента закрепляются специальные фланцы 1 для соединения с металлическими трубами или другими ТФЭ. Для компенсации изменения размеров от теплового удлинения и устранения напряжений, возникающих в процессе работы ТФЭ, этой же фирмой применяется эластичное уплотнительное соединение. Такой ТФЭ имеет сравнительно малое число соединений и в то же время отличается компактностью конструкции, создающей удобство при сборке и обслуживании. Несмотря на сравнительно невысокие показатели удельной рабочей поверхности и удельного рабочего периметра мембран, а также отсутствие возможности повторного использования каркаса, малая материалоемкость и технологичность процесса изготовления ТФЭ обусловили его промышленное использование для мембранных процессов.

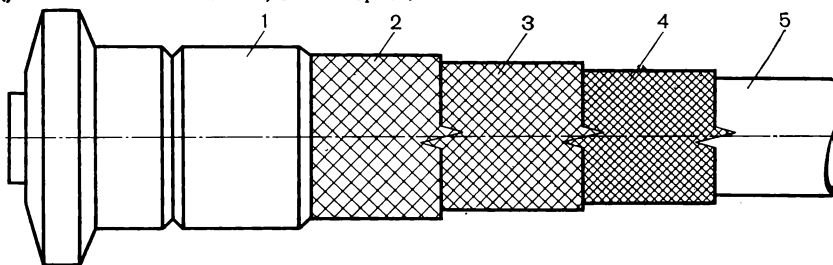
Из сказанного выше видно, что изготовление ТФЭ методом предварительного формования трубчатых полупроницаемых мембран с последующей установкой на опорную поверхность пористых каркасов — достаточно сложный и трудоемкий процесс, требующий значительных затрат ручного труда, несмотря на ряд приспособлений, предложенных для его механизации. Поэтому перспективно изготовление ТФЭ формированием трубчатой мембраны непосредственно на опорной поверхности пористого каркаса. В этом случае формирование мембран может производиться любым из перечисленных выше способов с небольшими дополнениями и изменениями. Так, при нанесении формовочного раствора требования к подложке повышаются не только по точности изготовления опорной поверхности и размеру пор, но и по обеспечению ее прочного соединения с мембраной. Кроме того, для получения мембран заданного качества перед нанесением формовочного раствора подложку и опору пропитывают твердеющим водорастворимым составом или растворителями (типа формамид, вода и др.), не растворяющими мембрану в процессе ее формования. Повышаются также требования к стабильности качества мембран, так как регенерация каркасов затруднена.

С целью увеличения длины получаемой мембраны фирмой «Калле АГ» предложен следующий способ. Ленту 1 (рис. III-24) из пористого материала, например бумаги, сворачивают на оправке 2 в трубку с

РИС. III-23.

Устройство гибкого ТФЭ фирмы «Фидко Форд»:

1 — фланец; 2—4 — оплетки из волокна; 5 — мембрана.



уплотнением продольного шва. На внутреннюю поверхность каркаса наносится слой формовочного раствора аналогично тому, как описано в предыдущем патенте. После погружения в осадительную ванну 3 полученный ТФЭ 4 на ролике 5 сплющивается, мембрана отмывается от растворителя и порообразователя и, при необходимости, подвергается отжигу. Способ весьма эффективен и представляет интерес для промышленного освоения при условии обеспечения концентричности опорной поверхности изготавливаемого каркаса в момент нанесения формовочного раствора и предохранения отформованной мембраны от ломки при ее сплющивании. Предложенные способы изготовления ТФЭ на-

несением формовочного раствора на наружную опорную поверхность пористых каркасов методом смачивания, полива, напыления не отличаются от уже описанных способов формования трубчатых полупроницаемых мембран.

Фирма «Абкор» разработала непрерывную подачу формовочного раствора по гибкой трубчатой тяге 5, соединяющей каплевидный формователь 2 с емкостью 6 (рис. III-25). Однако в этом случае из-за упругости тяги ухудшаются условия для самоцентрирования формователя, что должно приводить к увеличению разнотолщинности получае-

РИС. III-24.

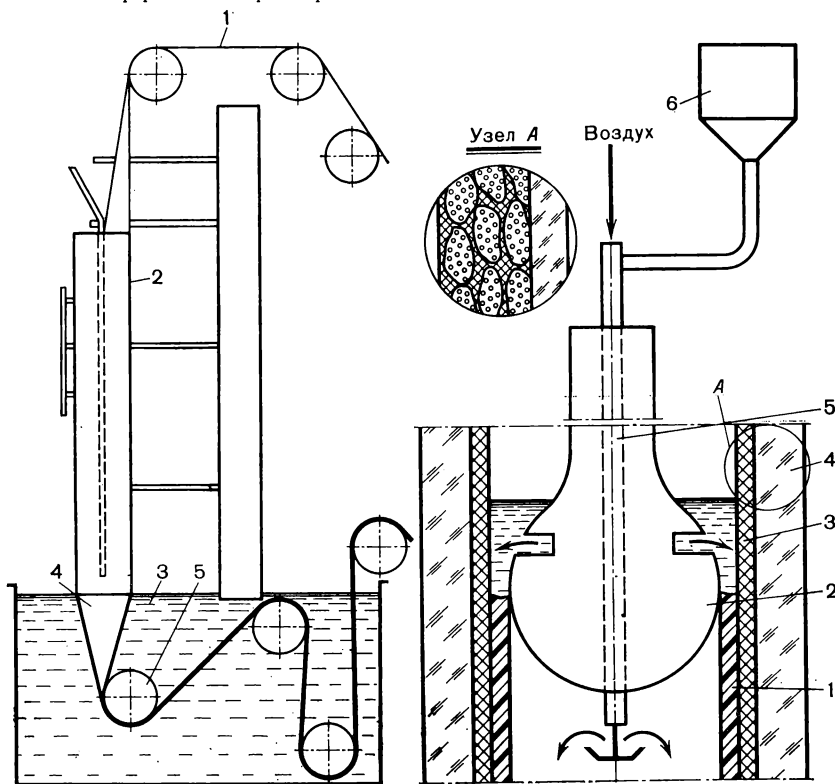
Схема непрерывного получения ТФЭ фирмы «Калле АГ»:

1 — лента из пористого материала; 2 — оправка; 3 — осадительная ванна; 4 — ТФЭ; 5 — ролик.

РИС. III-25.

Схема непрерывной подачи раствора к формованию трубчатой мембраны:

1 — мембрана; 2 — формователь; 3 — подложка; 4 — опорная труба; 5 — трубчатая тяга; 6 — емкость формовочного раствора.



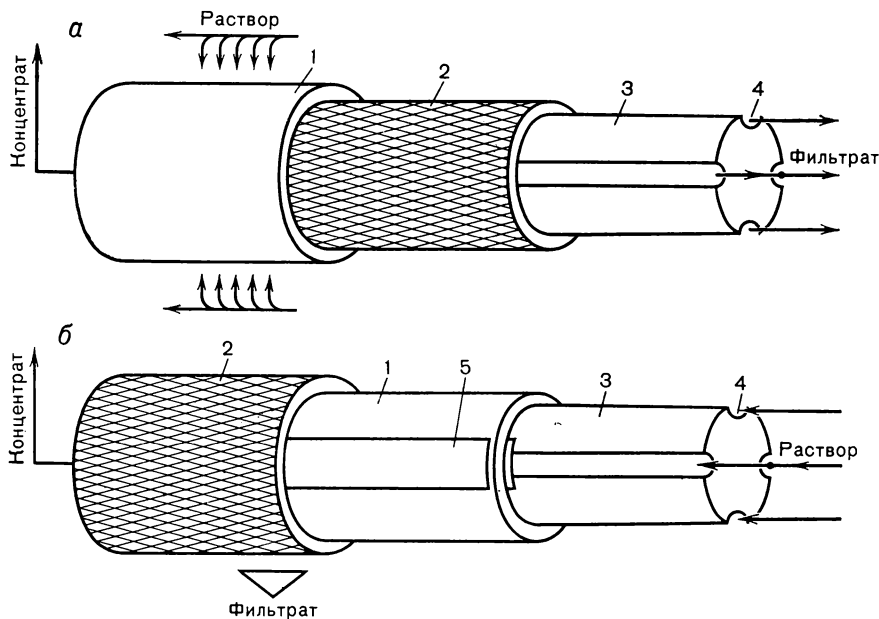
мых мембран. Одновременно с этим из-за отсутствия уплотнения между трубчатой тягой и подложкой 3, установленной в опорную трубу 4, формовочный раствор может затекать в образованную полость, препятствуя созданию необходимого избыточного давления для проникания раствора в поры подложки и загрязняя наружную поверхность тяги, которая должна быть чистой при введении в канал следующего каркаса.

Аналогично способам формования трубчатых мембран предложено осуществлять и изготовление ТФЭ из полос плоской полупроницаемой пленки. При этом обеспечиваются условия для создания непрерывного процесса, значительно сокращается трудоемкость производства, снижаются требования к точности изготовления каркаса, увеличиваются возможности конструктивной модификации ТФЭ. Так, фирмой «Мицубиси» разработаны конструкции и способ изготовления ТФЭ (рис. III-26, а), при котором сердечник 3, имеющий на поверхности продольные каналы 4 для отвода фильтрата, последовательно покрыт сетчатой подложкой 2 и полупроницаемой мембраной 1 селективным слоем наружу. Подобную же конструкцию и способ изготовления ТФЭ разработала фирма «Рамикон» (рис. III-26, б). Сердечник 3, имеющий такие же ка-

РИС. III-26.

Устройство стержневых ТФЭ с мембраной на каркасе (а) и без каркаса (б):

1 — мембрана; 2 — подложка; 3 — сердечник; 4 — продольные каналы; 5 — склеивающая лента.



налы 4, но предназначенные для прохода разделяемой смеси, последовательно покрыт полупроницаемой мембраной 1 (селективным слоем внутрь) и подложкой 2, изготавливаемой путем оплетки мембраны синтетическим волокном. Соединение краев мембраны производится накладкой на стык снизу и сверху полос склеивающей ленты 5. Обе конструкции имеют однотипные детали, примерно одинаковую технологию изготовления, однако отличаются принципом работы при разделении (схемы подачи рабочей смеси и отвода фильтрата) и удельными показателями: при одинаковой удельной рабочей поверхности мембран у аппарата фирмы «Рамикон» удельная материалоемкость примерно в два раза меньше, а удельный рабочий периметр мембраны, определяющий энергетические затраты процесса, в три раза больше.

Наряду с указанными способами изготовления ТФЭ формование трубчатых мембран на опорной поверхности каркаса предложено проводить последовательным нанесением двух слоев органических мономеров с последующей тепловой полимеризацией, обеспечивающей образование тонкого селективного слоя и прочного пористого подслоя, а также полимеризацией наносимого мономера под воздействием безэлектродного тлеющего разряда или плазменного разряда (см. стр. 76).

Для снижения материалоемкости и повышения компактности аппаратов ТФЭ иногда объединяют в блоки, соединяя их параллельно (рис. III-27, а) или последовательно (рис. III-27, б). Фирмой «Универсал уотер корпорейшн» предложено несколько конструкций блоков, в которых трубчатая полупроницаемая мембрана формируется из полимерного раствора на стенках продольных каналов, выполненных внутри пористого тела, или на внутренних поверхностях нескольких трубчатых каркасов, неподвижно закрепленных в торцевых фланцах. Фирма «Вестингауз Электрик Корпорейшн» аналогичную конструкцию блока предлагает изготавливать установкой отформованных трубчатых полупроницаемых мембран в каналах пористого каркаса с уплотнением их концов эпоксидной смолой, а фирмы «Абкор» и «Рамикон» — заливкой концов изготовленных одиночных ТФЭ термореактивной пластмассой, образующей после отверждения торцевые фланцы блока.

Дальнейшее снижение материалоемкости аппаратов фирмы «Акфа» и «Рон Пуленк» предложили осуществлять взаимным уравниванием давления нескольких ТФЭ, собираемых в круглый блок (рис. III-27, в). Для этого наружная поверхность подложки 2 изготавливается шестиугольной формы так, чтобы при сборке блока она соприкасалась с другими подложками или с корпусом 3. Это исключает необходимость в прочных каркасах для каждого ТФЭ. Внутренняя поверхность корпуса блока должна выполняться специальной формы или заполняться жестким наполнителем.

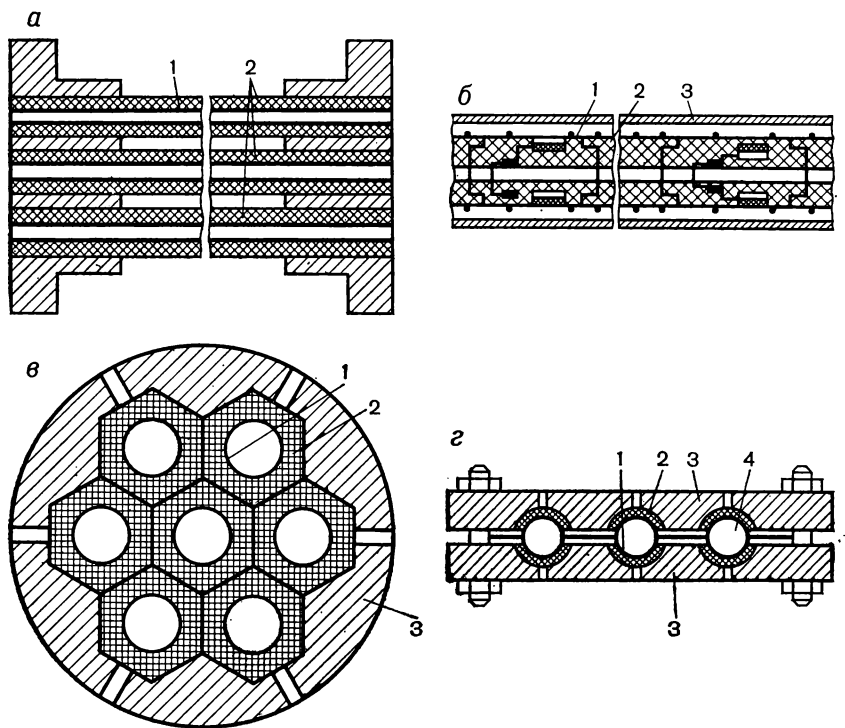
Описанные конструкции просты, имеют более высокий показатель удельной рабочей поверхности мембран и меньшее число разъемных соединений, что упрощает их монтаж и эксплуатацию. Однако выход из

стройка даже одного ТФЭ влечет за собой отключение всего блока для определения дефектной мембраны и исключение ее из схемы (установкой заглушек), так как такие конструкции не позволяют производить замену мембран. Для устранения этого недостатка мембрану предложено формовать на достаточно прочной и жесткой подложке, вместе с которой она вставляется в каналы опоры и может быть заменена. С этой же целью фирма «Истмен Кодак» предложила конструкцию и способ изготовления разборного блока (рис. III-27, *г*), у которого по плоскости разъема выполнены параллельные каналы, имеющие отверстия для отвода фильтрата. Между фланцами корпуса 3 укладываются две листовые подложки 2 и две полупроницаемые мембраны 1 так, чтобы они образовали напорные камеры 4. Это достигается установкой оправок или давлением газа. Уплотнение плоскости разъема блока обеспечивается затяжкой болтов. Такая конструкция блока проста в сборке,

РИС. III-27.

Блоки (а—г) с ТФЭ:

1 — мембрана; 2 — подложка; 3 — корпус; 4 — напорная камера.



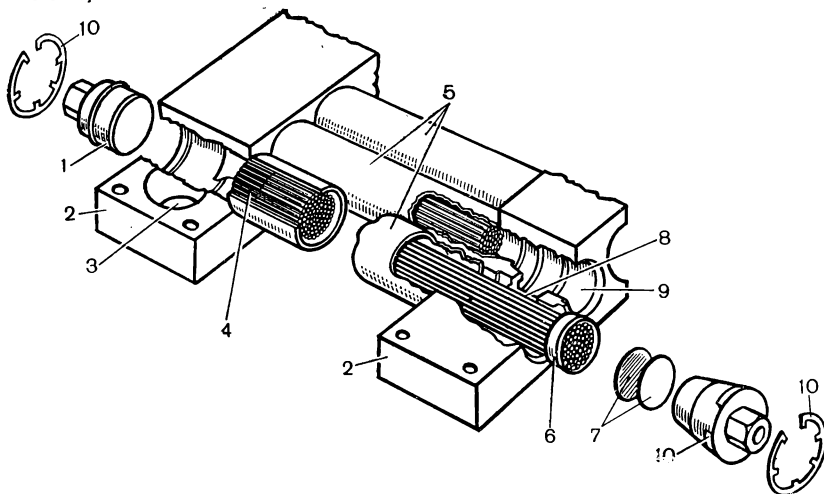
но требует повышенной точности изготовления корпуса 3, имеет малую удельную рабочую поверхность при значительной материалоемкости.

Анализируя способы изготовления ТФЭ, можно отметить, что наиболее перспективно совмещение операций производства пористых каркасов и формования на них трубчатых полупроницаемых мембран, позволяющее создавать непрерывные процессы. При этом очередность изготовления (вначале трубчатая мембрана, а потом каркас, или наоборот) не имеет существенного значения при условии равноценности качества получаемого ТФЭ. Так, наиболее рациональной технологией является: формование трубчатой мембраны из плоской полупроницаемой пленки на пористом каркасе, нанесение формовочного раствора на внутреннюю поверхность изготавливаемой на оправке подложки с последующей коагуляцией, а также оплетка непрерывно формируемой трубчатой мембраны.

РИС. III-28.

Аппарат фирмы «Рамикон»:

1 — заглушка; 2 — трубные плиты; 3 — ввод исходного раствора; 4 — блок элементов; 5 — корпус; 6, 10 — уплотнительные кольца; 7 — шайбы; 8 — канал; 9 — монтажные отверстия.



Аппараты на основе ТФЭ. Одной из сложных технических задач при создании конструкции аппаратов для ультрафильтрации и обратного осмоса является крепление и уплотнение трубчатых фильтрующих элементов, поскольку эти процессы проводятся при высоких рабочих давлениях (до 10 МПа). Необходимость замены ТФЭ из-за относительно небольшого срока службы мембран (до одного года) предопределяет технические решения, основанные на использовании разъемных соединений элементов в аппарате или на создании небольших легко заменяемых и регенерируемых монолитных блоков.

Предложенные способы уплотнения ТФЭ в аппаратах резиновыми кольцами круглого сечения или манжетами не всегда эффективны и требуют повышенной точности изготовления сопрягаемых поверхностей. Такие уплотнения чаще всего используются для герметизации в аппаратах блоков, у которых концы ТФЭ заливаются смолой в заранее обработанных фланцах, имеющих базовые поверхности с проточками для манжет или колец.

На рис. III-28 представлена конструкция аппарата, в двух трубных плитах 2 которого закреплено несколько корпусов 5, последовательно соединенных каналами 8. В корпусах устанавливаются блоки стержневых элементов 4, имеющие на торцевом фланце 7 кольцевое уплотнение 6, разделяющее напорную полость и полость сбора фильтрата. Исходный раствор поступает через отверстие 3 и, омывая элементы, проходит через все корпуса к выпускному штуцеру (на рисунке не показан). Монтажные отверстия в плитах 9 закрываются заглушками 1 с установкой уплотняющих колец 10. Для уплотнения одиночных ТФЭ используют ниппели или упругие втулки различной конфигурации. Фирма «Абкор» изготавливает аппараты (рис. III-29), в корпусе 2 которых устанавливаются съемные фланцы 3, имеющие расточки для элементов. На концы элементов 1 надевают U-образные упругие втулки 4

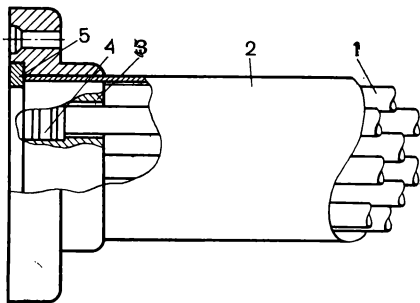


РИС. III-29.

Аппарат фирмы «Абкор»:

1 — трубчатый элемент; 2 — корпус; 3 — фланец; 4 — втулка; 5 — прокладка.

с кольцевыми выступами на наружной поверхности, которые после монтажа ТФЭ в съемных фланцах обеспечивают надежное отделение напорной полости с раствором от полости фильтрата. Внутренняя поверхность втулок прижимается к мембране распорной металлической втулкой аналогично описанному ранее способу уплотнения цилиндрических концов мембраны в каркасе (рис. III-22, б). Съемные фланцы герметизируются по торцу прокладкой 5.

Конструкция аппарата фирмы «Филко Форд» (рис. III-30) предусматривает соединения каждого ТФЭ с напорной системой или друг с другом. Наматанную на катушку 1 многослойную спираль элемента 6, имеющую разделительные перегородки 8, укладывают в безнапорный кожух 3 так, чтобы соединительные фланцы 5 вышли за пределы кожуха. Соединения боковых крышек с кожухом уплотняются кольцами 2. Фильтрат из аппарата отводится по штуцеру 9, концентрат — по штуцеру 10.

Важным фактором для надежной работы аппарата является создание однородного гидродинамического режима во всех точках поверхности трубчатых мембран. Это достигается установкой коллекторов, обеспечивающих параллельное, последовательное или параллельно-последовательное соединение ТФЭ, что позволяет уменьшать число напорных каналов для потока разделяемой смеси по мере отбора фильтрата; равномерным сужением напорных каналов по длине ТФЭ; установкой перегородок, регулирующих число параллельно работающих ТФЭ, и т. д.

Для компенсации потери напора внутри аппаратов устанавливают насосы, которые одновременно поддерживают турбулентный режим движения раствора, необходимый для снижения концентрационной поляризации. Турбулентность потока можно развивать также вращением ТФЭ в аппарате, пульсацией потока разделяемой смеси, наполнением напорных каналов микросферами или пористым когерентным материалом, формоизменением напорного канала ТФЭ по длине и т. д. С целью снижения концентрационной поляризации рекомендуется в разделяемую смесь добавлять активный уголь, акриловую кислоту, а также прикладывать к мембране звуковые колебания низкой или инфравысокой частоты.

Поверхность мембран в процессе работы аппарата можно очищать периодическим изменением направления потока исходного раствора или реверсированием давления, а также возвратно-поступательным движением скребков, выполненных в виде пружин, навитых на ТФЭ (с мембраной на наружной поверхности каркаса), или упругих стержней, вставленных в напорный канал. При остановке работы аппарата очистку поверхности мембран проводят обработкой их под давлением растворами, содержащими поверхностно-активные вещества, щавелевую или муравьиную кислоту, с последующей отмывкой от этих растворов.

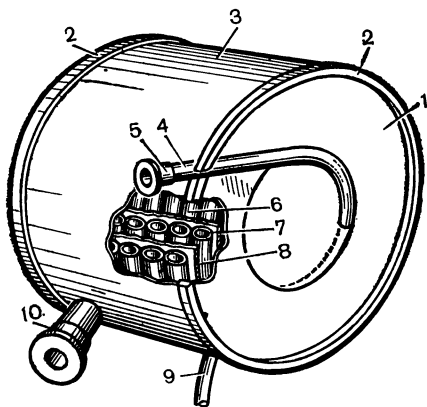


РИС. III-30.

Аппарат фирмы «Филко Форд»:

1 — катушка; 2 — уплотнительные кольца; 3 — кожух; 4 — элемент; 5 — ввод раствора; 6 — спираль элемента; 7 — то же, в разрезе; 8 — разделительная перегородка; 9 — вывод фильтрата; 10 — вывод концентрата.

Давление в напорных камерах, как правило, создается за счет насосов высокого давления, установленных вне аппаратов. Однако в портативных аппаратах малой производительности для этой цели можно использовать сжатый газ, находящийся в специальных патронах внутри аппарата (например, при опреснении воды, при спасательных работах и т. д.), или давление воды в водопроводной системе. Для аппаратов большей производительности предложено использовать центробежные силы, возникающие при вращении ТФЭ, расположенных концентрично и перпендикулярно к оси вращения аппарата или в виде спирали на роторе центрифуги. Раствор подается и отводится через вал аппарата. Пока такие конструкции не нашли широкого использования в промышленности.

Несмотря на сравнительно невысокую плотность укладки мембран ($60\text{--}200\text{ м}^2/\text{м}^3$), аппараты трубчатого типа имеют ряд преимуществ:

ТАБЛИЦА III,1

Характеристика ТФЭ, выпускаемых
некоторыми фирмами США [122]

Фирма, тип аппарата [№ патента]	Удельные показатели*		Характеристика		
	F_y , м ² /м ³	P_y , м/м ²	преимущества	недостатки	
«Абкор» [3834545]	50	200	Возможность разборки, осмотра, чистки и замены ТФЭ в блоке; хорошая гидродинамика потока в напорном канале	Относительно высокая стоимость 1 м ² поверхности ТФЭ; сложность регенерации каркаса; периодичность изготовления ТФЭ	
«Рамикон» [3682318]	ТСI	150	2600	Низкая стоимость 1 м ² поверхности ТФЭ; непрерывность процесса и возможность контроля качества мембран до изготовления ТФЭ	Повышенная материалоемкость; значительные гидравлические потери в напорном канале; невозможность осмотра и чистки поверхности мембран; необходимость замены всего блока и невозможность его регенерации; небольшое рабочее давление (0,7 МПа)
«Филко · Форд»	75	150	Низкая материалоемкость; возможность чистки рабочей поверхности мембран; хорошая гидродинамика потока в напорном канале; непрерывность процесса изготовления ТФЭ; малое число разъемов; удобно в обслуживании	Повышенная стоимость материала каркаса; невозможность замены мембран и регенерации каркаса	
«Порталс» [3819056]	PЗ	200	700	Низкая стоимость 1 м ² поверхности ТФЭ; непрерывность процесса изготовления ТФЭ	Ухудшенная гидродинамика потока в напорной камере; необходимость замены всего блока и невозможность его регенерации; высокая материалоемкость аппарата

Продолжение

Фирма, тип аппарата [№ патента]	Удельные показатели*		Характеристика	
	F_y , м ² /м ³	P_y , м/м ²	преимущества	недостатки
«Хавенс» [3457170]	60	300	Возможность осмотра и чистки рабочей поверхности мембраны; хорошая гидродинамика потока в напорной камере	Повышенная стоимость 1 м ² поверхности ТФЭ; невозможность замены мембраны и регенерации каркаса; периодичность процесса изготовления ТФЭ
«Райпак» [3768660] [3786925]	30	100	Возможность осмотра и замены ТФЭ в блоке; очистка рабочей поверхности мембраны в процессе разделения; возможность регенерации каркасов; низкая стоимость материала каркаса и 1 м ² поверхности ТФЭ; хорошая гидродинамика потока в напорной камере	Высокая материалоемкость аппарата; периодичность процесса изготовления ТФЭ

* F_y — удельная рабочая поверхность мембран (отношение рабочей поверхности мембраны к единице объема ТФЭ); P_y — удельный рабочий периметр мембран (отношение смоченного периметра мембраны к единице живого сечения ТФЭ).

относительно низкая материалоемкость (поскольку давление воспринимается пористыми трубками малого диаметра); простота конструкции; легкость турбулизации разделяемого раствора при его протекании по трубкам (за счет монтажа в них различных турбулизаторов). Недостатком трубчатых аппаратов является более сложная, чем в установках типа «фильтрпресс», замена вышедших из строя мембран, сравнительно высокая стоимость нестандартных пористых трубок. Однако ряд достоинств аппаратов трубчатого типа позволяет сделать вывод о перспективности применения этих аппаратов для обработки сточных и опреснения соленых вод с высокой концентрацией солей, а также для ультрафильтрации растворов, имеющих склонность к осадкообразованию.

Установки из трубчатых элементов могут проектироваться производительностью от десятков литров до нескольких тысяч кубометров в сутки. В крупных установках расход энергии невелик [прежде всего в результате рекуперации остаточной гидравлической энергии разде-

ляемого раствора в турбине (см. стр. 168)] и составляет 2,7 кВт·ч на 1 м³ очищенной воды. Характеристика ТФЭ, выпускаемых некоторыми фирмами США, представлена в табл. III,1 (см. стр. 140).

АППАРАТЫ С ФИЛЬТРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ РУЛОННОГО ТИПА (РФЭ)

В аппаратах с рулонными фильтрующими элементами (РФЭ) плотность упаковки мембран составляет 300—800 м²/м³ [1, 6, 8, 117]. Одной из первых конструкций РФЭ был рулонный аппарат фирмы «Дженерал Дайнемик Корпорейшн» [123]. Аппарат выполнен в виде трубы диаметром от 70 до 200 мм и длиной от 1 до 9 м, в которую последовательно вставлено несколько РФЭ. Каждый элемент (рис. III-31) представляет собой прикрепленный к фильтратоотводящей (ФО) трубке 1 и накрученный на нее пакет, состоящий из двух мембран 2 и расположенного между ними дренажного слоя 3. Для образования межмембранных каналов накручивание пакета проводят совместно с сеткой-сепаратором 4. В процессе навивки РФЭ на кромки пакета (дренажа,

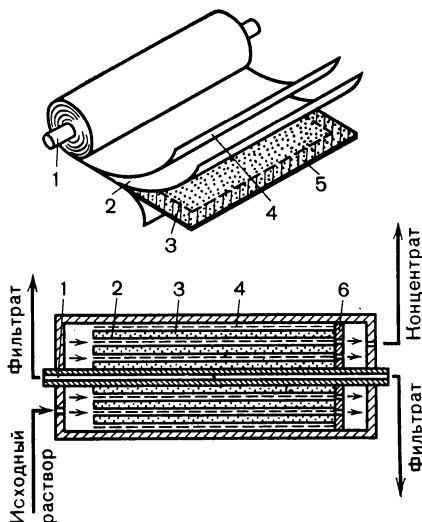


РИС. III-31.

Схема рулонной укладки полупроницаемых мембран:

1 — фильтратоотводящая трубка; 2 — мембрана; 3 — дренажный слой; 4 — сетка-сепаратор; 5 — область склейки; 6 — фиксатор.

мембраны и сетки) наносят клеевую композицию, которая соединяет между собой мембраны, расположенные по обе стороны дренажного материала.

Аппарат работает следующим образом. Исходный раствор движется по межмембранным каналам РФЭ в продольном направлении. Фильтрат по спирально расположенному дренажному слою поступает в ФО трубку и выводится из аппарата. Для предотвращения телескопического эффекта, возникающего вследствие разности давлений у торцов элемента и приводящего к сдвигу слоев в рулоне вдоль его оси,

задний торец упирается в фиксатор 6 — перфорированный диск. Первые РФЭ фирмы имели длину 300, диаметр 65—75 мм и рабочую площадь мембран 0,3—0,8 м².

Увеличение рабочей площади мембран в РФЭ не только повышает плотность упаковки, но и удешевляет его изготовление. Наиболее очевидным путем повышения площади РФЭ является увеличение длины и ширины навиваемого пакета. Однако ширина пакета лимитируется размерами мембран и дренажного слоя и обычно находится в пределах 500—900 мм. Длина пакета ограничивается гидравлическим сопротивлением дренажного слоя потоку фильтрата, движущему к ФО трубке, и обычно не превышает 1,5—2 м [124].

Для увеличения длины пакета необходимо разрабатывать специальные дренажные материалы. Известен, например, дренажный материал «Трикот», изготовленный из лавсановой ткани толщиной 0,6—1 мм специального плетения, пропитанной смолой [125]. Ткань анизотропна, обладает большой внутренней пористостью, что обеспечивает хорошее дренирование фильтрата в продольном направлении. Гладкая поверхность со стороны мембраны исключает вдавливание ее в дренаж при воздействии давления. Применение ткани «Трикот» позволило увеличить длину пакета до 3 м, что положительно сказалось на увеличении плотности укладки мембран, а также на уменьшении доли ручного труда при сборке аппарата.

В табл. III,2 представлены характеристики опытных РФЭ, в которых использован материал «Трикот», откуда видно, что применение но-

ТАБЛИЦА III,2

Характеристики опытных РФЭ на основе материала «Трикот» [125]

Элемент (длина 900 мм)				Пакет		Толщина дренажного слоя, мм
диаметр, мм	площадь мембран, м ²	плотность упаковки мембран, м ² /м ³	производительность при 4,2 МПа, м ³ /сут	длина, мм	общее число	
70	2,8	570	1,28	830	2	0,52
95	5,0	570	2,50	1500	2	0,52
140	9,0—10,0	500	4,80	3000	2	0,65
145	13,0—15,0	720	6,80	3000	3	0,65

вого дренажного материала наряду с навивкой на одну ФО трубку нескольких пакетов позволило увеличить плотность упаковки мембран в аппарате до 720 м²/м³. Существуют также другие пути увеличения площади мембран в РФЭ: присоединение нескольких пакетов к ФО трубке, совместная навивка нескольких РФЭ, присоединение нескольких ФО трубок к одному пакету, отвод фильтрата из торца РФЭ.

Рассмотрим конструкции аппаратов, разбив их на группы по указанным выше признакам. Течение растворов в аппаратах первых трех групп идентично и не отличается от движения потоков в рассмотрен-

ном аппарате (см. рис. III-31). В аппаратах четвертой группы фильтрат движется не по спирали, а вдоль оси рулона.

Аппараты на основе РФЭ с несколькими пакетами и одной фильтратоотводящей трубкой. Аппараты этой группы находят широкое промышленное применение. Фирмой «Эстман Кодак» налажено производство аппаратов с РФЭ (площадь мембран 3 м^2 , рабочее давление $4,2 \text{ МПа}$), которые при производительности 1,2, 2,0 и $2,8 \text{ м}^3/\text{сут}$ обеспечивают солезадержание соответственно 97, 92—93 и 88 %.

РФЭ (рис. III-32, а) представляет собой два пакета длиной по 1,5 м, навитых совместно на центральную ФО трубку [126]. Длина элемента 0,5 м, диаметр 95 мм, он собирается с помощью специальной намоточной машины. На рис. III-32, б изображена конструкция аппарата фирмы «Галф Дженерал Атомик» [127]. В отличие от предыдущей конструкции элемент имеет четыре пакета на одной ФО трубке. Авторы отмечают простоту, технологичность сборки и надежность в работе такого элемента; увеличение числа пакетов на одной трубке улучшает производственные характеристики РФЭ [128]. Совсем недавно [129] фирма «Дженерал Дайнемик Корпорейшн» освоила производство рулонного аппарата, который включает в себя три РФЭ, изготовленные аналогично элементам фирмы «Эстман Кодак». РФЭ имеет площадь мембран $4,2 \text{ м}^2$, длину 850 мм и диаметр 100 мм. Установка из 10 аппаратов обеспечивает производительность около $60 \text{ м}^3/\text{сут}$ [130].

Фирмой «Дженерал Атомик» [131] предложена оригинальная технология изготовления РФЭ, состоящего из двенадцати пакетов на одной ФО трубке (при желании число их можно изменить), с использованием

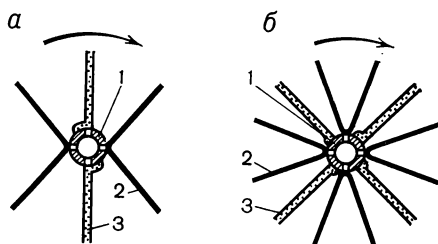


РИС. III-32.

Расположение материалов в РФЭ фирм «Эстман Кодак» (а) и «Галф Дженерал Атомик» (б):
1 — ФО трубка; 2 — мембрана; 3 — дренажный слой.

приспособления, схема которого показана на рис. III-33. Мембрана 3, дренажный слой 2 и сетка-сепаратор крепятся в зажиме 1 и в виде многолепесткового цветка располагаются вокруг ФО трубки 4, где крепятся на сборочном диске 6 с помощью шпилек 5 и 7. Сборочный диск 6 во время изготовления РФЭ вращается, материалы подаются с бабин 8. Одновременно кромки дренажного слоя пропитываются клеем. Сборку РФЭ завершают фиксированием концов материалов в зажимы 1 и их склеиванием. После схватывания клея зажимы 1 и шпильки 5 и 7 уда-

ляют, а образованные лепестки все вместе свертываются вокруг ФО трубки 4.

Наиболее ответственной операцией при изготовлении РФЭ является присоединение пакета к ФО трубке. Обычно мембраны к трубке приклеивают. Фирма «Галф Джeneral Атомик» разработала способ соединения [132], заключающийся в использовании разборной ФО трубки 2, которая составлена из четырех сегментов (рис. III-34, а), между которыми расположены мембраны 6 и дренажный слой 3. Трубка собирается в единое целое с помощью крышки 1 и муфты 4. Конструкция трубки не гарантирует высокую герметичность стыков. Более простой представляется трубка, состоящая из двух частей (рис. III-34, в). Однако и в этом случае вопрос надежной герметизации РФЭ остается открытым.

РИС. III-33.

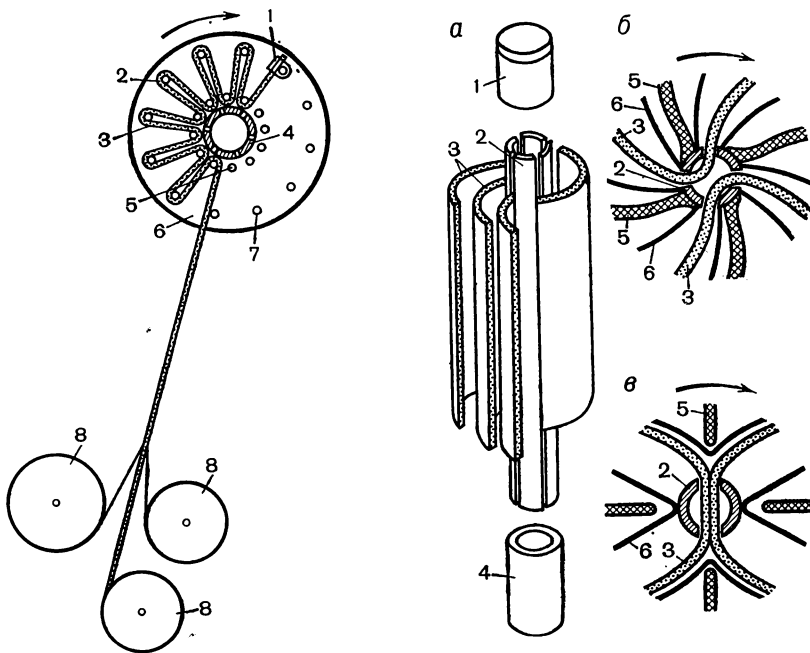
Намоточное приспособление для получения РФЭ фирмы «Галф Джeneral Атомик»:

1 — зажим; 2 — дренажный слой; 3 — мембрана; 4 — ФО трубка; 5, 7 — шпильки; 6 — сборочный диск; 8 — подающие бабины.

РИС. III-34.

Крепление пакета в фильтратоотводящей трубке, состоящей из четырех (а) и двух (б) частей:

1 — крышка; 2 — ФО трубка; 3 — дренажный слой; 4 — муфта; 5 — сетка-сепаратор; 6 — мембрана.



Интересен способ изготовления РФЭ, предложенный фирмой «Дорр Оливер» [133], по которому мембраны отливаются непосредственно на дренажном слое. Предварительно собирают каркас элемента, состоящий из ФО трубки и прикрепленных к ней четырех дренажных лент, свернутых в виде спирали. Между лентами обеспечивается необходимый зазор, величину которого регулируют специальными вставками. Необходимым условием при этом является достаточная жесткость дренажного материала для сохранения спиралевидной формы. Готовый каркас погружают в мембранный раствор и выполняют все операции, связанные с получением селективной мембраны.

В институте ВНИИ ВОДГЕО разработана конструкция аппарата, который собирается из одного или нескольких РФЭ, изготовленных навивкой двух пакетов длиной по 1,3 мм на общую ФО трубку [134]. Длина элемента 400 мм, диаметр 100 мм, площадь мембран 2 м².

Работы по совершенствованию РФЭ первой группы направлены на увеличение числа пакетов, присоединяемых к одной ФО трубке, и разработку дренажного слоя высокой проницаемости. Вместе с тем, уве-

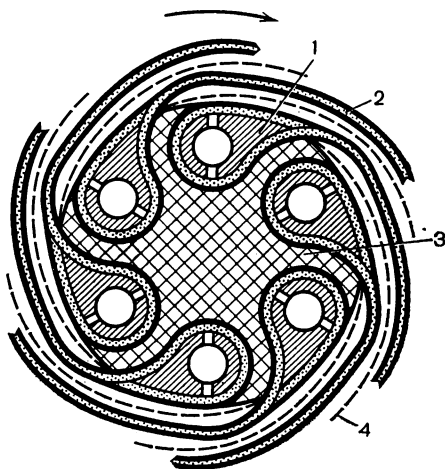


РИС. III-35.

Модуль из совместно навитых РФЭ:

1 — ФО трубка; 2 — дренажный слой с примыкающими мембранами; 3 — держатель; 4 — сетка-сепаратор.

личение числа пакетов усложняет их приклеивание к ФО трубке, а изготовление специального дренажного материала удорожает стоимость РФЭ.

Аппараты с совместно навитыми РФЭ. Трудности, вызванные креплением нескольких пакетов к одной ФО трубке, определили развитие РФЭ, которые более точно следует называть модулем, составленным из нескольких РФЭ. При этом пакеты, состоящие из 2 мембран и дренажа, совместно навиваются вокруг расположенных внутри модуля ФО трубок (рис. III-35). Такая конструкция была предложена фирмой «Галф Джeneral Атомик» [132]. Как видно из рисунка, ФО трубки 1

имеют каплевидное сечение, позволяющее значительно уменьшить напряжение в местах склейки пакета с трубкой и тем самым увеличить надежность работы аппарата. ФО трубки вместе с приклеенными пакетами 2 вставляются в гнезда держателя 3. Между пакетами помещаются сетки-сепараторы 4, после чего держатель 3 приводится во вращение. Происходит совместная навивка пакетов и сетки-сепаратора, в результате которой образуется модуль. Следует отметить, что увеличение числа РФЭ в модуле принципиально не усложняет технологию его изготовления. Необходимо лишь соответственно увеличить число бабин с материалами и число точек склеивания. Такая конструкция позволяет производить аппараты с большим диаметром корпуса, причем плотность упаковки мембран может быть значительно выше, чем в аппаратах первой группы.

Аппараты на основе РФЭ с несколькими фильтратоотводящими трубками. Длину пакета можно увеличить, снабжая его вспомогательными ФО трубками. Известная [135] конструкция РФЭ, основанная на этом принципе (рис. III-36), состоит из центральной ФО трубки 1 и пакета 2 со встроенными в него вспомогательными трубками 3. Расстояние между ними по длине пакета определяется допустимым гидравлическим сопротивлением дренажного слоя и обычно не превышает 2—3 м. Недостатки конструкции — сложность присоединения трубок к пакету и трудность механизации процесса изготовления, поскольку при-

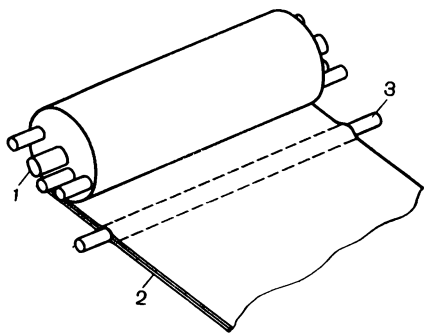


РИС. III-36.

РФЭ с вспомогательными ФО трубками:

1 — ФО трубка; 2 — пакет; 3 — вспомогательная трубка.

соединение ФО трубок к пакету осуществляют обычно вручную. Кроме того, аппарат имеет сложную систему отвода фильтрата из корпуса.

Аппараты на основе РФЭ с торцевым выводом фильтрата. В этих аппаратах фильтрат отводится не по спиральному каналу ФО трубки, а вдоль корпуса элемента по его торцу. Это позволяет производить навивку пакетов большой длины без усложнения технологии их изготовления [136]. Рабочая поверхность подобных элементов составляет 10—20 м² и более. Аппарат (рис. III-37,а) состоит из корпуса и фильтрующего элемента, изготовленного следующим образом. На стержень 2 наматываются две мембраны 3, дренажный слой 4, сетка-сепаратор 5

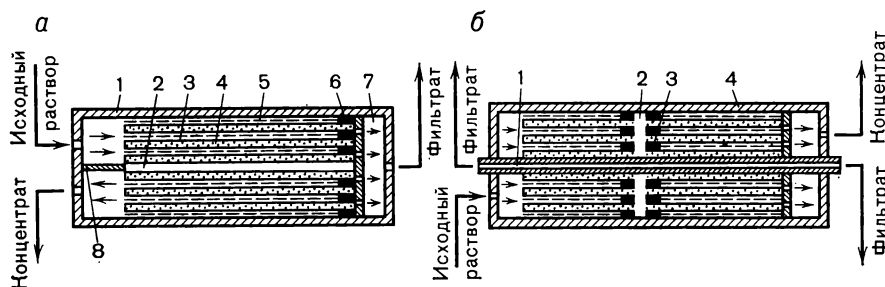
несколько меньшей ширины и уплотнительная лента 6, которая в процессе навивки приклеивается к мембранам и образует перегородку 8, изолирующую поток фильтрата от исходного раствора. Для склеивания противоположного торца элемента дренажный слой по краю пропитывается клеем и к нему с обеих сторон прикрепляются мембраны. Благодаря наличию разделительной перегородки 8 исходный раствор поступает в центр свернутого пакета, движется по спиральному межмембранному каналу к его периферии и отводится из РФЭ в виде концентрата. Прошедший через мембраны фильтрат собирается в камере 7 и выводится из аппарата.

Недостаточно надежным узлом в этой конструкции является место склейки уплотнительной ленты 6 с мембраной, где (в отличие от остальных рассмотренных конструкций, в которых клеевые швы работают на сжатие) при воздействии рабочего давления возникают силы, пытающиеся разрушить клеевое соединение ленты с мембраной. Такая конструкция не позволяет осуществлять последовательное размещение нескольких РФЭ в одном корпусе.

РИС. III-37.

Схема устройства РФЭ с торцевым выводом фильтрата:

а — без центральной ФО трубки; 1 — корпус; 2 — стержень; 3 — мембрана; 4 — дренажный слой; 5 — сетка-сепаратор; 6 — уплотнительная лента; 7 — камера сбора фильтрата; 8 — разделительная перегородка; **б** — с центральной ФО трубкой: 1 — ФО трубка; 2 — вспомогательный канал; 3 — уплотнительная шайба; 4 — корпус.



На рис. III-37, б представлен РФЭ, сочетающий признаки конструкции с торцевым выводом фильтрата и элемента с центральной ФО трубкой [137]. В этом случае ФО трубка 1 служит коллектором для сбора фильтрата, поступающего из одного или нескольких радиально направленных вспомогательных каналов 2, которые изготавливаются следующим образом. В месте будущего канала ФО трубка и элементы пакета имеют отверстия, причем диаметр отверстия в сетке-сепараторе несколько больший, чем в дренажном слое и мембранах. В межмембранные каналы концентрически в упомянутые отверстия вставляются уплотнительные шайбы 3 в виде колец, внешний диаметр каждого из

которых равен диаметру отверстия в сетке-сепараторе, а внутренний — диаметру отверстия в пакете. При накручивании пакета на ФО трубку шайбы приклеиваются к мембранам. Таким образом межмембранные каналы герметизируются, предотвращая попадание разделяемого раствора в поток фильтрата. Герметизация зазора между стенкой корпуса 4 и РФЭ, а также между ФО трубкой и внутренним слоем РФЭ обеспечивается аналогичным способом. Движение жидкости в аппарате показано на рис. III-37, б. Исходный поток проходит по межмембранным каналам в продольном направлении. Фильтрат также преимущественно в продольном направлении по дренажным слоям движется к вспомогательным каналам, откуда попадает в ФО трубку. Далее из трубки фильтрат выводится наружу.

Рассмотренная конструкция позволяет изготовить РФЭ практически любого диаметра, дает возможность последовательного соединения таких элементов в корпусе аппарата. Однако, кроме недостатков клеевого соединения шайб при изготовлении вспомогательных каналов, необходимо отметить большую сложность изготовления радиальных вспомогательных каналов.

В результате проведенного анализа существующих конструкций аппаратов рулонного типа наиболее перспективным признан аппарат, имеющий модуль из нескольких совместно навитых РФЭ. Это позволяет без особого усложнения процесса изготовления получать аппараты большой производительности при сравнительно небольших габаритах. На основе этого принципа был разработан, изготовлен и испытан опытный образец аппарата «МХТИ-Р10».

Основные характеристики аппарата «МХТИ-Р10» приведены ниже: число модулей в аппарате — 3; поверхность мембран в модуле — $3,3 \text{ м}^2$; число РФЭ в модуле — 6; поверхность мембран в РФЭ — $0,55 \text{ м}^2$; длина аппарата — 1600 мм; длина модуля — 400 мм; диаметр корпуса аппарата — 120 мм; диаметр модуля — 100 мм; длина пакета в РФЭ — 500 мм; плотность упаковки мембран в аппарате — $270 \text{ м}^2/\text{м}^3$; масса аппарата без раствора — 40 кг; рабочее давление — 5—10 МПа (50—100 кгс/см²).

На рис. III-38 представлена конструкция аппарата «МХТИ-Р10». В корпусе 9, выполненном в виде трубы из нержавеющей стали, последовательно расположены три мембранных модуля 6, содержащие по шесть совместно навитых РФЭ. Герметизация корпуса аппарата обеспечивается с помощью уплотнительных резиновых колец 2 круглого сечения, расположенных в пазах торцевых пробок 3. Пробки удерживаются в аппарате фиксирующими кольцами 1, имеющими наружную резьбу. ФО трубки 10 смежных модулей состыкованы, а в местах стыковки герметизированы резиновыми муфтами 14. Открытые концы трубок крайнего модуля глушатся специальными пробками 8. Присоединение трубок к патрубкам камеры сбора фильтрата 4 аналогично.

Мембранный модуль состоит из шести РФЭ, пакеты которых навиты совместно вокруг пучка ФО трубок, причем трубки крепятся в специальном каркасе. Последний представляет собой стянутые осевым стержнем 5 две рамки 7 с гнездами для концов ФО трубок и распределительными отверстиями для прохождения через модуль разделяемого раствора. Для предотвращения слипания мембран соседних РФЭ, образования межмембранных каналов и турбулизации потока вместе с РФЭ намотана сетка-сепаратор 11. Каждый из восемнадцати РФЭ состоит из дренажного слоя 12 и расположенных по обе стороны мембран 13. Пакет прикрепляется к ФО трубке 10, а боковые и торцевые его кромки по периметру герметизируются склеиванием краев мембран между собой.

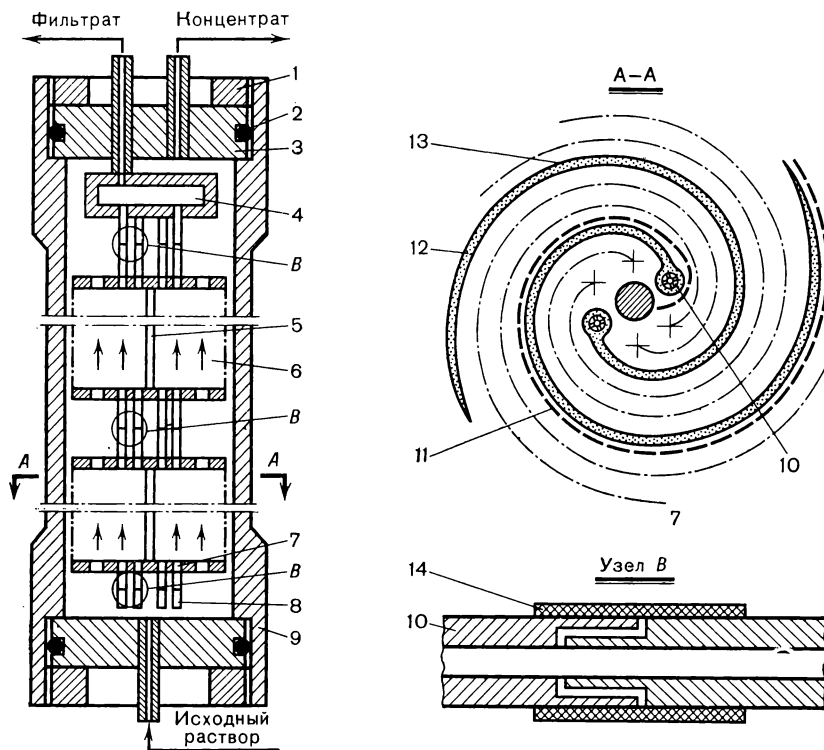
Основной рабочей единицей в аппарате является РФЭ. Рассмотрим более подробно технологию его изготовления. Элементы изготавливаются из материалов, указанных в табл. III,3. Обратноосмотические ацетатцеллюлозные мембраны предварительно подвергаются дефектоскопии и пластифицированию глицерином.

Дефекты в мембране (микротрещины, царапины, отверстия) значительно ухудшают ее селективные свойства. Выявление дефектов проводят по специально разработанной методике, которая заключается в следующем. На активную поверхность мембраны помещают лист фильтровальной бумаги, пропитанной 2%-ными водными растворами FeCl_3 и CuSO_4 . На противоположную поверхность мембраны накладывают второй лист фильтровальной бумаги, увлажненный 2%-ными водными растворами $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и KCN . Пакет прокатывают резиновым валиком. Дефектные участки мембраны обнаруживались по образованию точек и пятен темно-коричневого или темно-синего цвета. Для работы используют мембраны, на которых диаметр пятен не превышает 1 мм.

РИС. III-38.

Схема устройства аппарата рулонного типа «МХТИ-Р10»:

1 — упорная крышка; 2 — уплотнительное кольцо; 3 — торцевая пробка; 4 — камера сбора фильтрата; 5 — осевой стержень; 6 — мембранный модуль; 7 — рамка; 8 — пробка-заглушка; 9 — корпус; 10 — ФО трубка; 11 — сетка-сепаратор; 12 — дренажный слой; 13 — мембрана; 14 — муфта (узел В повернут на 90°).



Для удобства работы с ацетатцеллюлозной мембраной разработана методика пластифицирования мембран глицериновым раствором. Влажную мембрану пропускают через ванну с раствором, содержащим 70% глицерина, 25% воды и 5% поверхностно-активного вещества, например синтанола-5, а затем выдерживают в этом растворе 2—3 ч. Далее мембрану помещают в ванну с чистым глицерином на 8—12 ч, после чего она может неограниченно долго находиться на воздухе (на ней прекращался рост микроорганизмов, ухудшающих ее свойства). Испытания РФЭ с мембранами, прошедшими такую обработку, показали, что в течение нескольких часов глицерин из мембран вымывается, а мембраны полностью восстанавливают свои первоначальные свойства. Следует отметить, что обработка влажной пленки в чистом глицерине, без предварительной выдержки в растворе (глицерин+вода+ПАВ), приводит к ее короблению.

Пластифицированные мембраны склеивают по следующей методике. Кромки мембран насухо протирают фильтровальной бумагой, освобождая их от следов глице-

ТАБЛИЦА III,3

Материалы для изготовления РФЭ аппарата «МХТИ-Р10»

Конструктивная часть РФЭ	Назначение	Основные размеры	Материал; изготовитель
Обратноосмотическая мембрана	Основная часть разделительного элемента	Плоская пленка длиной 700, шириной 400 и толщиной 0,1 мм	Ацетат целлюлозы; ВНИИ синтетических смол, г. Владимир
ФО трубка с металлической сеткой	Отвод фильтрата из корпуса аппарата	Перфорированная трубка $\varnothing 10 \times 6$; длиной 500 мм; диаметр отверстий 0,5—1,0 мм; полоса из сетки шириной 20, толщиной 0,1 мм; размер ячеек 71 мкм	Сталь марки Х18Н10Т
Дренажный слой	Отвод фильтрата из пакета к ФО трубке	Сито длиной 330, шириной 360 и толщиной 0,1 мм; размер ячеек 71 мкм	Капрон, 76 к; Рахма-новский шелковый комбинат
Подложка	Предотвращение вмятия мембраны в дренажный слой	Ткань длиной 660, шириной 360 и толщиной 0,1 мм	Капрон, арт. 55030; Киржачский шелковый комбинат
Сетка-сепаратор	Образование межмембранных каналов для прохождения исходного раствора	Сито длиной 400, шириной 400 и толщиной 0,8 мм; размер ячеек 1 мм	Капрон, 8 к; Рахма-новский шелковый комбинат
Места склейки	Герметичное соединение конструктивных частей РФЭ	Клеевая композиция	ВНИИ синтетических смол, г. Владимир

рина, после чего на одну из них наносят клеевую композицию, выдерживают в течение 3—5 мин и накладывают вторую кромку. В течение 5—10 мин область склейки подвергают небольшому обжатию. Образовавшийся клеевой шов обладает достаточной прочностью (приложение усилия на разрыв вызывает разрушение мембраны вне

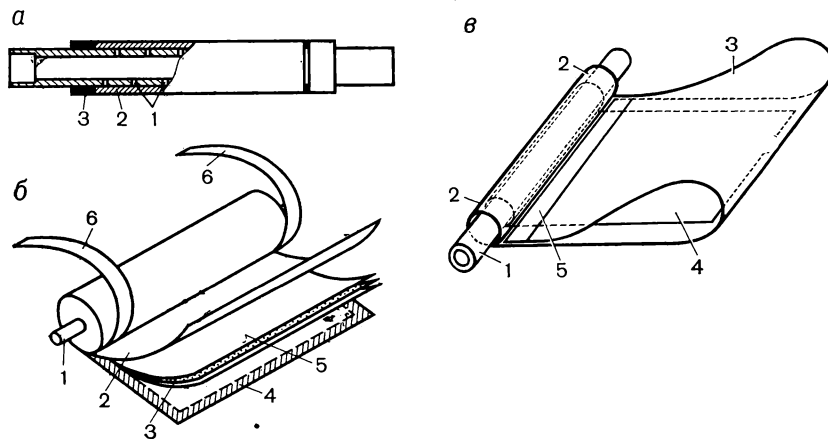
пределов зоны склейки), эластичностью и прочностью. Испытания мембран с клеевым швом и без него показали идентичные результаты, что служит достаточно надежной гарантией герметичности получаемого клеевого соединения. Качество клеевого шва можно оценить и без испытания его в обратноосмотической установке. Для этого клеевое соединение на 40—60 мин опускают в 10%-ные водные растворы $K_4[Fe(CN)_6]$ и KCNS, промывают в проточной воде и погружают в 2%-ный водный раствор $CuSO_4$. В непроклеенных местах возникают устойчивые по окраске черные пятна либо каналы.

В качестве дренажного слоя и подложки испытывали различные материалы: латунная сетка 0071, нержавеющая стальная сетка 0071, пористые пластмассы, ватман, калька, различные синтетические ткани и т. д. Наилучшими оказались капроновые сита — в качестве дренажного слоя и капроновая ткань — в качестве подложки. Разработана методика скрепления ацетатцеллюлозных мембран без использования клеевых композиций (Ю. Н. Жилин и др.), которая заключается в прогревании ацетатцеллюлозных мембран, предварительно пластифицированных глицерином, до температур выше $150^\circ C$. При этом происходит расплавление мембран и образование монолитного соединения, обладающего высокой прочностью. Достоинство способа заключается так-

РИС. III-39.

Сборка РФЭ аппарата «МХТИ-Р10»:

а — ФО трубка; 1 — отверстия в ФО трубке; 2 — сетка из нержавеющей стальной проволоки; 3 — бортики из ацетатцеллюлозной мембраны; б — схема ленточной сборки: 1 — ФО трубка; 2 — мембрана; 3 — дренажный слой; 4 — область склейки; 5 — подложка; 6 — ленты из ватмана; в — схема петлевой сборки: 1 — ФО трубка; 2 — область приклеивания мембран к трубке; 3 — мембрана; 4 — дренажный слой; 5 — область склеивания краев мембраны.



же в том, что при использовании в качестве дренажа капроновых сит и тканей можно одновременно соединять все материалы, образующие РФЭ, между собой, поскольку при температурах выше $150^\circ C$ начинает плавиться и капрон. Это существенно упрощает процесс изготовления РФЭ.

Сборка РФЭ производится следующим образом (рис. III-39). На перфорированную часть 1 ФО трубки (20—30 отверстий диаметром 0,8 мм) для предотвращения продавливания в отверстия мембраны спирально накручивают полосу из нержавеющей сетки 2 шириной около 20 мм (рис. III-39, а). По краям сетки на трубку приклеивают полоски ацетатцеллюлозной мембраны шириной 20 мм. При этом образуются бортики, необходимые впоследствии для присоединения пакета к ФО трубке. К под-

готовленной таким образом ФО трубке присоединяют слой дренажного материала, однократно обернув один его край вокруг трубки. Ширина слоя равна расстоянию между бортиками на ФО трубке.

Отдельно готовят полосу из ацетатцеллюлозной мембраны, длина которой равна удвоенной длине пакета, а ширина — расстоянию между наружными краями бортиков на ФО трубке. Посередине полосы мембраны с ее неактивной стороны для увеличения прочности полосы в месте перегиба приклеивают поперечную полосу из мембраны. Затем на полосу мембраны накладывают полосу подложки, ширина которой равна ширине дренажного материала, а длина — удвоенной его длине. После этого в месте усиления мембранной полосы располагают подготовленную ФО трубку с дренажным материалом, вокруг которой перегибают мембрану и подложку. В результате образуется пакет, с каждой стороны которого края мембраны на 20 мм выступают над краями подложки и дренажа. В области перегиба мембрану приклеивают к бортикам на ФО трубке и оставляют под небольшим обжатием на 1 ч.

ТАБЛИЦА III,4

Ресурсные испытания двух образцов РФЭ аппарата «МХТИ-Р10»

РФЭ № 1			РФЭ № 2		
время работы под давлением, ч	проницаемость G , л/(м ² ·сут)	селективность ϕ , %	время работы под давлением, ч	проницаемость G , л/(м ² ·сут)	селектив- ность ϕ , %
6	167	84,5	9	106	96,0
18	137	87,7	21	100	97,8
36	133	89,0	28	100	97,6
50	127	89,3	37	100	98,2
64	128	—	40	100	98,2
77	135	90,5	44	94	98,1
91	117	90,1	50	95	98,5
107	127	90,0	61	90	98,5
129	118	91,6	73	90	97,4
150	160	90,7	81	95	97,5
197	200	87,0	89	96	97,7
200	144	89,0	97	100	97,9
219	129	89,9	103	94	97,6
231	139	90,1	110	84	98,1
247	124	90,4	124	—	97,6
255	125	89,3	162	76	97,3

Примечание. Для изготовления РФЭ № 1 и 2 использовали мембраны селективностью соответственно 89 и 97,5%, проницаемостью 180 и 120 л/(м²·сут).

Дальнейший процесс изготовления РФЭ показан на рис. III-39, б. Трубку 1 с прикрепленным к ней пакетом вращают, наматывая пакет на трубку, и одновременно наносят клей на кромки мембран 2. Для компенсации толщины дренажного слоя 3 и подложки 5 в области склейки 4 и обеспечения небольшого обжатия области склейки по краям образующегося рулона наматываются две ленты из ватмана 6 шириной по 20 мм. В процессе намотки необходимо следить за тем, чтобы ни на одной из полос не образовались морщины и складки. На склеенный по боковым кромкам рулон надевают резиновый чехол и выдерживают в течение 10—12 ч. Затем рулон разворачивают, визуально проверяют качество склейки и заклеивают торец пакета. Испытание изготовленных таким образом РФЭ проводят в аппарате, выполненном в виде трубы из нержавеющей стали длиной 600 мм, внутренним диаметром 49 мм и толщиной стенки 6 мм. Герметизация аппарата и подсоединение РФЭ к фильтратовыводящему штуцеру описаны выше (см. стр. 149). Результаты испытаний на 0,5%-ном водном растворе NaCl представлены в табл. III,4.

Другой способ сборки РФЭ (рис. III-39, в) заключается в следующем. На ФО трубку 1 с навернутым на нее дренажным материалом 4 однократно наворачивают один конец мембраны 3 и приклеивают ее двумя боковыми кромками 2, выступающими за дренажный материал, к ФО трубке 1. Оставшуюся свободной часть мембраны 3 складывают вдвое таким образом, чтобы дренаж 4 РФЭ оказался внутри образовавшейся петли. Свободный край мембраны 3 по внешней поверхности и боковые кромки 2 по внутренней поверхности образовавшейся петли промазывают клеящим составом на ширину 20 мм. После этого всему пакету наматыванием на ФО трубку придают форму рулона. В полученном по этому способу РФЭ отсутствует обоюдный контакт двух сторон мембраны с ФО трубкой, что повышает надежность работы РФЭ.

Для упрощения сборки аппарата, состоящего из 6-элементного модуля, применяют специальную оправку (рис. III-40). ФО трубку 1 вкладывают в продольный паз оправки 2 и закрепляют в ней, причем диаметр оправки должен быть равен диаметру пучка трубок в модуле. Оправка снабжена компенсирующей лентой 3, которая задает необходимую форму спирали накручиваемого пакета 4, поскольку ее переменная по длине толщина равна толщине остальных пакетов, собираемых в модуль. Такое решение позволяет устранить образование складок на поверхности мембраны при сборке модуля, которую производят следующим образом. Готовый РФЭ вместе с сеткой-сепаратором поочередно вставляют одним концом трубок в гнездо рамки, присоединенной к центральному стержню. Затем к стержню присоединяют вторую рамку и через ФО трубку из всех РФЭ с помощью водоструйного насоса откачивают воздух, что необходимо для предотвращения разрушения мембран в процессе намотки. После этого все РФЭ совместно наматывают на пучок ФО трубок и снаружи обматывают одним слоем сетки-сепаратора. При размещении модуля в корпусе необходимо предусмотреть, чтобы между корпусом и наружной поверхностью модуля не образовывался зазор. Длительные испытания модуля из шести РФЭ показали высокую его надежность.

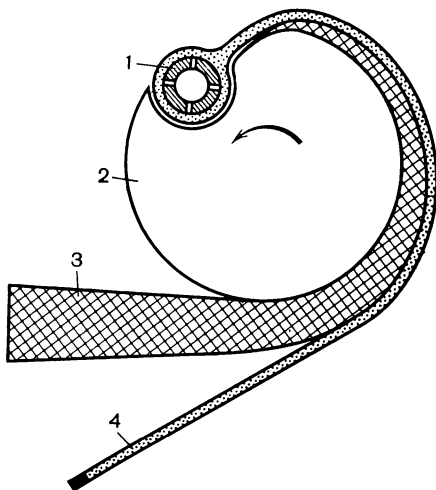


РИС. III-40.

Навивка РФЭ для шестиэлементного модуля:

1 — ФО трубка; 2 — оправка; 3 — компенсирующая лента; 4 — пакет.

Приспособления для сборки РФЭ. Для механизации работ, повышения производительности труда и качества РФЭ, а также для организации серийного изготовления РФЭ кроме самих элементов и аппаратов необходимо разработать и изготовить устройства и приспособления

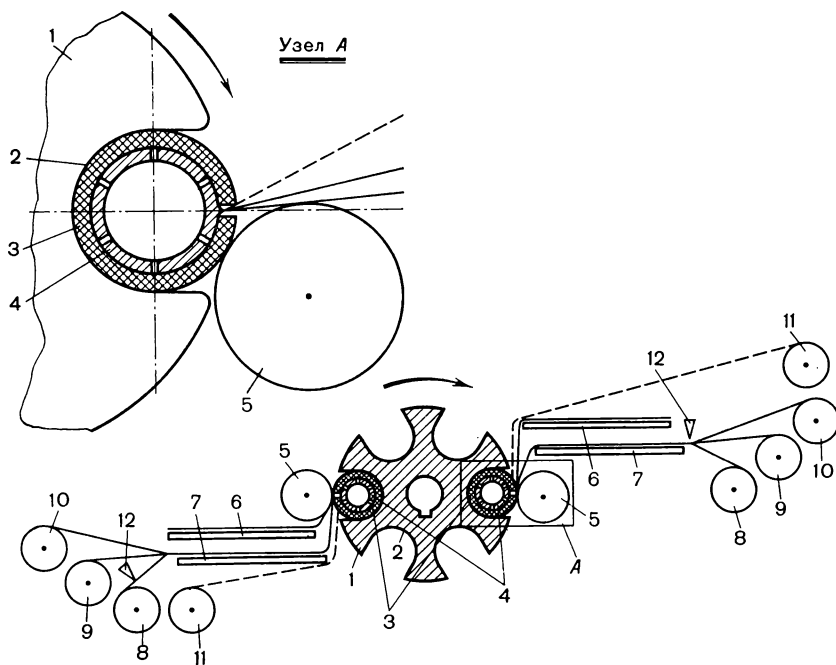
для сборки фильтрующих элементов. Причем для каждой конструкции РФЭ необходима своя конструкция намоточного устройства.

При изготовлении аппаратов с совместной намоткой нескольких РФЭ возможны два принципиально различных решения. Первый путь заключается в механизации процесса изготовления каждого РФЭ с последующей ручной сборкой модулей. Как показывает опыт, ручная сборка модуля из готовых РФЭ не затруднительна, но существенным недостатком при этом является необходимость разматывания элементов после их изготовления, что чревато опасностью появления дефектов. Второй путь предусматривает изготовление РФЭ с одновременной сборкой модулей. На рис. III-41 представлена принципиальная схема установки для изготовления рулонных модулей. Установка состоит из шестипазовой профильной оправки 1 и шести комплектов из бабин 8—11, операционных 7 и вспомогательных 6 столов и дозаторов 12 по-

РИС. III-41.

Принципиальная схема приспособления для изготовления рулонных модулей:

1 — оправка; 2 — паз оправки для вкладывания фильтратоотводящей трубки с резиновой манжетой; 3 — резиновая манжета; 4 — фильтратоотводящая трубка; 5 — обжимающий валик; 6 — вспомогательный стол; 7 — операционный стол; 8—11 — соответственно барабаны—бабины с мембраной, подложкой, дренажным материалом и сеткой-сепаратором; 12 — дозаторы подачи клея (катушки с компенсирующими лентами на схеме не показаны).



дачи клея. Недостатком установки является необходимость ручной ее зарядки заготовленными ФО трубками и всеми материалами для РФЭ.

К недостаткам рулонной укладки мембран следует отнести усложненный монтаж некоторых конструкций; необходимость замены всего пакета при повреждении мембраны; трудность обеспечения герметизации аппарата и некоторые другие. Однако несомненные достоинства аппаратов рулонного типа — большая плотность упаковки мембран, малая металлоемкость, механизированная сборка РФЭ и др., позволяют считать их безусловно перспективными для проведения ряда мембранных процессов, в том числе для обработки больших объемов раствора. Так, фирма «Аякс-Рейншталь» [138] выпускает установки на основе РФЭ (мембраны из ацетатцеллюлозы) для обессоливания воды производительностью от 2 до 10 000 м³/сут. В основу самой крупной обессоливающей установки (см. гл. VI) положен РФЭ диаметром 30,5 см, обеспечивающий производительность до 95 м³/сут [215].

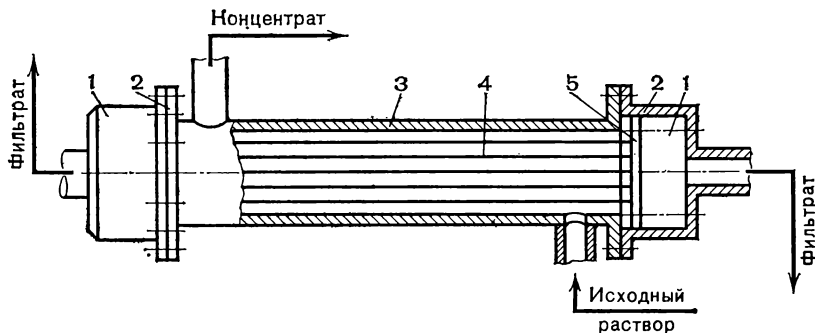
АППАРАТЫ С ПОЛЫМИ ВОЛОКНАМИ (ФЭВ)

Среди аппаратов для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации особое место занимают аппараты с фильтрующими элементами, основной частью которых являются мембраны в виде полых

РИС. III-42.

Схема аппарата с полыми волокнами (типа кожухотрубчатого теплообменника):

1 — сборники фильтрата; 2 — фланцы; 3 — корпус; 4 — волокна; 5 — трубная решетка.



полупроницаемых волокон (ФЭВ). В аппаратах такого типа может быть достигнута очень высокая плотность размещения мембран в единице объема — до 20—30 тыс. м²/м³. Волокна имеют наружный диаметр 45—200 мкм и стенки толщиной 10—50 мкм (см. стр. 58), способные выдержать необходимое рабочее давление. Фильтрат в данных элемен-

тах или собирается с наружной поверхности волокон, или отводится по капилляру полых волокон. Поэтому аппараты с ФЭВ не требуют поддерживающих и дренажных устройств, что значительно снижает капитальные затраты, упрощает их сборку и эксплуатацию. Благодаря отмеченным достоинствам аппараты на основе ФЭВ находят широкое применение в крупнотоннажных производствах, например для опреснения соленых вод или получения особо чистой воды, а также с успехом используются в пищевой промышленности для обезвоживания соков и сиропов, в медицине — для очистки крови [1, 2, 4—9, 117] и др. Аппараты с полыми волокнами по форме и расположению фильтрующих элементов можно разделить на следующие группы: 1) аппараты с волокнами, расположенными параллельно оси аппарата; 2) аппараты со сферическим фильтрующим элементом; 3) аппараты с цилиндрическим фильтрующим элементом; 4) аппараты с U-образным расположением волокон.

Следует отметить, что некоторые конструкции предусматривают возможность подачи разделяемого раствора как с наружной поверхности волокон, так и внутрь капилляра полого волокна. Кроме того, для уменьшения вредного влияния концентрационной поляризации на рабочие характеристики процесса разделения в аппаратах применяют различные распределительные устройства и турбулизаторы.

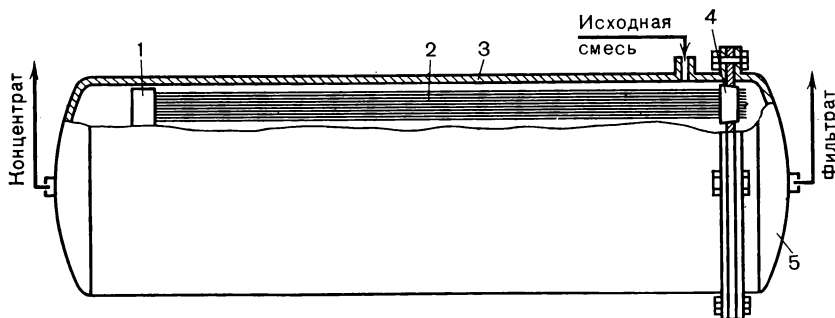
Аппараты на основе ФЭВ с параллельным расположением волокон.

Первый аппарат с полыми волокнами, разработанный фирмой «Доу

РИС. III-43.

Схема аппарата с внутренней трубной решеткой:

1 — внутренняя трубная решетка с заклеенными концами волокон; 2 — волокна; 3 — корпус; 4 — трубная решетка с открытыми концами волокон; 5 — сборник фильтрата.



Кемикл», был выполнен в виде кожухотрубчатого теплообменника, причем конструкция аппарата обеспечивала возможность подачи разделяемого раствора как снаружи, так и внутрь капилляра волокон. На рис. III-42 представлен аппарат с параллельным расположением волокон и с движением раствора вдоль их наружной поверхности. Аппарат имеет корпус 3 со штуцерами для ввода и вывода разделяемого рас-

твора и с фланцами 2 для крепления сборников фильтрата 1 и трубных решеток 5. Полые волокна в виде пучков 4 размещены в корпусе 3 аппарата параллельно его оси, а концы волокон с помощью эпоксидной смолы и уплотнений закреплены в трубных решетках 5. Аппарат работает следующим образом. Разделяемый раствор поступает в него и движется вдоль наружной поверхности волокон 4. Под давлением часть жидкости проходит через стенки волокон и по их внутренним капиллярам отводится в сборники 1, образуя фильтрат; концентрированный раствор непрерывно выводится из аппарата.

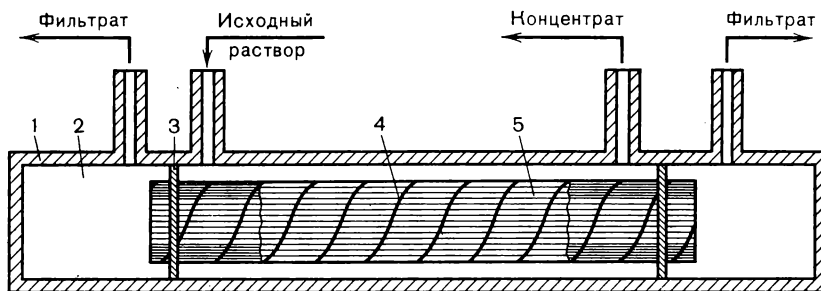
Аппарат с движением разделяемого раствора по капиллярам волокон и отводом фильтрата с наружной поверхности волокон отличается от описанного аппарата несколько иной формой клеевого соединения волокон в пучок. Аппарат такого типа предложен фирмой «Дюпон» (рис. III-43). В трубной решетке 1, которая размещена внутри корпуса 3 аппарата, концы полых волокон заклеены, в то время как вторая трубная решетка 4 обеспечивает крепление и герметизацию открытых концов волокон. Разделяемый раствор поступает в корпус 3 аппарата и движется между пучками волокон 2. Получаемый фильтрат по капиллярам волокон отводится в сборник фильтрата 5.

Рассмотренные аппараты имеют существенные недостатки, например сравнительно невысокую плотность упаковки мембран, сложность

РИС. III-44.

Схема аппарата с одним пучком волокна:

1 — корпус; 2 — сборник фильтрата; 3 — перемычка; 4 — спиральная нить; 5 — волокно.



крепления и герметизации пучков волокон, неравномерное распределение разделяемого раствора внутри пучков, и поэтому они не нашли широкого применения в промышленности.

В значительной степени отмеченных недостатков лишены аппараты с ФЭВ в виде одного пучка [139—140]. Один из таких аппаратов приводится на рис. III-44. В корпусе 1 аппарата [139], снабженного штуцерами для подачи исходного раствора, отвода фильтрата и концентрата,

вставлен пучок волокон 5. Волокна собраны в пучок с помощью спирально навитой нити 4, которая одновременно обеспечивает необходимый зазор между отдельными волокнами, что улучшает распределение исходного раствора внутри пучка волокон 5. Данная конструкция позволяет обеспечить движение разделяемой жидкости не только по наружной поверхности, но и по капиллярам волокон. В этом случае необходимо изменить подвод исходного раствора, отвод фильтрата и концентрата. Для повышения интенсивности перемешивания исходного раствора в аппарат монтируют распределительную трубу, которая имеет в центральной части отверстия для подачи исходного раствора внутрь пучка волокон.

Аппараты с ФЭВ в виде одного пучка волокон имеют высокую плотность укладки мембран и низкую материалоемкость, однако недостаточная интенсивность перемешивания разделяемого раствора и жесткое крепление волокон в перемычках не позволяют использовать данные конструкции для обработки растворов и очистки сточных вод, содержащих взвешенные частицы.

Аппараты на основе сферических ФЭВ. Мембранный аппарат этой конструкции представлен на рис. III-45 [141]. Его фильтрующий элемент сферической формы 2 имеет сферический сердечник 5, на который намотаны полые волокна 3. Сердечник 5 снабжен конусами 6 и поддерживающей осью 8, необходимыми при изготовлении фильтрующего элемента, а также отверстиями для перемешивания и движения разделяемой жидкости из одной половины аппарата в другую. Открытые концы полых волокон закреплены в кольцевых трубных решетках 7,

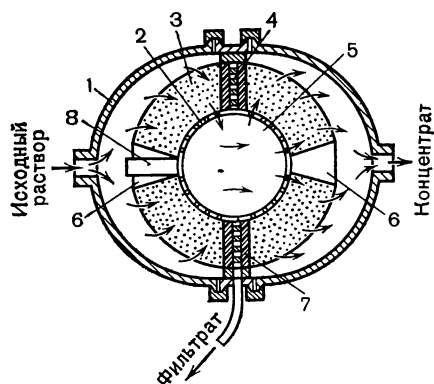


РИС. III-45.

Схема аппарата со сферическим фильтрующим элементом:

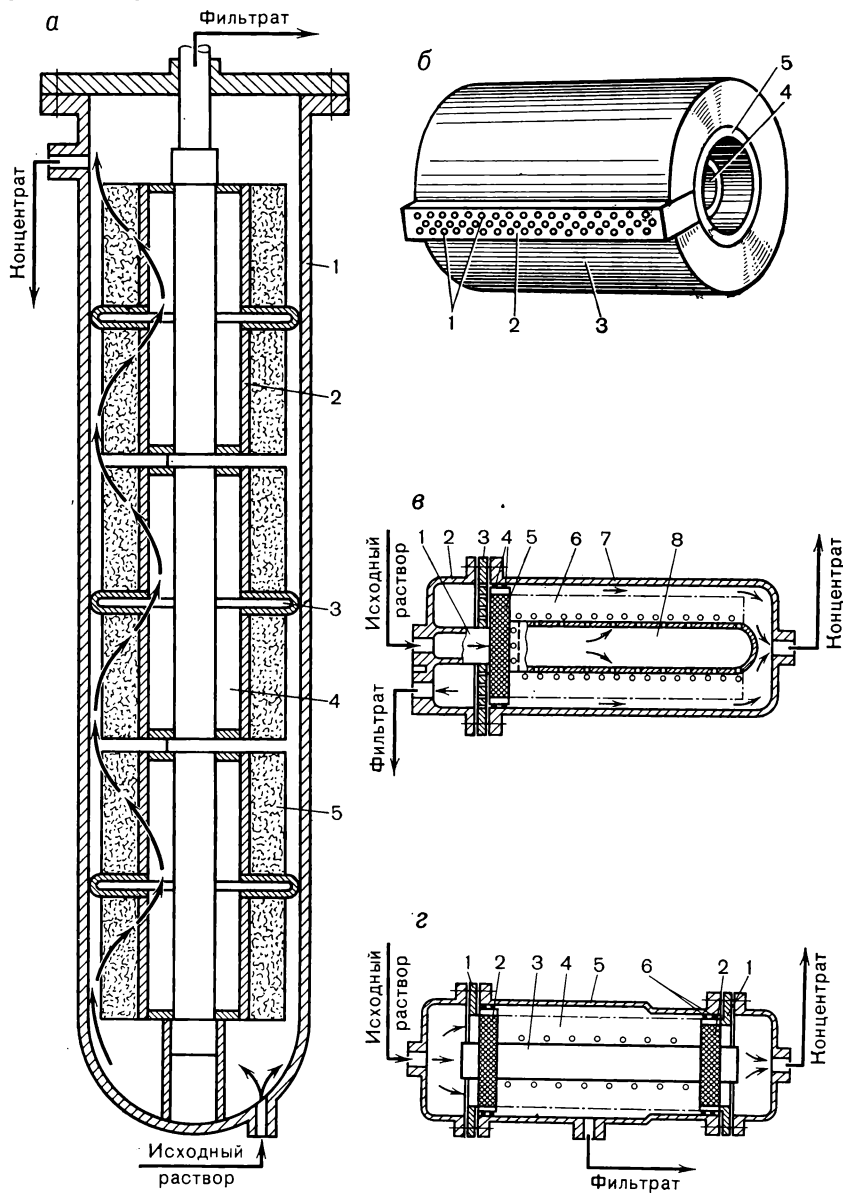
1 — корпус; 2 — фильтрующий элемент; 3 — полые волокна; 4 — пористая прокладка; 5 — сферический сердечник; 6 — конуса; 7 — кольцевые трубные решетки; 8 — поддерживающая ось.

опирающихся на пористую прокладку 4, с помощью которой осуществляется отвод фильтрата. С целью увеличения равномерности распределения жидкости между волокнами аппарат может иметь фильтрующий элемент в виде шарового пояса и дополнительные штуцеры для ввода исходного раствора и вывода концентрата [141]. К недостаткам дан-

РИС. III-46.

Схемы аппаратов с цилиндрическими фильтрующими элементами:

а — с подачей исходного раствора на внешнюю поверхность волокна (вариант 1): 1 — корпус; 2 — фильтрующий элемент; 3 — отражательная перегородка; 4 — внутренний сердечник; 5 — волокно; б — то же, вариант 2: 1 — отверстия трубной решетки; 2 — пористая трубная решетка; 3 — полое волокно; 4 — желоб; 5 — внутренний сердечник; в — то же, вариант 3: 1 — трубный сердечник; 2 — сборник фильтрата; 3 — трубная решетка; 4 — кольцевое уплотнение; 5 — шайба; 6 — полое волокно; 7 — корпус; 8 — перфорированная труба; г — с подачей исходного раствора на внутреннюю поверхность: 1 — кольцевая обойма; 2 — шайба; 3 — цилиндрический стержень; 4 — полое волокно; 5 — корпус; 6 — кольцевые уплотнения.



ной конструкции следует отнести сложность изготовления фильтрующих элементов, значительную материалоемкость, недостаточную надежность системы герметизации концов волокон, что затрудняет эксплуатацию этих аппаратов.

Аппараты на основе цилиндрических ФЭВ. Аппараты с цилиндрическими ФЭВ образуются последовательным соединением в корпусе 1 нескольких фильтрующих элементов 2, имеющих отражательные перегородки 3, которые совместно с внутренним сердечником 4 обеспечивают последовательное прохождение жидкости по фильтрующим элементам (рис. III-46, а). Исходный раствор поступает в кольцевой зазор между корпусом 1 и фильтрующим элементом 2 и движется между слоями волокон 5 к центру аппарата во внутренний сердечник 4. Здесь происходит изменение направления движения разделяемого раствора, который во второй половине фильтрующего элемента движется от центра к стенке аппарата. Фильтрующий элемент, изображенный на

РИС. III-47.

Схема укладки в аппарат фильтрующего элемента в виде ткани (а) и с гофрированным листом (б):

1 — полые волокна; 2 — поддерживающие нити; 3 — гофрированный лист.

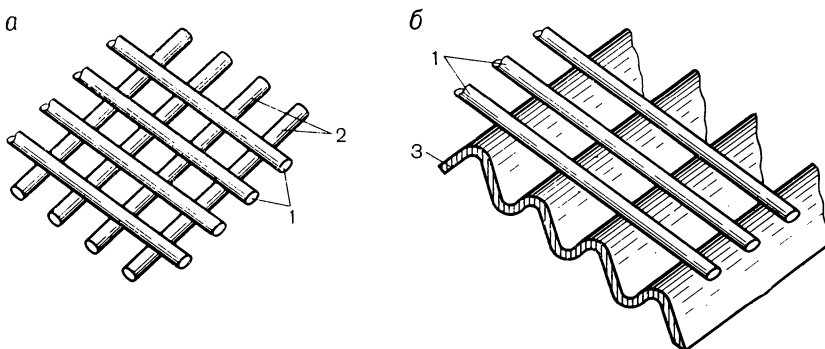


рис. III-46, б, состоит из внутреннего сердечника 5 с отверстиями и желобом 4 для отвода образующегося фильтрата, на который намотаны слои полого волокна 3, имеющие паз для пористой трубной решетки 2. Отверстия 1 трубной решетки 2 с одной стороны сообщаются с желобом 4, а с другой (на рис. III-46, б не показано) — закрыты крышкой.

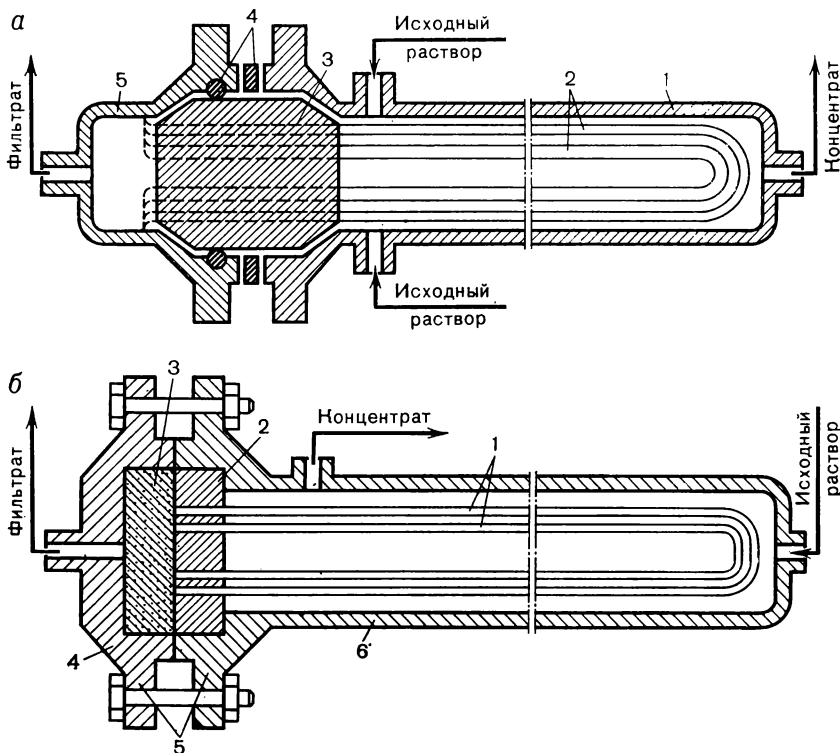
Аппараты данной конструкции имеют большую плотность упаковки мембран и позволяют собирать установки высокой удельной производительности. К недостаткам этих аппаратов относится весьма сложная и ненадежная система герметизации фильтрующих элементов и необходимость замены всей секции при выходе из строя любого фильтрующего элемента. Более проста и надежна система герметизации в аппарате, представленном на рис. III-46, в. Фильтрующие элементы состоят из

перфорированной трубы 8 и слоев полых волокон 6, свободные концы которых вклеены (обычно с помощью эпоксидной смолы) в шайбу 5. Последняя опирается на трубную решетку 3 и совместно с кольцевыми уплотнениями 4 обеспечивает герметизацию аппарата. Система герметизации с помощью шайбы и кольцевых уплотнений используется и в аппаратах, где разделяемая жидкость движется по капиллярам волокон (рис. III-46, з). В этом случае цилиндрический фильтрующий элемент, имеющий слой полых волокон 4, две клеевые шайбы 2 и цилиндрический стержень 3, помещается между двумя кольцевыми обоймами 1, которые, в свою очередь, с помощью фланцевого соединения зажимаются в корпусе 5. Кольцевые уплотнения 6 и шайбы 2 герметизируют аппарат и не позволяют разделяемому раствору смешиваться с фильтратом.

РИС. III-48.

Схемы устройства аппаратов с U-образными ФЭВ:

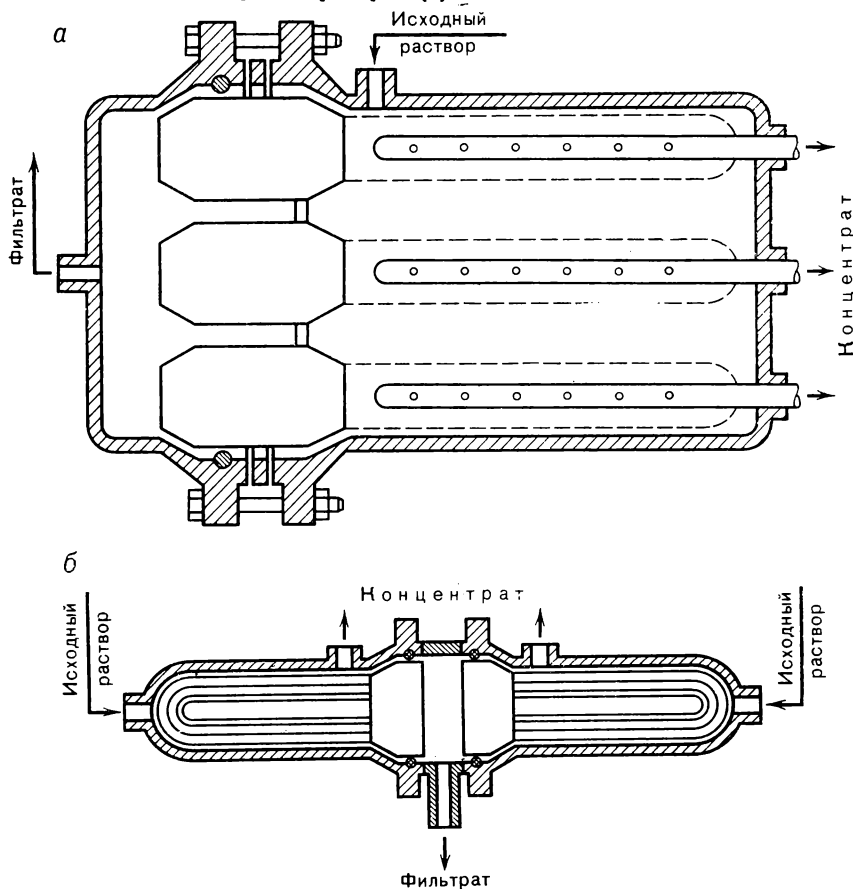
а — с коническим опорным фланцем; 1 — корпус; 2 — пучок полых волокон; 3 — шайба; 4 — кольцевые уплотнения; 5 — сборник фильтрата; 6 — с пористой опорной подложкой; 1 — пучок полых волокон; 2 — шайба; 3 — пористая подложка; 4 — крышка; 5 — фланцевое соединение; 6 — корпус.



Недостатком аппаратов с клеевой шайбой и кольцевыми уплотнениями является наличие трубной решетки или кольцевых обойм, которые требуют высокой точности изготовления сопряженных с ними клеевых шайб. Кроме того, значительная длина полых волокон в фильтрующем элементе вызывает существенные потери рабочего давления при движении фильтрата и (особенно) исходного раствора по капиллярам волокна. С целью повышения срока службы фильтрующих элементов и интенсивности перемешивания разделяемой жидкости, цилиндрические элементы могут быть изготовлены из ткани (рис. III-47, а), состоящей из полых волокон 1 и поддерживающих нитей 2, или иметь гофрированный сепарационный лист 3, на котором крепятся полые волокна 1

РИС. III-49.

Схемы соединения U-образных фильтрующих элементов с помощью одной трубной решетки (а) и с общим сборником фильтрата (б).



(рис. III.47, б). Однако при этом происходит снижение плотности укладки полупроницаемых волокон, что вызывает уменьшение рабочей поверхности мембран в единице объема аппарата.

Аппараты на основе ФЭВ с U-образным расположением волокон.

Эти аппараты отличаются простотой изготовления и сборки, возможностью быстрой замены ФЭВ, удобны в монтаже и эксплуатации, имеют высокую плотность укладки мембран и низкую материалоемкость. Поэтому аппараты с U-образными ФЭВ особенно широко применяются в промышленности. Аппарат этого типа (рис. III-48, а) заключен в корпус 1, имеет сборник фильтрата 5 и кольцевые уплотнения 4. Открытые концы U-образного пучка волокон 2 длиной 1,5—2 м склеены (обычно эпоксидной смолой) в шайбе 3.

В качестве основных недостатков первых аппаратов с U-образными фильтрующими элементами, в том числе и аппарата, представленного на рис. III-48, а, следует отметить довольно сложную систему герметизации и потери (до 5—10%) фильтрующей поверхности волокон в шайбе 3. Последнее обусловлено тем, что шайба 3 должна выдерживать воздействие рабочего давления и поэтому имеет большую толщину. Отмеченные недостатки почти полностью устранены в более поздних конструкциях [3, 6, 117]. Так, в аппарате, изображенном на рис. III-48, б, фильтрующий элемент состоит из U-образного пучка полых волокон 1 и шайбы 2. Шайба 2 опирается на пористую подложку 3, которая имеется в крышке 4 аппарата, и с помощью фланцевого соединения 5 зажимается между крышкой 4 и корпусом 6 аппарата. Поскольку шайба 2 опирается на пористую подложку, она может изготавливаться относительно малой толщины — до 10—20 мм. Для повышения надежности герметизации вместо эпоксидной смолы рекомендуется использовать клеевые составы, обеспечивающие эластичность соединений, или между корпусом аппарата и шайбой помещать кольцевое уплотнение.

К достоинствам аппаратов с U-образным расположением волокон следует отнести возможность размещения в корпусе аппарата нескольких фильтрующих элементов, что приводит к увеличению производительности аппарата и некоторому снижению материалоемкости. Причем, фильтрующие элементы или соединяют в одной трубной решетке (рис. III-49, а), или последовательно монтируют несколько фильтрующих элементов вдоль оси аппарата (рис. III-49, б).

С целью увеличения турбулизации потока при его движении в корпусе аппарата применяют полиэтиленовые или стеклянные шарики, которые заполняют пустоты между волокнами. Кроме того, использование шариков малого диаметра (40—80 мкм) позволяет существенно уменьшить загрязнение поверхности полых волокон в процессе работы аппарата, что имеет большое значение при обработке растворов, особенно сточных вод. В некоторых конструкциях аппаратов с U-образным расположением полых волокон имеется центральная перфорированная

труба. Такая труба (см. рис. III-46, а) служит для ввода или вывода разделяемого раствора и значительно повышает интенсивность его перемешивания.

В заключение следует отметить, что аппараты из полых полупроницаемых волокон компактны и высокопроизводительны. Так, установка фирмы «Дюпон» с U-образными ФЭВ может обессолить около 1000 м³ солоноватой воды в сутки. Эта установка занимает площадь всего 8 м² и имеет высоту 1,8 м. Один элемент диаметром 240 мм и длиной 1220 мм позволяет получать 50 м³/сут и более чистой воды, что недостижимо при таких габаритах в аппаратах других типов. Масса элемента 66 кг. Фирма поставляет установки производительностью от 5 до 1000 м³/сут. В настоящее время разрабатываются установки, которые обеспечат опреснение ~6000 м³ воды в сутки и более. Сообщается [215] об испытаниях ФЭВ диаметром 25,4 см производительностью 151,4 м³/сут.

Основным недостатком аппаратов на основе полых полупроницаемых волокон является трудность замены поврежденных волокон. Кроме того, если разделяемый раствор протекает внутри волокон, необходима предварительная тщательная очистка его от механических загрязнений. Если же раствор подается в пространство между волокнами, то скорости его движения невелики, что приводит к значительной концентрационной поляризации.

Ниже представлена зависимость капитальных затрат (в млн. долл.) от производительности (G') установок для опреснения соленых вод с различными по конструкции мембранными аппаратами (по проектным данным) [1, с. 116]:

Мембранный аппарат	$G'_1=3800$ м ³ /сут	$G'_2=38\ 000$ м ³ /сут	$G'_3=190\ 000$ м ³ /сут
Фильтрпресс	0,606	4,65	17,50
На основе РФЭ	0,420	2,85	10,60
На основе ФЭВ	0,419	2,55	9,43

Увеличение разницы в общей стоимости установок различных типов с ростом их производительности в значительной степени определяется стоимостью труб с запорными устройствами, которая для аппаратов фильтрпрессного типа достигает 30 %, а для аппаратов с полыми волокнами составляет всего 6—9 % общей стоимости установки. Стоимость мембран относительно невелика и, в зависимости от конструкции аппарата, составляет 1—3 % общей стоимости установки (подробнее см. стр. 302).

Помимо перечисленных выше основных конструкций мембранных аппаратов разрабатываются и другие. Так, представляет интерес сравнительно недавно разработанный модуль, названный авторами «спа-

гетти», который занимает промежуточное положение между аппаратами трубчатого типа и аппаратами с полыми волокнами. Пластмассовый стержень диаметром 3—4 мм с продольными канавками $0,5 \times 0,5$ мм покрывают дренажной оплеткой — сеткой, на которую помещают полупроницаемую мембрану. Один конец стержня заглушают, а другой вставляют в трубную решетку и таким образом собирают пучок стержней (108—241 штук) с поверхностью мембраны в одном модуле до 9 м^2 . К достоинствам этого типа аппарата относятся компактность, механизированный способ получения элементов. Однако сборка модуля достаточно сложна, в нем трудно создать благоприятные гидродинамические условия для снижения концентрационной поляризации, так как раствор поступает в межстержневое пространство, имеющее большое сечение, что значительно упрощает конструкцию и облегчает эксплуатацию этих аппаратов.

Другой разновидностью мембранных аппаратов является центробежная установка, состоящая из вертикальной центрифуги, обечайка ротора которой выполнена в виде полупроницаемой мембраны, зажатой между двумя слоями пористого материала. Последние служат для равномерного распределения потока по площади мембран и для придания обечайке необходимой прочности. Раствор подается внутрь ротора через питающую трубу или через полый вал. Скорость вращения ротора и его размеры подбираются так, чтобы на мембрану действовало необходимое давление. Фильтрат отводится со всей поверхности мембраны в неподвижный кожух аппарата, а концентрированный раствор — переливом через борт ротора. Диаметр переливного борта больше диаметра питающей трубы, поэтому раствор движется вдоль ротора самотеком. Отмечаются высокие экономические показатели работы установок с центробежными аппаратами. К недостаткам таких установок относятся более сложное устройство и монтаж разделительной ячейки. Но установка в целом значительно упрощается, так как в системе отсутствуют насосы высокого давления. Центробежные аппараты более перспективны для проведения ультрафильтрационных процессов, так как в этом случае вследствие меньших, чем при обратном осмосе, необходимых рабочих давлений скорость вращения ротора аппарата сравнительно невелика.

Все рассмотренные выше аппараты первоначально предназначались и использовались для опреснения морских и солоноватых вод. В настоящее время область применения этих аппаратов значительно расширена: они используются для очистки промышленных и коммунальных сточных вод, получения особо чистой воды, концентрирования фруктовых соков и сиропов, фракционирования ВМС и т. п. Несомненно, что эти аппараты найдут широкое применение для осуществления самых разнообразных процессов разделения, концентрирования и очистки растворов в различных отраслях промышленности и других областях народного хозяйства.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ АППАРАТОВ И УСТАНОВОК

Дренажи мембранных аппаратов. Эффективность всех рассмотренных конструкций, кроме аппаратов с полыми волокнами, в значительной степени зависит от материала дренажей, служащих для восприятия высокого давления и отвода фильтрата. К материалам дренажей предъявляются следующие требования: 1) высокая пористость с целью возможно более полного использования рабочей площади прилегающих мембран и снижения гидравлического сопротивления в перпендикулярном и параллельном к плоскости мембраны направлениях; 2) достаточная жесткость, т. е. способность воспринимать высокое давление в течение длительного времени, сохраняя приемлемые гидравлические характеристики; 3) способность формироваться в тонкие листы и трубки; 4) химическая стойкость в фильтрате и микробиологическая инертность; 5) невысокая стоимость материала, занимающего до 50% объема аппарата (см. также стр. 273).

В существующих конструкциях в качестве дренажей используются: металлические и пластмассовые листы с фрезерованными и сверленными каналами для отвода фильтрата; пористые спрессованные из порошков, металлические, пластмассовые и керамические листовые материалы; тканые материалы из натуральных, искусственных, синтетических и металлических волокон; различные виды бумаги, фетра и войлока; всевозможные сочетания перечисленных выше материалов.

Исследования эффективности различных материалов, выполненные фирмами «Аэроджет Дженерал Корпорейшн» и «Дженерал Атомик Дивижн», показали, что оптимальными материалами для дренажей с точки зрения механических, гидравлических характеристик и стоимости являются гибкие листовые материалы, получаемые прессованием полимерных порошков: полиуретана, полистирола, поливинилхлорида и др.

Оборудование обратноосмотических и ультрафильтрационных установок. Следует отметить, что мембранный аппарат является основным, но не единственным узлом обратноосмотических и ультрафильтрационных установок. Установки в целом включают насосный агрегат, фильтры механической очистки, аппаратуру для предварительной и последующей обработки воды, баки для раствора и фильтрата, датчики и приборы автоматического управления и контроля, соединительную и регулирующую аппаратуру, крепежные элементы и т. д. Подробно останавливаться на конструкциях этих узлов нецелесообразно, поскольку в большинстве своем они аналогичны общепромышленным образцам. Но некоторые из них приходится разрабатывать специально для мембранных установок.

К таким узлам в первую очередь относятся специальные насосы и насосные агрегаты, а также механические фильтры, элементы автоматики и рекуператоры энергии свободного потока. Так, некоторые фир-

мы США специально для обратноосмотических установок разрабатывают винтовые насосы из пластмасс, специальных сталей и титана, отличающиеся компактностью, высоким к. п. д., бесшумностью, и обеспечивают высокий напор при необходимой производительности.

Среди отечественных разработок следует отметить систему автоматического регулирования давления исходного раствора, разработанную А. К. Орловым. В состав системы входит гидравлический регулятор давления непрямого действия с водяным двухпроточным усилительным реле, обходной кран с дросселем, регулирующий клапан игольчатого типа с двухполосным гидравлическим сервомотором и многошайбовый дроссель. Во время опытной эксплуатации в течение 600 ч в составе установки «Роса-3» система обеспечивала автоматический ввод установки в действие и вывод из работы, автоматическую работу на заданном режиме и автоматическую защиту при достижении предельных давлений и концентраций фильтрата.

Одним из специфических узлов обратноосмотических установок являются рекуператоры энергии сбросного потока. Вопрос о рекуператорах возник в связи с тем, что сбросный поток, по величине равный от 20 до 50% исходного раствора, имеет высокое давление, а следовательно, значительную потенциальную энергию, которая может быть использована. Применение для ее утилизации турбин с электрогенераторами, согласно расчетам фирмы «Дженерал Атомик», целесообразно лишь на установках производительностью от 6000 м³/сут и выше. На менее мощных установках целесообразно применение энергообменника, в состав которого входят два и более цилиндра с плунжерами, два низконапорных насоса и автоматические запорные и обратные клапаны, подключенные в общую гидросхему установки. Попеременное подключение одной полости каждого цилиндра к линии сброса позволяет использовать давление сбросного потока для вытеснения в напорную магистраль установки порций исходного раствора, нагнетаемых поочередно в другую полость каждого цилиндра с помощью низконапорного насоса. Применение такого энергообменника на установках средней производительности при обработке воды может снизить стоимость фильтрата на 20%.



Основные закономерности процессов разделения

Одной из главных задач, которые предстоит решать в ближайшем будущем, является раскрытие механизма процессов селективной проницаемости мембран и создание количественной теории мембранных процессов. Это, в свою очередь, в значительной мере поможет при разработке основных положений теории направленного получения мембран с заранее заданными свойствами, а также позволит проводить технологический расчет и проектирование мембранных аппаратов и установок без постановки предварительных экспериментов. В этой связи большое значение приобретают исследования по выявлению влияния внешних факторов (давления, температуры и др.) на селективность и проницаемость мембран, поскольку они не только отвечают на вопрос, для каких целей и в каких интервалах переменных может быть наиболее рационально использован данный метод, но и помогают глубже познавать сущность мембранных процессов.

Значительный технологический эффект может быть получен от воздействия на мембранные системы таких внешних факторов, как электрические и магнитные поля, ультразвуковые волны и т. д. Более того, изучение влияния этих факторов на характеристики процесса разделения позволит полнее вскрыть механизм обратного осмоса и ультрафильтрации.

Уместно отметить быстрый рост числа публикаций по результатам изучения механизма действия биологических мембран [213, 214], что позволяет надеяться в недалеком будущем на применение бионических подходов к решению задач получения искусственных полимерных материалов, имитирующих функции биологических мембран. Более того, моделирование биологических мембран, раскрытие механизма их действия может привести к большому эффекту при использовании принципов их функционирования в практической технологии. Плодотворной должна быть и обратная задача — на основе изучения механизма разделения

растворов с помощью искусственных полупроницаемых мембран и воздействия на них различных внешних факторов глубже познать действие биологических мембран.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗДЕЛЕНИЯ

Основными факторами, оказывающими влияние на скорость и селективность обратного осмоса и ультрафильтрации, являются рабочее давление, гидродинамические условия в аппарате, природа и концентрация разделяемого раствора, температура. При использовании уплотняющихся мембран имеет значение также продолжительность их работы.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

В процессе разделения растворов с помощью полупроницаемых мембран через мембрану преимущественно проходит растворитель. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны увеличивается. Повышение концентрации происходит до тех пор, пока под действием возникающего градиента концентраций растворенного вещества между поверхностью мембраны и объемом раствора не установится динамическое равновесие.

Явление образования у поверхности мембраны пограничного слоя, в котором концентрация растворенного вещества больше, чем в основном объеме раствора, получило название концентрационной поляризации [142—144]. Влияние концентрационной поляризации всегда отрицательно по следующим причинам:

снижается эффективное давление вследствие увеличения осмотического давления раствора, определяемого концентрацией именно в пограничном слое. Это приводит к снижению как скорости процесса, так и селективности [см., например, уравнение (0.2)];

сокращается срок службы полимерных мембран, который в значительной мере зависит от концентрации растворенного вещества.

Понятно, что изучение явления концентрационной поляризации, оценка его влияния на процесс обратного осмоса и ультрафильтрации и определение возможных путей снижения этого влияния представляет важную задачу при проектировании мембранных установок.

Концентрационная поляризация связана с образованием пограничного слоя, отделяющего поверхность мембраны от раствора в объеме. Толщина этого пограничного слоя в общем случае определяется гидродинамическими условиями в аппарате — интенсивностью перемешивания и скоростью движения потока. Профиль концентрации внутри этого слоя также зависит от режима движения раствора.

Анализ концентрационной поляризации можно провести на основе рассмотрения распределения концентрации и процессов переноса в пограничном слое (рис. IV-1). Если предположить, что перенос растворенного вещества в пограничном слое осуществляется молекулярной диффузией и конвекцией, то можно записать уравнение:

$$G_2 = -D \frac{dx}{dy} - G_1 x \quad (\text{IV.1})$$

где G_1 и G_2 — соответственно проницаемость мембраны по растворителю и растворенному веществу; D — коэффициент диффузии растворенного вещества в растворе; x — концентрация растворенного вещества; y — расстояние по нормали от поверхности мембраны.

Введем понятие истинной селективности Φ_n , т. е. селективности с учетом явления концентрационной поляризации:

$$\Phi_n = \frac{x_3 - x_1}{x_3} \quad (\text{IV.2})$$

где x_1 и x_3 — соответственно концентрация растворенного вещества в ядре потока и у поверхности мембраны.

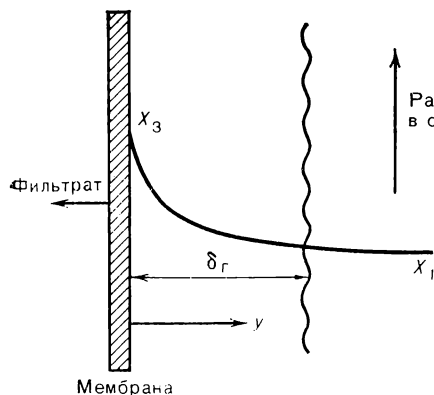


РИС. IV.-1.

Распределение концентрации в пограничном слое.

При допущении о постоянстве потока растворенного вещества по всей длине пограничного слоя можно записать

$$G_2 = -(1 - \Phi_n) x_3 G_1 \quad (\text{IV.3})$$

С учетом уравнений (IV.1) и (IV.3) получаем

$$D \frac{dx}{dy} + G_1 x_1 = (1 - \Phi_n) x_3 G_1 \quad (\text{IV.4})$$

Граничными условиями для этого уравнения являются:

при $y = 0$ $x = x_3$

при $y = \delta_r$ $x = x_1$

где δ_r — толщина пограничного слоя.

Интегрируя уравнение (IV.4), получим

$$\frac{x_3}{x_1} = \frac{\exp\left(G_1 \frac{\delta_r}{D}\right)}{\varphi_n + (1 - \varphi_n) \exp G_1 \frac{\delta_r}{D}} \quad (\text{IV.5})$$

Отношение D/δ_r представляет собой не что иное как коэффициент массоотдачи β . Введя величину β в уравнение (IV.5), имеем

$$\frac{x_3}{x_1} = \frac{\exp \frac{G_1}{\beta}}{\varphi_n + (1 - \varphi_n) \exp \frac{G_1}{\beta}} \quad (\text{IV.6})$$

В случае, если $\varphi_n = 1$, уравнение (IV.6) упрощается:

$$\frac{x_3}{x_1} = \exp \frac{G_1}{\beta}$$

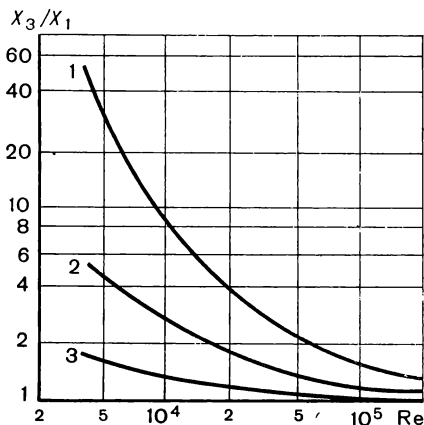


РИС. IV-2.

Концентрационная поляризация в турбулентном потоке [143]:

1 — $G=170$ кг/(м²·ч); 2 — $G=68$ кг/(м²·ч); 3 — $G=17$ кг/(м²·ч).

Если в уравнение (IV.6) ввести фактор j Чилтона—Кольборна, равный $j = (\beta/\omega) Sc^{2/3}$, получим следующее уравнение:

$$\frac{x_3}{x_1} = \frac{\exp [(G_1/j\omega) Sc^{2/3}]}{\varphi_n + (1 - \varphi_n) \exp [(G_1/j\omega) Sc^{2/3}]} \quad (\text{IV.7})$$

где ω — средняя скорость основной массы раствора; $Sc = \nu/D$ — критерий Шмидта; ν — кинематическая вязкость.

Если в уравнение (IV.7) ввести значение наблюдаемой селективности φ [уравнение (0.6)], то

$$\ln [(1 - \varphi)/\varphi] = (G_1/j\omega) Sc^{2/3} + \ln [(1 - \varphi_n)/\varphi_n] \quad (\text{IV.8})$$

Для трубчатых динамических мембран было получено [145] аналогичное уравнение:

$$\ln[(1-\varphi)/\varphi] = k[(d/v)^{1/4} Sc^{2/3} (G_1/w)^{3/4}] + [(1-\varphi_n)/\varphi_n] \quad (IV.9)$$

где k — полуэмпирическая константа Чилтона — Кольборна; d — диаметр трубчатой мембраны.

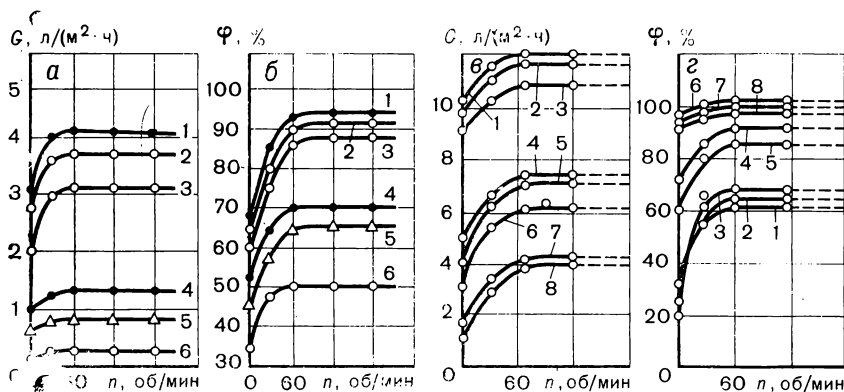
На рис. IV-2 приведены расчетные данные [145], которые иллюстрируют зависимость концентрационной поляризации от проницаемости мембраны и числа Рейнольдса ($Re = wd/v$) в турбулентном потоке при разделении 4%-ного водного раствора NaCl с помощью трубчатых мембран. Как видно из рис. IV-2, концентрационная поляризация особенно значительна для мембран с высокой проницаемостью при небольших значениях Re .

При исследовании процессов селективной проницаемости мембран обычно стремятся создать в аппарате такие гидродинамические усло-

РИС. IV-3.

Зависимость проницаемости и селективности ацетатцеллюлозной мембраны от частоты вращения мешалки при давлении 12 МПа:

а, б — для исходных растворов NaCl различной концентрации; 1—0,5%; 2—1,0%; 3—2%; 4—5%; 5—10%; 6—15%; в, г — для 2%-ных водных растворов: 1 — KBr; 2 — KCl; 3 — NaCl; 4 — $Sr(NO_3)_2$; 5 — $Pb(NO_3)_2$; 6 — $ZnSO_4$; 7 — $CdSO_4$; 8 — $MnSO_4$.



вия, при которых практически исключалось бы влияние концентрационной поляризации на основные характеристики мембраны. В лабораторных аппаратах этого, как правило, достигают интенсивным перемешиванием разделяемого раствора магнитной мешалкой. Результаты опытов показывают, что с повышением частоты вращения мешалки селективность и проницаемость увеличиваются и при $n=60$ об/мин (рис. IV-3, а, б) величины G и φ достигают постоянных значений. Этой частоте вращения соответствует значение модифицированного критерия Рейнольдса для мешалки $Re_m=3000$. Аналогичные результаты были по-

лучены на том же растворе в ячейке с мешалкой меньшего размера [1, с. 71].

Увеличение проницаемости и селективности с ростом турбулизации объясняется уменьшением концентрации раствора в пограничном слое и приближении ее к концентрации в ядре потока, что вызывает снижение осмотического давления π и соответствующее увеличение движущей силы процесса. При недостаточной турбулизации раствора над мембраной величина x_3/x_1 может достигать значений порядка 10 и более при толщине пограничного слоя $\delta_r = 100\text{--}300$ мкм [146].

Скорость диффузии растворенного вещества с большой молекулярной массой (>500) в раствор низка и значительно меньше скорости диффузии электролита. Поэтому влияние концентрационной поляризации на процесс ультраfiltrации намного сильнее, чем на процесс обратного осмоса. Концентрация у поверхности мембраны при ультраfiltrации может достигнуть такого значения, что на мембране может образоваться слой геля, который резко снижает скорость процесса. Для того чтобы повысить скорость ультраfiltrации, приходится интенсивно перемешивать раствор или прокачивать его с большой скоростью (до 3—5 м/с) над мембраной. Однако в ряде случаев такой путь оказывается непригодным, так как приводит к резкому повышению расхода энергии на циркуляцию раствора, недопустимому повышению температуры раствора, разрушению структуры некоторых биополимеров и т. п. В этих случаях более рациональным может оказаться применение турбулизирующих вставок.

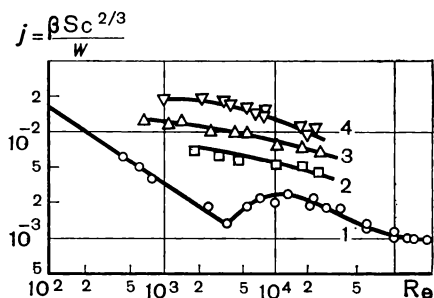


РИС. IV-4.

Влияние спиральной вставки на коэффициент массоотдачи в трубчатой мембране [147]:

1 — без вставки, число $Sc=611$; 2, 3, 4 — со вставкой, $Sc=460$, 420 и 500 соответственно.

Для мембран трубчатого типа обычно используют спиральные вставки, а для плоских мембран — различные распределители (перфорированные и гофрированные устройства). Установлено, что спиральные вставки в 4—10 раз увеличивают коэффициент массоотдачи в трубчатых мембранах (рис. IV-4). Эффективность турбулизаторов сферической формы резко возрастает, если они закреплены не жестко и обладают некоторой подвижностью. Другим возможным способом снижения влияния концентрационной поляризации является введение в поток 5—40% (об.) тонко измельченных твердых частиц или шариков диамет-

ром до 0,5 мм [147]. Для того чтобы твердые частицы не осаждались и не всплывали, плотность материала, из которого они изготовлены, должна быть близка к плотности раствора (полимеры, стекло, некоторые металлы).

В аппаратах с плоскими мембранами используются турбулизаторы в виде сплошных пластмассовых шариков, диаметр которых на 0,3—0,5 мм меньше расстояния между двумя мембранами, образующими канал для протекания раствора. Скорость ультрафильтрации увеличивается в 1,5—2 раза, если при этом движение раствора будет возвратно-поступательное при частоте пульсации примерно 60 мин⁻¹. Для такого увеличения скорости процесса при стационарном режиме движения раствора необходимо повышение скорости потока примерно в 6 раз [148].

К недостаткам рассмотренных турбулизаторов относятся увеличение расстояния между мембранами, что снижает удельную рабочую поверхность мембран на 15—20%, и эрозионное действие потока на фильтрующий слой мембраны.

Для повышения скорости ультрафильтрации в каналы между мембранами вводятся полые тела (из жесткого или эластичного материала) клиновидной формы с острым углом, направленным против движения потока. Однако и этим турбулизаторам присущ общий недостаток большинства неподвижных вставок — возможность образования застойных зон.

Повышение температуры исходного раствора также улучшает условия процесса разделения: увеличивает коэффициент диффузии растворенного вещества в ядро потока, уменьшает вязкость раствора. Все это приводит к снижению влияния концентрационной поляризации, но связано с дополнительным расходом энергии на нагрев раствора и усложнением установки.

Другой метод борьбы с концентрационной поляризацией — применение аппаратуры с узкими межмембранными каналами, по которым разделяемый раствор протекает в ламинарном режиме. При этом возможна довольно плотная укладка мембран, снижение капитальных и энергетических затрат. Однако оборудование в этом случае значительно сложнее.

Для расчета коэффициента массоотдачи, учитывающего влияние концентрационной поляризации на перенос растворенного вещества к поверхности мембраны, предложен ряд уравнений (табл. IV. 1). Эти расчетные уравнения основываются на решениях дифференциальных уравнений Навье—Стокса (для ламинарного [149] и турбулентного [150] потоков в каналах с «отсосом») и конвективной диффузии [144, 151].

Сходимость теоретических и экспериментальных данных для турбулентного потока вполне удовлетворительная. Для ламинарного потока теоретически предсказанные значения оказались ниже эксперимен-

ТАБЛИЦА IV.1

Уравнения для определения числа Шервуда для аппаратов с плоской и трубчатой мембранами

Область	Уравнение	Условие	Ссылка
Л а м и н а р н ы й р е ж и м			
Входная область (короткий или умеренно длинный канал)	$Sh = \frac{4Pe'}{\ln(1 + 1,536\xi^{1/3})}$	$\xi \leq 0,02$	[151]
	$Sh = \frac{4Pe'}{\ln(\xi + 6 - 5\exp\sqrt{\xi/3})}$	$\xi > 0,02$	[151]
	$Sh = a_1(ReScd_3/l)^{1/3}$	$100 < ReScd_3/l < 5000$ $a_1 = 2,24$ — для плоских мембран $a_1 = 1,95$ — для трубчатых мембран	[6]
	$Sh = \frac{4Pe'}{\ln[1 + a_2(Pe')^2]}$	$a_2 = 1/3$ — для плоских мембран $a_2 = 1$ — для трубчатых мембран	[151]
Т у р б у л е н т н ы й р е ж и м			
Короткий канал	$Sh = 0,276Re^{0,58}\left(Sc\frac{d}{l}\right)^{1/3}$	Для трубчатых мембран	[152]
Длинный канал	$Sh = 0,44Re^{7/12}\left(Sc\frac{b}{2l}\right)^{1/3}$	Для плоских мембран	[6]
	$Sh = 0,04Re^3/4Sc^{1/3}$	$l/d > 60$	[6]
	$Sh = 0,023Re^{0,8}Sc^{1/3}$		

П р и м е ч а н и е. В уравнениях (IV.10) — (IV.17): $Sh = \beta d_3/D$ — критерий Шервуда (аналог теплового критерия Нуссельта); $Pe' = wd_3/D$ — диффузионный критерий Пекле; $Re = wd_3/\nu$ — критерий Рейнольдса; $\xi = 2Pe^2G/(3wb)$. В критериях: β — коэффициент массоотдачи; d_3 — эквивалентный диаметр (для каналов круглого сечения $d_3 = d$, а для каналов прямоугольного сечения $d_3 \approx 2b$; b — ширина канала; d — диаметр канала круглого сечения; l — длина канала; w — скорость движения раствора вдоль канала.

тальных на 20—25%. С увеличением скорости потока это расхождение уменьшается.

Естественная или свободная конвекция, вызываемая разностью плотностей в различных точках раствора, может оказывать существенное влияние на массоперенос, особенно при разделении растворов электролитов, плотность которых сильно зависит от концентрации. В аппаратах с горизонтальными плоскими мембранами естественная конвекция может вносить большой вклад в общий массоперенос, при

$$\frac{(\rho_2 - \rho_1) g b^2}{\rho_1 v w} \gg 1$$

где ρ_1 и ρ_2 — соответственно плотность раствора в объеме и непосредственно у поверхности мембраны; g — ускорение свободного падения.

Естественная конвекция увеличивает концентрационную поляризацию у поверхности нижней мембраны и ослабляет — у верхней.

РАБОЧЕЕ ДАВЛЕНИЕ

В результате воздействия высокого давления на полимерный материал наблюдаются значительные остаточные деформации. Такие свойства полимеров называются вязкоэластичными. Опыты показали [153], что вязкоэластичные свойства характерны и для ацетатцеллюлозных мембран: при снятии давления структура мембраны не возвращается в исходное состояние. Усадка структуры мембраны с течением времени (особенно заметная в первые часы работы мембраны) снижает проницаемость и повышает селективность. Спустя сутки после снятия давления характеристики мембраны не восстанавливаются до исходных значений — произошла некоторая остаточная деформация структуры мембраны. Практически установившийся режим по проницаемости и селективности обычно наступает через 5—6 ч.

В действительности замедленное, но непрерывное снижение G наблюдается в течение всего срока службы мембраны, который и определяется именно этим показателем, но не механической прочностью мембраны. Анализ полученных данных [153] показал, что в качестве критерия, характеризующего вязкоэластичные свойства мембраны, а следовательно, и срок ее службы, можно принять площадь петли гистерезиса (рис. IV-5, а, б), описываемой кривой $G=f(P)$ при последовательном увеличении P от нуля до некоторого значения, а затем изменение давления в обратной последовательности.

На рис. IV-5, в, г показана петля гистерезиса для мембраны с более жесткой структурой, о чем свидетельствует меньшая площадь петли. Для такой мембраны характерна более высокая устойчивость в работе. У мембран с большей площадью петли гистерезиса при непрерывной работе проницаемость снижается значительно быстрее и момент, когда

эксплуатация ее из-за низких значений G становится нецелесообразной, наступает раньше.

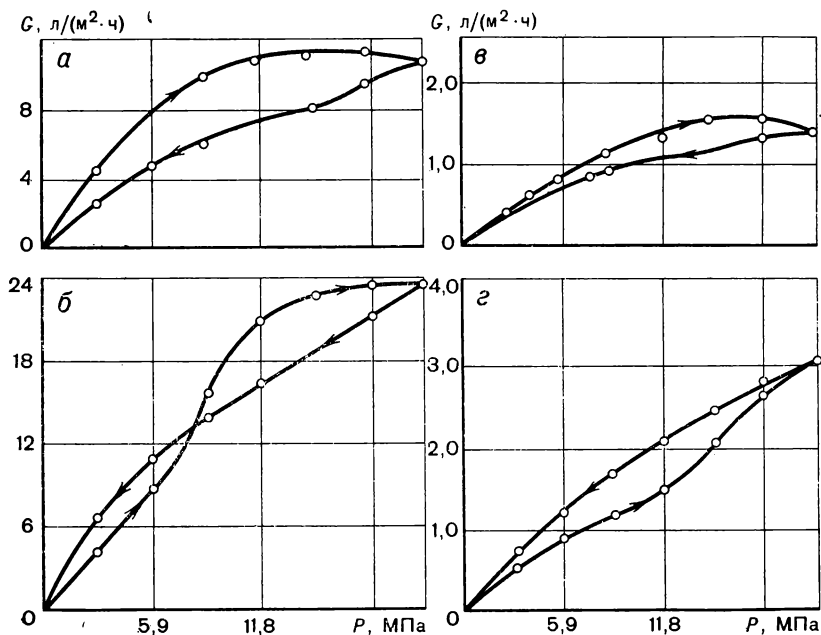
На рис. IV-6 схематично показан разрез мембраны по толщине в нерабочем (a) и рабочем (b и $в$) состояниях (масштаб рисунка не позволяет соблюсти пропорции — размер пор в активном слое в действительности значительно меньше). В нормальном положении мембраны активный слой, опираясь на крупнопористую основу, при повышении давления уплотняется (рис. IV-6, b), в результате чего увеличивается селективность (рис. IV-6, $г$). Максимум на кривой проницаемости (рис. IV-5, $a, в$ и IV-6, $г$) объясняется тем, что снижение эффективной площади мембраны (вследствие уменьшения пор в активном слое) происходит быстрее, чем увеличение движущей силы процесса за счет повышения рабочего давления.

При снижении давления остаточная деформация (гистерезис) активного слоя (рис. IV-6, b) приводит к тому, что кривая проницаемости располагается ниже первоначальной (рис. IV-5, $a, в$ и IV-6, $г$), не об-

РИС. IV-5.

Петля гистерезиса $G=f(P)$ для ацетатцеллюлозных мембран:

a — нормальное положение мембраны № 1 (с менее жесткой структурой) — активным слоем к раствору; $б$ — противоположное положение мембраны № 1; $в$ — нормальное положение мембраны № 2 (с более жесткой структурой); $г$ — противоположное положение мембраны № 2.



разу максимум, а кривая селективности — выше первоначальной (рис. IV-6, *г*).

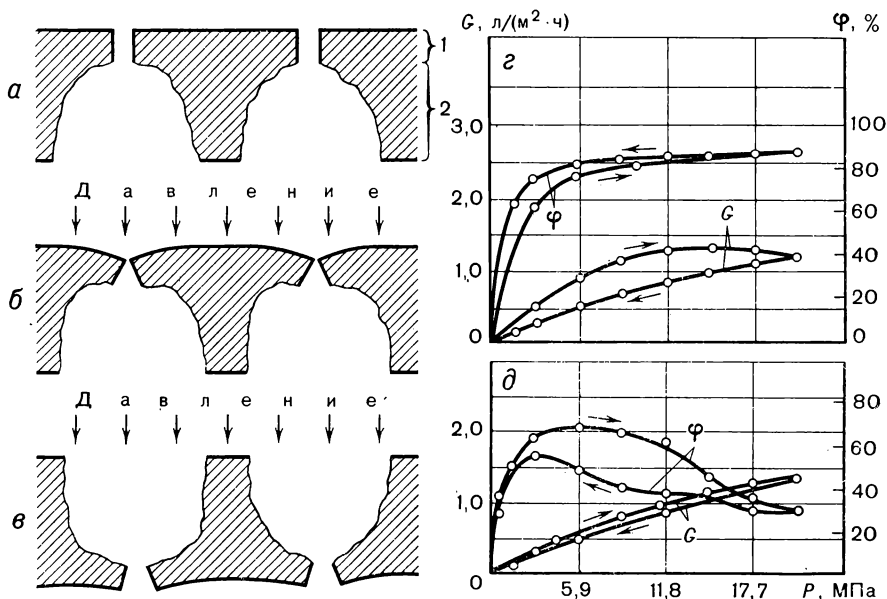
В положении мембраны, противоположном нормальному (рис. IV-6, *в*), активный слой, не опираясь на крупнопористую основу, при увеличении давления испытывает повышенные деформации, приводящие к расширению пор. В результате доля связанной жидкости (см. стр. 200) в общем потоке через мембрану уменьшается, а селективность, начиная с некоторого давления (в диапазоне 5,0—7,0 МПа), резко снижается (рис. IV-6, *д*) по сравнению с нормальным положением мембраны (рис. IV-6, *г*). Кривые проницаемости в этом случае (рис. IV-5, *б, г*) и (IV-6, *д*) не образуют максимума вследствие непрерывного увеличения эффективной площади мембраны (рис. IV-6, *в*).

При снижении давления остаточная деформация вызывает эффект, прямо противоположный тому, который наблюдается в нормальном положении мембраны: кривая проницаемости сближается с первоначальной (рис. IV-5, *б*) и (IV-6, *д*) и даже располагается выше ее (рис. IV-5, *г*), а кривая селективности — ниже первоначальной

РИС. IV-6.

Деформация (а—в) и изменение параметров работы (г, д) ацетатцеллюлозной мембраны под действием давления:

а — исходное состояние — без давления (1 — активный слой; 2 — основная пористая структура мембраны); б — мембрана под давлением в нормальном положении — активным слоем к раствору; в — мембрана под давлением в противоположном положении; г — нормальное положение мембраны; д — противоположное положение мембраны.



(рис. IV-6, *д*). Для изотропной по толщине мембраны проницаемость и остаточная деформация не должны зависеть от положения мембраны. Действительно [153], для мембраны из регенерированной целлюлозы петля гистерезиса практически не изменяется при переворачивании мембраны в противоположное положение.

Усадка полимерных мембран при высоком давлении дает основание заключить, что даже неселективные мембраны при достаточно высоких давлениях должны настолько уплотниться, что могут проявить заметную селективность. Действительно [153], при увеличении давления от 0 до 15 МПа селективность мембраны из регенерированной целлюлозы увеличилась от 0 до 14,6%.

Сопоставление опытных данных с предложенными корреляциями показало, что выражение

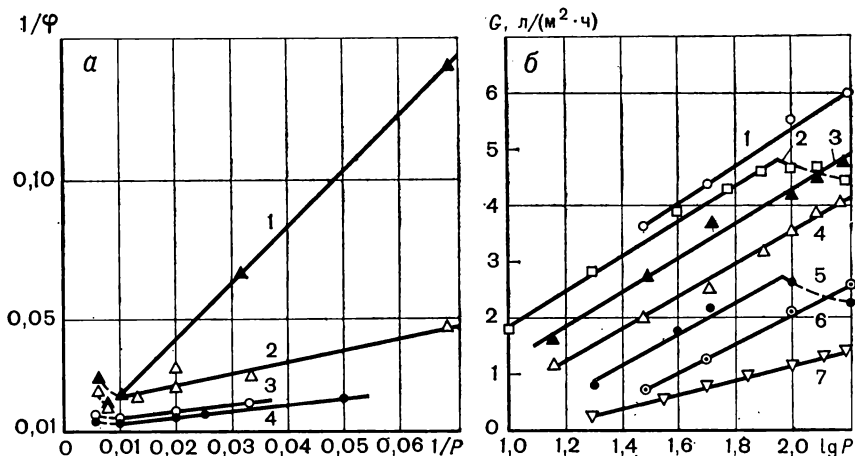
$$\varphi = \frac{a_1 P}{a_2 P + 1} \quad (\text{IV.18})$$

(где a_1 и a_2 — постоянные для данной системы мембрана — раствор) удовлетворительно описывают результаты экспериментов по влиянию давления на селективность. На рис. IV-7, *а* приведено сравнение ряда

РИС. IV-7.

Сравнение экспериментальных данных:

а — с уравнением (IV.18): 1 — мембрана № 4, 1,5%-ный раствор изопропанола; 2 — мембрана № 7, 4,1%-ный раствор изопропанола; 3 — мембрана № 7, 11,8%-ный раствор глицерина; 4 — мембрана № 4, 6,4%-ный раствор глицерина; *б* — с уравнением (IV.19): 1 — мембрана № 7, 0,7%-ный раствор изопропанола; 2 — целлофановая мембрана, дистиллированная вода; 3 — мембрана № 7, 1,5%-ный раствор изопропанола; 4 — мембрана № 7, 4,1%-ный раствор изопропанола; 5 — мембрана № 4, 6,4%-ный раствор глицерина; 6 — мембрана № 7, 11,8%-ный раствор глицерина; 7 — мембрана № 8 «сухая», 2,0%-ный раствор NaCl.



экспериментальных точек с расчетными по (IV.18). Как видно из рисунка, до точки максимума экспериментальные данные располагаются близко к расчетным прямым.

Для корреляции данных по влиянию давления на проницаемость предлагается использовать следующее выражение:

$$G = b_1 + b_2 \ln P \quad (\text{IV.19})$$

где b_1 и b_2 — постоянные для данной системы мембрана — раствор.

Сравнение экспериментальных данных с расчетными по уравнению (IV.19) показало (рис. IV-7, б) их хорошее совпадение. Тот факт, что выражение (IV.19) оказалось применимым для обычных ацетатцеллюлозных мембран в разные периоды их работы, для «сухих» ацетатцеллюлозных мембран и для целлофана, позволяет предположить, что указанная корреляция, учитывающая влияние давления на проницаемость, может быть использована для любых мембран на основе целлюлозы, независимо от их пористой структуры и степени подверженности уплотнению (усадке).

Уравнения (IV.18) и (IV.19), каждое из которых включает только два неизвестных коэффициента, позволяют по двум опытным точкам предсказывать значения φ и G во всем практическом диапазоне давлений.

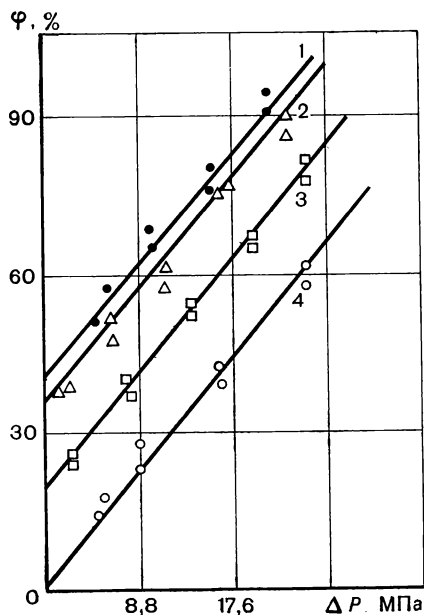


РИС. IV-8.

Зависимость селективности капиллярно-пористой стеклянной мембраны от давления для растворов различных солей:

1 — 0,5 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 — 0,5 М AlCl_3 ; 3 — 0,5 М $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$; 4 — 1,0 М NaNO_3 .

Для мембран с жесткой структурой при вязкостном характере течения должна быть характерна линейная зависимость проницаемости от движущей силы процесса:

$$G = A_1 (P - \Delta\pi) = A_1 \Delta P \quad (\text{IV.20})$$

(где A_1 — константа проницаемости растворителя), что и подтверждается опытными данными по разделению растворов солей капиллярно-пористыми стеклянными мембранами [155].

Селективность капиллярно-пористых стеклянных мембран монотонно возрастает с увеличением движущей силы процесса (рис. IV-8, стр. 181). Зависимость $\varphi = f(\Delta P)$ в пределах исследованных значений ΔP близка к линейной и описывается уравнением вида

$$\varphi = \varphi_0 + \alpha \Delta P \quad (\text{IV.21})$$

где $\varphi_0 \rightarrow \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \varphi$ — условная селективность.

Численно φ_0 для каждой соли равна отрезку, отсекаемому на оси ординат прямой $\varphi = f(\Delta P)$ при экстраполяции. Угловой коэффициент α прямых в уравнении (IV.21) может быть с достаточной степенью точ-

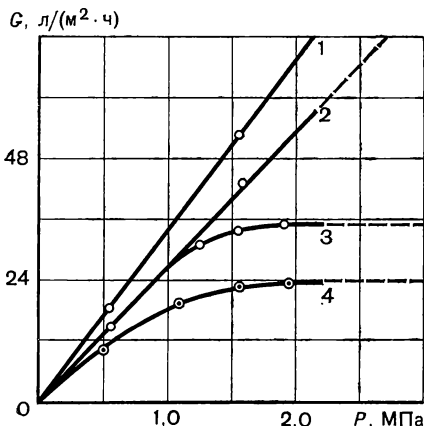


РИС. IV-9.

Зависимость проницаемости от движущей силы процесса:

1 — 0,9%-ный физиологический раствор; 2—4 — 0,65%-ный, 3,9%-ный, и 6,5%-ный раствор белка соответственно.

ности принят постоянным для данной мембраны. Для разных мембран φ_0 и α не совпадают. Отсюда можно сделать вывод о том, что обе константы определяются структурой мембраны (пористостью и распределением пор по размерам), а константа φ_0 определяется также индивидуальными свойствами растворенного вещества.

Следует отметить, что полученные уравнения для определения проницаемости (IV.21) и селективности (IV.21) не зависят от каких-либо специфических свойств стеклянных мембран и определяются только пористостью и распределением пор по размерам. Это дает основание

предположить, что уравнения (IV.20) и (IV.21) будут действительны и для других мембран, обладающих жесткой структурой.

Для ультрафильтрации скорость процесса также вначале увеличивается с повышением рабочего давления, однако вскоре становится постоянной (рис. IV-9 кривые 3 и 4 и VI-4). При достаточно высокой скорости перемешивания концентрация раствора в объеме неизменная. При этом толщина пограничного слоя и профиль концентраций в нем становятся практически постоянными. Если проницаемость за счет рабочего давления увеличивается до такого состояния, что на поверхности мембраны образуется гель, то концентрация растворенного вещества у мембранной поверхности становится постоянной и не зависит от рабочего давления. При этом скорость процесса и селективность мембраны также постоянны. Расчет основных характеристик процесса ультрафильтрации для этого случая рассмотрен ниже (см. гл. V).

ТЕМПЕРАТУРА

Изучению влияния температуры на характеристики разделения обратным осмосом посвящено сравнительно небольшое число работ. Это объясняется тем, что ацетатцеллюлозные мембраны, которые получили наибольшее распространение при разделении, очистке и концентрировании водных растворов, разрушаются при температуре около 60 °C. Кроме того, с повышением температуры существенно возрастает скорость гидролиза ацетатцеллюлозных мембран [154], что сокращает срок их эффективной работы. Поэтому при использовании таких мембран в большинстве случаев нецелесообразно выходить за пределы комнатных температур.

В последние годы получены мембраны, которые пригодны для работы при значительно больших температурах (см. стр. 48). Для выбора оптимальных условий их эксплуатации становится необходимым учет влияния температуры на характеристики разделения. Анализ данных по влиянию температуры на проницаемость и селективность ацетатцеллюлозных мембран (рис. IV-10) показывает, что вначале с повышением температуры проницаемость увеличивается обратно пропорционально вязкости жидкости. Затем кривая $G=f(t)$ начинает отклоняться от этой закономерности, проницаемость уменьшается и при $t \approx 85^\circ\text{C}$ падает до нуля. Этот эффект можно объяснить только усадкой и полным стягиванием пор мембраны в процессе структурирования полимера, который заканчивается при указанной температуре, что подтверждается, в частности, необратимым изменением свойств этих мембран после работы при температуре выше 50 °C. Селективность ацетатцеллюлозных мембран при повышении температуры сначала возрастает, затем остается примерно постоянной.

В целях исключения влияния структурных изменений мембран на результаты исследований разделения водных растворов органических

веществ производилась предварительная термическая обработка ацетатцеллюлозных мембран под давлением [156]. Давление и температура обработки были выше верхнего предела изменения этих переменных в опытах. В исследованном интервале температур (рис. IV-11) зависимость удельной проницаемости при разделении водных растворов электролитов и полярных органических веществ можно представить уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса:

$$G = G_0 \exp(-E/RT) \quad (\text{IV.22})$$

где E — кажущаяся энергия активации проникания жидкости через мембрану.

Энергия активации для этих смесей составляет примерно 16 кДж/моль, что находится в хорошем соответствии с энергией активации вязкого течения воды для этого интервала температур.

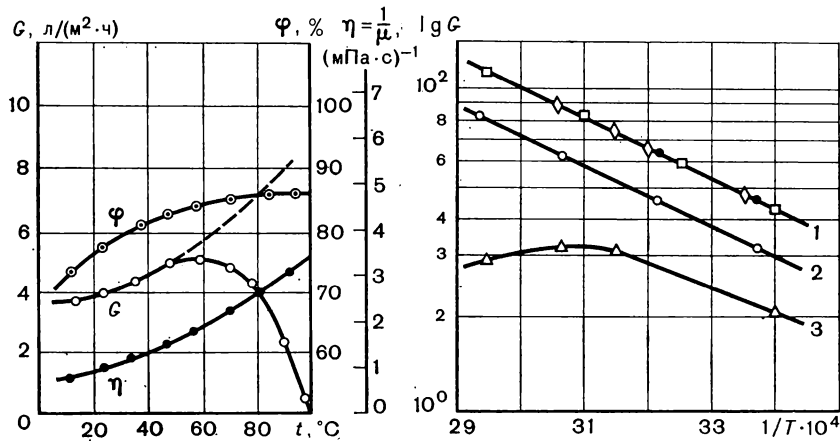
РИС. IV-10.

Зависимость селективности и проницаемости ацетатцеллюлозной мембраны от температуры и вязкости 1%-ного раствора NaCl при давлении 12 МПа.

РИС. IV-11.

Зависимость проницаемости от температуры водных растворов:

1 — вода, 0,1 М растворы капролактама и тетрагидрофурана; 2 — 0,17 М раствор NaCl; 3 — 0,005 М раствор толуола.



Исследования проведены [156] с разбавленными водными растворами, поэтому даже при относительно невысоких селективностях разделения через поры течет практически чистая вода. Это свидетельствует о том, что проникание через обратноосмотические мембраны осуществляется в основном вязким течением через поры, а проникание через материал мембраны или отсутствует или пренебрежимо мало. Относительно высокое значение E (для большинства жидкостей E составляет $1/3$ — $1/4$ от энергии испарения) свойственно сильно ассоциированным

жидкостям и обусловлено затратой дополнительной энергии на разрыв водородных связей.

Постоянство E для смесей полярных веществ в исследованном интервале температур подтверждает отсутствие заметных изменений в структуре полимера после температурной обработки мембраны. И тем не менее резкое изменение наклона линии для водного раствора толуола обусловлено существенным изменением предэкспоненты G_0 . Это, по-видимому, происходит по следующим причинам. В соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера [221] происходит преимущественная сорбция из раствора на поверхности полимера молекул неполярного компонента и их связывание с гидрофобными частями полимера дисперсионным взаимодействием. Повышение температуры увеличивает вероятность столкновения неполярных молекул и образования

РИС. IV-12.

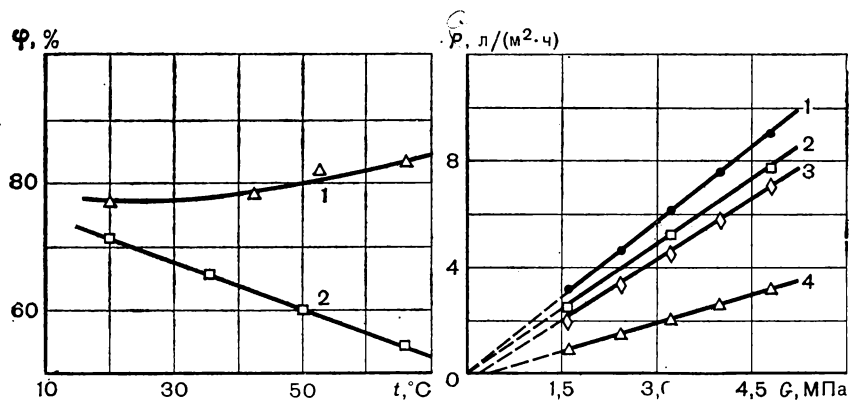
Зависимость селективности разделения от температуры:

1 — 0,006 М водный раствор толуола; 2 — 0,1 М раствор капролактама.

РИС. IV-13.

Зависимость проницаемости от давления:

1 — дистиллированная вода; 2 — 0,005 М водный раствор четыреххлористого углерода; 3 — 0,006 М водный раствор бензола; 4 — 0,006 М водный раствор толуола.



вследствие дополнительного гидрофобного взаимодействия крупных молекулярных комплексов. Последние, прочно связываясь с поверхностью полимера, блокируют поры, уменьшая сечение потока жидкости и, следовательно, удельную проницаемость мембраны.

Резкая разница в подвижности молекул воды и гидрофобных комплексов обуславливает положительную селективность разделения водных растворов неполярных веществ (рис. IV-12, кривая 1). Причем с повышением температуры селективность должна возрастать, так как увеличивая подвижность молекул воды, температура не влияет на дисперсию

онные силы. В водных растворах полярных низкомолекулярных веществ межмолекулярное взаимодействие определяется в основном ориентационными силами. Рост температуры вызывает разрушение граничных и объемных структур, что должно приводить к снижению селективности (рис. IV-12, кривая 2). Аналогичные зависимости получены и для других водных растворов полярных и неполярных органических веществ.

Преимущественная сорбция неполярных компонентов раствора на мембране, по-видимому, приводит к существенному повышению осмотического давления в граничном слое, несмотря на незначительную их концентрацию в объеме и интенсивное перемешивание. Это проявляется в наличии сдвиговых напряжений при течении таких смесей (рис. IV-13). При этом сдвиговые напряжения меняются в полном соответствии с изменением гидрофобных свойств растворенных веществ. Аналогичные кривые зависимости G от P для смесей полярных веществ исходят из начала координат.

На капиллярно-пористых стеклянных мембранах при разделении растворов электролитов с увеличением температуры происходит непрерывное возрастание проницаемости и селективности (рис. IV-14). Воз-

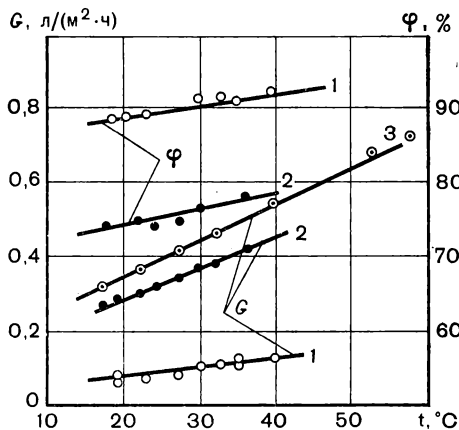


РИС. IV-14.

Влияние температуры раствора на селективность и проницаемость капиллярно-пористых стеклянных мембран:

1 — 0,005 М раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 2 — 0,01 М раствор NaCl ; 3 — дистиллированная вода.

растание селективности должно происходить до температуры, при которой начинается разрушение слоя связанной воды (см. стр. 200) на поверхности пор мембраны (60—70 °C), что и обнаружилось в опытах Н. В. Чураева с сотр. (рис. IV-15).

Следует отметить, что возрастание проницаемости на стеклянных мембранах происходит обратно пропорционально вязкости фильтрата, т. е. аналогично тому, как это наблюдалось на ацетатцеллюлозных мембранах при невысоких температурах (см. рис. IV-10). Это также свидетельствует о вязкостном потоке воды через ацетатцеллюлозные

мембраны в рабочем интервале температур и является одним из доказательств капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости (см. стр. 201).

Учет влияния температуры на обратноосмотические характеристики мембран со стабильной (жесткой) структурой может быть проведен следующим образом. В работе [157] было показано, что для таких мембран во всех случаях справедливо уравнение переноса воды через мембрану:

$$G_1 = \frac{A_1}{\mu_2} [P - (\pi_1 - \pi_2)] \quad (\text{IV.23})$$

а в случае изменения температуры при постоянстве остальных факторов формально справедливо и выражение для переноса растворенного вещества, записанное в виде

$$G_2 = A(x_1 - x_2) \quad (\text{IV.24})$$

где G_1 и G_2 — проницаемость мембраны соответственно по воде и растворенному веществу; μ_2 — вязкость фильтрата; A_1 и A_2 — константы проницаемости соответственно воды и растворенного вещества.

Следует отметить, что A_1 сохраняет постоянство при изменении давления, температуры и концентрации исходного раствора, в то время как A_2 является константой только при изменении температуры [157].

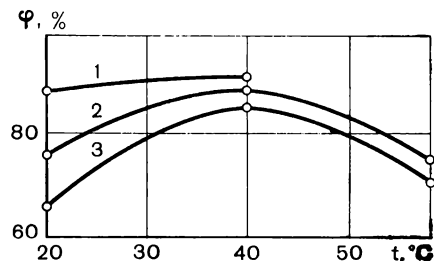


РИС. IV-15.

Зависимость селективности капиллярно-пористой стеклянной мембраны от температуры (данные Чураева Н. В. и сотр.):

1 — $P=5$ МПа; 2 — $P=3$ МПа; 3 — $P=2$ МПа.

В случае, когда разделение проводится на мембранах с высокой селективностью или же концентрации растворенных веществ невысоки, без существенной погрешности можно принять следующие допущения:

$$G = G_1 + G_2 \approx G_1 \quad (\text{IV.25})$$

$$\pi_2 = ax_2T \quad (\text{IV.26})$$

$$\mu_2 = \mu_2 + cx_2 \quad (\text{IV.27})$$

где a и c — константы; μ_2 — вязкость воды.

Концентрацию x_2 можно представить в виде

$$x_2 = G_2/G \approx G_2/G_1 \quad (\text{IV.28})$$

Подставляя в выражение (IV.28) значения G_1 и G_2 , определяемые по формулам (IV.23) и (IV.24), и решая полученные уравнения, имеем

$$x_2 = \frac{-z \sqrt{z^2 + 4(aA_1T + A_2c)A_2x_1\mu_0}}{2(aA_1T + A_2c)} \quad (\text{IV.29})$$

где $z = A_1(P - \pi) + A_2(\mu_0 - x_1c)$.

С помощью этого выражения можно заранее рассчитать значение x_2 при необходимой температуре и далее определить селективность и проницаемость с учетом соотношений (IV.23)—(IV.26). Необходимые для такого расчета константы A_1 и A_2 могут быть найдены с помощью постановки одного опыта при произвольной температуре.

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Концентрация растворенных веществ в разделяемом растворе является одним из основных факторов, определяющих не только характеристики процессов обратного осмоса и ультрафильтрации [158], но и саму возможность использования этих методов разделения.

Увеличение концентрации растворенных веществ приводит к повышению осмотического давления раствора, что снижает эффективную движущую силу процесса, а также, как правило, возрастанию вязкости. Все это вызывает снижение проницаемости. С увеличением концентрации уменьшается толщина слоя связанной воды на поверхности и в порах мембраны, ослабевают силы взаимодействия между ионами и молекулами воды в растворах неорганических веществ [159], что приводит к снижению селективности.

Кроме того, часто возникают и другие осложнения процесса разделения. Значения pH смещаются в сторону кислых или щелочных сред, что ускоряет гидролиз полимерных мембран. Возможно обезвоживание набухающих мембран, сопровождающееся необратимым изменением их структуры. В концентрированных растворах ряда органических веществ может происходить растворение мембран. В результате дополнительного воздействия концентрационной поляризации на мембране могут выпадать в осадок малорастворимые соли, а при ультрафильтрации высокомолекулярных соединений образуется гелеобразный слой, что нарушает нормальную работу аппаратов.

Поэтому правильный выбор рабочего интервала концентраций является важнейшей предпосылкой нормального функционирования установок обратного осмоса и ультрафильтрации.

Характерные кривые зависимости селективности и проницаемости обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембран от концентрации растворенных веществ в разделяемом растворе иллюстрируются (рис. IV-16) на примере водных растворов сильных электролитов. Как видно из рисунка, в области невысоких концентраций селективность и

проницаемость остаются практически постоянными, затем начинают снижаться и при некоторых концентрациях падают до нуля. Постоянство селективности при невысоких концентрациях наблюдается и для растворов органических веществ, что видно из рис. IV-17, где показан линейный характер зависимости $x_2 = f(x_1)$.

Влияние концентрации на селективность ацетатцеллюлозной мембраны при очень низких концентрациях растворенного вещества представлено на рис. IV-18 [160]. Исследовалось задержание микроколичеств (10^{-7} — 10^{-6} г-экв/л) радиоизотопов, которые были введены в растворы хлоридов и нитратов Na, Cs, Co, Sr, Al, Fe, имевших концентрацию от 10^{-5} до 10^{-1} г-экв/л. Растворителем служила особо чистая вода, удельное сопротивление которой составляло 3—4 Мом·см. Селективность Φ_A рассчитывали, исходя из величин удельной радиоактивности разделяемого раствора и фильтрата. Из рис. IV-18, а видно хорошее совпадение значений селективности как по соли в целом (измерение электропроводности растворов), так и по катиону (измерение радиоактивности растворов). Характер изменения селективности по микрокомпоненту близок к характеру изменения φ по макрокомпоненту. Из

РИС. IV-16.

Зависимость селективности (а) и проницаемости (б) ацетатцеллюлозной мембраны от концентрации соли в исходном растворе:

1 — CaSO_4 , мембрана № 1; 2 — CaCl_2 , № 2; 3 — CaCl_2 , № 1; 4 — NaCl , № 3; 5 — KCl , № 2; 6 — NaNO_3 , № 1; 7 — KNO_3 , № 1.

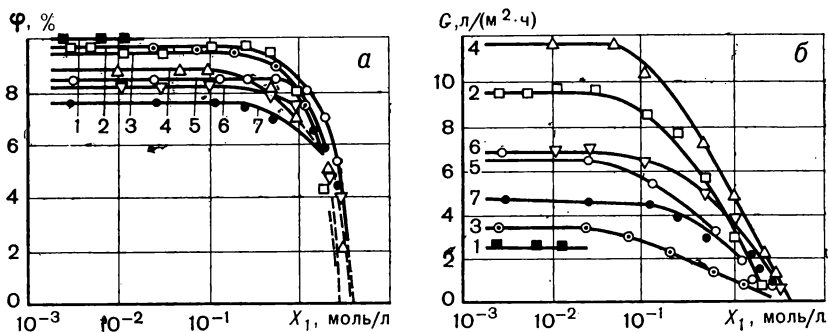


рис. IV-18, а видно также, что селективность с увеличением концентрации увеличивается и при концентрациях порядка 10^{-3} г-экв/л и выше становится практически постоянной.

Таким образом, общая зависимость селективности от концентрации раствора электролита в интервале возможных изменений концентраций в процессе обратного осмоса может быть подразделена на 3 достаточно четко различимые области (рис. IV-18, б). Область I (до концентраций порядка 10^{-3} г-экв/л) характеризуется повышением селективности. За-

тем (до концентрации около 1—5 г-экв/л) селективность становится практически постоянной величиной (область II). И, наконец, область III, которая начинается с концентрации примерно 1—5 г-экв/л (см. рис. IV-16 и IV-18, б), характеризуется резким падением селективности и проницаемости (вплоть до нуля).

Результаты опытов на разбавленных растворах позволяют заключить, что метод обратного осмоса при очень низких концентрациях электролита (I область) становится малоэффективным. Поэтому для полного удаления солей из воды обратный осмос целесообразно сочетать с дополнительными процессами очистки, например, с ионным обменом.

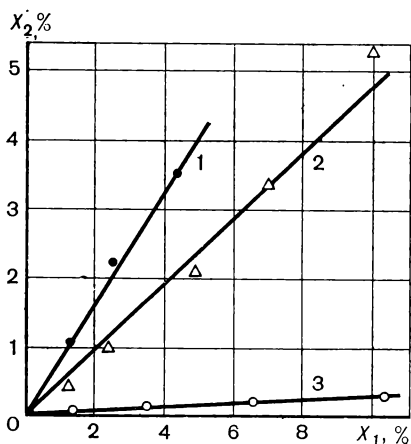


РИС. IV-17.

Зависимость концентрации фильтрата от концентрации разделяемого раствора (ацетатцеллюлозная мембрана, $P=10$ МПа):

1 — изопропанол; 2 — глицерин; 3 — сахараза.

В целом анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что обратный осмос в большинстве случаев может эффективно использоваться при концентрациях электролитов, не превышающих для одновалентных солей 5—10%, для двухвалентных 10—15 и для многовалентных солей 15—20%. Для растворов органических веществ этот интервал гораздо шире и зависит от размеров молекул вещества и степени его взаимодействия с мембраной.

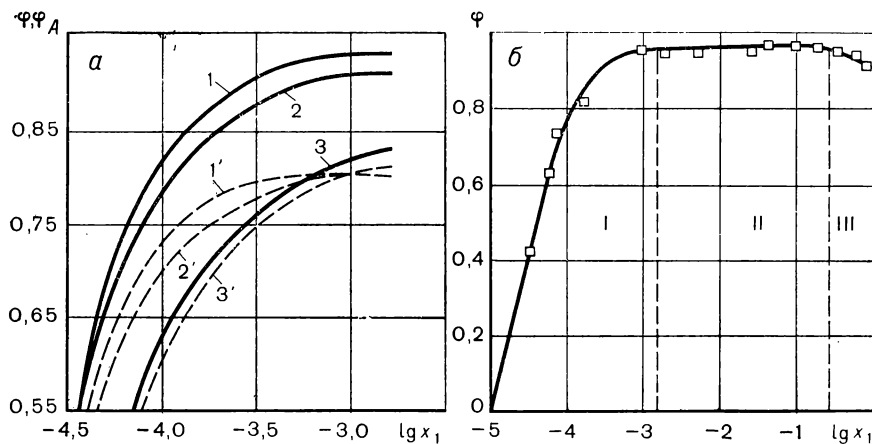
Результаты опытов по концентрированию водного раствора капролактама представлены на рис. IV-19. Увеличение концентрации снижает проницаемость в результате уменьшения движущей силы процесса и роста осмотического давления раствора. Постоянство селективности обусловлено, видимо, тем, что с изменением концентрации капролактама структура раствора не изменяется, так как эти изменения отражались бы на толщине слоя воды, связанной с поверхностью мембраны водородной связью, как это происходит с растворами спиртов [1, с. 95], что, в свою очередь, привело бы к изменению селективности.

При ультрафильтрации высокомолекулярных соединений верхний предел концентрации определяется значениями, при которых может начаться образование гелеобразного осадка на поверхности мембраны, или же концентрацией, при которой проницаемость становится неприемлемо низкой (см. рис. VI-2) и (рис. IV-20) из-за чрезмерного возрастания вязкости раствора.

РИС. IV-18.

Зависимость селективности (в долях единицы) ацетатцеллюлозной мембраны от логарифма концентрации исходного раствора (x_1 в г-экв/л):

а — для смесей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{CsNO}_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{CsNO}_3$ и $\text{CsNO}_3 + \text{CsNO}_3$ по макрокомпоненту (соответственно 1—3) и по микрокомпоненту CsNO_3 (соответственно 1'—3'); б — для раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.



В случае использования ацетатцеллюлозных мембран рабочий интервал концентраций часто ограничивается значениями pH, которые не должны выходить за пределы $3 < \text{pH} < 8$.

ПРИРОДА РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Природа растворенных веществ оказывает определяющее влияние на селективность и в меньшей степени — на проницаемость мембран. Например, одна и та же ацетатцеллюлозная мембрана может иметь селективность по сахарозе 100%, по хлористому натрию 95, по глицерину 80, по изопропанолу 40%, а по фенолу нулевую или даже отрицательную (т. е. фильтрат несколько обогатится фенолом).

В предыдущих разделах в той или иной степени влияние природы растворенного вещества на характеристики процесса разделения уже рассматривалось. К этому вопросу мы еще вернемся, когда будем анализировать механизм разделения обратным осмосом и ультрафильтрацией. Вместе с тем, накопленный к настоящему времени эксперимен-

тальный материал позволяет сформулировать следующие принципы по влиянию природы растворенных веществ:

неорганические вещества задерживаются мембранами лучше, чем органические с той же молекулярной массой;

среди родственных соединений (например, гомологов) лучше задерживаются вещества с большей молекулярной массой;

вещества, которые могут образовывать связи с мембраной (например, водородную связь), задерживаются мембраной тем лучше, чем менее прочна эта связь.

Наиболее детально изучено влияние природы растворенных неорганических солей (сильных электролитов) на селективность их задержания ацетатцеллюлозными мембранами (подробнее см. стр. 201). Говоря о селективности при разделении бинарных растворов солей, следует отметить, что в настоящей книге используются значения селективности в целом по соли, а не по отдельным ионам. Это объясняется тем, что ионы электролита, как было показано [163], переходят через мембрану в соотношениях, близких к эквимолекулярным, в то время как

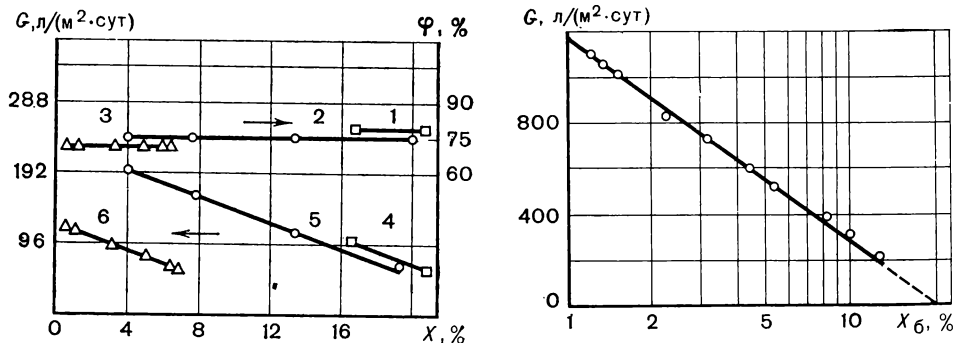
РИС. IV-19.

Зависимость проницаемости (1—3) и селективности (4—6) от концентрации исходного водного раствора капролактама:

1, 4 — мембрана № 1, $P=7,0$ МПа; 2, 8 — мембрана № 2, $P=10$ МПа; 3, 6 — мембрана № 3, $P=10$ МПа.

РИС. IV-20.

Зависимость проницаемости ацетатцеллюлозной мембраны от начальной концентрации белка.



разница между проницаемостью одного и того же иона в растворах разных солей значительна.

Эквимолекулярность при переходе ионов через мембрану объясняется, по-видимому, следующими причинами. Ионы с меньшей гидратирующей способностью в первую очередь могут проникнуть в поры мембраны. При этом они образуют электрическое поле, которое способствует прониканию в поры ионов с большей гидратирующей способностью. В свою очередь, эти ионы своим полем, противоположным по

знаку, препятствуют прохождению ионов с меньшей гидратирующей способностью. Результирующим эффектом подобных взаимодействий и является практически эквимолекулярный переход ионов.

СОСТАВ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

На практике обычно в растворе имеется смесь различных веществ. В ряде случаев [164—167] растворенное вещество (или вещества) может оказывать существенное влияние на процесс разделения находящихся в данном растворе других веществ. В этом случае установленные при разделении бинарных растворов закономерности не могут переноситься на многокомпонентные системы без соответствующей проверки.

Многокомпонентные растворы электролитов. Проведено сравнение процессов разделения бинарных и многокомпонентных растворов [165], включающих катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} и анионы Cl^- и SO_4^{2-} . Опыты проводили на лабораторной установке, описанной в работе [168], с использованием ацетатцеллюлозных мембран производства ВНИИСС (г. Владимир); рабочее давление составляло 6 МПа.

Исследование влияния состава раствора на селективность по отдельным ионам выполнено на растворах с общей концентрацией солей 0,005; 0,01 и 0,05 моль/л. Результаты опытов показывают, что различия селективности по каждому иону при разных концентрациях невелики и носят случайный характер. Таким образом, в разбавленных многокомпонентных растворах соблюдается постоянство селективности при изменении концентрации, отмеченное [163] для бинарных растворов. Усредненные по трем концентрациям значения селективности представлены в табл. IV,2. Здесь же приведены некоторые значения селективности по Cl^- и Na^+ , рассчитанные для многокомпонентных систем на основе бинарных, исходя из предпосылки о соблюдении аддитивности:

$$\varphi_{\text{ад}}^j = \sum_{i=1}^m n_i \varphi_i^j \bigg/ \sum_{i=1}^m n_i \quad (\text{IV.30})$$

где $\varphi_{\text{ад}}^j$ — аддитивная селективность по j -му иону в многокомпонентном растворе; φ_i^j — наблюдаемая селективность по j -му иону в бинарном растворе i -той соли; n_i — число j -ых ионов в i -той соли; $i=1, 2, \dots, m$ — номер отдельной соли.

Данные табл. IV,2 показывают, что селективность по ионам в значительной степени зависит от присутствия других ионов в растворе и в многокомпонентных растворах может быть как выше (например, по Ca^{2+}), так и ниже (по Mg^{2+}), чем в бинарных. Влияние отдельных ионов на селективность по другим ионам зависит от общего состава раствора. Аддитивность соблюдается для иона Cl^- , однако селективность по Na^+ в системе $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ меньше, чем для бинарных растворов этих

солей и существенно отличается от аддитивной величины. Обработка данных показала также, что катионы и анионы переходят через мембрану в соотношениях, близких к эквивалентным, как в бинарных, так и многокомпонентных системах.

Таким образом, зависимость характеристик процесса разделения от концентрации аналогична для многокомпонентных и бинарных растворов. Эквивалентность перехода через мембрану катионов и анионов так-

ТАБЛИЦА IV.2

Результаты разделения многокомпонентных растворов электролитов

Система	Селективность по ионам, %							
	наблюдаемая						рассчитанная по (IV.31)	
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺
NaCl—H ₂ O	88,1	—	—	—	87,0	—	—	—
KCl—H ₂ O	—	87,2	—	—	85,3	—	—	—
CaCl ₂ —H ₂ O	—	—	92,5	—	91,5	—	—	—
MgCl ₂ —H ₂ O	—	—	—	93,4	93,2	—	—	—
Na ₂ SO ₄ —H ₂ O	92,0	—	—	—	—	90,6	—	—
NaCl—KCl—H ₂ O	89,0	87,5	—	—	86,0	—	86,2	—
NaCl—CaCl ₂ —H ₂ O	89,3	—	93,3	—	90,6	—	90,0	—
KCl—CaCl ₂ —H ₂ O	—	87,0	93,3	—	90,9	—	89,4	—
CaCl ₂ —MgCl ₂ —H ₂ O	—	—	92,9	92,5	92,3	—	92,3	—
NaCl—Na ₂ SO ₄ —H ₂ O	87,0	—	—	—	78,6	90,9	—	90,7
NaCl—KCl—CaCl ₂ —H ₂ O	88,7	84,7	93,3	—	91,6	—	88,8	—
NaCl—KCl—MgCl ₂ —H ₂ O	89,0	84,4	—	92,8	88,8	—	89,7	—
NaCl—CaCl ₂ —MgCl ₂ —H ₂ O	85,0	—	93,7	92,5	91,6	—	91,3	—
KCl—CaCl ₂ —MgCl ₂ —H ₂ O	—	84,3	93,3	90,9	92,1	—	91,0	—

же сохраняется в многокомпонентных системах. Вместе с тем, селективность по отдельным ионам зависит от общего солевого состава раствора, и данные, полученные на бинарных растворах, могут служить только для ориентировочной оценки результатов, которые следует ожидать для многокомпонентных систем.

Органические компоненты водных растворов. Во многих случаях промышленные сточные воды содержат одновременно неорганические и органические загрязнения. Оценить результаты очистки таких вод обратным осмосом в настоящее время невозможно, так как установленные при разделении растворов неорганических или органических веществ закономерности могут не соблюдаться в смешанных системах.

Исследовано [164] влияние ряда органических веществ на характеристики разделения 0,01 М раствора NaCl. В качестве мембран использовали ацетатцеллюлозные пленки производства ВНИИСС (г. Владимир). Рабочее давление составляло 5,0 МПа, температура $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Разделяемый раствор интенсивно перемешивался магнитной мешалкой, что практически устраняло влияние концентрационной поляризации.

Учитывая, что селективность определяется выражением (0,6)

$$\varphi = 1 - x_1/x_2$$

откуда $x_2 = x_1(1 - \varphi)$, приведем выражение (IV.24) к виду

$$G_2 = A_2 x_1 \varphi \quad (\text{IV.31})$$

Значение x_2 может быть также определено по соотношению

$$x_2 = a G_2 / G \quad (\text{IV.32})$$

где G — проницаемость мембраны; a — коэффициент, приводящий величины G_2 и G к одним единицам измерения.

Преобразуя (0.6) с учетом (IV.31) и (V.32), получаем

$$\varphi = \frac{1}{1 + \alpha A_2 / G} \quad (\text{IV.33})$$

На основе этого выражения был проведен анализ результатов экспериментов по влиянию концентрации растворенных органических веществ на селективность мембраны по ионам Na^+ и Cl^- . Сравнение наблюдаемых в эксперименте и рассчитанных по выражению (IV.34) значений селективности дается на рис. IV-21. Константу A_2 определяли из экспериментальных значений проницаемости и селективности при концентрации органических веществ в исходном растворе 0,5 М (сахароза и карбамид) и 0,6 М (глицерин).

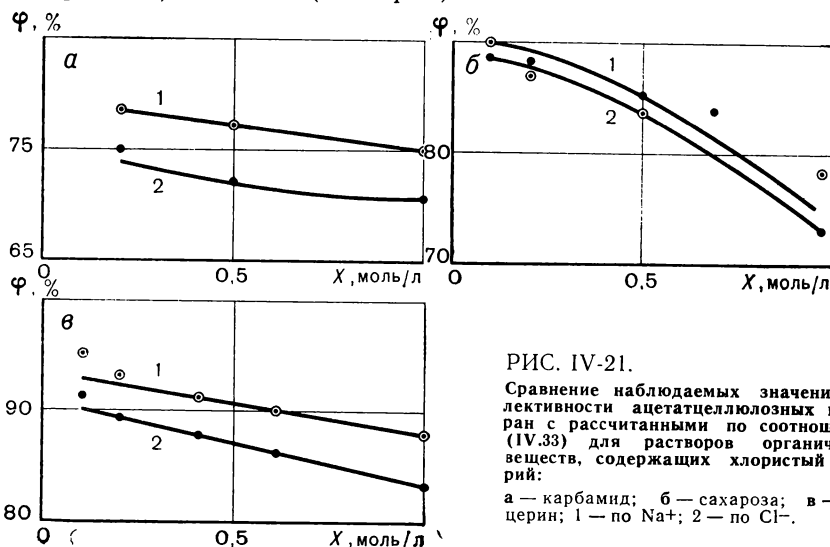


РИС. IV-21.

Сравнение наблюдаемых значений селективности ацетатцеллюлозных мембран с рассчитанными по соотношению (IV.33) для растворов органических веществ, содержащих хлористый натрий:

а — карбамид; б — сахароза; в — глицерин; 1 — по Na^+ ; 2 — по Cl^- .

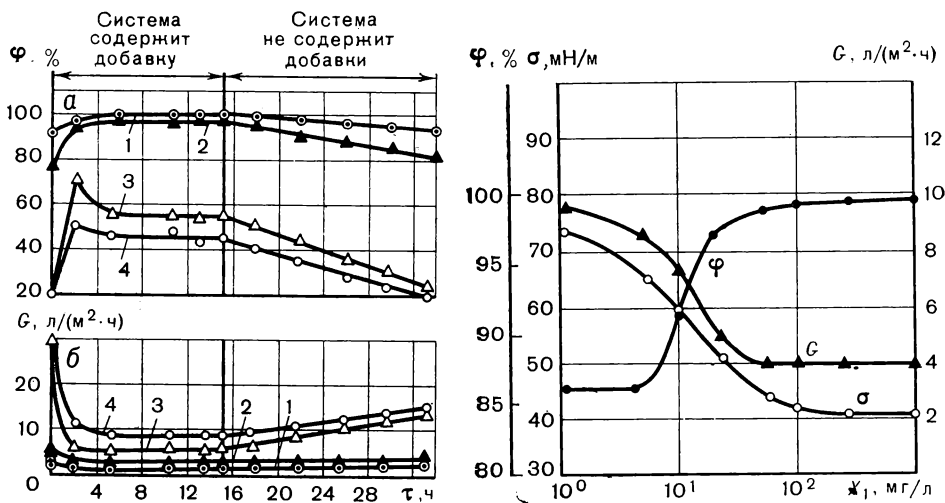
Как видно из рис. IV-21, влияние концентрации органических веществ на селективность по ионам вполне удовлетворительно учитывается на основе выражения (IV.33). Однако абсолютные значения селективности в присутствии рассмотренных веществ различны. Например, в 0,1 М растворе сахарозы селективность по иону Na^+ составляет 90%, а в 0,1 М растворе карбамида — 79%. Кроме того, для систем, включающих глицерин и карбамид, наблюдается существенная разница в селективности по ионам Na^+ и Cl^- , хотя переход этих ионов через мембрану из раствора NaCl практически эквивалентен.

РИС. IV-22.

Зависимость селективности (а) и проницаемости (б) «жидких» мембран на основе различных образцов ацетатцеллюлозных мембран (1—4) от времени их работы ($P=7$ МПа; концентрация добавки ксилиталь О-10 220 мг/л).

РИС. IV-23.

Зависимость селективности и проницаемости ацетатцеллюлозной мембраны и поверхностного натяжения 2%-ного раствора NaCl от концентрации ксилитала О-10 при $P=10$ МПа.



Очевидно, что влияние растворенных органических веществ не ограничивается повышением осмотического давления и вязкости фильтрата, что отражалось бы только на величине G в выражении (IV.33). Вероятно, могут наблюдаться также взаимодействия растворенных веществ с мембраной, проявляющиеся в изменении ее пористой структуры и в придании новых свойств мембранной поверхности. Это отражается на абсолютной величине селективности и приводит к нарушению эквивалентности перехода катионов и анионов. Таким образом, хотя константа A_2 сохраняется постоянной при изменении концентрации в рассмот-

ренном диапазоне, ее значения оказываются различными для катионов и анионов и зависят от типа растворенного органического вещества.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Повышенная селективность мембран по отношению к алкамону ОС-2 и ксилиталю О-10 при малых частотах вращения мешалки (см. стр. 319) позволяет предположить, что данные вещества, присутствующие в растворах неорганических солей, будут повышать сорбирование последних за счет адсорбции ПАВ на поверхности ацетата целлюлозы. Оказалось, что небольшие добавки некоторых ПАВ к раствору NaCl [167] значительно меняют и селективность, и удельную производительность мембран. Те добавки, которые увеличивают селективность мембран по соли, будем в дальнейшем называть эффективными добавками (в данном случае это ксилиталь О-10, ОП-10, алкамон ОС-2). Эффективная добавка в растворе неорганической соли значительно увеличивает сорбирование; после вывода добавки из системы характеристики разделения постепенно возвращаются к исходным значениям (рис. IV-22).

В процессе разделения ПАВ адсорбируется на границе раздела мембрана — раствор и образует на поверхности мембраны жидкий селективный слой. Поэтому такие мембраны принято называть «жидкими». «Жидкие» мембраны образуются за счет поверхностной активности молекул в растворе. С увеличением содержания ПАВ селективность мембраны возрастает, а проницаемость падает до тех пор, пока не будет достигнута критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). При этой концентрации селективность и проницаемость достигают своих постоянных значений (рис. IV-23). Причиной этого является растущее покрытие поверхности раздела мембрана — раствором адсорбированных молекул ПАВ. Этот слой увеличивает сопротивление прохождению как воды, так и соли вплоть до достижения ККМ, при которой покрытие нижележащей ацетатцеллюлозной мембраны полностью завершено. Инфракрасные спектры ПАВ показали сильное взаимодействие между гидрофильными группами эффективной добавки и молекулами воды (подробнее о механизме данного процесса см. стр. 212).

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

В процессе обратного осмоса, как было показано выше, ионы через мембрану проходят практически в эквивалентных соотношениях. А это означает, что разделить таким методом, например, многокомпонентную смесь электролитов затруднительно (см. стр. 193). Вместе с тем задача подобного типа очень часто встречается на практике (например, при выделении определенных ионов из соленых и морских вод, извлечении ценных веществ из сточных вод, получении особо чистых веществ).

Проведенные исследования (Ю. И. Дытнерский, Е. Д. Зыков) показали, что подобная задача может быть решена, если к системе разде-

ляемый раствор — обратноосмотическая мембрана подвести постоянный ток (рис. IV-24).

В опытах были использованы различные мембраны (ацетатцеллюлозные, этилцеллюлозные, нитратцеллюлозные, полиакрилонитриловые) и водные растворы солей NaCl , KCl , CsCl , CaCl_2 , AlCl_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а также бинарные смеси этих солей. Оказалось, что в условиях действия электрического заряда происходит значительное разделение не только противоионов (рис. IV-25), но и коионов (на мембранах, изготовленных из всех упомянутых выше материалов, были получены аналогичные результаты). Из рис. IV-25 следует, что подвод в обратноосмотическую ячейку электрического заряда коренным образом изменяет процесс разделения раствора. В процессе обратного осмоса происходит в основном отделение растворителя от растворенного вещества. В той же ячейке, но при условии наведения электрическим полем на мембранах заряда, происходит разделение ионов растворенного вещества.

Эффективность процесса оценивали с помощью коэффициента разделения

$$K_p = \frac{x_{\phi_1}/x_{\phi_2}}{x_{p1}/x_{p2}} \quad (\text{IV.34})$$

где x_{p1} и x_{ϕ_1} — концентрация ионов в исходном растворе и фильтрате, прошедших через мембрану; x_{p2} и x_{ϕ_2} — концентрации ионов в исходном растворе и фильтрате, задержанных мембраной.

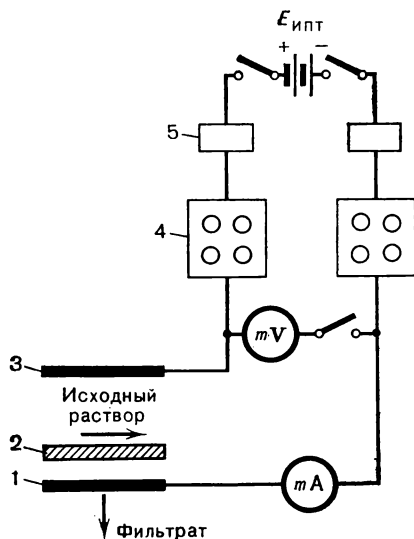


РИС. IV-24.

Схема подключения электрического поля к разделительной ячейке:

1, 3 — электроды; 2 — мембрана; 4 — магазин сопротивлений; 5 — мост для изменения полярности источника тока.

Из рис. IV-25 видно, что положительно заряженные обратноосмотические мембраны задерживают положительно заряженные ионы и свободно пропускают отрицательно заряженные. Отрицательно заряженные — наоборот. Фильтрат, выходящий со стороны отрицательно заряженных мембран, представляет собой щелочь, со стороны положительно заряженных мембран — кислоту. При разделении коионов обнаружено большое влияние на процесс теплоты гидратации ионов — чем больше различие в теплотах гидратации, тем больше для коионов значения K_p . Это объясняется, по-видимому, тем, что на данный процесс, названный электроосмофильтрацией (ЭОФ), большое влияние оказывает ионный двойной электрический слой (ДЭС) на границе раздела связанный слой жидкости — объемный раствор. Наличие двух факторов — связанного слоя жидкости и ДЭС в основном и определяет направление и скорость процесса переноса (транспорта) ионов через заряженные электрическим током обратноосмотические мембраны. Соответственно значения K_p должны зависеть от относительного вклада этих двух факторов в транспорт ионов, находящихся в разделяемом растворе.

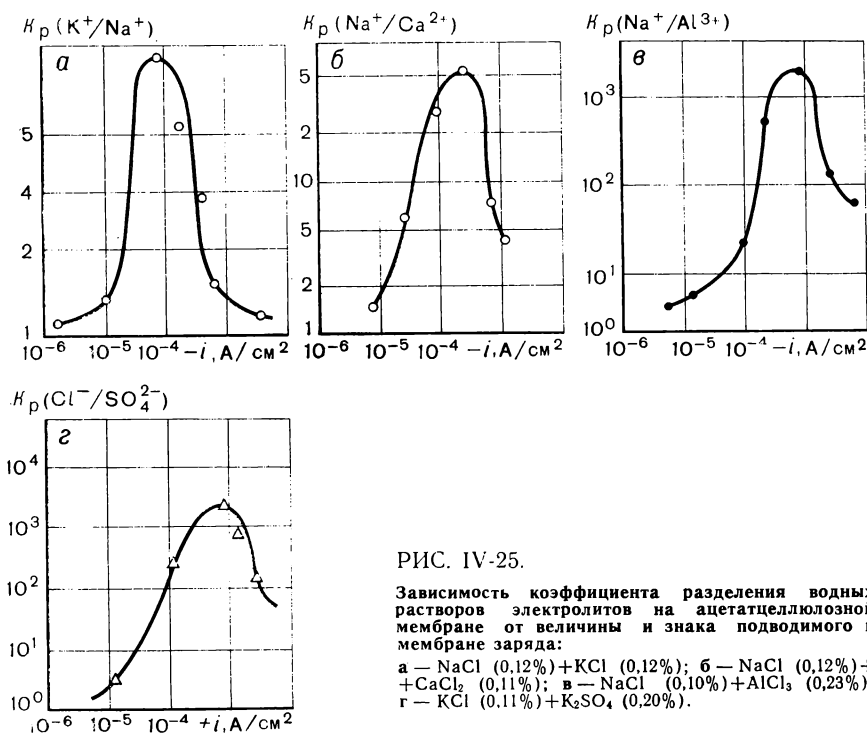


РИС. IV-25.

Зависимость коэффициента разделения водных растворов электролитов на ацетатцеллюлозной мембране от величины и знака подводимого к мембране заряда:

а — NaCl (0,12%) + KCl (0,12%); б — NaCl (0,12%) + $CaCl_2$ (0,11%); в — NaCl (0,10%) + $AlCl_3$ (0,23%); г — KCl (0,11%) + K_2SO_4 (0,20%).

Исследования влияния внешних факторов на процесс ЭОФ (давления, гидродинамической обстановки, температуры, концентрации и др.) показали, что величина K_p изменяется в зависимости от этих факторов так же, как и селективность процесса обратного осмоса, проведенного в идентичных условиях. Таким образом, условия, в которых можно осуществить процесс ЭОФ, неразрывно связаны с обратноосмотическим потоком воды через поровое пространство заряженных электрическим полем обратноосмотических полупроницаемых мембран, со строением ДЭС в поровом пространстве и поверхностных над ним слоях. Поэтому процесс избирательной проницаемости ионов и молекул через заряженные электрическим полем обратноосмотические мембраны можно проводить только при давлении, превышающем осмотическое давление раствора.

Процесс электроосмофилтрации неразрывно связан с поверхностными и электрокапиллярными явлениями и очень сложен. Для выяснения механизма этого процесса необходимо накопление экспериментальных данных. Следует отметить, что изучение процесса ЭОФ представляет интерес для исследования процессов, происходящих в биомембранах.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

При изучении механизма мембранных процессов разделения жидких смесей необходимо учитывать три основных фактора и их взаимосвязь: 1) структуру мембраны; 2) структуру разделяемого раствора и его основные термодинамические характеристики; 3) взаимодействие раствора (и растворенного вещества) с материалом мембраны.

Предложено несколько моделей селективной проницаемости мембран, которые ранее рассмотрены в работе [1, с. 83]. Там же проведено сопоставление этих моделей и дана оценка их соответствия экспериментальному материалу. Показано, что опытные данные по селективности и проницаемости мембран и влияние на эти характеристики внешних факторов наиболее полно объясняются капиллярно-фильтрационной моделью механизма полупроницаемости, которая за последние годы получила дальнейшее развитие и экспериментальное подтверждение. Из этой модели следует, что очень большое влияние на процесс разделения растворов неорганических и органических веществ оказывает поверхностный слой жидкости.

Как известно [171—173, 216—227], в зоне контакта двух фаз, например жидкости и твердого тела, действуют поверхностные силы, такие, как силы прилипания, поверхностного натяжения, молекулярного притяжения. Поэтому граничный слой жидкости, связанный с материалом мембраны, по структуре и, следовательно, по физико-химическим свойствам, может значительно отличаться от подобных характеристик жидкости в объеме. Так, граничные слои полярных жидкостей вблизи гидрофильных поверхностей (на расстоянии 10^{-1} — 10^{-2} мкм) обладают

более упорядоченной структурой [171—173]. По мере снижения толщины поверхностных слоев различие в структуре возрастает [223—227]. Для смесей жидкостей поверхностный слой от раствора в объеме отличается также и по составу. Так, в системе кварц — бинарные растворы бензол — гексан, гексан — ацетон, гексан — нитробензол и некоторых других) образовывались граничные слои толщиной от $5 \cdot 10^{-3}$ мкм и более с преимущественным содержанием того или иного компонента смеси [222].

Изменения структуры и состава раствора в граничном слое приводят к отклонению значений ряда его физико-химических свойств от соответствующих значений для раствора в объеме (например, вязкости, растворяющей способности и др.). Так, найдено [223, 227], что в связанном слое толщиной до десятых долей микрометра вязкость иногда может увеличиваться в несколько раз.

Оказалось, что все жидкости обладают модулем сдвиговой упругости и модуль сдвига таких полярных жидкостей, как вода и спирты, при приближении к поверхности пьезо-кварца на расстояние, меньшее 0,1 мкм, повышается во много раз. По мнению авторов, это также является следствием структурных изменений в пристенных слоях полярных жидкостей. Повышение значения сдвиговой прочности граничных слоев обнаружено также при исследовании электроосмоса в капиллярах при высоких градиентах потенциала [228]. Установлено, что вблизи гидрофильных поверхностей в воде на расстоянии нескольких мономолекулярных слоев имеется аномалия диэлектрических свойств. Например, значительное понижение диэлектрической проницаемости у воды (при толщине слоя 0,07 мкм — до 4,5), что свидетельствует о снижении свободы вращения молекул воды в тонких прослойках. Теплопроводность жидкости с уменьшением толщины граничной пленки при этом резко возрастает, в то время как ее электрическая проводимость снижается.

Таким образом, структура и свойства граничных слоев жидкостей, находящихся в сфере действия поверхностных сил твердой фазы, значительно изменяются. При этом изменение как структуры, так и свойств граничных слоев происходит по их толщине, т. е. в пределах граничных слоев наблюдается градиент структурной упорядоченности и физико-химических свойств жидкости.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для более полного понимания физической сущности явлений, приводящих к различиям в проницаемости и селективности мембран по отношению к компонентам растворов при их разделении обратным осмосом, как это следует из рассмотренного выше экспериментального материала по влиянию внешних факторов на характеристики процесса разделения, необходимо учитывать термодинамические характеристики растворов солей, их строение и стерические факторы. Исходя из совре-

менных представлений о строении растворов электролитов [13, 17, 169] и результатов экспериментов [155, 158, 163] можно утверждать, что на селективность и проницаемость мембран влияет гидратирующая способность ионов.

Явление гидратации (в общем случае, сольватации) заключается в том, что ионы растворенного вещества окружены растворителем и движутся с некоторой его частью, вступающей с ним во взаимодействие. Различают первичную (ближнюю) и вторичную (дальнюю) гидратации. Первичная гидратация заключается в прочном связывании ионов молекул воды, вплоть до образования донорно-акцепторных связей. Вторичная — представляет собой электростатическое взаимодействие молекул воды с первично гидратированными ионами. Энергетический эффект гидратации довольно значителен и составляет примерно 300—4000 кДж/моль. Значения теплот ΔH и координационных чисел n гидратации отдельных ионов при бесконечном разбавлении и 25 °С приведены ниже:

Ион	ΔH , кДж/(моль-ионов) [ккал/(моль-ионов)]	n	Ион	ΔH , кДж/(моль-ионов) [ккал/(моль-ионов)]	n	Ион	ΔH , кДж/(моль-ионов) [ккал/(моль-ионов)]	n
Cs ⁺	281 (67)	8	Zn ²⁺	2080 (496)	6	ClO ₄ ⁻	226 (54)	—
Rb ⁺	315 (75)	8	Co ²⁺	2090 (499)	6	ClO ₃ ⁻	289 (69)	—
NH ₄ ⁺	327 (78)	—	Cu ²⁺	2130 (509)	6	NO ₃ ⁻	310 (74)	—
K ⁺	339 (81)	8	Ni ²⁺	2270 (511)	6	CNS ⁻	310 (74)	—
Na ⁺	423 (101)	6	Be ²⁺	2510 (601)	4	HS ⁻	344 (82)	—
Li ⁺	531 (127)	6	La ³⁺	3350 (796)	9	CN ⁻	348 (83)	—
H ⁺	1120 (265)	—	Ce ³⁺	3610 (860)	9	HCO ₃ ⁻	382 (91)	—
Ba ²⁺	1320 (320)	8	Y ³⁺	3680 (877)	9	CNO ⁻	391 (93)	—
Sr ²⁺	1480 (353)	8	In ³⁺	4170 (994)	6	NO ₂ ⁻	411 (98)	—
Pb ²⁺	1530 (362)	8	Te ³⁺	4230 (1012)	6	HCO ₂ ⁻	416 (99)	—
Sn ²⁺	1590 (379)	6	Fe ³⁺	4430 (1056)	6	C ₂ H ₄ O ₂ ⁻	425 (101)	—
Ca ²⁺	1620 (386)	7	Al ³⁺	4700 (1125)	6	OH ⁻	510 (122)	—
Cd ²⁺	1840 (439)	7	I ⁻	281 (67)	8	MnO ₄ ²⁻	247 (59)	—
Mn ²⁺	1880 (449)	6	Br ⁻	318 (76)	8	SO ₄ ²⁻	1120 (265)	—
Mg ²⁺	1960 (467)	6	Cl ⁻	352 (84)	8	S ²⁻	1320 (320)	12
Fe ²⁺	1960 (467)	6	F ⁻	476 (116)	6	CO ₃ ²⁻	1350 (323)	—

Молекулы воды, расположенные в непосредственной близости от ионов растворенных веществ, образуют гидратную оболочку [17]. Различают первичную, вторичную и т. д. гидратные оболочки. Число молекул воды в первичной гидратной оболочке называют координационным

числом гидратации, которое можно определить по данным работ [13, 17, 170, 711]. Приближенный расчет для растворов с относительно невысокой концентрацией (0,1—0,5 М) дает размер вторичной гидратной оболочки 1,5—2,0 нм (15—20 Å), что соизмеримо с размерами пор полупроницаемых мембран.

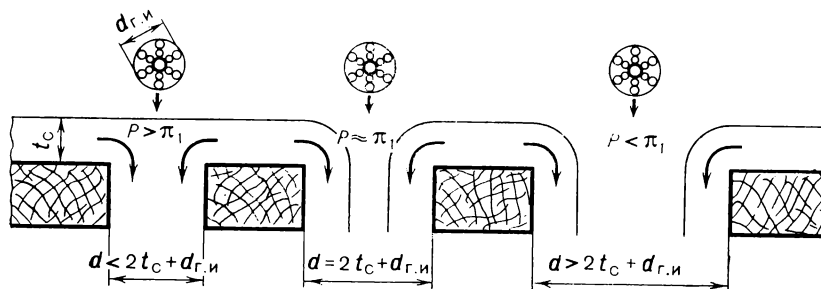
Электростатическое взаимодействие не является единственной причиной гидратации — последняя может обуславливаться и химическими силами. Химическое взаимодействие является преобладающим в случае, если центральная частица — сильный комплексообразователь, т. е. ион с незаполненной электронной оболочкой. Для ионов, обладающих структурой инертного газа, преобладает кулоновая составляющая сил взаимодействия, зависящая от кристаллографического радиуса иона и его заряда [13].

Учитывая сказанное выше и основываясь на современных представлениях о связанной жидкости, развитых в работах Б. В. Дерягина, Н. В. Чураева и сотр. [171—173, 223—227], процесс селективной проницаемости мембран по отношению к водным растворам электролитов можно рассматривать следующим образом.

На поверхности и внутри пор (капилляров) лиофильной мембраны (рис. IV-26), погруженной в раствор электролита, возникает слой связанной воды. Этот слой как бы образует отдельную особую фазу

РИС. IV-26.

К объяснению механизма полупроницаемости мембран.



со своей границей раздела толщиной t_c (рис. IV-26). Вода на границе раздела фаз мембрана — раствор, как было показано выше, по своим свойствам отличается от воды в свободном состоянии. Например, связанная вода в значительной мере теряет растворяющую способность (см. стр. 200). Поэтому наличие связанной воды в порах мембраны — одна из основных причин непроницаемости для тех молекул растворенных веществ, для которых связанная вода практически не является растворителем. Если диаметр d пор мембраны $d \leq 2t_c + d_{г.и}$ (где $d_{г.и}$ — диаметр гидратированного иона), то через такую пору будет проходить

только или преимущественно вода, что и обуславливает селективность таких мембран. Поскольку реальные мембраны имеют поры различного размера (см. стр. 95), в том числе и крупные, превышающие величину $(2t_c + d_{г.и})$, а связанная вода хотя и в очень малых количествах, но все же растворяет неорганические соли (см. стр. 188), то их селективность обычно не достигает 100%, но должна быть тем выше, чем больше толщина слоя связанной воды и чем больше гидратирующая способность иона.

Рассмотренная модель, названная нами капиллярно-фильтрационной [158], позволяет заключить, что обессоливание водных растворов электролитов обратным осмосом есть не что иное, как дегидратация ионов — отбор воды, наименее прочно связанной с ионами солей, мембраной под воздействием приложенного давления.

Отсюда становится понятнее и явление прямого осмоса, которое можно представить следующим образом. При разграничении воды и водного раствора гидрофильной полупроницаемой мембраной на поверхности и внутри пор мембраны образуется слой связанной воды. Тепловое движение ионов солей в растворе приводит к тому, что они захватывают воду у поверхности мембраны, включая ее в свои гидратные оболочки, и переносят в объем раствора, где вода перераспределяется между остальными ионами. Уменьшение концентрации воды на поверхности мембраны, обращенной к раствору, компенсируется переходом чистой воды через мембрану. Переход воды, обусловленный работой подобного «гидратного насоса», происходит до тех пор, пока силы, определяемые притяжением воды к ионам, не будут уравновешены силами гидростатического давления со стороны раствора.

Работа «гидратного насоса» интенсифицируется с увеличением содержания ионов в растворе и ростом абсолютной температуры, что, по видимому, и приводит к кажущейся аналогии выражения для расчета осмотического давления с уравнением Вант-Гоффа.

Капиллярно-фильтрационная модель механизма селективной проницаемости позволяет объяснить влияние внешних факторов на процесс разделения электролитов и водных растворов органических веществ и получить некоторые расчетные зависимости для определения основных характеристик процесса. Так, учет влияния концентрации электролита в исходном растворе на эффективность разделения обратным осмосом может быть проведен на основе представлений об определяющем влиянии гидратирующей способности ионов [116, 158, 163]. Согласно этим представлениям, чем выше гидратирующая способность ионов электролита, тем больше и прочнее гидратная оболочка ионов, что, в свою очередь, затрудняет их переход через поры мембраны. Поэтому в разбавленных растворах, когда сила связи ион — вода меняется незначительно, селективность остается практически постоянной (область II на рис. IV-18, б). С увеличением концентрации электролита эта связь ослабевает и селективность снижается.

Селективность пористых мембран. Обратимся к рис. IV-27, где показана зависимость концентрации NaCl и KCl в фильтрате x_2 от концентрации их в исходном растворе x_1 . Вертикальная прямая I на рисунке соответствует той концентрации электролита, при которой воды в растворе достаточно лишь для заполнения первичной и вторичной гидратных оболочек ионов электролита, а прямая II — концентрации, при которой вся вода включена только в первичные гидратные оболочки, что соответствует границе полной гидратации (ГПГ). При расчете этих концентраций приняты следующие координационные числа гидратации: $n_{Na^+}=6$, $n_{K^+}=6$, $n_{Cl^-}=8$, с учетом, что с каждой молекулой воды в первичной гидратной оболочке соединяется 3 молекулы воды во вторичной оболочке [159].

Как видно из рис. IV-27, область II характеризуется прямыми, параллельными диагонали ($x_2=ax_1$, $\varphi=1-a=\text{const}$, где a — постоянная для данной системы электролит — мембрана). Для этого случая значение проницаемости можно определить по выражению

$$G = \frac{A_1}{\mu_2} (P - \pi_1)$$

где μ_2 — вязкость фильтрата, принимаемая равной вязкости воды при данной температуре.

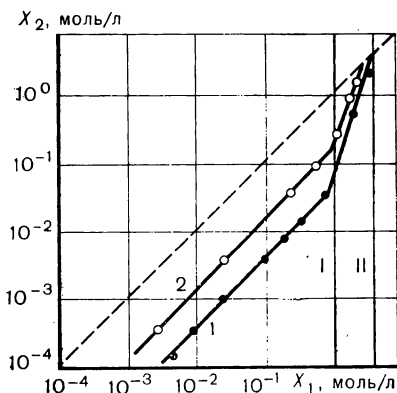


РИС. IV-27.

Зависимость концентрации KCl (1) и NaCl (2) в фильтрате от концентрации этих солей в исходном растворе (мембрана № 1).

Для нахождения единственной неизвестной константы A_1 достаточно постановки одного опыта при произвольных давлении и концентрации. Вблизи прямой I (см. область III на рис. IV-18, б), когда воды уже не хватает для заполнения вторичной гидратной оболочки, селективность начинает снижаться ($x_2=a_2x_1^b$; $\varphi=1-a_2x_1^{b-1}$, где a_2 и b — постоянные для данной системы электролит — мембрана). В точках, где прямые пересекаются с диагональю ($x_2=x_1$), селективность обращается в нуль. Абсциссы этих точек практически совпадают с концентрацией, отвечающей ГПГ.

Для многих солей указанные критические концентрации можно рассчитать заранее. Поэтому, проведя один эксперимент на разбавленном растворе, можно охарактеризовать изменение селективности во всем возможном диапазоне концентраций. Для этого следует через найденную экспериментально точку провести прямую, параллельную диагонали, до прямой I и полученную точку пересечения соединить с точкой пересечения диагонали с прямой II. Подобный метод учета влияния концентрации электролита на селективность дает удовлетворительную сходимость с результатами эксперимента в интервале концентраций, соответствующем области II (рис. IV-18, б), за исключением области, близкой к прямой I, где часто наблюдается сравнительно плавный переход от области постоянной селективности к области ее быстрого снижения.

Следует отметить, что характер изменения селективности, по-видимому, не связан со степенью насыщения раствора. Например, для мало-растворимого CaSO_4 селективность оставалась постоянной вплоть до выпадения его в осадок на мембране (см. рис. IV-16).

Проницаемость определяется также близостью концентрации раствора к ГПГ. Именно на ГПГ проницаемость высокоселективных мембран обращается в нуль, независимо от рабочего давления. Для остальных мембран небольшая остаточная (но уже неселективная) проницаемость наблюдается и за ГПГ, что, вероятно, объясняется наличием в этих мембранах определенного числа крупных неселективных пор.

Таким образом, ГПГ (см. стр. 205) является пределом обратноосмотического концентрирования водных растворов неорганических солей. На этой основе было предложено [174] использовать обратный осмос как метод определения ГПГ, что и подтверждено экспериментальными данными как для бинарных [174], так и для многокомпонентных [165] растворов электролитов.

Следует отметить, что работа ацетатцеллюлозных мембран при концентрациях, близких к ГПГ, недопустима еще и по той причине, что при этом происходит обезвоживание мембран, обусловленное, очевидно, отходом воды от мембраны в гидратные оболочки ионов сильных электролитов, поскольку свободной воды в растворе уже нет, и это вызывает необратимое ухудшение свойств мембраны. Практическое использование обратного осмоса становится невозможным уже задолго до достижения ГПГ из-за невысоких значений селективности и проницаемости.

Выше уже отмечалось влияние гидратирующей способности ионов на их задержание мембраной. Поэтому в качестве основной характеристики природы электролита естественно выбрать энергию (теплоту) гидратации (ΔH) составляющих его ионов, которая характеризует степень взаимодействия между ионом и его гидратной оболочкой.

На этой основе были обработаны данные [163], полученные в опытах по разделению на ацетатцеллюлозных мембранах бинарных водных

растворов 25 сильных электролитов, включающих катионы Na^+ , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} и анионы Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Концентрация электролита составляла 0,01 моль/л воды, рабочее давление 10 МПа (≈ 100 кгс/см²), температура $20 \pm 3^\circ\text{C}$.

Оказалось, что ионы располагаются в следующие ряды в порядке убывания селективности:

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$	(общий анион Cl^-)
$\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$	(общий анион SO_4^{2-})
$\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$	(общий анион Cl^-)
$\text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Na}^+$	(общий анион SO_4^{2-})
$\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$	(общий катион Na^+)

Эти ряды полностью соответствуют рядам (см. стр. 202), построенным на основании величин теплот гидратации, и позволяють распространить обнаруженные закономерности на другие растворы.

Установлено, что селективность может быть связана с теплотами гидратации ионов следующим соотношением:

$$\lg(1 - \varphi) = A - B \lg f(\Delta H) \quad (\text{IV}, 35)$$

здесь A и B — постоянные для данной мембраны; φ — селективность, выраженная в долях единицы; $f(\Delta H)$ — функция теплот гидратации ионов электролита, вычисляемая по формуле

$$f(\Delta H) = \Delta H_m \Delta H_b^m \quad (\text{IV}, 36)$$

где ΔH_m и ΔH_b — соответственно меньшее и большее значение теплот гидратации ионов данного электролита; m — константа, экспериментально найденные значения которой приведены ниже:

Валентность катиона	1	1	2	2	3
Валентность аниона	1	2	1	2	2
Константа m	0,51	0,47	0,47	0,33	0,33

Теплота гидратации иона с меньшей ΔH является определяющей, вероятно, по следующей причине. Ее значение косвенно характеризуется числом пор, в которые могут войти ионы данного электролита. Ионы с теплотой гидратации ΔH_m входят в поры, в которые не могут войти ионы с ΔH_b . При этом они своим зарядом увлекают за собой противоионы, преодолевая их сопротивление этому процессу. Вместе с тем заряд иона с ΔH_b в какой-то степени нейтрализован зарядом противоионов, окружающих его в растворе. Вероятно, поэтому он более подвержен действию поля иона с ΔH_m . Внутри поры эффект частичной нейтрализации не действует, поэтому, если ион попадает в пору, то ему, по-видимому, ничего не мешает перейти через нее вместе с потоком

воды. В тех случаях, когда ионы имеют валентность 2—2 (2—3), а заряд иона с ΔH_m , прошедшего в пору, естественно, создает более сильное поле, чем в случае 1—1 и 1—2 валентных ионов, сопротивление противоположных ионов преодолевается более легко. Возможно, по этой причине показатель степени t при ΔH_6 снижается от $\sim 0,5$ до 0,33.

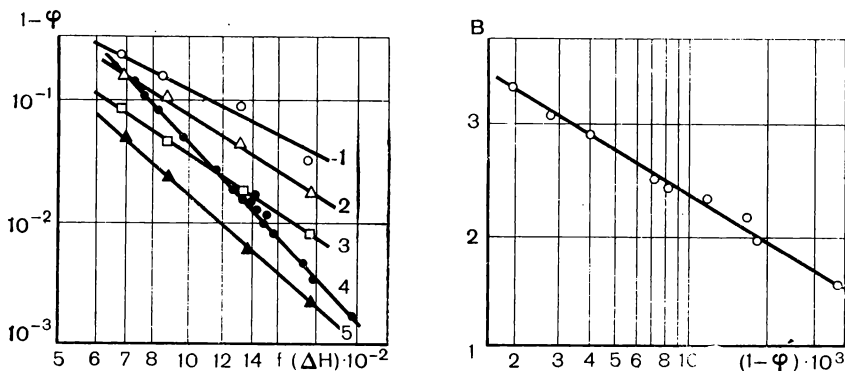
Сравнение предложенной корреляции с опытными данными приведено на рис. IV-28. Как видно из рисунка, экспериментальные точки располагаются близко к корреляционным прямым. Соотношения (IV.35) и (IV.36) позволяют на основе экспериментально определенных значений селективности по каким-либо двум солям рассчитать значение селективности для любой другой соли с известными теплотами гидратации входящих в нее ионов. Для уменьшения погрешности в определении коэффициентов A и B экспериментальное нахождение значений селективности целесообразно проводить на растворах солей, имеющих

РИС. IV-28.

Сравнение расчетных (по уравнению IV.35) и опытных данных по влиянию на селективность мембран ВНИИСС (1—3, 5) и НИИПМ (4) теплоты гидратации растворов электролитов.

РИС. IV-29.

Зависимость константы B в уравнении (IV.35) от абсолютной величины селективности мембран.



возможно большую разницу значений $f(\Delta H)$, например на растворах 1—1- и 2—2-валентных солей. Поскольку мембраны, применяемые для обратного осмоса, обычно маркируются по раствору NaCl, достаточно экспериментально найти их селективность еще по одной соли, например по CuSO_4 , чтобы полностью охарактеризовать селективность этих мембран по отношению к другим сильным электролитам.

Следует отметить, что в ряде случаев селективность мембраны по отношению к различным электролитам возможно охарактеризовать на основании экспериментально определенной селективности лишь по одной соли. Так, указывается [116], что для мембран, получаемых по

одинаковой технологии, константа B в уравнении (IV.35) функционально связана с абсолютным значением селективности мембраны. На рис. IV-29 показана эта зависимость для ацетатцеллюлозных мембран, изготовленных во ВНИИСС (г. Владимир). Для уменьшения погрешности в расчете коэффициента B использовались значения селективности по CuSO_4 , а не по NaCl , как это обычно принято при сравнении разделительных характеристик мембран по следующей причине. Из рис. IV-28 можно видеть, что с уменьшением $f(\Delta H)$ селективность мембран снижается; в то же время значение $f(\Delta H)$ для CuSO_4 составляет 1940, а для NaCl — всего 883.

Данные, представленные на рис. IV-28, свидетельствуют о возможности достаточно точного расчета селективности для разных солей (исходя из известной селективности по одной соли) в случае использования мембран, полученных по одинаковой технологии. Для выполнения такого расчета необходимо иметь калибровочный график, аналогичный представленному на рис. IV-29. Определив экспериментально селективность по соли, для которой построен такой график, можно с его помощью определить константу B для данной мембраны. Подстановкой в уравнение (IV.35) значения B , экспериментально найденного значения селективности и рассчитанной по соотношению (IV.36) величины $f(\Delta H)$, находится константа A . После этого с помощью соотношений (IV.35) и (IV.36) можно рассчитать селективность данной мембраны по отношению к другим электролитам.

Пример расчета

Известно, что селективность мембраны по KNO_3 в разбавленном растворе составляет 0,890 и по CuSO_4 — 0,998. Требуется определить селективность этой мембраны по NaCl во всем возможном интервале концентраций.

Определяем (см. данные на стр. 202) для всех перечисленных электролитов значение $f(\Delta H)$ по соотношению (IV.36):

$$f(\Delta H)_{\text{KNO}_3} = \Delta H_{\text{NO}_3^-} - \Delta H_{\text{K}^+}^{0,51} = 74 \cdot 81^{0,51} = 696$$

$$f(\Delta H)_{\text{CuSO}_4} = \Delta H_{\text{SO}_4^{2-}} - \Delta H_{\text{Cu}^{2+}}^{0,33} = 265 \cdot 386^{0,33} = 1775$$

$$f(\Delta H)_{\text{NaCl}} = \Delta H_{\text{Cl}^-} - \Delta H_{\text{Na}^+}^{0,51} = 84 \cdot 101^{0,51} = 883$$

Составим систему уравнений (IV.35) для KNO_3 и CuSO_4

$$\lg(1 - 0,89) = A - B \lg 696$$

$$\lg(1 - 0,998) = A - B \lg 1775$$

Отсюда находим $A=11,2088$ и $B=4,2804$. Таким образом, уравнение (IV.35) для данной мембраны имеет вид:

$$\lg(1 - \varphi) = 11,2085 - 4,2088 \lg f(\Delta H)$$

Подставляя сюда $f(\Delta H)=883$, получим, что селективность мембраны по NaCl в разбавленных растворах $\varphi=0,960$.

Рассчитываем критические концентрации для NaCl, исходя из координационных чисел $n_{\text{Na}^+}=6$ и $n_{\text{Cl}^-}=8$.

1. Вся вода включена в первичные гидратные оболочки (ГПГ).

На один моль NaCl приходится $n_{\text{Na}^+}+n_{\text{Cl}^-}=14$ молекул воды. Следовательно, концентрация, отвечающая ГПГ, равна 3,97 моль/л воды.

2. Вся вода включена в первичные и вторичные гидратные оболочки.

Во вторичной гидратной оболочке число молекул воды равно $14 \times 3 = 42$. Общее число молекул воды в первичной и вторичной оболочках $14 + 42 = 56$. Соответствующая концентрация NaCl составляет 0,99 моль/л воды.

Далее, исходя из того, что при концентрациях до 0,99 моль/л селективность остается постоянной, а при концентрации 3,96 моль/л обращается в нуль, строим график, аналогичный представленному на рис. IV-27 (или же аналитически вычисляем коэффициенты a_1 , a_2 , b), и из графика (или с помощью аналитического расчета) определяем значения селективности для интересующих нас концентраций.

Ниже представлены рассчитанные по рассмотренной выше методике значения селективности φ и для сравнения указаны соответствующие экспериментальные значения φ_1 для растворов NaCl различной концентрации $[X_{1\text{NaCl}} \text{ (в моль/л)}]$:

$X_{1\text{NaCl}}$	φ	φ_1	$X_{1\text{NaCl}}$	φ	φ_1	$X_{1\text{NaCl}}$	φ	φ_1
0,004	0,960	0,968	0,100	0,960	0,961	0,756	0,960	0,926
0,009	0,960	0,966	0,247	0,960	0,965	1,955	0,810	0,746
0,022	0,960	0,959	0,342	0,960	0,960	3,480	0,281	0,344
0,044	0,960	0,965	0,416	0,960	0,960			

Таким образом, на основе рассматриваемой модели механизма селективной проницаемости мембран с учетом представлений о гидратации в растворах электролитов удается не только объяснить основные зависимости, характерные для разделения водных растворов солей обратным осмосом, но и получить количественный подход к расчету ряда параметров процесса разделения. Полученные результаты нашли подтверждение в последних работах Сурираджана [175].

Ранее было показано (см. стр. 189), что при очень низких концентрациях электролитов (область I на рис. IV-18, б) с уменьшением концентрации происходит снижение значения φ .

Обнаруженный факт уменьшения селективности при больших разведениях можно объяснить с позиций капиллярно-фильтрационной модели механизма селективной проницаемости.

По своему составу материал мембраны представляет собой смесь двух- и трехзамещенных эфиров целлюлозы. Дефекты в структуре, а также функциональные группы придают ацетату целлюлозы ионообменные свойства, причем ее ионообменная емкость незначительна и находится в пределах 10^{-6} — 10^{-5} г-экв/л сухого вещества [235]. Наличие ионообменного взаимодействия позволяет некоторому числу ионов разделяемого раствора проникать в слой связанной воды; причем, чем

меньше теплота гидратации, а следовательно, и размеры гидратированного иона, тем легче ему проникнуть в упорядоченную структуру слоя связанной воды. Под действием градиента давления слой связанной воды вместе с проникшими в него ионами проходит через поры мембраны, образуя фильтрат.

В области больших разведений, когда концентрации соли в слое связанной воды и разделяемом растворе становятся сопоставимыми, следует ожидать, что ф высокоселективной мембраны будет находиться в обратной зависимости от растворимости в слое связанной воды. Увеличение концентрации исходного раствора приводит к уменьшению вклада этого эффекта в процесс разделения. Проницаемость в первой области остается практически постоянной, что объясняется прежде всего отсутствием заметного влияния концентрации раствора на движущую силу процесса. Из факта снижения селективности при большом разбавлении (I область) следует важный для практики вывод, что уровень примесей в воде, очищенной обратным осмосом, определяется их растворимостью в слое связанной воды.

Следовательно, экспериментальные зависимости хорошо согласуются с выводами капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости. Следует ожидать, что данный подход с учетом взаимного влияния ионов и внешних факторов на процесс гидратации, а также с учетом влияния электролитов на толщину адсорбционных слоев растворителя даст возможность разработать количественную теорию обессоливания растворов обратным осмосом. Однако решение этой задачи невозможно без точного определения размеров пор и их распределения, толщины слоя связанной жидкости на внутренней поверхности пор при течении жидкости под действием градиента давлений. Уместно отметить, что и для процесса ультрафильтрации определение толщины слоя связанной жидкости также имеет важное значение, особенно при сравнительно небольших диаметрах пор (порядка 5—30 нм, или 50—300 Å). Как было показано выше (см. стр. 105), в этом случае толщина слоя связанной жидкости становится соизмеримой с радиусом пор ультрафильтров.

Очевидно, что при этих условиях использование в расчетах процесса ультрафильтрации основного положения гипотезы просеивания — определенное соотношение между размерами пор и растворенного вещества — может привести к ошибке, особенно существенной, если рассчитывается фракционирование ВМС. В этом случае необходимо знание не истинного диаметра пор, а рабочего или эффективного, т. е. диаметра пор с учетом толщины слоя связанной жидкости (см. стр. 105).

Основные требования к структуре и материалу мембраны, вытекающие из капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости, можно сформулировать следующим образом:

материал мембраны должен быть лиофильным (для полимерных — набухающим в удаляемой из раствора жидкости), т. е. мембрана долж-

на обладать селективной сорбцией по отношению к проникающему компоненту;

мембрана должна иметь пористую структуру;

диаметр пор не должен превышать суммы удвоенной толщины слоя связанной воды и диаметра гидратированного иона.

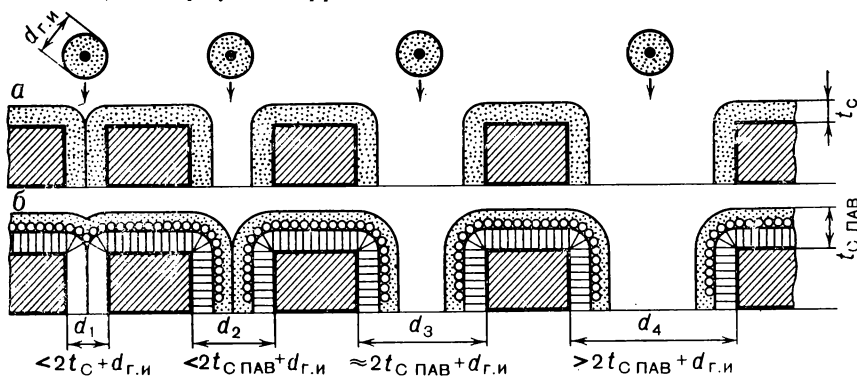
Так как разделение происходит на границе раздела мембрана — раствор, то указанный размер пор необходим лишь в поверхностном слое мембраны, обращенном к раствору. Для снижения гидравлического сопротивления целесообразно изготовление мембран с анизотропной структурой по толщине.

О возможности использования обратного осмоса при исследовании структуры растворов электролита. Как было показано выше, между характеристиками разделения и явлениями гидратации выявлена взаимосвязь — селективность и проницаемость коррелируются с теплотами гидратации или же величинами кристаллографического радиуса и заряда ионов. Установленные зависимости позволяют решать обратную задачу: находить отдельные параметры, относящиеся к структуре растворов, с помощью экспериментов по обратному осмосу.

РИС. IV-30.

К объяснению повышения селективности мембраны в присутствии в растворе добавок ПАВ:

а — без добавки ПАВ; б — в присутствии эффективной добавки.



Показана [174] возможность использования обратного осмоса для определения координационных чисел гидратации на примере ионов K^+ и Li^+ . В основе предлагаемого метода лежит явление прекращения перехода раствора через мембрану из ацетата целлюлозы, когда концентрация электролита превышает ГПГ. Опыты проводились в ячейках типа II или III (см. рис. III-3 и III-5). В предварительных экспериментах было подтверждено определенное ранее значение ГПГ для $NaCl$, равное 3,96 моль/л воды. Исходя из принятых на основе литературных данных значений координационного числа гидратации $n_{Na^+} = 6$ (см. стр. 202),

было определено $n_{\text{Cl}^-}=8$. После этого была изучена зависимость проницаемости мембран от концентрации KCl и LiCl в исходном растворе. Обработка зависимостей $G=f(x_1)$ с помощью метода наименьших квадратов показала, что проницаемость мембраны обращается в нуль при концентрации KCl — 3,46 моль/л воды, LiCl — 3,97 моль/л воды. Принимая эти значения соответствующими ГПГ и исходя из $n_{\text{Cl}^-}=8$, получили значения координационных чисел гидратации $n_{\text{K}^+}=8$ и $n_{\text{Li}^+}=6$, что полностью согласуется с литературными данными.

Разделение «жидкими» мембранами. При рассмотрении процессов разделения растворов электролитов с добавками ПАВ (см. стр. 316) должны быть учтены термодинамические характеристики растворов солей, поверхностная активность ПАВ и т. п. На основе капиллярно-фильтрационной модели механизма полупроницаемости данный процесс может быть рассмотрен следующим образом (Ю. И. Дытнерский и Е. П. Моргунова).

На границе раздела мембрана — раствор происходит ориентация молекул ПАВ, гидрофобная часть которых обращена к поверхности мембраны (например, ацетатцеллюлозной), а гидрофильная — в раствор. Размер этой гидрофильной части является определяющим фактором,

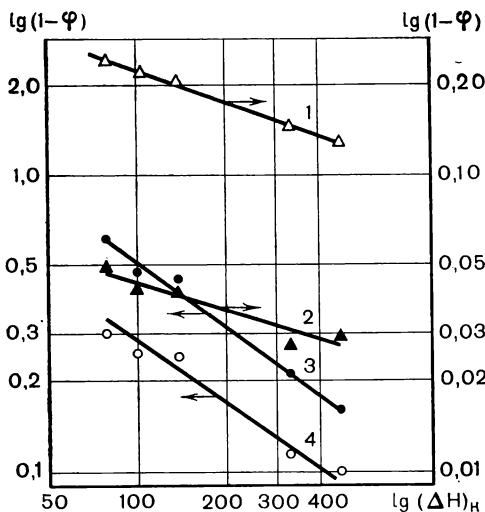


РИС. IV-31.

К определению селективности мембран с добавкой 200 мг/л ксилитала:

1, 3 — мембраны соответственно с большей и меньшей селективностью без добавки ПАВ; 2, 4 — то же, с добавкой ПАВ (Ψ — в долях единицы).

обуславливающим степень повышения селективности мембраны. В присутствии эффективной добавки ПАВ увеличивается число селективных пор (рис. IV-30, б), так как в этом случае необходимым условием селективности пор является

$$d \leq 2t_{\text{с ПАВ}} + d_{\text{г.н}}$$

где $t_{\text{с ПАВ}}$ — толщина слоя связанной воды в присутствии эффективного ПАВ.

Поскольку $t_{\text{спав}} > t_c$, то обессоленная вода будет проходить не только через поры диаметром $d \leq 2t_c + d_{\text{г.ж}}$, но и через поры диаметром $d \leq 2t_{\text{спав}} + d_{\text{г.ж}}$.

Таким образом, микродобавки ПАВ как бы увеличивают толщину слоя связанной воды и тем самым обуславливают увеличение числа пор в мембране, через которые ионы пройти не могут. Очевидно, что чем больше гидрофильность ПАВ, тем эффективнее данная добавка.

Снижение проницаемости мембран происходит в присутствии добавок любых ПАВ, однако увеличение селективности вызывают лишь те поверхностно-активные вещества, которые образуют водородные связи между молекулами воды и гидрофильной частью ПАВ [176]. Неэффективные ПАВ не образуют дополнительного слоя связанной воды, и поэтому они не оказывают заметного влияния на селективность, а лишь увеличивают сопротивление потоку фильтрата.

Получены [177] количественные зависимости, с помощью которых можно предсказать влияние добавок ПАВ на характеристики мембран. В качестве добавки было выбрано неионогенное ПАВ ксилиталь О-10, которое вызывало наиболее значительное повышение селективности мембран [178]. Опыты проводились с растворами электролитов CsCl, NaCl, LiCl, BaCl₂, CuCl₂ без добавки и с добавкой ПАВ. Опытные данные обрабатывались на основе уравнения (IV.35).

Для случая $\Delta H_m = \text{const}$ уравнение (IV.35) можно представить в виде

$$\lg(1 - \phi) = C - D \lg(\Delta H_0) \quad (\text{IV.37})$$

Как видно из рис. IV-31, зависимость (IV.37) может быть использована для расчета ϕ при разделении растворов электролитов и с добавками ПАВ, причем константа D в уравнении (IV.37) остается неизменной при внесении в раствор добавки ПАВ. Это позволяет использовать данную зависимость для предсказания влияния добавок ПАВ на селективность разделения растворов солей.

Таким образом, определив селективность мембраны с добавкой ПАВ по одной соли, можно определить селективность этой мембраны по любой другой соли. Прямая, описываемая уравнением (IV.37), будет параллельна прямой, описываемой уравнением

$$\lg(1 - \phi^1) = C' - D \lg(\Delta H_k) \quad (\text{IV.38})$$

где ϕ^1 — селективность мембраны с добавкой ПАВ; C' — постоянная для данной мембраны с добавкой ПАВ; ΔH_k — теплота гидратации катиона.

Снижение проницаемости мембраны в присутствии добавки (рис. IV-32) тем выше, чем меньше исходная селективность мембраны и чем

меньше теплота гидратации разделяемых ионов. Зависимость $G/G_{\text{ПАВ}}$ от ΔH_k может быть представлена следующим соотношением:

$$G/G_{\text{ПАВ}} = A_1 - B_1 \Delta H_k \quad (\text{IV.39})$$

где A_1 и B_1 — постоянные для данной мембраны с добавкой ПАВ; G и $G_{\text{ПАВ}}$ — соответственно проницаемость мембраны без добавки и с добавкой ПАВ.

Разделение динамическими мембранами. Проведенные исследования динамических мембран (см. стр. 83), образованных дисперсными частицами гидроокисей Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} и Zn^{2+} на пористых графитовых трубках и ультрафильтрах из ацетата и нитрата целлюлозы, позволяют предложить следующую модель образования и работы гидроокисных динамических мембран [182].

В первые часы фильтрования раствора, содержащего дисперсные частицы, на активных центрах поверхности подложки и в ее порах происходит сорбция частиц. Сорбированный слой прочно связан с материалом подложки электрическими силами и силами Ван-дер-Ваальса, практически не разрушается при механической очистке поверхности и не удаляется при промывании водой. Этот слой не обладает селективностью по отношению к ионам. Однако он перекрывает поры подложки, и она начинает задерживать дисперсные частицы. Это приводит к

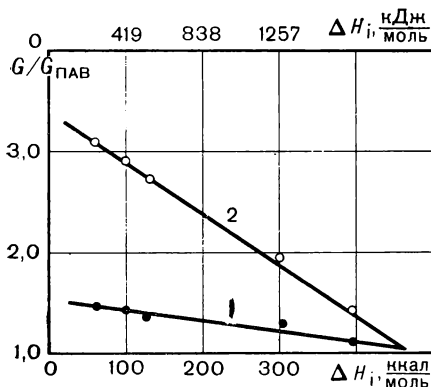


РИС. IV-32.

Влияние добавки ПАВ (ксилиталь О-10) на проницаемость мембран:

1 — селективность мембраны 97,7% (по 2%-ному раствору NaCl); 2 — то же, 51,5%.

формированию у поверхности второго слоя, который частично связывается с сорбированным слоем силами Ван-дер-Ваальса, а частично удерживается механическими силами, вызванными потоком раствора к подложке. Микроструктура и толщина этого внешнего слоя не зависят от диаметра пор в подложках, по крайней мере в интервале 0,01—0,2 мкм, и определяются условиями проведения экспериментов (рабочее давление, концентрация дисперсной добавки, pH и степень турбулизации раствора).

Внешний слой находится в динамическом равновесии с исходным раствором: при изменении определяющих факторов его характеристики

изменяются, приходя в соответствие с новыми условиями. Например, с повышением концентрации дисперсной добавки и рабочего давления толщина слоя увеличивается. Разделение ионов происходит именно во внешнем слое, а точнее, в той его части, которая удерживается силами Ван-дер-Ваальса, благодаря чему представляет собой относительно стабильную микроструктуру. Это подтверждается, в частности, опытами по изучению влияния гидродинамических условий. С увеличением скорости течения раствора проницаемость резко возрастает даже в случаях, когда осмотические давления малы по сравнению с рабочим и влиянием концентрационной поляризации на проницаемость можно пренебречь. Очевидно, при этом происходит уменьшение толщины слоя за счет размывания его части, удерживаемой механическими силами. В то же время истинная селективность (рассчитанная исходя из концентрации у поверхности мембраны) остается постоянной.

Анализ полученных данных показывает, что разделение на гидрокисных динамических мембранах происходит в соответствии с механизмом исключения ионов заряженными телами. Когда микропористое заряженное тело контактирует с раствором электролита, концентрация ионов в жидкости, заполняющей поры, отличается от их концентрации в исходном растворе. Причиной различия является двойной электрический слой, образующийся у поверхности пор. Из-за отталкивания коионов, т. е. ионов того же знака, что и заряд поверхности, их концентрация в микропористом теле меньше, чем в исходном растворе.

Исходя из равенства электрохимических потенциалов данного иона в объеме раствора и в порах динамической мембраны и из условия электронейтральности внутри пор, можно получить следующее выражение:

$$\frac{\tilde{n}c_+}{c_-} \left(\frac{c_0}{c_-} + \frac{\tilde{n}c_+}{c_-} \right)^n = \frac{v_+ v_-^n}{v_+ \tilde{v}_-^n} \quad (\text{IV.40})$$

где $n = -z_+/z_-$, z_+ и z_- — заряд коиона и противоиона; \tilde{c}_+ — концентрация коионов в поре; c_- — концентрация противоионов, требуемая для нейтрализации заряда пор; v_+ и \tilde{v}_+ — коэффициенты активности ионов в растворе и в порах; c_0 — концентрация противоионов, требуемая для нейтрализации заряда пор.

При допущении о равенстве коэффициентов активности в растворе и порах выражение (IV.40) приобретает вид

$$\frac{\tilde{n}c_+}{c_-} \left(\frac{c_0}{c_-} + \frac{\tilde{n}c_+}{c_-} \right)^n = 1 \quad (\text{IV.41})$$

С помощью выражения (IV.41) был проведен анализ влияния исследованных факторов. Концентрация противоионов c_0 определялась исходя из результатов разделения раствора NaCl. Во всех случаях характер получаемых зависимостей находится в качественном согласии с выражением (IV.41).

Сравнение значений истинной селективности по катионам $\Phi_{\text{ист}}$ с рассчитанными $\Phi_{\text{расч}}$ по выражению (IV.41) приведено ниже:

Раствор	1— $\Phi_{\text{ист}}$	1— $\Phi_{\text{расч}}$	Раствор	1— $\Phi_{\text{ист}}$	1— $\Phi_{\text{расч}}$
0,02 М NaCl	0,505	—	0,02 М CaSO ₄	0,850	0,697
0,01 М CaCl ₂	0,220	0,312	0,02 М Na ₂ SO ₄	0,930	0,805

Таким образом, на основе изложенных представлений возможно качественное предсказание результатов разделения на гидроокисных динамических мембранах для различных систем и условий эксперимента.

РАЗДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Обратным осмосом и ультрафильтрацией, как отмечалось выше (стр. 180), можно разделять не только растворы электролитов, но также и смеси органических веществ. Примеры подобного разделения приведены на стр. 279—284. Разделение растворов органических веществ обратным осмосом, влияние на процесс внешних факторов [(рис. IV-7), (IV-11)—(IV-13) и др.] могут быть объяснены с позиций капиллярно-фильтрационной модели механизма селективной проницаемости.

В связанном слое жидкости, образующемся на поверхности и внутри пор мембраны, погруженной в раствор, по толщине этого слоя имеется градиент структурной упорядоченности и концентрации компонентов раствора. Градиент концентрации определяется правилом уравнивания П. А. Ребиндера [221]. Важным следствием этого правила является возможность создания условий для проявления поверхностной активности, а следовательно, преимущественной сорбции какого-либо определенного компонента раствора. Правило Ребиндера нашло теоретическое развитие в работах [222, 224], в которых показано, что переход от состава поверхностного—связанного слоя к составу раствора в объеме происходит постепенно. Профиль изменения концентрации компонентов в связанном слое схематично можно представить так, как это показано на рис. IV-33, а, б [181, 231]. Вследствие изменения свойств жидкости в связанном слое происходит изменение текучести жидкости по толщине (рис. IV-33, в).

При разделении водных растворов неполярных органических веществ возникают условия для преимущественной сорбции этих веществ на мембранной поверхности. В такой системе градиент концентрации в связанном слое будет отрицательным (рис. IV-33, б).

В системе, образованной из полярного растворителя и полярного растворенного вещества, вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия между ними, на мембранной поверхности сорбируется тот

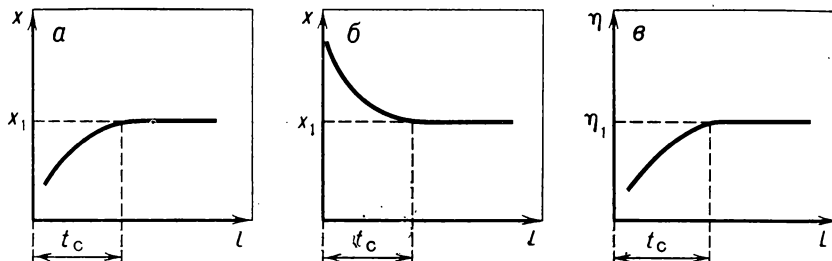
компонент смеси, полярность которого выше. Поэтому у таких систем в зависимости от относительной полярности компонентов раствора градиент концентрации в связанном слое может быть как отрицательным (рис. IV-33, б), так и положительным (рис. IV-33, а). Причем положительный градиент концентрации наблюдается в случае растворов полярных и органических веществ, полярность которых меньше полярности воды, а отрицательный — в тех водных системах, где полярность растворенного вещества (например, фенола) выше, чем воды. Поэтому для систем, у которых в связанном слое профиль изменения концентраций соответствует рис. IV-33, а, с увеличением давления селективность должна повышаться и снижаться для систем, профиль концентрации которых соответствует рис. IV-33, б. Эти положения подтверждаются экспериментальными данными (рис. IV-34).

В водных растворах полярных органических веществ компоненты смеси в связанном слое обладают практически одинаковой подвижностью, так как в системе мембрана — полярный растворитель — полярное растворенное вещество преимущественно действуют межмолекулярные силы одной природы (ориентационные). Поэтому, например, в

РИС. IV-33.

Вероятный профиль изменения концентрации (а, б) и текучести (в) в связанном слое жидкости у поверхности мембраны (x — концентрация; l — расстояние от поверхности мембраны t_c — толщина слоя связанной жидкости; η — текучесть жидкости):

а — для смесей полярных органических веществ с водой, где полярность воды больше полярности растворенного вещества; б — для систем, где полярность растворенного вещества выше полярности воды.



системе фенол — вода с мембраной преимущественно связывается фенол, вследствие чего с повышением давления содержание его в фильтрате должно увеличиваться быстрее, чем воды, что и приводит к отрицательным значениям ϕ (см. рис. IV-34, кривые 2, 3, 6, 7).

В водных растворах неполярных веществ молекулы воды с мембраной связываются ориентационными силами, а молекулы неполярных веществ — дисперсионными. Это обуславливает их различную подвижность. Поэтому для такой системы с увеличением давления содержание воды в фильтрате должно увеличиваться быстрее, чем растворенного

неполярного компонента, что и приводит к увеличению значений φ (см. рис. IV-34, кривые 1, 4, 5).

Наблюдаемое (см. рис. IV-34) для растворов неполярных веществ различие в характере изменения проницаемости объясняется следующим образом. При различной подвижности молекул компонентов смеси малоподвижные молекулы неполярного вещества частично блокируют вход в поры, а в порах сужают сечение потока жидкости. Поэтому в данном случае связанный слой проявляет свойства неньютоновских жидкостей [229], вязкость которых зависит от создаваемого напряжения сдвига, и течение этого слоя через поры начинается только при достижении определенного сдвигового напряжения — выше предельного. Поэтому зависимость проницаемости водных растворов полярных веществ от давления не должна экстраполироваться в начало координат, что и подтверждается экспериментальными данными (см. рис. IV-13).

Взаимодействие в системе мембрана — компоненты разделяемой смеси определяется также различием в наклонах прямых на рис. IV-13 (стр. 185), обусловленных влиянием силового поля поверхности мембраны на свойства граничного слоя жидкости (например, вязкости) у мембраны, в результате чего в разных системах образуются отличающиеся по текучести сорбированные слои. Влияние силового поля поверхности

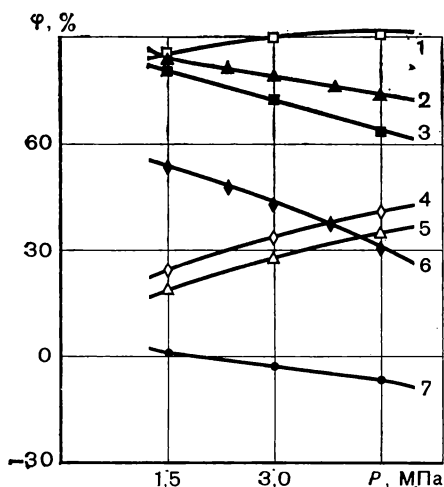


РИС. IV-34.

Зависимость селективности разделения от давления:

1 — 0,1 М раствор капролактама; 2 — 0,006 М раствор капролактама; 3 — 0,005 М раствор четыреххлористого углерода; 4 — 0,1 М раствор тетрагидрофурана; 5 — 0,1 М раствор пропилового спирта; 6 — 0,006 М раствор бензола; 7 — 0,05 М раствор фенола.

мембраны на интенсивность течения через нее различных смесей сказывается также через возможную ориентацию молекул растворенных веществ относительно этой поверхности. Так, молекулы фенола и толуола, имеющие активные OH- и CH_3 -группы, вероятно, располагаются в связанном слое так, что плоскости колец этих молекул занимают вертикальное (или же близкое к вертикальному) положение относительно

поверхности мембраны. Будучи прочно связанными с поверхностью материала, они сужают сечение потока в порах, что приводит к значительному снижению проницаемости мембраны (см. рис. IV-13 и IV-34).

Структура и свойства связанного слоя определяются природой и свойствами каждого компонента в слое. Так, в случае разделения водных растворов полярных органических веществ структура связанного слоя, в отличие от структуры слоя, состоящего в основном из молекул воды, имеет дефектные участки. Это обусловлено некомпенсированностью межмолекулярных сил в участках раствора, где молекулы воды связаны с гидрофобными частями молекул растворенных веществ. Такая структура менее прочна, так как водородные связи молекул воды, прилегающих к дефектным участкам, ослабляются из-за понижения донорной способности ОН-групп, поскольку неподеленная пара электронов этих молекул перестает служить одновременно акцептором протонов в водородной связи.

Следовательно, молекулы воды вблизи дефектных участков оказываются менее связанными не только потому, что они не удерживаются четырьмя водородными мостиками [230], но и потому, что оставшиеся водородные связи оказываются слабее, чем в случае правильного структурного каркаса. Поэтому температура на такую структуру оказывает сильное разрушающее действие и снижает селективность мембраны.

В участках раствора, содержащих молекулы неполярного вещества, межмолекулярные силы компенсируются не полностью, и энергия Гиббса в таких участках раствора в среднем выше, чем в местах, не содержащих этих молекул. Из-за такой неполной насыщенности межмолекулярных сил некоторый слой жидкости около неполярных молекул находится в термодинамически менее выгодном состоянии, образуя так называемую модифицированную сферу.

На некотором малом расстоянии от поверхности полимера, где на раствор влияет силовое поле мембраны, слой, находящийся в термодинамически менее выгодном состоянии, стремится к достижению устойчивого состояния, т. е. к полной или же к максимально возможной компенсации межмолекулярных сил. В данном случае это достигается в результате преимущественной сорбции молекул неполярных веществ на полимере. Следовательно, слой связанной жидкости и в этом случае также состоит как из молекул воды, так и из молекул растворенного вещества. Однако в этом слое, в отличие от связанного слоя водных растворов полярных веществ, компоненты сильно отличаются по подвижности, что обусловлено их свойствами, размером, молекулярным строением, а также природой межмолекулярных сил связи с полимером. При этом менее подвижными становятся молекулы неполярных веществ.

С ростом температуры увеличивается скорость движения молекул в связанном слое и повышается вероятность столкновения молекул неполярного вещества между собой. При этом объем термодинамически менее устойчивого окружения этих молекул уменьшается, а, значит,

уменьшается энергия Гиббса всей системы. При этом молекулы неполярного вещества ведут себя так, как будто между ними существуют силы притяжения. В ходе такого процесса в связанном слое образуются молекулярные комплексы из молекул неполярного вещества. Причиной дополнительного притяжения неполярных молекул является изменение энергетического состояния растворителя вокруг них. Это дополнительное притяжение между молекулами действует независимо от сил Ван-дер-Ваальса — Лондона, и в случае водных растворов становится значительным, поскольку вода вблизи неполярных молекул имеет модифицированную низкоэнтропийную структуру. Стремление к увеличению энтропии в одной фазе вызывает притяжение между молекулами неполярного компонента смеси.

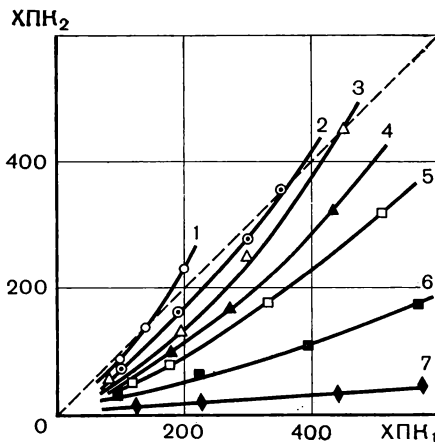
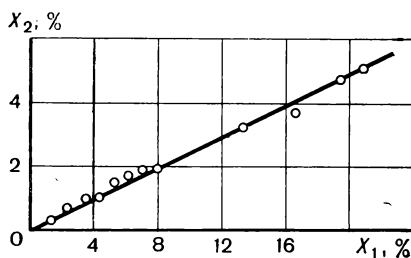
РИС. IV-35.

Зависимость состава фильтрата (x_2) от состава исходного водного раствора (x_1) капролактама.

РИС. IV-36.

Зависимость концентрации растворенного вещества в фильтрате (ХПК₂) от его концентрации в исходном водном растворе (ХПК₁):

1 — ацетофенона; 2 — бензофенона; 3 — бензальдегида; 4 — бензойной кислоты; 5 — формальдегида; 6 — о-толуиловой кислоты; 7 — поливинилового спирта.



Образованные в результате такого гидрофобного взаимодействия соединения в дальнейшем связываются с гидрофобными частями полимера и образуют еще более малоподвижные молекулярные комплексы, которые могут укрупняться, образуя связь с уже имеющимися на поверхности мембраны молекулами неполярного вещества или их группами. Важным следствием такого гидрофобного взаимодействия является повышение числа свободных подвижных молекул воды в связанном слое, получаемых вследствие вытеснения некоторых молекул воды из моди-

фицированных сфер неполярных молекул. Это должно привести к повышению селективности с увеличением температуры, так как под действием рабочего давления из связанного слоя через поры мембраны преимущественно будут проходить молекулы воды вследствие их большей подвижности.

Исходя из рассмотренной выше модели механизма разделения смесей органических веществ, можно предположить, что при изменении концентрации исходной смеси будут меняться состав, толщина и другие свойства связанного слоя. Рассмотрим два случая — разделение смеси без инверсии растворителя (например, водный раствор капролактама) и смеси с инверсией растворителя (например, водно-спиртовые смеси). Как видно из рис. IV-19 (стр. 191), селективность от концентрации не зависит во всем исследованном интервале, а зависимость состава фильтрата x_2 от состава исходного раствора x_1 описывается прямой, исходящей из начала координат (рис. IV-35).

Постоянство селективности можно объяснить тем, что в системе капролактама — вода одновременно с ростом концентрации в объеме раствора меняется состав связанного слоя, но как толщина его, так и коэффициент распределения растворенного вещества между этим слоем и раствором от изменения концентрации в последнем практически не зависят. То, что зависимость $x_2 = f(x_1)$ экстраполируется в начало координат, свидетельствует о том, что в системе капролактама — вода оба компонента смеси обладают способностью сорбироваться на поверхности мембраны. Наклон этой прямой характеризует их относительную способность к сорбции.

В случае разделения смесей органических веществ с инверсией растворителя при определенной концентрации исходной смеси, названной критической [232], селективность становится равной нулю. При этом кривая зависимости $x_2 = f(x_1)$ [на рис. IV-36 — $XPK_2 = f(XPK_1)$] пересекает диагональ (эту точку правильнее следует называть инверсионной). Дальнейшее повышение концентрации исходной смеси приводит к отрицательному значению ϕ , т. е. фильтрат будет быстрее обогащаться растворенным в воде веществом. Для различных веществ имеется своя инверсионная точка, при которой $\phi = 0$.

Это явление может быть объяснено с позиции предложенной модели: при изменении концентрации исходной смеси происходит изменение состава и толщины слоя связанной воды. В рассматриваемом случае с увеличением концентрации растворенного в исходном растворе вещества происходит преимущественная сорбция этого вещества на поверхности мембраны и под действием давления через мембрану также преимущественно проходит растворенное вещество.



Расчет аппаратов и установок

Полный расчет установок обратного осмоса и ультрафильтрации включает в себя технологический, гидравлический и механический расчеты. В ряде случаев, если используются системы подогрева или охлаждения растворов, необходим также тепловой расчет.

Задачей технологического расчета является определение необходимой поверхности мембран, расчет жидкостных потоков и установление их состава. Гидравлический расчет включает определение гидравлического сопротивления аппаратов и арматуры. Задачей механического расчета является выбор элементов аппаратов и арматуры, обеспечивающих работу установки при соответствующих давлениях. Тепловой расчет позволяет определить необходимую поверхность теплообмена и расход нагревающих или охлаждающих теплоносителей. В данном разделе будут рассмотрены вопросы, касающиеся технологического и гидравлического расчетов аппаратов и установок для проведения обратного осмоса и ультрафильтрации.

За последние годы расширилась область практического применения мембранных методов разделения жидких смесей, увеличились производительности установок, усложнились их схемы. Так, для опреснения соленых вод применяют двухступенчатые установки производительностью в несколько тысяч кубических метров в сутки (см. стр. 298). В некоторых случаях может оказаться рациональной схема, состоящая из большего числа ступеней, особенно при наличии на линии высокого давления рекуперативной турбины (см. стр. 301). Методы расчета подобных систем (потоков по ступеням, их состава, необходимой поверхности мембран и их селективности и т. п.) достаточно сложны и пока еще находятся в стадии разработки. Поэтому в данной главе рассмотрены принципы расчета только наиболее распространенных вариантов двухступенчатых схем.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

В этом разделе рассмотрены методы расчета основных технологических параметров процессов разделения жидких смесей обратным осмосом и ультрафильтрацией, значения которых необходимо знать при расчете мембранных аппаратов, а также элементы расчета этих аппаратов.

МЕТОД КИМУРЫ И СУРИАДЖАНА

Этот метод, развитый в ряде работ [6, 180, 183—185], предложен для расчета обратноосмотического разделения неконцентрированных водных растворов на ацетатцеллюлозных мембранах.

Предполагается, что в любом обратноосмотическом процессе система может быть полностью определена тремя безразмерными параметрами — ν , θ и λ :

$$\nu = \frac{\pi(x_{A_1}^0)}{P}; \quad \theta = \frac{D_{AM}/k\delta}{v_{\omega}^*}; \quad \lambda = \frac{\beta}{D_{AM}/k\delta} \quad (V.1)$$

где $\pi(x_{A_1}^0)$ — осмотическое давление питающего раствора у входа на мембрану в случае непрерывного или периодического (в начале операции) процесса; P — рабочее давление; β — коэффициент массоотдачи; $D_{AM}/k\delta$ — параметр переноса растворенного вещества; D_{AM} — коэффициент диффузии растворителя в мембране; k — константа распределения растворенного вещества между мембраной и раствором; δ — эффективная толщина мембраны; $v_{\omega}^* = AP/\rho$ — скорость проникания чистой воды; A — константа пропорциональности; ρ — молярная плотность раствора.

На основе введенных безразмерных параметров уравнения переноса через мембрану могут быть представлены в форме, удобной для расчета процесса. Предварительно определяется безразмерная концентрация C_i в виде:

$$C_i = \frac{x_{A_i}}{x_{A_1}}$$

где $i=1, 2, 3$ (индекс 1 относится к разделяемому раствору в объеме; индекс 2 — к раствору у поверхности мембраны; индекс 3 — к фильтрату); индексы A и B относятся к растворенному веществу и воде соответственно; индекс 0 — к начальной стадии процесса.

Далее делаются следующие допущения: молярная плотность раствора полагается неизменной; осмотическое давление считается пропорциональным молярной доле растворенного вещества; параметр $D_{AM}/(k\delta)$ принимается независимым от концентрации и скорости подачи питающего раствора; молярная проницаемость растворенного вещества через

мембрану N_A принимается пренебрежимо малой по сравнению с проницаемостью воды N_B , так что

$$x_{A_3} = \frac{N_A}{N_A + N_B} \approx \frac{N_A}{N_B} \quad (\text{V.2})$$

С учетом указанных допущений записываются следующие выражения для скорости перехода воды через мембрану:

$$v_\omega = \frac{N_B}{\rho} = v_\omega^* [1 - v(C_2 - C_3)] \quad (\text{V.3})$$

$$v_\omega = \frac{D_{AM}}{k\delta} \cdot \frac{C_2 - C_3}{C_3} \quad (\text{V.4})$$

$$v_\omega = \beta \ln \frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} \quad (\text{V.5})$$

на основе которых приходят к равенствам

$$C_1 = C_3 q \quad (\text{V.6})$$

$$C_2 = C_3 \left(1 + \frac{1}{vC_3 + \theta} \right) \quad (\text{V.7})$$

$$C_3 = \frac{\sqrt{(1 + \theta - vC_2)^2 + 4v\theta C_2} - (1 - \theta - vC_2)}{2v} \quad (\text{V.8})$$

где

$$q = 1 + \frac{1}{vC_3 + \theta} \exp \left[- \frac{1}{\lambda(vC_3 + \theta)} \right] \quad (\text{V.9})$$

Соотношения (V.3), (V.6)—(V.8) выражают взаимосвязь величин v_ω , C_1 , C_2 и C_3 в любой точке аппарата (или в любой момент времени в периодическом процессе). Рассматривая эти соотношения совместно с уравнениями материального баланса, получают выражения для расчета поверхности мембран и потоков в периодическом и непрерывном процессах.

Периодический процесс

$$\tau = \int_{C_3^0}^{C_3} \left\{ \frac{v}{\lambda(vC_3 + \theta)} - v + \frac{vC_3 + \theta}{C_3} \times \right. \\ \left. \times \left[(vC_3 + \theta) \exp \frac{1}{\lambda(vC_3 + \theta)} + 1 \right] \right\} \frac{\exp(-z)}{\theta} dC_3 \quad (\text{V.10})$$

$$-z = \ln(V_1/V_1^0) \quad (\text{V.11})$$

$$z = \int_{C_3^0}^{C_3} \left\{ \frac{v}{\lambda(vC_3 + \theta)} - \frac{v}{vC_3 + \theta} + \left[\frac{vC_3 + \theta}{C_3} \exp \frac{1}{\lambda(vC_3 + \theta)} \right] + \frac{1}{C_3} \right\} dC_3 \quad (\text{V. 11a})$$

где τ — параметр, который может быть рассчитан также на основе экспериментальных данных по следующему соотношению:

$$\tau = \frac{Sv_{\omega}^* t}{V_1^0} \quad (\text{V. 10a})$$

S — поверхность мембраны; t — время; V_1^0 и V_1 — соответственно объем раствора в начальный момент и в данный момент времени.

Величина C_3^0 вычисляется из решения системы уравнений:

$$C_2^0 = C_3^0 \left(1 + \frac{1}{vC_3^0 + \theta} \right) \quad (\text{V. 12})$$

$$C_3^0 = \frac{\sqrt{(1 + \theta - \lambda C_2^0)^2 + 4v\theta C_2^0} - (1 + \theta - vC_2^0)}{2v} \quad (\text{V. 13})$$

Непрерывный процесс

Пренебрегая продольной диффузией в потоке, которая, как было установлено [184], оказывает незначительное влияние на процесс обратного осмоса, заменяем параметр τ в уравнении (V.10a) параметром

$$X = \frac{v_{\omega}^* x}{\bar{u}_0 h} \quad (\text{V. 14})$$

и получаем выражение, аналогичное (V.10).

Здесь \bar{u}_0 — средняя скорость жидкости на входе в аппарат; x — расстояние от входа в аппарат; $1/h$ — мембранная поверхность, приходящаяся на единицу объема, занимаемого жидкостью.

Выражения (V.10) — (V.14) позволяют рассчитывать необходимые поверхности мембран, а также относительную долю сконцентрированного раствора в периодическом и непрерывном процессах. Рассмотрена возможность применения этих выражений к расчету двухступенчатой схемы разделения [6, с. 118].

Некоторые формы корреляций для определения коэффициента массоотдачи β рассмотрены выше (см. стр. 176).

Расчет процесса разделения разбавленных растворов спиртов [180]. На обратноосмотическое разделение с использованием ацетатцеллюлозных мембран влияют одновременно полярные и неполярные (гидрофобные) характеристики молекул растворителя и растворенного вещества

(см. гл. IV). Неполарным эффектом можно пренебречь, если молекулярная структура растворенного вещества включает прямую цепочку, содержащую не более 3 атомов углерода, не ассоциированных с полярной функциональной группой. Так как параметр полярности Тафта σ^* для замещенных групп в молекуле спирта меньше, чем для воды, полярный эффект будет способствовать преимущественной сорбции воды на поверхности мембраны, в то время как неполарный эффект снижает ее. Если неполарный эффект значительно больше полярного, то возможно изменение знака преимущественной сорбции воды на отрицательный. Это приведет к тому, что на поверхности мембраны будет сорбироваться растворенное вещество.

Значение параметра переноса для спиртов рассчитывалось по соотношению

$$\frac{D_{AM}}{k\delta} = \frac{PR}{3600S\rho} \cdot \frac{1 - \varphi}{\varphi} \left(\exp \frac{PR}{3600S\beta\rho} \right)^{-1} \quad (V.15)$$

где (PR) — производительность ячейки по фильтрату, г/ч; S — рабочая поверхность мембраны в ячейке, см^2 ; ρ — плотность раствора, г/см^3 ; β — коэффициент массоотдачи, см/с .

Для неионизированных полярных алифатических и алициклических органических веществ в водных растворах обратноосмотическое разделение определяется полярными и стерическими эффектами и величина $D_{AM}/k\delta$ может быть вычислена по соотношению

$$\ln [D_{AM}/(k\delta)] = \ln C_{NaCl}^* + \ln \Delta^* + \left(-\frac{\Delta\Delta G}{RT} \right) + \delta^* \sum E_S \quad (V.16)$$

где $\ln C_{NaCl}^*$ — константа, характеризующая пористую структуру мембранной поверхности; $\sum E_S$ — стерический параметр Тафта для замещенных групп в молекуле растворенного вещества; $\ln \Delta^*$ — фактор масштаба, который является функцией только $\ln C_{NaCl}^*$; $\delta^* \sum E_S$ — безразмерная величина, которая представляет вклад стерического эффекта; δ^* — коэффициент, являющийся функцией пористой структуры поверхности и химической природы материала мембраны и молекул растворенного вещества; $\Delta\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2$ (где ΔG_1 и ΔG_2 — соответственно энергия гидратации на границе мембрана — раствор и в объеме раствора).

В случаях, когда неполарным эффектом нельзя пренебречь, равенство (V.16) должно быть дополнено параметром $\omega^* \sum S^*$:

$$\ln [D_{AM}/(k\delta)] = \ln C_{NaCl}^* + \ln \Delta^* + \left(-\frac{\Delta\Delta G}{RT} \right) + \delta^* \sum E_S + \omega^* \sum S^* \quad (V.17)$$

где ω^* — коэффициент ассоциации для величины $\sum S^*$ применительно к классу рассматриваемых растворенных веществ, $\text{моль}/(\text{кал}^{1/2} \cdot \text{см}^{3/2})$.

Равенство (V.17) можно рассматривать как наиболее общее выражение для $D_{AM}/k\delta$ для неионизированных полярных алифатических и алициклических органических растворенных веществ, когда на обратноосмотическом разделении могут сказываться полярные, стерические, не-

полярные эффекты и преимущественная сорбция воды на поверхности мембраны.

Обработка экспериментальных данных показала, что для исследованных спиртов величина $\delta^* = 0$. Тогда равенство (V.17) приобретает вид

$$\ln [D_{AM}/(k\delta)] = \ln C_{NaCl}^* + \ln \Delta^* + \left(-\frac{\Delta\Delta G}{RT} \right) + \omega^* \sum S^* \quad (V.18)$$

Для того чтобы использовать это равенство для расчета $D_{AM}/k\delta$, значения всех величин, входящих в правую часть, должны быть известны. Методика определения $\ln C_{NaCl}^*$, $\ln \Delta^*$ и $-\Delta\Delta G$ рассмотрена в работе [180]. Значение $\sum S^*$ для замещенных групп в молекулах спиртов может быть вычислено на основе молекулярной структуры растворенного вещества с использованием методики, приведенной в работе [180]. Единственной неизвестной величиной остается ω^* .

Для определения ω^* были рассчитаны значения $D_{AM}/k\delta$ по экспериментальным данным с использованием равенства (V.15). После этого, подставляя в равенство (V.17) известные значения $\ln C_{NaCl}^*$, $\ln \Delta^*$ и вычисленные значения $-\Delta\Delta G/RT$ и $\sum S^*$, находили ω^* . Анализ полученных значений ω^* показал, что они являются функцией числа атомов углерода и степени разветвленности в молекулярной структуре спиртов. Количественной мерой последней переменной может служить величина ΔS^* , определяемая соотношением

$$\Delta S_{спирта}^* = \sum S_{спирта}^* - \sum S_{п.с}^* \quad (V.19)$$

где $\sum S_{п.с}^*$ — величина, относящаяся к первичному спирту с прямой цепью и тем же числом атомов углерода, что и в рассматриваемом спирте. Например: $\Delta S_{2-пропанола}^* = \sum S_{2-пропанола}^* - \sum S_{1-пропанола}^* = 456 - 480 = -24$.

С увеличением степени разветвленности величина ΔS^* становится более отрицательной. Данные, показывающие зависимость ω^* от ΔS^* и числа атомов углерода в молекуле n_c , представлены ниже:

ΔS^*	n_c	$\omega^* \cdot 10^3, \text{ моль}/(\text{кал}^{1/2} \cdot \text{см}^{3/2})$	ΔS^*	n_c	$\omega^* \cdot 10^3, \text{ моль}/(\text{кал}^{1/2} \cdot \text{см}^{3/2})$
0	1—3	0	—24	6—9	1,2
—24	3—5	0	—64, —72	4—7	—1,0
—48	6 и 7	0	—88	6 и 7	—2,2

Для любых водно-спиртовых систем, в которых вода преимущественно сорбируется на поверхности мембраны, равенство (V.17) позволяет оценить величины $D_{AM}/k\delta$ для мембран с разной пористостью. Для этого достаточно знать значение $D_{AM}/k\delta$ для NaCl. В случае разбавленных растворов член (PR) в равенстве (V.15) может быть заменен про-

изводительностью по чистой воде, рассчитываемой, исходя из удельной проницаемости, характеризуемой величиной A . Таким образом, на основе паспортных характеристик мембраны — A и $(D_{AM}/k\delta)_{NaCl}$, можно предсказать селективность разделения любого спирта.

Для всех спиртов с n_c от 1 до 8 (рис. V-1) наблюдается хорошее соответствие между опытными и рассчитанными значениями селективности. Резкое выпадение из последовательности 1-нонанола (№ 9) указывает на иной механизм разделения этого спирта, который в отличие от других спиртов преимущественно сорбируется на поверхности мембраны из водного раствора.

Как видно из рис. V-1, селективность проходит через максимум при $n_c=3$. Этот максимум объясняется тем, что с увеличением n_c происходит уменьшение $-\Delta\Delta G$ и увеличение ΣS^* . Поэтому первоначальное увеличение селективности обусловлено преобладающим влиянием уменьшения параметра полярности, а последующее снижение вызвано тем, что определяющим становится эффект увеличения неполярного характера

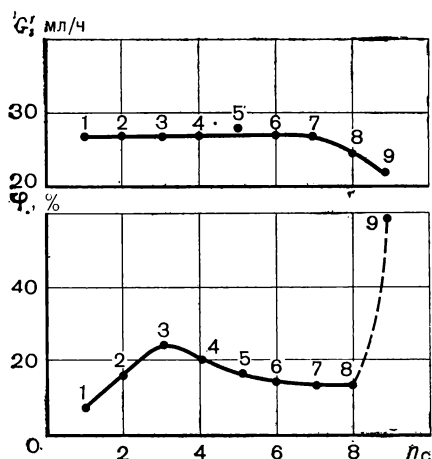


РИС. V-1.

Зависимость проницаемости и селективности от числа атомов (n_c) углерода в молекуле спирта (концентрация водных растворов спиртов 200 мг/л, рабочая поверхность мембраны 13,2 см², давление 1,7 МПа):

1 — метанола; 2 — этанола; 3 — пропанола; 4 — бутанола; 5 — пентанола; 6 — гексанола; 7 — гептанола; 8 — октанола; 9 — нонанола.

молекулы спирта. Когда значение ΣS^* увеличивается, молекула спирта может ближе подходить к мембранной поверхности. При $n_c > 6$ молекула спирта, по-видимому, способна подойти к поверхности вплотную и блокировать поры. Это отражается на характере изменения производительности по фильтрату (рис. V-1). Авторы считают, что рассмотренная выше методика предсказания результатов разделения может быть распространена на широкий ряд органических растворенных веществ, эффективность разделения которых с помощью обратного осмоса зависит от их полярности, стерических факторов и преимущественной сорбции воды.

Анализируя приведенный выше метод расчета, можно отметить, что он применим только для систем, у которых параметр переноса растворенного вещества не зависит от концентрации и гидродинамических условий потока, но не пригоден для расчета процесса разделения многокомпонентных систем. Помимо постановки двух экспериментов, в которых должны быть определены неизвестные константы, для расчета необходимо знать коэффициент диффузии растворенного вещества, осмотические давления раствора и иметь обобщенную корреляцию по массоотдаче для аппаратов данного типа, что обычно требует постановки дополнительных экспериментов. Кроме того, выражения для расчета необходимой поверхности мембран громоздки, и для их решения необходимо неоднократно применять метод последовательных приближений, что может вызвать вычислительные трудности.

МЕТОД НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИЙ

Метод расчета эмпирических корреляций по влиянию концентрации растворенных веществ и гидродинамических условий нашел развитие в работах Ю. И. Дытнерского и Р. Г. Кочарова и базируется на экспериментально изученных зависимостях селективности и проницаемости от концентрации растворенных веществ и гидродинамических условий в аппаратах обратного осмоса и ультрафильтрации [186—188]. Во всех случаях предполагается, что процесс проводится при постоянном давлении и постоянной температуре.

Расчет аппаратов проточного типа

К аппаратам проточного типа относятся практически все аппараты, используемые при промышленном проведении процесса обратного осмоса, такие, как «фильтрпресс», с трубчатыми мембранами, с мембранами в виде полых волокон и другие. Приводимые ниже расчеты в основном базируются на уравнениях, полученных при изучении процесса в модельном аппарате типа «фильтрпресс» и в общем случае не могут быть применены к другим аппаратам без экспериментальной проверки справедливости исходных уравнений. Однако в частных случаях, относящихся к условиям развитого турбулентного потока разделяемого раствора, полученные соотношения могут быть использованы для расчета любых проточных аппаратов.

Аппараты непрерывного действия. Введем следующие обозначения:

L_0 — расход жидкости, подаваемой в аппарат, кг/ч; x_0 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости; L — расход жидкости, проходящей через произвольное поперечное сечение аппарата, кг/ч; x_1 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости; W — расход фильтрата на пути следования потока от входа в аппарат до рассматриваемого сечения, кг/ч; x_2 — массовая доля растворенного вещества в этой

жидкости; G — проницаемость мембраны в рассматриваемом сечении, кг/(м²·ч); x_2 — массовая доля вещества в фильтрате; F — рабочая поверхность мембраны, м².

Если пренебречь продольной диффузией в потоке, которая, как отмечалось выше, почти не оказывает влияния на процессы обратного осмоса и ультрафильтрации, то описание процесса может быть выражено с помощью следующей системы уравнений:

$$W + L = L_0 \quad (\text{V.20}) \quad \frac{dW}{dF} = G \quad (\text{V.23})$$

$$\overline{Wx_2} + Lx_1 = L_0x_0 \quad (\text{V.21}) \quad x_2 = g(x_1, L) \quad (\text{V.24})$$

$$\frac{d(\overline{Wx_2})}{dW} = x_2 \quad (\text{V.22}) \quad G = f(x_1, L) \quad (\text{V.25})$$

Здесь (V.20) и (V.21) — уравнения материального баланса по всему веществу и по растворенному компоненту; уравнения (V.22) и (V.23) определяют в дифференциальной форме состав фильтрата и проницаемость в произвольном сечении, а уравнения (V.24) и (V.25) выражают эти же величины как функции потока разделяемого раствора и его концентрации.

Поскольку убыль потока растворенного вещества в аппарате обуславливается только переходом жидкости через мембрану, из (V.20) и (V.21) получаем

$$dW = -dL \quad (\text{V.26})$$

$$d(\overline{Wx_2}) = -d(Lx_1) \quad (\text{V.27})$$

Запишем выражение (V.22) с учетом (V.26) и (V.27) в следующем виде:

$$\frac{d(Lx_1)}{dL} = g(x_1, L)$$

отсюда имеем

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{g(x_1, L) - x_1} \quad (\text{V.28})$$

Выражение (V.23) с учетом (V.25) и (V.26) запишем в виде

$$dF = -\frac{dL}{f(x_1, L)}$$

Подставив сюда значение ∂L из равенства (V.26), получаем

$$dF = \frac{dx_1}{x_1 - g(x_1, L)} \cdot \frac{L}{f(x_1, L)} \quad (\text{V.29})$$

Перепишем выражение (V.21) в виде

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{L_0 - Lx_1/x_0}{W} \quad (\text{V.30})$$

На основе уравнений (V.28)—(V.30) удобно рассмотреть частные случаи проведения процесса.

1. *Полное перемешивание раствора в поперечном направлении (развитый турбулентный поток), произвольные концентрации растворенного вещества.* В этом случае проницаемость и селективность являются функциями только концентрации разделяемого раствора, и выражения (V.24) и (V.25) можно записать так:

$$x_2 = g(x_1) \quad (\text{V.24a})$$

$$G = f(x_1) \quad (\text{V.25a})$$

Уравнения (V.28) и (V.29) приобретают вид:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (\text{V.31})$$

$$dF = \frac{dx_1}{x_1 - g(x_1)} \cdot \frac{L}{f(x_1)} \quad (\text{V.32})$$

Интегрируя левую часть равенства (V.31) от L_0 до L , а правую от x_0 до x_1 , получаем:

$$\ln \frac{L}{L_0} = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}$$

$$\frac{L}{L_0} = \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (\text{V.33})$$

Подставляя выражение (V.33) в (V.20), находим

$$\frac{W}{L_0} = 1 - \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (\text{V.34})$$

Интегрируя левую часть равенства (V.32) от 0 до F , а правую от x_0 до x_1 , приходим к выражению:

$$F = L_0 \int_{x_0}^{x_1} \frac{\exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{f(x_1) [x_1 - g(x_1)]} dx_1 \quad (\text{V.35})$$

Подставляя в (V.30) равенство (V.33) и (V.34), получаем

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{1 - \frac{x_1}{x_0} \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{1 - \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}} \quad (\text{V.36})$$

Выражения (V.33) и (V.34) позволяют определить выход концентрата и фильтрата, выражение (V.35) — поверхность мембраны, (V.36) — состав фильтрата при концентрировании подаваемого в аппарат раствора (расход L_0) от концентрации x_0 до x_1 .

Расчет по этим уравнениям имеет смысл в случае выполнения условий, при которых возможно разделение в мембранных аппаратах

$$g(x_0) < \bar{x}_2 < x_0 < x_1 \quad (\text{V.37})$$

Экспериментальное определение необходимых для расчета функций $g(x)$ и $f(x)$ может быть проведено в лабораторных ячейках с мешалками. Величины, определяемые выражениями (V.33) — (V.36), находят с помощью графического или численного интегрирования.

2. *Полное перемешивание раствора в поперечном направлении, невысокие концентрации растворенного вещества.* Предполагаем, что в этом случае проницаемость находится в линейной зависимости от концентрации разделяемого раствора (экспериментальные подтверждения см. на стр. 188). Тогда выражения (V.24) и (V.25) примут вид

$$x_2 = f(x_1) = ax_1 \quad (\text{V.38})$$

$$G = f_1(x_1) = G_0 - cx_1 \quad (\text{V.39})$$

где G_0 — проницаемость мембраны на чистой воде; a и c — постоянные.

Преобразуя с учетом этих соотношений выражения (V.33) — (V.36), получаем

$$L/L_0 = (x_1/x_0)^{1/(a-1)} \quad (\text{V.40})$$

$$W/L_0 = 1 - (x_1/x_0)^{1/(a-1)} \quad (\text{V.41})$$

$$F = L_0 x_0^{1/(1-a)} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1^{(2-a)/(1-a)} (G_0 - cx_1)} \quad (\text{V.42})$$

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{1 - (x_1/x_0)^{a/(a-1)}}{1 - (x_1/x_0)^{1/(a-1)}} \quad (\text{V.43})$$

Условия (V.37) в этом случае записываются в виде

$$ax_0 < \bar{x}_2 < x_0 < x_1 \quad (\text{V.44})$$

Следует отметить, что уравнение (V.43) может использоваться не только для нахождения состава фильтрата, полученного на мембране с известной селективностью, но также и для решения обратной задачи: определения необходимой селективности мембраны для проведения процесса концентрирования раствора в заданном диапазоне концентраций при фиксированном составе фильтрата.

В частном случае, когда используются мембраны с высокими селективностями и $a=0$, выражение (V.42) имеет аналитическое решение:

$$F = \frac{L_0 x_0}{G_0} \left[-\frac{c}{G_0} \ln \frac{(G_0 - cx_1) x_0}{(G_0 - cx_0) x_1} + \frac{1}{x_0} - \frac{1}{x_1} \right] \quad (\text{V.45})$$

а уравнения (V.40) и (V.41) упрощаются:

$$L/L_0 = x_0/x_1 \quad (\text{V.46})$$

$$W/L_0 = 1 - (x_0/x_1) \quad (\text{V.47})$$

В остальных случаях расчет по уравнению (V.42) может быть проведен с помощью графического или численного интегрирования.

3. *Невысокие концентрации растворенного вещества, гидродинамическая обстановка в потоке отвечает области, в которой проницаемость линейно возрастает с увеличением Re, а селективность остается постоянной.* Этот случай характеризуется постоянной селективностью мембраны, которая не зависит от числа Рейнольдса и концентрации раствора. Проницаемость линейно возрастает с увеличением числа Рейнольдса и линейно снижается с увеличением концентрации. Поэтому суммарная зависимость проницаемости от этих факторов может быть представлена уравнением вида

$$G = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 \text{Re} + \beta_{12} x_1 \text{Re} \quad (\text{V.48})$$

где β_0 , β_1 , β_2 и β_{12} — постоянные для данной системы мембрана — раствор при определенных давлении и температуре, а выражение (V.24) имеет вид

$$x_2 = f(x_1) = ax_1 \quad (\text{V.38})$$

Постоянные уравнения (V.48) в общем случае могут быть найдены по четырем опытам, построенным по схеме полного факторного эксперимента для двух переменных на двух уровнях. Однако в частных случаях необходимое число опытов можно уменьшить, предполагая, что вязкость раствора при невысоких концентрациях является линейной функцией концентрации:

$$\mu = \mu_0 + p x_1 \quad (\text{V.49})$$

(где μ_0 — вязкость воды; p — константа для данного раствора) и учитывая, что число Re может быть выражено в виде

$$\text{Re} = \frac{Ld}{3600\mu g f} \quad (\text{V.50})$$

(где d — эквивалентный диаметр; f — площадь поперечного сечения) перепишем уравнение (V.48) следующим образом:

$$G = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \frac{\beta_2 + \beta_{12} x_1}{\mu_0 + \rho x_1} qL \quad (\text{V.51})$$

где

$$q = \frac{d}{3600gf} \quad (\text{V.52})$$

Поскольку локальный состав фильтрата дается, как и в предыдущем случае, соотношением (V.38), выражения (V.40), (V.41), (V.43) и (V.44) сохраняют свой вид.

Подставляя в равенство (V.29) величины, определяемые уравнениями (V.38), (V.40) и (V.51), и проводя интегрирование, получаем

$$F = \frac{L_0 x_0^{1/(1-a)}}{1-a} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{\beta_0 x_1^{(2-a)/(1-a)} + \beta_1 x_1^{(3-2a)/(1-a)} + \frac{\beta_2 x_1 + \beta_{12} x_1^2}{\mu_0 + \rho x_1} g L_0 x_0^{1/(1-a)}} \quad (\text{V.53})$$

Решение интеграла в правой части этого равенства с предварительным определением опытным или расчетным путем значения констант может быть как численным, так и графическим.

Аппараты периодического действия. При расчете аппаратов периодического действия будем предполагать, что раствор поступает в аппарат с постоянным массовым расходом L' (в кг/ч), который существенно не меняется по длине аппарата, и концентрация раствора в каждый момент времени одинакова во всех точках системы. Введем обозначения:

L_0 — исходная масса жидкости, находящейся в системе, кг; x_0 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости; L — масса жидкости, оставшейся в системе к моменту времени τ , кг; x_1 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости; W — масса фильтрата к моменту времени τ , кг; x_2 — массовая доля растворенного вещества в фильтрате; G — проницаемость мембраны в момент времени τ ; x_2 — массовая доля растворенного вещества в фильтрате в момент времени τ ; F — рабочая поверхность мембраны, м²; τ — время, ч.

Описание процесса может быть выражено с помощью следующей системы уравнений:

$$W + L = L_0 \quad (\text{V.54}) \quad \frac{d(W\bar{x}_2)}{dW} = x_2 \quad (\text{V.56})$$

$$\bar{W}x_2 + Lx_1 = L_0 x_0 \quad (\text{V.55}) \quad \frac{dW}{F d\tau} = G \quad (\text{V.57})$$

причем величины x_2 и G могут быть представлены следующим образом:

$$x_2 = g(x_1, L') \quad (\text{V.58})$$

$$G = f(x_1, L') \quad (\text{V.59})$$

Здесь уравнения (V.54), (V.55), (V.58) и (V.59) имеют такой же смысл, как и в непрерывном процессе, а уравнения (V.56) и (V.57) определяют в дифференциальной форме состав фильтрата и проницаемость в произвольный момент времени τ .

Из системы уравнений (V.54) — (V.59) путем преобразований, аналогичных тем, которые были проведены в случае непрерывного процесса, получаем

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{g(x_1, L') - x_1} \quad (\text{V.60})$$

$$F = \frac{dx_1}{x_1 - g(x_1, L')} \cdot \frac{L}{f(x_1, L') d\tau} \quad (\text{V.61})$$

$$x_2 = x_0 \frac{L_0 - Lx_1/x_0}{W} \quad (\text{V.62})$$

На основе этих уравнений рассмотрим частные случаи проведения процесса.

1. Полное перемешивание раствора в поперечном направлении; произвольные концентрации растворенного вещества. В этом случае имеют силу выражения (V.24a) и (V.25a):

$$x_2 = g(x_1)$$

$$G = f(x_1)$$

Из (V.60) и (V.54) с учетом (V.24a) получаем:

$$\frac{L}{L_0} = \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (\text{V.63})$$

$$\frac{W}{L_0} = 1 - \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1} \quad (\text{V.64})$$

Равенство (V.61) с учетом (V.24a), (V.25a) и (V.64) запишем в виде

$$\frac{F d\tau}{L_0} = \frac{dx_1}{x_1 - g(x_1)} \cdot \frac{\exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{f(x_1)}$$

Интегрируя левую часть полученного равенства от 0 до τ , а правую — от x_0 до x_1 , приходим к выражению

$$\frac{F\tau}{L_0} = \int_{x_0}^{x_1} \frac{\exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{f(x_1) [x_1 - g(x_1)]} dx_1 \quad (\text{V.65})$$

Преобразуя уравнение (V.62) с учетом (V.24a) и (V.25a), получаем равенство, идентичное (V.36):

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{1 - \frac{x_1}{x_0} \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}}{1 - \exp \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{g(x_1) - x_1}} \quad (\text{V.36})$$

Выражения (V.63), (V.64), (V.36) позволяют определить выход концентрата, выход и состав фильтрата при концентрировании раствора от начального состава x_0 до x_1 . С помощью уравнения (V.65) может быть определена поверхность мембраны, требуемая для разделения определенного количества раствора в заданное время. Условия, при которых возможен процесс разделения, сохраняют вид (V.37).

2. *Полное поперечное перемешивание раствора в аппарате; невысокие концентрации растворенного вещества.* В этом случае справедливы выражения (V.38) и (V.39), а выражения (V.63) — (V.65) и (V.36) приобретают следующий вид:

$$L/L_0 = (x_1/x_0)^{1/(a-1)} \quad (\text{V.66})$$

$$W/L_0 = 1 - (x_1/x_0)^{1/(a-1)} \quad (\text{V.67})$$

$$\frac{F\tau}{L_0} = \frac{x_0^{1/(1-a)}}{1-a} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1^{(2-a)/(1-a)} (G_0 - cx_1)} \quad (\text{V.68})$$

$$\bar{x}_2 = x_0 \frac{1 - (x_1/x_0)^{a/(a-1)}}{1 - (x_1/x_0)^{1/(a-1)}} \quad (\text{V.43})$$

Такой расчет возможен, если выполняются условия (V.44).

3. *Невысокие концентрации растворенного вещества; гидродинамическая обстановка в аппарате отвечает области, в которой проницаемость линейно возрастает с увеличением Re, а селективность остается постоянной.* В этом случае выражение (V.38) сохраняет свою силу и, следовательно, полученные выше равенства (V.66), (V.67), (V.43) и условия (V.44) остаются неизменными.

Проницаемость описывается выражением (V.51), которое применительно к периодическому процессу запишется в виде

$$G = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \frac{\beta_2 + \beta_{12} x_1}{\mu_0 + p x_1} g L' \quad (\text{V.69})$$

Подставляя выражения (V.38), (V.66) и (V.69) в (V.61) и проводя интегрирование, получаем

$$\frac{F\tau}{L_0} = \frac{x_0^{1/(1-a)}}{1-a} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1^{(2-a)/(1-a)} \left(\beta_0 + \beta_1 x_1 + \frac{\beta_2 + \beta_{12} x_1}{\mu_0 + p x_1} g L' \right)} \quad (\text{V.70})$$

Следует отметить, что в рассматриваемом случае изменение Re вызывается только изменением вязкости раствора. Поэтому, если в процессе концентрирования вязкость меняется несущественно, проницаемость может быть описана выражением (V.39) и для определения необходимой поверхности мембраны вместо выражения (V.70) целесообразно использовать более простое — (V.68).

Расчет аппаратов с мешалками

Аппараты с мешалками используются в основном при лабораторных исследованиях обратного осмоса и ультрафильтрации (см. стр. 110). Однако в ряде специальных случаев подобные аппараты могут найти применение и в промышленности, если по каким-либо причинам необходимо интенсивное перемешивание разделяемого раствора, например при использовании аппарата в качестве реактора с отводом одного из продуктов реакции через мембрану и т. п.

Расчеты, приводимые ниже, основаны на предположении, что жидкость в аппарате интенсивно перемешивается, так что ее состав постоянен во всех точках аппарата; селективность и проницаемость уже не зависят от дальнейшей интенсификации перемешивания.

Периодический процесс. В этом случае для расчета могут быть использованы соотношения, полученные для аппаратов проточного типа в условиях полного перемешивания растворов в поперечном направлении.

При произвольных концентрациях растворенного вещества следует использовать выражения (V.36), (V.63)—(V.65), а при невысоких концентрациях — (V.43), (V.66)—(V.68).

Непрерывный процесс. Введем следующие обозначения:

L_0 — расход жидкости, поступающей на разделение, кг/ч; x_0 — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости; L_K — расход жидкости, выходящей из аппарата, кг/ч; x_K — массовая доля растворенного вещества в этой жидкости; W — выход фильтрата, кг/ч; x_2 — массовая доля растворенного вещества в фильтрате; F — рабочая поверхность мембраны, м².

Описание процесса можно выразить с помощью системы уравнений:

$$W + L_k = L_0 \quad (\text{V.71})$$

$$W x_2 + L_k x_k = L_0 x_0 \quad (\text{V.72})$$

$$W = GF \quad (\text{V.73})$$

$$G = f(x_k) \quad (\text{V.74})$$

$$x_2 = g(x_k) \quad (\text{V.75})$$

Здесь (V.71) и (V.72) — уравнения материального баланса; уравнение (V.73) связывает выход фильтрата с проницаемостью мембраны и ее поверхностью, а уравнения (V.74) и (V.75) определяют проницаемость мембраны и состав фильтрата как функции концентрации жидкости в аппарате.

Решая указанную систему уравнений, получаем

$$F = L_0 \frac{x_k - x_0}{f(x_k) [x_k - g(x_k)]} \quad (\text{V.76})$$

$$\frac{L_k}{L_0} = 1 - \frac{x_k - x_0}{x_k - g(x_k)} \quad (\text{V.77})$$

Проницаемость мембраны и состав фильтрата в процессе разделения не меняются и полностью описываются соотношениями (V.74) и (V.75).

Условия, при которых возможно разделение, имеют вид

$$g(x_k) < x_0 < x_k \quad (\text{V.78})$$

Для расчета по выражениям (V.76) и (V.77) достаточно проведения одного эксперимента в лабораторной ячейке с мешалкой, в котором определяются проницаемость мембраны и состав фильтрата при требуемой конечной концентрации раствора x_k .

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ДИАФИЛЬТРАЦИИ

В химической, микробиологической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности часто встречается задача очистки растворов высокомолекулярных соединений (полимеров, белков и т. д.) от низкомолекулярных примесей (неорганических солей, спиртов и т. д.). Исследования, проводимые за последние годы, показали, что для этой цели можно с высокой эффективностью использовать диафильтрацию. Д и а ф и л ь т р а ц и я — это способ проведения обратного осмоса и ультрафильтрации, используемый в случаях, когда мембрана обладает заметно различной селективностью по отношению к разделяемым компонентам раствора. При диафильтрации в раствор вводится растворитель, расход которого равен количеству отбираемого фильтрата. Компонент раствора, плохо задерживаемый мембраной (НС), переходит вместе с растворителем в фильтрат, и таким образом в аппарате происходит

очистка компонента, по отношению к которому мембрана высокоселективна (ВС). С помощью диафильтрации можно практически нацело разделить компоненты раствора. Если же, например, на мембране с подобными характеристиками проводить обычную ультрафильтрацию, то в результате удастся только повысить концентрацию ВС в исходном растворе, а концентрация НС остается практически неизменной.

Диафильтрация на основе таких мембранных методов разделения, как ультрафильтрация и обратный осмос, не сопровождается фазовыми и химическими превращениями, проводится при невысоких температурах. Это позволяет очищать растворы соединений, которые весьма чувствительны к внешним воздействиям, не ухудшая качества продукции, обеспечивает простоту технологического оформления и низкую стоимость процесса очистки.

Периодический процесс

Предлагается метод расчета периодического процесса диафильтрации, протекающего в соответствии со схемой, приведенной на рис. V-2. Мембранный аппарат 5 заполняется разделяемой смесью, после чего из емкости 1 насосом 3 в аппарат 5 подается растворитель. Рабочее давление в аппарате поддерживается на постоянном уровне с помощью клапана 2. Фильтрат направляется к сборнику 4. Жидкость в мембранном аппарате интенсивно перемешивается, так что ее состав можно считать постоянным в каждый момент времени во всех точках рассматриваемого аппарата.

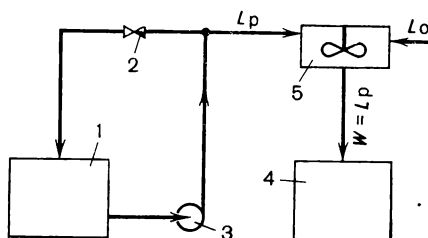


РИС. V-2.

Схема установки для проведения периодического процесса диафильтрации:

1 — емкость; 2 — клапан; 3 — насос; 4 — сборник фильтрата; 5 — мембранный аппарат.

Полагая заданными расход разделяемого раствора L_0 (в кг), его состав, состав растворителя, концентрацию низкоселективного компонента в очищенном растворе и время процесса диафильтрации τ , определим необходимый расход растворителя L_p , состав фильтрата, концентрацию ВС в очищенном растворе и рабочую поверхность мембран.

При расчете будем предполагать, что селективность мембраны по ВС и НС $\phi^{ВС}$ и $\phi^{НС}$ не зависит от концентрации компонентов в разделяемом растворе; влиянием изменения концентрации высокоселективного компонента в аппарате на проницаемость мембраны можно пренебречь,

а зависимость проницаемости от концентрации НС имеет линейный характер:

$$G = G_1 - Cx^{\text{HC}} \quad (\text{V.79})$$

где C — константа для данной системы мембрана — раствор.

Справедливость этих допущений показана в ряде работ, например [163, 186].

Запишем уравнения материального баланса по НС и ВС

$$L_p x_p^{\text{HC}} + L_0 x_n^{\text{HC}} = L_0 x^{\text{HC}} + W \bar{x}_\phi^{\text{HC}} \quad (\text{V.80})$$

$$L_p x_p^{\text{BC}} + L_0 x_n^{\text{BC}} = L_0 x^{\text{BC}} + W \bar{x}_\phi^{\text{BC}} \quad (\text{V.81})$$

и уравнения, определяющие в дифференциальной форме концентрации компонентов в фильтрате:

$$\frac{d(W \bar{x}_\phi^{\text{HC}})}{dW} = x_\phi^{\text{HC}} = x^{\text{HC}} (1 - \varphi^{\text{HC}}) \quad (\text{V.82})$$

$$\frac{d(W \bar{x}_\phi^{\text{BC}})}{dW} = x_\phi^{\text{BC}} = x^{\text{BC}} (1 - \varphi^{\text{BC}}) \quad (\text{V.83})$$

Дифференцируя уравнение (V.80) и подставляя в полученное дифференциальное уравнение значение $d(W \bar{x}_\phi^{\text{HC}})$ из уравнения (V.82), а затем, заменяя W (W — выход фильтрата к моменту времени τ) равным ему значением L_p , получаем

$$\frac{dL_p}{L_0} = - \frac{dx^{\text{HC}}}{x^{\text{HC}} (1 - \varphi^{\text{HC}}) - x_p^{\text{HC}}}$$

Интегрируя левую часть от 0 до L_p , а правую от x_n^{HC} до x_k^{HC} , приходим к выражению

$$\frac{L_p}{L_0} = \frac{1}{1 - \varphi^{\text{HC}}} \cdot \ln \frac{x_n^{\text{HC}} (1 - \varphi^{\text{HC}}) - x_p^{\text{HC}}}{x_k^{\text{HC}} (1 - \varphi^{\text{HC}}) - x_p^{\text{HC}}} \quad (\text{V.84})$$

Отсюда можно найти расход растворителя, необходимого для проведения диафильтрации.

На основе уравнения (V.81) путем аналогичных преобразований получаем:

$$\frac{L_p}{L_0} = \frac{1}{1 - \varphi^{\text{BC}}} \cdot \ln \frac{x_n^{\text{BC}} (1 - \varphi^{\text{BC}}) - x_p^{\text{BC}}}{x_k^{\text{BC}} (1 - \varphi^{\text{BC}}) - x_p^{\text{BC}}} \quad (\text{V.85})$$

Выразим отсюда x_k^{BC}

$$x_k^{BC} = \frac{x_n^{BC} (1 - \varphi^{BC}) + x_p^{BC} (\lambda - 1)}{\lambda (1 - \varphi^{BC})} \quad (V.86)$$

где

$$\lambda = \exp \frac{L_p}{L_0} (1 - \varphi^{BC})$$

Уравнение (V.86) с учетом отношения L_p/L_0 по равенству (V.84) может использоваться для определения конечной концентрации BC в аппарате.

Найдем средние концентрации компонентов в фильтрате. Для этого заменим в выражениях (V.80) и (V.81) текущие значения концентраций конечными значениями:

$$\bar{x}_\Phi^{HC} = \frac{L_0}{L_p} (x_n^{HC} - x_k^{HC}) + x_p^{HC} \quad (V.87)$$

$$\bar{x}_\Phi^{BC} = \frac{L_0}{L_p} (x_n^{BC} - x_k^{BC}) + x_p^{BC} \quad (V.88)$$

Подставляя в уравнение (V.88) величину x_k^{BC} , определяемую равенством (V.86), получаем

$$\bar{x}_\Phi^{BC} = \frac{L_0}{L_p} \cdot \frac{(\lambda - 1) [x_n^{BC} (1 - \varphi^{BC}) - x_p^{BC}]}{\lambda (1 - \varphi^{BC})} + x_p^{BC} \quad (V.89)$$

Выражения (V.87) и (V.89) с учетом величины L_p/L_0 из равенства (V.84) позволяют определить средние концентрации компонентов в фильтрате.

Для определения необходимой поверхности мембран используем следующее дифференциальное уравнение:

$$dL_p = GF d\tau \quad (V.90)$$

Для получения зависимости проницаемости от заданных величин заменим в уравнении (V.84) x_k^{HC} текущим значением x^{HC} и подставим величину x^{HC} из этого уравнения в (V.79):

$$G = G_1 - C \frac{x_n^{HC} (1 - \varphi^{HC}) + x_p^{HC} (\beta - 1)}{\beta (1 - \varphi^{HC})} \quad (V.91)$$

где

$$= \exp \frac{L_p}{L_0} (1 - \varphi^{HC})$$

Перепишем выражение (V.90) с учетом (V.91) в виде, пригодном для определения значений F и τ :

$$Fd\tau = \frac{dL_p}{G_1 - C \frac{x_n^{HC}(1 - \varphi^{HC}) + x_p^{HC}(\beta - 1)}{\beta(1 - \varphi^{HC})}} \quad (V.91a)$$

Интегрируя левую часть этого выражения от 0 до τ , а правую — от 0 до L_p , получаем

$$F\tau = \frac{L_0}{G_1(1 - \varphi^{HC}) - Cx_p^{HC}} \cdot \ln \frac{(G_0\beta - Cx_n^{HC})(1 - \varphi^{HC}) - Cx_p^{HC}(\beta - 1)}{(G_0 - Cx_n^{HC})(1 - \varphi^{HC})} \quad (V.92)$$

С помощью выражения (V.92) можно найти поверхность мембран, необходимую для проведения процесса диафильтрации в заданное время (или же определить время диафильтрации в аппарате с известной поверхностью мембран).

В тех случаях, когда растворитель, используемый для диафильтрации, не содержит примесей компонентов ВС и НС ($x_n^{HC}=0$, $x_p^{HC}=0$), расчетные выражения (V.84), (V.86), (V.87), (V.89) и (V.92) существенно упрощаются и приобретают вид, достаточно удобный для практических расчетов:

$$\frac{L_p}{L_0} = \frac{1}{1 - \varphi^{HC}} \cdot \ln \frac{x_n^{HC}}{x_k^{HC}} \quad (V.84a)$$

$$x_k^{BC} = \frac{x_n^{BC}}{(x_n^{HC}/x_k^{HC})^{(1-\varphi^{BC})/(1-\varphi^{HC})}} \quad (V.86a)$$

$$\bar{x}_\Phi^{HC} = \frac{L_0}{L_p} (x_n^{HC} - x_k^{HC}) \quad (V.87a)$$

$$\bar{x}_\Phi^{BC} = \frac{L_0}{L_p} x_n^{BC} \left[1 - \frac{1}{(x_n^{HC}/x_k^{HC})^{(1-\varphi^{BC})/(1-\varphi^{HC})}} \right] \quad (V.89a)$$

$$F\tau = \frac{L_0}{G_1(1 - \varphi^{HC})} \cdot \ln \frac{G_1(x_n^{HC}/x_k^{HC}) - Cx_n^{HC}}{G_1 - Cx_n^{HC}} \quad (V.92a)$$

Для выполнения расчетов по предлагаемой методике обычно достаточно постановки двух опытов в лабораторной ячейке с перемешиванием. При двух различных концентрациях НС и требуемой концентрации ВС в исходном растворе определяется проницаемость мембраны, что позволяет рассчитать значения G и C , а также концентрацию ВС и НС в концентрате и фильтрате.

Пример расчета

Рассчитать процесс диафильтрации водно-спиртового раствора белка при следующих данных: расход раствора $L_p = 1000$ кг, концентрация белка 5% ($x_n^{BC} = 0,05$); концентрация спирта 20% ($x_n^{HC} = 0,2$); допустимое содержание спирта в очищенном растворе 1% ($x_k^{HC} = 0,01$); продолжительность процесса очистки 10 ч. Для диафильтрации используется мембрана со следующими характеристиками при рабочих условиях: селективность по белку $\phi^{BC} = 0,998$; селективность по спирту $\phi^{HC} = 0,1$; проницаемость мембраны по 5%-ному водному раствору белка $G_0 = 30$ кг/(м²·ч); коэффициент $C = 50$.

Рассмотрим два случая:

1) в качестве растворителя используется дистиллированная вода ($x_p^{BC} = 0$, $x_p^{HC} = 0$);

2) в качестве растворителя используются сточные воды, содержащие 0,05% белка ($x_p^{BC} = 0,0005$) и 0,2% спирта ($x_p^{HC} = 0,002$).

Ниже дается сопоставление результатов для этих двух случаев:

Растворитель	L_p , кг	x_k^{BC} , % (масс.)	x_ϕ^{HC} , % (масс.)	x_ϕ^{BC} , % (масс.)	F , м ²
Дистиллированная вода	3328	4,965	5,709	0,0104	12,53
Сточные воды	3595	5,139	5,485	0,0113	13,47

Расчет для случая, когда диафильтрация проводится дистиллированной водой, приводится ниже:

$$\frac{L_p}{L_0} = \frac{1}{1 - 0,1} \cdot \ln \frac{0,2}{0,01} = 3,328$$

$$L_p = 3,328 \cdot 1000 = 3328 \text{ кг}$$

$$x_k^{BC} = \frac{0,05}{\left(\frac{0,02}{0,01}\right) [(1 - 0,998)/(1 - 0,1)]} = 0,04965 \text{ кг/кг (белок/раствор)}$$

$$\begin{aligned} x_\phi^{BC} &= \frac{1}{3,328} 0,05 \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{0,2}{0,01}\right) (1 - 0,998)/(1 - 0,1)} \right] = \\ &= 0,000104 \text{ кг/кг (белок/раствор)} \end{aligned}$$

$$x_\phi^{HC} = \frac{1}{3,328} (0,2 - 0,01) = 0,05709 \text{ кг/кг (спирт/раствор)}$$

$$F\tau = \frac{1000}{30 (1 - 0,1)} \cdot \ln \frac{30 (0,2/0,01) - 50 \cdot 0,2}{30 - 50 \cdot 0,2} = 125,3 \text{ м}^2/\text{ч}$$

$$F = \frac{125,3}{10} = 12,53 \text{ м}^2/\text{ч}$$

Из сопоставления результатов следует, что, хотя во втором случае требуемое количество растворителя и поверхность мембран несколько больше, однако при этом удастся дополнительно получить 1,74 кг белка — весьма ценного продукта.

Непрерывный процесс

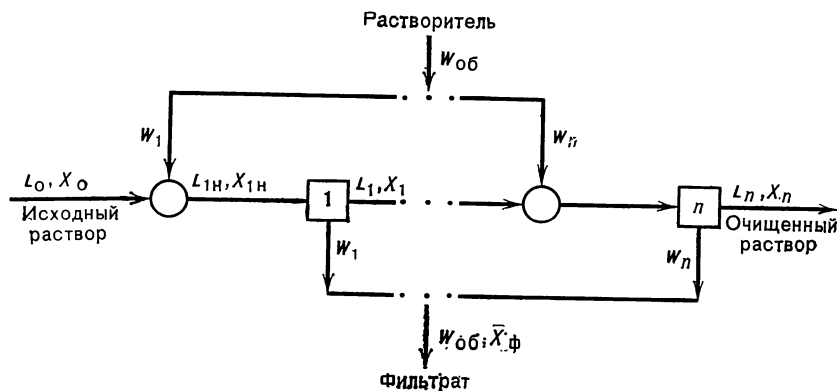
В настоящее время в промышленности применяют в основном периодическую диафильтрацию. Это объясняется периодичностью процессов получения тех продуктов, которые затем подвергают очистке диафильтрацией. Развитие мембранной техники и технологии позволяет рассчитывать на то, что в ближайшие годы диафильтрация найдет применение в крупнотоннажных непрерывных химических производствах. Очевидно, что в таких производствах будет более предпочтительна непрерывная диафильтрация.

Предлагается [188] метод расчета непрерывного процесса диафильтрации, протекающего в соответствии со схемой, приведенной на рис. V-3.

Полагая заданными расход и состав разделяемого раствора, а также степень очистки раствора от компонента НС, найдем соотноше-

РИС. V-3.

Схема непрерывного процесса диафильтрации (круг — смеситель; квадрат — мембранный аппарат).



ния, определяющие необходимый расход растворителя, рабочую поверхность мембран и концентрации компонентов в фильтрате и очищенном растворе.

При выводе расчетных соотношений будем полагать, что селективность и проницаемость мембран в процессе очистки остаются постоянными и аппараты имеют одинаковую поверхность мембран:

$$G_i = \text{const} = G, \quad \varphi_i = \text{const} = \varphi, \quad F_i = \text{const} = F \quad (\text{V.93})$$

С учетом этих допущений для рассматриваемой схемы справедливы соотношения:

$$W_i = G_i F_i = \text{const} = W \quad (\text{V.94})$$

$$L_i = L_0 \quad (\text{V.95})$$

$$L_{n_i} = L_0 + W \quad (\text{V.96})$$

где W_i — выход фильтрата в i -том аппарате и одновременно расход растворителя, поступающего в смеситель перед i -тым аппаратом, кг/ч; L_{n_i} , L_i — соответственно расход раствора, поступающего в i -тый аппарат и выходящего из i -того аппарата ($i=1, 2, \dots, n$), кг/ч.

Рассмотрим два основных варианта мембранных аппаратов: проточного типа и с мешалками.

1. Аппараты проточного типа. Будем полагать, что в таких аппаратах разделяемый раствор полностью перемешан в направлении, перпендикулярном направлению его течения, в то время как влиянием продольного перемешивания можно пренебречь. Подобные допущения вполне оправданы для мембранных аппаратов типа «фильтрпресс», рулонного и других, где разделяемый раствор протекает в длинных узких каналах.

В этом случае, как было показано [186], связь между потоками и концентрациями дается выражением

$$\frac{L_i}{L_{n_i}} = \left(\frac{x_i}{x_{n_i}} \right)^{-(1/\varphi)} \quad (\text{V.97})$$

Перепишем это выражение для компонента НС с учетом (V.96) и (V.95) в виде

$$\frac{x_i^{\text{НС}}}{x_{n_i}^{\text{НС}}} = \left(\frac{L_0 + W}{L_0} \right)^{\varphi^{\text{НС}}} \quad (\text{V.98})$$

где x_{n_i} , x_i — соответственно концентрация компонента в растворе, поступающем в i -тый аппарат и выходящем из i -того аппарата, масс. доли.

Из уравнения материального баланса по компоненту НС получаем

$$x_n^{\text{НС}} = \frac{L_0}{L_0 + W} x_{i-1}^{\text{НС}} \quad (\text{V.99})$$

Рассматривая совместно (V.98) и (V.99), находим

$$\frac{x_{i-1}^{\text{НС}}}{x_i^{\text{НС}}} = \left(\frac{L_0 + W}{L_0} \right)^{1-\varphi^{\text{НС}}} \quad (\text{V.100})$$

Отсюда

$$\frac{x_0^{\text{НС}}}{x_n^{\text{НС}}} = \left(\frac{L_0 + W}{L_0} \right)^{n(1-\varphi^{\text{НС}})} \quad (\text{V.101})$$

где x_0 — концентрация компонента в растворе, поступающем на очистку, масс. доли.

Решая уравнение (V.101) относительно W/L_0 , с учетом того что $x_0^{HC}/x_n^{HC} = K$, получаем

$$\frac{W}{L_0} = K^{1/[n(1-\varphi^{HC})]} - 1 \quad (V.102)$$

$$\frac{W_{об}}{L_0} = n \left(K^{1/[n(1-\varphi^{HC})]} - 1 \right) \quad (V.103)$$

Выражение (V.103) определяет удельный расход растворителя, необходимый для заданной степени очистки раствора в схеме, включающей n аппаратов, и одновременно удельный выход фильтрата.

Удельная поверхность мембран находится по выражению

$$\frac{F_{об}}{L_0} = \frac{nF}{L_0} = \frac{W_{об}}{L_0 G} = \frac{n \left(K^{1/[n(1-\varphi^{HC})]} - 1 \right)}{G} \quad (V.104)$$

где $W_{об}$ — общий выход фильтрата и одновременно общий расход растворителя, кг/ч; $F_{об}$ — общая поверхность мембран в аппаратах, м²; $K = x_0^{HC}/x_n^{HC}$ — степень очистки раствора от компонента НС.

С увеличением n величины $W_{об}/L_0$ и $F_{об}/L_0$ снижаются и достигают минимального значения при $n \rightarrow \infty$, когда

$$\frac{W_{об}}{L_0} = \frac{\ln K}{1 - \varphi^{HC}} \quad \frac{F_{об}}{L_0} = \frac{\ln K}{G(1 - \varphi^{HC})} \quad (V.105), (V.106)$$

Для определения концентрации компонента ВС в очищенном растворе преобразуем выражение (V.97) таким же образом, как это было сделано выше для компонента НС:

$$\frac{x_0^{BC}}{x_n^{BC}} = \left(\frac{L_0 + W}{L_0} \right)^{n(1-\varphi^{BC})} \quad (V.107)$$

Подставив в выражение (V.107) значение $(L_0 + W)/L_0$ из равенства (V.101), получим

$$x_n^{BC} = x_0^{BC} K^{-(1-\varphi^{BC})/(1-\varphi^{HC})} \quad (V.108)$$

Определим средние концентрации \bar{x}_ϕ компонентов в фильтрате. Из уравнения материального баланса имеем

$$\bar{x}_\phi = \frac{L_0(x_0 - x_n)}{W_{об}} \quad (V.109)$$

Учитывая, что $x_n^{\text{HC}} = x_0^{\text{HC}}/K$, и используя выражения (V.103) и (V.108), из (V.109) получаем

$$\bar{x}_\Phi^{\text{HC}} = \frac{x_0^{\text{HC}} [1 - (1/K)]}{n (K^{1/n} (1 - \varphi^{\text{HC}}) - 1)} \quad (\text{V.110})$$

$$\bar{x}_\Phi^{\text{BC}} = \frac{x_0^{\text{BC}} (1 - K^{(-1 - \varphi^{\text{BC}})/(1 - \varphi^{\text{HC}})})}{n (K^{1/n} (1 - \varphi^{\text{HC}}) - 1)} \quad (\text{V.111})$$

2. Аппараты с мешалками. Будем полагать, что в этих аппаратах раствор перемешивается достаточно интенсивно и его состав можно считать постоянным во всех точках аппарата.

Запишем следующее уравнение материального баланса:

$$L_{\text{н}i} x_{\text{н}i} = L_i x_i + W \bar{x}_{\Phi i} \quad (\text{V.112})$$

где $\bar{x}_{\Phi i}$ — средняя концентрация компонентов в фильтрате, полученном в i -том аппарате.

Учитывая, что концентрация компонента в фильтрате связана с его концентрацией в аппарате идеального перемешивания следующим выражением:

$$\bar{x}_{\Phi i} = x_i (1 - \varphi) \quad (\text{V.113})$$

и принимая во внимание соотношения (V.93)—(V.95), из (V.112) получаем

$$(L_0 + W) x_{\text{н}i} = L_0 x_i + W x_i (1 - \varphi) \quad (\text{V.114})$$

Концентрация $x_{\text{н}i}$ связана с x_{i-1} следующим образом:

$$x_{\text{н}i} = \frac{L_0}{L_0 + W} x_{i-1} \quad (\text{V.115})$$

Представим выражения (V.114) с учетом (V.115) в следующем виде:

$$\frac{x_{i-1}}{x_i} = 1 - \frac{W}{L_0} (1 - \varphi) \quad (\text{V.116})$$

Отсюда

$$\frac{x_0^{\text{HC}}}{x_n^{\text{HC}}} = \left[1 + \frac{W}{L_0} (1 - \varphi^{\text{HC}}) \right]^n \quad (\text{V.117})$$

Решая (V.117) относительно W/L_0 , получаем

$$\frac{W}{L_0} = \frac{K^{1/n} - 1}{1 - \varphi^{\text{HC}}} \quad (\text{V.118}) \quad \frac{W_{06}}{L_0} = \frac{n(K^{1/n} - 1)}{1 - \varphi^{\text{HC}}} \quad (\text{V.119})$$

Удельная поверхность мембран определяется по выражению

$$\frac{F_{06}}{L_0} = \frac{W_{06}}{L_0 G} = \frac{n(K^{1/n} - 1)}{G(1 - \varphi^{\text{HC}})} \quad (\text{V.120})$$

Минимальные значения W_{06}/L_0 и F_{06}/L_0 по выражениям (V.119) и (V.120) достигаются при $n \rightarrow \infty$, причем они определяются в этом случае так же, как и для аппаратов проточного типа, — соотношениями (V.105) и (V.106).

Проводя преобразования, аналогичные сделанным выше, находим концентрации компонентов:

$$x_n^{\text{BC}} = \frac{x_0^{\text{BC}}}{\left[1 + \frac{(K^{1/n} - 1)(1 - \varphi^{\text{BC}})}{1 - \varphi^{\text{HC}}} \right]} \quad (\text{V.121})$$

$$\bar{x}_\Phi^{\text{HC}} = \frac{x_0^{\text{HC}} [1 - (1/K)] (1 - \varphi^{\text{HC}})}{n(K^{1/n} - 1)} \quad (\text{V.122})$$

$$\bar{x}_\Phi^{\text{BC}} = \frac{L_0}{W_{06}} (x_0^{\text{BC}} - x_n^{\text{BC}}) \quad (\text{V.123})$$

где L_0/W_{06} и x_n^{BC} находятся с помощью уравнений (V.119) и (V.121).

Проанализируем некоторые из полученных выражений. На рис. V-4 приведены зависимости отношения W_{06}/L_0 от степени очистки K для различных n и φ^{HC} в аппаратах проточного типа и с мешалками. Величина W_{06}/L_0 определяет удельный расход растворителя и одновременно удельный выход фильтрата в процессе диафильтрации. Очевидно, что снижение этой величины способствует снижению энергозатрат, уменьшению необходимой поверхности мембран, снижению расхода растворителя и уменьшению объема фильтрата, который далеко не всегда может найти полезное применение.

Из рисунка можно видеть, что величина W_{06}/L_0 для аппаратов с мешалками меньше, чем для аппаратов проточного типа, в случаях, когда мембрана обладает некоторой селективностью по компоненту НС. Невысокая селективность мембраны по компоненту НС мало сказывается на W_{06}/L_0 . Однако начиная с $\varphi^{\text{HC}} \approx 0,5$ и выше происходит резкое возрастание этого отношения, особенно значительное для аппаратов проточного типа.

При заданной степени очистки, выбранном типе мембран и конструкции мембранного аппарата единственной величиной, с помощью которой можно воздействовать на отношение $W_{об}/L_0$, является число аппаратов. С увеличением этого числа отношение $W_{об}/L_0$ сначала резко уменьшается, затем это уменьшение становится незначительным. Выбор того или иного числа аппаратов является задачей технико-экономического расчета.

Пример расчета

Рассчитать процесс диафильтрации дистиллированной водой водно-спиртового раствора белка при следующих данных: расход раствора $L_0=100$ кг/ч; концентрация белка 5% ($x_0^{BC}=0,05$); концентрация спирта 20% ($x_0^{HC}=0,2$); допустимое содержание спирта в очищенном растворе 0,2% ($x_n^{HC}=0,002$).

Для диафильтрации выбрана мембрана со следующими характеристиками при рабочих условиях: селективность по белку $\Phi^{BC}=0,999$; селективность по спирту $\Phi^{HC}=0,1$; проницаемость мембраны $G=30$ кг/(м²·ч). Используются аппараты типа «филтрпресс» конструкции «МХТИ».

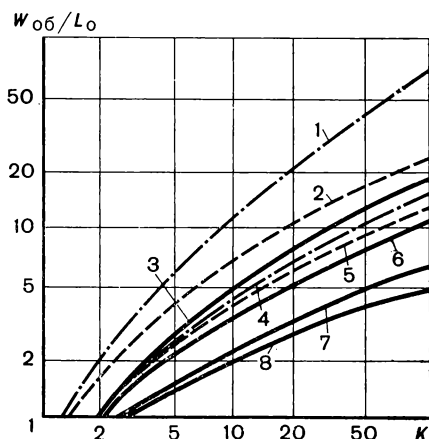


РИС. V-4.

Зависимость степени очистки (K) от расхода растворителя ($W_{об}/L_0$):

1, 4 — аппараты проточного типа; 2, 5 — аппараты с мешалками; 3, 6—8 — аппараты произвольного типа; 1, 2 — $\Phi^{HC}=0,5$, $n=3$; 3, 6, 7, 8 — $\Phi^{HC}=0$, $n=2$; 3, 10, ∞ соответственно; 4, 5 — $\Phi^{HC}=0,1$, $n=3$.

Поскольку в указанных аппаратах раствор проходит последовательно вдоль значительного числа секций, а обратное перемешивание между секциями отсутствует, ведем расчет для случая аппаратов проточного типа.

Для ряда ступеней по соотношениям (V.103)—(V.106) рассчитываем значения $W_{об}$ и $F_{об}$, учитывая, что степень очистки $K=0,2:0,002=100$.

Далее проводим технико-экономический расчет для каждого варианта:

n	3	5	7	10	20
$W_{об}$, кг/ч	1351	891	754	668	583
$F_{об}$, м ²	45,1	29,7	25,1	22,3	19,4

Предположим, что такой расчет показал: наименьшие затраты на очистку достигаются при числе ступеней, равном 10. Определяем при этом числе ступеней расход растворителя и мембранную поверхность, приходящиеся на каждый аппарат, также

концентрацию белка в концентрате и фильтрате по соотношениям (V.108) и (V.111) и концентрацию спирта в фильтрате по соотношению (V.110): $W=66,8$ кг/ч; $F=2,23$ м²; $\bar{x}_n^{BC}=4,975 \cdot 10^{-2}$; $\bar{x}_f^{BC}=3,74 \cdot 10^{-5}$; $\bar{x}_f^{HC}=2,96 \cdot 10^{-2}$.

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Обычно процесс фракционирования осуществляется периодически вследствие специфических особенностей ультрафильтрации: высокая степень концентрирования, приводящая к резкому снижению объема обрабатываемого раствора; необходимость создания высоких скоростей в аппарате и т. д. Расчет ультрафракционного фракционирования [189—190] разработан пока недостаточно.

Ниже приведен метод технологического расчета периодического процесса фракционирования многокомпонентной смеси, основанный на взаимосвязи молекулярно-массового распределения компонентов исходного раствора, начальных концентрациях компонентов и распределения пор (по размерам) в мембране [191].

Расчет представлен в виде системы уравнений, позволяющих определить степень разделения по отдельным компонентам в зависимости от времени, время достижения заданной степени разделения при известной поверхности мембран (или поверхность по времени), а также число ступеней, необходимых для достижения заданного разделения. Введем следующие обозначения:

V — объем исходного раствора, м³; V_τ — объем разделяемого раствора в данный момент времени, м³; G — проницаемость, м³/(м²·с); G_τ — проницаемость в данный момент времени, м³/(м²·с); x — концентрация, кг/м³; n , k , ϕ — индексы, характеризующие соответственно исходный раствор, концентрат и фильтрат; ϕ — селективность; r — радиус пор; f — доля потока, проходящего через неселективные поры мембраны; j , i — индексы, характеризующие соответственно порядковый номер интервала радиусов и компонента смеси; τ — время, с.

Схема ультрафильтрационной установки с циркуляцией исходного раствора представлена на рис. V-5.

Для процесса ультрафильтрации характерны два основных случая зависимости проницаемости от времени:

проницаемость является постоянной величиной $G_\tau = G_n$;

проницаемость снижается по мере концентрирования исходного раствора, характер изменения ее в этом случае обычно выражается функцией

$$G_\tau = G_n \exp(-m\tau) \quad (\text{V.124})$$

где m — тангенс угла наклона линии зависимости проницаемости от времени.

Селективность ϕ_i полупроницаемой мембраны по отдельному компоненту можно представить как величину, пропорциональную отношению потока G_{c_i} , проходящего через селективные поры, к общему потоку

ку через мембрану $G_{\text{общ}}$ (рис. V-6). Так как реальная мембрана имеет порометрическое распределение от $r_{\text{мин}}$ до $r_{\text{макс}}$, общий поток $G_{\text{общ}}$ через поверхность пор (кривая 1, рис. V-6) складывается из потока (по разделяемому компоненту) G_{ci} , проходящего через селективные поры, и $G_{нci}$, проходящего через неселективные поры. Границей разделения указанных потоков является интервал радиусов пор r_i , для которого характерно равенство размеров частиц разделяемого компонента и размеров пор. Характер изменения селективности в данном интервале отражается кривой 2 на рис. V-6.

Очевидно, что концентрация x_i в неселективном потоке через мембрану $G_{нci}$ будет равняться концентрации в исходном растворе $x_{нi}$.

РИС. V-5.

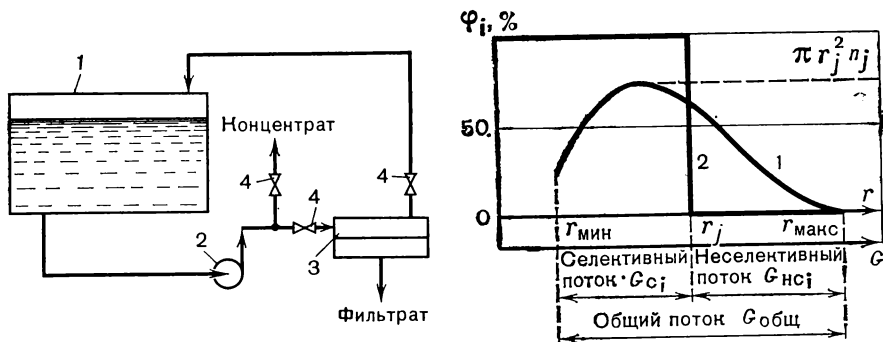
Схема установки для проведения периодического процесса ультрафильтрации с циркуляцией исходного раствора:

1 — емкость; 2 — насос; 3 — мембранный аппарат; 4 — клапаны.

РИС. V-6.

К выводу основных уравнений для расчета ультрафильтрационного фракционирования:

1 — кривая распределения: площадь пор — радиус пор; 2 — зависимость селективности от размера пор.



С учетом последнего концентрацию фильтрата можно представить в виде выражения

$$x_{\phi i} = x_{нi} f_i \quad (\text{V.125})$$

где

$$f_i = G_{нci} / G_{\text{общ}}$$

Общепринятое выражение для селективности $\varphi = 1 - (x_{\phi} / x_{к})$ с учетом выражения (V.125) можно представить в виде

$$\varphi_i = 1 - f_i \quad (\text{V.126})$$

При разделении многокомпонентной смеси соотношение компонентов в фильтрате и концентрате будет определяться соотношением селективностей данной мембраны по отдельным компонентам.

Материальный баланс процесса ультраfiltrации в дифференциальной форме можно записать в виде

$$-d(x_i V_\tau) = G_\tau x_i F f_i d\tau \quad (\text{V.127})$$

С учетом выражения (V.126) уравнение (V.127) преобразуется к виду:

$$-d(x_i V_\tau) = G_\tau x_i F (1 - \varphi_i) d\tau \quad (\text{V.128})$$

Уравнение (V.128) отражает изменение начального объема (знак минус в левой части характеризует уменьшение объема во времени).

Рассмотрим случай 1 ($G_\tau = G_H$). Уравнение (V.128) позволяет определить количество растворенного вещества, которое переносится через неселективную поверхность мембраны за время τ . С другой стороны, подобный перенос осуществляется за счет изменения начального объема и концентрации и описывается уравнениями (V.129)—(V.131):

$$V_\tau dx_i + x_i dV_\tau = -G_\tau x_i F (1 - \varphi_i) d\tau \quad (\text{V.129})$$

$$\frac{dx_i}{x_i} + \frac{dV_\tau}{V_\tau} = -\frac{G_\tau}{V_\tau} F (1 - \varphi_i) d\tau \quad (\text{V.130})$$

$$d(\ln x_i) = -\frac{G_\tau F}{V_\tau} (1 - \varphi_i) d\tau - d(\ln V_\tau) \quad (\text{V.131})$$

Запишем уравнение (V.131) в интегральной форме с подстановкой граничных условий:

$$\int_{x_{H_i}}^{x_{K_i}} d(\ln x_i) = -\int_0^\tau \frac{G_\tau F (1 - \varphi_i)}{V_\tau} d\tau - \int_{V_H}^{V_K} d(\ln V_\tau) \quad (\text{V.132})$$

Изменение объема V_τ за время τ можно представить в виде выражения $V_\tau = V_H - G_\tau F \tau$, подстановка которого в уравнение (V.132) и последующее его интегрирование приводит к виду

$$\begin{aligned} -G_\tau F (1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{d\tau}{V_H - G_\tau F \tau} &= -(1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{G_\tau F d\tau}{V_H - G_\tau F \tau} = \\ &= -(1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{d\tau}{\frac{V_H}{G_\tau F} - \tau} = (1 - \varphi_i) \int_{\tau=0}^\tau \frac{d\left(\frac{V_H}{G_\tau F} - \tau\right)}{\frac{V_H}{G_\tau F} - \tau} = \\ &= (1 - \varphi_i) \ln \frac{V_H}{G_\tau F / (G_\tau F)} = (1 - \varphi_i) \ln \left(1 - \frac{G_\tau F \tau}{V_H}\right) \end{aligned} \quad (\text{V.133})$$

После подстановки выражения (V.133) в уравнение (V.132) получаем равенство

$$\ln \frac{x_{\kappa i}}{x_{\text{н}i}} = (1 - \varphi_i) \ln \left(1 - \frac{G_{\tau} F}{V_{\text{н}}} \tau \right) - \ln \frac{V_{\kappa}}{V_{\text{н}}} \quad (\text{V.134})$$

Рассмотрим правую часть выражения (V.134), которую после преобразования запишем в виде

$$\begin{aligned} (1 - \varphi_i) \ln \left(1 - \frac{G_{\tau} F}{V_{\text{н}}} \tau \right) - \ln \frac{V_{\kappa}}{V_{\text{н}}} &= \ln \left(1 - \frac{G_{\tau} F \tau}{V_{\text{н}}} \right)^{(1 - \varphi_i)} - \ln \frac{V_{\text{н}} - G_{\tau} F \tau}{V_{\text{н}}} = \\ &= \ln \left[\left(1 - \frac{G_{\tau} F \tau}{V_{\text{н}}} \right)^{(1 - \varphi_i)} / \left(1 - \frac{G_{\tau} F \tau}{V_{\text{н}}} \right) \right] = \ln \left(1 - \frac{G_{\tau} F \tau}{V_{\text{н}}} \right)^{-\varphi_i} \end{aligned} \quad (\text{V.134a})$$

Подставляя выражение (V.134a) в уравнение (V.134), получаем

$$x_{\kappa i} / x_{\text{н}i} = \frac{1}{\left(1 - \frac{G_{\tau} F \tau}{V_{\text{н}}} \right)^{\varphi_i}} \quad (\text{V.135})$$

После преобразования уравнения (V.135) получаем выражения для времени достижения заданной степени разделения (V.136), а также для состава разделяемых компонентов в концентрате (V.137) в зависимости от времени τ . Концентрацию фильтра получаем из материального баланса в виде выражения (V.138):

$$\tau = \left[1 - \left(\frac{x_{\text{н}i}}{x_{\kappa i}} \right)^{1/\varphi_i} \right] \frac{V_{\text{н}}}{G_{\text{н}} F} \quad (\text{V.136})$$

$$x_{\kappa i} = x_{\text{н}i} \left/ \left(1 - \frac{G_{\text{н}} F \tau}{V_{\text{н}}} \right)^{\varphi_i} \right. \quad (\text{V.137})$$

$$x_{\Phi i} = \frac{x_{\text{н}i} V_{\text{н}} - x_{\kappa i} V_{\kappa}}{V_{\Phi}} \quad (\text{V.138})$$

Рассмотрим случай 2 [$G_{\tau} = G_{\text{н}} \exp(-m\tau)$]. После преобразования уравнения (V.128) аналогично (V.129)–(V.131) получаем выражения

$$d(V_{\tau} x_i) = -G_{\text{н}} \exp(-m\tau) x_i F (1 - \varphi_i) d\tau \quad (\text{V.139})$$

$$\frac{d(V_{\tau} x_i)}{V_{\tau} x_i} = - \frac{G_{\text{н}} \exp(-m\tau) F (1 - \varphi_i) d\tau}{V_{\tau}} \quad (\text{V.140})$$

Выражение (V.140) запишем в интегральной форме, с подстановкой граничных условий

$$\frac{V_{\kappa} x_{\kappa i}}{\int_{V_{\text{н}} x_{\text{н}i}}^{V_{\kappa} x_{\kappa i}} d(V_{\tau} x_i)} = \int_0^{\tau} \frac{G_{\text{н}} \exp(-m\tau) F (1 - \varphi_i) d\tau}{V_{\tau}} \quad (\text{V.141})$$

Объем раствора, оставшийся в системе ко времени τ , можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 V_\tau &= V_H - F \int_0^\tau G_H \exp(-m\tau) d\tau = \\
 &= V_H + \frac{FG_H}{m} \int_0^\tau d \exp(-m\tau) = V_H + \frac{G_H F \exp(-m\tau)}{m} \Big|_0^\tau = \\
 &= V_H + \frac{FG_H \exp(-m\tau)}{m} - \frac{FG_H \exp(-m \cdot 0)}{m} = \\
 &= V_H + \frac{FG_H}{m} [\exp(-m\tau) - 1] = V_H - \frac{FG_H}{m} [1 - \exp(-m\tau)] \quad (\text{V.142})
 \end{aligned}$$

С учетом выражения (V.142) представим правую часть уравнения (V.141) в виде

$$\begin{aligned}
 \int_0^\tau \frac{G_H \exp(-m\tau) F (1 - \varphi_i) d\tau}{V_H - \frac{G_H}{m} [1 - \exp(-m\tau)]} &= (1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{G_H \exp(-m\tau) F d\tau}{V_H - \frac{G_H}{m} [1 - \exp(-m\tau)]} = \\
 &= (1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{G_H \exp(-m\tau) F d\tau}{\frac{V_H m - G_H [1 - \exp(-m\tau)]}{m}} = (1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{m F G_H \exp(-m\tau) d\tau}{V_H m - F G_H + G_H F \exp(-m\tau)} = \\
 &= (1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{m G_H F \exp(-m\tau) d\tau}{A + G_H F \exp(-m\tau)} \quad (\text{V.143})
 \end{aligned}$$

Полученное выражение интегрируем методом замены переменных:
 $y = G_H F \exp(-m\tau) dy = d[G_H F \exp(-m\tau)] =$

$$\begin{aligned}
 &= -m G_H F \exp(-m\tau) d\tau - (1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{dy}{A + y} = \\
 &= - (1 - \varphi_i) \int_0^\tau \frac{d(A + y)}{A + y} = -\ln \left(\frac{A + y}{A + y|_{\tau=0}} \right)^{-(1-\varphi_i)} = \\
 &= -\ln \left[\frac{V_H m - G_H F + G_H F \exp(-m\tau)}{V_H m - G_H F + G_H F \exp(-m \cdot 0)} \right]^{(1-\varphi_i)} = \\
 &= -\ln \left[\frac{V_H m - G_H F + G_H F \exp(-m\tau)}{V_H m} \right]^{(1-\varphi_i)} = \\
 &= -\ln \left[1 - \frac{G_H F}{V_H m} + \frac{G_H F}{V_H m} \exp(-m\tau) \right]^{(1-\varphi_i)} \quad (\text{V.144})
 \end{aligned}$$

Из уравнений (V.141) и (V.144) следует

$$-\int_0^{\tau} \frac{G_H \exp(-m\tau) F (1 - \varphi_i) d\tau}{V_{\tau}} = \ln \left[1 - \frac{G_H F}{V_H m} + \frac{G_H F}{V_H m} \exp(-m\tau) \right]^{(1-\varphi_i)} \quad (\text{V. 144a})$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int_{x_{H_i}}^{x_{K_i}} \frac{d(x_i V_{\tau})}{x_i V_{\tau}} &= \ln \frac{x_{K_i} V_K}{x_{H_i} V_H} = \\ &= \ln \left\{ \left[1 - \frac{G_H F}{V_H m} + \frac{G_H F}{V_H m} \exp(-m\tau) \right] \frac{x_{K_i}}{x_{H_i}} \right\} \end{aligned} \quad (\text{V. 145})$$

На основании выражений (V.142) и (V.145) получаем уравнение для определения степени концентрирования исходного раствора:

$$\begin{aligned} V_K &= V_H - \frac{FG_H}{m} [1 - \exp(-m\tau)] \frac{V_K}{V_H} = 1 - \frac{FG_H}{mV_H} [1 - \exp(-m\tau)] \\ \frac{x_{K_i}}{x_{H_i}} \left[1 - \frac{FG_H}{mV_H} + \frac{FG_H}{mV_H} \exp(-m\tau) \right] &= \left[1 - \frac{FG_H}{mV_H} + \frac{FG_H}{mV_H} \exp(-m\tau) \right]^{(1-\varphi_i)} \\ \frac{x_{K_i}}{x_{H_i}} &= \left[1 - \frac{FG_H}{mV_H} + \frac{FG_H}{mV_H} \exp(-m\tau) \right]^{-\varphi_i} \\ \left(\frac{x_{K_i}}{x_{H_i}} \right)^{-1/\varphi_i} &= 1 - \frac{FG_H}{mV_H} + \frac{FG_H}{mV_H} \exp(-m\tau) \end{aligned} \quad (\text{V. 146})$$

Преобразуя уравнение (V.146), получаем

$$\begin{aligned} \exp(-m\tau) &= \left(\frac{x_{H_i}}{x_{K_i}} \right)^{1/\varphi_i} \frac{mV_H}{FG_H} - \frac{mV_H}{FG_H} + 1 = \\ &= \left[\left(\frac{x_{H_i}}{x_{K_i}} \right)^{1/\varphi_i} - 1 \right] \frac{mV_H}{FG_H} + 1 \end{aligned} \quad (\text{V. 147})$$

После преобразования уравнения (V.147) получаем выражения для времени τ достижения заданной степени разделения, а также для кон-

центрации разделяемых компонентов в концентрате в зависимости от времени τ :

$$\tau = -\frac{1}{m} \ln \left\{ \left[\left(\frac{x_{нi}}{x_{кi}} \right)^{1/\varphi_i} - 1 \right] \frac{V_{нm}}{G_{нF}} + 1 \right\} \quad (\text{V.148})$$

$$x_{кi} = x_{нi} \left\{ 1 - \frac{G_{нF}}{mV_{н}} [1 - \exp(-m\tau)] \right\}^{-\varphi_i} \quad (\text{V.149})$$

Концентрацию фильтрата получаем аналогично (V.138) в виде выражения (V.150):

$$x_{\phi i} = \frac{x_{нi}V_{н} - x_{кi}V_{к}}{V_{\phi}} \quad (\text{V.150})$$

При расчете ультрафильтрационных процессов (случай 2) необходимо провести предварительный эксперимент для определения по двум точкам коэффициента m , значение которого соответствует тангенсу угла наклона зависимости проницаемости от времени.

Сравнение величин опытного времени $\tau_{оп}$ достижения заданной степени разделения с рассчитанным $\tau_{расч}$ по уравнению (V.148) для растворов ДНК ($P=0,3$ МПа; $T=293$ К; $F=7,065 \cdot 10^{-4}$ м²) представлено ниже:

$x_{н}/x_{к}$	φ	$V_{н}$, мл	$m \cdot 10^{-3}$, л/с	$G_{н}$, мл/с	$\tau_{оп}$, с	$\tau_{расч}$, с	$\Delta\tau$, %
0,78	0,45	372	4,3	0,33	87,0	80,0	—8,06
0,70	0,45	372	4,3	0,33	115,0	109,0	—4,78
0,465	0,45	372	4,3	0,33	174,0	194,5	+11,5
0,621	0,70	500	1,16	0,10	478,0	446,0	—9,58
0,380	0,70	500	1,16	0,10	905,0	822,7	—9,08
0,336	0,70	500	1,16	0,10	1100,0	900,2	—18,06

Расчет числа ступеней, необходимых для достижения заданной степени разделения, при использовании технологической схемы с последовательным соединением аппаратов выражается в виде следующей системы уравнений:

$$k_i^n = \frac{(1 - \varphi_i)^n}{(1 - \varphi_N)^n} \quad k_i^{общ} = \prod_{n=1}^{N_s} k_i^n \quad N_s = \ln(k^{общ}) \frac{1}{\ln k_i} \quad (\text{V.151—V.153})$$

где k — коэффициент разделения; i , N — порядковые номера компонентов; n — порядковый номер аппарата; N_s — число ступеней разделения.

Пример расчета

Рассчитать периодический процесс фракционирования трехкомпонентной смеси водного раствора белка при следующих данных: объем исходного раствора 1 м³; молекулярные массы компонентов соответственно $M_1=60\,000$, $M_2=300\,000$, $M_3=1\,500\,000$; начальные концентрации соответственно $x_{n1}=5\%$ (масс.), $x_{n2}=7\%$ (масс.), $x_{n3}=15\%$ (масс.); селективность мембран по компонентам $\varphi_1=12\%$, $\varphi_2=40\%$, $\varphi_3=80\%$; поверхность мембраны 1 м².

Определить: число ступеней разделения; время пребывания в каждой ступени; концентрации по отдельным компонентам на выходе из каждой ступени, если общие коэффициенты разделения должны быть не менее $k_{13}^{\text{общ}}=7$ (по фильтрату); $k_{31}^{\text{общ}}=30$ (по концентрату), при условии, что состав концентрата на выходе каждой ступени по компоненту M_3 составляет 75% (масс.).

Определение числа ступеней разделения:

$$N_s = \ln k_{13}^{\text{общ}} / \ln k_{13}^1 \ln 7 / \ln 4,4 = 1,31$$

Приближенное определение коэффициентов разделения для одной ступени:
по фильтрату

$$k_{13}^1 = \frac{1 - \varphi_1}{1 - \varphi_3} = \frac{1 - 0,12}{1 - 0,80} = 4,4$$

по концентрату

$$k_{31}^1 = \frac{\varphi_3}{\varphi_1} = \frac{0,80}{0,12} = 6,5$$

Принимаем две ступени.

Расчет первой ступени. Проницаемость снижается по мере концентрирования исходного раствора и в общем виде выражается функцией (V.124). Определяем экспериментальным путем значение коэффициента m как тангенс угла наклона графической зависимости $\ln G - \tau$, выраженной прямой, проведенной по двум экспериментальным точкам (рис. V-7).

Для данного случая $m=1 \cdot 10^{-5}$ 1/с, $G_n=0,28 \cdot 10^{-4}$ м³/(м²·с).

Время достижения заданной степени концентрирования компонента M_3 определяем по уравнению (V.148):

$$\tau = -\frac{1}{1 \cdot 10^{-4}} \ln \left\{ \left[\left(\frac{0,15}{0,75} \right)^{1/0,8} - 1 \right] \frac{1 \cdot 1 \cdot 10^{-5}}{0,28 \cdot 10^{-4} \cdot 1} + 1 \right\} = 37022 \text{ с}$$

Состав концентрата на выходе по компонентам M_1 и M_2 определяем по уравнению (V.149):

$$x_{k1}^1 = 0,05 \left\{ 1 - \frac{0,28 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1} [1 - \exp(-10^{-5} \cdot 37022)] \right\}^{-0,12} = 6,36\% \text{ (масс.)}$$

$$x_{k2}^1 = 0,07 \left\{ 1 - \frac{0,28 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 1} [1 - \exp(-10^{-4} \cdot 37022)] \right\}^{-0,4} = 15,6\% \text{ (масс.)}$$

Определяем объем фильтрата за время $\tau = 37022$ с:

$$V_{\phi} = \int_0^{\tau} G_{\text{н}} F \exp(-m\tau) = -\frac{G_{\text{н}} F}{m} \exp(-m\tau) \Big|_0^{\tau} =$$

$$= -\frac{G_{\text{н}} F}{m} \exp(-m\tau) + \frac{G_{\text{н}} F}{m} = \frac{G_{\text{н}} F}{m} [1 - \exp(-m\tau)];$$

$$V_{\phi} = \frac{0,28 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{1 \cdot 10^{-5}} [1 - \exp(-1 \cdot 10^{-5} \cdot 37022)] = 0,866 \text{ м}^3$$

Объем концентрата в аппарате составит:

$$V_{\text{к}} = 1 - 0,866 = 0,134 \text{ м}^3$$

Состав фильтрата на выходе определяем по уравнению (V.150):

$$x_{\phi_1} = \frac{1 \cdot 0,15 - 0,134 \cdot 0,75}{0,866} = 52\% \text{ (масс.)}$$

$$x_{\phi_2} = \frac{1 \cdot 0,07 - 0,134 \cdot 0,156}{0,866} = 5,67\% \text{ (масс.)}$$

$$x_{\phi_3} = \frac{1 \cdot 0,05 - 0,134 \cdot 0,0636}{0,866} = 4,85\% \text{ (масс.)}$$

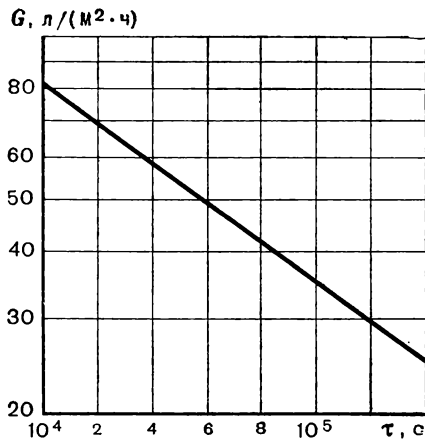


РИС. V-7.

Зависимость проницаемости от времени процесса фракционирования.

Определяем коэффициент разделения:

$$k_{13} = \frac{0,15}{0,05} : \frac{0,052}{0,0485} = 2,8$$

Расчет второй ступени, работающей последовательно. Как и для первой ступени, принимаем $m = 1 \cdot 10^{-5} \text{ 1/с}$ и $G_{\text{н}} = 0,28 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Определяем время достижения заданной степени концентрирования по компоненту M_3 :

$$\tau = -\frac{1}{1 \cdot 10^{-4}} \ln \left\{ \left[\left(\frac{0,052}{0,75} \right)^{1/0,8} - 1 \right] \frac{1 \cdot 1 \cdot 10^{-5}}{0,28 \cdot 10^{-4} \cdot 1} + 1 \right\} = 35022 \text{ с}$$

Определяем состав концентрата:

$$x_{K1}^2 = 0,0485 \left\{ 1 - \frac{0,28 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1} [1 - \exp(-1 \cdot 10^{-5} \cdot 35022)] \right\}^{-0,12} = 7\% \text{ (масс.)}$$

Определяем объем фильтрата за время $\tau = 35022$ с:

$$V_{\Phi} = \frac{0,28 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-5}} [1 - \exp(-1 \cdot 10^{-5} \cdot 35022)] = 0,827 \text{ м}^3$$

Определяем объем концентрата в аппарате:

$$V_K = 0,866 - 0,827 = 0,039 \text{ м}^3$$

Определяем состав фильтрата:

$$x_{\Phi 1}^2 = \frac{0,866 \cdot 0,0485 - 0,039 \cdot 0,070}{0,827} = 0,0472 = 4,72\% \text{ (масс.)}$$

$$x_{\Phi 2}^2 = \frac{0,866 \cdot 0,0567 - 0,039 \cdot 0,176}{0,827} = 0,0520 = 5,20\% \text{ (масс.)}$$

$$x_{\Phi 3}^2 = \frac{0,866 \cdot 0,052 - 0,039 \cdot 0,75}{0,827} = 0,0192 = 1,92\% \text{ (масс.)}$$

Определяем коэффициент разделения:

$$k_{13}^2 = \frac{0,052}{0,0485} : \frac{0,0192}{0,0472} = 2,63$$

Определяем суммарный объем концентрата по двум ступеням:

$$V_{K_{\text{общ}}} = V_{K1} + V_{K2}; \quad V_{K_{\text{общ}}} = 0,134 + 0,039 = 0,173 \text{ м}^3$$

Определяем состав (концентрацию) суммарного объема концентрата по 1-му компоненту:

$$x_{K1} = \frac{x_{K1}^1 V_{K1}^1 + x_{K1}^2 V_{K1}^2}{V_{K_{\text{общ}}}} = \frac{0,134 \cdot 0,0636 + 0,039 \cdot 0,07}{0,173} = 0,065 = 6,5\% \text{ (масс.)}$$

Определяем общий коэффициент разделения по концентрату:

$$k_{31}^{\text{общ}} = \frac{0,15}{0,05} : \frac{0,065}{0,75} = 34,6$$

РАСЧЕТ ДВУХСТУПЕНЧАТЫХ СХЕМ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

В тех случаях, когда из-за недостаточно высокой селективности мембран один аппарат не обеспечивает заданной степени концентрирования и очистки раствора, возможен переход к двухступенчатым схемам.

Рассмотрим четыре схемы (рис. V-8), которые включают аппараты проточного типа, работающие в условиях частного случая II (см. стр. 233), когда обеспечивается полное перемешивание потока разделяемого раствора в поперечном направлении, и концентрации растворенного вещества невысоки. При этом $\varphi = 1 - a = \text{const}$, $G = G_0 - cx_1$.

1. Двухступенчатая схема по концентрату (рис. V-8,а). В этой схеме фильтрат, полученный из второго по ходу жидкости аппарата, возвращается на вход первого аппарата и таким образом обеспечивается повышенная степень концентрирования.

Если обозначить потоки и концентрации так, как показано на рис. V-8,а, то, используя приемы, описанные выше, можно получить следующую систему уравнений:

$$L_K + W = L_0 \quad (\text{V. 154}) \quad L_0 x_0 + W_2 x_{W_2} = (L_0 + W_2) x_{\text{BX}} \quad (\text{V. 158})$$

$$L_K x_K + W x_W = L_0 x_0 \quad (\text{V. 155}) \quad \frac{L_K}{L_1} = \left(\frac{x_K}{x_{K_1}} \right)^{1/(a-1)} \quad (\text{V. 159})$$

$$L_K + W_2 = L_1 \quad (\text{V. 156})$$

$$L_K x_K + W_2 x_{W_2} = L_1 x_{K_1} \quad (\text{V. 157}) \quad \frac{L_1}{L_0 + W_2} = \left(\frac{x_{K_1}}{x_{\text{BX}}} \right)^{1/(a-1)} \quad (\text{V. 160})$$

При заданных величинах x_0 , x_W , x_K и L_0 расчет системы проводится методом последовательных приближений. После нахождения значений всех потоков и концентраций рассчитывается поверхность мембран в аппаратах по формулам

$$F_1 = \frac{(L_0 + W_2) x_{\text{BX}}^{1/(1-a)}}{1-a} \int_{x_{\text{BX}}}^{x_{K_1}} \frac{dx_1}{R(x_1)} \quad (\text{V. 161})$$

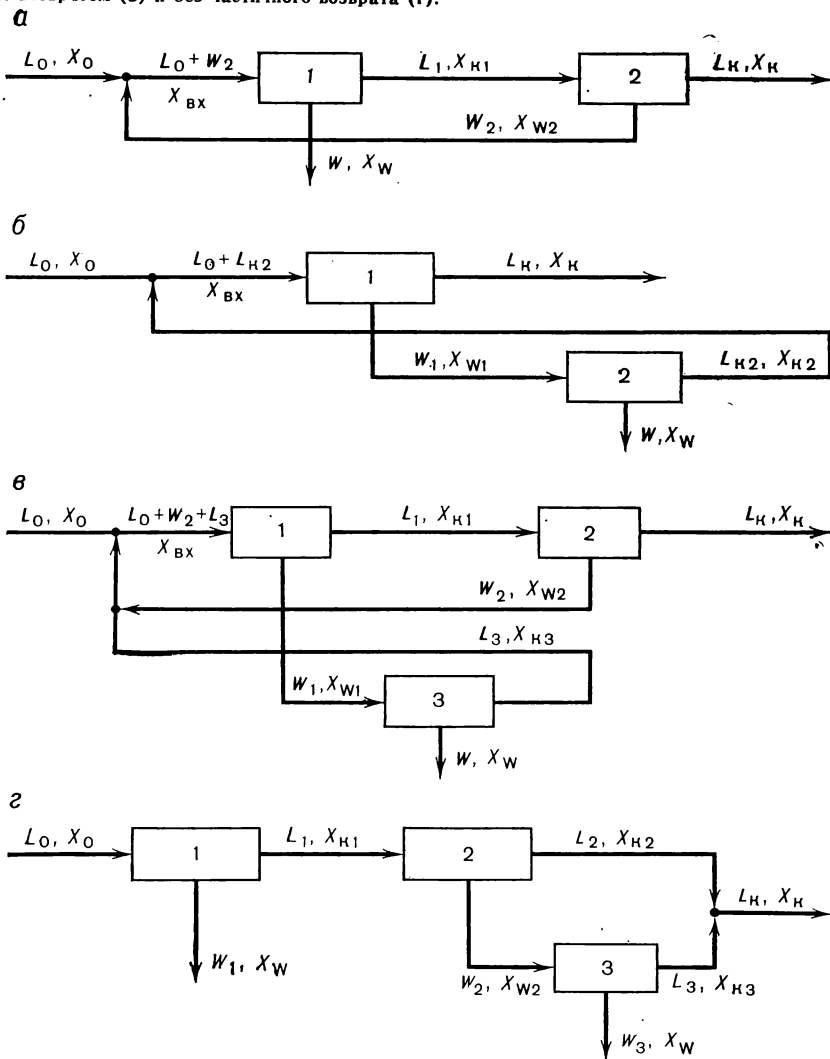
где $R(x_1) = x_1^{(2-a)/(1-a)} (G_1 - cx_1)$

$$F_2 = \frac{L_1 x_{K_1}^{1/(1-a)}}{1-a} \int_{x_{K_1}}^{x_K} \frac{dx_1}{R(x_1)} \quad (\text{V. 162})$$

2. Двухступенчатая схема по фильтрату (рис. V-8,б). В этой схеме фильтрат из первого аппарата направляется на вход следующего аппарата и таким образом в схеме обеспечивается повышенная степень очистки фильтрата.

РИС. V-8.

Принципиальные схемы двухступенчатых процессов обратного осмоса и ультрафильтрации по концентрату (а), фильтрату (б), фильтрату и концентрату с частичным возвратом (в) и без частичного возврата (г).



Эта схема описывается следующей системой уравнений:

$$L_K + W = L_0 \quad (\text{V.154}) \quad L_0 x_0 + L_{K_2} x_{K_2} = (L_0 + L_{K_2}) x_{BX} \quad (\text{V.165})$$

$$L_K x_K + W x_W = L_0 x_0 \quad (\text{V.155}) \quad \frac{L_K}{L_0 + L_{K_2}} = \left(\frac{x_K}{x_{BX}} \right)^{1/(a-1)} \quad (\text{V.166})$$

$$L_{K_2} + W = W_1 \quad (\text{V.163}) \quad \frac{L_{K_2}}{W_1} = \left(\frac{x_{K_2}}{x_{W_1}} \right)^{1/(a-1)} \quad (\text{V.167})$$

$$L_{K_2} x_{K_2} + W x_W = W_1 x_{W_1} \quad (\text{V.164})$$

Решение системы производится также методом последовательных приближений.

Поверхности мембран даются следующими выражениями:

$$F_1 = \frac{(L_0 + L_{K_2}) x_{BX}^{1/(a-1)}}{1-a} \int_{x_{BX}}^{x_K} \frac{dx_1}{R(x_1)} \quad (\text{V.168})$$

$$F_2 = \frac{W_1 x_{W_1}^{1/(a-1)}}{1-a} \int_{x_{BX}}^{x_{K_2}} \frac{dx_1}{R(x_1)} \quad (\text{V.169})$$

3. Двухступенчатая схема по фильтрату и концентрату (рис. V-8, в).

Схема представляет собой сочетание двух первых схем и позволяет одновременно достигнуть высокой степени концентрирования раствора и очистки фильтрата.

Описание схемы дается следующей системой уравнений:

$$L_K + W = L_0 \quad (\text{V.154}) \quad L_K x_K + W_2 x_{W_2} = L_1 x_{K_1} \quad (\text{V.170})$$

$$L_K x_K + W x_W = L_0 x_0 \quad (\text{V.155}) \quad L_3 + W = W_1 \quad (\text{V.171})$$

$$L_K + W_2 = L_1 \quad (\text{V.156}) \quad L_3 x_3 + W x_W = W_1 x_{W_1} \quad (\text{V.172})$$

$$W_2 x_{W_2} + L_3 x_{K_3} + L_0 x_0 = (L_0 + W_2 + L_3) x_{BX} \quad (\text{V.173})$$

$$\frac{L_1}{L_0 + W_2 + L_3} = \left(\frac{x_{K_1}}{x_{BX}} \right)^{1/(a-1)} \quad (\text{V.159a})$$

$$\frac{L_K}{L_1} = \left(\frac{x_K}{x_{K_1}} \right)^{1/(a-1)} \quad (\text{V.174})$$

Решение этой системы уравнений (так же как и для всех предыдущих вариантов) осуществляется методом последовательных приближений.

Поверхность мембран определяют из выражений

$$F_1 = \frac{(L_0 + W_2 + L_3) x_{\text{вх}}^{1/(1-a)}}{1-a} \int_{x_{\text{вх}}}^{x_{\text{к1}}} \frac{dx_1}{R(x_1)} \quad (\text{V. 175})$$

$$F_2 = \frac{L_1 x_{\text{к1}}^{1/(1-a)}}{1-a} \int_{x_{\text{к1}}}^{x_{\text{к}}} \frac{dx_1}{R(x_1)} \quad (\text{V. 162})$$

$$F_3 = \frac{W_1 x_{\text{к3}}^{1/(1-a)}}{1-a} \int_{x_{\text{к3}}}^{x_{\text{к1}}} \frac{dx_1}{R(x_1)} \quad (\text{V. 176})$$

4. Двухступенчатая схема по фильтрату и концентрату без частичного возврата (рис. V-8, з). Данная схема отличается от предыдущих тем, что в ней отсутствует частичный возврат (рециркуляция) фильтрата или концентрата для повторной обработки в этой же схеме. Кроме того, необходимая рабочая поверхность мембран для рассматриваемой схемы значительно меньше зависит от исходной концентрации раствора (x_0), чем в схеме по рис. V-8, в, что повышает ее надежность при работе в условиях изменения x_0 . Однако эта схема сложнее вследствие большего числа мембранных аппаратов в одной ступени. Процесс проводится в две стадии на каждой ступени разделения (на рис. V-8, з две стадии показаны только для первой ступени). На первой стадии процесс ведут до тех пор, пока концентрация фильтрата не будет соответствовать заданному значению x_w . На второй стадии концентрация раствора приближается к конечной (т. е. $x_{\text{кз}} \approx x_{\text{к}}$), а фильтрат поступает во вторую ступень, где процесс концентрирования осуществляется по аналогичному принципу.

Эта схема описывается следующими уравнениями, используемыми для расчета всех двухступенчатых схем:

$$L_{\text{к}} + W = L_0 \quad (\text{V. 154})$$

$$L_{\text{к}} x_{\text{к}} + W x_w = L_0 x_0 \quad (\text{V. 155})$$

$$L_{\text{к}} = L_0 \exp \int_{x_0}^{x_{\text{к}}} \frac{dx}{g(x) - x} \quad (\text{V. 33a})$$

Расчет поверхности мембран в аппаратах для каждой стадии процесса проводится по уравнению:

$$F = L_0 \int_{x_0}^{x_k \exp} \frac{\int_{x_0}^{x_k} \frac{dx}{g(x) - x}}{f(x) [x - g(x)]} \quad (\text{V. 35a})$$

где $g(x)$ — функция зависимости состава фильтрата от состава исходного раствора;
 $f(x)$ — функция зависимости проницаемости от состава исходного раствора.

Проведенные исследования (Н. В. Кочергин, У. Бестереков) показали, что обратный осмос может успешно использоваться для очистки и концентрирования растворов капролактама. При существующем в настоящее время способе производства поликапроамида достигается степень полимеризации 88—90%. В то же время содержание низкомолекулярных соединений в целевом продукте не должно превышать 0,5—1,5%. Эта концентрация достигается в процессе экстракции капролактама из полимера дистиллированной водой. Процесс осуществляется при непрерывной циркуляции промывных вод через экстрактор. Всего проводится 5 промывок; 3 из них — горячей умягченной водой (при температуре около $\sim 97^\circ\text{C}$) и 2 — холодной (при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$). Первая промывка проводится оборотной водой после второй промывки, вторая и последующие — оборотной водой после третьей, четвертой и пятой промывок соответственно. В получаемой в результате этих промывок воде содержится от 3 до 8% низкомолекулярных соединений.

Регенерация капролактама из таких вод осуществляется выпариванием. Процесс протекает в несколько стадий и требует больших энергетических затрат. Часть стоков с содержанием НМС менее 5% вследствие чрезмерных энергозатрат не обрабатывается, и таким образом теряется значительное количество ценного продукта — капролактама. В то же время эксперименты на реальных сточных водах одного из заводов синтетического волокна показали, что с помощью обратного осмоса можно обеспечить повышение концентрации капролактама в стоках до 20—22%.

Предварительный анализ схем и их сравнительный расчет показали, что для решения данной задачи наиболее рациональная схема организации процесса — это схема, представленная на рис. V-8, г.

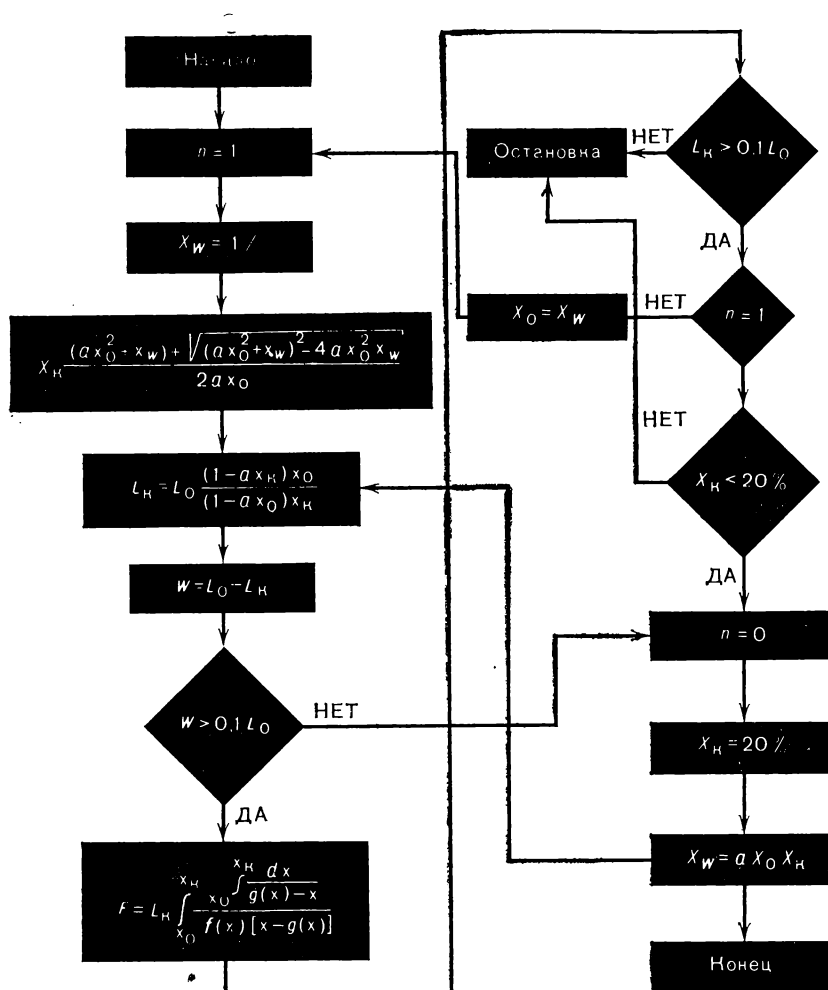
На основании экспериментальных данных были получены выражения, которыми аппроксимируются зависимости $g(x)$, $f(x)$ между переменными x_1 , x_w и G :

$$x_w = ax_1^2$$

$$G = b \exp - cx_1$$

Коэффициенты этих уравнений имеют следующие численные значения: $a=0,015$; $b=15,9$; $c=0,108$.

Блок-схема алгоритма программы, выполненной применительно к ЭВЦМ «Минск-22» для определения основных параметров концентрирования раствора капролактама обратным осмосом.



Преобразуя уравнение материального баланса (V.33) путем разложения подынтегрального выражения на рациональные дроби, получим зависимости для расчета L_K и W :

$$L_K = L_0 \frac{(1 - ax_K) x_0}{(1 - ax_0) x_K}$$

$$W = L_0 \left[1 - \frac{(1 - ax_K) x_0}{(1 - ax_0) x_K} \right]$$

подстановка которых в уравнение (V.155) дает выражение для расчета x_K :

$$x_K = \frac{(ax_0^2 + x_W) + \sqrt{(ax_0^2 + x_W)^2 - 4ax_0^2x_W}}{2ax_0}$$

Решение уравнения (V.35) с учетом полученных выше зависимостей приводит к следующему выражению для определения поверхности мембранных аппаратов:

$$F = L_0 \frac{(1 - ax_K) x_0}{(1 - ax_0) x_K} \int_{x_0}^{x_K} \frac{dx}{f(x) [x - g(x)]}$$

которое рассчитывалось путем численного интегрирования по методу Симпсона.

На основании предложенной методики расчета была составлена программа на алгоритмическом языке «Алгол-60» и проведены расчеты на ЭВЦМ «Минск-22». Блок-схема алгоритма программы приведена на рис. V-9.

По сравнению с существующей схемой регенерации схема с включением в нее узла обратного осмоса имеет ряд преимуществ. Во-первых, она позволяет значительно снизить энергетические затраты на упаривание, так как основная часть воды удаляется обратным осмосом. Во-вторых, применение обратного осмоса практически полностью исключает потери капролактама с разбавленными стоками, составляющими основной источник безвозвратных потерь, так как обратным осмосом можно обрабатывать все стоки, включая сильно разбавленные, обработка которых выпариванием экономически нецелесообразна. Эффективности процесса способствует также тот факт, что фильтрат после узла обратного осмоса можно повторно использовать для экстракции НМС из поликапроамида, т. е. снизить расход дистиллированной воды для этой цели.

Средняя концентрация промывной воды, поступающей на выпаривание, составляет 6%. Расчет мембранной установки, выполненный на эту исходную концентрацию (x_0), показал, что схему можно ограничить

двумя ступенями концентрирования, причем на второй ступени достаточно одной стадии (рис. V-8,з). Результаты расчета схемы концентрирования растворов капролактама обратным осмосом ($L_0=2000$ кг/ч; $x_W=1\%$; $x_K \approx 20\%$), показанной на рис. V-8,з, приведены ниже:

$x_0, \%$	3	4	5	6	7	8
$x_{K1}, \%$	22,20	16,66	13,33	11,10	9,52	9,40
$x_{K3}, \%$	—	—	13,33	16,66	20,02	23,39
$x_{W2}, \%$	—	4,99	4,00	3,83	2,85	0,72
$x_W, \%$						
$W_1, \text{кг/ч}$	1811,4	1624,8	1352,0	1078,0	592,0	364,0
$W_2, \text{кг/ч}$	—	79,2	272,0	492,0	862,0	—
$W_3, \text{кг/ч}$	—	53,2	220,0	428,0	792,0	—
$L_1, \text{кг/ч}$	188,6	375,2	648,0	922,0	1408,0	1636,0
$L_2, \text{кг/ч}$	—	296,0	376,0	430,0	546,0	—
$L_3, \text{кг/ч}$	—	26,0	52,0	64,0	70,0	—
$F_1, \text{м}^2$	100,0	117,2	132,0	106,0	94,0	206,0
$F_2, \text{м}^2$	—	50,0	80,0	120,0	154,0	56,0
$F_3, \text{м}^2$	—	4,0	16,0	28,0	40,0	—
$\Sigma F, \text{м}^2$	100,0	171,2	228,0	254,0	283,0	262,0

Таким образом, концентрирование капролактама до 20% осуществляется обратным осмосом, а дальнейшее повышение концентрации (практически до 100%) — выпариванием.

ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Гидравлический расчет мембранных аппаратов включает в себя определение гидравлического сопротивления канала аппарата при движении разделяемого раствора, мембраны и дренажа.

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ АППАРАТА

В принципе расчет гидравлического сопротивления мембранных аппаратов аналогичен известным методам расчета потерь напора при движении жидкости в каналах или трубопроводах. Так, для определения потери напора ΔP (кгс/см²) в трубчатом модуле рекомендуется [12, с. 258] следующее выражение:

$$\Delta P = 1,4W^{1,85} \quad (\text{V.177})$$

где W — скорость движения раствора в канале, м/с.

Вместе с тем гидравлический расчет мембранных аппаратов имеет свои особенности. При движении разделяемого раствора в элементе аппарата рабочее давление в нем снижается вследствие гидравлических потерь напора. При этом в мембранных аппаратах снижается движущая сила процесса, причем еще быстрее, поскольку с увеличением концентрации растворенного вещества в растворе повышается его осмотическое давление.

Более сложная задача возникает при необходимости расчета гидравлического сопротивления мембранного аппарата при наличии в каналах, по которым протекает разделяемый раствор, турбулизирующих вставок.

Рассмотрим [134] напорный канал аппарата (например, рулонного типа), состоящего из нескольких последовательно соединенных элементов (рис. V-10), с двумя проницаемыми стенками и турбулизатором между ними (на рис. V-10 турбулизатор не показан). Исходный раствор входит в канал в точке $x=0$ и движется вдоль канала, причем часть раствора в виде фильтрата проходит через мембрану с постоянной скоростью W_m . Полагаем, что величина W_m пропорциональна рабочему давлению (т. е. считаем, что гидравлические потери малы по сравнению с рабочим давлением) и осмотическое давление в процессе разделения меняется незначительно. Этот случай, например, может встретиться на практике при обессоливании воды с начальной концентрацией до 3—5 г/л (при более высоких концентрациях соли в исходной воде при расчете

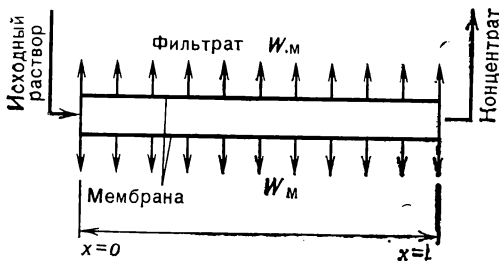


РИС. V-10.

К выводу уравнения для определения гидравлического сопротивления межмембранных каналов.

гидравлического сопротивления необходимо учитывать влияние на W_m изменения осмотического давления).

Определим долю ε_1 фильтрата, выходящего из аппарата, если расход исходного раствора L_0 и концентрата L_k :

$$\varepsilon_1 = \frac{L_0 - L_k}{L_0} \quad (\text{V.178})$$

Так как обычно опреснительные обратноосмотические установки работают при $\varepsilon_1 = 0,5—0,8$, то для вывода расчетных уравнений можно ис-

пользовать [134] линейную зависимость между гидравлическим сопротивлением и расходом потока:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_{п1}} W(x) = - \frac{\mu}{2bk_{п1}} L(x) \quad (V.179)$$

где b — расстояние между мембранами (высота канала); $k_{п1} = k\mu/(\rho g)$ — коэффициент проницаемости мембраны; k — коэффициент фильтрации; μ — вязкость фильтрата.

Для решения этого уравнения необходимо иметь зависимость расхода от длины канала. Эту зависимость легко получить, если скорость W_m фильтрации принять постоянной:

$$L(x) = L_k^{\min} + 2W_m(l - x) \quad (V.180)$$

Подставляя (V.180) в (V.179), получим

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{\mu}{2bk_{п1}} [L_k^{\min} + 2W_m(l - x)] \quad (V.181)$$

После интегрирования получаем уравнение для расчета гидравлического сопротивления в межмембранном (напорном) канале:

$$\Delta P = P_{(x=0)} - P_{(x=l)} = \frac{\mu}{2bk_{п1}} (L_k^{\min}l + W_m l^2) \quad (V.182)$$

При расчете обратноосмотических аппаратов для обессоливания воды обычно задаются минимальным расходом концентрата на выходе из аппарата и максимальным выходом фильтрата. Первая величина L_k^{\min} в значительной мере определяется типом турбулизатора, вторая — во многом ограничена растворимостью труднорастворимых веществ. Выразим длину напорного канала через эти две величины. Так как

$$\varepsilon_1 = \frac{L_0 - L_k}{L_0} = \frac{2W_m l}{2W_m l + L_k^{\min}} \quad (V.183)$$

то

$$l = \frac{\varepsilon_1 L_k^{\min}}{2(1 - \varepsilon_1) W_m} \quad (V.184)$$

Подставляя выражение (V.184) в (V.182), получаем уравнение для расчета гидравлического сопротивления в напорном канале при заданных значениях выхода фильтрата:

$$\Delta P = \frac{(L_k^{\min})^2}{2bk_{п1}} \cdot \frac{\mu}{4W_m} \cdot \frac{\varepsilon_1(2 - \varepsilon_1)}{(1 - \varepsilon_1)^2} = E \frac{\mu}{4W_m} \cdot \frac{\varepsilon_1(2 - \varepsilon_1)}{(1 - \varepsilon_1)^2} \text{ кгс/см}^2 \quad (V.185)$$

где $E = (L_k^{\min})^2 / (2bk_{п1})$ — коэффициент, характеризующий эффективность применяемого турбулизатора.

В коэффициент E входит величина L_{κ}^{\min} , которая зависит также от скорости W_m фильтрации через мембрану, т. е. от свойств мембраны. Однако влияние W_m на величину L_{κ}^{\min} относительно невелико, и для мембран с удельной проницаемостью до $500 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ ($W_m = 0,58 \cdot 10^{-3} \text{ см}/\text{с}$) и любой селективности значение E можно принять постоянным. Значения величин E , L_{κ}^{\min} , $2bk_{\Pi_1}$ для расчета гидравлического сопротивления каналов с турбулизаторами приведены ниже:

Тип турбулизатора	$2bk_{\Pi_1}$, см^3	L_{κ}^{\min} , $\text{см}^3/(\text{см} \cdot \text{с})$	E , $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
Капроновое сито № 13 ($2b = 0,015 \text{ см}$)	$1,34 \cdot 10^{-6}$	0,088	$0,58 \cdot 10^4$
Капроновое сито № 8 ($2b = 0,065 \text{ см}$)	$3,88 \cdot 10^{-6}$	0,27	$1,88 \cdot 10^4$
Полиэтиленовая безузелковая сетка ($2b = 0,125 \text{ см}$)	$14,30 \cdot 10^{-6}$	0,35	$0,85 \cdot 10^4$
Канал без турбулизатора ($2b = 0,028 \text{ см}$)	$1,95 \cdot 10^{-6}$	0,035	$0,06 \cdot 10^4$
Канал без турбулизатора	$65,00 \cdot 10^{-6}$	1,75	$4,7 \cdot 10^4$

При ультрафильтрации растворов высокомолекулярных соединений, особенно при высоких концентрациях, в расчетах следует учитывать неньютоновское течение этих растворов. Для подобных жидкостей получено [134] следующее уравнение для определения потери давления ΔP в ультрафильтрационном аппарате:

$$\Delta P = \frac{k_1}{(b/2)^{1+2m}} \left(\frac{1+2m}{m} \right)^m \int_0^l \left(\frac{L_0}{2b} \int_0^x W_m dx \right)^m dx \quad (\text{V. 186})$$

где k_1 и m — реологические постоянные для данной жидкости при данной температуре [находятся опытным путем при определении напряжения сдвига τ_c по уравнению

$$\tau_c = k_1 \left(\frac{dW}{dx} \right)^m.$$

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕМБРАНЫ

Гидравлическое сопротивление R потоку фильтрата можно представить как сумму сопротивлений R_m мембраны и концентрационной поляризации R_{κ} :

$$R = R_m + R_{\kappa} \quad (\text{V. 187})$$

Гидравлическое сопротивление мембраны определяется ее структурой. Гидравлическое сопротивление потоку, обусловленное концентра-

ционной поляризацией, зависит от физико-химических свойств пограничного слоя, а при разделении растворов высокомолекулярных соединений — от гелеобразования на поверхности мембраны.

Для любого типа фильтрования под давлением поток G через мембрану пропорционален перепаду давления ΔP_m на мембране и обратно пропорционален сопротивлению R :

$$G = \Delta P_m \left(\frac{1}{R_m + R_k} \right) \quad (V.188)$$

Для определения величины G с учетом влияния только R_m (т. е. при очень малой концентрационной поляризации) предложено [134] уравнение

$$G = \frac{0,083 \Delta P_m^{0,81} W^{0,44}}{c^{0,04} R_m^{0,89}} \quad (V.189)$$

где c — концентрация.

Если слой, образующийся на поверхности полупроницаемой мембраны, рассматривать состоящим из частиц, находящихся в равновесии, то условия протекания через него растворителя можно выразить следующим уравнением [134]:

$$G_1 = \frac{\varepsilon_0^{8/3} d_v \Delta P_m}{72 \eta_0 (1 - \varepsilon_0)^2 \delta_c} \quad (V.190)$$

где ε_0 — пористость мембраны; d_v — средний поверхностно-объемный диаметр частиц, образующих слой на мембране; η_0 — эффективная вязкость; δ_c — толщина слоя.

Учитывая, что $G_1 = \Delta P / R_k \delta_c$, из уравнения (V.190) получаем

$$R_k = \frac{72}{d_v} \eta_0 \frac{(1 - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0^{8/3}} \quad (V.191)$$

Расчет удельного сопротивления R_k по уравнению (V.191) из-за большого числа параметров, влияющих на процесс, обычно не дает необходимой для практики точности. Однако величина R_k может быть легко определена экспериментально на ультрафильтрационных установках. Толщина слоя осадка увеличивается пропорционально объему фильтрата. Обратная диффузия частиц из слоя практически не происходит, так как скорость диффузии по сравнению со скоростью движения фильтрата пренебрежимо мала.

Процесс фильтрации через мембрану и слой осадка описывается зависимостью

$$\frac{dV_\phi}{d\tau} = \frac{\Delta P_m}{R_m + R_k V_\phi c / (1 - c)} \quad (V.192)$$

где V_ϕ — объем фильтрата; τ — время; c — объемная доля растворенного вещества в растворе.

Интегрируя уравнение (V.192), после преобразований получаем

$$\frac{\tau}{V_{\phi}} = -\frac{R_k c / (1 - c)}{2 \Delta P_m} V_{\phi} + \frac{R_m}{\Delta P_m} \quad (\text{V.193})$$

Уравнение (V.193) позволяет определить удельное сопротивление слоя в зависимости от времени фильтрации и объема полученного за это время фильтрата (рис. V-11).

С целью предотвращения непрерывного возрастания толщины слоя осадка на мембране увеличивают турбулизацию потока путем увеличения скорости движения раствора или применением вставок (рис. V-12).

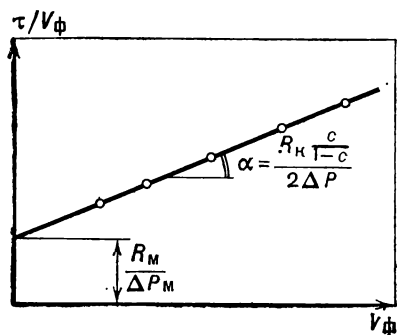


РИС. V-11.

К определению величины R_k [см. уравнения (V.191) и (V.193)].

Увеличение давления приводит к увеличению R_k . Однако при наличии вставок значения R_k практически мало меняются с изменением давления.

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ДРЕНАЖА

В существующих конструкциях для дренажа применяются: 1) металлические плиты с каналами для сбора и отвода фильтрата; 2) пористые материалы (пористая бронза, пористая керамика, бумага, фетр и др.); 3) тканые материалы — пластмассовые, металлические и хлопчатобумажные; 4) системы, включающие комбинации из перечисленных выше материалов.

Одним из требований к дренажам, обусловленным экономикой эксплуатации, является низкое гидравлическое сопротивление материала дренажа потоку. Потеря напора в дренаже рассчитывается по формулам ламинарной или турбулентной фильтрации в пористых средах и зависит от конструкции, формы и размеров и проницаемости дренажа.

Потеря напора в дренаже обычно определяется как разность между давлением исходного раствора и давлением, необходимым для пере-

носа воды через мембрану с известным коэффициентом водопроницаемости, так как

$$\Delta P_g = P - \left(\frac{G}{A} + \Delta \pi \right) \quad (\text{V.194})$$

где ΔP_g — потеря напора в дренаже ячейки; P — рабочее давление; A — коэффициент водопроницаемости мембраны; $\Delta \pi$ — разность осмотических давлений исходного раствора и фильтрата.

Недостатками этого способа являются: 1) ограниченный производительностью существующих мембран диапазон варьирования фильтрующего потока; 2) необходимость определения коэффициента водопроницаемости A , который меняется в зависимости от рабочего давления.

Проанализируем влияние всех факторов на гидравлические потери на основе приближенной формулы. Для вывода формулы рассмотрим дренажный канал (см. рис. V-10), образованный двумя полупроницаемыми мембранами, через которые фильтруется вода с постоянной скоростью W_m . Это допущение возможно, так как гидравлические потери в дренаже обычно составляют не более 10% от давления в рабочей камере. Зависимости для гидравлического расчета дренажей с учетом из-

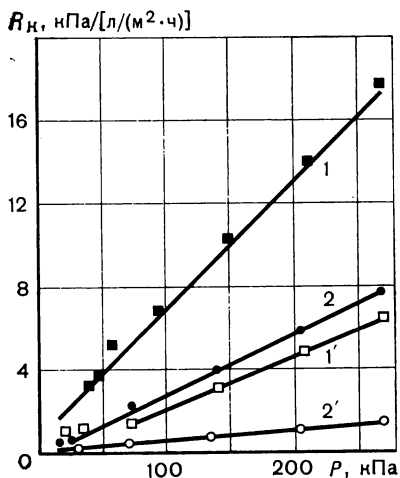


РИС. V-12.

Зависимость гидравлического сопротивления (R_K) гелевого слоя на мембране от давления (трубчатая мембрана, 1%-ный водный раствор латекса): 1, 1' — $Re=2261$, соответственно без вставки и со вставкой; 2, 2' — $Re=13800$, соответственно без вставки и со вставкой.

менения давления в дренажном канале получены в работах [134]. Экспериментально установлено, что между гидравлическими потерями в дренажном канале и скоростью существует линейная зависимость, что дает уравнение

$$\frac{dP_d}{dx} = \frac{1}{k_{п2}} \cdot 2W_m x \quad (\text{V.195})$$

где $k_{п2}$ — коэффициент проницаемости дренажа.

После интегрирования получена приближенная формула для определения гидравлических потерь в дренаже:

$$\Delta P_d = \frac{1}{k_{п_2}} W_m l^2 \quad (V.196)$$

Из формулы (V.196) видно, что гидравлические потери в дренажном канале пропорциональны квадрату длины дренажного канала, производительности мембраны и обратно пропорциональны коэффициенту проницаемости $k_{п_2}$ дренажа.

Разработана методика определения коэффициентов проницаемости дренажа с учетом его сжатия [134]. Движение жидкости в дренаже подчиняется законам ламинарной фильтрации. В качестве дренажей были испытаны тканые и пористые материалы отечественного производства. Для всех материалов были определены коэффициенты проницаемости в широком диапазоне фильтрующего потока при различных давлениях на дренаж. Исследование режима движения воды в порах дренажей с высокой проницаемостью (латунных сеток) проводили при расходе воды от 0,01 до 1 л/ч на 1 см ширины испытуемого участка дренажа. Было установлено, что потеря напора для всех исследованных материалов является линейной функцией расхода. В расчетные формулы для определения потерь напора в дренаже входит коэффициент проницаемости, который целесообразно относить ко всей толщине дренажного слоя, поскольку толщина сеток и пористых пластин определяется заводскими данными. Значение коэффициентов проницаемости по результатам экспериментов, полученных на ячейке для эластичных дренажей, рассчитывается по формуле

$$k_{п_2} = \frac{G a \mu}{l \Delta P_d} \quad (V.197)$$

где G — расход воды через дренаж, см³, ΔP_d — потеря напора в дренаже, кгс/см²; l и a — соответственно длина и ширина исследуемого участка дренажа, см; μ — вязкость воды, сП.

Для жестких дренажей коэффициент проницаемости определяется по формуле

$$k_{п_2} = \frac{G \mu \ln \frac{r_n}{r_{вн}}}{2 \pi \Delta P_d} \quad (V.198)$$

где r_n и $r_{вн}$ — наружный и внутренний радиусы исследуемого кольца дренажа.

В этих формулах коэффициент проницаемости дренажа связан с общепринятым коэффициентом проницаемости фильтрующего материала дренажа $K_{п_2}$ формулой $K_{п_2} = K_m \delta$ (где δ — толщина дренажного слоя). В табл. V.1 приведены коэффициенты проницаемости ряда дренажных материалов при различных давлениях.

Проницаемость пористого полиэтилена, пористого винипласта, бязи, тканей кордового плетения из вискозы, капрона, стекловолокна сни-

ТАБЛИЦА VI,1

Значение коэффициентов проницаемости
различных дренажных материалов*

Материал дренажа	Давление на поверхность мембраны, МПа (кгс/см ²)				
	2,0 (20)	4,0 (40)	5,0 (50)	6,0 (60)	8,0 (80)
Тканая проволочная сетка 0040					
мембрана с одной стороны	0,44	0,034	—	0,022	0,0115
мембрана с двух сторон	0,015	0,0058	—	—	0,0017
Тканая проволочная сетка 0071					
мембрана с одной стороны	0,25	0,198	—	0,124	0,086
мембрана с двух сторон	—	0,022	—	—	—
Тканая проволочная сетка 0125					
мембрана с одной стороны	1,07	0,84	—	0,55	0,040
мембрана с двух сторон	0,12	0,06	—	0,045	0,038
Тканая проволочная сетка 016					
мембрана с одной стороны	2,68	2,10	—	1,54	1,08
мембрана с двух сторон	0,32	—	—	0,06	0,05
Две сетки 0040 с мембранами по обе стороны	0,167	0,108	—	0,073	0,07
Сетки 0040 и 01, мембрана со стороны 0040	—	—	0,54	—	—
Две сетки 0071 с мембранами по обе стороны	0,40	0,25	—	0,18	—
Пористый полиэтилен, поры 30 мкм	1,0	0,37	—	—	—
Пористый винилпласт	—	—	0,032	—	—
Бязь в три слоя	—	—	0,00012	—	—
Ткань вискозная кордового плетения	—	—	0,0004	—	—
Стеклоткань и бязь	—	0,0005	—	—	—

* Единицы измерения коэффициента проницаемости, принятые в оригинальной работе [134], не могут быть с достаточным основанием пересчитаны в общепринятые, поэтому значения, приведенные в таблице, дают только относительную характеристику материалов.

жается при длительном воздействии давления на дренаж. Так, коэффициент проницаемости пористого полиэтилена после суточной выдержки, а капроновой ткани кордового плетения с бязью за 120 ч снизился примерно в 2 раза. В качестве дренажа высокой проницаемости рекомендуется применять тканые проволочные материалы.



Применение обратного осмоса и ультрафильтрации

До недавнего времени разделение жидких гомогенных смесей осуществлялось только с помощью таких широко известных процессов, как перегонка, адсорбция, экстракция, кристаллизация, дистилляция и т. п. Однако эти методы имеют ряд существенных недостатков — сложность и громоздкость аппаратуры и технологических схем, большие эксплуатационные затраты, необходимость использования высоких или очень низких температур и т. д. Кроме того, в ряде случаев названные методы разделения оказываются вообще непригодными. Подобных недостатков в значительной мере лишены мембранные методы разделения жидких смесей, в том числе обратный осмос и ультрафильтрация, которые в настоящее время завоевывают самые широкие сферы применения. Обратный осмос и ультрафильтрация часто не только более дешевы, чем такие методы, как перегонка, экстракция, выпаривание и др., но и способствуют решению задач по улучшению качества продукции и использованию сырья, материалов, топлива, электрической и тепловой энергии, а также создают новые возможности использования вторичных сырьевых ресурсов и отходов.

Исключительный интерес представляет применение обратного осмоса и ультрафильтрации для очистки промышленных и бытовых стоков, опреснения морских и солоноватых вод. Следует отметить, что эти процессы при условии создания достаточной промышленной базы для изготовления мембран, соответствующих материалов и мембранных аппаратов займут лидирующее положение в решении перечисленных выше важнейших технических и экологических проблем.

В данной главе рассматриваются вопросы состояния и перспектив применения обратного осмоса и ультрафильтрации в различных областях народного хозяйства. При этом, вследствие сравнительно небольшого объема книги, не ставится задача перечисления всех известных случаев использования этих методов. Подробнее они рассмотрены в работе [12].

Для более правильного выбора метода разделения или концентрирования растворов может быть использована табл. VI, 1. Однако следует иметь в виду, что содержащиеся в этой таблице сведения носят лишь самый общий характер.

ТАБЛИЦА VI,2

Сравнение обратного осмоса и ультрафильтрации с другими методами разделения, концентрирования и очистки растворов [192]

Процесс	Метод	Преимущества обратного осмоса и ультрафильтрации	Преимущества других методов
Концентрирование	Выпаривание	Процесс осуществляется при температуре окружающей среды; малый расход энергии; простота реализации; возможность одновременной промывки	Возможность обработки концентрированных и вязких растворов; возможность достижения высокой концентрации
	Центрифугирование	Повышенная надежность; возможность избирательного выделения	Весьма высокая эффективность при обработке высокомолекулярных веществ
	Вымораживание	Простота установки; возможность избирательного выделения	Возможность работы при весьма низких температурах
Разделение и промывка (или диалитическая ультрафильтрация)	Адсорбция и ионный обмен	Отсутствие потребности в реактивах; отсутствие стадии регенерации; более простая предварительная обработка для предотвращения загрязнения; возможность обработки растворов с большим интервалом изменения концентраций	Весьма высокая избирательность; экономичность при обработке растворов с очень низким содержанием солей
	Избирательное осаждение	Отсутствие потребности в реактивах; более высокая эффективность при обработке разбавленных растворов	Низкие капиталовложения
	Электродиализ	Повышенная чистота готового продукта; разнообразие модулей и мембран; отсутствие электрохимического разложения	Высокая производительность при низкой концентрации солей; повышенная экономичность при опреснении растворов низкой концентрации

Ниже рассмотрены возможности обратного осмоса и ультрафильтрации и области их практического применения.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

В химической и нефтехимической промышленности обратный осмос и ультрафильтрация могут с успехом применяться для решения следующих проблем:

- разделение азеотропных и близкокипящих смесей;
- разделение нетермостойких смесей;
- смещение равновесия в химических реакциях путем удаления одного из продуктов реакции;
- концентрирование растворов;
- отделение и очистка высокомолекулярных или коллоидных растворенных веществ из растворов, которые содержат низкомолекулярные примеси (соли, кислоты, спирты и т. д.);
- разделение минеральных солей;
- разделение эмульсий;
- водоподготовка и глубокая очистка сточных вод и др.

В табл. VI, 2 приведены опытные данные [6], полученные при разделении бинарных смесей азеотропного состава на лабораторной установке при рабочем давлении около 7 МПа (70 кгс/см²) с использованием ацетатцеллюлозных мембран.

ТАБЛИЦА VI,2

Разделение азеотропных смесей обратным осмосом

№ мем- браны	Система А—В	Мольное содержание компо- нента А, %		K_D	Проницае- мость, кг/(м ² ·ч)
		в исходной смеси	в фильтрате		
1	Метиловый спирт — бензол	61,4	71,5	1,58	0,73
2	Этиловый спирт — <i>n</i> -гептан	67,0	84,0	2,59	71,60
3	Этиловый спирт — четыреххло- ристый углерод	38,5	48,5	1,50	100,0
4	Этиловый спирт — бензол	44,8	48,0	1,14	2,50
5	Этиловый спирт — циклогексан	44,5	74,0	3,55	43,30
6	Этиловый спирт — толуол	81,0	84,0	1,23	28,80
7	<i>n</i> -Пропиловый спирт — бензол	20,9	26,1	1,34	28,10
7	<i>n</i> -Пропиловый спирт — толуол	60,0	58,6	0,94	3,65
7	Изопропиловый спирт — бензол	39,3	33,7	0,79	3,20
7	Изопропиловый спирт — толуол	77,0	71,9	0,76	2,71
7	Изобутиловый спирт — толуол	50,0	42,5	0,74	1,46
8	<i>n</i> -Бутиловый спирт — циклогек- сан	11,0	41,5	5,74	3,85
9	<i>n</i> -Бутиловый спирт — толуол	37,0	39,0	1,09	37,7
10	Изобутиловый спирт — бензол	10,0	13,0	1,35	30,0

Как видно из табл. VI, 2, разделение азеотропных смесей методом обратного осмоса происходит довольно успешно. То же самое наблюдается и в отношении процессов разделения [6] веществ одного и того же гомологического ряда и изомеров.

Показатели разделения некоторых соединений одного гомологического ряда и изомеров [6] на ацетатцеллюлозных мембранах при молярном соотношении в исходном растворе 50:50 и $P=7$ МПа приведены ниже:

Система А—В	K_p	Проницаемость, кг/(м ² ·ч)
Бензол — толуол	1,14	8,10
<i>n</i> -Ксилол — бензол	1,25	11,50
<i>n</i> -Ксилол — толуол	1,20	4,57
<i>n</i> -Гептан — <i>n</i> -гексан	1,17	1,14
<i>n</i> -Пропиловый спирт — <i>изо</i> -пропиловый спирт	0,92	2,08
<i>n</i> -Бутиловый спирт — <i>изо</i> -бутиловый спирт	1,30	0,83
<i>n</i> -Бутиловый спирт — третичный бутиловый спирт	1,13	1,66
<i>трет</i> -Бутиловый спирт — <i>втор</i> -бутиловый спирт	1,04	1,70
<i>n</i> -Ксилол — <i>о</i> -ксилол	1,19	1,04
<i>м</i> -Ксилол — <i>о</i> -ксилол	1,30	6,24

Большое число исследований посвящено разделению и концентрированию водных растворов минеральных солей [1—12]. Ниже приведены данные, полученные [163] на ацетатцеллюлозных мембранах при давлении 10 МПа и температуре раствора 20 °С (концентрация исходного раствора составляла 0,05 моль/л):

Соль	φ	Соль	φ	Соль	φ	Соль	φ
Al ₂ (SO ₄) ₃	99,8	NiCl ₂	99,1	Na ₂ SO ₄	98,3	Cu(NO ₃) ₂	86,6
CuSO ₄	99,7	CoCl ₂	98,8	K ₂ SO ₄	97,1	NaNO ₃	86,6
MgSO ₄	99,6	Co(NO ₃) ₂	98,5	NaF	97,0	NaBr	86,2
ZnSO ₄	99,6	MnCl ₂	98,4	LiCl	95,0	KCl	85,2
CoSO ₄	99,6	BaCl ₂	98,4	NaCl	91,2	KNO ₃	79,6

Разделение продуктов химических реакций. Возможность осуществления высокопроизводительных непрерывных ультрафильтрационных процессов разделения веществ с сильно различающимися размерами молекул чрезвычайно важна для проведения химического, нефтехимического и биохимического синтеза.

Например, если в растворе протекают реакции $A+B \rightleftharpoons C$ и $C + +B \rightarrow D$, причем обратная и побочная реакции нежелательны, то с по-

мощью ультрафильтрации можно выделять продукт С, если размеры его молекул существенно отличаются от размеров молекул остальных веществ. При этом сводятся к минимуму как обратная, так и побочная реакции, если их константы скоростей не слишком велики.

Ультрафильтрация может служить основой для осуществления крупномасштабных технологических процессов разделения полимеров (в растворе) на четко определенные фракции по молекулярным массам.

Очистка ряда нефтяных продуктов, в особенности смазочных материалов, гидравлических присадок и топлива, — перспективное направление реализации ультрафильтрационного процесса. Суспендированные коллоидные материалы, например воск, минеральные частицы, диспергированная вода, продукты окисления полимеров, могут быть эффективно удалены ультрафильтрацией и микрофильтрацией.

Если примесный компонент имеет небольшую молекулярную массу, ультрафильтрация может быть использована для получения концентрата чистого продукта. В таком случае ультрафильтрация является аналогом диализа, но менее трудоемким процессом и более экономичным по времени и занимаемым производственным площадям. Если должен быть получен продукт высокой чистоты, проводят диафильтрацию. Как правило, высокопроницаемые ультрафильтрационные мембраны позволяют проводить очистку в 10—100 раз быстрее, чем при аналогичном процессе диализа.

Если целевой продукт имеет низкую молекулярную массу и проникает через мембрану, а примесь удерживается мембраной, то ультрафильтрацией можно получить чистый продукт непосредственно в фильтрате и с той же концентрацией, что и в исходном растворе. Этот случай более предпочтителен, чем диализ, поскольку последний, хотя и гарантирует высокие результаты, приводит к излишнему разбавлению продукта растворителем.

Разделение эмульсий. Проблема разделения эмульсий имеет большое значение во многих отраслях промышленности: химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической, металлообрабатывающей, кожевенной и др. Состав эмульсий может быть самым разнообразным. Наиболее часто встречаются на практике эмульсии типа масло—вода или какая-либо другая жидкость, причем в зависимости от концентрации компонентов возможна инверсия фаз: дисперсная фаза в результате коалесценции капель становится сплошной, а сплошная — дисперсной. Стабильность эмульсии зависит от многих факторов: фазового соотношения и различия плотностей фаз, концентрации часто присутствующих в эмульсиях электролитов, химической структуры внешней и внутренней фаз, величины электростатических сил, возникающих вследствие химической реакции или адсорбции ионов, и др.

Для разделения эмульсий применяют различные методы: механический (отстаивание, центрифугирование и т. п.), электрохимический, хи-

мический, термический. Однако эти методы часто имеют существенные недостатки (не экономичны, загрязняют сточные воды и т. п.).

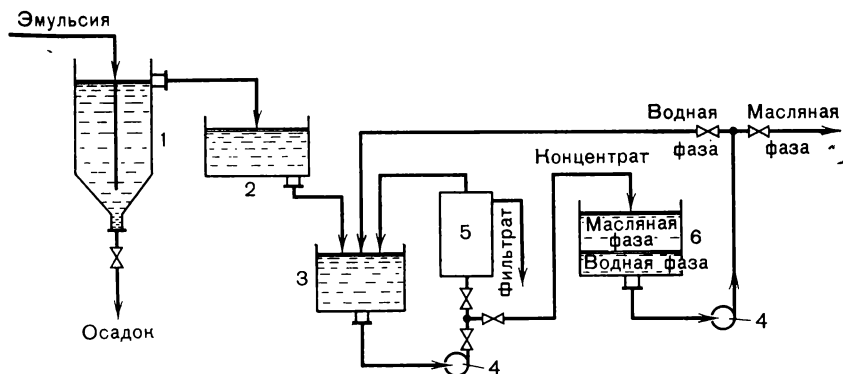
Применение ультрафильтрации для разделения эмульсий дает большие преимущества: отпадает необходимость в химикатах; достигается высокая степень разделения, позволяющая повторно использовать разделенные фазы; процесс не зависит от стабильности разделяемой эмульсии, а также от рода и концентрации содержащихся в ней эмульгаторов, стабилизаторов и электролитов; нет надобности в подводе тепла, т. е. расход энергии невелик; простота технологической схемы и аппаратуры; компактность установки.

При выборе материалов мембраны следует иметь в виду, что наибольший эффект разделения может быть получен в случае, если мембрана лиофильна по отношению к внешней фазе и лиофобна — к дисперсной. Ниже приведен пример разделения эмульсии ультрафильтрацией (по данным фирмы «Абкор Дюрр»).

РИС. VI-1.

Схема установки для разделения эмульсии масло — вода (дисперсная фаза масло):

1 — отстойник; 2 — сборник эмульсии; 3 — емкость системы циркуляции; 4 — циркуляционные насосы; 5 — мембранный аппарат; 6 — сепаратор.



Разделению подлежит 100 м^3 эмульсии масла в воде с содержанием масла 1 г/л , т. е. в 100 м^3 этой эмульсии содержится 100 кг масла. Применение мембран этой фирмы позволяет получить фильтрат, в котором содержится масла меньше 10 мг/л , а в концентрате — около 60% . Таким образом, получается примерно 170 л концентрата и $99\,830 \text{ л}$ фильтрата — практически чистой воды. Концентрат может быть использован как сырье для получения так называемых вторичных рафинатов или сжигается.

В случае, если эмульсия содержит взвеси, в схеме рис. VI-1 предусматривается отстойник. Полученный концентрат из циркуляционного бака перекачивается в бак для разделения фаз, после чего содержание воды в концентрате снижается примерно на $20\text{--}30\%$. Подача эмульсии на разделение в этот период прекращается. Водная фаза подается вновь в циркуляционный бак, а фаза с большим содержанием масла может быть использована для соответствующих целей или уничтожается. В принципе полученное масло со сравнительно небольшим содержанием воды при необходимости

может быть обезвожено ультрафильтрацией в другом мембранном аппарате с гидрофобными мембранами.

Продолжительность рабочих циклов описанной выше схемы определяется начальными и конечными концентрациями эмульсии и характеристиками мембран. При этом расчет рабочей поверхности мембран можно проводить исходя из средней проницаемости мембраны по фильтрату, которая устанавливается опытным путем.

При длительных перерывах в работе установки целесообразно сливать эмульсию из мембранного аппарата, а систему промыть, причем промывную жидкость следует перекачать в циркуляционный бак для ее последующей обработки при пуске установки.

Использование ультрафильтрации в производстве латексов. В производстве латексов ультрафильтрацию можно применять для следующих целей: 1) в технологическом процессе как промежуточная ступень между стадиями полимеризации и сушки (для снижения расходов на сушку); 2) для удаления неорганических примесей (очистка от нежелательных солей диафильтрацией); 3) для рекуперации латекса из промывных вод. В некоторых случаях ультрафильтрация может применяться также для удаления мономеров с целью предотвращения образования неприятного запаха и токсичности воды.

Рассмотрим возможность решения часто встречающейся на практике задачи рекуперации латекса из сточных вод ультрафильтрацией.

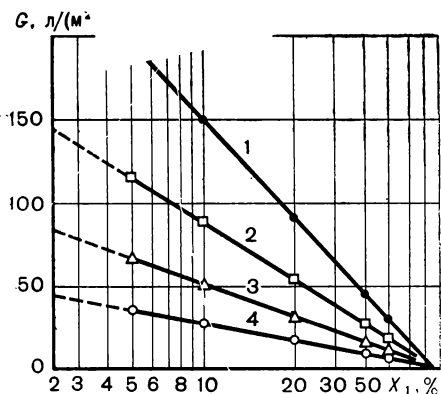


РИС. VI-2.

Зависимость проницаемости мембраны от концентрации латекса в исходном растворе:

1 — рециркуляция 152 л/мин; 2—4 — то же, соответственно 76, 38 и 19 л/мин.

Латекс, который содержится в сточной воде, является полноценным сырьем, однако его концентрация мала и он поэтому не используется. Сточную воду, содержащую латекс, сливать в водоемы нельзя, и ее приходится предварительно обрабатывать, например коагуляцией латексов, в результате чего образуется шлам, который нужно затем уничтожить.

Применение ультрафильтрации позволяет концентрировать содержащийся в сточной воде латекс до такого состояния, что его можно использовать в технологическом процессе, а фильтрат — повторно в качестве промывной воды. Проведенные исследования [190] показали (рис. VI-2), что латексный раствор можно концентрировать до высоко-

го содержания латекса при достаточно большой проницаемости мембраны. При этом необходимо создавать значительные скорости движения раствора над мембраной (за счет его рециркуляции). Принципиальная схема концентрирования латекса аналогична рассмотренной ранее (см. рис. VI-1). Поскольку объем раствора в процессе его обработки значительно уменьшается, целесообразно включение в схему нескольких параллельно работающих мембранных аппаратов (2—3), часть из которых по мере концентрирования раствора можно отключать.

Калькуляция эксплуатационных расходов на рекуперацию латексов из сточных вод ультрафильтрацией, выполненная фирмой «Абкор Дюрр», показала, что при средней производительности установки 5000 л/ч, продолжительности ее работы 100 ч в неделю (5000 ч в год), при начальной концентрации латекса 1% и конечной 10% капитальные затраты на нее (231 тыс. долл.) окупаются за 1,36 года (продолжительность эксплуатации установки без переоборудования оценивается в 10 лет).

Обращает на себя внимание быстрая окупаемость установки — 1,36 года. При этом решается проблема безотходного процесса обработки латексных эмульсий. Еще более быстрый срок окупаемости (менее одного года) достигается при применении ультрафильтрации в установках электрофоретического покрытия лаком поверхностей в машиностроительной (особенно автомобилестроительной) промышленности. Принцип заключается в том, что из лака электрофоретических ванн извлекается фильтрат, служащий в качестве промывной жидкости (для промывки окрашенных узлов и деталей), основная часть которой затем возвращается в ванну. При этом практически полностью исключены потери лака, отпадает необходимость в очистке сточной воды, снижается расход свежей воды и т. п.

По данным фирмы «Абкор Дюрр», в Европе первые ультрафильтрационные установки (на основе трубчатых фильтрующих элементов) в технологической схеме электрофоретической окраски автомобилей начали использоваться в 1971 г., а в 1976 г. действовало уже более 350 таких установок, причем новые установки не выполняются без узла ультрафильтрации.

Предварительное фракционирование по молекулярным массам дает большой эффект при последующем фракционировании на хроматографических колонках. Так, если смесь должна быть фракционирована в широком диапазоне молекулярно-массового распределения, то применение гель-хроматографии малоэффективно, так как раствор должен быть пропущен через ряд колонок, чтобы достичь нужной степени разделения индивидуальных компонентов. Но если исходную смесь предварительно разделить с помощью ультрафильтрации на несколько фракций, то дальнейшее фракционирование на хроматографических колонках не представляет труда. При этом разделение будет проведено не только быстрее, но и качественней. Более того, ультрафильтрацией рас-

творов, вытекающих из колонок, можно получить концентраты с еще большей степенью разделения.

На рис. VI-3 показано молекулярно-массовое распределение исходного и фракционированного с помощью ультрафильтрации поливинилпирролидона (использовались мембраны, задерживающие вещества с молекулярной массой от 50 000 и выше). Помимо того что данный процесс очень эффективен, использование ультрафильтрации в гель-хроматографии позволяет быстро оценить молекулярно-массовое распределение простым измерением вязкости или концентрации.

В некоторых случаях очень эффективное разделение можно провести с помощью мембран, обладающих ионообменными свойствами. 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, сахара и т. п.).

Интересно применение ультрафильтрации для разделения амфотерных веществ. Например, аминокислоты в нейтральных средах являются диэлектриками (легко проникают через заряженную мембрану). В кислой или щелочной среде аминокислоты ионизированы (задержи-

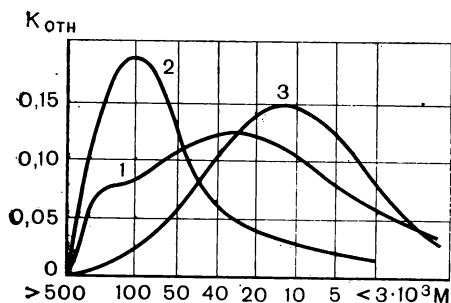


РИС. VI-3.

Молекулярно-массовое распределение поливинилпирролидона ($K_{отн}$ — относительное содержание полимера, M — молекулярная масса):

1 — нефракционированный продукт ($M \approx 30\,000$);
2 — концентрат после ультрафильтрации ($M \approx 200\,000$); 3 — фильтрат после ультрафильтрации ($M \approx 13\,000$).

ваются мембраной). Регулируя pH среды, можно по желанию пропускать аминокислоты вместе с низкомолекулярными веществами в фильтрат или удерживать в растворе над мембраной.

Разделительная ультрафильтрация может быть применена для изучения ассоциативных процессов, мицеллообразования, ионных связей концевых групп протеинов и т. п. (ультрафильтрацией растворов определяют, какая доля вещества участвовала в реакциях исследуемого процесса).

Вопросы водоподготовки и очистки сточных вод (в том числе для химической и нефтеперерабатывающей промышленности) будут рассмотрены ниже (см. стр. 294). Перечень примеров применения обратного осмоса и ультрафильтрации может быть значительно расширен, но

и из сказанного выше очевидно, что обратный осмос и ультрафильтрация обладают большими потенциальными возможностями для решения многих задач химической технологии, в особенности при их сочетании с другими методами разделения.

БИОЛОГИЯ И МЕДИЦИНА

Одним из наиболее перспективных направлений в использовании обратного осмоса и ультрафильтрации является производство и выделение биологически активных веществ, вакцин, вирусов, ферментов, нуклеокислот и т. д.

Весьма многообещающе применение ультрафильтрации для фракционирования кровяной плазмы, содержащей альбумин ($M \approx 69\,000$), глобулины ($M \approx 110\,000—150\,000$) и макроглобулины ($M \approx 1\,000\,000$). Мембраны, задерживающие альбумин, позволяют отделять протеины плазмы от низкомолекулярных веществ, тогда как мембраны с более крупными порами могут быть использованы для отделения альбумина от глобулинов. Набор таких мембран в соответствующем порядке позволяет создать компактную установку. Такой метод фракционирования может быть с успехом применен для разделения протеинов различного строения.

Процессы экстракции в фармацевтической промышленности на растительных и животных веществах, например алкалоидах, гормонах, наркотиках и т. д., часто осложняются окрашенными соединениями, водорастворимыми полимерами и другими примесями, которые, если их не удалить, придают цвет продуктам или затрудняют кристаллизацию. Во многих случаях простая ультрафильтрация экстракта через мембрану, проницаемую для продукта, но непроницаемую для загрязнений, дает чистый, бесцветный раствор, из которого легко получить высокочистый кристаллический продукт.

При получении ферментных препаратов из культур микроорганизмов неотъемлемой стадией технологического процесса является концентрирование ферментных растворов с применением таких методов, как вакуум-выпаривание, сублимационная сушка, сушка распылением, вымораживание, осаждение органическими растворителями или солями и ряд других.

В указанных методах концентрирование раствора связано либо с действием температур, либо с глубокими изменениями физико-химических свойств ферментного раствора. Разбавленные растворы, обычно содержащие различные низкомолекулярные вещества, способные образовывать осадки, с помощью ультрафильтрации могут быть легко очищены и сконцентрированы, причем более качественно и быстрее, чем при использовании выпаривания, вымораживания или других широко распространенных методов.

Ниже представлены опытные данные [1, с. 18] по ультрафильтрации культуры микроорганизмов, выращенной при глубинном способе культивирования:

Показатель	Давление, МПа							
	0,3		0,6		1,5		4,0	
Культуральная жидкость	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>
Содержание сухих веществ в фильтрате, % (масс).	0,9	0,9	0,8	0,7	0,8	0,6	0,7	0,5
Активность фильтрата, ед/мл	0,01	0,02	0,00		0,00		0,00	

В одной серии опытов использовалась культуральная жидкость *a* с предварительной грубой очисткой на центрифуге с фактором разделения $K_p=30$, в другой — жидкость *б* прозрачного вида, достигнутого центрифугированием при $K_p=2340$. Из приведенных данных видно, что при давлении 0,3 МПа имеются весьма незначительные потери ферментативной активности с фильтратом, а при давлениях 0,6 МПа и выше эти потери практически отсутствуют. Проницаемость мембраны при давлениях свыше 0,6 МПа (рис. VI-4) практически остается постоянной. Поэтому проведение процесса ультрафильтрации культуральных жидкостей на мембранах, использованных в работе [1, с. 18], целесообразно при сравнительно невысоких давлениях (около 0,5 МПа).

При концентрировании культуральной жидкости в 100 раз содержание сухих веществ по сравнению с исходным раствором повысилось в концентрате в 7,6 раза, а глюкоамилазная активность возросла в 98,2 раза в единице объема. Благодаря тому что в фильтрат ушла основная масса неактивного белка, удельная активность в концентрате повысилась в 6,1 раза.

Таким образом, применение ультрафильтрации позволяет не только концентрировать ферментные растворы с полным сохранением их ферментативной активности, но и добиваться при наличии соответствующих мембран значительной степени их очистки.

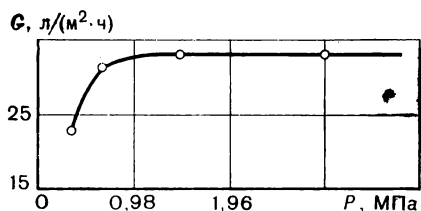


РИС. VI-4.

Зависимость проницаемости ультрафильтрационной мембраны от давления (культуральная жидкость *Endomycopsis*, штамм 78).

Очистка растворов некоторых веществ бывает необходимой для проведения точных анализов. При этом ультрафильтрация может оказаться наиболее простым и эффективным методом очистки. Например, ультрафильтрацией крови через микропористые мембраны можно получить фильтрат, в котором легко определить содержание глюкозы простым колориметрическим методом, так как в фильтрате отсутствуют протеины, полисахариды и другие высокомолекулярные вещества, влияющие на результат анализа.

Особенно ценно то, что с помощью ультрафильтрации можно быстро обработать большие объемы разбавленных растворов и получить

высококонцентрированные препараты. Например, в медицине и биологических исследованиях часто необходим быстрый количественный анализ следов анализируемых веществ. Ультрафильтрация позволяет быстро сконцентрировать раствор на несколько порядков и провести точные анализы вытяжек спинномозговой жидкости, плевральной и слизистых жидкостей, желудочного сока, венозной крови и т. п. Пропуская через полупроницаемую мембрану раствор с микроорганизмами, в концентрате можно получить достаточное количество микробов, чтобы провести точные анализы. Поскольку ультрафильтрацию можно проводить практически при любых температурах, ее используют при исследовании анаэробных бактерий, живущих при повышенных температурах.

Ультрафильтрация оказывается полезной при проведении анализов растворов на содержание бактерий из так называемых «чистых» трубопроводов заводов пищевых производств (мясомолочных, сыроваренных и др.), а также при проведении анализов растворов органических веществ, в которых могут развиваться микроорганизмы. Мембраны, используемые для проведения анализов, должны быть очень высокого качества. Перед употреблением их поверхность рекомендуется тщательно исследовать (например, под микроскопом).

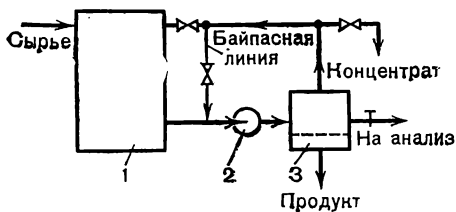


РИС. VI-5.

Схема типичного ультрафильтрационного процесса с включением ультрафильтрационного аппарата:

1 — реактор; 2 — циркуляционный насос; 3 — ультрафильтрационный аппарат.

Ультрафильтрация может быть успешно применена и непосредственно в медицинской практике, например при лечении острой и хронической почечной недостаточности. Посредством непрерывной диализации из крови больного человека удаляются токсины и продукты обмена веществ. Для этих целей используют мембраны, удерживающие только альбумин и другие высокомолекулярные вещества. В фильтрат проходят нужные высокомолекулярные соединения, имеющие относительно небольшую молекулярную массу, и все низкомолекулярные вещества, причем без существенного изменения их концентраций. При введении в полученный стерильный препарат соответствующих компонентов в нужной концентрации получают кровь необходимого состава, которую вводят пациенту. Преимущество этого метода очистки перед диализом состоит в том, что очистка крови производится быстрее и на менее громоздких аппаратах. Кроме того, ультрафильтрацией можно удалять некоторые вещества, трудно отделяемые обычным диализом.

Таким образом, ультрафильтрация может быть успешно применена для получения стерильных жидкостей. Эффективность ультрафиль-

трации значительно повышается, если раствор предварительно очищается обычной фильтрацией или центрифугированием. В связи с этим выделяют следующие группы жидкостей, подвергаемых обработке:

1. Жидкости, не требующие предварительной обработки: дистиллированная вода, растворы крови, многие медицинские препараты, не содержащие сывороток, растворы наркотических и обезболивающих средств, растворы витаминов, антибиотиков, вакцин, препараты вирусов, «синтетические» бульоны для выращивания бактерий.

2. Жидкости, требующие предварительной обработки: водопроводная вода, медицинские препараты, содержащие сыворотку, натуральные бульоны для выращивания бактерий, растительные и минеральные масла, сыворотки, растворы, содержащие тонкодисперсные частицы.

3. Жидкости, требующие тщательной предварительной обработки: некоторые сыворотки, плазма крови, протамбин и фибриноген, аллергены.

Однако обратный осмос и ультрафильтрация могут применяться не только как отдельные самостоятельные операции, но и включаться непосредственно в технологический цикл. Часто это может давать очень хорошие результаты. Например, при производстве антибиотиков, гормонов, витаминов, являющихся продуктами микробиологических процессов, важен не только способ их выделения, но и сохранение биологической активности микрофлоры, поддержание ее концентрации в реакторе на определенном уровне.

На рис. VI-5 показана схема непрерывного процесса, включающего ультрафильтрационный аппарат. В установке имеется реактор 1, циркуляционный насос 2, создающий сравнительно невысокое давление, ультрафильтрационный аппарат 3 с полупроницаемыми мембранами, приборы контроля и регулировки. Такая схема установки может

ТАБЛИЦА VI.3

Относительная стоимость удаления воды различными методами при очистке биологически активных соединений [199]

Процесс	Среднее содержание твердой фазы, %		Относительная стоимость удаления воды
	в исходном растворе или суспензии	в продукте	
Центрифугирование	1—2	10—15	0,5—3,0
Распылительная сушка	10—20	100	50,0
Сушка вымораживанием	10	100	200,0—300,0
Осаждение спиртом или минеральными солями	1	В широких пределах	5000,0
Ультрафильтрация	1	10	1,0
	10	50	5,0

быть использована для проведения многих процессов, например гидролиза высокомолекулярных и полимерных веществ с помощью ферментов (полупроницаемые мембраны при этом пропускают в фильтрат только продукты гидролиза).

Ниже приведены некоторые технико-экономические показатели получения медицинского фермента существующим способом (I) и с использованием мембранной технологии (II) [199]:

Показатель	I	II
Выход готового продукта от культуральной жидкости до водного концентрата перед лиофильной сушкой, %	21	40
Число стадий очистки фермента	10	5
Время производственного цикла получения водного концентрата (после отделения биомассы)	360	18
Стоимость сырья для получения 1000 ампул фермента, руб.	16,02	6,71
Полная себестоимость 1000 ампул готового продукта, %	100	60

Сопоставление технико-экономических показателей получения биологически активных соединений, из которого очевидна экономическая эффективность мембранных методов, приведено в табл. VI, 3.

ПИЩЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Развитие высокопроницаемых мембран открывает новую эру в производстве пищевых концентратов и обезвоживании пищевых продуктов. Обезвоживание фруктовых и овощных соков, сиропов, экстрактов может осуществляться ультрафильтрацией намного дешевле, чем, например, выпариванием или вымораживанием, и без потерь летучих компонентов и ухудшения вкуса, что часто сопровождает концентрирование выпариванием.

Особенно перспективно сочетание методов обратного осмоса и ультрафильтрации в молочной промышленности, что дает возможность получать молочные продукты в очищенном виде [201]. Цельное молоко и сливки, например, могут быть ультрафильтрационно сконцентрированы при низких давлениях, что значительно снижает расходы на их транспортирование и хранение. Затем концентрат вновь можно разбавить водой, и полученный продукт не будет отличаться от исходного. В сущности, любой раствор, содержащий протеин, независимо от происхождения содержащихся в нем примесей, может быть дешево и эффективно сконцентрирован и очищен ультрафильтрацией.

Схема переработки молока с получением основных молочных продуктов представлена на рис. VI-6. Основными стадиями в этой схеме являются обратный осмос и ультрафильтрация, использование которых

позволяет в данном производстве решить проблему очистки сточных вод. Другие варианты применения мембранных процессов для обработки молока рассмотрены в работе [201].

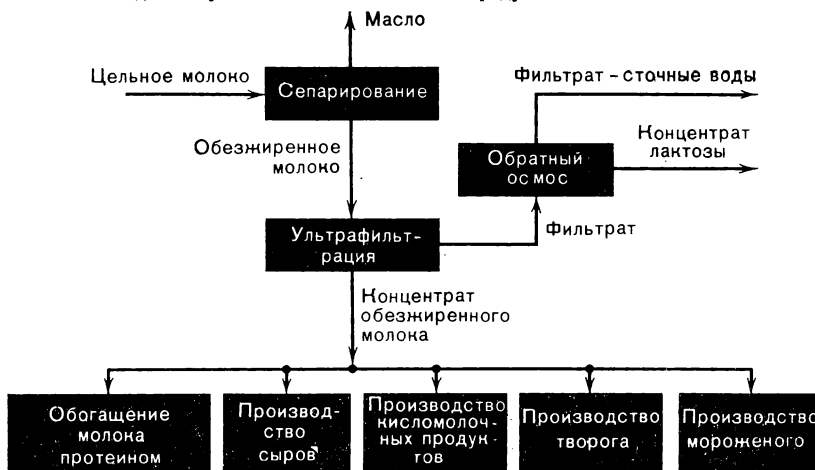
Свекольные и тростниковые сахарные экстракты содержат полисахариды, лигнины и другие коллоидные примеси, которые придают цвет или привкус кристаллическому продукту или снижают его выход. Они обычно удаляются химическими методами осаждения, фильтрацией или седиментацией, характеризующимися значительной стоимостью и ограниченной эффективностью.

Ультрафильтрация сырого сахарного сока дает чистый свободный от коллоидов фильтрат, из которого может быть прямо проведена кристаллизация сахарозы. При этом обеспечиваются высокий выход и высокая чистота продукта. Известны такие мембраны, задерживающие сахарозу, которые можно использовать для концентрирования раствора сахара и снижения концентрации инвертированного сахара и солей. Это позволяет не только снизить нагрузку на систему выпаривания и себестоимость процесса кристаллизации, но также повысить выход кристаллов и снизить потери с осадком. Так, установлено [195], что стоимость 1 л кленового сиропа, получаемого концентрированием (в 30—40 раз) кленового сока кипячением при атмосферном давлении, может быть снижена на 54%, если предварительно из кленового сока удалить 75% воды с помощью обратного осмоса.

В пищевой, медицинской, микробиологической и других отраслях промышленности увеличивается использование глюкозы определенных свойств, которые характеризуются декстрозным эквивалентом (DE).

РИС. VI-6.

Схема переработки молока для получения основных молочных продуктов.



Производство кристаллической глюкозы включает три основных стадии: превращение крахмала в глюкозу (гидролиз); очистка и концентрирование гидролизатов; выделение глюкозы в виде кристаллов. Обратный осмос и ультрафильтрация перспективны в глюкозном производстве на стадии очистки и концентрирования продуктов гидролиза для получения глюкозы с заданным DE . Так, путем подбора мембран удалось разделить глюкозный сироп на фракции с $DE=80-85\%$ и $DE=15-43\%$.

При обезвоживании фруктовых соков, экстрактов кофе, белков, различных эссенций, пива и других пищевых продуктов качество обработанных ультрафильтрацией продуктов не только не ухудшается, но в ряде случаев даже улучшается (это, по-видимому, объясняется выводом из продукта вредных микроорганизмов и сохранением в нем нужных кислот и солей). При использовании ацетатцеллюлозных мембран

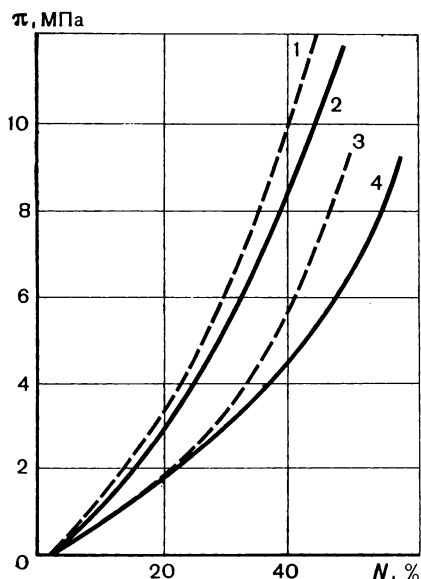


РИС. VI-7.

Зависимость осмотического давления (π) для растворов глюкозы (1, 2) и сахарозы (3, 4) от содержания в них твердого остатка (N):

1, 3 — опытные значения; 2, 4 — расчетные значения по уравнению Вант-Гоффа.

удалось провести концентрирование яблочного сока до содержания в нем твердых веществ 40%. Рабочее давление при этом было достаточно высоким — около 17,0 МПа (175 кгс/см²), так как осмотическое давление сконцентрированного продукта велико, что видно, например, из следующих данных [1, с. 21]. Значения π для некоторых пищевых растворов можно определить с помощью рис. VI-7.

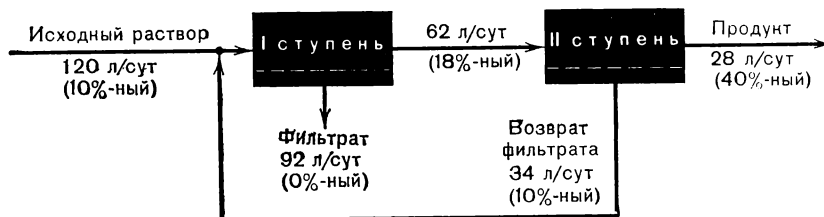
В удалением фильтрате содержалось менее 1% растворенных веществ, главным образом кислот. Наилучшие результаты получены при концентрировании апельсинового сока. Причем наиболее рационально этот процесс осуществлять по двухступенчатой схеме (рис. VI-8).

В производстве виноградных вин обратный осмос позволяет решить проблему их стабилизации. Как известно, в вине, а также в виноградном соке находится в состоянии, близком к насыщению, винный камень — тартрат калия. При хранении вина винный камень частично выпадает в осадок, что приводит к помутнению вина и отложению осадка на стенках бутылок. Классическим способом стабилизации является охлаждение вина перед его разливом в бутылки. Но и этот способ не дает полной гарантии отсутствия кристаллизации винного камня при длительном хранении вина. При использовании обратного осмоса через мембрану преимущественно проходит вода и этиловый спирт, а ионы калия и винная кислота в основном остаются в концентрате. При снижении исходного объема вина в 2—3 раза из концентрата интенсивно выпадает винный камень. После этого концентрат отфильтровывают и смешивают с фильтратом, что приводит к получению исходного продукта, достаточно стабильного для длительного хранения.

Одной из интересных областей применения обратного осмоса в пищевой промышленности является концентрирование яичного белка [195], так как нет других методов для этой цели, которые не сопровождались бы денатурированием в нем протеинов. Обработка яичного белка в аппарате с ацетатцеллюлозной мембраной позволяет получать

РИС. VI-8.

Схема двухступенчатого концентрирования апельсинового сока (давление на I и II ступенях соответственно 3,8 и 7,8 МПа).



продукт с высоким содержанием протеинов — до 30% (при концентрации протеинов в исходном яичном белке 10,7%).

Ультрафильтрация представляет большой интерес для выделения декстринов из крахмала, спиртов из растворов, получающихся при брожении различных продуктов, аминокислот и многих других веществ из различных отходов пищевой промышленности. При непрерывной ультрафильтрации через мембрану могут проникать целевой продукт и низкомолекулярные вещества, которые при необходимости можно разделить последующей ультрафильтрацией через более микропористые ультрафильтры. Образующийся концентрат возвращается в реактор. Такой процесс не сложен, но позволяет получать чистый продукт и сохранять в реакторе оптимальную концентрацию микроорганизмов и ферментов. Количество отходов при этом мало.

В качестве еще одного примера применения ультрафильтрации для обработки пищевых продуктов можно рассмотреть пастеризацию пива [1, с. 21]. При ультрафильтрации из пива удаляются бактерии и высокомолекулярные вещества, ухудшающие его качество. Эффективность процесса повышается, если предварительно раствор проходит очистку на стекловолоконистых фильтрах. К основным преимуществам очистки пива ультрафильтрацией относятся:

высокая производительность ультрафильтрационных установок, экономия производственных площадей;

экономичность процесса: стоимость обработки ультрафильтрацией в 2,5 раза дешевле обработки пастеризацией;

повышение качества (увеличение срока хранения без ухудшения вкуса).

Стоимость установки производительностью 20 м³/сут при рабочем давлении 0,167 МПа (1,7 кгс/см²) и 15-часовом цикле между операциями очистки мембран оценивается в 12 тыс. долл. Следует отметить, что такая установка может быть применена для обработки молочных продуктов и стерилизации лекарственных препаратов, получения протеинов (с одновременным удалением солей) из крови животных на бойнях и др.

Другое направление применения обратного осмоса в пивоварении— изготовление безалкогольного пива. При этом из приготовленного по известной технологии пива удаляется этиловый спирт (уходит в фильтрат). Оставшийся продукт по вкусовым качествам представляет собой обычное пиво, но практически не содержащее алкоголя.

В настоящее время в пищевой промышленности используются сотни мембранных установок. Среди них, например, установки производительностью до 750 м³/сут для обогащения молочной сыворотки, до 140 м³/сут для обогащения обезжиренного молока и т. д.

ОБРАБОТКА ВОДЫ

Наибольшее распространение в настоящее время обратный осмос и ультрафильтрация получили для обработки воды, прежде всего для обессоливания морских и солоноватых вод, а также промышленных и бытовых стоков. Вместе с тем успешная работа обратноосмотических и ультрафильтрационных установок во многом зависит от предварительной очистки вод, поступающих на мембранное разделение.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ

Одним из серьезных недостатков всех мембранных методов обессоливания воды является загрязнение мембран взвешенными частицами и коллоидами, присутствующими в исходном растворе. Кроме того, ряд солей (CaSO₄, CaCO₃, соли кремневой кислоты и др.), которые также

могут находиться в обрабатываемом растворе, при сравнительно низких концентрациях достигают предела насыщения в процессе обессоливания и выпадают в виде осадка на поверхности мембраны.

Для предотвращения снижения производительности установки, вследствие частичного забивания взвешенными частицами пор мембран, можно использовать два метода: 1) периодическая очистка мембраны химическим способом и 2) введение в схему обессоливания воды стадии предварительной обработки. Поскольку первый способ связан с необходимостью временной остановки обратноосмотической системы на чистку мембран, дополнительными затратами труда и образованием загрязненных сточных вод, то обычно применяют специальную предобработку обессоливаемой воды.

Предварительная обработка солоноватых вод достаточно хорошо изучена [204], однако трудно выделить какую-либо универсальную технологическую схему этого процесса. Источники солоноватой воды, которую можно использовать для опреснения, сильно отличаются по составу. С одной стороны, это поверхностные воды (загрязненные озера, реки и т. д.) со значительным содержанием взвешенных частиц неорганического (соединения трехвалентного железа, кремния и т. д.) и органического (ил, бактерии, водоросли и т. д.) происхождения. Эти воды нуждаются в тщательной предварительной обработке. С другой стороны, имеются практически чистые воды, которые требуют, может быть, только удаления солей жесткости.

Отметим, что выбор схемы предобработки воды в определенной степени связан с типом применяемых в установке мембранных модулей. Так, системы с полыми волокнами нуждаются в более тщательной предочистке, а трубчатые — в меньшей.

Для предварительной очистки в обратноосмотических установках применяют следующие основные схемы:

- 1) поверхностные воды: хлорирование — коагуляция — осаждение — очистка на песчаном фильтре;
- 2) вода повышенной жесткости: известковое или известково-содовое умягчение — очистка на песчаном фильтре;
- 3) вода с низким содержанием солей жесткости: система песчаный фильтр — цеолитовый фильтр.

На рис. VI-9 приведены варианты предварительной обработки на примере воды из загрязненной реки. Взвешенные частицы удаляются более или менее полно в зависимости от качества фильтрации. Химическая очистка с помощью хлорного железа приводит к образованию хлопьев, которые удаляются осаждением и фильтрацией. При этом вода очищается от взвесей, коллоидов и частично от органических загрязнений.

Зависимость характеристик работы установок обратного осмоса от времени для указанных видов предобработки (см. рис. VI-9) представлена на рис. VI-10. Как видно из рисунка, вода, в достаточной степени очищенная от взвешенных частиц, например питьевая (рис. VI-9, IV),

может длительное время обрабатываться без заметного снижения пропускной способности мембран (см. рис. VI-10). Аналогичные результаты получаются при химической обработке исходной воды с последующей тщательной фильтрацией (см. рис. VI-9 и VI-10, соответственно поток V и кривая пропускной способности V). Такая предобработка сравнительно проста, недорога и может быть рекомендована для использования в промышленных условиях.

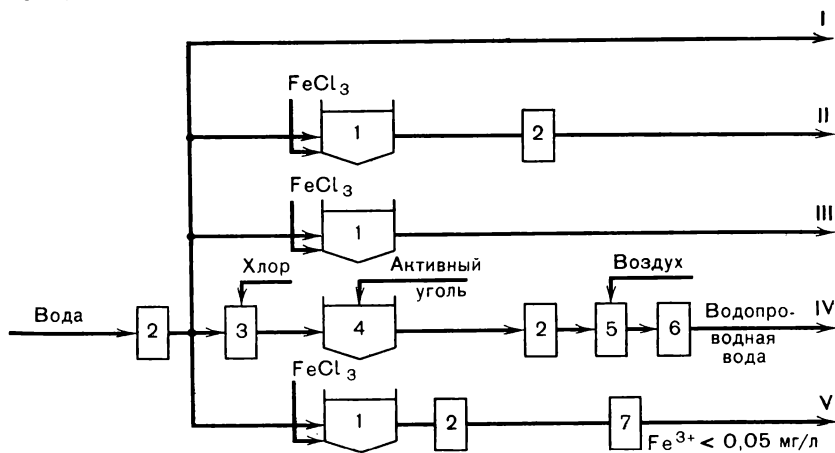
На загрязнение мембран оказывает также влияние скорость течения обрабатываемого раствора, рабочее давление и степень концентрирования. Увеличение скорости резко снижает загрязнение, в то время как увеличение давления и степени концентрирования приводит к большему загрязнению. Для того чтобы существенного загрязнения мембран не происходило, вода, подаваемая в аппарат обратного осмоса, должна иметь следующие показатели: мутность — не более 0,3 единицы; общее содержание гуминовых веществ (по перманганатной окисляемости) — не более 10 мг/л и содержание железа — не более 0,05 мг/л.

Если в результате работы все же происходит загрязнение мембран, следует периодически проводить их очистку. Простейший способ очистки — это сбрасывание давления на несколько минут и промывание аппарата сильным потоком воды. При этом загрязнения отслаиваются от мембраны и вымываются из аппарата. Больший эффект дает промывка мембран слабым раствором соляной кислоты (pH 3) с последующей окончательной промывкой сильным потоком воды. Еще более эффективна, если только позволяет конструкция аппарата, механическая очист-

РИС. VI-9.

Варианты (I—V) принципиальных схем предварительной обработки воды:

1 — отстойники шлама; 2 — песчаные фильтры; 3 — хлораторы; 4 — водохранилище; 5 — аэратор; 6 — биофильтр; 7 — песчаный фильтр тонкой очистки.



ка мембран мыльной шваброй в сочетании с промывкой кислотой и водой. Следует отметить, что загрязнения легче удаляются с мембран, если на стадии предварительной обработки использовалась химическая очистка.

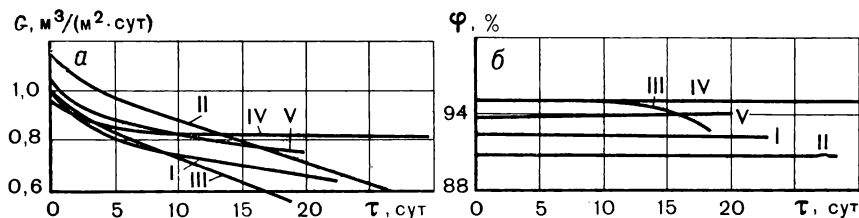
Предварительная очистка морской воды, как показали длительные испытания опытно-промышленной обратноосмотической опреснительной установки [193], сложнее, чем предочистка солоноватых вод, несмотря на то, что при опреснении морской воды обычно нет необходимости в очистке ее от солей жесткости (так как по экономическим соображениям степень извлечения пресной воды из морской невелика — примерно 30—40% и, следовательно, концентрирование солей в исходной воде мало). Сложность очистки морской воды связана с высоким содержанием в ней органических веществ (водоросли, ил, микроорганизмы и т. п.) и коллоидов кремния, которые обычной фильтрацией практически не удаляются. Для максимального их удаления перед песчаным фильтром морскую воду следует обрабатывать коагулянтom.

Микроорганизмы, если их полностью не удалить хлорированием, могут разрастаться в песчаном фильтре, что приводит к их прониканию через фильтр. Если же микроорганизмы не удалить, то они смогут разрастаться в обратноосмотическом аппарате и, возможно, будут использовать материал мембраны в качестве источника питания. Для устранения этой возможности устанавливают диатомитовый фильтр.

В связи с тем что неправильная эксплуатация системы предварительной обработки воды влечет за собой частые остановки всей технологической схемы опреснения, разработано устройство автоматического контроля за работой системы предочистки и ее управления [193].

РИС. VI-10.

Зависимость характеристик работы установок обратного осмоса от времени для различных вариантов предварительной обработки воды (см. варианты I—V, рис. VI-9).



Очень перспективно для обработки морской воды перед ее опреснением в обратноосмотической установке применение ультрафильтрации. Несмотря на то что капитальные затраты в этом случае оказались выше, чем на стандартную предочистку, для малых установок этот ме-

тод имеет существенные преимущества, связанные с простотой обслуживания ультрафильтрационных установок и смены модулей [193].

Сравнение затрат на установку производительностью 12 тыс. м³/сут, работающую на мягкой и жесткой воде, показало следующее: 1) при степени извлечения воды 60% затраты на опреснение жесткой воды чуть выше; 2) при 80%-ном извлечении — капитальные и эксплуатационные затраты на опреснение жесткой воды соответственно выше на 25 и 50%; 3) экономически более выгодны обратноосмотические установки, работающие на мягкой воде с высокой степенью извлечения.

Следует отметить, что и для очистки сточных вод (промышленных и бытовых) мембранными методами необходима предварительная их очистка. Причем выбор схемы предобработки сточных вод зависит от конкретного типа очищаемой воды и может основываться на рассмотренных выше принципах предварительной очистки вод перед обратноосмотическим обессоливанием.

ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

Обратный осмос и ультрафильтрация — относительно новые технологические процессы, которые за последние годы находят широкое применение для обработки морских, солоноватых, сточных и других вод. Роль этих процессов и их перспективу хорошо иллюстрируют материалы по обессоливанию различных вод [193, 194].

Ниже приводятся данные [193] о числе опреснительных установок и их производительности (по пресной воде) в различных районах нашей планеты на 1 января 1975 г.:

Район	Число установок	Общая производительность, тыс.м ³ /сут	Район	Число установок	Общая производительность, тыс.м ³ /сут
США	372	332	Арабский полуостров	153	552
Южная и Северная Америка (без США)	104	189	и Иран		
Европа (без СССР)	218	318	Азия и Индонезия	68	257
Африка	104	216	Австралия	10	8
			СССР	7	114

Из 1036 опреснительных установок общей производительностью 1986 тыс. м³/сут (по пресной воде) работает 268 обратноосмотических установок суммарной производительностью 170 тыс. м³/сут, что составляет 8,6%. Следует отметить быстрый темп увеличения доли обратноосмотических опреснительных установок и их производительности: за 3 года (с 1972 по 1974 г.) число их возросло в 3 раза. Ожидается [193], что к 1980 г. число обратноосмотических установок увеличится в шесть раз, и эта тенденция будет продолжаться до 2000 г. и, возможно, даль-

ше. Предполагается увеличение не только числа установок, но и их мощности. Так, Конгресс США санкционировал строительство опреснительного завода на основе сочетания обратного осмоса и электродиализа производительностью около 380 тыс. м³/сут пресной воды. Завод должен быть построен на р. Колорадо (штат Аризона) и начать работать в 1981 г.

Предварительно были рассмотрены еще два метода обессоливания — дистилляция и ионный обмен. Поскольку расчеты показали, что стоимость обессоливания воды дистилляцией будет на 20—30% выше стоимости воды, получаемой мембранными методами, то дистилляционный метод был отвергнут. Ионный обмен был отвергнут прежде всего потому, что при довольно большом солесодержании обрабатываемой воды (до 3200 мг/л) неизбежно будут образовываться огромные количества регенерационных вод и возникнет проблема их утилизации.

При экономических расчетах были использованы следующие основные исходные данные, полученные при анализе работы действующих промышленных установок:

Затраты	Дистилляция	Электродиализ	Обратный осмос
Капитальные, долл. за 1 л/сут	0,33—0,58	0,13—0,2	0,09—0,24
Эксплуатационные, долл. за 1 м ³	0,77—0,79	0,17—0,32	0,24—0,33

Суммарные капитальные затраты составят 149,5 млн. долларов, из них на обессоливание 70,3 млн. долларов, а на предварительную обработку воды — 56,0 млн. долларов. Эксплуатационные расходы составят 20,5 млн. долларов в год. Стоимость обессоленной воды при солесодержании в питьевой воде 857 мг/л должна составить 0,13 долл./м³.

Для водоснабжения жителей столицы Саудовской Аравии г. Риада создаются 5 обратноосмотических установок общей производительностью 120 тыс. м³ пресной воды в сутки [236]. Эти установки должны обессоливать воду с начальным содержанием солей 1200—1500 мг/л до 500 мг/л. Установки полностью автоматизированы. Каждая установка будет состоять из 10 обратноосмотических блоков, содержащих 140 модулей. Размеры одного блока 8,2×1,2×4,5 м. При коэффициенте извлечения воды 0,9 модули (например, рулонного типа) в блоке располагаются в соотношении 4:2:1 для улучшения гидродинамического режима их работы.

Таким образом, с учетом пуска разрабатываемых и проектируемых в настоящее время установок в 1980—1981 гг. производительность мембранных установок для обессоливания воды значительно возрастет [193—195, 215, 236—246] и составит около 50% производительности всех опреснительных установок.

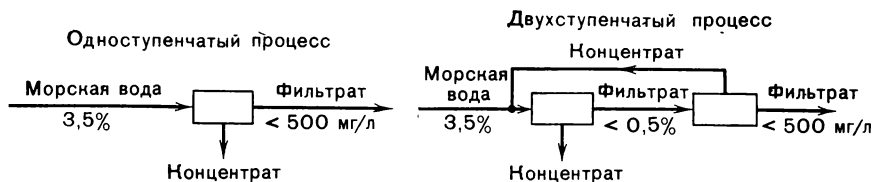
В зависимости от желаемого качества воды могут быть сконструированы одно- или двухступенчатые обратноосмотические установки для

опреснения морской воды (рис. VI-11). Основное различие между этими системами состоит в том, что мембраны для одноступенчатой установки должны обеспечить весьма высокую селективность (примерно 99,5%). К мембранам, используемым в двухступенчатой системе, такие высокие требования не предъявляются. Другим преимуществом двухступенчатого процесса опреснения морской воды является высокий коэффициент загрузки установки. Например, если один из насосов высокого давления выйдет из строя (рис. VI-12), установка в целом не остановится, как в случае одноступенчатого процесса. Одна секция установки всегда может быть использована для поддержания бесперебойного снабжения водой достаточно высокого качества. Отметим, что при производительности установки от 3800 м³/сут пресной воды и выше капитальные и эксплуатационные затраты на двухступенчатую систему очень не намного превышают аналогичные затраты на одноступенчатую.

Сравнение стоимости опреснения обратным осмосом и дистилляцией показало [193], что стоимость обратноосмотического опреснения на 10—40% ниже (в зависимости от местных условий, стоимости топлива и т. д.). Ожидается [193], что при дальнейшем усовершенствовании мембранных модулей и самих мембран в ближайшие годы стоимость опреснения морской воды обратным осмосом будет ниже на 40—50% по сравнению с опреснением дистилляцией. К другим основным преимуществам опреснения обратным осмосом по сравнению с дистилляцией относятся: работа установок при нормальной температуре; более низкие затраты энергии (примерно в 2 раза); отсутствие «теплового загрязнения» окружающей среды; отсутствие (или незначительная) коррозия;

РИС. VI-11.

Принципиальные схемы одно- и двухступенчатых обратноосмотических установок для опреснения морской воды.



сравнительно легкое достижение желаемого качества воды; низкие капитальные затраты на установки небольшой производительности; отсутствие ограничений для размещения установок; отсутствие необходимости в последующей обработке получаемой воды и др.

В местах с ограниченными ресурсами даже солоноватой воды имеет смысл проектировать установки с высокой степенью извлечения опресненной воды, что потребует увеличения числа ступеней и усложнения установки (рис. VI-13). По этой схеме около 60% воды извлекается по-

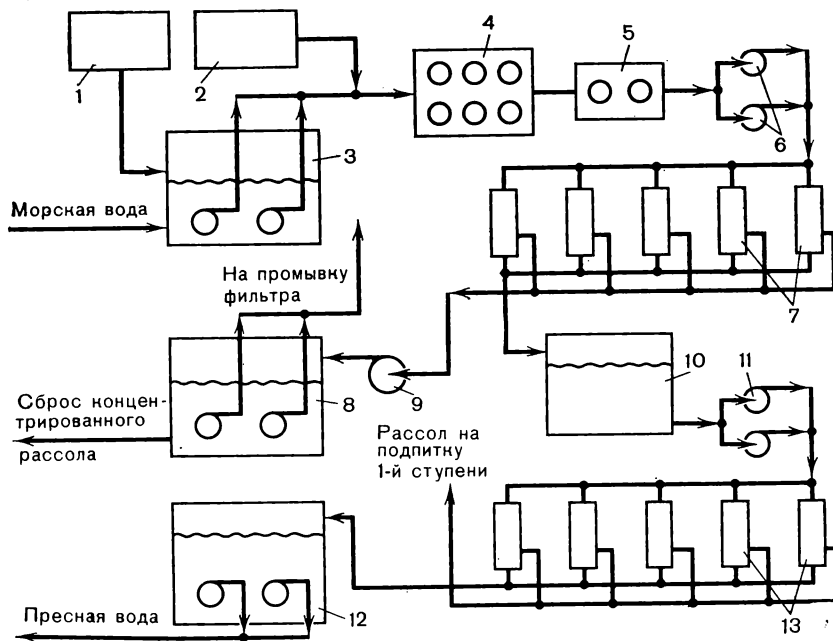
сле первой ступени, 20% — после второй и 10% — после третьей. Рассол каждой ступени используется в качестве питания последующей. По мере прохождения соленого раствора через каждую ступень концентрация соли увеличивается, что вызывает рост осмотического давления и необходимость повышения рабочего давления. В установках с высокой степенью извлечения чистой воды требуются мембраны с постепенно увеличивающейся селективностью.

Определение затрат на обратноосмотическое опреснение солоноватых вод представляет определенные трудности вследствие большого их разнообразия по составу. Кроме того, на стоимость оказывают влияние такие локальные факторы, как стоимость электроэнергии, труда, расстояния между установкой и источником солоноватой воды и т. п. Другими факторами, влияющими на стоимость опреснения, являются размеры установки и степень извлечения чистой воды. Затраты (N в долларах — долл. и центах — ц), иллюстрируемые рис. VI-14, включают

РИС. VI-12.

Схема двухступенчатой опреснительной установки производительностью 3800 м³/сут:

1 — хлорирующее устройство; 2 — pH-метр; 3 — питающая насосная станция; 4 — песчаный фильтр; 5 — деаэрактор; 6 — насосная станция I ступени; 7 — мембранные секции I ступени; 8 — сборник концентрата; 9 — рекуперативная турбина; 10 — промежуточный сборник для питания II ступени; 11 — насосная станция II ступени; 12 — сборник пресной воды; 13 — мембранные секции II ступени.

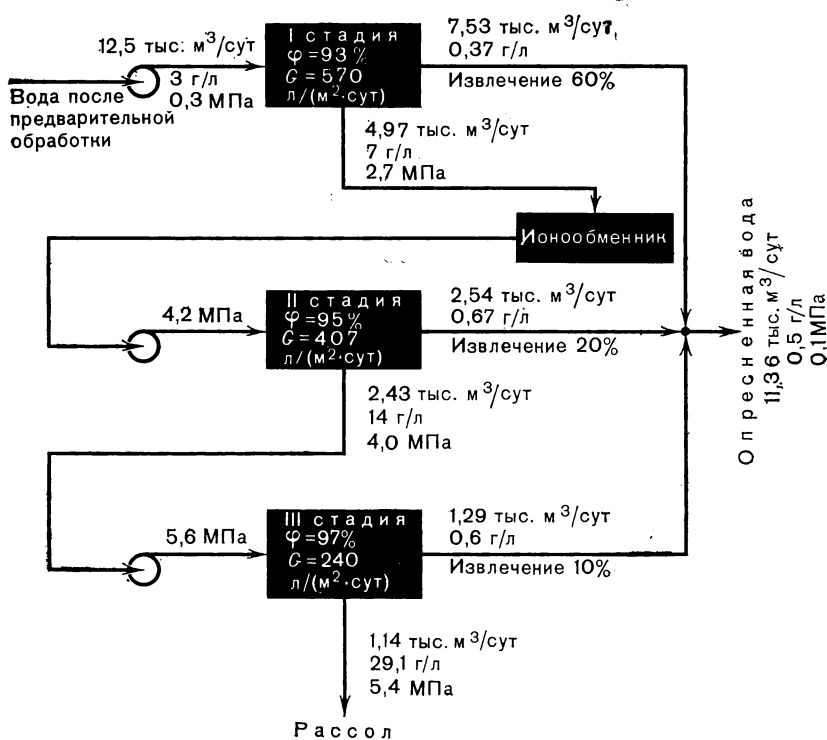


стоимость мембранных модулей, трубопроводов, аппаратуры, предварительной обработки воды и т. п., за исключением стоимости перекачивания по трубам солоноватой воды и доставки ее к установке, распределения полученной воды и распределения рассола. Смешение обессоленной воды с исходной солоноватой для получения питьевой воды с солесодержанием 500 мг/л также принимается во внимание там, где это экономически выгодно.

Распределение капитальных и эксплуатационных затрат на обратноосмотические установки производительностью 11 тыс. м³/сут пресной воды при различной степени извлечения воды представлено на рис VI-15. Анализ рисунка показывает, что для установки, регенерирующей воду до 60%, стоимости обессоливания и предварительной очистки примерно равны. В установке с 95%-ной степенью извлечения вклад стоимости предварительной обработки воды намного меньше. Это объясняется тем обстоятельством, что в этом случае в установку подается ис-

РИС. VI-13.

Схема 3-ступенчатой установки для опреснения солоноватой воды с 90%-ной степенью извлечения пресной воды.



ходного раствора меньше и, следовательно, габариты аппаратуры для предварительной очистки должны быть меньше. Подобное соотношение наблюдается и для эксплуатационных расходов. На капитальные и эксплуатационные затраты обратноосмотических опреснительных установок существенное влияние оказывают также производительность мембранного модуля и всей установки (рис. VI-16 и VI-17).

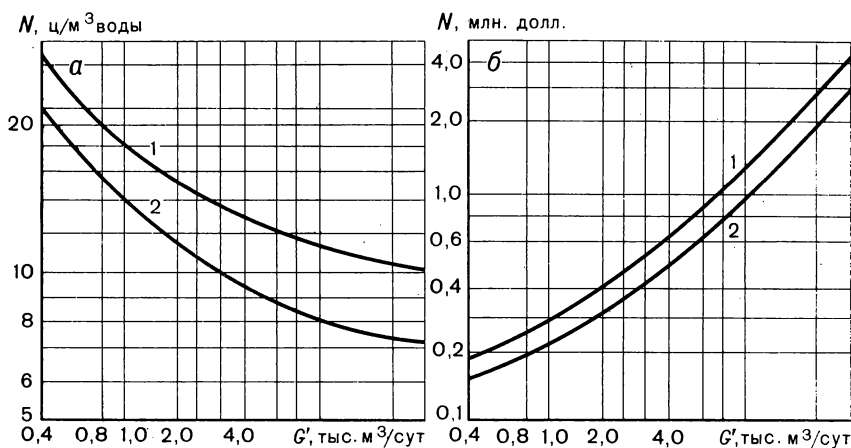
Анализ работы действующих установок показал [193], что многие обратноосмотические опреснительные установки имеют относительно низкий фактор загрузки. Это объясняется двумя основными причинами, на которые следует обращать особое внимание при широком внедрении мембранной технологии: 1) некоторые установки не снабжены соответствующими системами предварительной обработки; 2) технический персонал ряда промышленных установок недостаточно квалифицирован.

Опыт 5-летней эксплуатации крупной обратноосмотической опреснительной установки производительностью 14 тыс. м³/сут позволил установить следующее [237]. Спиральные модули ROGA 4100 и ROGA 4160 работают надежно длительное время (3—4 года). При этом в год производилась замена 5—6% общего числа модулей. Очистка мембран производилась периодически: через каждые 20 дней — водой в течение

РИС. VI-14.

Зависимость капитальных (а) и эксплуатационных (б) затрат от производительности обратноосмотической опреснительной установки.

1 — начальная концентрация NaCl 5 г/л; 2 — то же, 1 г/л.



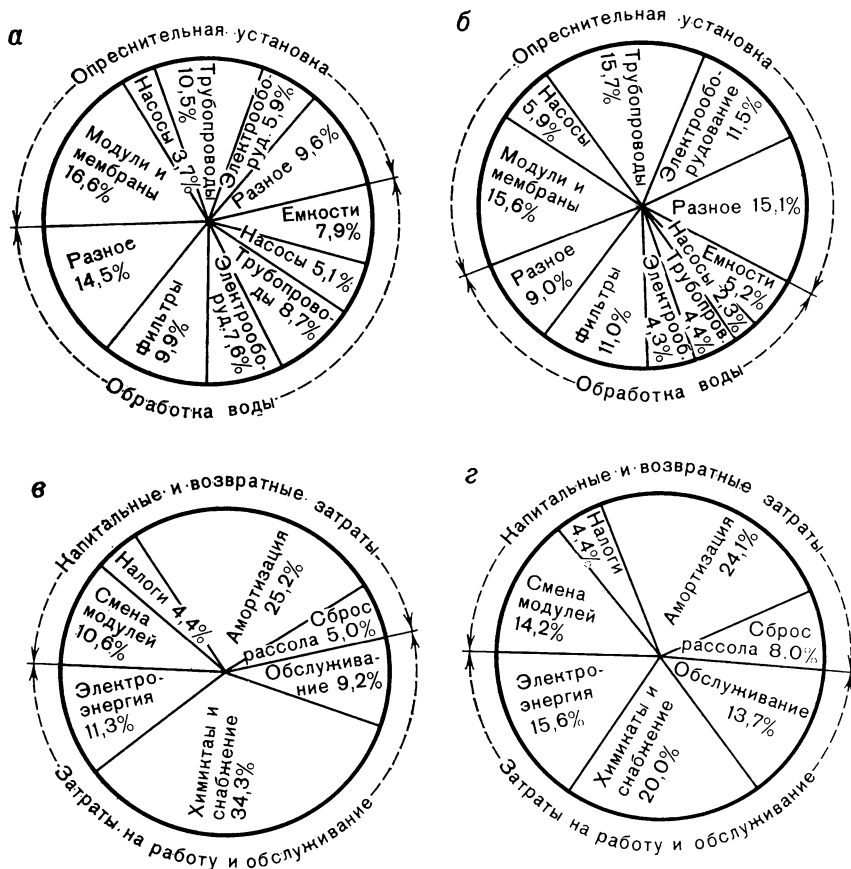
2 ч и через каждые 6 мес — химическая в течение 8 ч. Общее время, необходимое для очистки, составляло 50 ч в год. Наиболее рациональной схемой обратноосмотического опреснения оказался вариант, включающий тщательную предочистку воды, что обеспечивает длительную стабильную работу мембраны без промывки.

Расход энергии при обессоливании морской воды обратным осмосом с учетом транспорта воды, предварительной обработки и т. д. составил 8 кВт·ч на 1 м³ пресной воды [238]. Аналогичные расходы при опреснении дистилляцией составили 32—34 кВт·ч. Расход энергии при обратноосмотическом обессоливании может быть снижен до 4 кВт·ч на 1 м³ пресной воды, если будет осуществлена регенерация энергии опресняемого раствора.

Срок окупаемости обратноосмотической установки производительностью 5 тыс. м³/сут по обессоленной воде (солесодержание в исходной

Рис. VI-15.

Распределение капитальных (а, в) и эксплуатационных затрат (б, г) на обратноосмотическую установку с рулонными модулями производительностью 11 тыс. м³/сут пресной воды при степени извлечения воды 60% (а, б) и 95% (в, г).



воде 2 г/л) составляет 1,1 года [239]. При расчете принимались следующие основные исходные данные: продолжительность работы установки 10 лет, срок работы рулонных модулей 4 года, количество затрачиваемой энергии 2,5 млн. кВт/год, стоимость исходной воды 0,0156 долл/м³, существующая стоимость обессоливания 0,32 долл/м³, удельный расход энергии 1,5 кВт·ч/м³ пресной воды, мощность всех насосов 314 кВт. Площадь, занимаемая установкой, составляет всего 17,3×10 м.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Проблема очистки сточных вод с каждым годом становится все более актуальной. В нашей стране развитие экономики основано на всенародной собственности на средства производства и природные ресурсы и является плановым. Поэтому имеются большие возможности для охраны природы, в том числе предотвращения загрязнения водоемов.

За последние годы Коммунистическая партия и Советское правительство приняли ряд постановлений, в которых перечисляются меры,

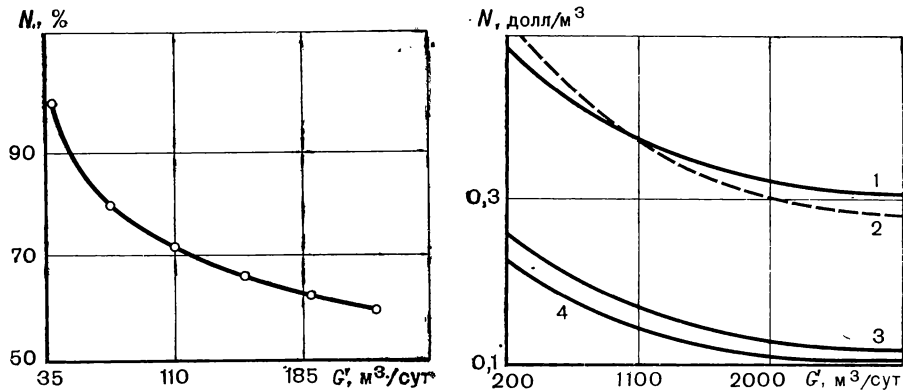
РИС. VI-16.

Зависимость капитальных затрат на установку от производительности мембранного модуля (производительность установки 11 тыс. м³/сут, $x_1=3$ г/л, степень извлечения воды (60%).

РИС. VI-17.

Зависимость затрат от производительности установок:

1 — полная стоимость двухступенчатой установки на основе РФЭ; 2 — то же, для одноступенчатой на основе ФЭВ; 3, 4 — стоимость оборудования для предварительной обработки воды соответственно для одно- и двухступенчатых установок.



необходимые для улучшения охраны природы и более рационального использования водных ресурсов нашей страны, в том числе отмечается необходимость тщательной очистки сточных вод перед сбросом их в во-

доем, разработка и внедрение технологических схем с замкнутым оборотом воды. В связи с этим все большее внимание исследователей и инженеров уделяется модификации действующих и разработке новых методов обработки стоков. Среди последних особое место занимают обратный осмос и ультрафильтрация.

В отличие от традиционных методов очистки воды обратный осмос и ультрафильтрация позволяют одновременно очищать воду от органических и неорганических компонентов, бактерий, вирусов и других загрязнений. При этом часто удается довести концентрат до уровня, при котором становится рентабельной регенерация растворенных веществ, а очищенную воду использовать для нужд производства или бытовых целей. Таким образом, эти методы позволяют одновременно решать проблемы водоснабжения, водоочистки и утилизации ценных отходов [1, 2, 5—12, 192—205].

Изучался процесс очистки воды от микроорганизмов ультрафильтрацией. Разделению подвергались растворы 6 различных типов микроорганизмов при концентрациях до 160 000 единиц на кубической миллилитр. В десяти опытах очищенная вода была полностью стерильна и лишь в одном в ней были обнаружены бактерии, что авторы объясняют возможным дефектом мембраны или случайным попаданием бактерий в систему [6]. Данные, приведенные в работе [5], показали, что на мембранах отечественного производства оказывается возможным проводить очистку сточных вод от самых различных по природе растворенных веществ. Ниже приведены примеры применения обратного осмоса и ультрафильтрации в схемах очистки сточных вод ряда производств.

Очистка жидких радиоактивных отходов низкого уровня активности. Эти отходы составляют большую часть отходов в атомной энергетике, радиационнохимической промышленности и радиохимических производствах. Сбросные воды — отходы низкого уровня активности с удельной активностью меньше 10^{-7} Ки/л — из-за большого объема захоронять нецелесообразно. Поэтому они подвергаются обработке: вода очищается до предельно допустимых концентраций по всем присутствующим изотопам, а сами изотопы концентрируются до минимально возможного объема и в таком виде передаются на захоронение. Современные схемы очистки сбросной воды являются чрезвычайно сложными и требуют значительных расходов дорогостоящих химических реагентов.

Эксперименты по применению обратного осмоса для очистки и концентрирования сбросной воды проводились на модельных радиоактивных растворах и на сбросных водах [200]. Было показано, что во всех опытах на модельных растворах активность воды после очистки снижается на 2—3 порядка. Последующие испытания, проведенные на реальной сбросной воде, подтвердили высокую эффективность обратноосмотической очистки радиоактивных отходов. В частности, применяя ацетатцеллюлозные мембраны, удается на два порядка снизить активность сбросных вод и достигнуть 100-кратного уменьшения их объема.

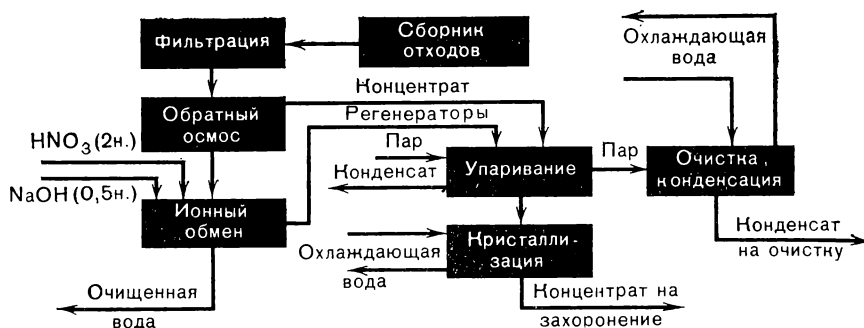
Для изучения влияния радиоллиза ацетатцеллюлозных мембран на технологические показатели проводилось облучение образцов мембран на кобальтовом γ -источнике [1]. Снижение селективности с одновременным повышением проницаемости, происходящем за счет деструкции ацетатцеллюлозы, оказалось весьма малым до значения поглощенной дозы 20 кДж/кг (2 Мрад). Расчеты показали, что в процессе обработки жидких отходов низкого уровня радиоактивности срок службы мембран не будет лимитироваться радиолитическими процессами.

На основе проведенных исследований были разработаны варианты технологических схем очистки и концентрирования сбросных вод с использованием обратноосмотических установок [206], которые позволяют сократить число стадий переработки и резко снизить расход химических реагентов (рис. VI-18).

Очистка сточных вод целлюлозно-бумажных производств. В целлюлозно-бумажной промышленности расход воды на выработку 1 т бумаги, включая производство полуфабрикатов, колеблется в пределах 100—1500 м³. Производство целлюлозы и бумаги отличается от других отраслей промышленности высокой насыщенностью сточных вод мине-

РИС. VI-18.

Схема очистки радиоактивных сточных вод низкого уровня активности с использованием одноступенчатой обратноосмотической установки [206].



ральными и органическими веществами. Только в процессе получения волокнистого сырья в раствор переходит от 37 до 1708 кг органических веществ на 1 т волокна, которые при отсутствии системы очистки сточных вод попадают в водоемы.

При производстве небеленой сульфатной целлюлозы, некоторых сортов бумаги и тарного картона к качеству производственной воды высоких требований не предъявляется, а в производстве беленой целлюлозы для высших сортов бумаги и особенно целлюлозы для химической переработки качественные показатели используемой воды имеют огромное значение.

При производстве бумаги, картона и древесностроительных плит сточные воды загрязнены в основном взвешенными неорганическими веществами, волокном и в незначительной степени растворенными веществами; при производстве целлюлозы — растворенными органическими и минеральными веществами, а также взвешенным волокном. Стоки вспомогательных цехов по производству химикатов и регенерации содержат минеральные растворенные и взвешенные вещества. Сточные воды целлюлозных заводов содержат также взвешенное волокно, попадающее в стоки при промывке и сортировке целлюлозы, а также при многократных процессах разбавления и сгущения.

Особое место в стоках сульфатно-целлюлозного производства занимают конденсаты выпарного и варочного цехов, в которых почти нет минеральных и взвешенных веществ, но характерно значительное содержание фенолов и сернистых соединений, поэтому они являются наиболее токсичными стоками с высоким показателем БПК.

Одна из важнейших проблем при очистке промышленных стоков — их обезцвечивание. Цветность воды уменьшает проницаемость солнечных лучей, снижает эффективность фотосинтеза растений и содержание растворенного кислорода в воде, придает воде специфический запах и увеличивает расход хлора на ее обработку.

Внутрицеховые системы очистки позволяют очищать стоки в основном от взвешенных веществ. Стоки с остальной частью загрязнений поступают на общезаводские очистные сооружения, которые оснащены оборудованием для механической, биологической и химической очистки.

Для механической очистки широко применяются отстаивание, фильтрация, флотация. Этими методами удаляются в основном взвешенные вещества, причем на контактных осветителях эффект очистки составляет 98—99%. Биологическая очистка позволяет снизить БПК на 88—90%. Применение химической очистки после биологической снижает цветность воды с 2000—2500° по платино-кобальтовой шкале до 50—100°, а БПК₅ — с 10—25 мг О₂ до 3—5 мг О₂ на 1 л. Одним из недостатков химической очистки является образование большого количества осадка, обезвоживание которого представляет определенную трудность. Кроме того, метод химической очистки стоков требует больших капитальных и эксплуатационных затрат.

В связи с повышением требований к очистке сточных вод за последние годы проводятся большие исследования и разрабатываются новые физико-химические методы обработки стоков, среди которых ввиду большой перспективности особое место занимают обратный осмос и ультрафильтрация.

Был проведен ряд исследований по разделению компонентов как в реальных сточных водах, так и в модельных растворах, близких по составу к промышленным стокам, на ацетатцеллюлозных мембранах. Результаты исследований по переработке промышленных стоков представлены в табл. VI, 4 (при $P=7,0$ МПа).

Анализ данных, приведенных в табл. VI, 4, показывает, что почти во всех случаях наблюдается хорошее отделение растворенных веществ и микроорганизмов. Следует особо отметить, что очищенная с помощью мембран вода может быть использована в замкнутых оборотных схемах водоснабжения. Во многих случаях в сульфатном и сульфитном процессах применение полупроницаемых мембран позволяет регенери-

ТАБЛИЦА VI,4

**Результаты разделения компонентов стоков
целлюлозно-бумажных производств**

Разделяемый раствор	Содержание бактерий, минеральных и органических веществ		Проницаемость, л/(м ² ·ч)
	исходный раствор	очищенная вода	
Сточная вода до хлорирования, число бактерий на 1 мл	100 000	Стерильна	52,7
Сточная вода после хлорирования, бактерий на 1 мл	400	»	49,5
Раствор диоктилсульфосукцината натрия, мг/л	370	0,5	41,3
Раствор алкилбензолсульфоната нат- рия, мг/л	512	0,6	40,6
Коричневый лигнинный раствор (кислый), %	10,4	>0,1	27,2

ровать ценные продукты и концентрировать отходящие воды. При этом оказалось возможным вводить концентраты в обычную систему регенерации химикатов, а очищенную воду повторно использовать в производстве.

Основной целью многочисленных исследований эффективности очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности с помощью полупроницаемых мембран было получение необходимых данных для инженерных расчетов установок очистки и концентрирования сильно разбавленных сточных вод. Оценка эффективности очистки различных типов сточных вод заключалась в определении химического потребления кислорода (ХПК), биохимического потребления кислорода (БПК), окисляемости раствора, степени удаления ионизированных солей в виде хлоридов из стоков после отбелки и сухого остатка с подразделением на органическую и минеральную части, значений pH; в спектрофотометрическом определении оптической плотности или цветности в градусах платино-кобальтовой шкалы как меры концентрации лигнина.

В исследованиях, проведенных на Байкальском целлюлозном заводе, в качестве объектов были выбраны воды после химической и био-

логической очистки, стоки «черного» потока и конденсаты выпарных цехов. Исследования проводились на ацетатцеллюлозных мембранах, характеристики которых по стандартному 2%-ному раствору NaCl приведены в табл. VI,5 и ниже:

Тип мембраны	Давление, МПа	Проницаемость, л/(м ² ·ч)	Селективность, %
А (плотная)	10,0	3,5	32
Б (средней плотности)	0,4	3,2	8
То же	10,0	28,5	12

В табл. VI,5 приведены некоторые результаты исследования очистки сточных вод с помощью этих мембран.

ТАБЛИЦА VI,5

Результаты очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств обратным осмосом [207]

Тип сточной воды	Цветность, градусы		Селективность по цветности, %	Окисляемость, мг/л		Селективность по окисляемости, %	Проницаемость, л/(м ² ·ч)
	исходная вода	фильтрат		исходная вода	фильтрат		
«Белый поток»*	360	22	94,0	184	14,8	92,0	16,1
«Черный поток»*	2620	25	99,0	640	32,0	95,0	21,0
Смешанный поток	2130	10	99,5	320	15,2	95,4	20,0
Конденсаты выпарных цехов	3210	17	99,4	610	47,2	92,4	19,1
После биологической очистки	3620	24	99,3	408	5,6	98,8	26,2

* «Белый» и «черный» потоки — сточные воды соответственно после стадии отбелки целлюлозы и после стадий механической обработки древесины и ее варки.

Сравнение технологических характеристик мембран двух типов (А и Б) приведено ниже:

Анализируемый раствор	Давление, МПа	Проницаемость, л/(м ² ·ч)	Цветность, град	Окисляемость по O ₂ , мг/л	Плотный остаток, мг/л	
					минеральный	органический
После мембраны А	10,0	5,8	77	31	65	10
После мембраны Б	0,4	3,2	102	35	105	15
Исходные стоки	—	—	880	277	240	265

Возможность получения чистой воды с одновременным концентрированием растворенных веществ обратным осмосом изучалась на мембране *А* при давлении 10,0 МПа (для исследований была взята вода после химической очистки):

Степень уменьшения объема стоков	Проницаемость, л/(м ² ·ч)	Цветность, град	Окисляемость (по O ₂), мг/л
1,5	12,5	24	21
2,0	12,4	15	21
3,0	12,3	14	21
4,0	12,2	13	21
5,0	12,0	22	32
Исходная вода	—	120	140

Вода, очищенная по технологии Байкальского целлюлозного завода, имеет цветность около 100° и окисляемость (по O₂) 60—100 мг/л. Таким образом, при концентрировании стоков после химической очистки методом обратного осмоса в фильтрате получена вода повышенного качества.

На конденсате выпарного цеха исследовалась проницаемость и эффективность очистки на мембранах *Б* в зависимости от рабочего давления:

Давление, МПа	Проницаемость, л/(м ² ·ч)	Цветность, град	Окисляемость (по O ₂), мг/л	Селективность по окисляемым веществам, %
0,4	3,0	89	34	91,1
2,5	11,7	36	34	91,1
7,5	22,7	35	36	91,0
10,0	26,5	36	40	89,5
Исходный раствор	—	1450	380	—

Аналогичные исследования были проведены на ультрафильтрационных полиэлектролитных мембранах с целью сравнения эффективности обработки жидких отходов после щелочения методом известкования и адсорбции активированным углем. Использовались [197] полиэлектролитные мембраны UM-1 и UM-2 фирмы «Амикон Корп.» со средней молекулярной массой 10 000 и 1000 соответственно. Очистка проводилась в две ступени при давлении 0,65 МПа. В табл. VI,6 обобщены результаты обработки стоков от варки хвойной и лиственной целлюлозы как с помощью серии полиэлектролитных мембран, так и методами известкования и адсорбции активированным углем. Использование мембран

UM-1 и UM-2 позволяет обесцвечивать воду на 99%, снижать ХПК на 64% и содержание твердого остатка на 43%.

С целью определения места обратного осмоса в технологической схеме очистки стоков было проведено изучение процесса деминерализации стоков от щелочения целлюлозы после частичной их обработки

ТАБЛИЦА VI,6

Результаты обработки стоков от варки хвойной и лиственной целлюлозы

Показатели очистки	Исходный раствор	Вода после очистки			
		на мембранах UM-1	на мембранах UM-1 и UM-2	известкованием	известкованием и адсорбцией
Лиственная целлюлоза					
pH	10,5	10,4	9,5	7,0	8,7
Цветность, град	1200	100	10	110	5
ХПК (по O ₂), мг/л	1330	620	500	555	84
БПК, мг	266	214	—	134	43
Твердый остаток, мг/л	2620	2020	—	2680	2140
Содержание Cl ⁻ , мг/л	516	517	517	526	503
Хвойная целлюлоза					
pH	9,7	9,9	9,1	7,4	—
Цветность, град	12 750	180	35	720	5
ХПК (по O ₂), мг/л	2705	542	384	763	241
БПК (по O ₂), мг/л	406	307	240	234	—
Твердый остаток, мг/л	6440	4450	4470	5730	5170
Содержание Cl ⁻ , мг/л	1990	1927	1900	1880	1810

известкованием и адсорбцией активированным углем. Результаты этого исследования на ацетатцеллюлозных мембранах приведены в табл. VI,7.

Из данных предварительных лабораторных исследований видно, что использование полиэлектролитных мембран дает хорошие результаты по снижению цветности и ХПК для стоков после щелочения. Этот метод более эффективен, чем метод известкования, для сточных вод с высокими значениями цветности и ХПК. Присутствие макромолекулярных веществ в необработанных стоках приводит к понижению проницаемости, но одновременно и к повышению эффективности очистки по сравнению с обработкой стоков более высокого качества (после обработки на активированном угле), где макромолекулы удалены.

Поскольку срок службы мембран определяется по ухудшению качества очистки, то добавление макромолекулярных веществ для улучшения задерживания растворенных веществ сможет улучшить этот по-

казатель. Использование ацетатцеллюлозных мембран может снизить содержание растворенных веществ в необработанных стоках до уровня, позволяющего осуществлять повторное использование очищенной воды.

Первоначальные данные о применимости ультрафильтрации для очистки стоков не были такими многообещающими, как для обратного осмоса, поскольку «грубые» ультрафильтрационные мембраны пропу-

ТАБЛИЦА VI,7

**Результаты деминерализации стоков
от щелочения целлюлозы**

Показатели очистки	Характеристика стоков			Мембранная очистка		
	необработанный поток	после известкования	после известкования и адсорбции	необработанный поток	после известкования	после известкования и адсорбции
pH	11,7	—	—	—	—	—
Цветность, град	2800	405	5	5	5	5
ХПК (по O ₂), мг/л	1460	702	173	42	36	42
БПК (по O ₂), мг/л	523	324	105	41	27	22
Твердый остаток, мг/л	4240	3890	3500	152	192	256
Содержание Cl ⁻ , мг/л	787	751	751	56	51	111
Проницаемость, л/(м ² ·ч)	—	—	—	22,2	21,6	38,5

скали большую часть низкомолекулярных веществ. Однако последующие работы показали большую перспективность ультрафильтрации. В табл. VI,8 приведены данные по эффективности очистки различных стоков на ацетатцеллюлозных ультрафильтрационных мембранах при давлении 0,4 МПа [197].

ТАБЛИЦА VI,8

**Эффективность очистки стоков
на ацетатцеллюлозных мембранах**

Вид обрабатываемого щелока	Проницаемость, л/(м ² ·ч)	Селективность, %			
		твердый остаток	сахара	БПК	цветность
От варки на кальциевом основании ($x_1=10\%$)	15,2	59	7	48	94
От варки на аммониевом основании					
$x_1=10\%$	10,2	59	4,7	44	82
$x_1=1\%$	44,0	56	—	56	96

Проницаемость при очистке 10%-ных растворов была намного выше, чем можно получить на плотных мембранах, производительность которых составляет лишь 2,5—5 л/(м²·ч). Задерживание лигниновых соединений, обуславливающих цветность, тоже высоко, но другие компоненты задерживаются гораздо хуже. Ультрафильтрация может найти широкое применение в тех случаях, когда предпочтительнее высокая производительность и низкая стоимость оборудования в результате применения небольших давлений, чем глубокая очистка.

Исследование эффективности метода обратного осмоса было более подробно проведено в экспериментах по очистке десяти наиболее важных видов разбавленных сточных вод варочного процесса. Большое внимание уделялось регенерации сконцентрированных в отходящем потоке веществ. Исследовались стоки варочного процесса, включая промывную воду кислой сульфитной, нейтральной сульфитной, щелочной сульфатной варок, стоки отбелного цеха сульфитной целлюлозы (с различных ступеней отбелки), а также промывная вода и стоки со ступени хлорирования при отбелке сульфатной целлюлозы, сточные воды с установок окорки и конденсаты выпарки сульфитной варки. Значения pH стоков регулировались в пределах 2,0—8,0 с целью предотвращения гидролиза ацетатцеллюлозных мембран. Когда было необходимо избежать засорения мембранных элементов с близко расположенными мембранами, проводилась дополнительная обработка фильтрованием. Такой необходимости не было при использовании элемента с каналами диаметром до 8 мм, где поток жидкости проходит с большой скоростью.

Исследования показали, что из различных типов мембран наилучшими для очистки стоков варочного процесса оказались плотные мембраны. В экспериментах использовались мембраны фирм «Дженерал Атомик Корп.» и «Хавенс». Оказалось, что проницаемость этих мембран зависит от рабочего давления (в пределах 1,4—4,6 МПа). В табл. VI, 9 показаны результаты очистки стоков первой ступени отбелки сульфитной целлюлозы на трубчатых мембранах фирмы «Хавенс» разной плотности при давлении 4,0 МПа.

Проницаемость и содержание растворенных веществ в очищенной воде увеличиваются с уменьшением плотности мембран. На плотных мембранах ХПК уменьшается на 94%, содержание хлоридов — на 92%. Отмечается хорошее обесцвечивание воды. Появляется также возможность регенерации растворенных компонентов благодаря большой степени концентрирования.

Более поздними исследованиями [197] была показана возможность концентрирования растворенных веществ до уровня 100 г/л и более. Это очень важно для дальнейшей обработки стоков целлюлозного производства, поскольку выпаривание и сжигание экономически целесообразны лишь при концентрации растворенных веществ свыше 10%. Таким образом, было установлено, что обратный осмос можно эффективно использовать для очистки и концентрирования разбавленных стоков,

которые создают наибольшие проблемы для целлюлозно-бумажной промышленности. Для разбавленных стоков с промывки целлюлозы также требуются изыскания эффективных и экономических методов обработки. Растворенные компоненты, содержащиеся в этих водах, на 10—20 % состоят из веществ, образующихся в процессе варки древесины. Стандартные методы очистки таких стоков недостаточно эффективны. В результате обработки промывной воды после кислой сульфитной варки методом обратного осмоса на плотных мембранах было очищено 90 % воды с 98 %-ным снижением содержания сухого остатка и 91—95 %-ной эффективностью очистки по ХПК и БПК. Обесцвечивание, пеногашение и удаление запаха были хорошими. Эффективность очистки ухудшалась, когда степень концентрирования превышала 10 %, но возвращением низкокачественной воды с последних секций аппарата на вход было достигнуто увеличение концентрации стоков по сухому остатку до 98 %. Проницаемость мембран в этих опытах составляла 8,5—27,0 л/(м²·ч) при рабочем давлении 4,6 МПа.

ТАБЛИЦА VI.9

Результаты очистки сточных вод первой ступени
отбелки сульфатной целлюлозы

Мембрана		Характеристика стоков				
тип	проницае- мость, л/(м ² ·ч)	твердый остаток, мг/л	ХПК (по O ₂), мг/л	содержание хлоридов, мг/л	pH	оптическая плотность, град
Исходные стоки						
		1960	945	430	2,2	875
Потоки очищенной воды						
А (плотная)	11,1	14	100	36	2,6	19
Б (средней плотности)	12,3	72	132	251	2,2	26
В (грубая)	19,1	822	516	400	2,3	363
Поток концентрата						
А (плотная)	—	12 120	6 655	3 260	2,2	8 040
Б (средней плотности)	—	6 940	4 366	1 964	1,9	5 480
В (грубая)	—	5 160	3 405	852	2,2	3 170

Подобные результаты были получены и при обработке других видов сточных вод. Во всех случаях очищенная вода была высокого качества, за исключением конденсатов стадии выпарки, обработка которых затруднена в связи с наличием низкомолекулярных летучих кислот, особенно уксусной. Полученные результаты позволили разработать ряд технологических схем очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности с использованием мембранных аппаратов.

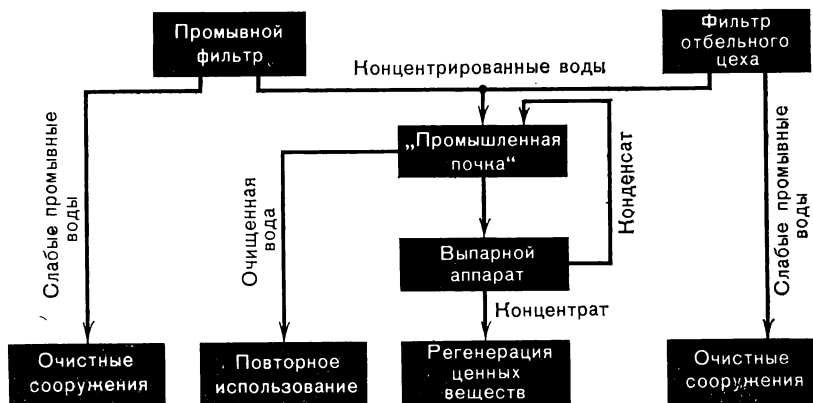
Мембранные аппараты для очистки стоков в США получили название «промышленных почек» [197]. На рис. VI-19 представлена одна из возможных схем очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств с применением «промышленной почки» и регенерацией ценных компонентов.

С помощью мембранных аппаратов можно уменьшить также общее потребление свежей воды. Исходные стоки с содержанием 0,5% растворенных веществ могут быть сконцентрированы до 8—10% при давлении 4,2 МПа с получением чистой воды, пригодной для повторного использования без дополнительной обработки. Концентрат содержит 90—96% начальных БПК и ХПК. Очищенная вода практически не имеет цвета, запаха и пены, в ней остаются в основном ионы натрия и кальция, а также сульфат-, карбонат- и ацетат-ионы. Проницаемость мембран изменяется от 8,5 до 25 л/(м²·ч) в зависимости от условий эксперимента и вида обрабатываемого раствора. На основании этих исследований на заводе нейтральной сульфитной целлюлозы «Грин Бай Покаджинг» (США) была разработана технологическая схема очистки сточных вод, которая позволяет уменьшить на 4150 м³ в сутки потребление свежей воды, а также получить гораздо меньше концентрированных стоков, которые в дальнейшем будут выпариваться и сжигаться на действующей установке «Флиосолидс». В предложенной схеме запроектирована установка обратного осмоса производительностью 4500 м³/сут.

Преимущества мембранных методов обусловили создание в США научного центра по их изучению применительно к очистке сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности. Подход к решению проблемы заключается в максимальной обработке стоков непосредственно в про-

РИС. VI-19.

Схема очистки сточных вод отбелного цеха целлюлозно-бумажного производства с использованием «промышленной почки».



изводственных цехах предприятия, благодаря чему обеспечивается возможность повторного использования очищенной воды и регенерация ценных органических веществ. Обратный осмос и ультрафильтрация могут стать более эффективными средствами очистки разбавленных сточных вод, чем традиционные методы.

Очистка стоков гальванических производств. Наиболее перспективной сферой применения динамических мембран (см. стр. 83) является очистка сточных вод, загрязняющими компонентами которых являются катионы (в особенности многовалентные), коллоидные и взвешенные частицы. Другим возможным применением этих мембран является обработка природных кислых вод, когда не требуется глубокое обессоливание. При этом вода практически полностью будет очищаться от бактерий, вирусов, коллоидов и взвесей, а содержание растворенных в ней веществ снизится примерно в два раза. Во многих случаях это делает воду пригодной для технических и бытовых целей.

Большой интерес для очистки сточных вод, растворенные вещества которых могут легко переходить в коллоидную форму, представляют динамические мембраны. К этому типу сточных вод относятся, в частности, промывные воды гальванических производств. Эти воды отличаются высокой токсичностью и перед сбрасыванием в водоемы подвергаются глубокой очистке. В настоящее время наиболее распространены химические методы очистки, характеризующиеся высокой стоимостью и большим расходом химических реагентов. Так, очистка хромсодержащих сточных вод включает стадии восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного сульфатом натрия или серной кислотой, нейтрализации полученного раствора едким натром или гидратом окиси кальция, отделения полученного осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в отстойниках. Причем на 1 кг CrO_3 расходуется около 5 кг кислот и щелочей. Указанные методы имеют и ряд других недостатков. Так, осадок, полученный в отстойниках, содержит много влаги и подвергается обезвоживанию на вакуум-фильтрах. Высушенный осадок, как правило, не перерабатывается и вывозится на захоронение.

В то же время промывные воды гальванических производств обычно содержат ионы тяжелых металлов, которые при изменении pH раствора способны образовывать коллоидные частицы гидроокисей, и, таким образом, в принципе возможна очистка этих вод с помощью динамических мембран. Проведенные исследования [102] показали, что задержание динамическими мембранами трехвалентных катионов составляет $\sim 96\%$, а двухвалентных $\sim 92\%$ при достаточно высокой пропускной способности.

Интересно отметить, что довольно близкие величины селективности по каждому иону наблюдаются независимо от вида мембранообразующей гидроокиси и наличия в растворе других ионов. Это позволяет предположить, что динамические мембраны могут использоваться для очистки как индивидуальных, так и смешанных сточных вод гальванических производств.

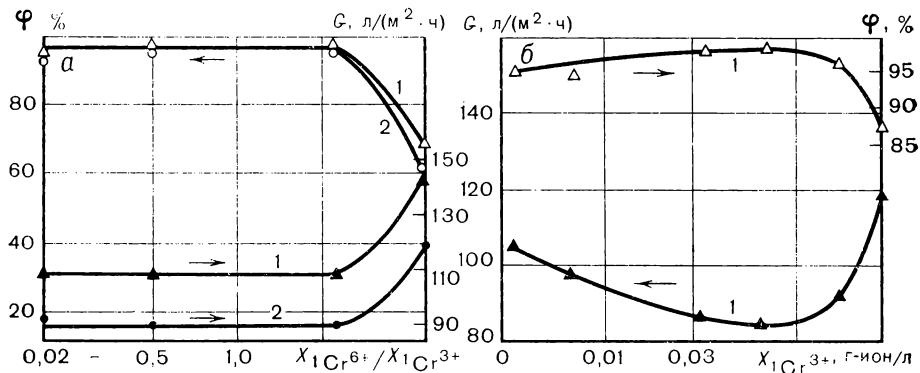
Более детальное изучение этого вопроса было проведено для хром-содержащих промывных вод. Сточные воды промывки содержат от 5 до 200 мг/л Cr^{6+} и являются слабокислыми (рН 4—5). Как уже отмечалось, при химической очистке первоначально проводится восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного. Восстановление ведется при рН 2—2,5 с использованием 200—250% избытка восстановителя.

Поскольку растворы шестивалентного хрома не способны образовывать динамическую мембрану, на первом этапе были проведены эксперименты на смешанных растворах, содержащих $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и CrCl_3 . Для получения коллоидных частиц $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в раствор добавляли 0,1 М раствор NaOH до рН 4. Анализ зависимости селективности (по общему хрому) и проницаемости от соотношения концентраций шести- и трехвалентного хрома в исходном растворе показал (рис. VI-20), что с возрастанием этого соотношения селективность остается примерно постоянной до величины $x_{\text{Cr}^{6+}}/x_{\text{Cr}^{3+}} = 2,5$, после чего снижается. Таким образом, для образования динамической мембраны нет необходимости

РИС. VI-20.

Зависимость селективности и проницаемости динамических мембран с подложками 1 и 2 от характеристик исходного раствора ($P=3,0$ МПа):

а — от соотношения концентрации шести- и трехвалентного хрома ($x_{\text{Cr}^{6+}} = 200$ мг/л); б — от концентрации трехвалентного хрома.



подкислять все промывные воды, а достаточно восстановить и затем нейтрализовать 30% их объема, после чего смешать обработанную воду с исходной.

Для установления возможной степени концентрирования сточных вод были проведены опыты на растворах с различным содержанием хрома (рис. VI-20, б). С увеличением концентрации хрома в разделяемом растворе до 0,1 г-ион/л селективность несколько возрастает, проницаемость снижается, после чего селективность падает, а проницаемость возрастает. Полученный характер зависимостей, по-видимому,

объясняется соответствующим изменением структуры полупроницаемого слоя, которое должно происходить по мере увеличения концентрации CrCl_3 в растворе, так как при этом рН снижается от 4 до 1,7. Полученные на основе гидроокиси хрома мембраны характеризуются высокой стабильностью.

Проведенные исследования позволяют предложить следующую схему очистки хромсодержащих сточных вод (рис. VI-21). Промывные воды разделяются на 2 потока: один из них, составляющий 30% общего объема, направляется на обычную химическую обработку. Полученный раствор, содержащий дисперсные частицы $\text{Cr}(\text{OH})_3$, смешивается с остальным объемом сточных вод, после чего смесь насосом 3 подается в мембранный аппарат 4. Фильтрат из мембранного аппарата может быть использован для промывки изделий, а концентрат пригоден для приготовления растворов, используемых при хромировании. Таким образом, предлагаемая схема позволяет сэкономить 70% химических реагентов, предотвратить сброс воды и утилизировать соединения хрома.

Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ. Одной из основных причин нарушения экологического равновесия в естественных водоемах является их загрязнение трудноразлагаемыми поверхностно-активными веществами (ПАВ). Например, при полимеризации каучука в качестве эффективного эмульгатора применяется натриевая соль бутилнафталинсульфокислоты (некаль БХ) — полностью бионеразлагаемое ПАВ; нейтрализованный контакт Петрова, применяющийся в мыловаренной промышленности, — также бионеразлагаемое ПАВ; оксиэтилированные алкилфенолы являются весьма активными неионогенными

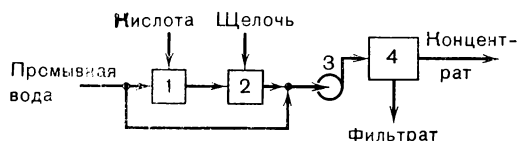


РИС. VI-21.

Схема очистки хромсодержащих сточных вод:

1 — восстановительная камера; 2 — нейтрализационная камера; 3 — насос; 4 — мембранный аппарат.

ПАВ, однако их применение вследствие бионеразлагаемости ограничено.

Попадая в водоемы, синтетические ПАВ придают воде неприятный привкус и запах. Так, достаточно 0,3—0,4 мг/л ПАВ, чтобы речная вода приобрела горький привкус, мыльный или керосиновый запах появляется при содержании 0,2—0,4 мг/л ПАВ, причем хлорирование такой воды усиливает ее неприятные запахи и привкусы [208]. Даже очень небольшое содержание в воде водоемов ПАВ приводит к образованию на их поверхности пены, что вызывает нарушение кислородного режима и создает неблагоприятные условия для развития флоры и фауны. Несмотря на то что токсичность многих ПАВ, например анионных, весьма мала, присутствие их в водоеме оказывает на его биологическую жизнь неблагоприятное воздействие: ПАВ замедляют процессы само-

очищения природных вод, ухудшают их органолептические качества, замедляют развитие водных и растительных организмов. Все это — результат нарушения кислородного режима водоема вследствие затруднений при адсорбции кислорода из воздуха [208]. ПАВ оказывает прямое и косвенное токсическое действие на водные микроорганизмы. Многие ПАВ в концентрациях, не превышающих 10 мг/л, вызывают отравление рыб в результате аккумуляции этих веществ в жабрах и нарушения газообмена.

Затруднения, вызываемые синтетическими ПАВ в определенных концентрациях при осуществлении процессов биологического окисления, обусловили необходимость предварительного извлечения ПАВ из промышленных сточных вод перед биохимической очисткой. В существующих методах очистки сточных вод от ПАВ используют в основном следующие процессы: деструктивное разрушение, ионный обмен, адсорбцию на активных углях или на инертных материалах и природных сорбентах, коагуляцию с добавлением различных коагулянтов, экстракцию, осаждение с помощью химических реагентов. Анализ существующих методов очистки производственных сточных вод от ПАВ свидетельствует об их сложности и высокой стоимости [209].

Исследована [167] возможность применения метода обратного осмоса для разделения растворов различных ПАВ, а также растворов, содержащих смесь поверхностно-активных веществ с неорганическими солями. ПАВ, присутствующие в различных промышленных стоках, образуют в водных растворах необычные системы, так как в зависимости от концентрации и температуры эти вещества могут присутствовать в растворе или как простые молекулы, или как ионы, или как смесь мономеров и коллоидных агрегатов-мицелл. Поэтому характеристики разделения ПАВ будут в значительной степени определяться структурой растворов. А именно, мономеры, по-видимому, будут задерживаться мембраной в меньшей степени, в то время как мицеллы задерживаются полностью и затрудняют прохождение мономера через мембрану.

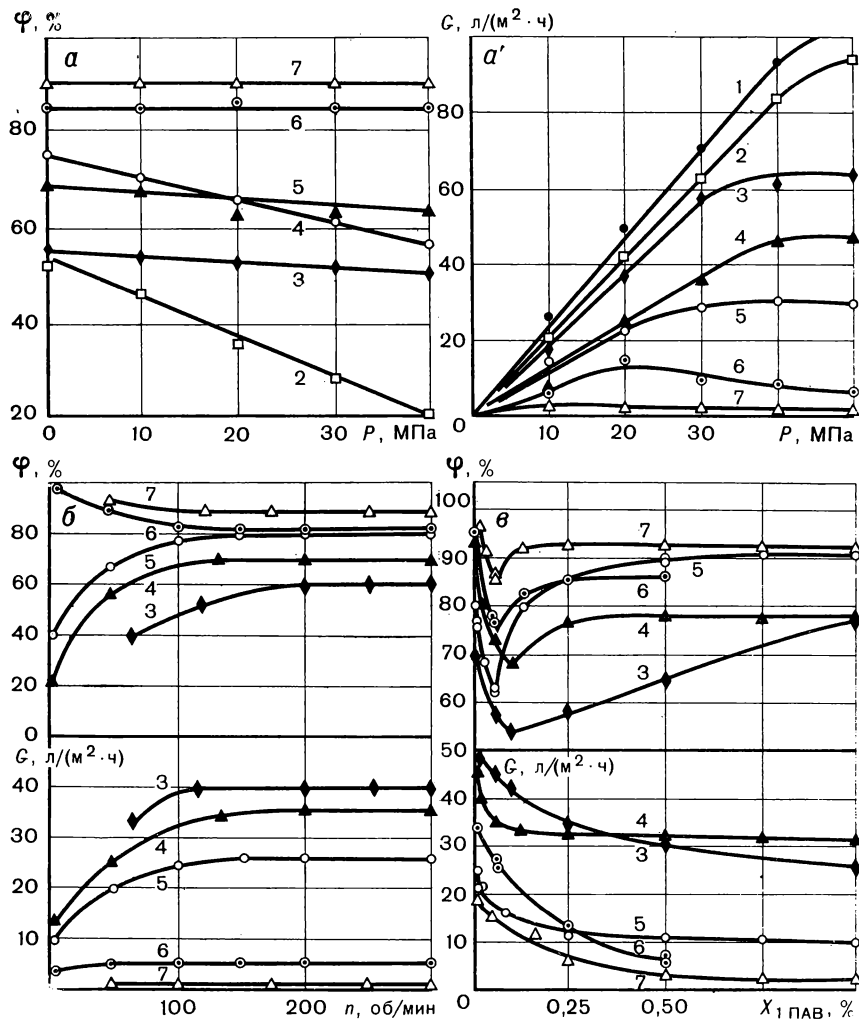
Работа проводилась с растворами технических ПАВ различных классов, наиболее широко применяемых в народном хозяйстве. Неионогенные ПАВ — ксилиталь О-10, ОП-10, синтанол ДС-2; анионоактивные — некаль-ВХ, сульфанол НП-1; катионоактивные — алкамон ОС-2. Разделение проводилось на ацетатцеллюлозных и полиакрилонитрильных мембранах.

Оказалось, что вещества по их способности задерживаться мембраной располагаются в определенной последовательности, которая сохраняется и для ацетатцеллюлозных, и для полиакрилонитрильных мембран. А именно, максимально задерживаются алкамон ОС-2 и ксилиталь О-10 (рис. VI-22) и в меньшей степени анионоактивные вещества. Минимальная селективность наблюдается для неповерхностно-активного вещества — полиэтиленгликоля ($M=600$), взятого для сравнения. Максимальная селективность оказалась у тех веществ, которые имеют

РИС. VI-22.

Зависимость селективности и проницаемости ацетатцеллюлозной мембраны УФ-582 от условий ведения процесса:

а, а' — от давления ($x_{\text{ПАВ}}=1000$ мг/л, $n=200$ об/мин); б — частоты вращения мешалки ($P=3$ МПа, $x_{\text{ПАВ}}=1000$ мг/л); в — от концентрации ПАВ ($P=3$ МПа, $n=200$ об/мин); 1 — вода; 2 — полиэтиленгликоль ($M=600$); 3 — некаль ВХ; 4 — сульфанол НП-1; 5 — ОП-10; 6 — ксилиталь О-10; 7 — алкамон ОС-2.



низкое значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ($\approx 0,01-0,02\%$). В данном случае это алкамон ОС-2 и ксилиталь О-10. При повышении ККМ снижается селективность задержания веществ мембраной. Минимальная селективность оказалась у полиэтиленгликоля, который вообще не образует мицелл.

Зависимости селективности и проницаемости от гидродинамических условий (рис. VI-22, б) не являются специфическими для ПАВ. При увеличении турбулизации селективность и проницаемость возрастают до тех пор, пока концентрация вещества у поверхности мембраны не станет равной его концентрации в объеме. Исключение составляют алкамон ОС-2 и ксилиталь О-10. Для этих веществ при малой частоте вращения мешалки наблюдается незначительное снижение селективности мембраны при постоянной проницаемости. Это явление можно объяснить, по-видимому, образованием дополнительного селективного гелеобразного слоя ПАВ при малой турбулизации поверхностного слоя и размывом этого слоя при увеличении частоты вращения мешалки.

Весьма интересной является зависимость характеристик разделения от концентрации поверхностно-активных веществ (рис. VI-22, в). Здесь наиболее ярко можно проследить взаимосвязь между структурой раствора и характеристиками разделения. На кривых селективность — концентрация ПАВ имеется ярко выраженный минимум. Причем такие минимумы характерны только для крупнопористых мембран — ультрафильтров. Более плотные обратноосмотические мембраны обладают высокой селективностью даже по отношению к мономеру. На крупнопористых мембранах увеличение концентрации ПАВ от 0 до ККМ приводит к снижению селективности, так как структурирования раствора в этой области не наблюдается. Минимум на кривой селективности соответствует ККМ данного ПАВ. Выше ККМ раствор начинает переходить в мицеллярное состояние и селективность задержания ПАВ резко возрастает. Выход кривых селективности и проницаемости на максимальные постоянные значения свидетельствует о том, что структура раствора стабилизировалась. Таким образом, ход этих кривых связан с изменением в структуре самих коллоидных растворов.

Для очистки сточных вод с низким содержанием ПАВ могут быть рекомендованы только обратноосмотические мембраны, поскольку они обладают высокой селективностью к мономеру. Для практического выбора мембраны при разделении того или иного ПАВ можно использовать график, представленный на рис. VI-23, на котором изображены зависимости селективности обратноосмотических мембран по растворенным поверхностно-активным веществам $\Phi_{\text{ПАВ}}$ от селективности мембран по хлористому натрию при концентрации ПАВ 1000 мг/л, т. е. при концентрации, близкой к ККМ.

Проведенные исследования показали, что обратный осмос может успешно использоваться для предварительной очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. Вода, очищенная до предельно допу-

стимых концентраций (ПДК для исследуемых ПАВ находится в пределах 10—20 мг/л), может быть сброшена в водоемы или использована в производстве, а концентраты возвращены в цикл предприятия.

При обработке стоков, содержащих ПАВ, концентрирование можно проводить до более высоких концентраций, чем для неорганических солей, без заметного снижения селективности. Неионогенные и катионоактивные ПАВ задерживаются ацетатцеллюлозными мембранами лучше, чем анионоактивные. При очистке сточных вод, содержащих минеральные соли, целесообразно такое комбинирование потоков, при котором в стоках, поступающих на очистку, будет содержаться эффективная добавка ПАВ. Другим вариантом очистки сточных вод, содержащих органические и неорганические вещества, может служить схема [198], представленная на рис. VI-24.

Очистка сточных вод сыроваренных заводов. Очень перспективно применение мембранных методов для очистки сточных вод сыроваренных заводов, на которых в США и Дании построено несколько опытно-промышленных и промышленных установок для извлечения пищевых белков, лактозы, витаминов и молочной кислоты из сбрасываемых в сток сыроваренных сывороток.

Эти установки состоят из двух последовательно включенных мембранных элементов. Из первой ступени ультрафильтрационно отделяется и концентрируется пищевой белок, который после промывки и сушки используется для приготовления детских питательных смесей и обогащения полноценными белками других пищевых продуктов. Прошедшая через мембрану первой ступени сыворотка, уже не содержащая белков, поступает на вторую ступень — обратноосмотическую,

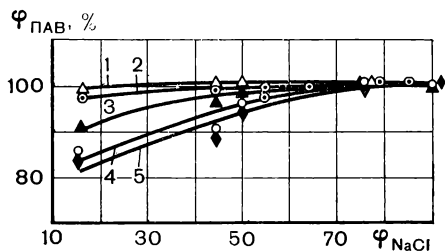


РИС. VI-23.

К выбору мембраны для очистки растворов ПАВ:
1 — алкамон ОС-2; 2 — ксилиталь О-10; 3 — сульфанол НП-1; 4 — ОП-10; 5 — некаль БХ.

в которой выделяются лактоза, молочная кислота и витамины. Очищенные стоки с очень небольшим содержанием примесей низкомолекулярных органических веществ могут быть сброшены в канализацию.

По данным Управления по соленым водам США [195], на сыроваренных заводах этой страны ежегодно сбрасывается в реки 10 млн. м³ сыворотки. Вносимое этой сывороткой в водоемы загрязнение эквивалентно загрязнению неочищенными сточными водами, которые сбрасываются в городе с населением 13 млн. жителей. При извлечении из этой сыворотки белков мембранным методом можно получить пищевые бел-

ки на сумму более 100 млн. долл. в год. Этого количества белков достаточно для обеспечения белковым рационом в течение года около 20 млн. жителей при цене пищевого белка около 50 ц. за 1 кг. Затраты на оборудование сыроваренных заводов установками для извлечения белков и молочного сахара окупаются за 14—16 мес.

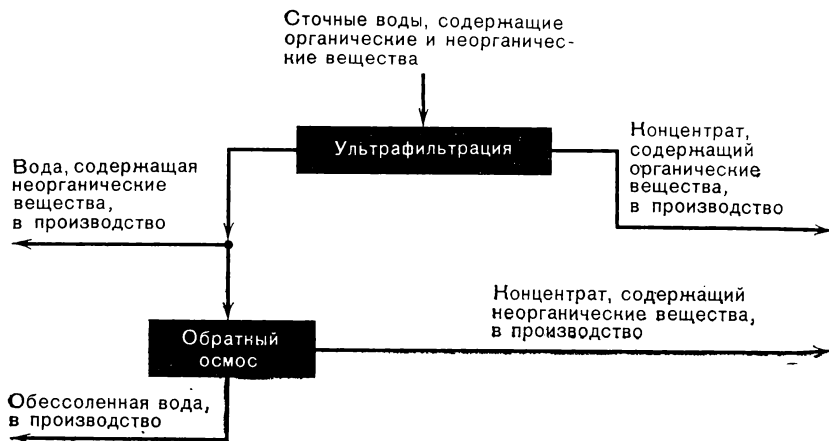
Сравнительная оценка затрат на установки вакуумной выпарки (без учета стоимости оборудования для получения пара) и ультрафильтрации для концентрирования сыворотки (производительность 225 т/сут) показывает, что капитальные затраты при мембранной очистке стоков снижаются в 1,8 раза (с 235 до 125 тыс. долл.), а эксплуатационные расходы — в 2,25 раза (с 90 до 40 тыс. долл. в год).

В литературе [240, 245] приводятся результаты работы крупномасштабных установок для очистки промышленных сточных вод обратным осмосом.

Медный и латунный прокаты подвергаются промывке водными растворами, содержащими $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 , для снятия поверхностных

РИС. VI-24.

Схема очистки сточных вод, содержащих органические и неорганические вещества.



отложений на металле. После этой операции промывные воды содержат [245] растворенные медные и цинковые соли (75 мг/л), серную кислоту (1 г/л) и соединения хрома (57 мг/л). Общее солесодержание промывной воды составляет 1340 мг/л. Производительность установки 3500 м³/сут по очищенной воде, в которой практически отсутствовали соли тяжелых металлов. Несмотря на то что мембранные методы более дороги, чем такие, как осветление, фильтрация и т. п., их применение может быть в целом экономичнее, поскольку они одновременно выполняют практически все стадии очистки воды, задерживая неорганиче-

ские и органические растворенные вещества, коллоиды и масла, обеспечивая высокую степень очистки.

Очистка бытовых сточных вод. В работе [210] приведены данные по очистке сточных вод из канализационной сети, обслуживающей приблизительно 250 домов. Сточная вода подвергалась предварительной обработке отстаиванием, коагуляцией, аэрацией или озонированием контактным методом. Исходная вода содержала 500—1260 мг/л сухого остатка, 18—51 мг/л аммиака (в пересчете на азот), 129—400 мг/л углерода, а общая жесткость составляла 150—300 мг/л.

Значения усредненной эффективности ацетатцеллюлозной мембраны типа А, имеющей по 0,5%-ному раствору NaCl селективность 95,3%, приведены ниже (метод предварительной очистки — осветление коагулированием):

Растворенные вещества	Содержание, мг/л		
	исходная сточная вода	очищенная вода	селектив- ность φ , %
Аммиак в пересчете на азот	9,7	1,3	86,6
Хлориды	84,0	8,0	90,5
Фосфаты	1,0	0,1	90,0
Сульфаты	54,0	1,1	97,8
Общая жесткость	205,0	6,6	96,8
Общий углерод	85,0	20,0	76,5
Сухой остаток	1260	32	96,4

Электропроводность исходной воды составляла 1260, а очищенной — 32 мкОм⁻¹. Величина рН в этих опытах оставалась практически постоянной.

Сравнение ацетатцеллюлозных мембран двух типов (А и В) при очистке бытовых сточных вод, предварительно обработанных коагуляцией с последующим озонированием, показало, что мембрана типа В (селективность по 0,5%-ному раствору NaCl 91%) обладает в среднем примерно на 5% более высокой селективностью, чем мембрана типа А.

Основным узлом обратноосмотической установки был мембранный аппарат с трубчатыми фильтрующими элементами, работавший при давлении 4 МПа. Было отмечено, что при степени извлечения растворенных веществ из исходной воды от 95% и выше из концентрата происходит выпадение растворенных веществ. Это обстоятельство также зависит от характера сточных вод и метода их предварительной обработки.

Наилучшие результаты были получены при предварительной обработке сточной воды озонированием и коагулированием. В случае удаления коллоидных органических веществ из исходной сточной воды осаждением и коагуляцией благоприятное влияние, оказываемое озо-

нированием, уменьшается, а концентрация растворенного углерода в очищенной воде возрастает. Эффективность очистки стоков, которые подвергались обработке аэрацией в течение 16 ч, а также осветлению коагуляцией и озонированию, такая же, как и у стоков, подвергнутых только осветлению коагулянтами.

Продолжительная аэрация бытовых стоков понижает концентрацию растворенных органических веществ в них с 50—70 до 17—20 мг/л перед поступлением воды на очистку обратным осмосом. В результате концентрация растворенных органических веществ в очищенной обратным осмосом воде оказывается примерно на 50% ниже, чем для воды, предварительно обработанной только осветлением коагуляцией. Концентрация растворенных органических веществ в очищенной обратным осмосом бытовой сточной воде (как для сточной воды, подвергнутой только механической очистке, так и для сточной воды, прошедшей предварительно биологическую очистку) находится в пределах 2—3 мг/л. Поэтому, если очищаемая вода должна повторно использоваться для бытовых целей, ее необходимо доочистить (например, с помощью ионного обмена), чтобы суммарное содержание в ней органических веществ не превышало 0,2—0,5 мг/л.

В таблице VI,10 приведены данные по влиянию предварительной очистки бытовых сточных вод на усредненную эффективность мембраны.

ТАБЛИЦА VI,10

**Влияние предварительной очистки стоков
на усредненную селективность ацетатцеллюлозных мембран**

Тип мем- браны	Метод пред- варительной очистки*	Электросопротивление, мкОм		Селектив- ность ф, %	Содержание растворенного углерода, %		Селектив- ность ф, %
		исходная вода	очищенная вода		исходная вода	очищенная вода	
<i>B</i>	Ос	815	73	91,4	43	11,2	74,5
<i>B</i>	Ос + Оз	1032	75	93,2	65	12,5	80,7
<i>A</i>	Ко + Оз	1380	84	94,5	59	15,1	74,6
<i>A</i>	Ос	1280	47	96,7	40	6,2	84,5
<i>A</i>	Ос + Оз	1190	44	96,7	56	10,5	81,3
<i>A</i>	Ко + Оз	1069	38	96,7	20	3,2	84,0

* Ос — осаждение; Оз — озонирование; Ко — коагулирование.

Сравнительно высокая степень очистки, достигаемая обратным осмосом, и устойчивая работа установки в пределах 95—98% извлечения (удержания) загрязнений делает процесс очистки обратным осмосом очень привлекательным, когда основной задачей является получение высококачественной воды из бытовых сточных вод.

Подчеркнем следующие основные особенности и достоинства мембранной очистки сточных вод:

1. Обратный осмос и ультрафильтрация позволяют очищать сточные воды, содержащие самые различные по природе растворенные вещества.

2. Используя эти методы, можно концентрировать растворенные в сточных водах вещества в несколько десятков раз, что позволяет сделать рентабельной их регенерацию.

3. Очищенная вода в большинстве случаев может применяться как заменитель свежей воды на различных стадиях производственных процессов.

4. На крупных предприятиях обработку сточных вод обратным осмосом и ультрафильтрацией целесообразно проводить до смешения их в общем коллекторе, используя локальные очистные установки на отдельных стадиях процесса или производства. Это позволяет во многих случаях заменить обратноосмотические установки более дешевыми ультрафильтрационными, а также облегчает возможность регенерации ценных веществ из сконцентрированных стоков.

Обратный осмос и ультрафильтрация могут применяться и для других целей. Так, благодаря компактности и возможности обработки воды любого типа, от болотной до радиоактивной, вооруженными силами США обратноосмотическая установка выбрана в качестве основной системы для обработки воды в полевых условиях [193]. Такие установки, монтируемые на воздушном или наземном транспорте, способны обеспечить питьевой водой из любого близрасположенного источника. В соответствии с требованиями американской армии были разработаны мембраны, которые могут транспортироваться и храниться в сухом состоянии больше года без ухудшения свойств.

По данным [210], использование мембранных процессов перспективно для систем жизнеобеспечения космических кораблей — в системах регенерации кислорода и воды из продуктов жизнедеятельности человека и биоконтекста.

Мировой океан — величайшее богатство человечества. Уже сегодня он приобретает важнейшее значение как источник питательных веществ и минерального сырья. В океанической воде, например, в весьма малых концентрациях растворены многие редкие элементы, представляющие большую ценность для современной техники. Ориентировочно [1, с. 27] в морской части планеты сосредоточено 90 млрд. т иода. 5 млрд. т урана, по 3 млрд. т марганца, ванадия и никеля, 6 млрд. т золота.

В освоении этих богатств будут использоваться различные методы извлечения веществ из растворов, в том числе, безусловно, обратный осмос и ультрафильтрация, причем наибольшего эффекта следует ожидать в случаях сочетания мембранных методов с другими известными методами концентрирования, разделения и очистки растворов (напри-

мер, дистилляция, ионный обмен и др.). При этом одновременно решаются две важные проблемы: 1) извлечение ценных веществ и 2) получение пресной воды — питьевой и для технологических целей.

Специальное исследование [1, с. 25] было посвящено изучению возможности снижения жесткости воды методом обратного осмоса на ацетатцеллюлозных мембранах. Оказалось, что при очистке природных вод наблюдается значительное снижение содержания солей жесткости, поэтому обратный осмос может быть эффективно применен для обработки промышленных и природных жестких вод, давая воду, пригодную для бытовых целей и для подачи в котлы высокого давления. Авторы [211] указывают, что если воду, очищенную с помощью метода обратного осмоса, подвергнуть повторной очистке тем же способом, то полученная вода может рассматриваться как ультрачистая и найти применение в электронной, ядерной и полупроводниковой промышленности.

Даже краткий и далеко не полный перечень областей применения обратного осмоса и ультрафильтрации позволяет сделать вывод о том, что методы мембранной технологии начинают проникать во многие отрасли народного хозяйства. Однако мы сейчас еще находимся на ранней стадии развития этого нового направления науки и техники, и технологам еще много нужно поработать, для того чтобы определить наиболее рациональные области и способы применения мембранных процессов. Возможность сочетания методов мембранного разделения с известными процессами, получение новых химически и термически стойких мембран, разработка принципиально новых мембранных процессов и аппаратов, а также возникновение новых технологических потребностей обеспечат дальнейшее проникание и распространение мембранных методов во все сферы практической деятельности человека.



Литература

1. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М., «Химия», 1975. 232 с.
2. Proceedings of the Fifth International Symposium on Fresh Water from the Sea, v. 4, RO, Alghero, May, 1976, p. 415.
3. Sun-Tak Hwang, Kammermeyer K. Membranes in Separation. New York, J. Wiley & Sons, 1975. 560 p.
4. Обратный осмос. Ультрафильтрация. Ч. I—II. Библиогр. указ. (1958—1974). Сост.: Е. Л. Благословенская, А. А. Свитцов. М., изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1976. 312 с.
5. 1-я Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей (ВКММ-73). М., изд. МХТИ. 30 мая — 1 июня 1973 г. 284 с.
6. Sourirajan S. Reverse Osmosis. London, Logos, 1970. 578 p.
7. Membrane Science and Technology. Ed. by Flinn J. New York, Plenum Press, 1970. 280 p.
8. 2-я Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей (ВКММ-77). Владимир, изд. ВНИИСС. 12—14 апр. 1977 г. 500 с.
9. Reverse Osmosis Membrane Research. Ed. by H. K. Lonsdale & H. E. Podall. New York, 1972. 504 p.
10. Kesting R. E. Synthetic Polymeric Membranes. New York, McGraw-Hill, 1971. 480 p.
11. Dytnerski Ju. I. Rozdzielanie mieszanin ciektych za pomoca membran z polimerow. Warszawa, WNT, 1970. 199 p.
12. Технологические процессы с применением мембран. Под ред. Р. Лейси и С. Лёб. Пер. с англ. Л. А. Мазитова и Т. М. Мнацаканян. М., «Мир», 1976. 380 с.
13. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966. 575 с.
14. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1975. 512 с.
15. Гаврилов Н. В. Роль осмотических коэффициентов компонентов в термодинамике смешанных растворов. Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968.
16. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., Издательство, 1952. 628 с.
17. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1976. 328 с.
18. Schönert H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1966, Bd. 70, № 8, S. 391.
19. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., Издательство, 1963. 620 с.
20. Cardner A. W., Gruckauf E. M., Proc. Roy. Soc., London, 1971, № 15, p. 321.
21. Воронцов-Вельяминов П. Н. и др., «Электрохимия», 1966, т. 2, № 6, с. 708; 1968, т. 4, № 12, с. 1430.
22. Kelby G., Möll U., Z. Phys. Chem., 1956, Bd. 205, S. 138.
23. Микулин Н. И. В сб.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л., «Химия», 1968, с. 45.
24. Микулин Г. И. и др., Там же, с. 116.

25. Pelzer H., Schonert H., Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1966, Bd. 70, № 8, S. 897.
26. Николаев В. П. Исследование некоторых смешанных растворов электролитов в изопиестических условиях. Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973.
27. Фролов Ю. Г., Гаврилов Н. В., «Атомная энергия», 1968, № 1, с. 39.
28. Фролов Ю. Г., Гаврилов Н. В., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, вып. 56, с. 232; 1968, вып. 58, с. 55.
29. Lietzke M. H., Stoughton R. W., J. Inorg. a. Nucl. Chem., 1974, v. 36, № 6, p. 1315.
30. Dejak C., «Desalination», 1972, v. 10, № 3, p. 263.
31. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Т. 2. М., Издательство, 1962. 561 с.
32. Lott P. F., Millich F., J. Chem. Educ., 1966, v. 43, № 4, p. 295.
33. Рафиков С. Р., Павлов С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярного веса и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд. АН СССР, 1963. 334 с.
34. Изянь-Жень-Юань. Определение молекулярных весов полимеров. М., Издательство, 1962. 485 с.
35. Dobry A., Bull. Soc. Chem., 1935, № 2, p. 1882.
36. Schulz G. V., Z. Phys. Chem., 1936, № 176, S. 317.
37. Wagner R. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1944, № 16, p. 520.
38. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М., «Мир», 1976. 596 с.
39. French D. M., Ewart R. H., Analyt. Chem., 1947, v. 19, p. 165.
40. Догадкин Б. А. и др., Коллоидн. ж., 1949, № 1, с. 143.
41. Fuoss R. M., Mead D. I., J. Phys. Chem., 1943, v. 47, № 2, p. 59.
42. Hellfriz H., Makrom. Chem., 1951, № 7, p. 184.
43. Жуков И. И. и др., Коллоидн. ж., 1948, № 10, с. 421.
44. Desreux V. Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden. Sec. II, Wiesbaden, 1959.
45. Davies S., Makrom. Chem., 1966, Bd. 90, № 1, S. 108.
46. Pusch W., «Desalination», 1975, v. 16, № 1, p. 65—71.
47. Греф А. Э., Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., ВКММ-77, Владимир, изд. ВНИИСС, 1977, с. 323—325.
48. Enoksen B., Chem. Str., 1971, Bd. 1, № 5, S. 221.
49. Пат. США 3133132 (1964).
50. Gittens G., Hitchcock P., Wakley G., «Desalination», 1973, № 12, p. 315.
51. Каргин В. А. Современные проблемы науки о полимерах. М., Изд. МГУ, 1962. 252 с.
52. Гуль В. Е. Полимерные пленочные материалы. М., «Химия», 1976. 313 с.
53. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Изд. МГУ, 1960. 232 с.
54. Шарплз А. Кристаллизация полимеров. М., «Мир», 1968. 200 с.
55. Frommer M. A., Lancet D. J., J. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 5, p. 1295.
56. Mangan G. F., Shackelford J. M., Branch of organic and biological chemistry, USDI, OSW, Soline Water Conv. Rep. for 1963, 1964, p. 24—113.
57. Mangan G. F., Shackelford J. M., Branch of organic and biological chemistry, USDI, OSW, Soline Water Conv. Rep. for 1964, 1965, p. 30—181.
58. Kotch A., Shackelford J. M., Biosciences Division, USDI, OSW, Soline Water Conv. Rep. for 1965, 1966, p. 37—195.
59. Флеров Г. Н., Барашенков В. С., «Успехи физических наук», 1974, т. 114, № 2, с. 351.
60. Anon. Science, 1964, v. 143, № 3603, p. 249.
61. Fleischer R. L., Science, 1972, v. 178, № 2, p. 257.
62. Nuclepore, Specifications and Physical Properties. Form SPP 10M 5/73, Nuklepore Corp., Pleasanton, Calif.
63. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. Пер. с англ. Под ред. Ю. С. Лазуркина. М., Издательство, 1972. 522 с.
64. Флеров Г. Н. и др., «Атомная энергия», 1972, № 33, с. 981.
65. Fleischer R. L., Price P. B., Symes E. M., Science, 1964, № 143, p. 249.
66. Gregersen M. I. e. a. Science, 1967, № 157, p. 825.
67. Chien S. e. a., Science, 1967, № 157, p. 827.
68. Manjikian S., Foley M. I., OSW, Res. Develop. Progr. Rept., 1971, № 654, p. 15—98.
69. Saltonstall C. W., Proc. Third intern. Symp. on fresh Water from the Sea, 1970, v. 2, p. 579.
70. King W. M., Hoernschmeyer D. L., Saltonstall C. W. Cellulose Acetate Blend Membranes in: Lonsdale H. K., Podall H. E., ed.

- Reverse Osmosis Membrane Research. New York, Plenum Press, 1972. 568 p.
71. Johnson G. S., Minturn R. E., Wadia P. H., J. Electroanal. Chem., 1972, v. 37, p. 267—275.
 72. McKinney R., Separation and Purification Methods, 1972, v. 1, № 1, p. 31.
 73. Agrawa J. P., Antonson C. R., Rosenblatt N. W., «Desalination», 1972, v. 11, p. 71—79.
 74. Lacont A. B., Chludzinski P. J., Fickett A. P., Morphology and Reverse Osmosis Properties of Sulfonated 2,6-Dimethyl Polyphenylene Oxide Membranes in: Lonsdale H. K., Podall H. E., ed. Reverse Osmosis Membrane Research, Plenum Press, New York, 1972. 568 p.
 75. Credali L., Chiolle A., Parrini P., «Desalination», 1974, v. 14, № 2, p. 137—150.
 76. Chapurlat R., Uniforms. Chem., 1974, № 136, p. 241—242.
 77. Пат. США 3816303 (1974).
 78. Ясминов А. А., Добровольский А. А., Майзлик Д. А. Деминерализация и очистка воды методом обратного осмоса, СЭВ, прил. № 51. М., Изд. Постоянной комиссии по химической промышленности, 1973. 80 с.
 79. Карелин Ф. Н., Лишневский В. А., «Труды ВНИИВОДГЕО», 1971, вып. 29, с. 39—41.
 80. Салдадзе К. М. и др., ВКММ-73, М., Изд. МХТИ, 1973, с. 145—147.
 81. Перепечкин Л. П. и др., ВКММ-73, М., Изд. МХТИ, 1973, с. 121—130; ВКММ-77, г. Владимир, с. 183.
 82. Нефедова Г. З. и др., ВКММ-73, М., Изд. МХТИ, 1973, с. 132—134.
 83. Гулямов Т. и др., ВКММ-73, М., Изд. МХТИ, 1973, с. 143—144.
 84. Дубяга В. П., Каталевский Е. Е., Пласт. массы, 1975, № 5, с. 73—74.
 85. Перепечкин Л. П. и др., Пласт. массы, 1972, № 9, с. 18—20.
 86. Ананич Н. И. и др., ВКММ-73, М., Изд. МХТИ, 1973, с. 154—157.
 87. Kraus K. A., Shor A. I., «Desalination», 1967, v. 2, № 3, p. 243—250.
 88. Phillips S. V., «Desalination», 1974, v. 14, № 3, p. 209—216.
 89. Jasuda H., Appl. Polym. Symp., 1973, № 22, p. 241—253.
 90. Meakns A. M. Thin Solid Films, 1969, № 3, p. 201—228.
 91. Jasuda H., Lamaze C. E., J. Appl. Polym. Sci., 1971, № 15, p. 2277—2285; 1973, № 17, p. 137—149; p. 201—209; p. 1519—1528; 1976, № 20, p. 1769—1775.
 92. U. S. Office of Saline Water. Res. a. Developm., Progress Rep. (U. S. OSWR, DPR), 1969, № 418.
 93. Flowers L. C., Sestrich D. E., Daniel B., Appl. Polym. Symp., 1970, № 13, p. 85—98.
 94. Пат. США 3449245 (1969).
 95. Thomas D. G., Proceedings of the Fourth International Symp. on fresh Water from the Sea, 1973, № 4, p. 407.
 96. Дытнерский Ю. И. и др., ВКММ-73, М., Изд. МХТИ, 1973, с. 148—150.
 97. Пат. США 3537988 (1970).
 98. Sachs S. B., Baldwin W. H., Johnson I. S., «Desalination», 1969, v. 6, № 2, p. 215.
 99. Savage H. C. e. a., «Water and Sewage Works», 1969, v. 116, № 3, p. 102.
 100. Perona I. I. e. a., «Environmental Sci. and Technology», 1967, № 1, p. 991.
 101. Пат. США 3344928 (1967).
 102. Дытнерский Ю. И. и др., Хим. пром., 1975, № 7, с. 503—507.
 103. Baldwin W. H. e. a., «Chemistry of Aqueous Systems», 1970, № 4, p. 108.
 104. Пат. США 3503789 (1970).
 105. Пат. США 3577339 (1971).
 106. Shor A. I. e. a., Ind. Eng. Chem. Fundament., 1968, v. 7, № 1, p. 44.
 107. Thomas D. G., Muxon W. R., «Desalination», 1974, v. 15, № 3, p. 287—306.
 108. Sheppard J. D., Thomas D. G., «Desalination», 1974, v. 15, № 4, p. 307—323.
 109. Thomas D. G. e. a., «Desalination», 1974, v. 15, № 4, p. 325—341.
 110. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы. М., «Мир», 1964. 349 с.
 111. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Под ред. И. И. Жукова, М.—Л., Изд. АН СССР, 1956. 352 с.
 112. Лаврентьев В. В., Корневская С. Н., «Медицинская техника», 1969, № 1, с. 14—16.
 113. Рожанская Т. И., Данилова М. И., Прикл. хим., 1970, т. 43, № 9, с. 2034—2038; ВКММ-73, М., Изд. МХТИ, 1973, с. 93—95.
 114. Цюрупа Н. Н. Закономерности дисперсностей коллоидных систем. Докт. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961. 219 с.
 115. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М., «Химия», 1976. 512 с.
 116. Dytnerski Ju. I. In: Rilem/IUPAK, Intern. Symp. Pore Structure and Propert. of Ma-

- terials, 1973, Prague, v. 2, p. 149—163.
117. Лейбовский М. Г. Современное оборудование для мембранных методов разделения смесей. М., ЦИНТИхимнефтемаш, 1975. 52 с.
118. Дытнерский Ю. И. и др., «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1976, № 90, с. 124—130.
119. Пат. США 3585131 (1971).
120. Пат. США 3552574 (1971).
121. Пат. США 3494465 (1970).
122. Федченко В. А. и др. Трубочатые фильтрующие элементы. М., ЦИНТИхимнефтемаш, 1977. 52 с.
123. Пат. США 3173867 (1965).
124. Лишневский В. А., «Труды ВОДГЕО», 1971, № 32, с. 117—125.
125. US Office of Saline Water Research, Development Progress Reports (US OSWR DPR), 1971, № 676.
126. Estman Kodak Company, Techn. Bulletin Publication TBM—1A.
127. Пат. США 3417870 (1968).
128. US OSWR DPR, 1971, № 677. 152 p.
129. Ohya H., Taniguchi Y., «Desalination», 1975, v. 16, № 4, p. 359—373.
130. Ohya H., Taniguchi Y., «Desalination», 1974, v. 15, № 3, p. 245—258.
131. Пат. США 3386583 (1968).
132. Пат. США 339790 (1968).
133. Франц. пат. 1531810 (1967).
134. Косминский А. Б. Канд. дис. М., 1975. «Труды ВОДГЕО», 1973, № 49, с. 63—67.
135. Пат. США 3367504 (1968).
136. Пат. США 3401798 (1968).
137. Пат. США 3827564 (1974).
138. Leightell B., Chem. Proc. Eng., 1973, № 8 p. 243—247.
139. Пат. США 3536611 (1970).
140. Пат. США 3882024 (1975).
141. Пат. США 3475331 (1969).
142. Merten U., Ind. Eng. Chem. Fundament., 1963, v. 2, № 1, p. 229—236.
143. Sherwood T. K. e. a., Ind. Eng. Chem. Fundament., 1965, v. 4, № 1, p. 113—119.
144. Brian P. L. T. In: Desalination by Reverse Osmosis. U. Merten (ed.) M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1966, p. 166—202.
145. Shor A. I. e. a., Ind. Eng. Chem. Fundament., 1968, v. 7, № 1, p. 44—50.
146. Gropl R., Push W., «Desalination», 1970, v. 8, p. 277—284.
147. Пат. США 354006 (1970).
148. Kennedy T. I., Merson R. L., McCoy B. I., Chem. Eng. Sci., 1974, № 9, p. 1927—1931.
149. Bergman A. S., J. Appl. Phys., 1953, v. 24, p. 1232—1240.
150. Кузнецов Ю. П. и др., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1976, № 90, с. 3—15.
151. Dresner R., Oak Ridge Natl. Lab. Rept., № 3621, 1964.
152. Linton W. H., Sherwood T. K., Chem. Eng. Progr., 1950, v. 46, p. 258—264.
153. Дытнерский Ю. И. и др., ТОХТ, 1970, № 5, с. 763—767.
154. Дытнерский Ю. И., Поляков Г. В., Захаров С. Л., Хим. пром., 1972, № 7, с. 24—25.
155. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., До Ван Дай, ТОХТ, 1975, № 1, с. 26—30.
156. Кочергин Н. В., Бестереков У., Дытнерский Ю. И., ВКММ-77. Владимир, Изд. ВНИИСС, с. 347—349.
157. Кочаров Р. Г., Дытнерский Ю. И., Захаров С. Л., ВКММ-73. М., Изд. МХТИ, 1973, с. 28—30.
158. Дытнерский Ю. И., Поляков Г. В., Лукавый Л. С., ТОХТ, 1972, № 4, с. 628—631.
159. Загорец П. А., Ермаков В. И., Грунау А. П., ЖФХ, 1965, т. 39, № 1, с. 9—12.
160. Жилин Ю. И., Дытнерский Ю. И., Кулаков А. А., ВКММ-77. Владимир, 1977, с. 308—310.
161. Козлов В. П. Физико-химия эфиромолочных пленок. М., Госкиноиздат, 1948. 429 с.
162. Бестереков У., Кочергин Н. В., Дытнерский Ю. И., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1976, № 90, с. 147—150.
163. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., До Ван Дай, ВКММ-73. М., Изд. МХТИ, 1973, с. 24—27.
164. Кочаров Р. Г., Дытнерский Ю. И., Харруби А. Ю., ВКММ-77. Владимир, Изд. ВНИИСС, 1977, с. 344—346.
165. Шаяхметов А. Ш., Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., там же, с. 305—307.
166. Ермолаев Е. Д., Орлов С. Н., Дытнерский Ю. И., там же, с. 448—450.
167. Дытнерский Ю. И., Моргунова Е. П., Хим. пром., 1977, № 2, с. 106—110.
168. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Лукавый Л. С., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, № 69, с. 250—253.
169. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., изд. АН СССР, 1957. 179 с.
170. Дракин С. И., Ж. структурн. хим., 1963, т. 4, № 4, с. 514—520; в сб.: Физика мо-

- лекул, вып. 2. Киев, «Наукова думка», 1976, с. 75—90.
171. Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В., ВКММ-73. М., изд. МХТИ, 1973, с. 16—18.
172. Дерягин Б. В., Нерпин С. В., Чураев Н. В., Коллоидн. ж., 1964, т. 26, № 1, с. 3—7.
173. Ершова Г. Ф. и др. VI Конф. по поверхностным силам. М., 1976. Тезисы докл., с. 28.
174. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Моргунова Е. П. V Всесоюзное совещание по электрохимии. М., 1974. Тезисы докл. т. II, с. 324—326.
175. Matsura T., Pageau L., Sourirajan S., J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 1, p. 179—198.
176. Kesting R., Subsasky W., J. Makromol. Sci., 1969, AS (1), p. 151—158.
177. Дытнерский Ю. И., Моргунова Е. П., ВКММ-77. Владимир. изд. ВНИИСС, 1977, с. 341—343.
178. Моргунова Е. П., Дытнерский Ю. И., Труды МХТИ, 1976, № 90, с. 143—145.
179. Matsura T., Sourirajan S., J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 7, p. 1663—1686; v. 17, № 4, p. 1043—1071; 1974, v. 18, № 2, p. 567—588.
180. Matsura T., Baxter A. G., Sourirajan S., Ind. Eng. Chem., Proc. Design. Develop., 1977, v. 16, № 1, p. 82—89.
181. Бестереков У., Кочергин Н. В., Дытнерский Ю. И., ВКММ-77. Владимир, изд. ВНИИСС, 1977, с. 28—30.
182. Кочаров Р. Г., Дытнерский Ю. И., Мосешвили Г. А., ВКММ-77. Владимир, 1977, с. 31—33.
183. Kimura S., Sourirajan S., Ind. Eng. Chem., Proc. Design Developm., 1967, v. 6, p. 504—410; 1968, v. 7, p. 41—43, 197—201, 539—547; 1969, v. 8, p. 79—91.
184. Kimura S., Sourirajan S., AIChE Journ., 1967, v. 13, № 1, p. 497—502.
185. Ohyu H., Sourirajan S., AIChE Journ., 1969, v. 15, № 6, p. 829—841; № 5, p. 780—788.
186. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Хим. и нефтехим. машиностроение, 1973, № 5, с. 15—18.
187. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., ТОХТ, 1976, т. 10, № 2, с. 307—310.
188. Кочаров Р. Г., Труды МХТИ, 1976, № 90, с. 118—123.
189. Титце Р., Минаев В. А., Труды МХТИ, 1976, № 90, с. 134—142.
190. Porter A., Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 1972, v. 68, № 120, p. 21—30.
191. Дытнерский Ю. И., Орлов Н. С., Шебанов С. М., ВКММ-77. Владимир, изд. ВНИИСС, с. 332—334.
192. Henderyck J., «La Technique de l'eau et de L'assainissement», 1972, № 309, p. 33—47.
193. Channabasappa K. C., «Desalination», 1975, v. 17, p. 31—67.
194. Channabasappa K. C., Strobel J. J., 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea. Alghero, May 1976, v. 4, RO, p. 267—291.
195. Channabasappa K. C., Water and Wastes Eng., 1970, v. 7, № 15, p. A5—A19.
196. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Добровольский А. А. Очистка сточных вод обратным осмосом и ультрафильтрацией. М., изд. НИИТЭхим, 1973. 22 с.
197. Дытнерский Ю. И. и др. Очистка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности обратным осмосом и ультрафильтрацией. М., изд. ВНИПИЭИлеспром, 1973. 42 с.
198. Салдадзе К. М., Пласт. массы, 1975, № 5, с. 69—72.
199. Стрёмовский Л. Л., Хим.-фармацевт. журн., 1976, № 11, с. 99—108.
200. Rickles R. N. Membranes: Technology and Economics. New York, Park Ridge, 1967. 187 p.
201. Липатов Н. Н., Марын В. А., Фетисов Е. А. Мембранные методы разделения молока и молочных продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1976. 168 с.
202. Merten U. Desalination by Reverse Osmosis. Massachusetts, MIT Press, 1966. 220 p.
203. Johnson J. S., Dresner L., Kraus K. A., Hyperfiltration (Reverse Osmosis) in Principles of Desalination ed. Spiegler K. S., Academic Press, New York, 1966, p. 346—433.
204. Kuiper D., Van Hezel I. L., Vom C. A., «Desalination», 1974, v. 15, p. 193—212.
205. Дытнерский Ю. И. и др., Хим. пром., 1971, № 12, с. 895—899.
206. Дытнерский Ю. И. и др., «Атомная энергия», 1973, № 6, с. 405—408.
207. Дытнерский Ю. И. и др., Бум. пром., 1972, № 7, с. 22—24.
208. Когановский А. М., Клименко Н. А., Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев, Наукова думка, 1974. 159 с.
209. Лукиных Н. А. Очистка сточных вод, содержащих СПАВ. М., изд. Министерства коммунального хозяйства, 1968. 132 с.

210. Anon., Water and Sewage Works, 1972, v. 119, № 10, p. 76—85.
211. **Чижов С. В. и др.** В кн.: Космическая биология и авиакосмическая медицина. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции. Калуга, 1972, изд. ПК ВНИИМИ, с. 231—232.
212. **Шаяхметов А., Борисовский И. В., Дытнерский Ю. И.,** Электронная техника, 1975, вып. 70, с. 44—47.
213. **Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М.,** Мембраноактивные комплексоны. М., «Наука», 1974. 463 с.
214. Структура и функции биологических мембран. Сб. статей. М., «Наука», 1975. 345 с.
215. **Taylor J. G., Haugseth L. A.,** «Desalination», 1976, v. 19, № 3, p. 505—523.
216. Связанная вода в дисперсных системах. Сб. статей. М., изд. МГУ, вып. 1—4, 1970, 1972, 1974, 1977 гг.
217. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. статей. М., «Наука», 1972. 320 с.
218. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. Сб. статей. М., «Наука», 1974. 228 с.
219. Поверхностные явления в жидкостях. Сб. статей. Л., изд. ЛГУ, 1975. 270 с.
220. **Поповский Ю. М.** В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., «Наука», 1967, с. 148—153.
221. **Рибиндер П. А.** Конспект общего курса коллоидной химии. М., изд. МГУ, 1949. 112 с.
222. **Русанов А. И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., «Химия», 1967. 388 с.
223. **Лашнев В. И., Соболев В. Д., Чураев Н. В.,** ТОХТ, 1976, т. 10, № 6, с. 926—930.
224. **Дерягин Б. В., Чураев Н. В.,** Коллоидн. ж., 1975, т. XXXVII, № 6, с. 1075—1081.
225. **Дерягин Б. В. и др.** В сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., изд. «Наука», 1974, с. 90—94.
226. **Карасев В. В., Лужнов Ю. М., Чураев Н. В.,** ЖФХ, 1968, с. 558.
227. **Дерягин Б. В. и др.,** ДАН СССР, 1969, № 187, с. 846.
228. **Бондаренко Н. Ф., Нерпин С. Ф.** В сб.: Современные представления о связанной воде в породах. М., изд. АН СССР, 1963, с. 115.
229. **Фридрихсберг Д. А.** Курс коллоидной химии. Л., «Химия», 1974. 352 с.
230. **Зацепина Г. Н.** Свойства и структура воды. М., изд. МГУ, 1974. 167 с.
231. **Бестереков У.** Исследование процесса разделения водных растворов некоторых органических веществ обратным осмосом. Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1977.
232. **Ясминов А. А., Калгина В. Т., Кожевников А. В.,** ВКММ-77. Владимир, изд. ВНИИСС, 1977, с. 314—316.
233. **Моргунова Е. П.** Исследование процесса разделения и очистки водных растворов, содержащих поверхностно-активные вещества и неорганические соли, обратным осмосом. Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1977.
234. **Мосешвили Г. А.** Исследование процесса разделения водных растворов с помощью динамических мембран, образуемых гидроокисями многовалентных металлов. Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1977.
235. **Demisch H. U., Pusch W.,** J. Electrochem. Society, 1976, v. 123, № 3, p. 370—374.
236. **Allard J. J., Rovel J. M., Treille P.,** «Desalination», 1977, v. 20, № 1, p. 119—142.
237. **Taniguchi J.,** «Desalination», 1977, v. 20, № 2, p. 353—364.
238. **Bullock D. C.,** «Desalination», 1976, v. 19, № 2, p. 397—404.
239. **Blevitt R., Hooper J. L.,** «Desalination», 1977, v. 20, № 1, p. 119—142.
240. **Larson T. J.,** «Desalination», 1976, v. 19, № 2, p. 421—432.
241. **Ohya H.,** «Desalination», 1976, v. 19, № 2, p. 411—419.
242. **Tidball R. A.,** «Desalination», 1977, v. 20, № 1, p. 19—26.
243. **Di Pinto A. C., Santori M.,** «Desalination», 1977, v. 20, № 1, p. 105—117.
244. **Kasamatsu T., Gaydos J. G.,** «Desalination», 1977, v. 20, № 2, p. 335—342.
245. **Kremen S. S., Hayes G.,** «Desalination», 1977, v. 20, № 1, p. 71—80.
246. **Sourirajan S.** Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, ed. National Research Council Canada. Ottawa, 1977. 620 p.



Приложения

I. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Концентрация		Осмотическое давление (при 20 °С)		Плотность раствора, кг/м ³	Кинематиче- ская вязкость, 10 ⁻³ м ² /с	Коэффициент диффузии, 10 ⁻⁸ м ² /с
моль/л раствори- теля	% (масс.)	МПа	кгс/см ²			

NH₄Cl

0,1	0,5322	0,45	4,6	998,7	0,8938	1,838
0,2	1,0587	0,89	9,1	1000,4	0,8911	1,836
0,4	2,0952	1,76	17,9	1003,6	0,8861	1,850
0,6	3,1102	2,62	26,7	1006,6	0,8820	1,870
0,8	4,1043	3,48	35,5	1009,6	0,8784	1,892
1,0	5,0783	4,37	44,5	1012,5	0,8748	1,917
1,2	6,0327	5,25	53,5	1015,4	0,8718	1,940
1,4	6,9681	6,14	62,6	1018,2	0,8689	1,964
1,6	7,8850	7,04	71,8	1020,9	0,8661	1,986
1,8	8,7841	7,95	81,0	1023,5	0,8663	2,009
2,0	9,6658	8,86	90,4	1026,0	0,8606	2,030
3,0	13,8302	13,57	138,3	1037,8	0,8551	2,134
4,0	17,6277	18,49	188,5	1048,4	0,8542	2,199
5,0	21,1045	23,46	239,1	1057,9	0,8592	2,243
6,0	24,2998	28,51	290,6	1066,5	0,8665	2,264

BaCl₂

0,1	2,0402	0,62	6,3	1018,0	0,9002	1,159
0,2	3,9989	1,22	12,4	1032,0	0,9053	1,150
0,4	7,6903	2,49	25,4	1068,0	0,9170	1,155
0,6	11,1083	3,84	39,1	1101,0	0,9297	1,164
0,8	14,2822	5,28	53,8	1134,0	0,9491	1,171
1,0	17,2373	6,82	69,5	1167,0	0,9625	1,177
1,2	19,9954	8,47	86,3	1193,0	0,9978	1,179
1,4	22,5756	10,24	104,4	1229,0	1,0245	1,280
1,6	24,9946	12,08	123,1	1257,0	—	—
1,8	27,2670	14,00	142,7	1284,0	—	—

Продолжение

Концентрация		Осмотическое давление (при 20 °С)		Плотность раствора, кг/м ³	Кинематиче- ская вязкость, 10-3 м ² /с	Коэффициент диффузии, 10-9 м ² /с
моль/л раствори- теля	% (масс.)	МПа	кгс/см ²			
CaCl ₂						
0,1	1,0977	0,62	6,4	1006,1	0,9167	1,285
0,2	2,1716	1,26	12,9	1014,9	0,9373	1,281
0,4	4,2509	2,61	26,6	1032,3	0,9755	1,304
0,6	6,2436	4,12	42,0	1049,2	1,0159	1,334
0,8	8,1551	5,77	58,8	1065,7	1,0576	1,362
1,0	9,9902	7,64	77,8	1081,7	1,1028	1,389
1,2	11,7534	9,70	98,8	1097,5	1,1513	1,414
1,4	13,4483	11,97	122,0	1113,0	1,2052	1,441
1,6	15,0804	14,46	147,4	1128,0	1,2589	1,465
1,8	16,6515	17,16	175,0	1142,8	1,3253	1,483
2,0	18,1656	20,12	205,1	1157,3	1,3894	1,501
3,0	24,9796	39,35	401,1	1225,8	1,8485	1,486
4,0	30,7460	64,99	662,5	1281,3	2,2621	—
5,0	35,6893	96,62	984,9	1342,5	3,2315	—
6,0	39,9738	131,21	1337,5	1392,4	5,5843	—
Ca(NO ₃) ₂						
0,1	1,6144	0,60	6,2	1007,5	0,8730	1,103
0,2	3,1775	1,19	12,2	1019,0	0,8636	1,036
0,4	6,1593	2,40	24,5	1041,0	0,8597	1,065
0,6	8,9630	3,64	37,1	1065,0	0,9015	1,043
0,8	11,6039	4,92	50,2	1087,0	0,9475	1,033
1,0	14,0960	6,27	63,9	1108,0	1,0018	1,033
1,2	16,4514	7,70	78,5	1129,5	1,0624	1,010
1,4	18,6810	9,18	93,5	1150,0	1,1304	1,010
1,6	20,7948	10,71	109,2	1169,0	1,1976	0,998
1,8	22,8015	12,95	132,0	1187,0	1,2721	0,980
2,0	24,7090	13,92	141,8	1205,0	1,3610	0,975
3,0	32,9880	23,44	238,1	1289,0	1,7688	1,002
CuSO ₄						
0,1	1,5709	0,27	2,8	1013,2	0,9445	0,590
0,2	3,0933	0,50	5,1	1028,8	0,9914	0,578
0,4	6,0009	0,93	9,5	1060,4	1,0967	0,544
0,6	8,7391	1,36	13,8	1091,0	1,2099	0,517
0,8	11,3224	1,78	18,2	1100,4	1,3306	0,494
1,0	13,7634	2,27	23,1	1148,8	2,4580	0,474
1,2	16,0736	2,79	28,4	1177,2	1,6140	0,455
1,4	18,2632	3,38	34,4	1204,8	1,8011	0,438
LiCl						
0,1	0,4222	0,45	4,6	999,6	0,9066	1,269
0,2	0,8409	0,92	9,3	1002,0	0,9169	1,267
0,4	1,6677	1,86	18,9	1006,8	0,9368	1,273
0,6	2,4809	2,84	29,0	1011,5	0,9574	1,283
0,8	3,2807	3,88	39,5	1016,1	0,9787	1,292
1,0	4,0675	4,96	50,5	1020,6	1,0000	1,301

Продолжение

Концентрация		Осмотическое давление (при 20 °C)		Плотность раствора, кг/м ³	Кинематиче- ская вязкость, 10 ⁻³ м ² /с	Коэффициент диффузии, 10 ⁻⁶ м ² /с
моль/л раствори- теля	% (масс.)	МПа	кгс/см ²			
1,2	4,8417	6,09	62,1	1025,0	1,0236	1,312
1,4	5,6034	7,28	74,2	1029,3	1,0471	1,323
1,6	6,3530	8,50	86,7	1033,6	1,0704	1,334
1,8	7,0908	9,79	99,8	1037,9	1,0936	1,346
2,0	7,8171	11,14	113,6	1042,0	1,1167	1,358
3,0	11,2846	18,83	191,9	1061,9	1,2447	1,419
4,0	14,5007	28,31	288,5	1080,6	1,3837	—
5,0	17,4917	39,56	403,3	1098,3	1,5420	—
6,0	20,2806	52,56	535,7	1115,1	1,7271	—
LiNO ₃						
0,1	0,6347	0,45	4,6	1000,0	0,9035	1,240
0,2	1,3600	0,91	9,3	1004,0	0,9097	1,243
0,4	2,6836	1,84	18,8	1011,0	0,9211	1,254
0,6	3,9721	2,81	28,6	1018,5	0,9313	1,267
0,8	5,2269	3,81	38,8	1026,0	0,9450	1,280
1,0	6,4494	4,85	49,5	1033,0	0,9603	1,293
1,2	7,6407	5,93	60,4	1040,0	0,9727	1,303
1,4	8,8020	7,04	71,8	1048,0	0,9849	1,313
1,6	9,9343	8,19	83,5	1055,0	0,9996	1,321
1,8	11,0393	9,37	95,5	1062,0	1,0140	1,327
2,0	12,1173	10,59	108,0	1070,0	1,0273	1,332
3,0	17,1376	17,24	175,8	1103,0	1,0995	1,332
4,0	21,6153	24,74	252,2	1135,0	1,1905	1,292
5,0	25,6339	32,90	335,4	1164,0	1,2990	1,238
6,0	29,2606	41,47	422,7	1191,0	1,4167	1,157
MgCl ₂						
0,1	0,9434	0,63	6,4	1004,8	0,9197	1,074
0,2	1,8691	1,28	13,1	1012,3	0,9475	1,051
0,4	3,6696	2,69	27,4	1027,1	1,0069	1,040
0,6	5,4052	4,29	43,7	1041,4	1,0758	1,039
0,8	7,0794	6,08	61,9	1055,4	1,1524	1,039
1,0	8,6953	8,13	82,9	1069,0	1,2273	1,040
1,2	10,2560	10,44	106,4	1082,3	1,3385	1,042
1,4	11,7643	13,01	132,6	1095,4	1,4473	1,043
1,6	13,2226	15,86	161,7	1108,0	1,5543	1,044
1,8	14,6336	19,02	193,9	1120,5	1,6590	1,046
2,0	15,9994	22,48	229,2	1132,6	1,7620	1,047
3,0	22,2215	44,73	456,0	1190,1	2,5239	1,061
4,0	27,5853	75,17	766,3	1242,8	—	—
Mg(NO ₃) ₂						
0,1	1,4616	0,62	6,4	1008,0	0,9120	1,047
0,2	2,8811	1,27	12,9	1018,5	0,935	1,032
0,4	5,6009	2,67	27,2	1038,5	0,992	1,028
0,6	8,1725	4,24	43,2	1057,0	1,065	1,029
0,8	10,6076	5,94	60,6	1077,0	1,150	1,033

Продолжение

Концентрация		Осмотическое давление (при 20 °С)		Плотность раствора, кг/м ³	Кинематическая вязкость, 10 ⁻³ м ² /с	Коэффициент диффузии, 10 ⁻⁹ м ² /с
моль/л раствори- теля	% (масс.)	МПа	кгс/см ²			
1,0	12,9170	7,84	79,9	1095,0	1,230	1,035
1,2	15,1101	9,93	101,3	1113,0	1,320	1,036
1,4	17,1954	12,19	124,2	1131,0	1,420	1,037
1,6	19,1807	14,61	149,0	1149,0	1,520	1,038
1,8	21,0730	17,22	175,6	1165,0	1,640	1,039
2,0	22,8788	20,03	204,2	1184,0	1,770	1,040
3,0	30,7953	37,45	381,8	1264,0	—	—
MgSO₄						
0,1	1,1896	0,29	3,0	1009,1	0,9335	0,602
0,2	2,3512	0,55	5,6	1020,9	0,9707	0,602
0,4	4,5943	1,03	10,5	1044,0	1,0541	0,571
0,6	6,7368	1,51	15,4	1066,5	1,1497	0,550
0,8	8,7851	2,02	20,6	1088,5	1,2585	0,533
1,0	10,7454	2,56	26,1	1110,0	1,3786	0,504
1,2	12,6232	3,19	32,5	1131,0	1,5326	0,493
1,4	14,4236	3,91	39,8	1151,5	1,6973	0,483
1,6	16,1513	4,65	47,4	1171,6	1,8878	0,473
1,8	17,8106	5,62	57,3	1191,3	2,1058	0,463
2,0	19,4055	6,63	67,5	1210,7	2,3700	0,453
3,0	26,5338	13,87	141,4	1361,1	4,5428	—
KCl						
0,1	0,7400	0,45	4,6	1001,8	0,8912	1,844
0,2	1,4691	0,89	9,1	1006,4	0,8864	1,838
0,4	2,8957	1,76	17,9	1015,5	0,8779	1,844
0,6	4,2815	2,62	26,7	1024,4	0,8694	1,857
0,8	5,6283	3,50	35,7	1033,0	0,8615	1,873
1,0	6,9378	4,37	44,6	1041,5	0,8538	1,889
1,2	8,2114	5,26	53,6	1049,0	0,8482	1,907
1,4	9,4506	6,16	62,8	1058,0	0,8428	1,926
1,6	10,6569	7,07	72,0	1066,0	0,8377	1,945
1,8	11,8314	7,99	81,4	1073,9	0,8327	1,966
2,0	12,9754	8,92	90,9	1081,7	0,8279	1,986
3,0	18,2773	13,76	140,3	1118,4	0,8159	2,083
4,0	22,9703	18,91	192,7	1152,4	0,8443	2,163
KNO₃						
0,1	1,0010	0,44	4,5	1007,5	0,8905	1,831
0,2	1,9821	0,85	8,6	1011,2	0,8900	1,787
0,4	3,8872	1,62	16,5	1022,2	0,8824	1,736
0,6	5,7196	2,34	23,8	1032,5	0,8732	1,701
0,8	7,4835	3,03	30,9	1043,6	0,8566	1,683
1,0	9,1825	3,69	37,6	1055,0	0,8341	1,674
1,2	10,8203	4,31	44,0	1065,6	0,8262	1,654
1,4	12,4001	4,91	50,0	1076,8	0,8217	1,635
1,6	13,9249	5,47	55,7	1087,0	0,8229	1,613

Продолжение

Концентрация		Осмотическое давление (при 20 °С)		Плотность раствора, кг/м ³	Кинематическая вязкость, 10 ⁻³ м ² /с	Коэффициент диффузии, 10 ⁻⁹ м ² /с
моль/л раствори- теля	% (масс.)	МПа	кгс/см ²			
1,8	15,3975	6,01	61,2	1097,2	0,8303	1,584
2,0	16,8205	6,53	66,6	1110,7	0,8463	1,536
3,0	23,2734	8,65	90,2	1155,0	—	—
K₂SO₄						
0,1	1,7128	0,57	5,8	1016,5	0,9067	1,301
0,2	3,3680	1,08	11,1	1022,5	0,9150	1,245
0,4	6,5165	2,06	21,0	1049,0	0,9316	1,164
0,6	9,4664	2,98	30,4	1073,5	—	—
NaCl						
0,1	0,5811	0,45	4,6	1001,1	0,9009	1,483
0,2	1,1555	0,90	9,2	1005,2	0,9054	1,475
0,4	2,2846	1,79	18,2	1013,0	0,9147	—
0,6	3,3882	2,70	27,5	1020,8	0,9242	—
0,8	4,4671	3,62	36,9	1028,6	0,9338	1,477
1,0	5,5222	4,56	46,5	1035,7	0,9440	1,483
1,2	6,5543	5,52	56,3	1042,7	0,9567	1,488
1,4	7,5640	6,50	66,3	1050,5	0,9685	1,492
1,6	8,5522	7,52	76,7	1058,1	0,9802	1,497
1,8	9,5194	8,56	87,2	1065,3	0,9923	1,505
2,0	10,4665	9,62	98,1	1072,2	1,0044	1,513
3,0	14,9190	15,39	156,9	1105,6	1,0840	1,556
4,0	18,9496	21,96	223,8	1136,9	1,1862	1,585
5,0	22,6156	29,38	299,5	1166,6	1,3070	1,592
6,0	25,9643	37,70	384,3	1194,1	—	—
NaNO₃						
0,1	0,8429	0,45	4,6	1002,7	0,8958	1,443
0,2	1,6718	0,88	9,0	1008,2	0,8950	1,427
0,4	3,2886	1,72	17,7	1019,1	0,8437	1,407
0,6	4,8531	2,54	25,8	1029,7	0,8960	1,399
0,8	6,3677	3,35	34,1	1040,1	0,8997	1,389
1,0	7,8350	4,16	42,4	1050,3	0,9036	1,379
1,2	9,2569	4,95	50,5	1060,3	0,9138	1,371
1,4	10,6356	5,74	58,5	1070,0	0,9241	1,362
1,6	11,9731	6,53	66,6	1079,6	0,9342	1,353
1,8	13,2711	7,31	74,5	1089,2	0,9443	1,345
2,0	14,5314	8,09	82,5	1098,4	0,9544	1,336
3,0	20,3206	11,93	121,6	1140,5	1,0141	1,318
4,0	25,3754	15,67	159,7	1183,6	1,1020	1,303
5,0	29,8270	19,40	197,8	1221,0	1,1892	—
6,0	33,7775	23,28	237,7	1256,0	—	—
Na₂SO₄						
0,1	1,4006	0,58	5,9	1009,7	0,9236	1,042
0,2	2,7625	1,10	11,2	1022,0	0,9511	1,008
0,4	5,3765	2,06	21,0	1045,8	1,0101	0,941

Продолжение

Концентрация		Осмотическое давление (при 20 °С)		Плотность раствора, кг/м ³	Кинематиче- ская вязкость, 10 ⁻³ м ² /с	Коэффициент диффузии, 10 ⁻⁹ м ² /с
моль/л раствори- теля	% (масс.)	МПа	кгс/см ²			
0,6	7,8536	2,98	30,3	1068,7	1,0767	0,889
0,8	10,2043	3,85	39,3	1091,0	1,1502	0,861
1,0	12,4382	4,71	48,0	1112,6	1,2423	0,836
1,2	14,5635	5,55	56,6	1133,5	1,3399	—
1,4	16,5881	6,44	65,6	1153,9	1,4367	—
1,6	18,5190	7,32	74,7	1173,7	1,5461	—
1,8	20,3625	8,25	84,1	1192,8	1,6849	—
2,0	22,1244	9,22	93,9	1211,5	1,8317	—
CO(NH₂)₂						
0,1	0,5970	0,24	2,5	998,6	0,8983	1,3739
0,2	1,1868	0,48	4,9	1000,2	0,8998	1,3663
0,4	2,3460	0,96	9,8	1003,3	0,9025	1,3520
0,6	3,4783	1,42	14,5	1006,3	0,9058	1,3380
0,8	4,5845	1,89	19,2	1009,2	0,9096	1,3243
1,0	5,6657	2,35	23,9	1012,1	0,9144	1,3110
1,2	6,7227	2,79	28,5	1015,0	0,9187	1,2987
1,4	7,7562	3,24	33,0	1017,8	0,9236	1,2874
1,6	8,7671	3,68	37,5	1020,6	0,9284	1,2763
1,8	9,7561	4,12	42,0	1023,2	0,9338	1,2703
2,0	10,7239	4,55	46,4	1025,9	0,9402	1,2544
3,0	15,2672	6,64	67,7	1038,1	0,9686	1,2085
4,0	19,3704	8,65	88,2	1049,5	1,0000	1,1709
5,0	23,0947	10,61	108,1	1059,9	1,0312	1,1413
6,0	26,49000	12,53	127,7	1069,4	1,0656	1,1174

II. ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 25 °С

<i>m</i>	HCl	HBr	HI	HClO ₄	HNO ₃	LiOH	LiBr	LiI
0,1	0,943	0,948	0,953	0,947	0,940	0,894	0,943	0,952
0,2	0,945	0,954	0,969	0,951	0,935	0,889	0,944	0,966
0,4	0,963	0,978	1,001	0,966	0,940	0,874	0,960	0,995
0,6	0,986	1,007	1,038	0,988	0,950	0,865	0,981	1,022
0,8	1,011	1,038	1,075	1,013	0,964	0,860	1,007	1,049
1,0	1,039	1,072	1,113	1,041	0,979	0,857	1,035	1,080
1,2	1,067	1,111	1,153	1,072	0,994	0,861	1,067	1,111
1,4	1,096	1,147	1,193	1,106	1,009	0,864	1,098	1,143
1,6	1,126	1,184	1,233	1,141	1,025	0,868	1,130	1,176
1,8	1,167	1,222	1,273	1,175	1,042	0,871	1,163	1,212
2,0	1,188	1,261	1,315	1,210	1,060	0,874	1,196	1,250
2,5	1,266	1,365	1,424	1,305	1,106	0,881	1,276	1,351
3,0	1,348	1,475	1,535	1,406	1,154	0,885	1,364	1,467
3,5	1,481	—	—	1,511	—	0,888	1,467	—
4,0	1,517	—	—	1,622	—	0,891	1,578	—

<i>m</i>	LiClO	LiC ₂ H ₃ O ₂	LiTol*	NaOH	NaBr	NaI	NaClO ₃	NaClO ₄	NaBrO ₃
0,1	0,951	0,935	0,928	0,925	0,934	0,938	0,927	0,930	0,918
0,2	0,959	0,928	0,917	0,925	0,928	0,936	0,913	0,920	0,896
0,4	0,985	0,931	0,908	0,933	0,929	0,945	0,897	0,912	0,873
0,6	0,013	0,940	0,906	0,941	0,937	0,959	0,888	0,909	0,857
0,8	1,043	0,951	0,905	0,949	0,947	0,975	0,883	0,911	0,845
1,0	1,072	0,962	0,905	0,958	0,958	0,991	0,880	0,913	0,833
1,2	1,10	0,975	0,904	0,969	1,969	1,007	0,878	0,916	0,824
1,4	1,136	0,988	0,901	0,980	0,983	1,025	0,876	0,920	0,815
1,6	1,170	1,001	0,899	0,991	0,997	1,043	0,874	0,925	0,808
1,8	1,204	1,014	0,894	1,002	1,012	1,061	0,875	0,930	0,804
2,0	1,238	1,027	0,893	1,015	1,028	1,079	0,876	0,934	0,800
2,5	1,328	1,061	0,899	1,054	1,067	1,129	0,879	0,947	0,792
3,0	1,419	1,093	0,912	1,094	1,107	1,188	0,881	0,960	—
3,5	1,512	1,123	0,930	1,139	1,150	1,243	0,886	0,975	—
4,0	1,595	1,153	0,951	1,195	1,199	—	—	0,991	—

*Tol — *n*-толуолсульфонат.

<i>m</i>	NaTol	NaCNS	NaH ₂ PO ₄	KOH	KF	KBr	KI	KClO ₃	CH ₃ COOK
0,1	0,924	0,937	0,911	0,933	0,930	0,928	0,932	0,913	0,943
0,2	0,907	0,934	0,884	0,930	0,919	0,916	0,922	0,887	0,944
0,4	0,887	0,938	0,847	0,941	0,914	0,906	0,917	0,849	0,958
0,6	0,874	0,948	0,819	0,960	0,916	0,904	0,918	0,816	0,977
0,8	0,861	0,958	0,798	0,982	0,923	0,905	0,922	—	0,997
1,0	0,849	0,969	0,780	1,002	0,931	0,907	0,926	—	1,017
1,2	0,837	0,979	0,765	1,025	0,941	0,910	0,931	—	1,038
1,4	0,824	0,990	0,751	1,050	0,951	0,914	0,937	—	1,060
1,6	0,811	1,002	0,739	1,075	0,962	0,917	0,943	—	1,081
1,8	0,799	1,014	0,729	1,099	0,973	0,922	0,950	—	1,103
2,0	0,787	1,025	0,721	1,124	0,984	0,927	0,957	—	1,123
2,5	0,763	1,055	0,705	1,183	1,014	0,941	0,974	—	1,177
3,0	0,748	1,086	0,696	1,248	1,048	0,955	0,990	—	1,228
3,5	0,738	1,118	0,691	1,317	1,084	0,969	1,006	—	1,274
4,0	0,733	1,150	0,691	1,387	1,124	0,984	1,021	—	—

<i>m</i>	K ₂ C ₃ H ₂ O ₄	KTol	KCNS	KH ₂ PO ₄	NH ₄ NO ₃	RbCl	RbBr	RbI
0,1	0,920	0,921	0,926	0,901	0,911	0,923	0,922	0,921
0,2	0,903	0,901	0,911	0,868	0,890	0,907	0,905	0,904
0,4	0,877	0,873	0,900	0,823	0,864	0,893	0,892	0,890
0,6	0,866	0,847	0,896	0,789	0,847	0,887	0,886	0,884
0,8	0,840	0,822	0,895	0,760	0,834	0,886	0,882	0,880
1,0	0,829	0,798	0,894	0,736	0,823	0,885	0,881	0,878
1,2	0,820	0,775	0,893	0,716	0,813	0,886	0,880	0,878
1,4	0,811	0,751	0,892	0,698	0,803	0,888	0,881	0,878

Продолжение

m	$K_2C_3H_2F_4$	KTol	KCNS	KH_2PO_4	NH_4NO_3	RbCl	RbBr	RbI
1,6	0,805	0,732	0,892	0,683	0,793	0,890	0,882	0,880
1,8	0,802	0,715	0,893	0,669	0,785	0,893	0,884	0,882
2,0	0,799	0,700	0,894	—	0,776	0,896	0,887	0,886
2,5	0,792	0,664	0,898	—	0,758	0,905	0,893	0,893
3,0	0,785	0,637	0,903	—	0,743	0,916	0,899	0,901
3,5	0,778	0,615	0,908	—	0,728	0,928	0,907	0,911
4,0	0,771	—	0,912	—	0,715	0,941	0,916	0,921
4,5	0,764	—	0,917	—	0,702	0,952	0,924	0,931

m	RbNO ₃	CH ₃ COOPb	CsCl	CsBr	CsI	CsNO ₃	CH ₃ COOCs	AgNO ₃	CH ₃ COOTl
0,1	0,903	0,943	0,917	0,917	0,916	0,902	0,945	0,903	0,913
0,2	0,871	0,945	0,897	0,896	0,895	0,869	0,947	0,870	0,891
0,4	0,826	0,961	0,875	0,873	0,870	0,820	0,964	0,827	0,865
0,6	0,794	0,981	0,864	0,861	0,858	0,787	0,986	0,795	0,849
0,8	0,768	1,002	0,859	0,854	0,852	0,761	1,006	0,766	0,838
1,0	0,745	1,023	0,857	0,850	0,846	0,736	1,026	0,742	0,829
1,2	0,725	1,046	0,856	0,849	0,842	0,715	1,049	0,720	0,823
1,4	0,706	1,068	0,856	0,848	0,839	0,695	1,072	0,699	0,818
1,6	0,689	1,091	0,857	0,848	0,836	—	1,095	0,680	0,814
1,8	0,673	1,114	0,859	0,850	0,834	—	1,119	0,662	0,810
2,0	0,656	1,137	0,864	0,852	0,832	—	1,142	0,646	0,807
2,5	0,620	1,192	0,871	0,859	0,827	—	1,196	0,609	0,801
3,0	0,588	1,248	0,880	0,866	0,822	—	1,251	0,576	0,796
3,5	0,561	1,302	0,891	0,874	—	—	1,306	0,550	0,789

m	MgBr ₂	MgI ₂	Mg(ClO ₄) ₂	(CH ₃ COO) ₂ Mg	CaBr ₂	CaI ₂	Ca(ClO ₄) ₂	SrCl ₂	SrBr ₂
0,1	0,874	0,892	0,898	0,797	0,863	0,880	0,883	—	—
0,2	0,898	0,921	0,935	0,793	0,878	0,906	0,911	0,850	0,859
0,4	0,963	0,998	1,016	0,800	0,927	0,969	0,976	0,864	0,888
0,6	1,042	1,090	1,108	0,816	0,990	1,044	1,051	0,899	0,932
0,8	1,127	1,192	1,211	0,838	1,057	1,128	1,131	0,937	0,983
1,0	1,218	1,306	1,323	0,861	1,131	1,217	1,219	0,983	1,042
1,2	1,314	1,421	1,437	0,886	1,207	1,310	1,310	1,009	1,074
1,4	1,410	1,537	1,558	0,910	1,286	1,407	1,405	1,061	1,142
1,6	1,510	1,660	1,683	0,935	1,370	1,504	1,503	1,116	1,210
1,8	1,610	1,784	1,815	0,961	1,455	1,605	1,605	1,173	1,284
2,0	1,715	1,912	1,945	0,987	1,547	1,710	1,710	1,232	1,360
2,5	1,999	2,25	2,306	1,049	1,790	—	1,992	1,292	1,440
3,0	2,29	2,60	2,667	1,109	2,048	—	2,261	1,454	—
3,5	2,59	2,96	3,036	1,159	2,297	—	2,521	1,631	—
4,0	2,89	3,34	3,397	1,207	2,584	—	2,769	1,802	—

m	SrI_2	$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	BaBr_2	BaI_2	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
0,1	0,876	0,864	0,816	0,851	0,869	0,857	0,800	0,771
0,2	0,899	0,886	0,796	0,857	0,891	0,868	0,807	0,724
0,4	0,955	0,947	0,778	0,884	0,949	0,905	0,828	0,659
0,6	1,021	1,107	0,769	0,926	1,017	0,954	0,849	—
0,8	1,095	1,090	0,762	0,965	1,085	1,000	0,864	—
1,0	1,177	1,170	0,757	1,013	1,159	1,046	0,873	—
1,2	1,264	1,249	0,754	1,063	1,231	1,094	0,881	—
1,4	1,352	1,329	0,754	1,112	1,308	1,141	0,884	—
1,6	1,443	1,413	0,754	1,162	1,388	1,188	0,885	—
1,8	1,540	1,492	0,755	1,212	1,470	1,233	0,884	—
2,0	1,641	1,577	0,758	1,263	1,599	1,279	0,878	—
2,5	—	1,789	0,768	—	—	1,394	0,856	—
3,0	—	2,008	0,783	—	—	1,509	0,832	—
3,5	—	2,196	0,800	—	—	1,619	0,804	—
4,0	—	2,372	0,818	—	—	1,713	—	—

m	MnCl_2	FeCl_2	CoCl_2	CoBr_2	CoI_2	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	NiCl_2	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
0,1	0,853	0,854	0,857	0,871	0,89	0,854	0,857	0,845	0,847
0,2	0,859	0,863	0,869	0,984	0,92	0,861	0,869	0,843	0,849
0,4	0,889	0,896	0,907	0,955	1,00	0,892	0,907	0,860	0,875
0,6	0,929	0,943	0,959	1,029	1,10	0,936	0,960	0,892	0,914
0,8	0,971	0,994	1,011	1,109	1,21	0,981	1,016	0,922	0,955
1,0	1,022	1,055	1,075	1,196	1,32	1,033	1,082	0,952	1,001
1,2	1,072	1,117	1,141	1,286	1,43	1,087	1,150	0,978	1,046
1,4	1,124	1,180	1,208	1,382	1,54	1,143	1,221	1,000	1,087
1,6	1,173	1,244	1,274	1,482	1,65	1,199	1,293	1,022	1,131
1,8	1,221	1,307	1,339	1,580	1,78	1,258	1,366	1,043	1,177
2,0	1,264	1,371	1,404	1,678	1,90	1,317	1,442	1,062	1,224
2,5	1,366	—	1,564	1,921	2,24	1,468	1,633	1,100	1,339
3,0	1,454	—	1,711	2,149	2,56	1,620	1,816	1,131	1,480
3,5	1,528	—	1,821	2,358	2,87	1,769	1,969	1,160	1,610
4,0	1,584	—	1,896	2,564	3,17	1,913	2,100	1,183	1,732

m	ZnCl_2	ZnBr_2	ZnI_2	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	CdCl_2	CdBr_2	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$
0,1	0,847	0,869	0,893	0,893	0,862	0,622	0,592	0,850	0,858
0,2	0,845	0,880	0,924	0,926	0,873	0,571	0,533	0,852	0,870
0,4	0,838	0,937	0,994	1,010	0,909	0,522	0,480	0,873	0,907
0,6	0,829	0,984	1,083	1,105	0,958	0,492	0,455	0,903	0,954
0,8	0,817	1,018	1,163	1,212	1,009	0,473	0,445	0,931	1,002
1,0	0,805	1,039	1,220	1,328	1,064	0,458	0,439	0,962	1,060
1,2	0,792	1,047	1,260	1,450	1,120	0,448	0,439	0,995	1,118
1,4	0,782	1,049	1,283	1,578	1,180	0,440	0,444	1,025	1,179
1,6	0,781	1,047	1,291	1,708	1,238	0,435	0,449	1,057	1,240
1,8	0,785	1,043	1,292	1,843	1,296	0,431	0,455	1,085	1,301

Продолжение

<i>m</i>	ZnCl ₂	ZnBr ₂	ZnI ₂	Zn(ClO ₄) ₂	Zn(NO ₃) ₂	CdCl ₂	CdBr ₂	Cd(NO ₃) ₂	Pb(ClO ₄) ₂
2,0	0,792	1,042	1,282	1,986	1,355	0,428	0,462	1,114	1,363
2,5	0,820	1,048	1,262	2,358	1,510	0,430	0,483	1,182	1,521
3,0	0,858	1,066	1,262	2,739	1,664	0,434	0,504	—	1,693
3,5	0,903	1,100	1,278	3,117	1,814	0,442	0,527	—	1,853
4,0	0,955	1,143	1,297	3,494	1,957	0,454	0,548	—	1,999

<i>m</i>	Pb(NO ₃) ₂	UO ₂ Cl ₂	UO ₂ (ClO ₄) ₂	UO ₂ (NO ₃) ₂	Li ₂ SO ₄	Na ₂ CrO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
0,1	0,746	0,870	0,921	0,875	0,818	0,814	0,805	0,805	0,767
0,2	0,692	0,890	0,972	0,899	0,792	0,788	0,774	0,774	0,731
0,4	0,628	0,942	1,089	0,960	0,775	0,759	0,741	0,741	0,690
0,6	0,588	1,005	1,216	1,031	0,773	0,747	0,724	0,727	0,667
0,8	0,558	1,060	1,356	1,105	0,778	0,740	0,713	0,718	0,652
1,0	0,533	1,128	1,507	1,182	0,787	0,737	0,707	0,711	0,640
1,2	0,511	1,188	1,661	1,258	0,800	0,737	0,707	0,709	0,632
1,4	0,494	1,247	1,823	1,330	0,815	0,743	0,713	0,711	0,628
1,6	0,481	1,303	1,990	1,398	0,832	0,751	0,719	0,716	0,624
1,8	0,472	1,356	2,165	1,466	0,847	0,763	0,728	0,722	0,623
2,0	0,465	1,406	2,354	1,532	0,867	0,780	0,739	0,730	0,623
2,5	—	1,530	2,818	1,673	0,923	0,838	0,779	0,757	0,626
3,0	—	1,655	3,284	1,764	0,984	0,905	0,829	0,794	0,635
3,5	—	—	3,721	1,807	—	0,992	0,890	0,830	0,647
4,0	—	—	4,152	1,809	—	1,100	—	—	—

<i>m</i>	BeSO ₄	MnSO ₄	NiSO ₄	ZnSO ₄	CdSO ₄	UO ₂ SO ₄	AlCl ₃	SeCl ₃	Pb ₂ SO ₄
0,1	0,582	0,587	0,581	0,590	0,565	0,529	0,819	0,797	0,799
0,2	0,560	0,538	0,533	0,533	0,513	0,488	0,841	0,827	0,764
0,4	0,536	0,501	0,488	0,492	0,476	0,460	0,947	0,917	0,724
0,6	0,540	0,481	0,465	0,476	0,458	0,465	1,074	1,027	0,705
0,8	0,555	0,472	0,456	0,473	0,450	0,477	1,220	1,156	0,691
1,0	0,580	0,475	0,459	0,478	0,452	0,495	1,382	1,291	0,681
1,2	0,608	0,485	0,472	0,489	0,461	0,517	1,560	1,430	0,677
1,4	0,640	0,504	0,492	0,508	0,476	0,542	1,749	1,572	0,677
1,6	0,676	0,527	0,517	0,533	0,496	0,571	1,951	1,718	0,679
1,8	0,715	0,556	0,551	0,566	0,522	0,600	2,175	1,869	0,684
2,0	0,757	0,588	0,589	0,602	0,551	0,628	—	—	—
2,5	0,889	0,677	0,708	0,717	0,632	0,710	—	—	—
3,0	1,019	0,782	—	0,861	0,726	0,792	—	—	—
3,5	1,171	0,909	—	1,033	0,832	0,873	—	—	—
4,0	1,327	1,048	—	—	—	0,951	—	—	—

<i>m</i>	YCl ₃	LaCl ₃	CeCl ₃	PrCl ₃	NdCl ₃	SmCl ₃	EuCl ₃	Cr(NO ₃) ₃
0,1	0,789	0,788	0,782	0,784	0,783	0,789	0,794	0,795
0,2	0,810	0,800	0,805	0,801	0,801	0,809	0,812	0,818
0,4	0,892	0,871	0,872	0,866	0,871	0,879	0,882	0,906
0,6	0,989	0,955	0,955	0,945	0,954	0,964	0,971	1,003
0,8	1,100	1,052	1,057	1,046	1,056	1,074	1,082	1,111
1,0	1,223	1,154	1,158	1,154	1,165	1,186	1,193	1,227
1,2	1,354	1,200	1,204	1,271	1,283	1,302	1,310	1,343
1,4	1,491	1,384	1,387	1,388	1,404	1,427	1,438	1,456
1,6	1,631	1,502	1,504	1,507	1,527	1,554	1,570	—
1,8	1,780	1,623	1,638	1,631	1,656	1,686	1,707	—
2,0	1,940	1,748	1,777	1,759	1,789	1,824	1,853	—

<i>m</i>	A	B	C	D	E	N ₂ H ₂ AsO ₄	KH ₂ AsO ₄	Na ₂ HAsO ₄
0,1	0,922	0,914	0,913	0,857	0,891	0,924	0,913	0,820
0,2	0,899	0,890	0,885	0,813	0,905	0,902	0,883	0,785
0,6	0,861	0,812	0,811	0,782	1,027	0,852	0,813	0,712
0,8	0,849	0,774	0,782	0,796	1,088	0,833	0,790	0,689
1,0	0,838	0,738	0,758	0,822	1,151	0,817	0,772	0,670
1,2	0,830	0,708	0,740	0,857	1,222	0,802	0,757	—
1,4	0,824	0,687	0,728	0,899	1,293	—	—	—
1,6	0,817	0,673	0,721	0,944	1,362	—	—	—
1,8	0,812	0,664	0,718	0,992	1,437	—	—	—
2,0	0,809	0,659	0,713	1,042	—	—	—	—

Примечание. А — *p*-толуолсульфокислота; В — *n*-этилбензолсульфокислота; С — 2,5-диметилбензолсульфокислота; D — 4,4'-бибензилдисульфокислота; Е — *m*-бензолдисульфокислота.

<i>m</i>	K ₂ HPO ₄	K ₂ HAsO ₄	Ca(ClO ₄) ₃	Co(en) ₃ Cl ₃	Na ₃ PO ₄	Na ₃ AsO ₄	K ₃ PO ₄	K ₃ AsO ₄	ThCl ₄	K ₄ Mo(CN) ₈
0,1	0,805	0,833	0,867	0,627	0,678	0,689	0,709	0,738	0,731	0,603
0,2	0,764	0,811	0,903	0,575	0,618	0,640	0,678	0,724	0,736	0,560
0,4	0,722	0,790	1,051	0,515	0,558	0,593	0,658	0,726	0,840	0,508
0,6	0,698	0,779	1,233	0,489	0,508	0,569	0,654	0,734	0,974	0,489
0,8	0,684	0,771	1,436	0,474	—	—	—	—	1,129	0,483
1,0	0,674	0,766	1,661	0,469	—	—	—	—	1,302	0,485
1,2	—	—	1,912	—	—	—	—	—	1,390	0,494
1,4	—	—	2,185	—	—	—	—	—	1,536	0,506

<i>m</i>	HCl	HClO ₄	LiCl	LiBr	LiNO ₃	NaOH	KOH	NH ₄ NO ₃	AgNO ₃	Pb(ClO ₄) ₂
7	2,008	2,365	1,965	2,206	1,485	1,567	1,81	0,653	0,426	2,737
8	2,163	2,629	2,143	2,432	1,541	1,707	1,96	0,639	0,408	2,915

Продолжение

<i>m</i>	HCl	HClO ₄	LiCl	LiBr	LiNO ₃	NaOH	KOH	NH ₄ NO ₃	AgNO ₃	Pb(ClO ₄) ₂
9	2,315	2,901	2,310	2,656	1,591	1,853	2,09	0,627	0,393	3,057
10	2,444	3,167	2,464	2,902	1,633	1,993	2,22	0,616	0,378	3,194
11	2,559	3,433	2,607	3,150	1,668	2,131	2,36	0,607	0,371	3,297
12	2,663	3,688	2,730	3,356	1,700	2,262	2,50	0,598	0,363	3,365
13	2,760	3,935	2,830	3,581	1,727	2,382	2,60	0,591	0,356	—
14	2,853	4,166	2,915	3,776	—	2,488	2,66	0,583	—	—
15	2,944	4,393	2,978	3,912	—	2,574	2,76	0,576	—	—
16	3,033	4,608	3,023	4,025	—	2,648	2,87	0,569	—	—
17	—	—	3,044	4,110	—	2,694	—	0,562	—	—
18	—	—	3,057	4,173	—	2,730	—	0,556	—	—
19	—	—	3,066	4,216	—	2,756	—	0,550	—	—
20	—	—	3,063	4,217	—	2,772	—	0,544	—	—

<i>m</i>	K ₄ Fe(CN) ₆	Al ₂ (SO ₄) ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Th(NO ₃) ₄	<i>m</i>	K ₄ Fe(CN) ₆	Al ₂ (SO ₄) ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Th(NO ₃) ₄
0,1	0,595	0,420	0,414	0,675	0,8	0,494	0,718	0,657	0,885
0,2	0,556	0,390	0,401	0,685	1,0	—	0,922	0,832	0,965
0,4	0,518	0,421	0,437	0,734	1,2	—	—	1,031	1,044
0,6	0,498	0,524	0,524	0,807	1,4	—	—	—	1,120

III. ОСМОТИЧЕСКИЕ ДАВЛЕНИЯ РАСТВОРА NaCl ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ, МПа (кгс/см²)

<i>m</i>	25 °С		40 °С		60 °С		100 °С	
0,001	0,005	(0,05)	0,005	(0,05)	0,005	(0,05)	0,006	(0,06)
0,01	0,046	(0,47)	0,048	(0,49)	0,051	(0,52)	0,056	(0,57)
0,05	0,226	(2,31)	0,236	(2,41)	0,248	(2,53)	0,269	(2,75)
0,10	0,447	(4,56)	0,467	(4,76)	0,490	(5,00)	0,531	(5,42)
0,20	0,886	(9,04)	0,925	(9,44)	0,974	(9,93)	1,053	(10,74)
0,40	1,767	(18,02)	1,847	(18,84)	1,944	(19,83)	2,103	(21,45)
0,60	2,659	(27,12)	2,784	(28,40)	2,933	(29,92)	3,172	(32,35)
0,80	3,566	(36,37)	3,739	(38,14)	3,943	(40,22)	4,263	(43,48)
1,00	4,490	(45,80)	4,714	(48,08)	4,976	(50,76)	5,379	(54,87)
2,00	9,431	(96,20)	9,931	(101,30)	10,519	(107,30)	11,363	(115,90)
3,00	15,020	(153,20)	15,843	(161,60)	16,765	(171,00)	18,059	(184,2)
4,00	21,461	(218,90)	22,598	(230,50)	23,853	(243,30)	25,569	(260,8)
5,00	28,941	(295,20)	30,333	(309,40)	31,882	(325,20)	33,971	(346,5)
6,00	37,657	(384,10)	39,235	(400,20)	40,980	(418,00)	43,353	(442,2)

Предметный указатель

Аппарат(ы)

- фирмы* «Акбор» 138, 139
- с внутренней трубной решеткой 157, 158
- гидравлическое сопротивление 268 сл.
- фирмы* «Дор-Оливер» 122, 123
- дренажи 167
- фирмы* «Калле АГ» 132, 133
- лабораторные ячейки 110 сл.
- с ленточной мембраной непрерывной 120, 121
- материалы конструкционные 167, 168
- с мешалками 238, 239, 248 сл.
- многокорпусный 116
- многосекционный бескорпусный 117 сл.
- «МХТИ-1» 117 сл.
- «МХТИ-Р10» 149 сл.
- непрерывного действия 230 сл., 238, 239
- с осевой трубой 116, 117
- периодического действия 235 сл., 238
- промышленные 115 сл.
- проточного типа 230 сл., 246 сл.
- с пучком волокон 158
- фирмы* «Рамикон» 135 сл.
- укладка фильтрующих элементов 162
- фирмы* «Филко Форд» 131, 132, 138, 139
- типа «Фильтрпресс» 116 сл.
- с фильтрующими элементами
 - плоскокамерными 116 сл.
 - в виде полых волокон 156 сл.
 - рулонного типа 142 сл.
 - сферическими 159
 - трубчатыми 123 сл., 131 сл., 137

Аппарат(ы)

- с фильтрующими элементами
 - U-образными 162 сл.
 - цилиндрическими 160, 161

Вант-Гоффа коэффициент, уравнение 19, 20

Граница полной гидратации (ГПГ) 205, 206

Движущая сила обратного осмоса и ультрафильтрации 15, 16, 19

Декстрозный эквивалент 291, 292

Диализ, области применения 14

Добри осмометр 38

Испарение через мембрану 14, 17

Капиллярно-фильтрационная модель селективной проницаемости 203 сл.

Концентрационная поляризация 18, 115, 170 сл.

Коэффициент

- активности 21, 23, 25
- Вант-Гоффа 20
- диализа 106, 107
- диффузии 334 сл.
- массопередачи в трубчатой мембране 174 сл.
- осмотический практический 20, 22 сл.
- электролитов 339 сл.
- теоретический 21, 25
- проницаемости 276
- разделения 198 сл.

- Коэффициент
 солезадержания см. Селективность мембран
- Мембраны 45 сл.
 активный слой 49
 анизотропные 47 сл.
 ацетатцеллюлозные
 гистерезис 178
 зависимость характеристик от вязкости раствора 184
 — — — давления 179, 185
 — — — концентрации раствора 188 сл., 221
 — — — содержания воды 69
 — — — температуры 184, 185
 — — — частоты вращения мешалки 173
 гидравлический расчет 272 сл.
 деформация сжатия 73, 179
 динамические 83 сл., 215 сл.
 диффузионные 47
 с жесткой структурой 73 сл.
 «жидкие» 196, 197, 213 сл.
 изотропные 52 сл.
 ионотропные галевые 57, 58
 капиллярно-пористые стеклянные 73 сл., 181, 186, 187
 каркасы трубчатые 126, 127
 классификация 45 сл.
 кристалличность 71, 72
 металлические 73
 механические свойства 72, 73
 нанесенные 75, 76
 напыленные 76 сл.
 нуклеопоры 52 сл.
 осажденные 81 сл.
 плазменные 76 сл.
 полимерные 47 сл.
 получение см. Получение мембран
 полые волокна 58 сл.
 пористость см. Пористость мембран
 порог регистрации 53 сл.
 промышленные 62, 63
 проницаемость см. Проницаемость мембран
 работа продавливания жидкости 17
 рулонная укладка 139
 свойства 64 сл.
 селективность см. Селективность мембран
 структура 47, 56 сл., 64 сл., 211, 212
 трубчатые 127 сл.
 коэффициент массоотдачи 174 сл.
 уплотняющиеся 47 сл.
 характеристики основные 45
- Мембраны
 характеристики рабочие 50, 51
 химическая стойкость 61
 химическое строение 65 сл.
 электрическое сопротивление 95, 107
 ядерные 52 сл.
 Микрофилтрация 14, 17
 МХТИ осмометр 39, 41
- Опреснение
 установки 98 сл.
 расход энергии 17
- Осмометры см. также по именам изобретателей
 с вертикальной мембраной 39, 40
 — горизонтальной мембраной 38 сл.
 двухкамерные 39 сл.
 капиллярные 38, 39
 мешочного типа 38
 МХТИ 39, 41
 трехкамерные 43, 44
- Осмотические коэффициенты 20, 22 сл., 339 сл.
- Осмотическое давление 16, 19 сл.
 гистерезис 36
 зависимость от pH растворов 36, 37
 измерение см. также Осмометры
 концентрированных растворов 39 сл.
 методы 37, 38
 разбавленных растворов 38, 39
 растворов
 неэлектролитов 32 сл.
 электролитов 21, 29 сл., 334 сл., 346
 расчет
 на основе гидратной теории 25 сл.
 — — статистической теории 24, 25
 — — электростатической теории 23, 24
- Получение мембран
 анизотропных
 мокрый (коагуляционный) способ 48 сл.
 сухой способ 48
 термальный способ 51 сл.
 динамических 86
 изотропных 53 сл.
 металлических 73
 из микропористого стекла 74
 нанесенных 75 сл.
 полых волокон 58, 59
- Пористость мембран
 ацетатцеллюлозных 60

Пористость мембран
 кривые распределения пор 105, 106
 общая 60, 91 сл.
 определение, методы
 — весовой 91, 92
 — капиллярной конденсации 95
 — оптический 93
 — продавливания жидкости 93 сл.
 — пропитки 92, 93
 — прямой 91
 — пузырьковый 100 сл.
 — радиуса пор 94, 95
 — ртутной порометрии 102
 — сравнение 102 сл.
 — статический 92
 — электронной микроскопии 102
 — по электросопротивлению 107, 108
 ориентация пор 106 сл.
 плотность пор 98, 99
 поверхность пор 100
 распределение пор по размерам 95 сл., 105, 106
 форма пор 106 сл.
 число пор 98, 99
 эффективная 93 сл.
 Применение обратного осмоса и ультра-
 фильтрации
 в биологии и медицине 286 сл.
 концентрирование растворов 280, 283,
 286, 287, 290 сл.
 обессоливание воды 298 сл.
 очистка нефтяных продуктов 281
 — растворов 287, 288
 — сточных вод 305 сл.
 — бытовых 325 сл.
 — гальванических производств 317 сл.
 — коксохимии 186
 — от поверхностно-активных веществ
 предварительная обработка 294 сл.
 — радиоактивных 306, 307
 — целлюлозно-бумажных производств 307 сл.
 — сульфатных шелоков 85
 в пищевой технологии 290 сл.
 — производстве латексов 283 сл.
 разделение веществ см. Разделение
 мембранное
 стерилизация жидкостей 288, 289
 технико-экономические показатели 284, 289, 290, 294, 299 сл.
 фракционирование 284 сл.
 в химической технологии и нефтехимии 279 сл.

Проницаемость мембран
 динамических 85 сл.
 зависимость от влагосодержания 68,
 69
 — — времени фракционирования
 — — вязкости раствора 184
 — — давления 83, 96 сл., 177 сл.,
 185, 287
 — — концентрации раствора 188 сл.
 — — содержания поверхностно-ак-
 тивных веществ 196, 197
 — — температуры 183 сл.
 — — частоты вращения мешалки 173
 — — числа атомов углерода в мо-
 лекуле спирта 229
 коэффициент 276
 напыленных 79, 80
 плазменных 79, 80
 полимерных 50, 51
 из пористого стекла 74 сл.
 промышленных 62, 63
 уравнения 18, 181, 182
 фильтрующих элементов 153

Разделение мембранное
 азеотропных смесей обратным осмо-
 сом 279, 280
 динамическими мембранами 215 сл.
 «жидкими» мембранами 213 сл.
 зависимость от давления рабочего
 177 сл.
 — — концентрации растворенных ве-
 ществ 188 сл.
 — — концентрационной поляризации
 170 сл.
 — — состава раствора 192 сл.
 — — температуры 183 сл.
 — — электрического поля 197 сл.
 коэффициент 198 сл.
 продуктов химических реакций 280,
 281
 растворов минеральных солей 280
 — органических веществ 194 сл.,
 217 сл., 226 сл.
 — электролитов 201 сл.
 — — многокомпонентных 193
 расход энергии теоретический 17
 расчет 224 сл.
 соединений одного гомологического
 ряда 280
 эмульсий 281 сл.
 Расчет
 аппаратов с мешалками 238, 239,
 248 сл.
 — непрерывного действия 230 сл.,
 238, 239

Расчет

- аппаратов периодического действия 235 сл., 238
- проточного типа 230 сл., 246
- гидравлический
 - аппаратов 268 сл.
 - дренажа 273 сл.
 - мембраны 272, 273
- диафильтрации 239 сл.
- двухступенчатых схем обратного осмоса и ультрафильтрации
 - по концентрату 261
 - концентрату и фильтрату 263 сл.
 - фильтрату 262, 263
- непрерывных процессов
 - диафильтрации 245 сл.
 - по методу Кимуры и Суираджа-на 226 сл.
 - на основе эмпирических корреляций 230 сл.
- осмотического давления 21 сл.
- периодических процессов
 - по методу Кимуры и Суираджа-на 225, 226
 - на основе эмпирических корреляций 235 сл.
- разделения, процессов 224 сл.
- теплоты гидратации 209, 210

Селективность мембран

- аддитивная 193
- ацетатцеллюлозных 60, 69, 173, 179, 184 сл., 189 сл.
- зависимость от вязкости раствора 184
- — давления 83, 179 сл., 185 сл., 219
- — концентрации раствора 188 сл., 221
- — ПАВ в растворе 196, 197, 212 сл.
- — температуры 184 сл.
- — теплоты гидратации раствора 208
- — частоты вращения мешалки 173
- — числа атомов углерода в молекуле спирта 229
- динамических 85 сл.
- истинная 171
- напыленных 79, 80
- плазменных 79, 80
- полимерных 50, 51
- из полых волокон 60
- промышленных зарубежных 62, 63
- уравнения 18, 180, 182

Селективность мембран

фильтрующего элемента рулонного 153

Схема(ы)

- аппаратов см. Аппараты
- блок-схемы расчетных программ 103, 104, 266
- концентрирования двухступенчатого 293
- механизма проницаемости 203, 212
- оборудование 167, 168
- осмометров см. Осмометры
- переработки молока 293
- поры полимерной пленки 54
- приспособления для изготовления рулонных модулей 155
- — укладки мембран 139, 161
- уплотнения концов трубчатых мембран 131
- установок
 - лабораторных 110, 113
 - для определения параметров структуры мембраны 102
 - опреснительных 300 сл.
 - очистки сточных вод 307, 316, 319, 324
 - для полимеризации в плазме 77
 - разделения эмульсии 282
 - ультрафильтрационных 122, 252, 289
- фильер для формирования полых волокон 59
- фильтрующих элементов 124, 125, 128 сл., 144 сл., 152 сл.
- формования трубчатых мембран 128 сл.
- ядерных треков в полимерной пленке 54
- ячеек
 - для определения размера пор 100
 - разделительных 111 сл.

Теплота гидратации 202

Турбулизаторы 18, 174, 175

Уравнение(я)

- Ван-Лаара 32
- Вант-Гоффа 19, 20
- гидравлического сопротивления 269 сл.
- движущей силы обратного осмоса и ультрафильтрации 15
- Дебая — Гюккеля 23
- коэффициентов см. Коэффициент материального баланса 231, 235, 239, 241, 253, 261, 263, 264

Уравнение(я)

Нернста 37

осмотического давления 16, 19 сл.,
32 сл.

плотности пор 98, 99, 101

поверхности мембран 232 сл., 264,
265

пористости мембран 91, 92

потери напора 269 сл.

продолжительности процессов разде-
ления 257проницаемости 18, 181, 182, 184, 187,
205, 233, 238 сл., 265, 272

радиуса пор 94, 96

расхода конденсата и фильтрата 267
— энергии теоретического 17

Ренкина 94

селективности 18, 180, 182, 193, 195

Томпсона 95

Шлезингера 101

числа Шервуда 176

электрического сопротивления мем-
браны 95**Фильтрующие элементы**

блоки 125, 136

плоскокамерные 111, 119 сл.

рулонные 142 сл., 154 сл.

сферические 159

схемы 124, 125, 128 сл., 152

трубчатые 123 сл., 134 сл.

укладка в аппарат 161

U-образные 162 сл.

цилиндрические 160

*Флори — Дауста, Фуосса — Мида, Холф-
рица* осмометры 39, 40**Шульца** осмометр 38, 39

Электродиализ 14

Электроосмофильтрация 199

Ячейки

для испытания мембран 111, 112

разделительные 110 сл.



**ЮРИЙ ИОСИФОВИЧ
ДЫТНЕРСКИЙ**

**ОБРАТНЫЙ ОСМОС
И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ**

Редактор
М. В. Миникс

Художник
Н. В. Носов

Технический редактор
Г. И. Косачева

График
Е. Е. Барк

Корректоры
Л. В. Лазуткина, Л. В. Гаврилина

ИБ № 482

Сдано в наб. 01.03.78. Подп. к печ. 13.07.78. Т. 13928. Формат
бумаги 70X90^{1/16}. Бумага тип. № 1. Гарн. литературная. Печать
высокая. Усл. печ. л. 25,74. Уч.-изд. л. 23,06. Тираж 3200 экз.
Заказ 256. Цена 1 р. 70 к. Изд. № 1394.

Издательство «Химия». 107076, Москва, ул. Стромынка, д. 13,
корп. 2.



Московская типография № 11 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.
