

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КУРСОВАЯ РАБОТА

по теме:

«Мембранные процессы»

Студент: \_\_\_\_\_ группа 151-511 Гузь Р.В.

Преподаватель: \_\_\_\_\_ к.х.н. Сотникова Е.В

Москва 2018 г.

## **СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	2
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА.....	3
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ.....	14
УСТРОЙСТВА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА.....	21
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	23
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	24

## **ВВЕДЕНИЕ**

Сущность мембранных процессов заключается в фильтрации растворов под давлением через специальные полупроницаемые мембраны, пропускающие молекулы растворителя и полностью или частично задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. В их основе лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода воды через полупроницаемую перегородку в раствор. Разделение растворов осуществляется без фазовых превращений, и энергия в процессе расходуется, в основном, на создание давления исходной жидкости и ее продавливание через мембрану.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Мембранные процессы отличаются от процесса фильтрования. На очистку фильтрованием направляют жидкость, представляющую собой гетерогенную (двухфазную) систему с различной степенью дисперсности взвешенных частиц. При фильтровании задерживаются взвешенные частицы размером не менее 100...200 А. При фильтровании задерживаемое вещество остается либо на поверхности, либо в объеме фильтрующего материала, который при загрязнении меняют или очищают обратной промывкой.

Обратным осмосом очищают, как правило, гомогенные (однородные) системы – истинные растворы. Обратной осмотической мембраной должна быть настолько плотной, чтобы служить барьером для веществ, находящихся в растворах в виде молекул и ионов, что вызывает значительные гидравлические сопротивления при продавливании через мембраны чистого растворителя.

Микрофильтрацией - называется мембранный процесс, при котором из раствора выделяются крупные коллоидные частицы или взвешенные микрочастицы размером 0,2...10,0 мкм. Процессы микрофильтрации осложняются образованием гелеобразных слоев на поверхности фильтрующей перегородки, называемых микрофильтрационной мембраной.

Микрофильтрация протекает под действием небольшой разности давлений по обе стороны микрофильтра. Она занимает промежуточное место между ультрафильтрацией и обычной фильтрацией без резко выраженных границ. Ее используют для концентрирования тонких суспензий, осветления (удаления взвешенных веществ) фруктовых соков, очистки сточных вод.

Ультрафильтрация – это процесс разделения, фракционирования и концентрирования растворов с помощью полупроницаемых мембран со средним диаметром пор от 0,01 до 0,20 мкм под давлением 0,1...1,0 МПа. В процессах ультрафильтрации из исходного раствора отделяют мелкие бактерии и сферические вирусы, крупные белковые молекулы и т. п. При ультрафильтрации исходный раствор разделяется на два принципиально новых продукта: низкомолекулярный (фильтрат) и высокомолекулярный. Фильтрат проходит сквозь мембрану и удаляется, а высокомолекулярный продукт концентрируется. В отличие от процессов микрофильтрации ультрафильтрация может сопровождаться адсорбцией растворенных веществ на поверхности пор мембраны и даже межмолекулярным взаимодействием. Ультрафильтрацию используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя.

Обратный осмос и ультрафильтрация принципиально отличаются от обычной фильтрации. Если при фильтрации продукт откладывается в виде кристаллического или аморфного осадка на поверхности фильтра, то при обратном осмосе и ультрафильтрации образуются два раствора, один из которых обогащен растворенным веществом.

Обратный осмос – это процесс фильтрования растворов под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. В основе описываемого метода лежит явление осмоса - самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор. Давление, при котором наступает равновесие, называется осмотическим. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое, то перенос растворителя будет происходить в обратном направлении, что нашло отражение в названии процесса «обратный осмос».

Главная особенность мембранного разделения заключается в том, что в условиях, когда размеры пор мембраны соизмеримы с размерами молекул растворителя и растворенного вещества, совершенно меняется механизм фильтрования. Можно выделить несколько последовательных стадий мембранного процесса: перенос компонентов исходного потока к поверхности мембраны; проникновение этих компонентов в мембрану; прохождение их через мембрану; выход компонентов из мембраны с противоположной стороны; распространение прошедших через мембрану компонентов в растворе справа от мембраны.

Первапорация – это процесс испарения через мембрану, используемый для разделения трудноразделимых смесей. Испарение через мембрану представляет собой процесс мембранного разделения жидкостей, при котором смесь приводится в контакт с одной стороной селективно проницаемой непористой мембраны, а проникшие через мембрану компоненты (пермеат) удаляются в виде пара с ее обратной стороны.

В основе всех электромембранных процессов лежит электродиализ - перенос ионов через мембраны под действием электрической силы. При использовании неселективных мембран, проницаемых для ионов (например, целлофановых), можно отделить электролиты от неэлектролитов. Если мембраны более проницаемы для катионов или, наоборот, для анионов (например, ионообменные мембраны), то путем электродиализа можно повысить или понизить концентрацию ионного вещества в растворе.

Баромембранным процессам свойственно явление так называемой *концентрационной поляризации*, оно заключается в увеличении концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны вследствие преимущественного переноса растворителя через мембрану.

Концентрационная поляризация – отношение концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны к его концентрации в разделяемом растворе. Влияние концентрационной поляризации на рабочие характеристики мембран отрицательное, т. к. при этом вследствие увеличения осмотического давления раствора снижается движущая сила процесса разделения. Кроме того, при этом возможно выпадение в осадок и осаждение на мембране труднорастворимых солей, гелеобразование высокомолекулярных соединений. В результате падает удельная производительность (проницаемость) и селективность мембран, снижается срок их службы.

Методы снижения концентрационной поляризации зависят от конструкции мембранного аппарата, свойств мембраны, стоимости готового продукта, производительности установки и др. Основными методами снижения концентрационной поляризации являются:

- турбулизация разделяемого раствора – увеличивает проницаемость и селективность мембраны вследствие снижения концентрации растворенных веществ в пограничном слое и приближения ее к концентрации в ядре потока, что вызывает уменьшение осмотического давления и увеличение движущей силы процесса;

- создание пульсирующего потока – повышает скорость пристенных слоев жидкости, что уменьшает вероятность их оседания на поверхности мембран, приводящего к снижению проницаемости;

- использование аппаратов с узкими каналами – направлено на создание ламинарного режима движения разделяемого раствора, что позволяет достичь высокую производительность при небольших габаритных размерах аппарата;

- повышение температуры – уменьшает вязкость разделяемого раствора, увеличивая коэффициент диффузии растворенного вещества;

- воздействие на пограничный слой ультразвуковыми колебаниями.

Можно привести следующую условную классификацию различных мембранных процессов с точки зрения их движущей силы:

- градиент электрического потенциала: электродиализ, электрофорез;
- градиент концентрации: диализ, пертракция, первапорация, пермеация, газоразделение;
- градиент давления: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос;
- градиент температуры: термоосмос, эффект Сорета.

К важнейшим технологическим параметрам баромембранных процессов относятся скорость фильтрации, полнота разделения (селективность) и проницаемость компонентов.

Факторы, влияющие на баромембранные процессы: давление, температура, гидродинамические условия, электрические и магнитные поля, ультразвуковые волны, осадкообразование на мембранах.

Давление. Основным фактором, оказывающим влияние на процесс обратного осмоса и ультрафильтрации, является рабочее давление. С увеличением давления увеличивается эффективная движущая сила процесса и, соответственно, возрастает величина проницаемости мембраны.

Выбор рабочего давления зависит от вида процесса, природы и концентрации разделяемого раствора, типа мембраны, конструкции аппарата, гидравлического сопротивления межмембранного канала и дренажа и т. п.

В качестве критерия, характеризующего вязкоэластичные свойства мембраны, принимают площадь петли гистерезиса, описываемой кривой  $G = f(P)$  при последовательном увеличении давления от нуля до некоторого значения, а затем изменении давления в обратной последовательности.

У мембран с большей площадью петли гистерезиса при непрерывной работе проницаемость снижается значительно быстрее и момент, когда эксплуатация ее становится нецелесообразной, наступает раньше. Максимум кривой проницаемости объясняется тем, что вследствие уменьшения диаметра пор в активном слое эффективная площадь мембраны снижается быстрее, чем увеличивается движущая сила процесса за счет повышения рабочего давления. Проницаемость и остаточная деформация мембраны изотропной по толщине не зависят от положения мембраны.

Температура. Влияние температуры раствора на процесс имеет сложный характер. Увеличение температуры уменьшает вязкость и плотность раствора и одновременно увеличивает его осмотическое давление. Если уменьшение вязкости и плотности приводит к увеличению проницаемости, то увеличение осмотического давления снижает движущую силу и уменьшает проницаемость. Степень влияния тех или иных факторов зависит от природы растворенного вещества и концентрации раствора. Влияние температуры на селективность становится все более заметным с повышением концентрации.

Для более концентрированных растворов величина уменьшается с увеличением температуры.

Анализ данных о влиянии температуры на селективность и проницаемость ацетатцеллюлозных мембран для обратного осмоса при разделении растворов показывает, что с повышением температуры

(примерно до 50 °С) проницаемость мембраны сначала увеличивается обратно пропорционально вязкости жидкости. Затем зависимость  $G = f(t)$  начинает отклоняться от этой закономерности, проницаемость уменьшается и при  $t = 85$  °С падает до нуля.

Повышение температуры в процессах микро- и ультрафильтрации приводит обычно к увеличению и проницаемости, и селективности мембраны. Это объясняется тем, что уменьшается вязкость пермеата, а также значительно снижается влияние концентрационной поляризации на характеристики мембран.

Концентрация. Увеличение концентрации раствора приводит к уменьшению движущей силы процесса, увеличению вязкости и плотности раствора, что снижает величину проницаемости.

Зависимость селективности от концентрации носит более сложный характер. В случае разделения растворов невысокой концентрации селективность существенно не меняется с изменением концентрации, а падение концентрации можно считать линейным.

С увеличением концентрации растворенных веществ в разделяемом растворе ухудшаются рабочие характеристики мембран – удельная производительность и селективность. При концентрировании повышается осмотическое давление раствора, а следовательно, снижается эффективная движущая сила процесса разделения; кроме того, увеличивается вязкость, в результате чего уменьшается коэффициент массоотдачи. По этим причинам удельная производительность мембран может снизиться до столь малых значений, что практическое использование баромембранных процессов становится нецелесообразным.

Зависимость селективности от концентрации раствора в интервале возможных изменений концентраций в процессе обратного осмоса может быть подразделена на три области: область I характеризуется повышением селективности, область II – селективность является практически постоянной, область III характеризуется резким падением селективности и проницаемости.

Электрическое поле. Наложение электрического поля существенно влияет на перенос вещества через мембрану и соответственно – на селективные свойства мембран. Наблюдаемые при этом эффекты зависят от типа разделяемой системы, структуры мембраны, вида подводимого к мембране электрического поля (постоянный или переменный ток) и других факторов.

Установлено, что в условиях наложения постоянного электрического поля к мембране (для обратного осмоса) существенно изменяются основные характеристики переноса ионов через мембрану: скорость переноса одних ионов возрастает, а других – уменьшается, в результате чего резко



увеличиваются коэффициенты разделения. Процесс, происходящий при одновременном воздействии градиентов давления и электрического потенциала, был назван электроосмофльтрацией. В процессе электроосмофльтрации катионы, проникающие через прикатодную мембрану, отводятся с пермеатом в виде оснований, а анионы, проникающие через прианодную мембрану, – в виде кислот. Ионы, задерживаемые мембраной, накапливаются в разделяемом растворе. Если разделяемый раствор содержит несколько катионов или анионов, то изменением плотности тока можно регулировать степень их разделения.

Магнитное поле. Магнитная обработка воды перед проведением обратного осмоса способствует длительной работе мембраны без заметного ухудшения ее характеристик.

Акустические колебания. В жидкости при распространении акустической волны возникает переменное (звуковое) давление, под действием которого жидкость подвергается переменному сжатию и растяжению, что сопровождается образованием пузырьков, заполненных паром и газом, растворенным в жидкости. Эти пузырьки называются кавитационными, а само явление – ультразвуковой кавитацией. Образование микропузырьков под действием акустических колебаний называется кавитационной прочностью и зависит от присутствия в жидкости газовых зародышей и примесей твердых или растворенных веществ и других факторов. Установлено, что акустические колебания и возникающие при этом эффекты (кавитация и др.) влияют на выравнивание концентрации растворенных веществ в пограничных слоях и во всем объеме аппарата. Линейное возрастание коэффициента массоотдачи происходит не только вследствие интенсификации процесса переноса вещества от поверхности мембраны в ядро потока, но и в результате одновременного снижения концентрационной поляризации.

Природа и состав растворенных веществ. На селективность и в значительной степени на проницаемость мембран определяющее влияние оказывает природа растворенных веществ. Ю.И. Дытнерским были сформулированы следующие принципы разделения растворов веществ различной природы: неорганические вещества (электролиты) задерживаются мембранами лучше, чем органические той же молекулярной массы; среди родственных соединений лучше задерживаются вещества с большей молекулярной массой; вещества, которые могут образовывать связь с мембраной, задерживаются мембраной тем лучше, чем менее прочна эта связь.

Показатель концентрации ионов водорода (рН среды). Селективность мембран при обратноосмотическом разделении растворов электролитов минимальна при рН 5...6. Для растворов многовалентных солей, а также для растворов электролитов достаточно высокой концентрации заметного

влияния pH на селективность мембран не обнаружено. Установлено, что проницаемость высокоселективных мембран по растворителю с изменением pH в процессе ультрафильтрации практически не изменяется. В то же время проницаемость мембраны по белку очень сильно зависит от pH.

Резкое увеличение селективности в области pH 9...10, по-видимому, обусловлено увеличением ассоциации молекул белка вблизи изоэлектрической точки. Подъем кривых в области значения pH < 7, вероятно, связан с увеличением взаимного притяжения молекул белка с избыточным положительным зарядом и поверхности мембраны, имеющей небольшой отрицательный заряд.

Осадкообразование на мембранах. На продолжительность и надежность работы мембран большое влияние оказывает процесс осадкообразования. Образующийся слой осадка, который, как правило, является соленепроницаемым, забивает поверхностные поры мембраны, создает дополнительное сопротивление потоку и массопередаче в граничном слое, в результате чего увеличивается концентрационная поляризация на мембранах и снижается их солезадерживающая способность и производительность.

Химический состав осадков, образующихся при опреснении и очистке вод различного типа, весьма разнообразен. На процессы обратного осмоса отрицательное влияние оказывает образование в аппаратах отложений малорастворимых солей кальция, гидроксидов железа и марганца, а также взвешенных веществ и высокомолекулярных соединений.

Характеристика мембран. Мембрана – полупроницаемая перегородка, пропускающая определенные компоненты жидких или газовых смесей. Они должны обладать высокой разделяющей способностью (селективностью); высокой удельной производительностью (проницаемостью); химической стойкостью к действию среды разделяемой системы; механической прочностью. Полупроницаемые мембраны изготавливают из различных полимерных материалов, пористого стекла, графитов, металлической фольги и др. От материала мембраны зависят ее свойства (химическая стойкость, прочность) и структура.

Мембраны подразделяют на пористые и диффузионные.

Пористые мембраны имеют как анизотропную, так и изотропную структуру. Мембраны с анизотропной структурой имеют поверхностный тонкопористый (называемый активным, или селективным) слой толщиной 0,25...0,50 мкм. Компоненты смеси разделяются именно этим слоем, располагаемым со стороны обрабатываемого раствора. Крупнопористый слой толщиной около 100...200 мкм, находящийся под активным слоем, является подложкой, повышающей механическую прочность мембраны. Мембраны с анизотропной структурой характеризуются высокой удельной

производительностью, отсутствием закупорки пор в процессе их эксплуатации. Для мембран с изотропной структурой характерно быстрое снижение проницаемости вследствие закупорки пор коллоидными или взвешенными частицами, содержащимися в разделяемых растворах.

Диффузионные (непористые) мембраны применяют для разделения газов и жидких смесей методом испарения через мембрану. Они представляют собой квазигомогенные гели, через которые растворитель и растворенные вещества проникают под действием градиента концентраций (молекулярная диффузия).

Диффузионные мембраны имеют большое гидродинамическое сопротивление, поэтому их следует применять в виде ультратонких пленок толщиной порядка 0,02...0,04 мкм, закрепленных на пористых подложках.

В зависимости от типа используемых баромембранных аппаратов как пористые, так и диффузионные мембраны изготавливают листовыми, трубчатыми либо в виде полых волокон внутренним диаметром 20...100 мкм при толщине стенки 10...50 мкм. Мембраны можно изготавливать также на пористых носителях (подложках) различной конфигурации, так называемые композитные, или комбинированные мембраны.

Для изготовления мембран применяют различные материалы: полимерные пленки, стекло, металлическую фольгу и др. В зависимости от механической прочности используемых материалов мембраны подразделяют на уплотняющиеся (полимерные) и с жесткой структурой.

Уплотняющиеся (полимерные) мембраны. К ним относятся мембраны, которые под воздействием давления или каких-либо других факторов уплотняются. Эти мембраны отличаются эластичностью, что упрощает их герметизацию в аппаратах. Наибольшее применение получили полимерные мембраны из лиофильных материалов, обладающие высокой удельной производительностью. По типам структур мембраны могут быть симметричными и асимметричными. Будучи тонкой, мембрана должна обеспечивать высокую механическую прочность относительно деформаций в широком диапазоне температур. В связи с этим были разработаны асимметричные мембраны. В асимметричных мембранах микропористый слой (99,5% толщины мембраны) является лишь подложкой для селективного непористого рабочего слоя, не создающего сопротивления переносу.

Мембраны с анизотропной структурой получают из растворов полимеров с различными добавками в условиях, препятствующих уплотнению полимера вследствие действия капиллярных сил, которые удаляют растворители или предварительно введенные в них добавки.

Для получения листовых полупроницаемых мембран применяют сухой (спонтанный), мокрый (коагуляционный) и термальный методы.

Мембраны с изотропной структурой получают облучением тонких полимерных пленок заряженными частицами или электромагнитным излучением с последующим травлением химическими реагентами из-за чего их называют ядерными мембранами, или «нуклеопорами».

На структуру мембран значительное влияние оказывают следующие факторы: тип заряженной частицы, присутствие примесей в полимере, концентрация раствора, вид и длительность дополнительного облучения, частичный отжиг перед выщелачиванием, продолжительность химического травления.

В настоящее время можно получать ядерные мембраны с порами диаметром от 4 нм до нескольких десятков микрометров.

Мембраны с жесткой структурой. К ним относятся металлические мембраны, из пористого стекла, нанесенные, динамические и др.

Металлические мембраны изготавливают выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава. Получаемые мембраны отличаются высокой пористостью и очень узким распределением пор по размерам. Диаметр пор в таких мембранах составляет 0,1...5,0 мкм, но в случае необходимости его можно уменьшить, используя при получении мембран тонкую металлическую фольгу. Металлические мембраны можно изготавливать также спеканием металлического порошка при высокой температуре. Диаметр пор у мембран, полученных таким способом, находится в пределах от нескольких микрометров до десятых и даже сотых долей микрометра.

Основное преимущество металлических мембран – однородность структуры и размеров пор. Эти мембраны не подвержены воздействию бактерий, химически стойки в различных средах. Их можно очищать обратным током воды или какой-либо другой жидкости либо прокаливанием.

Мембраны из пористого стекла обладают высокой химической стойкостью и жесткостью структуры, не подвержены действию микроорганизмов.

Мембраны из пористого стекла изготавливают в виде пластин, пленок, трубок, капилляров, полого волокна; их можно подвергать как тепловой стерилизации, так и химической.

Нанесенные мембраны. В зависимости от способа получения эти мембраны можно разделить на пропитанные и напыленные. При получении пропитанных мембран в качестве пористой основы используют различные материалы: пористую нержавеющую сталь, металлокерамические перегородки, а в качестве веществ, уменьшающих размеры пор, – нерастворимые соли, которые образуются на поверхности пор в результате

химического взаимодействия между специально подобранными растворимыми солями.

Напыленные мембраны получают напылением на микропористую подложку различных веществ (из растворов и расплавов полимеров, металлов и др.), обладающих склонностью к сцеплению с материалом подложки. При этом, изменяя толщину напыленного на подложку слоя, можно направленно регулировать размер пор.

Динамические мембраны получают фильтрованием раствора, содержащего специальные добавки диспергированных веществ, через пористые подложки. Подложки, имея номинальный размер пор от 5 нм до 5 мкм, не способны задерживать молекулы и ионы растворенных низкомолекулярных веществ. Однако в результате сорбции дисперсных частиц на поверхности подложки, обращенной к раствору, образуется полупроницаемый слой.

Жидкие мембраны. Под жидкими мембранами понимают мембраны с жидкостью, иммобилизованной внутри пор микропористой подложки. Если мембрана смачивается жидкостью, то последняя может удерживаться в порах за счет капиллярных сил. Давление, необходимое для вытеснения жидкости из пор, называется капиллярным давлением и изменяется обратно пропорционально диаметру пор, поэтому при достаточно малых порах жидкость удерживается на подложке при разнице давлений под и над мембраной в несколько атмосфер.

Методы очистки мембран. При проведении мембранных процессов в результате концентрационной поляризации на поверхности мембраны образуется слой слаборастворимых солей (обратный осмос), гель (ультрафильтрация) или осадок микрочастиц (микрофильтрация).

Для очистки мембран используют механические, гидродинамические, физические и химические методы.

Механическая очистка – механическое воздействие на рабочую поверхность мембраны (например, эластичной губкой с применением моющих средств).

Гидродинамическая очистка – пульсационное воздействие на загрязненную поверхность мембраны разделяемым раствором или промывной жидкостью (водой), турбулизация потока, промывка газожидкостной эмульсией (смесью воды и воздуха), обратная продувка мембраны сжатым воздухом, обратный ток жидкости. Кроме того, при резком сбросе давления в аппарате загрязнения отслаиваются от мембраны и вымываются сильным потоком воды.

Физическая очистка – воздействие на мембрану различных (электрических, магнитных, ультразвуковых) полей.

Химическая очистка – промывка рабочей поверхности различными химическими реактивами (раствором соляной, лимонной кислоты, содой и т. д.).

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Мембраны благодаря широкому ассортименту продукции могут использоваться для решения практически любой задачи фильтрации. Кроме того, в силу их "безреагентности" (не используются адсорбирующие реагенты) и высокого качества фильтрации они имеют ряд уникальных областей применения.

Очистка воды является одной из основных областей применения мембран и систем на их основе. В свое время именно достижения в области мембранных технологий подготовки особо чистой воды совместно с системами фильтрации воздуха обеспечили прорыв электронной промышленности Японии.

Задачи очистки воды можно разделить на две большие группы: водоподготовку и водоотведение.

Водоподготовка – получение воды, очищенной от бактерий, вирусов, органических загрязнений, вредных микроэлементов. Важно отметить, что водоподготовка используется как в бытовых приложениях (получение питьевой воды, очистка воды систем отопления и т.п.), так и в задачах промышленного масштаба.

В случае водоотведения речь идет о:

- различных системах водоподготовки (на центральных и локальных водных станциях, в столовых, на пищеблоках предприятий, в больницах, поликлиниках);
- системах обессоливания (обратный осмос, нанофильтрация, комбинированные схемы);
- технологических процессах в различных специфических задачах промышленности (электронная промышленность, медицина, здравоохранение, энергетика).

Водоотведение – очистка сточных вод на центральных и локальных водных станциях.

Переработка промышленных отходов

Системы фильтрации водных и газовых сред на промышленных объектах сильно отличаются друг от друга для объектов химической, нефтехимической, пищевой промышленности, предприятиях машиностроения и т.п. Для формирования состава производственных сточных вод большое значение имеют:

- вид перерабатываемого сырья; · технологический процесс;
- состав промежуточных и выпускаемых продуктов; · состав исходной воды,
- местные условия и другие факторы.

На различных предприятиях даже при одинаковых технологических процессах состав производственных сточных вод, режим водоотведения и удельный расход на единицу выпускаемой продукции будут неодинаковы.

По этой причине типовых решений систем очистки и переработки промышленных отходов не существует. На одних предприятиях требуется простейшая очистка воды, на других заводах необходимо разрабатывать комплексную систему очистки отходов производства с целью выделения из них ценных элементов.

На этом рынке, как правило, для каждого клиента в зависимости от его потребностей подбирается индивидуальное решение. Общее требование заключается в максимальной локализации установок водоочистки на местах образования отходов с последующим их возвратом в производственный цикл. Значительную долю на этом рынке занимают проекты установки мембранных систем на электростанциях.

Главное преимущество мембранных технологий перед товарами-заменителями на этом рынке заключается в селективности и безреагентности (не влияют на химический состав фильтруемых сред, не вносят в воду вторичные загрязнения).

Ниже представлены некоторые задачи переработки промышленных отходов, решаемые с использованием мембранных систем.

1) Очистка сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты на объектах

К этому типу сточных вод относятся ливневые стоки, отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ); стоки автомоек, отработанные моющие растворы ремонтных, гальванических, покрасочных и т.п. предприятий и цехов. Часто в исходных стоках содержится крупнозернистая твердая фаза: песок, металлические и полимерные частицы. Они удаляются в отстойнике в виде осадка, а жидкая фаза поступает на механический фильтр, где освобождается от взвешенных и коллоидных частиц твердых загрязнений. Фильтрат поступает в сборник-разделитель, откуда подается в мембранный аппарат.

Для решения подобных задач обычно используют ультрафильтрационные мембраны из сильно гидрофильного материала. При гарантированной высокой линейной скорости жидкости происходит выделение пермеата, который может быть отправлен обратно в производство, и возвращение концентрата в сборник. В нем постепенно повышается концентрация масла до состояния, когда оно из эмульсии переходит в сплошную фазу – слой нефтепродуктов на поверхности воды. Этот слой удаляется и поступает на сжигание.



## 2) Очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов

К этому типу относятся промывные сточные воды гальванических производств, шахтные стоки, жидкие радиоактивные отходы.

Гальванические покрытия используются практически во всех отраслях промышленности. В Российской Федерации сегодня существует около 7000 таких цехов (только в Москве более 300 гальванических цехов и участков, производств печатных плат электронной техники).

Гальванические производства являются одним из самых крупных потребителей цветных металлов. С одной стороны, это приводит к высокой концентрации нейтральных солей в сточных водах и необходимости их очистки, с другой стороны – к необходимости возврата части ценных элементов в производственный процесс. Подсчитано, что ежегодно для промывки изделий после гальванических покрытий расходуется не менее 650 млн. тонн чистой воды. При этом из рабочих ванн выносятся не менее 3300 тонн цинка, 2400 тонн никеля, 2500 тонн меди, десятки тысяч тонн других металлов, кислот и щелочей. Другой источник загрязнения и ценных металлов – сбросы отработанных рабочих растворов.

В подобных случаях используется многоступенчатый процесс, заканчивающийся ультрафильтрацией. Обычно процесс проходит в периодическом режиме, когда после длительного этапа накопления концентрата в сборнике до предельно возможного уровня его сразу весь передают на последующую переработку (выделение металлов) или подготовку к длительному хранению.

## 3) Очистка стоков, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ)

ПАВ – низкомолекулярные соединения, используемые в процессе мойки и стирки для снижения поверхностного натяжения воды. Снижение поверхностного натяжения позволяет облегчить либо

растворение молекул загрязнений в воде, либо переход их в воду в виде эмульсий и взвесей. Эти сточные воды помимо ПАВ содержат также различные загрязнения, которые отмылись с твердых поверхностей (высокомолекулярные и коллоидные частицы): белки, полисахариды, микроорганизмы, жиры, нефтепродукты, оксиды металлов и т.п.

Благодаря разделительным свойствам мембран возникает возможность почти полностью вернуть ПАВ на повторное использование.

## 4) Очистка сточных вод, содержащих белковые соединения

Сточные воды, содержащие белковые соединения, образуются в перерабатывающей и биотехнологической промышленности: молочная сыворотка после выделения творога и сыра; бульоны после варки рыбы при производстве рыбной муки; культуральные жидкости после выделения из

них продуктов микробного синтеза, барда после отгонки спирта из бражки. Такие стоки обладают следующими особенностями:

- белковые соединения имеют очень большую молекулярную массу, но концентрация их в сточных водах низка для того, чтобы выделять их нагреванием или высаливанием;
- все белки являются ценной пищевой или кормовой добавкой;
- как правило, остальные компоненты стоков (органические и минеральные соединения) имеют малые молекулярные массы.

Ярким примером очистки является переработка сточных вод сыроваренных заводов. Сыр представляет собой денатурированный молочный белок (казеин), который практически полностью утилизируется. Но параллельно с казеином в молоке содержатся так называемые сывороточные белки, пищевая ценность которых гораздо выше, чем у казеина. Они остаются в растворе, т. е. в сыворотке, и до появления мембранных процессов весь поток целиком сбрасывался в канализацию. Сегодня сывороточные белки улавливаются в ультрафильтрационном концентрате и используются для изготовления продуктов питания.

Биотехнологии и медицина.

Мембранные технологии в области биотехнологий и медицине получили распространение для решения задач, связанных со стерилизацией препаратов и растворов, получением абсолютно чистой воды, сбором клеточных структур, очисткой и концентрированием биологически активных веществ и лекарственных препаратов, процедурами в области переливания крови и генной инженерии.

Большая часть мембран, применяемых в различных лабораторных исследованиях, являются одноразовыми.

С использованием мембран, в частности, производят ряд лекарственных препаратов (используется микрофльтрация на керамических мембранах):

- рибофлавин – один из наиболее важных водорастворимых витаминов, кофермент многих биохимических процессов;
- эритромицин (антибиотик);
- витамин В2 (используется нанофльтрация); лизин (аминокислота);
- ферменты (белковые комплексы, ускоряющие реакции в живых системах).

Пищевая промышленность.

В пищевой промышленности мембранные технологии (полимерные и керамические мембранные фильтры) используются как для решения

типичных задач водоподготовки (производство бутилированной воды и продукции на ее основе) и очистки отходов производства, так и в специфических задачах при производстве молочных продуктов, вина, фруктовых и овощных соков, пива, сахара, кофе, мясных и мучных изделий. С помощью мембран производят извлечение белков и лактозы из молочной сыворотки, стерилизацию, концентрирование, осветление, обессоливание и другие операции.

#### 1) Водоподготовка при производстве пива.

При производстве пива важное значение имеет степень очистки воды от посторонних примесей, микроорганизмов, железа и солей. На крупных производствах с этой целью устраиваются многоступенчатые системы очистки, состав которых зависит от качества местной воды.

В небольших пивоваренных установках с объемом водопотребления 5-6 куб.м в сутки могут использоваться микрофльтрационные блоки с керамическими мембранами совместно с блоком умягчения воды. Использование микрофльтрации необходимо в случаях, когда в артезианской воде имеется повышенное содержание микроорганизмов, а также железа.

#### 2) Молочная промышленность.

Мембранные системы фильтрации используются в следующих процессах:

- предварительное концентрирование белков в молоке для производства традиционных видов сыров;
- значительное изменение соотношения между белками и другими компонентами для создания новых видов сыров;
- нормализация молока по белку для обеспечения однородности и воспроизводимости свойств получаемого сыра независимо от сезонности;
- выделение сывороточных белков из сыворотки с целью получения белковых концентратов и лактозного раствора.

При переработке молочного сырья чаще всего применяется ультрафльтрация. Ультрафльтрации подвергают цельное молоко, обезжиренное молоко, предварительно сквашенное молоко, а также сыворотку.

Вместе с тем мембранные технологии имеют и ограничения к применению в пищевой промышленности. В частности, отмечается, что применение мембранных элементов с высокой тонкостью фильтрации может привести к ухудшению органолептических вкусовых качеств при фильтровании ликеров, коньяков и безалкогольных напитков, а также других пищевых продуктов.

Химическая промышленность.

В химической промышленности у мембранных технологий также огромное многообразие сфер применения:

- разделения, очистка, изменение концентрации жидких смесей; · проведение различных лабораторных исследований;
- выделение всевозможных летучих веществ.

Керамические фильтры и полимерные мембраны используются в процессе производства хлора и каустика, при концентрировании химикатов, для регенерации и очистки растворителей, моющих растворов и масел, для селективного выделения ионов металлов.

В химической промышленности часто используются неорганические мембраны (керамические, металлические, стеклянные и т.п.), т.к. они в наименьшей степени подвержены воздействию агрессивных сред нежели полимерные мембраны и имеют большую долговечность.

Как и в области биотехнологий и медицины, в химической промышленности при проведении лабораторных исследований часто используются одноразовые мембраны.

Для работы в агрессивных средах применяют керамические фильтры, которые выдерживают резкие колебания температуры и различные значения кислотности среды.

Разделение газовых смесей.

Мембраны начали активно использоваться в задачах разделения газовых сред с конца 70-х годов прошлого века. Этот способ разделения газов разрабатывался как альтернатива дорогим и сложным технологиям криогенного и адсорбционного газоразделения.

Современная полимерная газоразделительная мембрана представляет собой полое волокно, на верхнюю поверхность которого нанесен газоразделительный слой. Толщина этого слоя не превышает 0.1 мкм, благодаря чему удельная проницаемость газов через полимерную мембрану является высокой.

Мембраны для разделения газовых сред используются преимущественно для решения следующих задач:

- выделение углекислого газа при добыче природного и нефтяного газов;
- обогащение кислородом воздуха для медицинских и производственных целей;
- создание регулируемой газовой среды для хранения сельскохозяйственной продукции;

- нефте- и газопереработка: выделение гелия, водорода, аммиака, углеводородов, оксидов углерода и других газов из газовых смесей.

Приоритетный газ для получения в мембранной фильтрации – водород.

Газ, поступающий в мембранный модуль, проходит сначала через фильтры, потом вдоль мембраны. На выходе получается два разделенных потока: остаточный газ (ретентат) и проникший поток (пермеат). В зависимости от поставленной задачи продуктом является один из этих потоков. Например, в случае разделения воздуха, остаточный поток – это газообразный осушенный азот, а в случае концентрирования водорода – это проникший водород.

Другие области применения:

Как уже отмечалось, мембраны могут применяться практически в любых задачах фильтрации: от простейших лабораторных одноразовых фильтров – до сложных многоступенчатых систем фильтрации на промышленных предприятиях или системах обессоливания воды. Вместе с тем основной объем мембран потребляется в перечисленных выше шести областях, особенно в задачах фильтрации жидких сред.

## УСТРОЙСТВА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА

Баромембранные аппараты классифицируются:

- по способу укладки мембран: на аппараты с плоскими, с трубчатыми мембранными элементами, с мембранными элементами рулонного типа, с мембранами в виде полых волокон;
- по положению мембранных элементов: на горизонтальные, вертикальные;
- по условиям демонтажа: на разборные и неразборные.

Они могут быть корпусные и бескорпусные. Мембранные аппараты могут работать как в режиме идеального вытеснения, так и в режиме идеального перемешивания.

Аппараты с плоскими мембранными элементами выпускают в различных модификациях: корпусными и бескорпусными, с центральным и периферийным выводом пермеата, с общим отводом пермеата либо отдельно из каждого элемента. По форме мембранные элементы изготавливают круглыми (эллиптическими) и прямоугольными (квадратными). В них мембранный элемент состоит из плоских мембран, уложенных по обе стороны плоского пористого материала. Расстояние между соседними мембранными элементами, по которому протекает исходный раствор, составляет 0,5...5,0 мм. Разделяемый раствор последовательно проходит между всеми мембранными элементами, концентрируется и удаляется из аппарата.

Аппарат с плоским мембранным элементом эллиптической формы состоит из пакета мембранных элементов эллиптической формы, находящихся между круглыми фланцами, соосность которых обеспечивается двумя направляющими штангами.

Мембранные элементы состоят из опорных пластин, по обеим сторонам которых уложены мембраны. Отверстия в опорных пластинах и мембранах точно совмещаются и герметизируются двумя защелкивающимися кольцами: проточным со стороны входа разделяемого раствора в переточное отверстие и замковым со стороны выхода из него. Для подачи разделяемого раствора из переточного отверстия в межмембранный канал и отвода его в другое переточное отверстие в проточных кольцах имеются прорези в радиальном направлении.

Для распределения разделяемого раствора по секциям одно из переточных отверстий на соответствующих мембранных элементах перекрывают заглушкой. Пермеат отбирают отдельно из каждого мембранного элемента по гибким капиллярным шлангам с последующим выводом в общий коллектор.

Аппараты с трубчатыми мембранными элементами. Различают трубчатые мембранные элементы с мембраной внутри, снаружи трубки и с комбинированным ее расположением. Наибольшее применение из них получили аппараты с мембраной внутри трубки.

Они имеют следующие преимущества: малую материалоемкость из-за отсутствия корпуса; низкое гидравлическое сопротивление потоку пермеата в связи с небольшой длиной дренажного канала; хорошие гидродинамические условия работы мембраны, т. е. равномерное движение потока раствора с высокой скоростью над ее поверхностью и отсутствие застойных зон; возможна механическая очистка мембранных элементов от осадка без разборки аппарата; удобство установки трубчатых мембранных элементов в аппараты; надежная герметизация аппарата.

Недостатки аппаратов этого типа: малая удельная поверхность мембран в аппарате; повышенная точность изготовления и механической обработки внутренней поверхности дренажного каркаса; невозможен визуальный контроль процесса формования мембран.

Трубчатый мембранный элемент состоит из мембраны и дренажного каркаса. Дренажный каркас изготавливают из трубки, являющейся опорой для мембранного элемента, и микропористой подложки, исключающей вдавливание мембраны в дренажные каналы трубки под воздействием рабочего давления разделяемой смеси.

В аппаратах с комбинированным расположением мембран в трубчатых мембранных элементах мембраны помещаются на дренажном каркасе как внутри труб, так и снаружи. Аппараты этого типа имеют наибольшую удельную поверхность мембран. Однако помимо недостатков, характерных для аппаратов с трубчатыми мембранными элементами, в которых мембраны расположены внутри или снаружи труб, в аппаратах этого типа значительное гидравлическое сопротивление из-за большого пути пермеата внутри трубки.

Трубчатые мембранные элементы различаются также конструкцией дренажного каркаса и способом крепления на нем мембраны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Жизненная необходимость широкомасштабного внедрения мембранных процессов определяется многими факторами и, прежде всего, их прямым влиянием на обеспечение национальной безопасности, решение наиболее острых социально-экономических проблем в перспективах их практического использования.

Высокий авторитет российских ученых - мембранщиков, общепризнанный мировой уровень фундаментальных и прикладных исследований, высокая степень готовности разработок, близкий срок реализации и непреходящая актуальность являются весомым подтверждением необходимости сосредоточения усилий федеральных органов для принятия мер для интенсификации процессов ее промышленной реализации мембранной технологии.

Без использования мембранной науки и мембранных процессов реализация многих критических технологий потребует больших материальных и временных затрат.

В последние годы начался новый бум в мембранной технологии. Мембранные установки стали все больше и больше использоваться в быту. Это стало возможным, благодаря научным и технологическим достижениям: мембранные аппараты стали дешевле, возросла удельная производительность и снизилось рабочее давление.

Мембранная технология активно развивается. Установки постоянно совершенствуются. Современные системы практически полностью автоматизированы, оснащены системой блокировки в случае перебоев в подаче электроэнергии и защитой от "сухого хода". Мембранная фильтрация получает все большую популярность в бытовом использовании благодаря надежности, компактности, удобству в эксплуатации и, конечно же, стабильно высокому качеству получаемой воды.

Ключевым фактором, определяющим сохранение и поддержание мирового уровня российской мембранной науки и техники является государственная поддержка определенного объема фундаментальных исследований.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Касаткин А.Г. «Основные процессы и аппараты химической технологии.» М.: Химия, 1973. 754 с.
- 2) Дытнерский Ю.И. «Баромембранные процессы.» М.: Химия, 1986.-271 с.
- 3) Дытнерский Ю.И., «Мембранные процессы разделения жидких смесей», Москва, 1975. 351с.
- 4) Хадаханэ Н.Э., Соболев В.Д., Чураев Н.В. «Влияние температуры на селективность и проницаемость композитных обратноосмотических мембран» // Коллоид, журнал. 1980. Т. 42, № 5. С. 917-920.
- 5) Мулдер М. «Введение в мембранную технологию.» (пер. с англ. Алентьева А.Ю., Ямпольской Г.П.; под ред. Ямпольского Ю.П., Дубяги В.П.). М: Мир, 1999-513 с.
- 6) Свитцов А.А., «Введение в мембранные технологии.» М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.