

НАЦІОНАЛЬНИЙ



УНІВЕРСИТЕТ

«КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ»

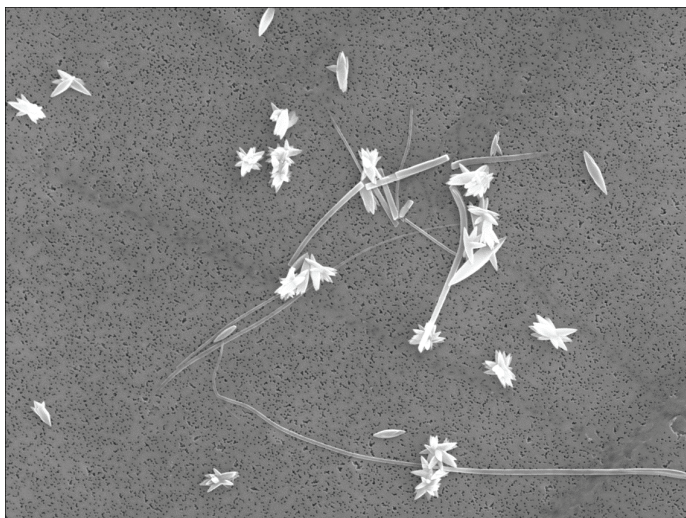
Тетяна Мурланова

Ганна Побігай

Леся Момот

СИНТЕТИЧНІ МЕМБРАНИ

Навчально-методичний посібник



Київ

2026

УДК 66.081.6(075.8)

М91

*Рекомендовано до друку згідно з ухвалою Вченої ради
Національного університету
«Києво-Могилянська академія»
(протокол № 23 від 30 грудня 2025 року)*

Рецензенти:

П. В. Вакулюк, д-р техн. наук, проф.

(Національний університет «Києво-Могилянська академія»)

Л. О. Вретік, д-р хім. наук, проф.

(Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

І. М. Ткаченко, д-р хім. наук, старший науковий співробітник

(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України)

Мурланова Т. В.

М91 Синтетичні мембрани : навч.-метод. посіб. / Тетяна Мурланова, Ганна Побігай, Леся Момот ; Нац. ун-т «Києво-Могилян. акад.». — Київ : НаУКМА, 2026. — 194 с.

ISBN 978-617-8640-07-1

Навчально-методичний посібник містить стисло викладений теоретичний матеріал курсу «Синтетичні мембрани», контрольні задачі та рівняння, роз'яснення та методичні рекомендації щодо виконання лабораторних робіт. До кожної теми додано основні запитання та завдання для самостійної роботи, завдяки яким здобувачі освіти можуть перевірити свої знання.

Посібник рекомендовано для студентства природничих спеціальностей університетів для самостійної підготовки до практичних і лабораторних занять із курсу «Синтетичні мембрани».

УДК 66.081.6(075.8)

© Т. В. Мурланова, Г. А. Побігай, Л. М. Момот, 2026

© Національний університет

«Києво-Могилянська академія», 2026

ISBN 978-617-8640-07-1

ЗМІСТ

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ.....	4
ВСТУП.....	5
Тема 1. Основні поняття мембранології. Класифікація мембран і мембранних процесів	7
Тема 2. Мембранні процеси.....	20
Тема 3. Матеріали для формування полімерних мембран	43
Тема 4. Основні методи формування полімерних мембран.....	71
Тема 5. Матеріали та методи для формування неорганічних мембран	92
Тема 6. Мікро- і макроскопічна структура та характеристики мембран	110
Тема 7. Рівноважні (нетранспортні) методи визначення структури мембран .	115
Тема 8. Нерівноважні (транспортні) методи визначення структури мембран .	127
Тема 9. Забруднення, отруєння, регенерація мембран	147
Тема 10. Застосування мембран	163
ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ З КУРСУ «СИНТЕТИЧНІ МЕМБРАНИ»	168
Лабораторна робота № 1. Визначення коефіцієнта гідродинамічної проникності мембран	169
Лабораторна робота № 2. Формування полімерних мембран методом інверсії фаз	173
Лабораторна робота № 3. Визначення продуктивності полімерних мембран	179
Лабораторна робота № 4. Визначення розділювальних характеристик полімерних мембран	182
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ.....	186
ВИКОРИСТАНА ТА РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	192

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ

Д	— діаліз
ЗО	— зворотний осмос
МД	— мембранна дистиляція
МФ	— мікрофільтрація
НФ	— нанофільтрація
ПА	— поліамід
ПАР	— поверхнево-активні речовини
ПВДФ	— полівініліденфлуорид
ПЕ	— поліетилен
ПЕС	— поліетерсульфон
ПІ	— поліімід
ПК	— полікарбонат
ПП	— поліпропілен
ПСФ	— полісульфон
ПТФЕ	— політетрафторетилен
УФ	— ультрафільтрація

ВСТУП

Послідовність викладення навчального матеріалу в межах дисципліни «Синтетичні мембрани» є традиційною: спочатку студентство засвоює основні поняття науки про синтетичні мембрани — мембранології, включно з класифікацією мембран та мембранних процесів, їхніх фізико-хімічних властивостей, структурних особливостей, а також механізми розділення та перенесення речовин через мембрану. Після цього вивчають такі теми, як матеріали та методи формування полімерних і неорганічних мембран, підходи до створення пористих і непористих мембран, методи формування полімерних, зокрема йоногенних мембран, а також способи одержання динамічних, рідких, композиційних і трекових мембран. Значну увагу надають методам дослідження пористої структури, калібрування мембран, аналізу їхньої проникності, продуктивності та селективності, а також особливостям мікро- та макроскопічної будови мембранних матеріалів.

Окрему тему в цьому курсі присвячено формуванню полімерних мембран на основі найважливіших класів полімерів: целюлози та її похідних, аліфатичних і ароматичних поліамідів, полісульфонів, поліакрилонітрилу та флуорвмісних полімерів. Додатково розглянуто сучасні підходи до створення неорганічних мембран, включно з матеріалами керамічної, оксидної та вуглецевої природи, їхні властивості та технологічні особливості отримання. Значне місце в курсі відведено вивченню причин забруднення й отруєння мембран, способам їх регенерації, відновлення та підтримання працездатності мембран у процесах довготривалої експлуатації. Розглянуто основні напрями застосування синтетичних мембран: водопідготовка, харчова, медична, фармацевтична, легка та будівельна галузі промисловості.

Особливе значення під час викладання курсу «Синтетичні мембрани» мають практичні та лабораторні роботи. Навчальний процес спрямований на формування у студентства теоретичних знань і практичних навичок експериментального одержання мембран із розчинів полімерів, дослідження їхньої

макроскопічної структури та функціональних властивостей, уміння передбачати вплив умов синтезу мембрани на її кінцеві параметри, а також здатності одержувати мембрани із задалегідь визначеними характеристиками.

Метою навчально-методичного посібника з курсу «Синтетичні мембрани» є ознайомлення студентства з основними поняттями мембранології, матеріалами та методами формування неорганічних і полімерних мембран, сучасними методами дослідження їх структури, властивостей і характеристик, а також із принципами застосування мембранних процесів у різних галузях.

У результаті вивчення навчальної дисципліни «Синтетичні мембрани» та проходження відповідного лабораторного практикуму здобувачі освіти повинні:

- глибоко засвоїти основні закономірності та механізми формування неорганічних і полімерних пористих та непористих мембран, динамічних, рідких і композиційних мембран, а також методи вивчення їх макроскопічної структури і транспортних та розділювальних характеристик;
- вміти формувати пористі і дифузійні полімерні мембрани з різних класів полімерів із використанням методу інверсії фаз та інших відповідних технологічних підходів;
- досліджувати макроскопічну структуру та визначати транспортні та розділювальні характеристики одержаних мембран, оцінювати їхню продуктивність, проникність та селективність, а також аналізувати вплив експлуатаційних умов і можливих забруднень на ефективність мембран.

Для набуття навичок проведення експериментальних досліджень та обробки отриманих результатів у межах дисципліни «Синтетичні мембрани» студенти і студентки виконують лабораторні роботи з визначення коефіцієнта гідродинамічної проникності промислових мембран, формування полімерних мембран методом інверсії фаз, визначення водопроникності, продуктивності та розділювальних характеристик отриманих полімерних мембран.

Таблиця 1. Методи розділення сумішей

Молекулярні властивості	Процеси розділення
Розмір	Фільтрація, мікрофільтрація, ультрафільтрація, діаліз, газорозділення, гель-проникна хроматографія
Тиск пари	Дистиляція, мембранна дистиляція
Температура замерзання	Кристалізація
Спорідненість	Екстракція, адсорбція, абсорбція, зворотний осмос, газорозділення, первапорація
Заряд	Йонний обмін, електродіаліз, електрофорез
Щільність	Центрифугування
Хімічна природа	Комплексоутворення, рідкі мембрани

До процесу розділення висувають дві основні вимоги: високі ступені вилучення речовини та якість (чистота) продукту. Іноді для виконання цих вимог потрібна комбінація двох і більше процесів розділення. Зокрема, для більш ефективного використання та подовження терміну роботи мембранних установок потрібно використовувати картриджі попереднього очищення з різними адсорбційними наповнювачами.

Потік сировини (вхідний потік суміші речовин, що підлягають розділенню) розподіляється в мембранних процесах на два потоки, а саме на той, що пройшов через мембрану, — **пермеат**, та затриманий мембраною — **ретентат** (**концентрат**). Цільовим продуктом може бути як один, так і інший.

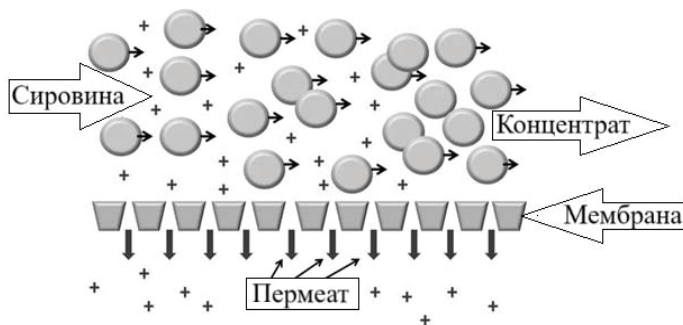


Рис. 2. Потік крізь мембрану

Основні характеристики мембран

Основними робочими характеристиками мембран є їхня селективність (затримувальна здатність), продуктивність (об'ємний потік), коефіцієнт фільтрації та фактор розділення.

Селективність мембран показує, який відсоток розділюваних речовин затримується мембраною та залишається в ретентаті. Що вища затримувальна здатність мембрани, то більший цей відсоток. Наприклад, при розділенні певних речовин за розміром (ситовий механізм розділення) крізь непористі мембрани цей відсоток наближується до 100 %.

Селективність визначають як частку речовини, що затримується мембраною:

$$R = \frac{C_{\text{поч}} - C_{\text{фільтр}}}{C_{\text{поч}}} \cdot 100 \%,$$

де $C_{\text{поч}}$ — концентрація речовини у вихідному розчині;

$C_{\text{фільтр}}$ — концентрація тієї самої речовини в пермеаті.

Cut-off мембрани — це характеристика селективності мембрани, яка часто використовується на практиці і визначається молекулярною масою стандартної калібрантної речовини, яка затримується мембраною на рівні 90–95 % за встановлених умов фільтрації. Тобто cut-off відповідає найменшій молекулярній масі макромолекул (вимірюють у кДа), для яких мембрана забезпечує ефективне розділення із заданим ступенем затримання, і використовується як один з основних параметрів для класифікації пористих мембран.

Оскільки cut-off мембрани визначається як молекулярна маса речовини, яка затримується мембраною на 90–95 %, то формальну умову записують як:

$$R(M_{\text{cut-off}}) = 0,90 \div 0,95.$$

Для калібрування мембран застосовують стандартну залежність:

$$\lg \left(\frac{M_{0.9}}{M_{0.1}} \right) = \sigma,$$

де σ — дисперсія розподілу пор;

$M_{0.9}$, $M_{0.1}$ — молекулярні маси калібрантів, що затримуються мембраною на 90 % і 10 % відповідно.

Об'ємний потік, або **продуктивність**, мембран показує, який об'єм пермеату проходить крізь мембрану певної площі за одиницю часу.

Об'ємний потік визначають як:

$$J_v = \frac{V}{S \cdot t},$$

де V — об'єм пермеату;

S — площа мембрани;

t — час фільтрації.

Важливо, що в мембранних технологіях для вимірювання об'ємного потоку користуються не одиницями вимірювання системи SI ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$), а одиницями вимірювання, більш зручними для опису потоку в безпосередньому мембранному процесі на практиці, а саме $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ або $\text{мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{хв})$ — залежно від шкали.

Коефіцієнт фільтрації або гідродинамічної проникності мембран l_p визначається об'ємом рідини, що проникає крізь мембрану за одиницю часу за умови одиничного перепаду тиску під дією прикладеного зовнішнього тиску.

На гідродинамічну проникність мембран впливають багато факторів: величина прикладеного тиску, загальна пористість мембрани, діаметр пор, їхня геометрія та розподіл пор за розмірами, тип і спосіб виготовлення мембрани, природа розділюваної суміші тощо.

Під час проведення розрахунків гідродинамічну проникність мембрани визначають як об'ємний потік при одиничному перепаді тиску:

$$l_p = \frac{J_v}{\Delta P},$$

де ΔP — прикладений тиск.

Одиниці вимірювання в цьому випадку часто теж застосовують саме ті, які використовують у практичних технологічних процесах, а саме: л/(м²·год·бар) або за системою SI м³/(м²·с·Па).

Фактор розділення α використовують для відображення селективності мембрани при розділенні газових сумішей чи сумішей органічних кислот.

Для суміші, що складається з компонентів А та В, фактор розділення $\alpha_{A/B}$, y_A та y_B — концентрації компонентів А та В в пермеаті, а x_A та x_B — концентрації компонентів у потоці сировини.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}.$$

Фактор розділення α обирають так, щоб ця величина була більшою за одиницю. Отже, якщо швидкість масоперенесення компонента А більша, ніж у В, то фактор розділення визначають як $\alpha_{A/B}$, якщо, навпаки, В більша, то $\alpha_{B/A}$.

У каталогах фірм — виробників мембран зазвичай не вказують усі наведені вище ознаки, зберігаючи деякі технологічні секрети. Але до позначення мембран завжди додають цифрові індекси, які позначають:

- номер розробки;
- для зворотноосмотичних мембран — затримувальну здатність за 0,5 % водним розчином NaCl;
- для ультрафільтраційних мембран — іноді середній розмір пор, але частіше — величину cut-off мембрани за певним калібрантом.

Основи класифікації мембран

Мембрани можуть бути природними (біологічними) та синтетичними (технологічними). Під час вивчення дисципліни «Синтетичні мембрани» ми розглядатимемо лише мембрани, виготовлені технологами для застосування в різноманітних процесах розділення, а також матеріали та способи, які використовують для виготовлення таких мембран.

Розглянемо докладніше основні принципи, за якими можуть бути класифіковані мембрани та мембранні матеріали.

1. Класифікація за природою матеріалу мембрани

Біологічні мембрани:

- матеріали біологічного походження — клітинні оболонки та макроскопічні мембрани (стінки внутрішніх органів, шкіра, нирки, легені та ін.);
- полімери рослинного походження (целюлоза, продукти її модифікації та переробки).

Синтетичні (технологічні) мембрани:

➤ органічні мембрани:

- синтетичні полімери (на основі ацетату целюлози, полівінілхлориду, полістирену, поліамідів та ін.);
- водонерозчинні рідини для виготовлення рідких мембран (вуглеводні, ліпіди, з добавками комплексонів, ПАР та ін.);

➤ неорганічні мембрани, які не містять атома Карбону в основному ланцюзі (полісилоксани, мембрани з пористого скла, кераміки та металів):

- силікатне скло;
- метали (чисті та сплави);
- вуглецеві матеріали (графіт, сажа);
- керамічні матеріали (оксиди, карбіди, нітриди та інші сполуки металів);
- комбіновані або композиційні матеріали (полімер – полімер, кераміка – графіт, кераміка – метал, рідина – полімер).

2. Класифікація за внутрішньою структурою: пористі, суцільні (непористі або дифузійні мембрани) та суцільні з паронним ефектом (дифузійні мембрани, транспорт із переносником) (рис. 3).

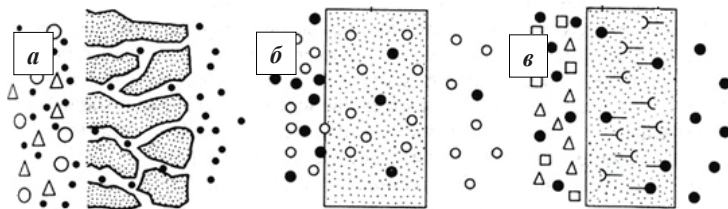


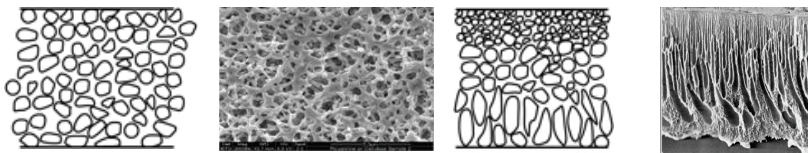
Рис. 3. Схематичне зображення трьох типів мембранних структур:

а — пористі мембрани, *б* — непористі мембрани, *в* — непористі мембрани з переносником

За внутрішньою структурою мембрани додатково поділяють на **симетричні (ізотропні)** та **асиметричні (анізотропні)**.

Для симетричних мембран характерним є збереження по товщині плівки та всьому об'єму мембрани розмірів пор та їх розподілу за розмірами. Товщина симетричних мембран становить 10–200 мкм, причому опір масоперенесенню визначається загальною товщиною мембрани. Отже, зменшення товщини мембрани буде призводити до збільшення швидкості транспорту.

Асиметричні мембрани, як і симетричні, виготовляють з одного матеріалу, але так, що щільність мембрани, розмір пор та розподіл пор за розмірами суттєво відрізняються в тонкому селективному шарі на поверхні мембран та в решті об'єму. Поява асиметричних мембран стала проривом у промисловому застосуванні мембран. Ці мембрани складаються з дуже щільного шару 0,1–5 мкм, розташованого на поверхні пористої мембрани завтовшки 50–150 мкм, і поєднують високу селективність із високою швидкістю масоперенесення дуже тонкого селективного шару мембрани.



Симетрична мембрана

Асиметрична мембрана

Рис. 4. Порівняння структури симетричної та асиметричної мембран

3. Класифікація мембран за структурою

Однорідні мембрани — симетричні або асиметричні мембрани, які складаються з одного матеріалу (наприклад, ацетату целюлози).

Композиційні мембрани — асиметричні мембрани, які складаються з кількох шарів різних матеріалів.

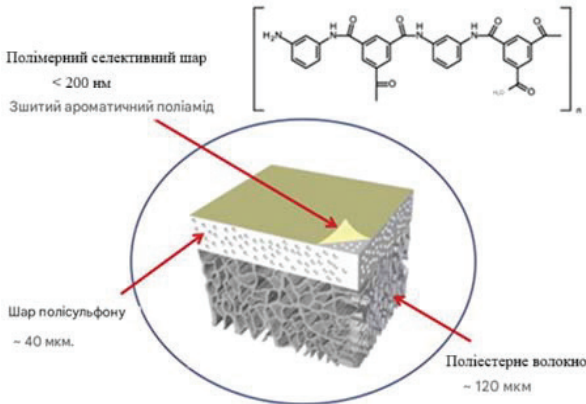


Рис. 5. Тришарова композиційна мембрана

Оскільки підкладка та поверхневий шар у композиційній мембрані складаються з різних матеріалів, то кожен такий шар може бути оптимізований незалежно. Нанесення поверхневого шару можна здійснити за допомогою різноманітних методів: методом занурення, міжфазної полімеризації, полімеризації в розділювальному шарі, плазменної полімеризації та ін. Прикладом такої мембрани може бути мембрана з поліестеровою підкладкою, полісульфовим проміжним шаром і поліамідним селективним шаром (рис. 5).

4. Класифікація мембран за зовнішньою формою

Форма мембрани визначає апаратне оформлення процесу масо-перенесення. Ми виділяємо тут форму саме мембрани як самостійного виробу, з якого можна виготовити різні мембранні елементи. Іноді мембрану формують на готову основу (*in situ formation*), але частіше окремо від конструктивних компонентів мембранного елемента.

Отже, можна виділити:

- плоскі мембрани (полотна, листи, стрічки);
- трубчасті мембрани (циліндри діаметром 5–15 мм завдовжки до 2 м);
- капілярні мембрани (капіляри діаметром до 2 мм нескінченної довжини);
- волоконні мембрани (порожнисті волокна діаметром 20–300 мкм нескінченної довжини).

5. Класифікація мембран за матеріалом і методами їх виготовлення

Матеріали мембран і методи їх виготовлення визначають морфологію, селективність, механічну міцність і сферу застосування мембранних елементів. Різні класи матеріалів: полімери, метали, кераміка, вуглецеві та скляні структури, а також композиційні системи — мають принципово різні фізико-хімічні властивості. Ці властивості зумовлюють вибір відповідних технологічних прийомів формування мембран.

У таблиці 2 узагальнено класи матеріалів і відповідні технологічні підходи до одержання синтетичних мембран із заданими властивостями, показано взаємозв'язок між природою матеріалу та можливими методами отримання мембран.

Таблиця 2. Класифікація мембран за матеріалом і методами виготовлення

Клас мембран	Типові матеріали	Характер морфології (пористі / непористі)	Основні методи виготовлення
Полімерні мембрани	Целюлоза та її похідні; полісульфони (ПСФ, ПЕС); поліаміди; флуорполімери (ПТФЕ, ПВДФ); акрилонітрильні кополімери; поліолефіни (ПЕ, ПП); силікони; полііміди	Переважаю пористі (МФ, УФ), непористі (ЗО / НФ, первапорація)	<ul style="list-style-type: none"> • Полив розчину / розплаву на гладку поверхню; • екструзія через фільтру (плівки, порожнисто-волоконні мембрани); • розпилення розчину на підкладку або занурення підкладки; • вилуговування компонентів для утворення пор; • хімічна, механічна або фізико-хімічна модифікація; • інверсія фаз, термічне або парове осадження.
Металеві мембрани	Нержавіючі сталі, нікель, тантал, титан, сплави	Переважаю пористі (МФ, каталіз), інколи сітчасті	<ul style="list-style-type: none"> • Лиття з розплаву, прокатка, витягування; • порошкова металургія (спікання порошоків); • пресування та спікання металевих волокон (металева повсть).
Керамічні мембрани	Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiC	Високопористі, багатопорові	<ul style="list-style-type: none"> • Екструзія формувальних мас із порошоків; • спікання; • золь-гель технології для формування тонких селективних шарів.
Вуглецеві мембрани	Вуглецеві матеріали, карбонізовані полімери	Нанопористі та мікропористі	<ul style="list-style-type: none"> • Формування з полімерних прекурсорів із наступною карбонізацією; • золь-гель вуглецевих прекурсорів; • екструзія і спікання.
Скляні мембрани	Силікатні та боросилікатні скла	Пористі (мезопора 2–50 нм), інколи непористі	<ul style="list-style-type: none"> • Екструзія та формування зі скляної шихти; • термообробка, фазове розділення та вибіркве вилуговування.
Композиційні мембрани	Полімер – полімер; полімер – кераміка; полімер – метал; полімер – вуглець	Переважаю асиметричні або з тонким селективним шаром	<ul style="list-style-type: none"> • Міжфазна полімеризація (створення тонких селективних поліамідних шарів); • нанесення полімерного шару на пористу підкладку (розчином або розплавом); • осадження частинок іншого матеріалу (динамічні мембрани); • напилення, покриття, ламінування.

У полімерних мембранах ключову роль відіграють склад і методи обробки формувальних розчинів і розплавів, а також процеси фазового розділення, що дають змогу регулювати пористість та товщину селективного шару. Для металевих і керамічних мембран застосовують високотемпературні технології (спікання та порошкову металургію), оскільки такі матеріали повинні зберігати механічну міцність в екстремальних умовах. Композиційні мембрани поєднують властивості різних матеріалів і використовують широкий спектр методів — від міжфазової полімеризації до нанесення шарів із різних фазових середовищ.

Вимоги до мембран

Вимоги до мембран формує користувач. Основними є такі вимоги:

1. Затримувальна чи розділювальна здатність (селективність)

Зазвичай потрібна саме висока величина R , але абсолютно завжди вона прив'язана до конкретного компонента. Визначити R за будь-яким компонентом не завжди можна за паспортом мембрани або за каталогом. Існують методи розрахунку, якщо відома величина R за стандартною речовиною. Проте найчастіше доводиться визначати її експериментально.

2. Питома продуктивність

Якщо цю характеристику вказують у каталозі, то лише за дистильованою водою та в початковій точці. Реальну величину завжди визначають експериментально. Але з величини J_v , поданої в каталозі, можна визначити робочий інтервал мембрани.

3. Механічна міцність

Ця властивість важлива під час експлуатації мембран, коли проявляються гідравлічні удари в момент увімкнення насоса, сили тертя потоку, коливальні деформації за рахунок турбулентності і за інших способів зняття поляризаційних явищ (наприклад, зворотне промивання пермеатом) або

в процесі монтажу мембранних елементів (стиснення та зсуви під прокладками ущільнювачів, перегини мембрани тощо).

4. Хімічна стійкість

Основною руйнівною дією для більшості синтетичних мембран є гідроліз, у який залучаються насамперед функціональні групи полімерів. Крім того, треба враховувати дію кислот, лугів та інших мийних компонентів, які використовують для регенерації мембран. Особливо важливою ця вимога стає при розділенні хімічно агресивних сумішей.

5. Біологічна стійкість

Матеріал мембран часто є субстратом для мікроорганізмів, які розростаються на ньому колоніями. Якщо матеріал біологічно нестійкий, доводиться вводити інгібітори росту мікроорганізмів або в мембрану, або у вихідний потік.

6. Теплова стійкість

Особливо важлива під час обробки гарячих сумішей або для парової стерилізації обладнання.

7. Тривалість роботи мембран

Ця характеристика є наслідком попередніх. Крім того, вона залежить від типу експлуатації обладнання (режими регенерації, консервація на період простою, дотримання технологічних параметрів). Зазвичай виробник гарантує певний ресурс, якщо дотримано відповідних умов експлуатації.

8. Санітарні вимоги

У разі використання мембран у харчовій та медичній промисловості їх сертифікують щодо вимивання з них компонентів, що використовуються в процесі виготовлення мембран (мономери, залишки розчинника, компоненти поливального розчину або формувальної суміші тощо).

9. Стабільність під час зберігання без експлуатації

Зазвичай мембрани зберігають у законсервованому вигляді, у герметичних упаковках, іноді у висушеному стані для уникнення ураження мікроорганізмами, злипання, висихання, деформації тощо.

10. Вартість мембран

Це стає проблемою, якщо частка мембран у собівартості мембранної установки доволі велика. Наприклад, частка керамічних мембран досягає 40 %, тому компенсувати це може лише великий ресурс роботи (до повної заміни).

11. Здатність мембран до утилізації

З відпрацьованими мембранами поводяться як із твердими відходами, тому має бути можливість їх вторинної переробки або утилізації (наприклад, спалюванням або мікробним розкладанням).

Переваги та недоліки мембранних технологій

Переваги мембранних технологій:

- розділення може виконуватися безперервно, в м'яких умовах та без будь-яких добавок;
- енергетичні витрати зазвичай низькі;
- мембранні процеси можуть легко поєднуватися з іншими процесами розділення;
- можливість масштабування;
- властивості мембран значно розрізняються, і їх можна контролювати.

Недоліки мембранних технологій:

- концентраційна поляризація та відкладення осадів на поверхні мембрани;
- коротка тривалість «життя» мембран;
- у загальному випадку низька селективність мембран.

ТЕМА 2. Мембранні процеси

У сучасній хімічній, біотехнологічній та фармацевтичній промисловості мембранні технології посідають ключове місце серед методів розділення й очищення складних багатокомпонентних систем. Принцип роботи мембранних процесів ґрунтується на здатності напівпроникних матеріалів забезпечувати селективне масоперенесення компонентів під дією зовнішньої руйшійної сили. Така селективність зумовлена відмінностями молекулярних властивостей речовин — їхнього розміру, заряду, тиску пари, спорідненості до матеріалу мембрани або здатності до дифузії.

Мембрана є бар'єром, що одночасно розділяє фази та керує швидкістю масоперенесення, пропускаючи одні речовини швидше, ніж інші. Це дає змогу проводити процеси очищення, концентрування, зневоднення, знесолення та фракціонування без необхідності у фазовому переході чи застосуванні високих температур, що є важливою перевагою порівняно з традиційними методами, як-от дистиляція чи екстракція. Розуміння молекулярних характеристик речовин дає змогу цілеспрямовано обирати оптимальний спосіб поділу, що має вирішальне значення як у промислових масштабах, так і в лабораторних дослідженнях.

Процеси розділення речовин можуть базуватися на відмінностях однієї або більшої кількості їхніх властивостей. Залежно від цієї відмінності (розмір частинок, температура замерзання, заряд, спорідненість) обирають метод або процес, який використовуватимуть для розділення.

Ефективність процесів розділення залежить від того, наскільки різняться властивості компонентів розчину. У таблиці 3 наведено основні молекулярні параметри, що визначають вибір методу розділення.

**Таблиця 3. Процеси розділення,
основані на молекулярних властивостях розділюваних речовин**

Молекулярні властивості	Процеси розділення
Розмір	Фільтрація, мікрофільтрація, ультрафільтрація, діаліз, газорозділення, гель-проникна хроматографія
Тиск пари	Дистиляція, мембранна дистиляція
Температура замерзання	Кристалізація
Спорідненість	Екстракція, адсорбція, абсорбція, зворотний осмос, газорозділення, первапорація
Заряд	Йонний обмін, електродіаліз, електрофорез
Щільність	Центрифугування
Хімічна природа	Комплексоутворення, рідкі мембрани

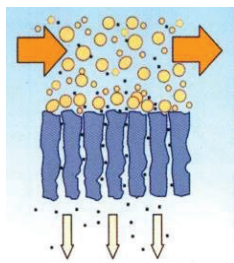
До процесу розділення висувають дві основні вимоги: досягнення необхідних ступенів вилучення речовини та якість (чистота) продукту. Іноді для виконання цих вимог у реальних технологічних системах потрібна комбінація двох і більше процесів розділення. Це може бути більш ефективним, зокрема, тому, що суміші можуть відрізнятися за кількома параметрами одночасно. Наприклад, під час очищення води від органічних домішок можуть застосовувати послідовно ультрафільтрацію (розподілення частинок за розміром) та первапорацію (механізм розчинення-дифузії).

Енергетичні переваги мембранних процесів порівняно з дистиляцією

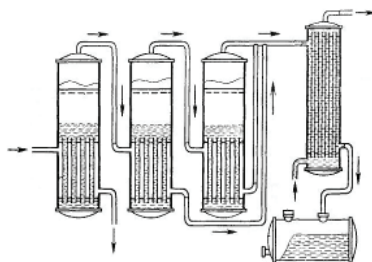
Опріснення морської води — один із головних способів забезпечення людства питною водою. Для цього застосовують різні технології, серед яких мембранні нанофільтраційні методи та дистиляція.

Одним із найбільш наочних прикладів ефективності мембранних методів є опріснення морської води. Зворотний осмос потребує значно менших енергетичних затрат, оскільки розділення відбувається лише завдяки прикладенню тиску, що перевищує осмотичний.

Енергетичні витрати є одним із головних критеріїв оцінювання ефективності методів опріснення морської води. Згідно з наведеними даними, питомі витрати енергії у разі використання мембранної технології (зокрема методу зворотного осмосу та нанофільтрації) становлять 13 МДж/м³, тоді як дистиляційні методи потребують близько 230 МДж/м³ (рис. 6). Різниця енергоефективності порівняно з дистиляцією майже у 18 разів демонструє важливість мембранних технологій для сталого водопостачання, особливо в регіонах із дефіцитом прісної води.



Мембранні технології
13 МДж/м³



Дистиляція
230 МДж/м³

Рис. 6. Витрати енергії на опріснення морської води

Висока енергоємність дистиляції зумовлена необхідністю фазового переходу — випаровування та конденсації значних обсягів води, що потребує великих теплових затрат. Мембранні технології ґрунтуються на явищах селективного перенесення молекул через напівпроникні мембрани під дією градієнтів тиску, що забезпечує значно нижчий рівень споживання енергії.

Отже, у сучасній практиці опріснення морської води мембранні методи розглядають як більш раціональне та екологічно доцільне рішення, тоді як дистиляція поступово втрачає своє значення через надмірні енергетичні витрати.

Мембранні методи розділення сумішей та розчинів

Мембранні методи розділення сумішей та розчинів ґрунтуються на здатності пористих тіл пропускати одні речовини краще, ніж інші. Залежно від рушійних сил перенесення речовин мембранні методи поділяють на *дифузійні, електромембранні, баромембранні (гідродинамічні)*.

До *дифузійних методів* належать газова дифузія (мембранне газорозділення, первапорація) і діаліз, які відбуваються крізь непористі (дифузійні) мембрани.

До *електромембранних методів* належать електродіаліз і електро-мембранне фільтрування.

До *баромембранних методів* належать об'ємна фільтрація, мікро-фільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація та зворотний осмос. Окремо розглядають мембранну дистиляцію, рушійною силою якої є різниця парціальних тисків, яка виникає внаслідок різниці температур пари по обидва боки мембрани.

Є ще низка мембранних методів розділення: п'єзодіаліз, електроосмос, термодіаліз, перструкція, заряд-селективний електродіаліз та ін.

Для наочності мембранні процеси та рушійні сили, які їх зумовлюють, наведено в таблиці 4.

Таке групування дає змогу легко зіставити фізичні принципи різних процесів і зрозуміти, чому мембрани для них відрізняються за структурою та матеріалом.

Таблиця 4. Класифікація мембранних процесів за рушійними силами

Тип процесу	Рушійна сила	Приклади
Баромембранні	ΔP (градієнт тиску)	мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотний осмос
Електромембранні	ΔE (електричне поле)	електродіаліз, електромембранне фільтрування
Термомембранні	$\Delta T, \Delta p_i$ (градієнт температури або парціальних тисків)	мембранна дистиляція
Дифузійні	ΔC (градієнт концентрації)	діаліз, газорозділення, первапорація

Феноменологічні закони, що описують мембранний перенос

Усі мембранні процеси, залежно від рушійної сили, описуються універсальними феноменологічними рівняннями переносу (табл. 5).

Таблиця 5. Феноменологічні рівняння для мембранного переносу

Масовий потік	$J_m = -D \cdot dc/dx$	(Фік)
Об'ємний потік	$J_v = -L_p \cdot dP/dx$	(Дарсі)
Тепловий потік	$J_h = -a \cdot dT/dx$	(Фур'є)
Механічний потік	$J_n = -v \cdot dv/dx$	(Ньютон)
Електричний струм	$J_i = -(1/R) \cdot dE/dx$	(Ом)

Феноменологічним коефіцієнтом, що зв'язує потоки та сили, можуть бути коефіцієнт дифузії (D , закон Фіка), коефіцієнт проникності (L_p , закон Дарсі), коефіцієнт теплопровідності (a , закон Фур'є), кінематична в'язкість ($\nu = \eta/\rho$, закон Ньютона) та питома електропровідність ($1/R$, закон Ома).

Знак « \leftrightarrow » у рівнянні означає, що потік спрямований у бік зменшення перепаду величин.

Єдиний математичний підхід підкреслює спорідненість різних типів переносу в мембранних системах, де рушійна сила завжди спрямована в бік зменшення потенціалу відповідної величини.

Класифікація мембранних процесів за природою розділюваних фаз

Пригадаймо класичне визначення мембрани, а саме: мембрана — це фаза (або група фаз), яка розділяє дві відмінні за складом рідкі або газоподібні фази і в разі дії певної рушійної сили здійснює селективне масоперенесення між ними.

Тобто в мембранних процесах розділення завжди йдеться про те, що розділювальні речовини перебувають у рухомій рідкій або газовій фазі. Залежно від природи розділюваних фаз мембранні процеси можуть бути рідиннофазні, газофазні та фазоінверсійні (якщо фазовий стан суміші з одного боку мембрани та з іншого різний) (табл. 6).

Таблиця 6. Класифікація мембранних процесів за природою розділюваних фаз

Процес	Фаза 1	Фаза 2	Характеристика
Мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотний осмос	Рідина	Рідина	рідиннофазні, пористі мембрани
Первапорація	Рідина	Пара	непористі мембрани, розчинення-дифузія
Газорозділення	Газ	Газ	непористі, полімерні або композитні
Електродіаліз	Рідина	Рідина	йонний транспорт
Мембранна дистиляція	Рідина	Пара	гідрофобні пористі

1. Баромембранні методи розділення

У баромембранних методах (МФ, УФ, НФ і ЗО) рушійною силою є різниця тисків по обидва боки мембрани. Ці методи відрізняються поровою структурою мембрани, що дозволяє розділяти компоненти за розміром, зарядом, гідратацією та хімічною спорідненістю до матеріалу мембрани. Відмінність між окремими процесами визначається насамперед середнім діаметром пор, ступенем селективності, а також величиною прикладеного тиску (табл. 7).

Баромембранні процеси мають три головні риси:

- 1) розділення без фазового переходу (рідина – рідина), що мінімізує енергетичні втрати;
- 2) можливість роботи за низьких температур, важливо для термолабільних речовин;
- 3) високий ступінь модульності, що дає змогу масштабувати технологію від лабораторних установок до промислових систем.

Таблиця 7. Баромембранні процеси

Метод	Розмір пор	Робочий тиск, МПА
Мікрофільтрація	1–10 мкм	0,05–0,1
Ультрафільтрація	3–1000 нм	0,1–0,5
Нанофільтрація	1–3 нм	1,0–3,0
Зворотний осмос	до 1 нм	5,0–10,0

МФ використовують для відділення з розчинів частинок із розміром у діапазоні від 0,1 мкм і вище, УФ — для розділення високомолекулярних і низькомолекулярних сполук та концентрування і фракціонування розчинів полімерів та колоїдів. НФ використовують для часткового опріснення вод і виділення низькомолекулярних (молекулярна маса 200–500 Да) органічних речовин. ЗО мембрани здатні затримувати практично будь-які частинки, що містяться в розчині або суміші, але найчастіше їх також використовують для опріснення вод.

Мікрофільтрація	Ультрафільтрація	Нанофільтрація	Зворотний осмос
10 мкм – 100 нм	100–8 нм	10–2 нм	< 1 нм
$\Delta P < 2$ атм	$\Delta P = 1\text{--}10$ атм	$\Delta P = 9\text{--}30$ атм	$\Delta P = 20\text{--}100$ атм

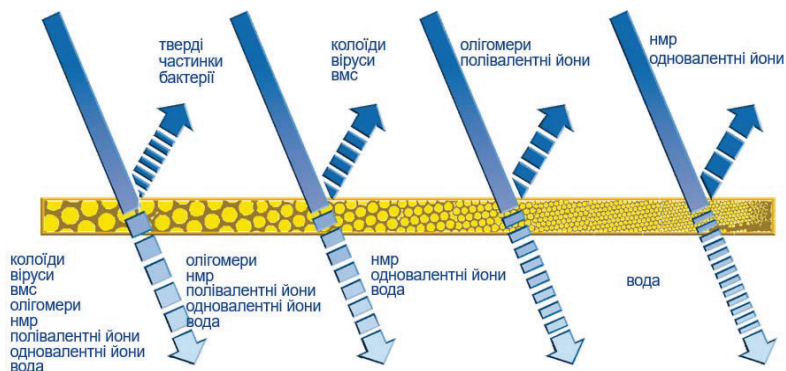


Рис. 7. Баромембранні методи розділення

Залежно від обраного баромембранного процесу і галузі застосування використовують різні типи мембран (табл. 8).

Таблиця 8. Тип мембран у баромембранних процесах

Мікрофільтрація	симетричні, пористі
Ультрафільтрація	асиметричні, пористі
Нанофільтрація	асиметричні, пористі
Зворотний осмос	асиметричні, непористі або нанопористі < 2 нм

Використання асиметричних мембран є найбільш ефективним для баромембранних процесів, оскільки поєднання тонкого селективного шару та пористої опорної підкладки забезпечує високу селективність зі збереженням високої продуктивності.

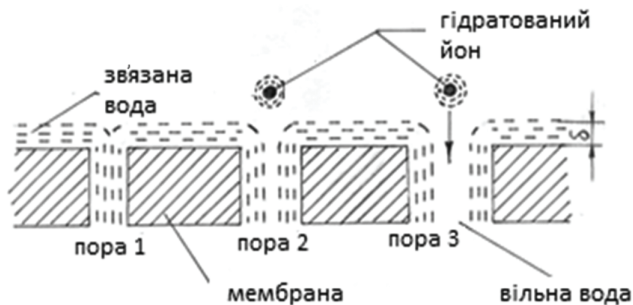


Рис. 8. Вплив зв'язаної води та гідратних оболонок на селективність мембран

Важливо, що не лише початкова пориста структура самої мембрани, але й пристінний шар зв'язаної води на поверхні пор мембрани та гідратні оболонки відіграють суттєву роль у формуванні селективності мембран, особливо під час розділення розчинів, що містять електроліти або полярні органічні молекули (рис. 8).

На внутрішніх поверхнях пор мембрани завжди є шар води, молекули якої структурно орієнтовані та зв'язані з функціональними групами матеріалу мембрани через водневі зв'язки або електростатичні взаємодії. Такий шар фактично зменшує ефективний діаметр пор, оскільки він частково заповнює внутрішній простір каналів та створює додатковий опір масоперенесенню. Крім того, йони в розчині оточені гідратними оболонками, які збільшують їхній гідродинамічний радіус і визначають можливість проходження через мембрану. Наприклад, Na^+ має більшу гідратацію, ніж K^+ , завдяки чому відбувається краще затримання першим навіть у мембранах без вираженої зарядової селективності. Взаємодія між гідратними оболонками та зв'язаною водою посилює «ефективне звуження» пор і створює додаткові селективні бар'єри залежно від розміру й заряду частинок. Отже, навіть мембрани з близькими геометричними розмірами пор можуть демонструвати суттєво різну селективність залежно від структури шару зв'язаної води та поведінки гідратованих йонів у поровому просторі.

Галузі застосування баромембранних процесів

МФ використовують у біотехнології (зокрема для видалення суспендованих частинок, клітин та бактерій), а також у модульних системах водочищення як картридж передочищення води перед НФ та ЗО.

УФ виділяють молочні білки з вторинних продуктів молочної промисловості та цінні речовини з інших харчових розчинів. УФ сирого цукрового соку дає змогу отримати чистий, вільний від колоїдів фільтрат, що йде безпосередньо на кристалізацію цукрози. УФ також замінює пастеризацію пива. З пива видаляють бактерії і високомолекулярні речовини, які погіршують його якість і знижують стабільність. Вартість обробки пива цим методом у 2,5 рази нижча, ніж пастеризацією.

НФ мембрани здатні відділяти багатозарядні йони (Ca^{2+} , SO_4^{2-}) значно ефективніше, ніж однозарядні (Na^+ , Cl^-). Для них характерна нерівномірна селективність щодо органічних молекул з ММ ~200–2000 Да.

Одним із найпоширеніших використань ЗО є опріснення морської води та очищення води до рівня ультрачистої. Також цим методом проводять концентрування розчинів у харчовій та фармацевтичній промисловості. Зокрема, обробка виноградних вин ЗО дає змогу вирішити питання їх стабілізації. ЗО концентрують також ячний білок.

Особливості зворотного осмосу

Процес ЗО ґрунтується на примусовому русі води крізь напівпроникну мембрану під дією зовнішнього тиску, що перевищує осмотичний тиск розчину. За таких умов вода переходить із більш концентрованого розчину в менш концентрований, тобто в напрямку, протилежному осмосу (рис. 9).

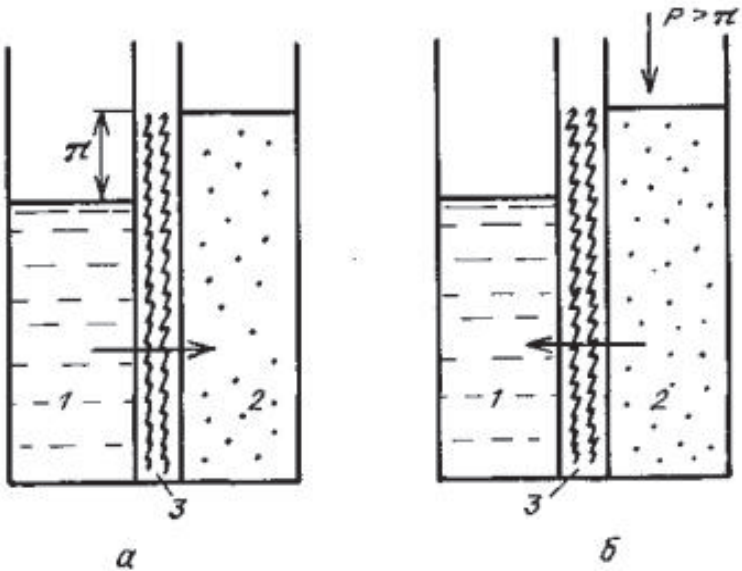


Рис. 9. Осмос (а) та зворотний осмос (б):

1 — вода; 2 — концентрований розчин; 3 — напівпроникна мембрана

Мембрани, використовувані у ЗО, повинні відповідати суворим вимогам, оскільки саме їхня структура забезпечує надзвичайно високу селективність. По-перше, вони мають бути повністю непористими або мати структуру з «ефективним» розміром пор менше ніж 1 нм, щоб затримувати не тільки колоїдні частинки та органічні молекули, а й гідратовані йони неорганічних солей. По-друге, такі мембрани мають бути асиметричними: тонкий селективний полімерний шар завтовшки лише декілька сотень нанометрів розташований на більш товстій пористій підкладці, що надає механічну міцність і дає змогу витримувати високі тиски, використовувані у ЗО. По-третє, матеріал мембрани повинен бути хімічно та гідролітично стабільним, витримувати дію окисників, коливання рН та робочі тиски понад 50–70 атм, використовувані для знесолення морської води.

Механізм перенесення речовини в ЗО мембранах має дифузійний характер: розчинник проникає через мембрану, дифундуючи під дією градієнта тиску і проти градієнта концентрацій. Саме тому селективність таких мембран визначається не так розмірним фактором, як відмінностями в розчинності та швидкості дифузії різних речовин у полімерному матеріалі. У результаті мембрани для ЗО забезпечують найвищий ступінь розділення серед усіх баромембранних процесів, тож їх можна застосовувати для отримання питної води з морської, очищення стічних вод, концентрації розчинів та в багатьох технологічних процесах, де потрібна майже повна десольватація або демінералізація.

Концентраційна поляризація та формування депозиційного шару

Явище концентраційної поляризації супроводжує практично всі баромембранні процеси, особливо УФ та НФ. Воно полягає в накопиченні затриманих речовин у примембранному шарі. Це має кілька наслідків.

1. Зменшення продуктивності мембрани

Локальне підвищення концентрації збільшує осмотичний тиск біля поверхні мембрани, внаслідок чого зменшується ефективний перепад тиску в рівнянні Дарсі.

2. Зміна селективності

Для заряджених мембран зростає інтенсивність електростатичних взаємодій між частинками та мембраною. Деякі йони, які за звичайних умов проходили б через мембрану, у присутності концентраційного шару можуть затримуватися. Тобто концентраційний шар додатково підвищує затримувальну здатність мембрани.

3. Утворення гелю або депозиційного шару

Якщо концентрація в примембранному шарі досягає критичного значення (наприклад, концентрації гелеутворення для протеїнів чи полімерів), формується стійкий бар'єр, що різко зменшує потік і змінює характер процесу з режиму фільтрації на режим дифузії, як у непористих мембранах. При цьому механізм розділення на мембрані змінюється з ситового на дифузійний.

Запобігти цьому явищу можна завдяки підвищенню швидкості перемішування, застосуванню турбулізаторів, оптимізації гідродинаміки модулів та періодичному промиванню.

2. Діаліз

Діаліз — це мембранний процес, у якому перенесення речовини відбувається внаслідок різниці концентрацій між двома розчинами, розділеними напівпроникною мембраною. На відміну від баромембранних методів, де рушійною силою є градієнт тиску, у діалізі рух компонентів визначається виключно дифузією, зумовленою градієнтом концентрацій по обидва боки мембрани. Мембрана пропускає низькомолекулярні речовини (солі, сечовину, амінокислоти, невеликі органічні молекули), але затримує високомолекулярні компоненти та колоїди, зокрема протеїни (рис. 10).

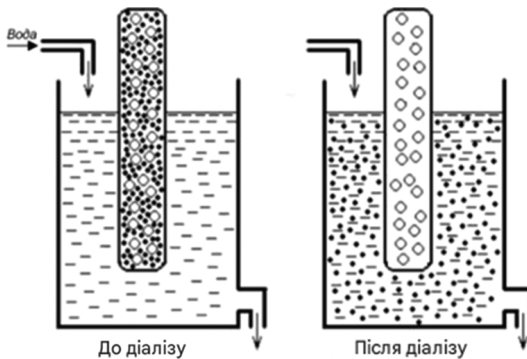


Рис. 10. Процес дифузії під час діалізу

Процес діалізу широко застосовують у хімічній та біотехнологічній промисловості для очищення розчинів від низькомолекулярних домішок, зменшення солевмісту або заміни буферів у біомолекулярних системах.

Неодмінною умовою діалізу є часткове набрякання мембрани в робочому середовищі (водному розчині). Діаліз може відбуватися крізь нейтральні мембрани (целофан) або заряджені (йонобмінні) мембрани. Дифузійний потік крізь нейтральну мембрану тим інтенсивніший, чим більший коефіцієнт дифузії речовини в мембрані, її розчинність (константа Генрі), різниця концентрацій по обидва боки мембрани і чим менша її товщина.

У діалізі застосовують напівпроникні непористі мембрани або мембрани з контрольованою пористістю, які забезпечують вибіркове проходження низькомолекулярних речовин і води, але затримують високомолекулярні сполуки та колоїди. Пори мають бути достатніми, щоб забезпечити дифузію низькомолекулярних солей, метаболітів і води, але водночас їхній діаметр має гарантувати повне утримання протеїнів, колоїдів та інших макромолекулярних сполук. Для більшості діалізних застосувань це нанорозмірні пори (1–10 нм), що створюють ефективний бар'єр для макромолекул, але не перешкоджають пасивному масо-перенесенню дрібних розчинених речовин.

Не менш важливою характеристикою є **гідрофільність поверхні мембрани**, яка визначає її взаємодію з водними розчинами, адсорбцію протеїнів та ступінь забруднення (фолінгу). Гідрофільні матеріали, як-от регенована целюлоза або модифіковані синтетичні полімери (ПСФ, ПЕС), утворюють на поверхні тонкий шар зв'язаної води, який перешкоджає прикріпленню протеїнів і неорганічних частинок. Це забезпечує стабільність селективності та зменшує частоту регенерації або заміни мембрани. Водночас надмірна гідрофільність може знижувати механічну міцність і збільшувати набрякання, тому важливим є баланс між гідрофільністю та структурною стабільністю. Гідрофобні полімери (наприклад, ПП або ПЕ) використовують рідше або модифікують для підвищення гідрофільності, адже без такої модифікації вони схильні до інтенсивної адсорбції протеїнів та швидкого фолінгу.

Гемодіаліз

Гемодіаліз — медичний різновид діалізу, його використовують для очищення крові пацієнтів із порушеннями функції нирок, нирковою недостатністю. Принцип процесу базується на тому самому механізмі дифузії через напівпроникну мембрану, але його реалізація значно складніша та потребує точного контролю фізіологічних параметрів. Кров пацієнта циркулює з одного боку мембранного модуля, а з іншого тече спеціальний діалізуючий розчин — діалізат. Його склад ретельно підібраний так, щоб створювати концентраційні градієнти для виведення з крові токсичних продуктів метаболізму (сечовини, креатиніну, йонів калію, фосфатів), водночас запобігаючи втраті корисних компонентів. Унаслідок дифузії низькомолекулярні речовини переходять із крові в діалізат, тоді як клітини крові й протеїни не проходять через мембрану.

Гемодіаліз проводять за допомогою апарата **штучної нирки**, який складається з таких компонентів: прилад для подачі крові, прилад для приготування та подачі діалізуючого розчину, монітор, діалізатор. Найважливішу функцію виконує діалізатор. Він містить напівпроникну мембрану на основі целюлози або штучних полімерів. Мембрана має площу 0,2–2 м², товщину 8–30 мкм, діаметр пор 0,5–5 нм. Вона розділяє внутрішній простір діалізатора на дві частини (для крові та розчину), кожна з яких має свій вхід і вихід. Кров із судин хворого потрапляє в діалізатор і перебуває по один бік мембрани, по інший бік міститься розчин, який за електролітним складом подібний до складу крові. За допомогою дифузії в бік меншої концентрації через мембрану видаляються речовини з невеликою молекулярною масою (електроліти, сечовина, креатинін, сечова кислота тощо). За допомогою ультрафільтрації видаляється надлишок води та речовини з великою молекулярною масою (до 30 кДа). Очищена кров повертається до судин хворого (рис. 11).

Мембрани для гемодіалізу відрізняються специфічними вимогами: вони мають бути біосумісними, нетоксичними, хімічно стабільними та забезпечувати

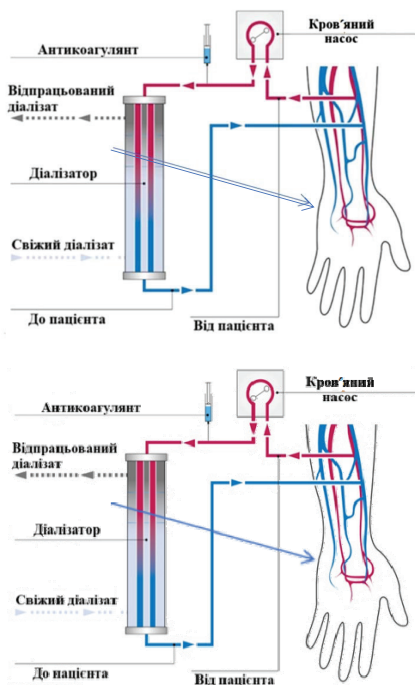


Рис. 11. Схема гемодіалізу на апараті «штучна нирка»

ефективну дифузію розчинених низькомолекулярних речовин. Часто використовують порожнисті волокна з контрольованим діаметром пор близько 5–10 нм, що дає змогу пропускати метаболіти та солі, але повністю затримувати клітинні елементи крові. Важливою особливістю гемодіалізу є також можливість керування видаленням надлишкової рідини з крові за допомогою невеликого перепаду тиску, проте основним механізмом залишається дифузія.

Отже, діаліз і гемодіаліз — це процеси, що базуються на молекулярно-дифузійному переносі через напівпроникну мембрану, але їхні масштаби, умови реалізації та функціональне призначення суттєво відрізняються. Діаліз забезпечує очищення та підготовку розчинів у лабораторних і технологічних умовах, тоді як гемодіаліз виконує життєво важливу функцію замісної терапії при тяжкій нирковій недостатності.

3. Електромебранні процеси. Електродіаліз

Електромебранні процеси становлять окремий клас мембранних технологій, у яких масоперенесення відбувається не завдяки тиску чи різниці концентрацій, а під дією електричного поля.

Найпоширенішим із них є **електродіаліз** — метод, що базується на вибіркового перенесенні йонів через йонообмінні мембрани під дією прикладеної напруги. У типовій електродіалізній комірці чергуються **катіон-** та **аніонообмінні мембрани**, між якими утворюються камери концентрату та діалізату (рис. 12).

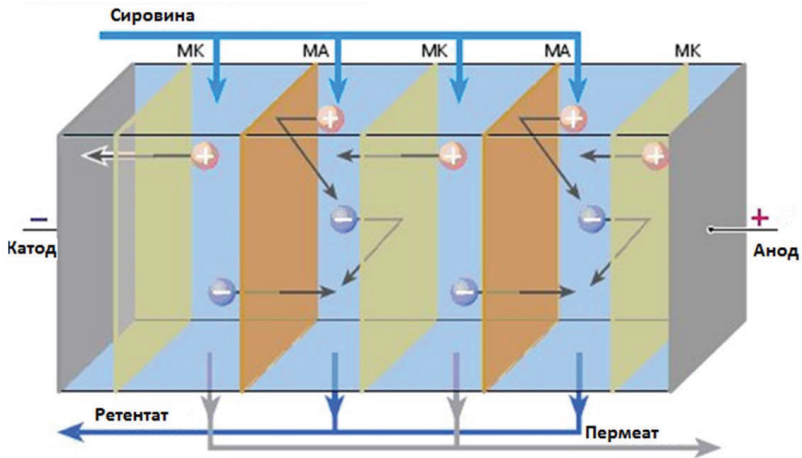


Рис. 12. Електродіалізна комірка

Катіонні мембрани пропускають лише позитивно заряджені йони (Na^+ , Ca^{2+}), а аніонні — тільки негативно заряджені (Cl^- , SO_4^{2-}). У прикладеному електричному полі йони мігрують крізь відповідні мембрани, накопичуючись у камері концентрату, тоді як сусідня камера знесолюється. У такий спосіб формується спрямований і високоселективний перенос йонів, який дає змогу знижувати мінералізацію розчинів без суттєвої зміни їхнього об'єму.

Конструкція електродіалізних комірок передбачає наявність двох електродів (анода і катода), між якими розташована багатошарова мембранна

«пачка». Матеріали мембран повинні мати йонообмінні властивості, стабільно утримувати фіксовані заряди в полімерній матриці (рис. 13), проявляти високу вибірковість до протилежно заряджених йонів, а також характеризуватися низьким електричним опором, щоб мінімізувати енергетичні витрати. Важливими є також хімічна стійкість до кислот, лугів та солей, механічна міцність і стабільність під дією електричного струму. Найчастіше такі мембрани виготовляють на основі сульфонованого полістирену, ПЕ або флуорвмісних полімерів, що забезпечують високу довговічність та низьку схильність до фолінгу.

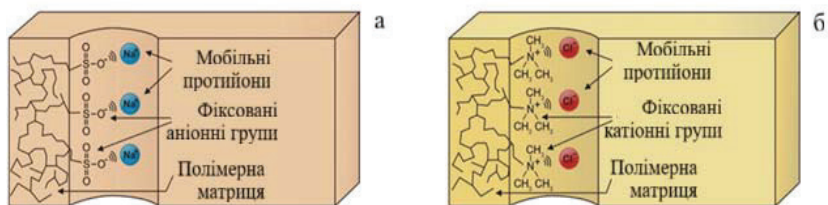


Рис. 13. Приклади катіоно- (а) та аніонообмінної (б) мембран

Електродіаліз широко застосовують у процесах знесолення природних і стічних вод, у харчовій промисловості (наприклад, знекислення виноградних соків, часткове демінералізування сироватки, корекція складу напоїв), фармацевтиці, біотехнологіях та хімічному виробництві. Він є особливо ефективним у тих випадках, коли потрібно видалити лише йонні домішки при мінімальних змінах концентрації нейтральних компонентів. Перевагами методу є низькі енергетичні витрати порівняно зі ЗО (особливо під час роботи з розчинами помірної мінералізації), можливість точного регулювання ступеня знесолення та висока селективність щодо конкретних йонів.

Отже, електродіаліз посідає ключове місце серед мембранних технологій, поєднуючи йонний транспорт, електрохімію та мембранну селективність для створення ефективних систем очищення і концентрування розчинів.

4. Дифузійні процеси. Газорозділення

Газорозділення — мембранний процес, що ґрунтується на різній швидкості проходження компонентів газової суміші крізь непористі або нанопористі полімерні мембрани, де перенесення відбувається за механізмом «розчинення-дифузії»: газ із вищою розчинністю (спорідненістю до матеріалу мембрани) або більшою дифузійною здатністю проходить через мембрану швидше, забезпечуючи селективний розподіл суміші.

У разі дуже малих пор або флукуаційного «вільного об'єму» мембрани відбувається також кнудсенівська дифузія, за якої молекули газу рухаються в потоці незалежно одна від одної, а відношення потоків газів, що розділюються, характеризує коефіцієнт розділення:

$$\frac{J_1}{J_2} = \beta_{1/2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}},$$

де M_1 і M_2 — молекулярна маса компонентів газової суміші.

З рівняння видно, що ефективність розділення газів залежить тільки від різниці їхніх молекулярних мас (за умови відсутності специфічних взаємодій між газом і матеріалом мембран), що впливає з молекулярно-кінетичної теорії газів. Щоб забезпечити режим кнудсенівської дифузії, діаметр пор повинен бути меншим за 1/10 середнього вільного пробігу молекул, що, по суті, означає відсутність фізичних пор, а дифузія відбувається завдяки утворенню флукуаційних пор (вільного об'єму).

Матеріали мембран для газорозділення повинні мати високу частку вільного об'єму, достатню стабільність полімерної матриці та визначену взаємодію з газовими молекулами (рис. 14).

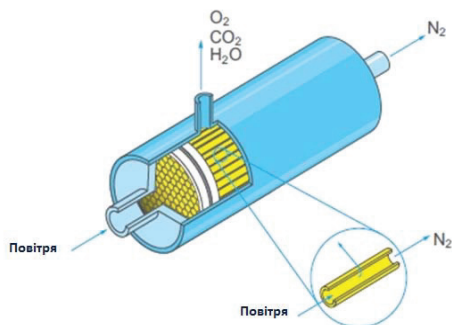


Рис. 14. Дифузія газів крізь газорозділювальну мембрану

Типовими є асиметричні або композиційні мембрани з ультратонким (0,1–2 мкм) селективним шаром на основі поліімідів, поліестерів, полісульфонів або силіконових еластомерів. Газорозділення використовують для відділення водню від азоту чи метану, для вилучення CO₂ із природного газу, для осушення та очищення технічних газів, а також у виробництві газових сумішей із регульованим складом. Порівняно з криогенними або адсорбційними методами газорозділення мембрани мають нижчі енергетичні витрати та компактніші апарати, а їхня вибірковість визначається внутрішньою структурою полімеру, яка може бути цілеспрямовано модифікована для оптимізації процесу.

5. Первапорація

Первапорація — це дифузійний мембранний процес, у якому рідка суміш контактує з одним боком непористої або нанопористої мембрани, а на другому боці підтримується знижений парціальний тиск (вакуум або потік інертного газу), що забезпечує випаровування та видалення пермеату у вигляді пари (рис. 15).

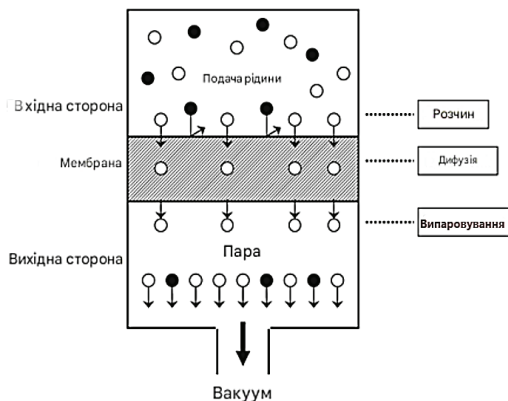


Рис. 15. Схема процесу первапорації

Перенесення компонентів відбувається за механізмом «розчинення – дифузія»: спочатку селективне розчинення певних молекул у полімерному матеріалі мембрани, потім їх дифузія крізь селективний шар та подальша десорбція в газову фазу.

Мембрани для первапорації мають бути непористими, достатньо тонкими (0,1–2 мкм активного шару), хімічно стійкими до органічних розчинників та температурних коливань, а також із високою селективною спорідненістю до одного з компонентів суміші. Типові матеріали містять полімери різної полярності (полівініловий спирт, полііміди, поліетиленоксидні композиції) та їхні композити. Для процесу дегідратації органічних сумішей особливо ефективні гідрофільні мембрани на основі полівінілсульфону, тоді як для видалення органічних домішок або розділення органічних сумішей використовують гідрофобні матеріали.

Первапорацію застосовують для дегідратації спиртів і органічних розчинників, очищення води від органічних сполук, видалення летких домішок, розділення азеотропів та ізомерів, де традиційні ректифікаційні методи є мало-ефективними або енергетично витратними. Завдяки селективності мембран і низькій енергоємності порівняно з дистиляцією первапорація посідає важливе місце в сучасних технологіях тонкого та селективного розділення рідких сумішей.

6. Термомембранні процеси. Мембранна дистиляція

Мембранна дистиляція ґрунтується на перенесенні пари крізь гідрофобну пористу мембрану під дією різниці температур між початковим розчином і пермеатом, що створює різницю парціальних тисків. На «гарячому» боці мембрани утворюється пара, яка проходить крізь пори мембрани, не допускаючи адсорбції рідини завдяки гідрофобності та високій водовідштовхувальній здатності мембранного матеріалу. Після проходження на «холодний» бік мембрани пара конденсується (рис. 16).

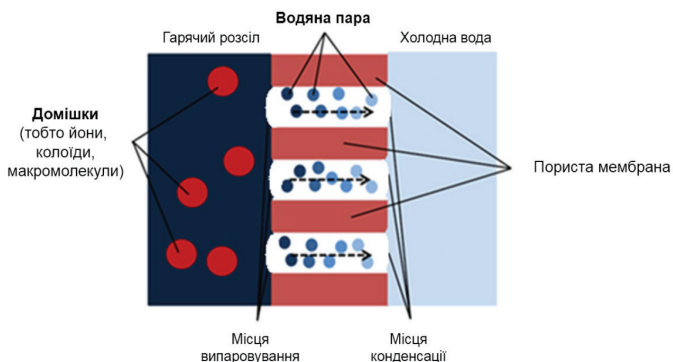


Рис. 16. Схема процесу мембранної дистиляції

Мембрани для мембранної дистиляції мають бути хімічно інертними, термічно стабільними, гідрофобними, з контрольованою пористістю з діаметром пор 0,1–0,5 мкм, високою пористістю (до 70–80 %) і низькою теплопровідністю, щоб мінімізувати теплоперенос через тверду фазу мембрани. Найчастіше використовують мембрани з ПП, ПТФЕ та ПВДФ у вигляді мікропористих або композитних структур. Завдяки здатності забезпечувати високий ступінь знесолення та очищення води за нижчих температур, ніж у традиційній дистиляції, мембранну дистиляцію широко застосовують в опрісненні морської та високомінералізованої води, концентруванні термочутливих розчинів, очищенні стічних вод хімічної, фармацевтичної та харчової промисловості, а також в отриманні ультрачистої води для медичних і лабораторних потреб.

Переваги та недоліки мембранних методів очищення

Мембранні методи очищення — це надзвичайно важливий клас сучасних технологій розділення, що поєднують високу універсальність із можливістю тонкого керування селективністю та продуктивністю мембран. Їхня ключова перевага — здатність працювати в безперервному режимі та за м'яких умов, без потреби в додаткових хімічних реагентах, тому такі процеси є екологічно й технологічно привабливими. Завдяки низьким енергетичним витратам, широким можливостям масштабування та сумісності з іншими методами розділення мембранні технології ефективно застосовують у водоочищенні, харчовій, фармацевтичній, хімічній промисловості та біотехнології. Окрім того, завдяки великому різноманіттю мембранних матеріалів, а також можливості цілеспрямовано регулювати їхні пористість, гідрофільність, заряд поверхні й механічні характеристики можна адаптувати систему під конкретні технологічні вимоги.

Проте мембранні процеси мають і певні обмеження, серед яких найважливішими є концентраційна поляризація та забруднення мембран, що знижує їхню продуктивність і потребує періодичного очищення або регенерації. Обмежений термін служби мембран, зумовлений механічним зношенням, хімічною деградацією або фолінгом, створює додаткові експлуатаційні витрати. Крім того, для багатьох мембран характерна відносно низька селективність у разі складних або близьких за властивостями сумішей, що інколи потребує комбінування мембранних методів з іншими технологіями очищення. Отже, мембранні процеси є надзвичайно ефективним, але водночас вимогливим інструментом, здатним забезпечити високу якість розділення за умови правильно підібраних параметрів процесу та належного технічного обслуговування.

ТЕМА 3. Матеріали для формування полімерних мембран

Загальна характеристика мембранних полімерів

Полімерні мембрани — це тонкі селективні бар'єрні матеріали, які забезпечують розділення компонентів завдяки відмінностям у їхній проникності, розчинності або розмірах. Властивості мембран значною мірою залежать від структури полімерного ланцюга, міжланцюгових взаємодій, молекулярної маси та хімічних і фізичних властивостей полімерного матеріалу.

Природа полімерного матеріалу особливо сильно впливатиме на проникність мембран тоді, якщо вони будуть дифузійні, тобто непористі.

Будова полімерного ланцюга безпосередньо впливатиме на кристалічність, хімічну стійкість та проникність мембрани. Наприклад, полісульфон (ПСФ) містить ароматичні кільця та групи $-SO_2-$, що забезпечують високу термічну стабільність ≈ 190 °C та механічну міцність, тому його використовують в ультрафільтрації та гемодіалізі.

Наявність сильних між- та внутрішньоланцюгових взаємодій у полімерному матеріалі надаватиме вищу механічну міцність отриманій мембрані, але мембрана матиме низьку проникність.

Як мембраноформуючі матеріали зазвичай застосовують полімери з високими молекулярними масами (табл. 9).

Таблиця 9. Приклади мембраноформуючих полімерів

Клас полімеру	Середня молекулярна маса, Да
ПСФ, ПЕС	40 000 – 80 000
ПА	60 000 – 100 000
ПТФЕ, ПВДФ	300 000 – 1 000 000

Також важливо в процесі формування мембран враховувати молекулярно-масовий розподіл полімеру. Широкий молекулярно-масовий розподіл сприятиме формуванню аморфної структури полімерної мембрани з різною морфологією пор в об'ємі матеріалу. Використання ж полімеру з вузьким молекулярно-масовим розподілом дасть змогу сформувати мембрану з більш рівномірною структурою та передбачуваними властивостями.

Дуже важливим для мембран є фазовий стан полімерів. Для формування дифузійних мембран використовують лише аморфні полімери, оскільки крізь кристалічну фазу неможливе перенесення речовини за дифузійним механізмом. Кристалічні ж чи частково кристалічні полімери добре підходять для отримання пористих мембран, оскільки мають високу механічну й термічну стійкість, добре витримують навантаження та піддаються регенерації.

Основні вимоги до полімерних мембран:

- високі значення селективності та питомої продуктивності;
- хімічна стійкість і стабільність властивостей у часі;
- низька вартість.

Спеціальні вимоги до полімерних мембран:

- стійкість до теплових обробок, термоокисної деструкції (стерилізація за 121 °С);
- низька адсорбційна ємність;
- механічна міцність та еластичність матеріалу:
 - допустиме відносне видовження для плівкових мембран — 10–40 %, для порожнисто-волоконних — 1–5 %;
 - межа міцності плівкових мембран — 4–6 МПа, порожнисто-волоконних мембран — 1–20 МПа;
- стійкість у середовищі органічних розчинників;
- біологічна стійкість (бактеріостатичні або бактеріцидні властивості).

Спеціальні вимоги Термічна стабільність

Для полімерних мембран одними з найважливіших температурних характеристик під час вибору полімеру є, як відомо, його температура склування $T_{\text{скл}}$, температура плавлення $T_{\text{п}}$ та температура початку термоокисної деструкції $T_{\text{д}}$ (табл. 10).

Одними з найбільш термічно стабільних є кристалічні гідрофобні флуорвмісні полімери. Завдяки своїй термостабільності, хімічній інертності та біологічній стійкості ці полімери, а отже й мембрани на їх основі, можуть витримувати температури дистиляції, тому їх часто використовують у харчовій промисловості.

Таблиця 10. Температурні характеристики мембраноформуючих полімерів

Полімер	$T_{\text{скл}}$, °C	$T_{\text{п}}$, °C	$T_{\text{д}}$, °C
ПСФ	190	–	~480
ПТФЕ	–	327	>500
ПВДФ	-35	175	~350
ПА-6	47	220	~350

Спеціальні вимоги Хімічна стійкість

Поняття хімічної стійкості мембрани означає хімічну інертність до компонентів робочої суміші (стійкість до робочих середовищ і набрякання, зміни рН, органічних розчинників); до реагентів, які застосовують для регенерації; до допоміжних речовин та консервантів.

На рисунку 17 продемонстровано вплив експлуатації поліамідної мембрани в умовах, відмінних від рекомендованих, у яких вона зазнає хімічного руйнування внаслідок гідролізу полімеру. Можна зауважити, що перші 80 діб мембрана під впливом 5 % розчину HCl зберігала свою структуру та транспортні властивості, після чого незворотно руйнувалась, тоді як у разі дії 5 % розчину NaOH руйнування мембрани відбувалось майже одразу.

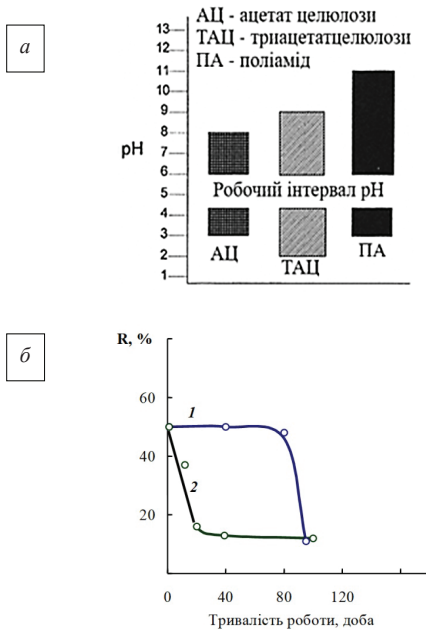
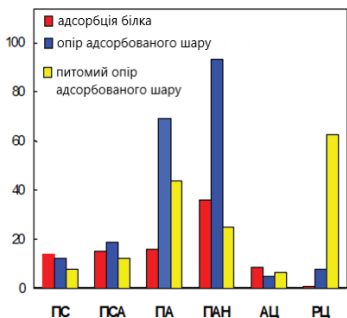


Рис. 17. Інтервал робочих значень рН для полімерних мембран (а) та зміна селективності мембрани ПА-20 за декстраном Т-70 за експлуатації в 5 % розчині HCl (1) та 5 % розчині NaOH (2) (б)

Важливою є також інертність мембрани, яка передбачає відсутність хімічної чи фізико-хімічної взаємодії з компонентами розділюваної суміші, що призводить до зміни її властивостей, а також низький ступінь сорбційної ємності щодо компонентів робочої суміші, наприклад, до білків.



- ПС — полісульфон
- ПСА — полісульфонамід
- ПА — поліамід
- ПАН — поліакрилонітрил
- АЦ — ацетат целюлози
- РЦ — регенована целюлоза

Рис. 18. Залежність сорбційної здатності до білків від матеріалу мембрани

На рисунку 18 показано відмінності адсорбції білка на поверхні мембран із різних полімерних матеріалів, а також вплив на забруднення та втрату продуктивності мембран.

У таблиці 11 показано вплив гідрофільності / гідрофобності мембран на ступінь їхнього забруднення внаслідок адсорбції нафтопродуктів.

Найбільш схильними до забруднень і втрати продуктивності в процесах ультрафільтрації гідромасляних емульсій виявились гідрофобні полісульфонові мембрани. Гідрофільні ж ацетатцелюлозні мембрани найменш схильні до адсорбції забруднень на їхній поверхні.

Під час роботи з органічними гідрофобними середовищами перспективним напрямом функціоналізації поверхні мембрани є її гідрофілізація.

Таблиця 11. Ультрафільтрація гідромасляних емульсій

Матеріал мембрани	Кут змочування, °	J_y , л/(м ² ·год)	$R_{\text{нафтопродукти}}$, %	Ступінь забруднення, %
Полісульфон	111	50 (7)	90	24 (99)
Полісульфонамід	71	52 (18)	92	25 (92)
Поліакрилонітрил	55	69 (19)	92	13 (46)
Ацетат целюлози	45	78 (18)	94	6 (16)

Концентрація нафтопродуктів — 0,02 % (1,3 %)

Спеціальні вимоги

Біологічна стійкість

На рисунку 19 показано біологічну стійкість до *E. coli* мембран із полівінілового спирту з різним вмістом антибактеріальної добавки 3-(2-((3-амінопропіл)диетоксисиліл)етилтіо)-5-(4-диетоксисиліл)феніл)-4,2,4-триазол-4-амін (TS).

Мембрани з більшим вмістом антибактеріальної добавки мають біостатичні та бактерицидні властивості і практично не піддаються біообростанню протягом 2 діб, тоді як для мембран із меншим вмістом антибактеріальної добавки характерне біообростання і повна втрата потоку крізь мембрану вже на другу добу експлуатації (рис. 19).

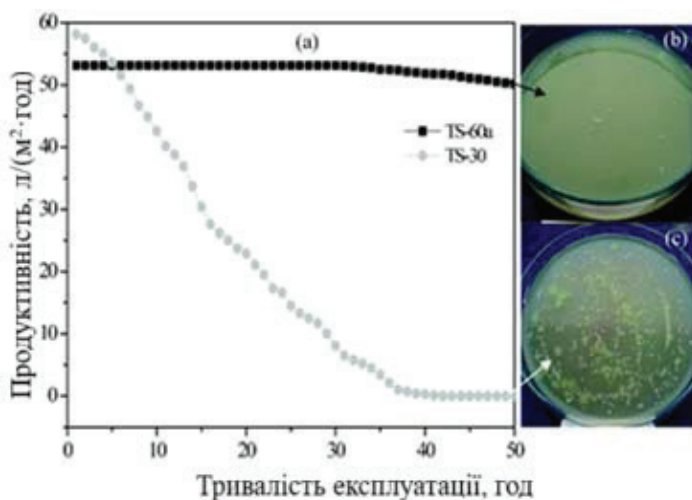


Рис. 19. Залежність продуктивності та антибактеріальної стійкості ПВС мембрани від вмісту TS протягом 50 годин експлуатації

Матеріали для формування полімерних мембран

Класи полімерів для мембран

Розглянемо основні групи матеріалів, які застосовують як полімери для виготовлення мембран різного призначення в промислових масштабах.

- Естери целюлози та регенована целюлоза
- Ароматичні та аліфатичні поліаміди
- Полісульфони
- Флуор- та хлорвмісні полімери
- Ароматичні естери та етери
- Кополімери акрилонітрилу
- Поліетилен, поліпропілен
- Кремнійорганічні полімери

Мембрани буде розглянуто відповідно до класифікації за двома типами:

- 1) мембрани з відкритою пористістю, які застосовують у мікро- та ультрафільтрації;**
- 2) щільні непористі мембрани, які застосовують у газорозділенні та первапорації.**

Причиною для використання такої класифікації є різні вимоги до полімерних матеріалів як до мембранних. Для пористих МФ та УФ мембран вибір матеріалу не визначає безпосередньо характеристики розділення, тому що головним фактором для частинок молекулярного розміру є розмір пор або розподіл пор за розмірами. Для другої групи полімерів, які використовують для газорозділення та первапорації, вибір матеріалу безпосередньо визначає транспортні характеристики мембрани (селективність і проникність).

Полімери для пористих мембран

Таблиця 12. Кристалічні гідрофобні полімери

Полімер		Процес
Тефлон (ПТФЕ)	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	МФ, МД
Полівініліденфлуорид (ПВДФ)	$\left[\text{CF}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	МФ, МД, УФ
Ізотактичний поліпропілен (ПП)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	МФ, МД

Гідрофобні матеріали, як-от ПТФЕ, ПВДФ та ізотактичний ПП (табл. 12), часто використовують для МФ мембран. ПТФЕ висококристалічний і має високу термічну стабільність. Він не розчиняється ні в одному з відомих розчинників і також має високу хімічну стійкість. ПВДФ також виявляє хорошу хімічну та термічну стабільність, він розчинний в апротонних розчинниках, як-от диметил-формаїд (ДМФА), диметилацетамід (ДМАА) або триетилфосфат (ТЕФ). МФ мембрани з ПТФЕ можуть бути приготовлені за допомогою *спікання та розтягування*, тоді як мембрани з ПВДФ готують за допомогою *інверсії фаз*.

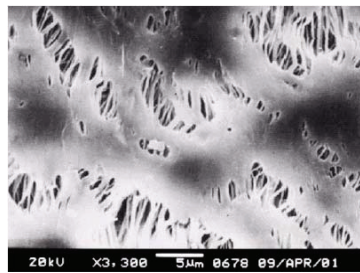
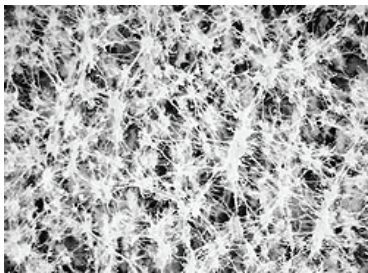


Рис. 20. ПТФЕ мембрани, отримані методами спікання і розтягування

Флуорвмісні полімери

- Політетрафлуоретилен (тефлон, ПТФЕ, Ф-4)
- Полівініліденфлуорид (ПВДФ, Ф-2)
- Кополімер вініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом (фторопласт Ф-42)
- Кополімер вініліденфлуориду з трифлуоретиленом (фторопласт Ф-32)

Гідрофобні фторопластові МФ мембрани випускають із тефлону (ПТФЕ) та ПВДФ, гідрофілізовані ПВДФ мембрани використовують для обробки молочних продуктів.

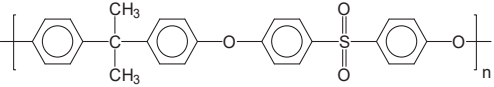
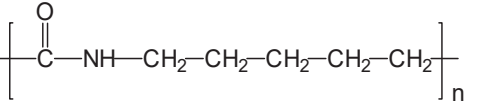
Ізотактичний ПП також є полімером, *стійким до розчинників*. Поліпропіленові мембрани можуть бути отримані за допомогою *розтягування та інверсії фаз*. По суті, деякі властивості всіх трьох полімерів (ПВДФ, ПТФЕ і ПП) *дуже близькі*. Всі вони виявляють високу *хімічну та термічну стабільність*. Завдяки їхній *гідрофобній природі* вони не можуть змочуватися водою, тому для роботи з водними розчинами їх потрібно *попередньо змочити* (наприклад, етанолом). Ба більше, вони можуть бути використані в *МД*, оскільки вони не змочуються водою або іншими рідинами з високим поверхневим натягом.

Склоподібні гідрофобні полімери для пористих мембран

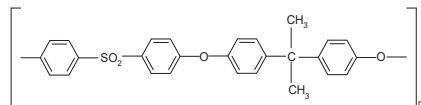
Полісульфони

Важливим класом полімерів є полісульфони (ПСФ) і полі(етерсульфони) (ПЕС). Хімічні структури двох полімерів цього класу наведено в таблиці 13. Полісульфони мають високу хімічну та термічну стабільність, що проявляється в їхній $T_{\text{скл}}$ (ПСФ: $T_{\text{скл}} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$; ПЕС: $T_{\text{скл}} = 230 \text{ }^\circ\text{C}$).

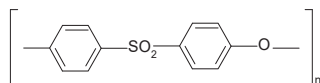
Таблиця 13. Гідрофобні аморфні полімери для формування пористих мембран

	Полімер	Процес
Полісульфон (ПСФ)		МФ, УФ, ЗО
Аліфатичний або ароматичний поліамід (ПА)		МФ, УФ, ЗО

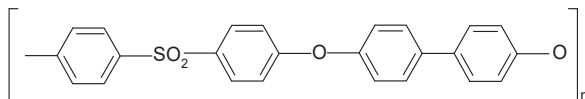
Полісульфони використовують як базові матеріали для УФ та МФ мембран, як пористі підкладки для ЗО мембран та основного селективного шару в газорозділювальних мембранах послідовно з проникними шарами з силоксанів та інших еластомерів, а також у медичній промисловості.



Полісульфон («UDEЛ» «Ультросокс», ПС-Н, Ультрасон S)



Поліетерсульфон («Віктрекс», «Ультрасон E»)



Поліфеніленсульфон («Родель»)

Поліаміди

Важливим класом мембранних полімерів також є поліаміди. Для них характерна наявність амідної групи (-CO-NH-).

Шар поліаміду формується міжфазною поліконденсацією двохосновної кислоти (або її ангідриду чи хлорангідриду) з діаміном.

Залежно від мономерів виокремлюють такі категорії поліамідів:

- **повністю аліфатичні** (аліфатичними є мономери як двохосновної кислоти, так і діаміну);
- **ароматичні** (мономер двохосновної кислоти ароматичний, а діаміну — аліфатичний);
- **повністю ароматичні** (ароматичними є мономери як кислоти, так і діаміну).

Поліаміди всіх перерахованих класів придатні для використання як мембрани (МФ, УФ, ЗО, НФ, газорозділювальні).

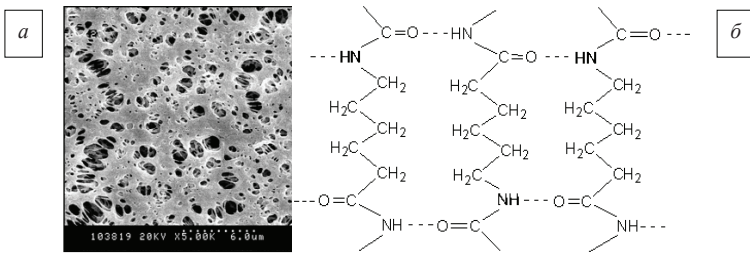


Рис. 21. Морфологія поліамідної мембрани (а) та хімічна структура поліаміду (б)

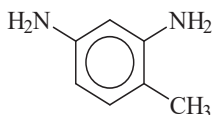
Хоча аліфатичні поліаміди охоплюють дуже широкий клас полімерів, **ароматичні поліаміди мають переваги як мембранні матеріали через високу механічну, хімічну, термічну та гідролітичну стійкість, а також їхні властивості проникності та селективності, особливо в процесах зворотного осмосу.** Однак аліфатичні поліаміди також проявляють хорошу хімічну стабільність і можуть бути використані для мікро- та ультрафільтрації.

Властивості ароматичних поліамідів визначаються ароматичними групами в основному ланцюзі, які значно зменшують його гнучкість. У результаті ароматичні поліаміди мають температуру $T_{\text{скл}}$ від $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище порівняно з $T_{\text{скл}}$ для аліфатичних поліамідів нижче від $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Їхньою перевагою є міцність, термостійкість, висока селективність завдяки великій кількості водневих зв'язків у мембрані. Проте вони легко піддаються гідролізу за $\text{pH} > 12$. Аліфатичні поліаміди — лідери у виробництві МФ мембран. Ароматичні поліаміди знайшли широке промислове застосування у ЗО, УФ, газорозділенні.

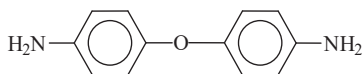
Деякі мономери для синтезу ароматичних поліамідів



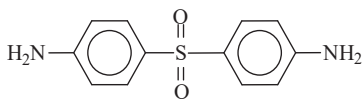
p- та *m*-фенілендіамін



2, 4-діамінотолуен



біс(*p*-амінофеніл)етер



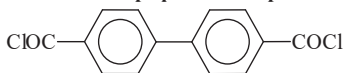
біс(*p*-амінофеніл)сульфон



гідразида ізо- та терефталевої кислоти

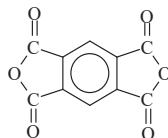


ізо- та терефталойлхлориди

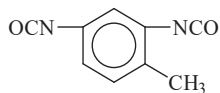


хлорангідрид

4,4'-дифеніл-дикарбоної кислоти

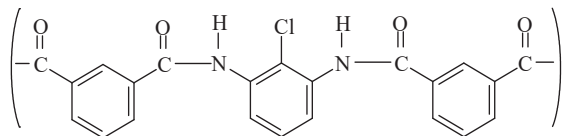


ангідрид піромелітової кислоти

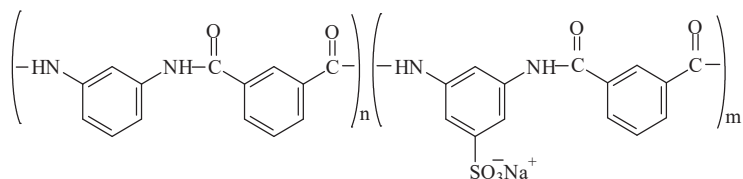


2,4-диізоціанотолуен

Недоліком зворотноосмотичних мембран на основі ароматичних амідів є **низька стійкість до розчиненого у воді хлору** у разі тривалої експлуатації, оскільки включення об'ємного атома Хлору в кільце призводить до порушення системи міжмолекулярних зв'язків N-H---O.



Підвищення проникності та хімічної стійкості поліамідів до окисників підвищують їх сульфуванням.



Це забезпечує матеріалу підвищену хімічну стійкість, здатність до розділення речовин та робить сульфований поліамід катіонообмінним полімером.

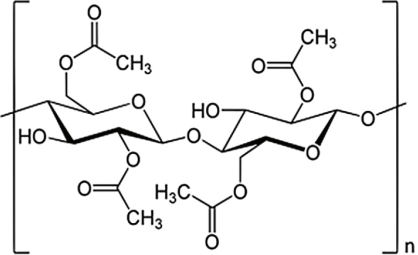
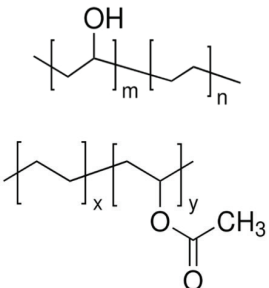
Склоподібні гідрофільні полімери для пористих мембран

Незважаючи на високу термічну та хімічну стабільність згаданих вище гідрофобних полімерів, усе більший інтерес як мембранні матеріали викликають **стабільні гідрофільні полімери** через їхню слабку тенденцію до адсорбції органічних забруднень (табл. 14).

Найвідомішим класом таких полімерів є **целюлоза та її похідні, як-от естери (ацетат, триацетат, трипропіонат, нітрат целюлози) й етери целюлоз (етилцелюлоза) та змішані естери, як-от ацетат-бутират**

целюлози. Целюлозу та її похідні використовують не тільки для мікро- та ультрафільтрації, а й для зворотного осмосу, газорозділення та діалізу. Це дуже важливий клас матеріалів для формування мембран.

Таблиця 14. Гідрофільні аморфні полімери для формування пористих мембран

Полімер	Процес
<p>Целюлоза та її похідні</p> 	<p>МФ, УФ, ЗО, Д</p>
<p>Кополімери етилену з ПВС або з ПВА</p> 	<p>Д</p>

**Естери целюлози
та регенована целюлоза**

Целюлоза — полісахарид із залишків D-глюкопіранози, сполучених 1,4-β-глюкозидними зв’язками; стереорегулярний високоорієнтований кристалічний полімер, нерозчинний у воді та звичайних органічних розчинниках унаслідок кристалічності та щільності водневих зв’язків між гідроксильними групами.

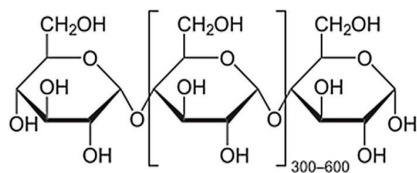


Рис. 22. Структурна формула целюлози

Целюлозу (або регеновану целюлозу) (рис. 22) використовують здебільшого як матеріал для діалізних мембран. Похідні целюлози, як-от нітрат целюлози і ацетат целюлози, використовують частково для мікро- та ультрафільтрації, тоді як триацетат целюлози проявляє хороші властивості для зворотньоосмотичних мембран у знесоленні води.

Незважаючи на їхні чудові мембранні властивості, естери целюлози дуже чутливі до термічного, хімічного та біологічного розкладання. Щоб уникнути цього, експлуатація мембран має відбуватися за значень рН між 4 і 6,5 та за кімнатної температури.

Серед похідних целюлози найчастіше використовують як мембраноутворюючі матеріали нітрат целюлози (мікрофільтрація) та ацетат целюлози (мікрофільтрація, ультрафільтрація, зворотний осмос, гемодіаліз).

Особливостями похідних целюлози, завдяки яким ці матеріали є перспективними для виготовлення полімерних мембран, є висока гідрофільність, біосумісність, антифолінг, стійкість до органічних розчинників та термостійкість.

Матеріали для виготовлення трекових мембран

Трекові мембрани — це високоточні пористі полімерні матеріали, пори яких формуються не завдяки фазовому розділенню, а внаслідок **контрольованого опромінення зарядженими частинками (переважно важкими йонами)** з подальшим хімічним протравленням треків. Така технологія забезпечує

високу однорідність діаметра пор ($1-10^3$ нм), майже ідеальну циліндричність та прямолінійність каналів, завдяки чому трекові мембрани є унікальними серед інших типів пористих матеріалів (рис. 23).

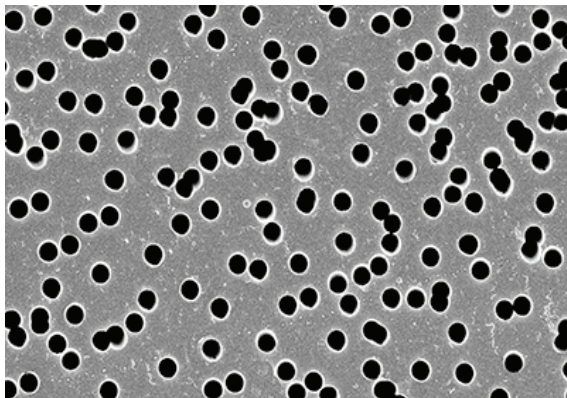


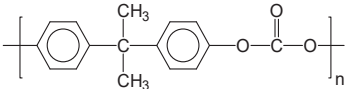
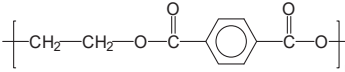
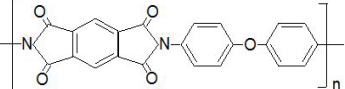
Рис. 23. SEM-фотографія поверхні трекової мембрани

Головною вимогою до полімерів для трекових мембран є здатність **стабільно фіксувати йонні треки у своїй структурі**, а також утворювати відтворювану конфігурацію пор під час хімічного травлення. Тому застосовують аморфні або слабо кристалічні полімери з високою хімічною, термічною та механічною стійкістю та контрольованою реакційною здатністю до травильних агентів.

До матеріалів для формування трекових мембран висувують такі вимоги:

- полімер має реєструвати важкі заряджені частинки;
- висока механічна міцність;
- стійкість до дії агресивних розчинників та хімічних реагентів;
- висока термостійкість;
- однорідний за товщиною, молекулярною масою, ступенем кристалічності.

Таблиця 15. Полімери для виготовлення трекових мембран

Полімер	Процес
Поліетилентерефталат (ПЕТФ) 	МФ, УФ, Д
Полікарбонат (ПК) 	МФ, УФ, Д
Поліімід (ПІ) 	МФ, УФ, Д

1. Поліетилентерефталат (ПЕТФ / PET)

Хімічна природа: ароматичний поліестер.

Фізико-хімічні характеристики:

- аморфна структура або частково кристалічний стан;
- $T_{\text{скл}} \sim 70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- висока механічна міцність ($\sigma_m \approx 150\text{--}200\text{ МПа}$);
- хімічна стійкість до кислот і органічних розчинників;
- передбачуване протравлення лугом (NaOH), що забезпечує гладкі та однорідні пори.

ПЕТФ має стабільну структуру, яку можна селективно протравлювати з високою точністю. Він дає змогу отримувати мембрану з циліндричними паралельними порами від кількох нанометрів до кількох мікрометрів із високою репродуктивністю.

Мембрани на основі ПЕТФ використовують для виготовлення фільтрів для клітинної біології, фільтрації мікроорганізмів, детекторів заряджених частинок, шаблонів для нанодротів.

2. Полікарбонат (ПК / PC)

Хімічна природа: ароматичний полімер із карбонатними групами.

Фізико-хімічні характеристики:

- аморфний матеріал;
- $T_{\text{скл}} \sim 145 \text{ }^\circ\text{C}$;
- висока оптична прозорість;
- помірна хімічна стійкість;
- контрольоване травлення у NaOH і (рідше) в сумішах етанолу з лугами;
- добре фіксує трекові структури після опромінення.

З ПК отримують тонкі, прозорі мембрани з точними паралельними порами, що особливо важливо для оптичних або сенсорних застосувань. Мембрани з ПК використовують для дослідження транспорту йонів, нанофільтрації газів і в парів, біосенсорів, шаблонів для електрохімічного осадження нанопровідників.

3. Поліімід (PI / Kapton)

Хімічна природа: ароматичні полііміді з надвисокою термостабільністю.

Фізико-хімічні характеристики:

- $T_{\text{скл}} > 300 \text{ }^\circ\text{C}$, стабільність до $500 \text{ }^\circ\text{C}$;
- висока термо- та радіаційна стійкість;
- хімічна інертність до більшості органічних розчинників;
- треки добре формуються при опроміненні важкими йонами, але потребують сильніших протравлюючих розчинів (наприклад, KOH/NaOH підвищеної температури).

Поліімід — найбільш хімічно і термічно стабільний полімер серед трекових матеріалів. Його використовують у мембранах, які експлуатуються в екстремальних умовах.

Мембрани на основі ПІ використовують для газорозділення за високих температур, як мікрофлюїдні системи, радіаційні датчики, мембранні матриці для каталізаторів.

Для трекових мембран застосовують обмежену групу полімерів, які здатні стабільно фіксувати треки після опромінення та піддаються контрольованому хімічному травленню.

Найчастіше використовують ПЕТФ, полікарбонат і поліімід. Їх вибір зумовлений поєднанням хімічної стійкості, механічної міцності, аморфної структури та прогнозованої реакції з лугами.

Усі ці матеріали дають змогу формувати практично ідеальні пори з вузьким розподілом діаметрів, що робить трекові мембрани незамінними в нанотехнологіях, біомедичних дослідженнях і прикладній фізиці.

Матеріали для мембранної дистиляції

Мембранна дистиляція (МД) — це термокерований мембранний процес, тобто рушійною силою цього процесу є різниця температур по обидва боки мембрани.

На гарячому боці мембрани відбувається випаровування, а на холодному — конденсація пари. Транспорт пари відбувається через гідрофобну пористу мембрану, що утримує рідку фазу завдяки капілярним силам. Тому ключовими вимогами до матеріалів є висока гідрофобність, термостійкість, стійкість до зволоження, хімічна інертність та механічна стабільність за різниці тисків.

Для МД використовують лише ті полімери, що здатні утримувати повітря в порах і не змочуються водою або органічними чи неорганічними розчинами.

Вимоги до матеріалів для МД

- Матеріали повинні забезпечувати високий контактний кут (кут змочування $>90^\circ$), що гарантує незмочування пор. Тобто полімери мають бути високогідрофобними.
- Структура мембрани має бути пориста (пори $\sim 0,1-0,5$ мкм), але матеріал повинен залишатися хімічно стабільним під час контакту з гарячими розчинами.
- Бажані матеріали з низькою теплопровідністю, щоб мінімізувати втрати тепла через мембрану (ПТФЕ та ПВДФ — оптимальні).
- Комбіновані та композитні мембрани (наприклад, ПВДФ + нанопокриття) дають змогу підвищити стійкість до зволоження.

Отже, завдяки їхній гідрофобності, хімічній та термічній стійкості, механічній міцності для виготовлення мембран для МД найчастіше використовують такі матеріали, як ПТФЕ, ПВДФ та ПП.

Матеріали для електродіалізу

Електродіаліз ґрунтується на вибіркового перенесенні йонів крізь заряджені (йонообмінні) мембрани, які містять у своїй структурі йоногенні функціональні групи, здатні до дисоціації та йонного обміну. Ефективність процесу визначається хімічною природою полімерної матриці, типом і концентрацією фіксованих заряджених груп, морфологічною організацією мембрани та її фізико-хімічними характеристиками. Матеріали мають забезпечувати високу йонну провідність, механічну міцність, хімічну та електрохімічну стабільність в умовах тривалого контакту з розчинами різної кислотності та солевмісту.

Класифікація матеріалів для електродіалізних мембран

1. Гомогенні йонообмінні мембрани

Гомогенні мембрани складаються лише з йонообмінного полімеру або його суміші з нейоногенними компонентами, які не порушують однорідності структури.

Основні матеріали:

- **Сульфований полістирен + поліетилен** → катіонообмінні мембрани
 - *Функціональні групи:* $-\text{SO}_3\text{H}$
 - *Властивості:* висока щільність фіксованого негативного заряду, хороша стійкість у кислотах.
- **Амінований полістирен + поліетилен** → аніонообмінні мембрани
 - *Функціональні групи:* $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NH}_2$
 - *Властивості:* висока ємність за основними групами, чутливість до окисників.

2. Гетерогенні йонообмінні мембрани

Гетерогенні мембрани складаються з гранул йонітів, диспергованих у полімерному зв'язуючому та армувальному каркасі.

Матеріали:

- **Катіоніти + (поліетилен, поліпропілен, капрон, лавсан)**
- **Аніоніти + (поліетилен, поліпропілен, капрон, лавсан)**

Властивості:

- вища механічна міцність порівняно з гомогенними;
- виражена мікрогетерогенна структура, що призводить до зниження провідності, але підвищення селективності;
- можливість варіювання складу йоніту та ступеня наповнення.

3. Інтерполімерні мембрани (взаємопроникні полімерні сітки)

Отримують за допомогою формування взаємопроникних полімерних структур між поліелектролітами різної природи.

Переваги:

- надмолекулярна фіксація йонообмінних груп, що зумовлює підвищення стійкості до вимивання;
- контрольована пористість і розподіл фіксованого заряду;
- можливість створення мембран з унікальною йонною провідністю.

4. Флуорвмісні полімери з йонообмінними групами

Найвідомішим представником є нафіон (Nafion) — сульфовані флуор-полімери (перфлуорсульфокислоти).

Функціональні групи: $-\text{SO}_3\text{H}$.

Ключові властивості:

- надвисока хімічна та термічна стабільність;
- висока протонна провідність;
- низька водопоглинальна усадка;
- застосування: електродіаліз, паливні елементи, електроліз.

Необхідні характеристики мембранних матеріалів для електродіалізу

1. Йонна провідність — висока, стабільна, з мінімальним опором перенесенню.
2. Селективність — здатність пропускати лише катіони або аніони.
3. Хімічна стійкість — до кислот, лугів, солей, окисників.
4. Механічна міцність — стабільність форми під час гідродинамічних навантажень.
5. Стабільність функціональних груп — відсутність деградації під дією струму.

6. Термостійкість — збереження структури в робочому діапазоні температур.
7. Мінімальна сорбція та набрякання — особливо для аніонообмінних матеріалів.

Типові функціональні групи для електродіалітичних мембран

Катіонообмінні:

- Сульфогрупи $-\text{SO}_3\text{H}$
- Карбоксильні $-\text{COOH}$
- Фосфонатні $-\text{PO}_3\text{H}_2$

Аніонообмінні:

- Четвертинні амонієві групи $-\text{NR}_3^+$
- Первинні / вторинні / третинні аміни $-\text{NH}_2$, $-\text{NRH}^+$
- Гуанідинові або імідозолійні групи (у спеціальних мембранах)

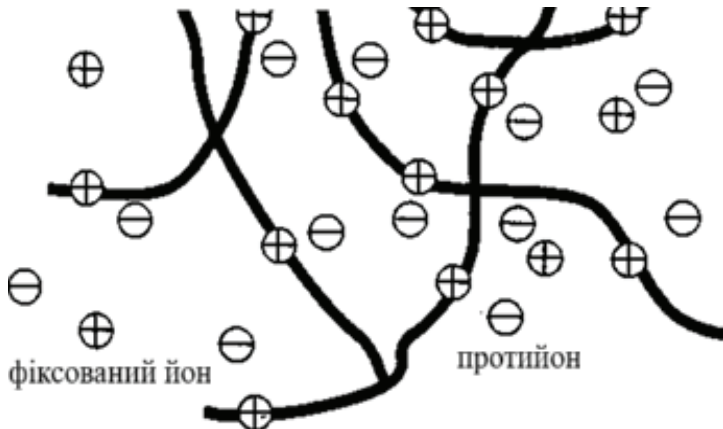


Рис. 24. Будова аніонообмінної мембрани

Таблиця 16. Основні матеріали для електродіалітичних мембран,

їхні функціональні групи та характеристики

Тип мембрани	Матеріал / полімерна основа	Функціональні групи	Основні властивості	Особливості застосування
Гомогенна катіонообмінна	Сульфований полістирен + поліетилен	$-\text{SO}_3\text{H}$	Висока концентрація фіксованих негативних груп, стабільність у кислотах, добра провідність	Оптимальні для знесолення, демінералізації та концентрування розчинів із високою йонністю
Гомогенна аніонообмінна	Амінований полістирен + поліетилен	$-\text{NR}_3^+$, $-\text{NH}_2$	Висока основність, помірна хімічна стійкість, чутливість до окисників	Використовують у процесах вилучення аніонів, десульфатизації, очищенні стічних вод
Гетерогенна катіонообмінна	Катіоніти (СКК, КУ, ін.) + поліетилен / поліпропілен / капрон / лавсан	$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$	Висока механічна міцність, мікрогетерогенна структура, дещо нижча провідність	Надійні в умовах високих гідродинамічних навантажень, придатні для великих промислових модулів
Гетерогенна аніонообмінна	Аніоніти (АН, АВ тощо) + поліетилен / поліпропілен / капрон / лавсан	$-\text{NR}_3^+$	Підвищена селективність, механічна стабільність, можливість регулювати ступінь наповнення йонітом	Використовують в установках електродіалізу, де потрібна довготривала експлуатація
Інтерполімерні (ВПС)	Взаємопроникні сітки поліелектролітів (ПААК + ПЕА, ін.)	$-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$	Стабільність надмолекулярної структури, низьке вимивання груп, регульована пористість	Підходять для спеціалізованих процесів зі складним йонним складом середовища
Флуорвмісні йонообмінні мембрани	Нафїон та аналоги (перфлуорсульфокислоти)	$-\text{SO}_3\text{H}$	Надвисока хімічна і термічна стійкість, дуже висока протонна провідність, низька сорбція	Застосовують в електродіалізі високої чистоти, електродіалізі, паливних комітках

Непористі мембрани

Непористі мембрани використовують для газорозділення, первапорації та зворотного осмосу. Для цих процесів використовують композиційні або асиметричні мембрани, транспортні характеристики (проникність і селективність) яких визначаються насамперед властивостями матеріалу.

Матеріали для газорозділювальних мембран

Вибір мембранних матеріалів для газорозділення ґрунтується на фундаментальному компромісі між газопроникністю та селективністю, який визначає ефективність роботи мембранного модуля. Проникність залежить від того, наскільки легко молекули газу дифундують крізь полімерну матрицю, а селективність — від здатності мембрани розрізняти молекули газу за розміром, формою та взаємодією з полімером (хімічною спорідненістю матеріалу мембрани з компонентами суміші газів).

Ключовими факторами, які визначають вибір матеріалу, є кінетичні діаметри газів, ступінь пакування макромолекул, рухливість полімерного ланцюга, наявність вільного об'єму тощо.

Матеріали з високою сегментною рухливістю (наприклад, силіконові полімери) забезпечують значну проникність, але втрачають селективність через надмірний вільний об'єм. Натомість жорстко упаковані полімери зі стабільною кристалічною структурою — полііміди, полікарбонати, поліаміди — демонструють високу селективність, але значно нижчу проникність.

Отже, оптимальний матеріал підбирають залежно від вимог конкретного процесу: для великотоннажного розділення повітря важлива проникність, тоді як для очищення високочистих потоків — селективність.

Порівняння проникності й селективності полімерів для пари газів O_2/N_2 показує (табл. 17), що розглянуті матеріали для полімерних мембран істотно відрізняються за своїми газотранспортними властивостями.

Політриметилсилілпропін (ПТМСП) і полідиметилсилоксан (ПДМС) мають найвищу проникність за киснем та азотом, але низьку селективність (1,5–2,2), що робить їх доцільними лише для процесів, де потрібна максимальна продуктивність за умови помірного ступеня розділення.

Полімери середньої щільності пакування (ПВТМС, ПП, ПК, ПВДФ, ацетат целюлози) забезпечують збалансоване співвідношення проникності (R_{O_2} у межах 0,24–36 баррер) та селективності (3–5,4). Вони підходять для промислового розділення повітря, де потрібне помірне збагачення киснем за прийнятної продуктивності.

Найвищу селективність демонструють поліаміди та особливо полііміди (α до 8), але їхня проникність мінімальна ($R_{O_2} \approx 10^{-3}$ – 10^{-1} баррер). Ці матеріали ефективні в процесах, де пріоритетом є максимальна чистота продукту, а не швидкість газопотоку (наприклад: очищення водню, видалення CO_2 , тонке фракціонування газів).

Таблиця 17. Проникність полімерних мембранних матеріалів для газів

Полімер	R_{O_2} , баррер	R_{N_2} , баррер	α (R_{O_2}/R_{N_2})
Політриметилсилілпропін	10040,0	6745,0	1,5
Полідиметилсилоксан	600,0	280,0	2,2
Полівінілтриметилсилан	36,0	8,0	4,5
Поліпропілен	1,6	0,30	5,4
Полікарбонат	1,4	0,30	4,7
Ацетат целюлози	0,7	0,25	3,0
Полівінілденфлуорид	0,24	0,055	4,4
Поліамід (нейлон-6)	0,093	0,025	2,8
Полівініловий спирт	0,0019	0,00057	3,2
Поліімід	0,001	0,00012	8,0

Матеріали для первапораційних мембран

Первапорація — це мембранний процес, у якому розділення рідких сумішей здійснюється завдяки селективній сорбції компонентів мембраною, їх дифузії крізь полімерну матрицю та подальшій десорбції у вигляді пари на стороні пермеату. Ефективність мембрани залежить від хімічної природи полімеру, його спорідненості з цільовим компонентом, ступеня набрякання та здатності зберігати селективність під час контакту з рідкою фазою.

У первапорації застосовують як гідрофільні, так і гідрофобні матеріали, які забезпечують високу сорбцію одних речовин та низьку — інших. Вибір полімеру визначається необхідністю розділити азеотропні суміші, видалити воду з органічних розчинників або навпаки — органічні домішки з води.

Нижче (табл. 18) наведено основні полімери, які застосовують для виготовлення первапораційних мембран, їхні основні властивості та сфери ефективного використання.

Гідрофільні полімери є оптимальними для процесів зневоднення спиртів, кетонів, естерів та інших органічних розчинників, оскільки забезпечують високу сорбцію води й достатню селективність.

Гідрофобні полімери демонструють високу проникність органічних молекул і найкраще підходять для видалення органічних домішок із води або концентрування органіки.

Поліетери та поліакрилонітрил часто застосовують як структурні та композитні мембрани, що поєднують механічну міцність із контрольованими транспортними властивостями.

Отже, правильний вибір полімерного матеріалу є ключовим для оптимізації процесу первапорації і базується на співвідношенні між сорбційною здатністю, проникністю, селективністю та стійкістю полімерної матриці в конкретній суміші.

Полімерні матеріали для мембранного розділення мають різноманітні властивості, що дає змогу оптимізувати їх під конкретні процеси. Від вибору полімеру залежить селективність, продуктивність, хімічна та термічна стійкість мембрани. Далі розглянемо різні методи формування мембран, зокрема інверсію фаз, міжфазову полімеризацію, плазмову модифікацію або термічне осадження, які забезпечують можливість створювати як пористі, так і непористі селективні структури для водоочищення, газорозділення, первапорації та електродіалізу.

Таблиця 18. Полімерні матеріали для первапораційних мембран

Полімер	Тип полімеру	Ключові властивості	Особливості застосування в первапорації
Полідиметилсилоксан (ПДМС)	Гідрофобний	Висока проникність органіки; еластичність; стійкість до розчинників	Видалення органічних сполук із води, концентрування ароматичних та летких органічних компонентів
Полівінілацетат (ПВА)	Помірно гідрофільний	Висока сорбція полярних молекул; стабільність у спиртах	Зневоднення спиртів та полярних органічних сумішей
Поліакрилонітрил (ПАН)	Слабко гідрофільний	Жорстка структура, термостійкість, мале набрякання	Зневоднення органічних розчинників; створення композитних мембран
Поліметилметакрилат (ПММА)	Помірно гідрофобний	Низьке набрякання; хороша селективність до слабополярних сполук	Розділення слабополярних сумішей; первапорація «органіка–вода»
Діацетат целюлози (ДАЦ)	Гідрофільний	Висока афінність до води; стабільність у спиртах і кетонах	Зневоднення спиртів, вилучення води з органічних систем
Трипропіонат целюлози	Помірно гідрофобний	Нижче набрякання, ніж у ДАЦ; добра вибірковість до органіки	Концентрування органіки; розділення ароматичних сумішей
Поліакриламід (ПАА)	Високо гідрофільний	Висока сорбція води; можливість зшивання для регулювання проникності	Глибоке зневоднення водно-органічних систем; видалення слідів органіки з води
Поліетерсульфон (ПЕС)	Середньої гідрофільності	Висока механічна міцність, термо- і хімічна стійкість	Підтримуючі шари композитних мембран; розділення полярних органічних сумішей

ТЕМА 4. Основні методи формування полімерних мембран

Сучасні синтетичні мембранні матеріали становлять широкий клас структурованих полімерних систем, морфологія яких формується в процесі керованого переходу макромолекулярної матриці з рідкого стану у твердий. Вибір методу одержання мембран зумовлює їхню кінцеву пористість, товщину селективного шару, наявність градієнта пор, ступінь анізотропії, хімічні властивості й навіть тип масоперенесення.

Універсального методу, придатного для формування мембран з будь-яких полімерів, не існує. Хімічна природа полімеру задає допустимі технології його перетворення на мембрану, а вимоги до процесу розділення (для виконання якого завдання буде використовуватись мембрана) визначають її бажану морфологію.

Для отримання синтетичних мембран застосовують низку методів. Деякі з них можуть бути використані для приготування як органічних (полімерних), так і неорганічних мембран.

Основні методи отримання пористих полімерних мембран

- Інверсія фаз (формування з розчину або розплаву полімеру)
- Травлення ядерних треків
- Вилуговування наповнювача
- Витягування полімерів в адсорбційно-активних середовищах
- Спікання порошків
- Нанесення покриттів

1. Інверсія фаз

Інверсія фаз — універсальний метод формування полімерних мембран. Метод називають *фазоінверсійним*, тому що полімер контрольованим способом переводиться з рідкого стану в розчині у твердий. В основі цього способу

одержання полімерних мембран — перехід однофазного розчину полімеру в систему, яка розпадається на дві фази — збагачену та збіднену полімером (так званий розпад рідина–рідина). На певній стадії цього розпаду в одній з фаз (фазі, збагаченій полімером) утворюється тверда фаза полімеру. Завдяки контролю за початковою стадією фазового переходу може бути отримана мембрана з необхідною морфологією, яка буде визначатися умовами формування. Таким способом можна отримати як пористі, так і непористі мембрани.

Систему «полімер–розчинник–осаджувач» описує трикутна діаграма фазового стану з бінодаллю та спінодаллю. Якщо система перетинає бінодаль, відбувається некерований процес гелеутворення, що веде до формування макропорожнин. Якщо система потрапляє у спінодаль, виникає спінодальний розпад із дрібною рівномірною пористістю й утворюється «губчаста» структура.

Якщо осадження відбувається швидко, формується крупнопориста структура мембрани (типова МФ або УФ мембрана). У разі повільного осадження та високої в'язкості розчину — щільна структура (ЗО мембрана).

Концепція інверсії фаз має широке коло різних методик (рис. 25), зокрема: випаровування розчинника (сухий спосіб формування), осадження з контрольованим випаровуванням (сухо-мокрый спосіб формування), термічне осадження (метод спонтанного гелеутворення), осадження під дією парової фази, осадження методом занурення (мокрый спосіб формування).

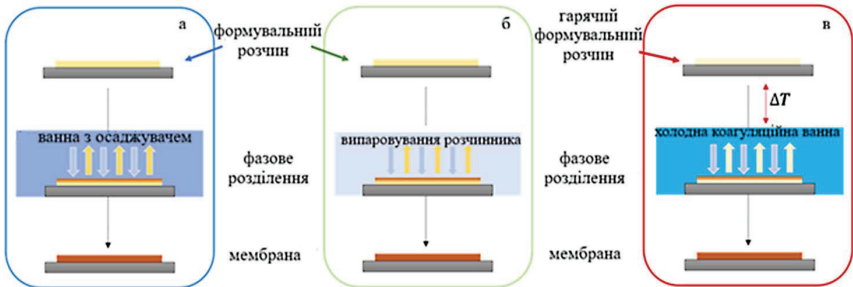


Рис. 25. Мокрий (а), сухий (б) та термічний (в) способи методу інверсії фаз

Сухий спосіб. Осадження за допомогою випаровування розчинника

Найпростіша методика приготування мембран за допомогою інверсії фаз — це осадження випаровуванням розчинника (сухий спосіб). За цієї методикою розчин полімеру (формульний розчин) наносять на відповідну підкладку, наприклад, скляну пластину або інший вид супорта, який може бути пористим (наприклад, нетканий поліестер) або непористим (метал, скло або полімер типу поліметилметакрилату або тefлону). Плівку розчину полімеру піддають контрольованому випаровуванню розчинника. Зниження концентрації розчинника у формульному розчині приводить до зміщення системи полімер–розчинник у зону фазового розпаду. Розчинник бажано випаровувати в інертній атмосфері (наприклад, азоту), щоб унеможливити контакт із парами води, це дає змогу отримати щільну однорідну мембрану. Замість виливки за допомогою поливального ножа або фільтри можливо нанести розчин полімеру на поверхню субстрату під час занурення або обприскуванням.

Процес має такі технологічні особливості: необхідність використання легких розчинників; регулювання випаровування температурою, тиском, швидкістю потоків інертного газу, вакуумуванням; можливість формування лише дуже щільних однорідних мембран (для газорозділення); уникнення контакту з вологою, яка може ініціювати передчасну коагуляцію.

Види фільтр (поливальних ножів) та їхній вплив на морфологію мембрани

Фільтри, або поливальні ножі, слугують для формування рівномірного шару полімерного розчину заданої товщини, який виливають на підкладку на першій стадії методу інверсії фаз. Їхня конструкція суттєво впливає на кінцеву структуру мембрани. Найпростішим варіантом є поливальні ножі з фіксованою щільною, які забезпечують стабільну товщину плівки для одержання мембран.

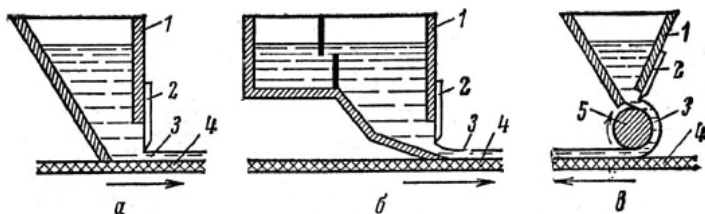


Рис. 26. Фільєри для формування мембран:

a — намазуюча; *б* — поливна; *в* — розкатуюча.

1 — корпус; 2 — регулюючий ніж; 3 — формувальний розчин;

4 — рухома поверхня; 5 — валик

Поливальні ножі здебільшого мають рухома планку або мікрометричний гвинт, що дає змогу точно задавати товщину шару розчину. Це особливо важливо для мембран із тонким селективним шаром. Системи з керованим зазором або багатозоновим поливом дають можливість одночасно наносити багатшарові структури або створювати градієнт товщини. Вибір типу фільєри — поливна, намазуюча чи розкатуюча — часто залежить від в'язкості вихідного розчину полімеру. Окремим класом є фільєри для формування порожнистих волокон, які мають внутрішній канал для подачі та кільцеву щілину для полімерного розчину, визначаючи геометрію та товщину стінки волокна.

Окрім типу поливального ножа, дуже важливо враховувати його швидкість руху під час нанесення формувального розчину на супорт, адже вона впливатиме не лише на товщину нанесеного шару, а й на кінетику початкового випаровування розчинника та рельєф поверхні плівки. За низьких швидкостей товщина шару плівки розчину полімеру виходить товстішою, що сповільнює подальшу коагуляцію; високі ж швидкості поливу, навпаки, формують тонкі шари, де випаровування може початися вже до контакту з осаджувачем, створюючи надтонкий щільний селективний шар і збільшуючи ймовірність формування макропор.

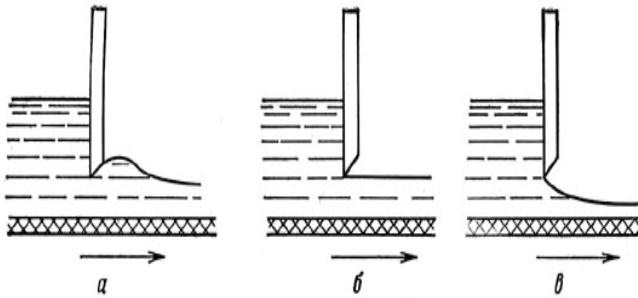


Рис. 27. Профілі плівки, яка утворюється за різних швидкостей руху фільтри:

a — мала швидкість; *b* — середня; *v* — висока

Отже, нерівномірність швидкості або вібрації ножа спричиняють зміни товщини плівки, дефекти поверхні та зниження механічної однорідності мембрани. Оптимальна швидкість є критично важливою для відтворюваності параметрів мембран (рис. 27).

Мокрий спосіб

Осадження методом занурення

Більшість мембран, вироблених у промисловості, отримують осадженням через занурення, тобто мокрим способом інверсії фаз. Для формування мембран цим способом формувальний розчин (полімер плюс розчинник) відливається на відповідний супорт і занурюється в коагуляційну ванну, що містить нерозчинник.

Розчинник і нерозчинник змішуються завдяки дифузії. Проникнення нерозчинника в плівку відбувається по всьому поперечному перерізу у вигляді фронту дифузії, слідом за яким рухається фронт коагуляції (осадження, затвердіння) полімеру (рис. 28).

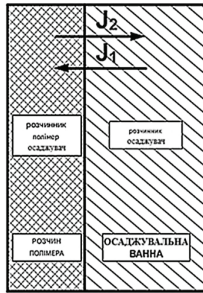


Рис. 28. Дифузія розчинника й осаджувача під час формування мембран мокрим способом інверсії фаз

Структура отриманої мембрани є результатом комбінації масоперенесення і фазового поділу. Всі процеси інверсії фаз базуються на одних і тих самих термодинамічних принципах. Поява гелю спостерігається візуально за помутнінням розчину в плівці. Зазвичай відбувається ущільнення плівки в процесі витіснення розчинника внаслідок виникнення сил міжмолекулярної взаємодії в полімері.

Основною обставиною, що визначає пористість і розмір пор мембрани, є співвідношення швидкостей фронту дифузії та фронту коагуляції. Якщо коагуляція відбувається швидко після витіснення розчинника, то в плівці фіксується те розташування макромолекул, яке вони займали в розчині. Якщо ж коагуляція відбувається із запізненням, встигає пройти релаксація, макромолекули вибудовуються в нову більш щільну структуру аж до кристалічної, пористість при цьому зменшується.

Для формування мембран мокрим способом мають бути такі умови:

- 1) полімер повинен добре розчинятися в розчиннику;
- 2) розчинник повинен розчинятися в осаджувачі. Якщо хімічна спорідненість між ними мала, то коагуляція буде повільною і отримана мембрана матиме щільну структуру. У разі високої спорідненості між розчинником і осаджувачем коагуляція відбудеться швидко — утвориться рихла крупнопориста мембранна

структура. Підбираючи систему розчинник–осаджувач, можна отримувати різні за морфологією мембрани.

Наприклад, для ацетатцелюлози, як і для більшості полімерів, найкращий осаджувач — вода. Розчинники в міру зменшення хімічної спорідненості з водою розташовуються в ряд: тетрагідрофуран > ацетон > діоксан > оцтова кислота > диметилформамід > диметилсульфоксид.

На структуру мембран впливають:

- склад розчину (полімер–розчинник–домішки);
- склад коагуляційної ванни (наприклад, додавання до осаджувача розчинника);
- температура обох систем;
- товщина вихідної плівки;
- швидкість занурення;
- тривалість випаровування перед зануренням — сухо-мокрый спосіб.

Мокрим та сухо-мокрим способом отримують мембрани з типовою анізотропною структурою абсолютно різної морфології — ЗО, УФ, Д у вигляді плівок чи порожнистих волокон.

Осадження під дією парової фази

У процесі формування мембран під дією парової фази на підкладку відливається полімерна плівка, яка містить полімер і розчинник, яка розміщується в паровій атмосфері, що містить розчинник і нерозчинник.

Висока концентрація розчинника в паровій фазі перешкоджає випаровуванню розчинника з розчину. Утворення мембрани відбувається завдяки проникненню (дифузії) нерозчинника з парової фази в розчин полімеру. При цьому пар конденсується повільно і відбувається контрольоване фазове розділення. Утворюється щільна мембрана без поверхневого шару.

Стадія випаровування часто вводиться в разі приготування порожнистих волокон за допомогою випаровування із зануренням («сухо-мокре прядіння»), причому обмін між розчинником і нерозчинником із парової фази призводить до осадження. Початок процесу формування мембрани є вирішальною стадією і визначає великою мірою кінцеві розділювальні властивості.

Технологічні особливості процесу:

- немає жорсткого фронту коагуляції;
- утворюється щільна дрібнопориста структура мембран.

Осадження з контрольованим випаровуванням

Осадження з контрольованим випаровуванням було використано ще в перші роки ХХ століття. У цьому випадку полімер розчиняється в суміші розчинника й осаджувача. Розчинник завжди має бути більш леткий, ніж осаджувач, щоб їхнє співвідношення змінювалось у процесі випаровування для досягнення високого вмісту нерозчинника в полімері. У підсумку відбувається осадження полімеру й утворення мембрани з тонким робочим шаром.

Термічне осадження. Метод спонтанного гелеутворення

У методі інверсії фаз способом термічного осадження полімер розчиняють у висококиплячому розчиннику за значно підвищених температур. Під час охолодження система розділяється на фазу, збагачену полімером, та фазу, збіднену полімером із наступним гелеутворенням. Структура пор знову ж таки залежить від швидкості охолодження та маршруту через термодинамічну діаграму. Цей метод часто дає змогу сформувати асиметричну мембрану, його використовують для приготування мікрофільтраційних мембран. Мембрани, отримані цим способом, загартовані та особливо міцні, часто використовуються у вигляді порожнистих волокон і демонструють низьке стискання пор, що є важливим для медичних і газорозділювальних застосувань.

Морфологія:

- дрібнопористі губчасті структури;
- відсутність макропор (через високу в'язкість системи);
- можливість формувати порожнисті волокна високої міцності.

Типи мембран:

- поліолефінові порожнисті волокна (ПП, ПЕ) для діалізу та газорозділення;
- мікрофільтраційні мембрани з вузьким розподілом пор.

2. Отримання ядерних фільтрів

За цим методом плівка (часто поліетилентерефталатна або полікарбонатна) піддається дії опромінення потоком високоенергетичних частинок, спрямованим перпендикулярно до неї (рис. 29).

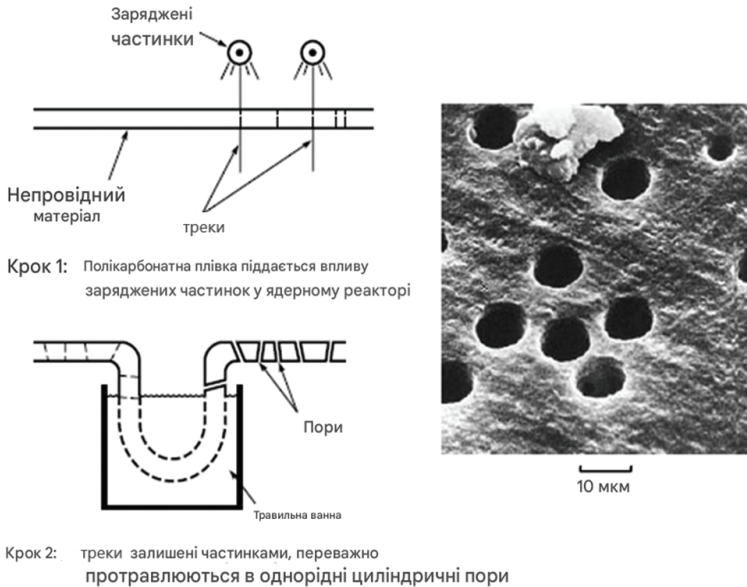


Рис. 29. Схема одержання трекових мембран

Частинки ушкоджують полімерну матрицю й утворюють треки. Потім плівку занурюють у ванну з кислотою або лугом, де полімерна матриця піддається травленню по цих треках, унаслідок чого утворюються циліндричні пори з вузьким розподілом за розмірами. Тому трекові мембрани ще називають молекулярними фільтрами або молекулярними ситами. Розмір пор трекових мембран — у діапазоні від 0,02 до 10 мкм, але поверхнева пористість низька (не вища за 10 %).

Вибір матеріалу залежить здебільшого від товщини одержуваної плівки і від енергії використовуваних частинок (зазвичай близько 1 MeV). Максимальний пробіг частинок з цією енергією ~20 мкм. Якщо енергія частинок зростає, товщина плівки може бути також збільшена і навіть можуть бути використані неорганічні матеріали (наприклад, слюда).

Пористість переважно визначається часом опромінення, тобто зі збільшенням тривалості опромінення зростає кількість пор на одиницю поверхні мембрани, але зростає і ризик утворення подвійних і потрійних пор, що призведе до збільшення розподілу пор трекової мембрани за розмірами. Діаметр пор залежить від часу травлення: зі збільшенням тривалості травлення отримують пори більшого діаметра.

За високої температури протравлюючого розчину (~80 °C) формуються вузькі канали (наприклад, за товщини плівки 10 мкм — діаметр каналу 100 Å). Навпаки, травлення в концентрованому розчині за низької температури дає конусоподібні пори. Повний конус виходить у разі одностороннього травлення (аналог анізотропії).

3. Метод вилугування наповнювача

За цим методом полімер змішують із розчинним наповнювачем (наприклад, кристалічні солі або цукри) і формують плівку чи порожнисте волокно. Після формування матеріал промивають у воді або іншому розчиннику,

що видаляє наповнювач і залишає систему взаємопов'язаних пор. Кінцева структура визначається розміром частинок наповнювача, ступенем його диспергованості та рівномірністю розподілу. Мембрани, отримані вилуговуванням, мають високу пористість і товсті механічно міцні стінки, але обмежені в застосуванні, коли потрібні нанопори або селективні поверхневі шари.

4. Метод витягування

За цим методом екструдована плівка (або фольга), зроблена з частково-кристалічного полімерного матеріалу (ПТФЕ, ПП, ПЕ), витягується в напрямку, перпендикулярному до напрямку екструзії. У процесі екструзії кристалічні ділянки виявляються орієнтованими паралельно напрямку екструзії (рис. 30). Під час накладання механічної напруги утворюються маленькі тріщини і пориста структура з розміром пор від 0,1 до 3 мкм. Для цієї методики можуть бути використані лише частково-кристалічні полімерні матеріали. Пористість цих мембран вища, ніж мембран, отриманих за допомогою спікання, і досягає 90 %.

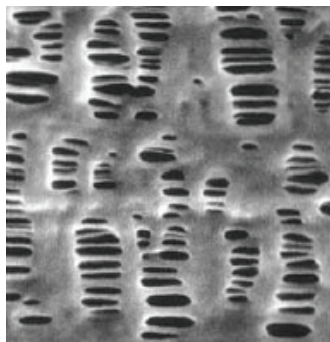
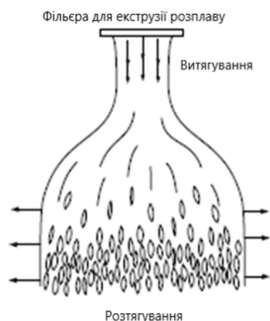


Рис. 30. ПП мембрана, отримана методом витягування

5. Спінання порошків

Спінання — це дуже поширений метод приготування мембран із широкого кола матеріалів: порошки полімерів (ПЕ, ПТФЕ, ПП), метали (нержавіюча сталь, вольфрам), кераміка (оксиди алюмінію та цирконію), графіт (вуглець) та скло. Фактично всі матеріали для процесу спінання мають загальну особливість — високу хімічну, термічну і механічну стійкість.

Метод спінання передбачає пресування порошку, що містить частинки даного розміру, і нагрів за підвищених температур. Потрібна температура залежить від використовуваного матеріалу. У процесі спінання поверхня між контактуючими частинками зникає (рис. 31).

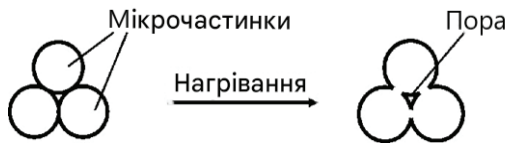


Рис. 31. Схема утворення пор методом спінання

Розмір пор в одержуваній мембрані залежить від розміру частинок і від розподілу їх за розмірами. Що вужчий розподіл частинок за розмірами, то вужчий розподіл пор за розмірами в одержуваній мембрані. Метод дає змогу отримувати пори розміром від 0,1 до 10 мкм, причому нижня межа визначається мінімальним розміром використовуваних частинок.

Однак методом спінання можна отримати тільки мікрофільтраційні мембрани. Пористість полімерних мембран, отриманих цим методом, зазвичай низька — 10–20 %, тоді як у металевих фільтрів вона може досягати 80 %.

Для збільшення пористості виробів порошки змішують з рідкими компонентами-наповнювачами (нафта, гас, ксилен, толуен, мінеральні оливи), які термічно розкладаються й утворюють порожнини в процесі спінання.

6. Формування композиційних мембран. Нанесення покриттів

Композитні мембрани отримують нанесенням тонкого селективного шару на пористу підкладку, часто виготовлену методом інверсії фаз. Така конструкція дає змогу поєднати високу продуктивність і селективність активного шару з міцністю та хімічною стійкістю основи. Селективний шар отримують із полімерів або неорганічних матеріалів, причому вибір підкладки може охоплювати текстильні матеріали, неткані полотна, пористі полімерні плівки, скляні й керамічні фільтри.

Переваги композитних мембран:

- селективний шар і пориста підкладка отримані з різних матеріалів, звідси широкий вибір варіантів;
- отримання шарів окремо полегшує формування оптимальної внутрішньої структури кожного шару;
- поєднання високих масообмінних характеристик селективного шару з високими фізико-механічними властивостями підкладки різко підвищує технологічні параметри мембран і розширює сферу їх застосування;
- вартість мембрани знижується через малі витрати дорогих і дефіцитних матеріалів на формування ультратонкого шару.

Методи формування ультратонких шарів можна розділити на дві групи:

- *фізичні* (лакування, просочення, нашарування, полив, напилення, осадження, різні види термообробки тощо);
- *хімічні* (полімеризація, прищеплена кополімеризація, міжфазна поліконденсація, радіаційне зшивання, плазмова полімеризація та ін.).

Розглянемо докладніше деякі методи формування селективного шару на пористих підкладках, а саме:

- нанесення тонких плівок;
- нанесення зануренням або просоченням;
- міжфазна поліконденсація;
- плазмова полімеризація.

Нанесення тонких плівок

Метод нанесення тонких полімерних плівок ґрунтується на здатності розчину полімеру рівномірно розтікатися по поверхні води або підкладки, утворюючи суцільну плівку (рис. 32).

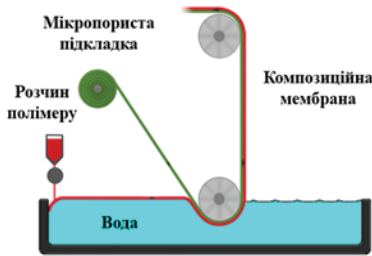


Рис. 32. Схема нанесення тонких полімерних плівок на пористу підкладку

Така технологія ставить низку вимог до полімеру і до розчинника. Може бути використаний будь-який плівкоутворювальний полімер, потрібно тільки, щоб його розчин добре розтікався по поверхні і не розчинявся у воді, а також щоб плівка знімалася з поверхні води, не була дуже липкою. Для цього полімер повинен містити певну кількість полярних гідрофільних груп (карбонільних, аміно- або гідроксильних), які забезпечують гарне змочування поверхні. Водночас вміст цих груп має залишатися невисоким (до 3–10 %), тому що за більшої кількості полімер розчиняється або набрякає у воді.

Не менш важливим є і вибір розчинника для полімеру. Беруть до уваги величину міжфазного натягу в системі вода–розчин, швидкість випаровування розчинника. Ці параметри визначають розтікання розчину і регулюються температурою, особливо температурою води (що нижча температура, то краще відбувається розтікання).

Нанесення покриттів методом поливу на підкладку

Головним завданням під час формування композиційних мембран поливом полімерного розчину на пористу основу є створення рівномірного шару необхідної товщини. Покриття на пористу підкладку наносять за допомогою раклі, валиків або розпиленням розчину полімеру. Вибір методу визначається в'язкістю розчину полімеру, летючістю компонентів і товщиною необхідного покриття.

Ракля ефективна тоді, коли використовують в'язкі розчини: ніж встановлюють під конкретним кутом і просувають уздовж підкладки, задаючи точну товщину шару.

Валикове нанесення використовують для безперервного процесу: валик переносить полімерний розчин з ванни на підкладку, забезпечуючи рівномірність покриття.

Розпилення застосовують рідше, але воно дає змогу отримувати надтонкі шари; його проводять зазвичай в електричному полі для зменшення втрат матеріалу.

Нанесення покриттів зануренням

Метод занурення дає змогу отримувати суцільні та рівномірні покриття навіть на складних поверхнях і забезпечує одночасне двостороннє нанесення. Пористу підкладку занурюють у розчин полімеру, після чого повільно дістають із контрольованою швидкістю, від якої залежить товщина осаджуваного шару

(рис. 33). В'язкість розчину, його поверхневий натяг і швидкість діставання визначають формування селективного шару та ступінь проникнення розчину в пори підкладки. Після нанесення зразок висушують або ущільнюють термічно. Цей метод часто використовують як підготовчий етап перед міжфазною поліконденсацією.

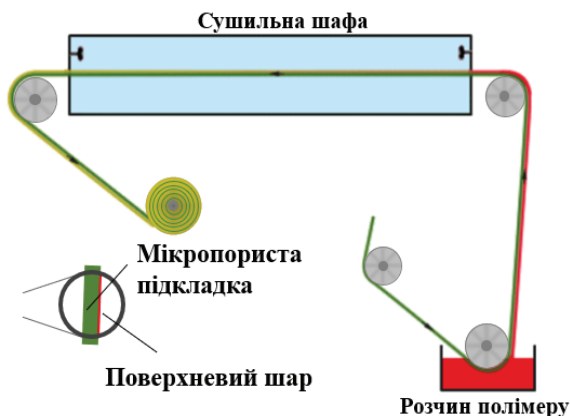


Рис. 33. Схема нанесення полімерних покриттів методом занурення

Міжфазна поліконденсація

Міжфазна поліконденсація — основний і найефективніший метод отримання ультратонких селективних шарів для композитних мембран, особливо у зворотному осмосі та нанофільтрації.

Суть методу полягає в тому, що на пористу підкладку наносять розчин бі- або поліфункціонального мономеру чи олігомеру. Потім шар обробляють розчином іншого бі- / поліфункціонального реакційноздатного мономеру, який розчинений в іншому розчиннику, що не змішується з першим. На межі двох фаз миттєво відбувається реакція поліконденсації, в результаті якої утворюється нерозчинна плівка — дуже тонкий, щільно зшитий полімерний шар завтовшки 100–200 нм, яка і є селективним шаром у мембрані (рис. 34).

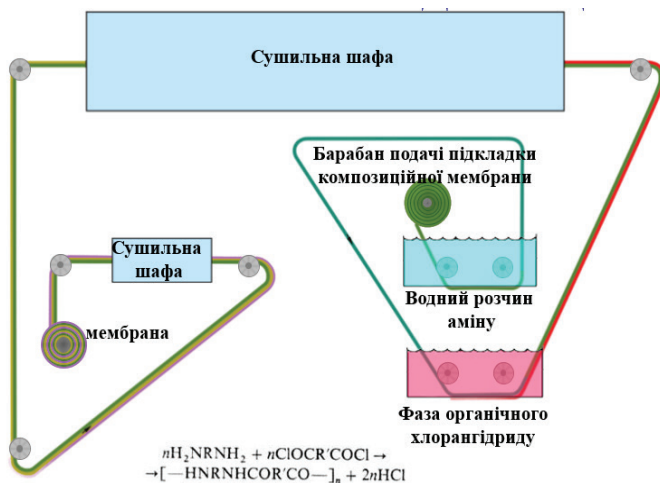


Рис. 34. Схема процесу міжфазної поліконденсації

Товщину плівки (0,1–1 мкм) регулюють концентрацією розчину, часом контакту фаз, в'язкістю органічного розчину та температурою. Завдяки об'ємній зшивці така мембрана набуває високої селективності, хімічної і термічної стійкості, а також здатності працювати за високих тисків.

Зазвичай одним із розчинників при міжфазній поліконденсації є вода. У ній добре розчиняються низькомолекулярні продукти. Другим розчинником звичайно бувають гексан, гептан або бензин.

Водорозчинним мономером найчастіше вибирають діаміни (етилендіамін, діаміноциклогексан, фенілендіамін, гідразин). Другим мономером є реакційні щодо аміногруп органічні сполуки: ангідриди, хлорангідриди, карбонові кислоти, ізоціанати.

Плазмова полімеризація

Ще одним методом одержання дуже тонких шарів на пористій підкладці є плазмова полімеризація. Плазма утворюється при йонізації газу електричним розрядом високої частоти (до 50 МГц). Плазмова полімеризація базується

на утворенні активованих радикалів у плазмі низького тиску, які осідають на поверхні підкладки й утворюють надтонкий шар полімеру.

Використовують два типи плазмових реакторів:

- 1) електроди розміщені всередині реактора;
- 2) обмотка поза реактором (так званий безелектродний тліючий розряд).

Тиск у реакторі підтримується на рівні від 10 до 1000 Па (10^{-4} – 10^{-2} атм). На вході в реактор газ йонізується. Реагуючі речовини можуть бути введені окремо від плазмоутворюючого газу, що відкриває можливість отримання різних радикалів при зіткненнях з йонізованим газом, причому ці радикали здатні реагувати і один з одним. Утворений доволі високомолекулярний продукт осідає на поверхні (зокрема й на мембрані). Параметрами процесу можна управляти, варіюючи потоки як плазмоутворюючого газу, так і мономера (рис. 35).

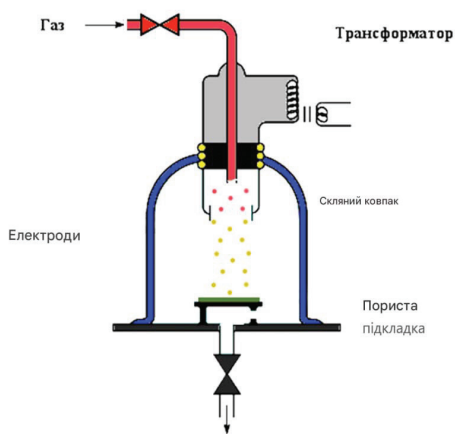


Рис. 35. Схема нанесення селективного шару методом плазмової полімеризації

Дуже тонкий шар завтовшки близько 50 нм може бути отриманий, якщо концентрація мономера в реакторі (парціальний тиск) ретельно контролюється. Інші фактори, важливі для отримання потрібної товщини шару, — це час полімеризації, потік газу, тиск газу і частота розряду. Структуру одержуваного полімеру в загальному випадку важко контролювати, часто отримують сильно

зшитий матеріал. Метод плазмової полімеризації особливо корисний, коли потрібно модифікувати поверхню без її нагрівання або коли потрібна висока адгезія шару до підкладки.

Динамічні мембрани

Динамічною називають композитну мембрану, що формується безпосередньо під час роботи апарата через осідання на поверхні пористої основи напівпроникного (розділювального) шару з наявних у робочому розчині зважених мікрочастинок або розчинених речовин, що перебуває в динамічній рівновазі з розчином.

Відмінністю динамічної мембрани від наливного фільтруючого шару є затримання нею розчинених компонентів.

Переваги динамічних мембран:

- формування безпосередньо в апараті на пористих основах будь-якої форми;
- легкість видалення мембрани;
- можливість «ремонт» мембрани;
- тривалий термін використання апаратури.

Структура динамічної мембрани принципово відрізняється від структури будь-якої іншої мембрани (рис. 36).

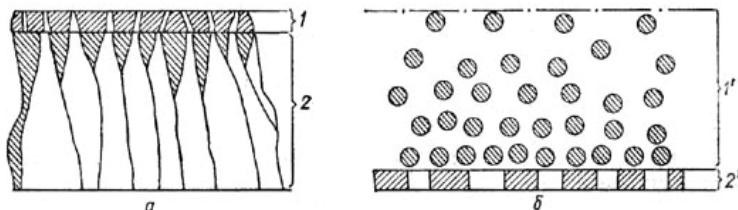


Рис. 36. Схема будови асиметричної полімерної (а) та динамічної (б) мембран:

1 — селективний шар; 2 — підкладка;

1' — динамічна мембрана; 2' — пориста підкладка

У полімерних мембранах пори поступово звужуються від підкладки до активного шару. У динамічних — навпаки. Тому динамічна мембрана працює як перевернута асиметрична мембрана.

На динамічних мембранах можна розрізнити первинне і вторинне затримання. Первинне стосується мембраноутворювальної добавки, вторинне — компонентів розчину. На практиці це призводить до того, що МФ мембрани іноді набувають властивостей УФ, а іноді і ЗО за своїм рівнем селективності.

Матеріал пористої основи — метал, скло, кераміка, графіт, ПВХ, тефлон, ПТФЕ тощо з діаметром пор до 5 мкм.

Мембраноутворювальні добавки:

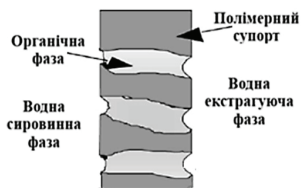
- нейтральні органічні полімери (ПВС, декстран, крохмаль, ПАА);
- поліелектроліти (ПАК, желатина, гумінові кислоти, лігносульфонати);
- органічні та неорганічні йонообмінники (бентоніт);
- гідроксиди багатозаряджених металів (Zr^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ...).

Рідкі мембрани

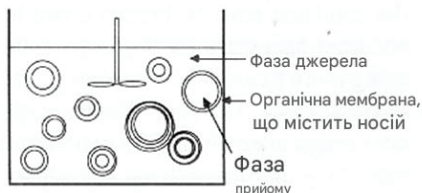
Рідкі мембрани — це системи, у яких селективним бар'єром слугує рідка плівка, вміщена між двома фазами, і зазвичай ці фази — теж рідини.

Рідкі мембрани можуть бути двох типів — імпрегновані та емульсійні. У першому випадку мембранну рідину наносять на будь-яку пористу перегородку — носій, де вона стабілізується. Пориста перегородка повинна мати високу пористість, бути гідрофобною, тонкою і механічно міцною. У другому випадку мембрану формують у вигляді оболонки краплі (рис. 37).

Перенесення речовини відбувається за законами дифузії, а розподіл компонентів суміші — через відмінності у величинах коефіцієнтів розчинності та дифузії.



А. Імпрегнована мембрана



В. Емульсійна мембрана

Рис. 37. Типи рідких мембран

Імпрегновані рідкі мембрани створюють заповненням гідрофобних пор полімерного або неорганічного матеріалу низьков'язкою, хімічно інертною рідиною.

Емульсійні мембрани формуються як водо-органічні емульсії, де тонка органічна фаза виконує роль селективного шару. Перенесення речовини відбувається завдяки різниці розчинності або за участі переносників — комплексотворювачів (наприклад, краун-етерів), що підвищують селективність (рис. 38).

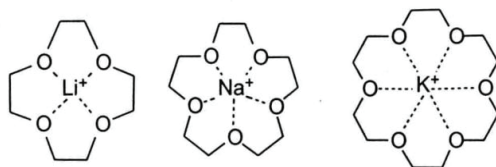


Рис. 38. Краун-етери як речовини-переносники в рідких мембранах

Рідини, що формують мембрану, повинні мати мінімальну розчинність у воді (визначає ресурс мембрани, тобто термін її служби) і невисоку в'язкість (визначає величину коефіцієнта дифузії). Іноді жертвують другою на користь першої, вводячи в рідку мембрану желеутворюючі добавки (полівінілхлорид, поліакрилонітрил).

ТЕМА 5. Матеріали та методи для формування неорганічних мембран

Неорганічні мембрани — це тверді пористі або композитні структури на основі оксидів металів, металів, скла чи вуглецевих матеріалів, здатні виконувати селективне розділення рідких і газових сумішей. На відміну від полімерних мембран, для них характерна висока хімічна та термічна стабільність, механічна міцність і довговічність використання в жорстких експлуатаційних умовах. Завдяки цим властивостям вони є особливо цінними в процесах, де полімери працювати не можуть — за високих температур, екстремальних рН, за наявності органічних розчинників, випарів кислот тощо.

До неорганічних синтетичних мембран висувають такі вимоги:

Висока селективність неорганічних мембран

Селективність визначає ефективність розділення, наприклад, розділення азоту та кисню вуглецевими мембранами або вилучення води з органічних розчинників (первапорація) на скляних мембранах.

Продуктивність

На продуктивність мембран впливають температура, в'язкість середовища, структура пор. Залежно від типу мембрани та процесу використання неорганічні мембрани можуть мати різну продуктивність. Наприклад, керамічні УФ мембрани при розділенні колоїдів мають потік близько $100\text{--}300\text{ л/м}^2\cdot\text{год}$, вуглецеві в процесах газорозділення — $100\text{--}10000\text{ л/м}^2\cdot\text{год}$, скляні мембрани в первапорації — $0,01\text{--}1\text{ л/м}^2\cdot\text{год}$.

Механічна міцність

Неорганічні мембрани здатні витримувати доволі високі механічні навантаження порівняно з полімерними: тиск до $30\text{--}50\text{ бар}$ (керамічні),

механічне промивання, зворотний потік та вібраційні навантаження в процесах очищення та регенерації мембран.

Хімічна стійкість

Скло та оксидні матеріали стійкі до дії більшості органічних розчинників та окисників, Al_2O_3 і ZrO_2 зберігають структуру навіть у сильних мінеральних кислотах та лугах, але скляні мембрани руйнуються під дією HF та концентрованих лугів. Загалом неорганічні синтетичні мембрани набагато стійкіші до впливу зовнішнього середовища, ніж полімерні.

Біостійкість

Неорганічні матеріали природно резистентні до мікроорганізмів, що спрощує експлуатацію в харчовій та фармацевтичній промисловості.

Термостійкість

Для неорганічних мембран характерна висока термостійкість. Мембрани на основі термостабільних полімерів зберігають свої властивості під час нагрівання до температур 100–300 °С, тоді як неорганічні: керамічні — до 800 °С, вуглецеві — до 1000 °С, металеві (Pd) — до 600 °С, скляні — до 300–500 °С. Це дає змогу використовувати неорганічні мембрани як газові мембранні реактори та в мембранному каталізі.

Тривалий ресурс роботи

Керамічні мембрани через матеріали та технології, які використовують у їх виробництві, є доволі дорогими, але їхньою перевагою є тривалий термін експлуатації та здатність до регенерації, зокрема: для керамічних мембран — 5–10 років, металевих — 3–7 років, вуглецевих — 3–5 років, скляних — 2–5 років.

Санітарні вимоги

Особливо важливі ці вимоги для таких галузей промисловості, як виробництво напоїв, молочна промисловість, очищення фармацевтичних середовищ. Тому цінною є здатність неорганічних мембран до стерилізації парою за 121 °С.

Вартість і утилізація

Вартість керамічних мембран вища, але компенсується експлуатаційною довговічністю. Багато неорганічних мембран можна регенерувати випалом.

Матеріали для виготовлення неорганічних синтетичних мембран

Неорганічні мембрани вирізняються високою термічною, хімічною та механічною стійкістю, завдяки чому є незамінними в умовах, де полімерні мембрани втрачають працездатність. Вибір матеріалу визначає структуру пор, селективність, міцність та довговічність мембрани, тому правильне розуміння властивостей різних класів неорганічних речовин має ключове значення під час їхнього проектування.

Для виготовлення неорганічних мембран використовують метали та їхні сполуки, керамічні оксиди, карбіди та нітриди, природні мінерали, вуглецеві матеріали й спеціальні види скла. Кожен із цих класів матеріалів забезпечує унікальні функціональні характеристики, що дають змогу адаптувати мембрану під конкретні технологічні умови — від високотемпературних процесів та агресивних середовищ до газового розділення чи фільтрації нанорозмірних частинок.

Таблиця 19. Класифікація неорганічних мембран за матеріалом

Скляні	Керамічні	Металеві	Вуглецеві
SiO ₂ , боросилікатні скла	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂	Fe, Ni, Ti, мембрани Pd	Аморфний C, SiC, С-графітні

Нижче подано систематизований перелік основних груп матеріалів, які найчастіше застосовують у технології формування неорганічних мембран.

Мембрани зі скла

Склом називають аморфні тверді тіла, отримані переохолодженням розплавів сумішей неорганічних речовин. Серед обов'язкових компонентів таких сумішей — діоксид кремнію (SiO_2), а також різні добавки: Na_2O , Al_2O_3 , CaO , MgO , BaO , ZnO , PbO , B_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 та ін. (рис. 39).

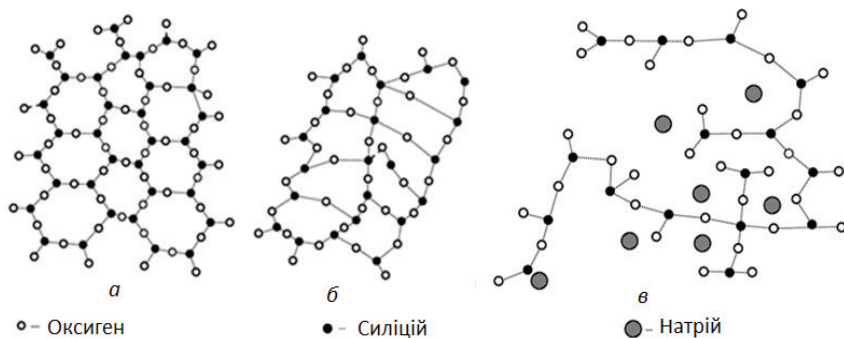


Рис. 39. Структура скла:

a, б — кварцеве скло; *в* — натрій-силікатне скло

Зазвичай напівпроникні мембрани виготовляють із натрійборосилікатного скла, яке складається з двох фаз:

- одна фаза збагачена кислотостійким SiO_2 ;
- інша — практично повністю утворена оксидами натрію та бору.

Отримання скляних мембран

Процес виготовлення скляних мембран має кілька послідовних стадій, що забезпечують формування аморфної структури скла, його гомогенізацію, надання виробу необхідної форми та створення контрольованої пористості. Основою для таких мембран здебільшого є лужно-боросилікатні скла, здатні утворювати добре керовані нанопористі структури після хімічного оброблення.

1. Стадія силікатоутворення

На початковому етапі відбувається взаємодія основних компонентів шихти — карбонатів кальцію та натрію з діоксидом кремнію. Під час нагрівання до 800–900 °С карбонати розкладаються з утворенням оксидів відповідних металів та діоксиду вуглецю, після чого оксиди реагують з SiO₂.

Основні реакції:

- $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
- $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$

У результаті формується силікатна основа майбутнього скла.

2. Склоутворення

Подальше нагрівання до 1200 °С приводить до повного топлення силікатної маси та переходу її в аморфний стан. На цьому етапі формується однорідна рідка фаза, яка відповідає складу майбутнього скла.

3. Дегазація

Підвищення температури до 1400–1500 °С забезпечує інтенсивне видалення залишкових газових включень — CO₂ та летких продуктів розкладу. Дегазація необхідна для отримання рівномірної, бездефектної структури та запобігає утворенню внутрішніх напружень.

4. Гомогенізація

На цьому етапі відбувається тривале витримування розплаву за високої температури, що забезпечує вирівнювання хімічного складу по всьому об'єму розплаву, усунення фазових неоднорідностей та стабілізацію властивостей майбутнього скла.

5. Студка

Студка — це контрольоване охолодження розтопу до температури, за якої він зберігає в'язкопластичний стан. За температур 200–300 °С скло стає придатним для подальшого формування виробу без ризику термошочкових дефектів.

6. Формування виробу

У цей період склу надають бажаної геометричної форми (пластини, капіляри, трубки тощо). Формування може здійснюватися витягуванням, пресуванням або видуванням залежно від типу майбутньої мембрани.

7. Фіксація форми та остаточне охолодження

Після надання форми виріб повільно охолоджують, щоб «зафіксувати» аморфну структуру та запобігти розтріскуванню. Контрольоване охолодження мінімізує внутрішні напруження та забезпечує механічну стабільність.

8. Утворення пористої структури

Для перетворення скла на мембрану потрібно сформувати пори в нанодіапазоні. Найчастіше цього досягають вилуговуванням однієї з фаз, багаті на бор і натрій.

У кислотному середовищі розчиняються натрієві та борні силікати, тоді як фаза, багата на SiO_2 , залишається незмінною. У результаті формується тонкодисперсна пориста структура з розміром пор від 5 до 100 нм, залежно від умов травлення.

Отримання лужно-боросилікатних скляних мембран

Для мембран використовують спеціальне боросилікатне скло, наприклад, марки «Вікор» (SiO_2 — 70 %, B_2O_3 — 23 %, Na_2O — 7 %). Процес охоплює:

1. Формування капілярів

- Зовнішній діаметр капілярів: 0,5–1,0 мм або 20–200 мкм
- Товщина стінки: 0,1–0,3 мм або 5–40 мкм

Точні розміри визначають механічну міцність і майбутній опір масо-перенесенню.

2. Вилуговання

Капіляри обробляють в автоклаві мінеральними кислотами (найчастіше HCl або H_2SO_4) за 120–200 °С. Лужна фаза скла розчиняється, тоді як кремнеземна сітка залишається, утворюючи стабільну пористу структуру (рис. 40).

3. Формування нанопор

- Розмір пор: 2–100 нм
- Селективність за NaCl — до 90 %

Такий високий рівень селективності пояснюється тонкодисперсною природою пор та зарядом кремнеземної поверхні.

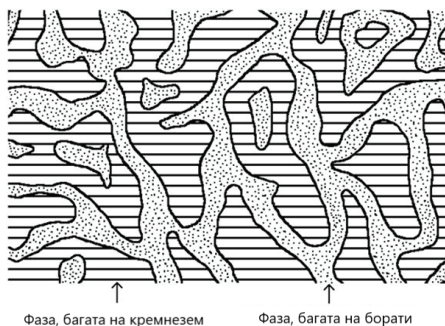


Рис. 40. Розподіл фаз у боросилікатному склі

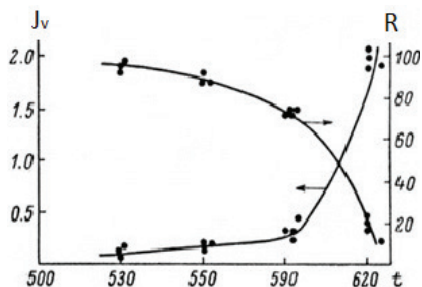


Рис. 41. Залежність продуктивності та селективності скляних мембран за розчином NaCl (2 %) від температури процесу вилугування

Після обробки скла протравлюючим розчином друга фаза вимивається, утворюючи складну систему пор розміром 5–50 нм.

Продуктивність і селективність скляної мембрани залежать від температури процесу вилугування, адже зі зростанням температури травлення буде збільшуватись кількість та діаметр пор. При цьому важливо дотримуватись балансу, щоб не зруйнувати структуру мембрани (рис. 41).

Скляні мембрани випускають у вигляді капілярів, трубок та плоских пластин. Основна сфера їх використання — мембранне розділення газів. Скляні капілярні мембрани застосовують у газоаналізаторах для розділення сумішей кисню та азоту завдяки різній швидкості дифузії цих газів через нанопори.

Металеві мембрани

Металеві мембрани застосовують у процесах газорозділення, мікро- та ультрафільтрації, а також у мембранних реакторах. Їх обирають завдяки високій механічній міцності, термостійкості та можливості роботи в агресивних хімічних середовищах. За структурою та функціональними властивостями металеві мембрани поділяють на пористі, непористі (дифузійні) та композиційні.

Непористі металеві мембрани виготовляють у вигляді плоских пластин або капілярів методом лиття, прокатки чи витяжки. Зазвичай їх виготовляють із

паладію або його сплавів (Pd–Ag–Ni–Nb) і використовують для розділення водню, який легко дифундує крізь паладій.

Пористі металеві мембрани одержують:

- спіканням металевих порошків (сталь, титан, їхні сплави);
- частковим розчиненням окремих компонентів сплавів (наприклад, нержавіючої сталі).

На такі підкладки часто наносять тонкі шари Ni, Zn, Cu, Co для формування селективного шару.

Приклад застосування

Паладієві мембрани широко використовують у водневих енергетичних установках для отримання надчистого водню (99,999 %) мембранною дифузією з газових сумішей, наприклад, продуктів риформінгу природного газу.

Види металевих мембран

Пористі металеві мембрани (УФ і МФ)

Ці мембрани мають розвинену пористу структуру з розміром пор 0,1–10 мкм та пористістю 20–30 %. Їх використовують для очищення рідин і газів, стерилізаційної фільтрації, попереднього розділення суспензій.

Типові матеріали:

- нержавіюча сталь;
- титан;
- сплави титану;
- алюміній (включно з анодно-окисненим Al_2O_3).

Ці матеріали мають високу корозійну стійкість та здатність витримувати значний перепад тисків.

Непористі (дифузійні) металеві мембрани

Непористі мембрани є суцільними металевими пластинами або капілярами, що працюють за принципом розчинення–дифузії–десорбції, тобто пропускають не молекули, а атоми певних газів.

Матеріали непористих мембран:

- паладій;
- паладієві сплави (Pd–Ag–Ni–Nb), які мають нижчу температуру крихкого руйнування та вищу проникність.

Композиційні металеві мембрани

Композиційні металеві мембрани складаються з пористої металевої підкладки (сталь, титан, Ni) та тонкого селективного шару з паладію, нанесеного плазмовим напиленням або електрохімічними методами.

Такі мембрани поєднують міцність металевої основи, ультрависоку селективність паладію до водню та знижену вартість порівняно з масивними Pd-пластинами.

Методи отримання металевих мембран

Методи отримання непористих металевих мембран

Лиття

Розтоп металу заливають у форму, отримуючи тонкі пластини або капіляри.

Переваги: однорідність матеріалу, можливість виготовлення великих площин.

Витягування (висаджування, протягування дроту)

Метод застосовують для отримання металевих капілярів і трубок малого діаметра, зокрема з паладію. Забезпечує високу точність товщини стінки.

Плазмове напилення

Використовують для нанесення тонкого селективного шару (Pd, Ni, Co) на пористу підкладку.

Переваги: формування шарів завтовшки 1–10 мкм, відмінна адгезія до металевої основи, можливість створення композиційних Pd-мембран.

Методи отримання пористих металевих мембран Спінання порошоків металів (порошкова металургія)

Пористі металеві мембрани, виготовлені методом спікання порошоків, формують пресування металевих частинок із заданим гранулометричним складом та подальшою термічною обробкою за температур, близьких до точки їхнього плавлення.

На першому етапі металевий порошок (нержавіюча сталь, нікель, титан, бронза чи інші корозійностійкі сплави) рівномірно розподіляють у формі й піддають статичному або ізостатичному пресуванню для забезпечення необхідної початкової щільності. Далі пресовану заготовку нагрівають у контрольованій атмосфері (водню, аргону або вакуумі), що дає змогу усунути оксидні плівки, зберегти чистоту поверхні та забезпечити зрощення частинок у міцний пористий каркас (рис. 42).

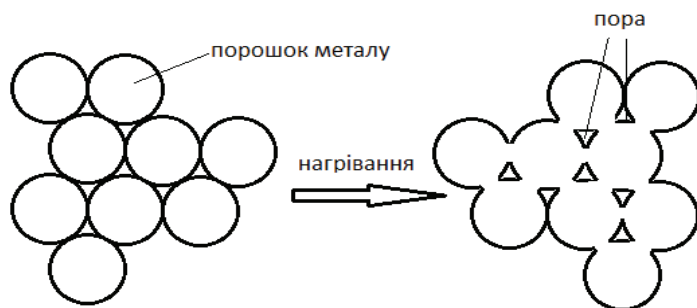


Рис. 42. Спінання порошоків металів

Під час спікання підтримують температуру, нижчу за температуру плавлення металу, щоб уникнути повного ущільнення структури й зберегти відкриту пористість. Регулюючи розмір частинок, ступінь пресування, температуру та час спікання, можна отримувати мембрани з пористістю від 20 до 60 % і точно задавати діаметр пор — від декількох мікрометрів до десятків мікрометрів. Такі мембрани мають високу механічну міцність, термостійкість, стійкість до окиснення й агресивних середовищ, завдяки чому їх використовують для розділення гарячих газів, розплавів, корозійних рідин та як опорні підкладки для композитних мембран у високотемпературних і високонавантажених процесах.

Характеристики отриманих мембран:

- розмір пор: 0,1–10 мкм;
- пористість: 20–30 %;
- матеріали: сталь, титан, сплави, інколи алюміній.

Метод дає можливість отримувати міцні пористі трубки і диски, придатні для фільтрації агресивних середовищ.

Анодне окиснення алюмінію (анодування)

Анодне окиснення алюмінію (анодування) — це електрохімічний процес формування високовпорядкованої пористої структури оксиду алюмінію — однієї з найкращих основ для нанофільтрації.

Цим методом формуються мембрани з пористого оксиду Al_2O_3 з високою регулярністю та вузьким розподілом пор. Алюмінієву фольгу високої чистоти спочатку піддають механічному та електрохімічному поліруванню для усунення мікронерівностей, після чого проводять анодування в кислотних електролітах (сірчаній, шавлевій або фосфорній кислоті) під постійною напругою. За цих умов на межі «метал–електроліт» утворюється оксидна плівка з нанопористою структурою, де пори ростуть перпендикулярно до поверхні алюмінію й самовпорядковуються в гексагональну решітку (рис. 43).

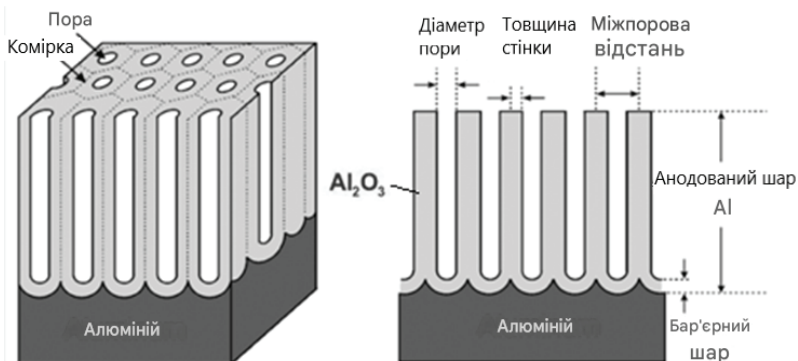


Рис. 43. Одержання гексагональних пор анодним окисненням алюмінію

Діаметр пор може точно регулюватися вибором електроліту, напруги й температури процесу, тоді як товщина оксидного шару визначається тривалістю анодування. Для отримання високої регулярності пор часто застосовують двоступеневе анодне окиснення: перший шар оксиду видаляють, а другий утворюється на вже впорядкованій поверхні. Готовий оксидний шар відокремлюють від залишкового металу способом хімічного розчинення підкладки, отримуючи тверду, термостійку й хімічно інертну мембрану з нанорозмірними порами високої однорідності. Такі анодні алюмінієві оксидні мембрани широко використовують у НФ, каталізі, сенсорних технологіях, шаблонному синтезі наноструктур і як модельні системи для вивчення масоперенесення у впорядкованих пористих матеріалах.

Механізм процесу анодного окиснення алюмінію за Ф. Келлером має такі стадії:

- а) формування бар'єрного шару Al_2O_3 ;
- б) падіння струму після досягнення критичної товщини шару;
- в) підігрів розчину \rightarrow часткове розчинення бар'єрного оксиду;

- г) утворення впорядкованої стільникової структури з гексагональними порами;
- г) розміри комірок і пор визначаються:
- напругою (пори 10–250 нм, товщина шару 1–20 мкм або більше);
 - складом електроліту (аніони SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-}).

Паладієві мембрани: особливості та механізм роботи

Паладієві мембрани — унікальні матеріали для селективного пропускання водню, оскільки саме паладій та його сплави (найчастіше Pd–Ag) здатні розчиняти молекулярний водень із подальшою дисоціацією на адсорбовані атоми та дифузійним перенесенням їх крізь металічну ґратку.

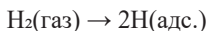
Виготовлення таких мембран передбачає отримання тонких, бездефектних шарів паладію завтовшки від кількох до десятків мікронів. Це здійснюється методами хімічного або електрохімічного осадження паладію на пористу металеву чи керамічну підкладку, які забезпечують механічну міцність і мінімізують витрати дорогоцінного металу.

Механізм роботи паладієвої мембрани ґрунтується на класичній послідовності елементарних стадій: адсорбція та дисоціація H_2 на поверхні, дифузія атомарного водню через метал, рекомбінація на вихідній поверхні та десорбція як молекулярного H_2 . Завдяки цьому мембрани демонструють практично абсолютну селективність до водню, що робить їх незамінними для глибокого очищення водню, розділення водневих сумішей та для використання у водневих енергетичних системах (паливних елементах).

Через пасивуючі забруднення, втому матеріалу та крихкість паладію потрібен точний контроль температури та складу газової суміші, але за правильних умов паладієві мембрани здатні забезпечувати високу продуктивність і довговічність навіть у складних експлуатаційних середовищах.

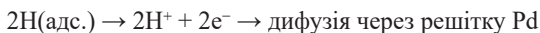
Механізм переносу гідрогену через паладієві мембрани

1. Адсорбція H_2 на поверхні Pd:



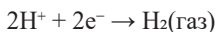
Молекули водню з газової фази адсорбуються на поверхні паладієвої мембрани. Pd є ефективним каталізатором дисоціації молекулярного водню, тому адсорбований H_2 швидко розщеплюється на атомарний гідроген.

2. Дисоціація та проникнення через Pd у вигляді протонів:



Адсорбовані атоми гідрогену йонізуються з утворенням протонів та вивільненням електронів. У металічній ґратці Pd протони займають міжвузлові позиції, утворюючи твердий розчин гідрогену в металі, тоді як електрони вільно переміщуються в електронному газі металу. Лімітуючою стадією процесу є дифузія атомарного (йонізованого) гідрогену крізь об'єм Pd-мембрани.

3. Рекомбінація та десорбція з протилежного боку:



Після досягнення протилежної поверхні мембрани протони знову відновлюються, рекомбінують між собою з утворенням молекулярного гідрогену та десорбуються в газову фазу.

Переваги Pd-мембран:

- абсолютна селективність до водню;
- термічна стабільність до 800–1000 °C;
- стійкість до високого тиску;
- придатність для мембранних реакторів.

Недоліки Pd-мембран:

- висока вартість паладію;
- чутливість до сірки та CO;
- обмежена корозійна стійкість у хлоридних середовищах.

Керамічні мембрани

Керамікою вважають матеріали, виготовлені з неорганічних неметалічних речовин природного або штучного походження (глина, каолін, тальк, шпінель, карбіди, оксиди Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CeO_2 , ZrO_2 та ін.).

Найчастіше для виробництва мембран застосовують оксид алюмінію — глинозем (Al_2O_3). Особливо міцною та хімічно стійкою є його модифікація $\alpha-Al_2O_3$ (корунд), яка утворюється за температури $1480^\circ C$.

Виробництво керамічних мембран відбувається у **три етапи**:

1. Формування мембрани:

- сухе пресування (200–700 атм);
- шлікерне лиття (суспензія з ~35 % твердої фази);
- екструзія (формування трубок через фільтру).

Найчастіше мембрани мають трубчасту форму.

2. Сушіння — природне, ІЧ або СВЧ.

3. Випалення (спікання) за температури 1100 – $1500^\circ C$, що забезпечує утворення міжчастинкових зв'язків.

Зазвичай керамічні мембрани є багат шаровими з різною пористістю кожного шару. Шари наносять послідовно методом шлікерного лиття або зольгель технологією, після чого висушують і спікають.

Виготовляють як одноканальні, так і багатоканальні трубчасті мембрани.

Приклад застосування

Керамічні УФ мембрани використовують у харчовій промисловості (наприклад, для видалення мікроорганізмів і колоїдних частинок із пивного або винного суслу перед бродінням).

Графітові мембрани

Графітові мембрани отримують двома методами.

1. Карбонізація полімерних мембран

Нагрівання вихідної полімерної мембрани (неплавкого полімеру) до 800–1000 °С приводить до її обвуглення та утворення пористої графітової структури. Такі мембрани дуже селективні, але крихкі.

2. Спікання порошку коксу

Суміш коксового порошку й термореактивної смоли наносять на пористу підкладку, осаджують у воді та обпалюють. У результаті формується тришарова мембрана:

- крупнопористий підкладковий шар;
- середньопористий коксовий шар;
- дрібнопористий селективний шар зі смоли.

Підкладка може бути графітовою або керамічною, що утворює композиційну структуру.

Приклад застосування

Графітові мембрани застосовують для фільтрації агресивних розчинів (наприклад, концентрованих кислот, оскільки графіт має високу хімічну стійкість).

Металокерамічні мембрани

Металокерамічні мембрани — це плоскі або трубчасті мембрани, що складаються з пористої металевої підкладки (нержавіюча сталь, титан, сплави) та селективного керамічного шару (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2).

Керамічний шар наносять методом шлікерного лиття на металеві листи. Вода зі шлікера видаляється вакуумом, після чого шар пресують валками та обпалюють за температури до 1000°C .

Порівняно з керамічними й графітовими металокерамічні мембрани значно міцніші та ударостійкі.

Приклад застосування

Металокерамічні мембрани використовують у фармацевтичній промисловості для стерилізаційної фільтрації розчинів, де потрібна одночасно хімічна інертність і механічна міцність.

Отже, неорганічні мембрани є основними матеріалами для високо-температурних і хімічно агресивних процесів. Кожен клас — скляні, металеві, керамічні та вуглецеві — має свої переваги та обмеження, що визначають сферу застосування (табл. 20). Сучасними тенденціями є створення мультишарових гібридних мембран та наноструктурованих вуглецевих систем, які поєднують селективність, міцність і довговічність.

Таблиця 20. Порівняння властивостей неорганічних мембран

Тип мембрани	Робоча Т, °С	Хімічна стійкість	Міцність	Селективність	Вартість
Скляні	до 600	висока	низька	середня	низька
Металеві	до 800–1000	середня / висока	дуже висока	середня / висока (H ₂)	висока
Керамічні	до 1200	дуже висока	висока	висока	висока
Вуглецеві	до 500	дуже висока	середня	дуже висока	висока

ТЕМА 6. Мікро- і макроскопічна структура та характеристики мембран

Ефективність будь-якого мембранного процесу залежить не лише від хімічної природи матеріалу, а й передусім від мікро- та макроскопічної структури мембрани.

У випадку непористих мембран більший вплив на розділення матиме природа мембранного матеріалу, тобто мікроструктура мембрани. Розділювальні характеристики пористих мембран визначатимуться не так хімічними та фізико-хімічними властивостями самого матеріалу, як середнім діаметром пор і розподілом пор за розмірами, тобто макроструктурою мембрани.

Мікроструктура полімерних мембран

Коли ми говоримо про мікроструктуру полімерних мембран, то йдеться про фізико-хімічні властивості полімерного матеріалу, а саме: будову макромолекул, мікродфекти, вільний об'єм, надмолекулярну організацію (кристаліти, аморфні ділянки).

Мікроскопічна дефектність полімерів — це:

- об'ємні (тривимірні) дефекти — мікропорожнини, каверни;
- поверхневі (двовимірні) дефекти — мікротріщини, складки;
- точкові (нульові) дефекти — мікровключення, домішки.

Ці дефекти можуть бути критичними для газових мембран, але є менш важливими для процесів ультра- та мікрофільтрації.

Кристалічний стан. Вільний об'єм

Кристалічний стан характеризується дальнім порядком у розташуванні макромолекул, що призводить до утворення кристалічних ґраток, тоді як в аморфному стані порядку немає або він є лише ближнім, що робить полімер схожим на переохолоджену рідину.

Кристалічний стан полімеру — це найбільш щільний стан. Аморфний стан засклованого полімеру має помітно меншу щільність, а отже займає більший об'єм (рис. 44). Різницю об'ємів цих двох станів називають вільним об'ємом. Легко припустити, що саме в зонах розрідження полімеру, тобто через його вільний об'єм, і відбувається дифузійне проникнення речовини за наявності рушійної сили.

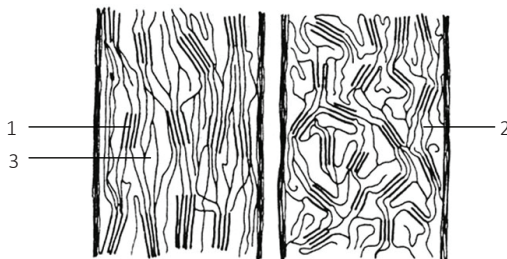


Рис. 44. Схематичне зображення структурної організації полімеру:

1 — кристалічна фаза; 2 — аморфна; 3 — пори

Структура мембрани як її макрохарактеристика

Структура мембрани визначає її здатність до селективного розділення і є однією з найважливіших макрохарактеристик, які беруть до уваги під час проектування і вибору мембрани для конкретного технологічного процесу. Під структурою розуміють сукупність морфологічних ознак мембранного матеріалу:

- **загальна пористість (ϵ)** — частка внутрішнього об'єму, зайнятого порами;
- **розмір пор** — середній або максимальний діаметр пор;
- **розподіл пор за розмірами** — ширина та форма кривої розподілу (рис. 45);
- **геометрія пор** — циліндричні, конічні, звивисті, розгалужені;
- **асиметрія** — наявність тонкого селективного шару та пористої підкладки;
- **ефективна товщина** — частина мембрани, в якій відбувається основний гідравлічний опір.

Ці структурні параметри безпосередньо впливають на проникність, селективність, схильність до концентраційної поляризації, а також на стабільність мембран під дією тиску, температури та хімічних агентів.

Пори мембрани за розміром:

- 1) мікротріщини / мікропори (< 2 нм);
- 2) мезопори (2–50 нм);
- 3) макропори / макропорожнини / макротріщини (> 50 нм).

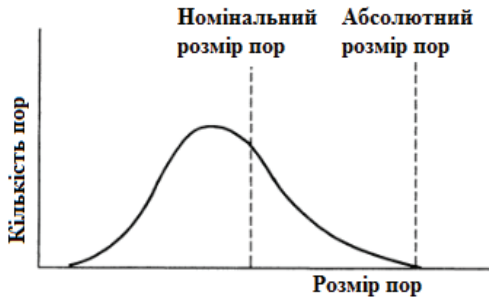


Рис. 45. Розподіл пор за розмірами

Крива розподілу пор за розмірами описує, як часто та в якій кількості пори різних діаметрів трапляються в структурі мембрани. Що ширша ця крива, то менш однорідні пори в мембрані, крива з вузьким піком характеризує вузький розподіл пор за розмірами і переважання у структурі мембрани пор певного діаметра. Зазвичай будують інтегральну криву (накопичений об'єм пор, що відповідає порам певного розміру й меншим) та диференційну криву (внесок пор конкретного діапазону розмірів) (рис. 45).

Середній розмір пор — це статистична величина, що описує «усереднений» діаметр пор, часто з урахуванням їхнього об'єму або частки в загальній пористості.

Номінальний розмір пор характеризує діаметр пор, що визначає експлуатаційну характеристику мембрани (наприклад, той розмір, який відповідає певному рівню затримання частинок або стандартної суспензії).

Абсолютний розмір пор — це найбільший реальний діаметр пор у мембрані, тобто максимальна пора, яка може пропускати частинки, і тому він визначає межу, вище від якої мембрана вже не затримує забруднювачів. Ці параметри разом дають змогу повноцінно оцінити селективність і пропускну здатність пористих мембран.

За доступністю для участі в масоперенесенні речовин виокремлюють такі пори (рис. 46):

- **відкриті (наскрізні)** — пори, які мають вихід на обидва боки мембрани, і саме вони забезпечують реальну проникність мембрани;
- **закриті (ізольовані)** — пори, які не мають ні входу, ні виходу на поверхню мембрани, вони повністю ізольовані всередині матеріалу й не беруть участі в транспортних процесах;
- **«глухі»** — пори, що мають вхід тільки з одного боку мембрани і не з'єднуються з протилежною поверхнею, вони не забезпечують проникності, але впливають на пористість, механічну міцність та адсорбційні властивості.

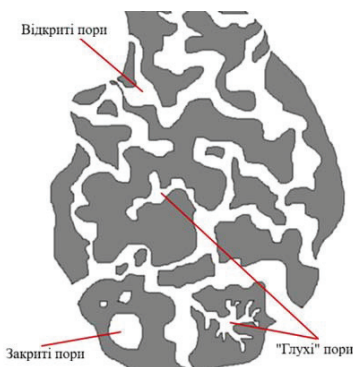


Рис. 46. Схематичне зображення структури різних типів мембран

Загальна пористість виражається у відсотках і часто не корелює з транспортними властивостями мембран через наявність закритих і «глухих» пор. Тому іноді для мембран вводять поняття **«ефективна пористість»**.

Експериментальне визначення ефективної пористості дуже ускладнене, її оцінюють непрямими методами.

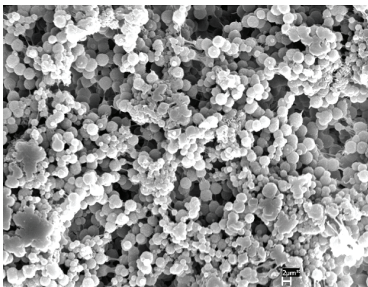
$$P = V_g/V = 1 - V_t/V,$$

де V_g , V_t , V — вільний, зайнятий та загальний об'єм відповідно.

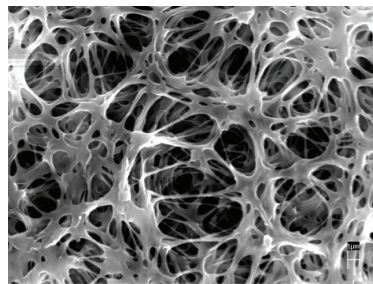
Загальна пористість мембран (усі пори, включно із закритими) для асиметричних полімерних мембран становить 60–80 %, для трекових мембран — близько 2–10 %, для неорганічних мембран — 20–50 %.

Ефективна пористість мембран (лише наскрізні пори) для МФ становить 5–70 %, для УФ — 0,1–1 %, для ЗО — 0,1 %.

За морфологією матеріалу пористі мембрани можуть бути корпускулярної або губчастої структури (рис. 47). Корпускулярні структури мембран (системи складання) формуються зі зкупчення частинок, пори в них — це простори між частинками. Губчасті ж структури мембран (системи віднімання) формуються з монолітної полімерної матриці, пори в них виникають у результаті фазового поділу.



Корпускулярна структура



Губчаста структура

Рис. 47. Системи складання та віднімання

ТЕМА 7. Рівноважні (нетранспортні) методи визначення структури мембран

- *Рівноважні (нетранспортні) методи* базуються на визначенні загальної пористості мембран.
- *Нерівноважні (транспортні) методи* ґрунтуються на визначенні проникності газів, рідин та модельних розчинів речовин-калібрентів крізь мембрану.

Нетранспортні методи визначення макроскопічної структури мембран

- Метод просочування мембрани рідиною, яка змочує мембрану
- Сканувальна електронна мікроскопія
- Атомно-силова мікроскопія
- Ртутна порометрія
- Капілярна конденсація
- Адсорбція-десорбція газів
- Термопорометрія

Метод просочування мембрани рідиною, яка змочує мембрану

Найпростіший спосіб вимірювання пористості — це просочення зразка абсолютно змочувальною рідиною і визначення маси до і після просочення.

Загальну пористість мембран (Π), які перебувають у набряклому стані, визначають у зворотному порядку, тобто спочатку визначають масу набряклого, а потім висушеного зразка:

$$\Pi = (m_1 - m_0) / (V_m \cdot \rho),$$

де m_0 — маса сухої мембрани;

m_1 — маса мембрани, просоченої рідиною;

V_m — об'єм мембрани, просоченої рідиною;

ρ — густина рідини.

Сканувальна електронна мікроскопія (SEM)

Сканувальна електронна мікроскопія (Scanning Electron Microscopy, SEM) — один із найбільш інформативних рівноважних методів аналізу структури мембран. Він дає змогу дослідити морфологію, розмір пор, топографію поверхні та внутрішню будову поперечного зрізу (рис. 48).

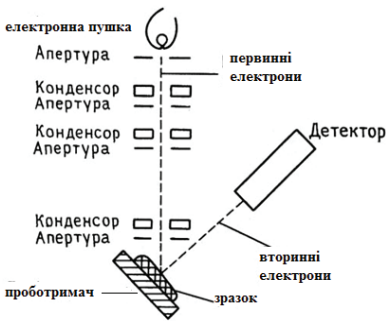
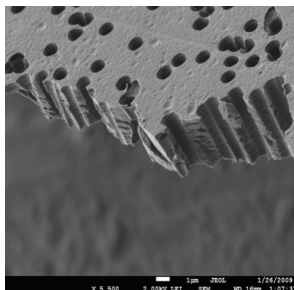


Рис. 48. Схема сканувальної електронної мікроскопії та фотографія сканувального електронного мікроскопа

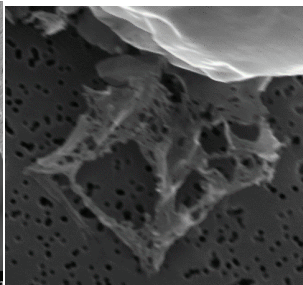
Сканувальний електронний мікроскоп дає змогу отримувати зображення об'єктів із максимальним збільшенням до 10^6 разів завдяки використанню пучка електронів з енергіями 30–200 кеВ та вище. Роздільна здатність сучасних електронних мікроскопів становить близько 5 нм, тоді як діаметри пор, наприклад, мікрофільтраційних мембран варіюють у межах 0,1–10 мкм.

Вузький пучок електронів спрямовується на досліджуваній зразок. Ці електрони називають *первинними*, вони мають високу енергію — до 25 кеВ. Від поверхні зразка відбиваються *вторинні* низькоенергетичні електрони (менше ніж 50 еВ), які вибиваються первинними з електронних оболонок атомів зразка. Вузький пучок первинних електронів переміщують по зразку, скануючи його поверхню. Вторинні електрони вловлюють, посилюють та перетворюють

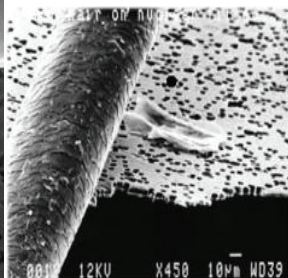
в електричний сигнал. Утворені сигнали реєструються детекторами та формують висококонтрастне зображення поверхні, яке дає можливість побачити мікро- та мезопори, дефекти, морфологію асиметричних шарів, можливість елементного аналізу за енергією вторинних електронів, що корисно, зокрема, для визначення складу керамічних і композитних мембран (рис. 49).



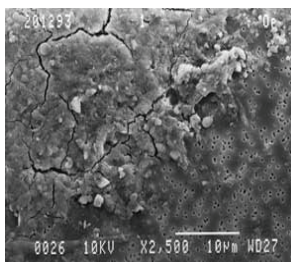
Зріз
трекової мембрани



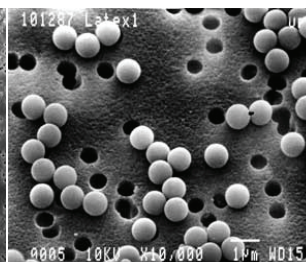
Функціоналізована
мембрана



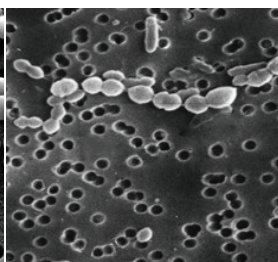
Людська волосина
на трековій мембрані



Мембранна поверхня
після роботи



Латексні кульки
на трековій мембрані



Колонії *E. coli*
на трековій мембрані

Рис. 49. Структура трекових мембран (SEM)

Для отримання кращої контрастності поверхню зразка підтілюють шаром металу (*Cr, Pt, Au, Pd та ін.*). Іноді, якщо досліджуваний матеріал нестійкий під дією електронного пучка, після покриття металом досліджуваної поверхні, тобто отримання зліпка (репліки), матеріал видаляють розчиненням і досліджують репліку.

Іноді для затвердіння зразка використовують кріометод, тобто зразок швидко заморожують рідким азотом, а лід сублімують під вакуумом.

Недоліками сканувальної електронної мікроскопії є часта зміна структури мембранного зразка під час його підготовки до дослідження (реплікація, висушування чи заморожування), а також складність отримання ультратонких зрізів мембрани, що призводить до невідповідності досліджуваної структури початковій. Повністю уникнути зазначених змін неможливо, тому електронна мікроскопія, незважаючи на очевидні переваги, не може бути визнана абсолютним і вичерпним методом аналізу пористої структури мембран (рис. 49).

Атомно-силова мікроскопія (AFM)

Атомно-силову мікроскопію (atomic-force microscope, AFM) використовують у мембранології для відтворення рельєфу поверхні з точністю до окремого атома, методом механічного дослідження контурів поверхні за допомогою спеціальної сканувальної голки, мікроскопічний рух якої вгору та вниз над поверхнею фіксує спеціальний п'єзоелектричний сенсор (рис. 50).

В атомному силовому мікроскопі поверхню сканує тонкий щуп, розташований на кінці консольної балки, яку називають кантилевером. Високоточне переміщення поверхні під щупом забезпечують п'єзоелектричні елементи, які змінюють свою довжину залежно від прикладеної напруги. Рухаючись над нерівною поверхнею, щуп підіймається та опускається, і ці дуже малі вертикальні переміщення детектуються за допомогою лазерного променя, який падає на верхню поверхню консольної балки з прикріпленим дзеркалом.

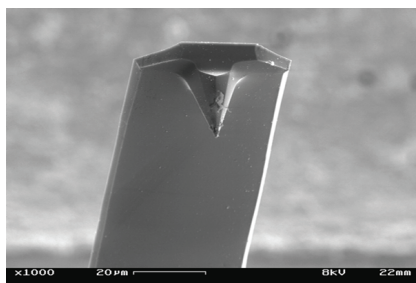
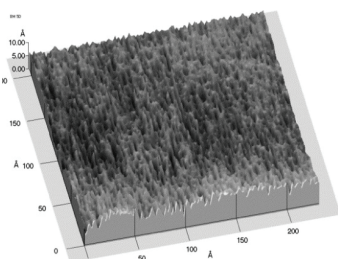
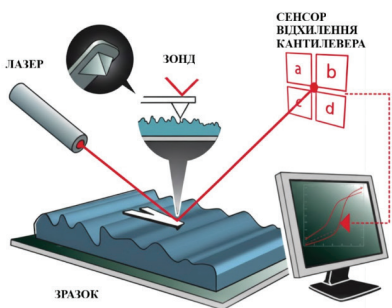


Рис. 50. Будова і принцип роботи атомно-силового мікроскопа

Хоча вертикальні переміщення дзеркала дуже малі, відбитий від нього промінь відхиляється на кут, доволі значний, щоб його можна було виміряти за допомогою матричного фотодетектора. Отриманий сигнал аналізується за допомогою електроніки й перетворюється на зображення поверхні. Для забезпечення постійної сили між поверхнею та щупом і запобігання пошкодженню використовується електронний механізм зворотного зв'язку.

Ртутна порометрія

Ртутна порометрія належить до нерівноважних методів визначення макро-структури мембран.

Ртуть не змочує більшості твердих матеріалів, тому спонтанно в пори не проникає. Щоб ртуть заповнила пору, потрібно прикласти певний тиск, який залежить від її радіуса (рис. 51).

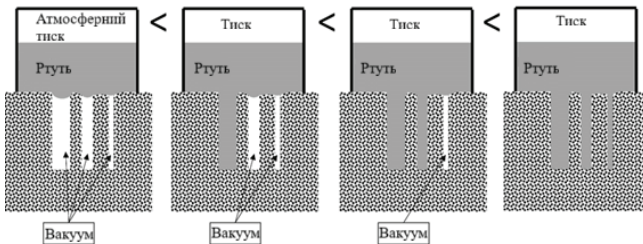


Рис. 51. Схематичне зображення принципу ртутної порометрії

Основним рівнянням методу є рівняння Лапласа, яке описує зв'язок між прикладеним тиском і радіусом пори:

$$r = - \frac{2\gamma \cos \theta}{P},$$

де r — радіус пори, м;

γ — поверхневий натяг ртуті ($\sim 0,480$ Н/м);

θ — кут змочування ($\theta \approx 140^\circ$);

P — прикладений тиск, Па.

Після підставлення постійних величин рівняння Лапласа спрощується:

$$r(\text{м}) = \frac{0.735}{P(\text{Па})} \quad \text{або} \quad r(\text{мкм}) = \frac{7.35}{P(\text{бар})}$$

Як видно з рівняння, що меншою є пора, то вищий тиск потрібний для її заповнення. Початок проникнення ртуті за найменшого тиску відповідає

найбільшим порам. З поступовим збільшенням тиску заповнюються все дрібніші пори. Так отримують криву інфільтрації, за якою розраховують характеристики пор.

За допомогою ртутної порометрії визначають такі параметри: розмір пор та розподіл їх за розмірами (широкий діапазон — від ~ 3 нм до 200–300 мкм), загальну, питому об'ємну та масову пористість матеріалу.

Переваги ртутної порометрії

- Найширший діапазон вимірюваних розмірів пор серед усіх методів.
- Дає кількісні значення пористості і розподілу пор.
- Підходить для аналізу макропор і мезопор, що важливо для мембран субмікронного та мікронного діапазонів.
- Висока точність — залежить тільки від контрольованого тиску.
- Дає змогу визначити об'єм як відкритих, так і «глухих» пор.

Недоліки та обмеження ртутної порометрії

- Метод руйнує полімерні мембрани. Через високі тиски (до 400 МПа) структура може деформуватися.
- Не підходить для асиметричних мембран із тонким активним шаром. Високий тиск може повністю зруйнувати поверхневий селективний шар.
- Неможливо аналізувати матеріали, що взаємодіють із ртуттю.
- Потребує припущення про форму пор (за розрахунками припускають, що мембрани мають циліндричну форму).
- Висока токсичність ртуті.

Отже, ртутна порометрія — високоточний метод аналізу пористих матеріалів. Однак через руйнівний характер і необхідність високих тисків метод обмежено застосовують до полімерних мембран і найчастіше використовують для керамічних, металевих і жорстких симетричних мембран. Для повної характеристики мембрани ртутну порометрію доцільно поєднувати з іншими методами досліджень.

Термопорометрія

Термопорометрія — це рівноважний метод визначення пористої структури мембран, що базується на вимірюванні температури фазового переходу тверде тіло — рідина в пористій мембрані, тобто на температурі замерзання / плавлення рідини, яка заповнює пори. Метод використовує принципи *депресії температури замерзання* в пористих середовищах: що менший радіус пори, то сильніше знижується температура кристалізації рідини (рис. 52).

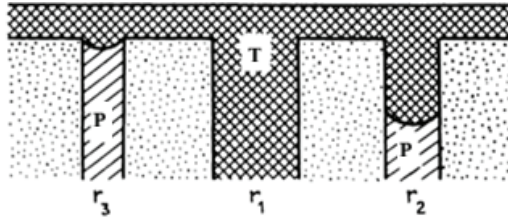


Рис. 52. Замерзання води в порах залежно від їхнього радіуса: P — рідина (вода); T — тверда фаза (лід); r — радіус пор ($r_1 > r_2 > r_3$)

Розрахунки проводять за рівнянням Гіббса–Томсона:

$$\Delta T = T_0 - T_f = \frac{K}{r},$$

де ΔT — ступінь переохолодження (зниження температури, K); T_0 — температура замерзання в масиві; T_f — фактична температура замерзання в порі; K — константа Гіббса–Томсона (залежить від рідини); r — радіус пори.

Для циліндричних пор, заповнених водою, з урахуванням усіх констант часто користуються спрощеною формулою:

$$r(\text{нм}) = \frac{62}{\Delta T}$$

Принцип методу полягає в тому, що зі зменшенням розміру пор знижується температура замерзання води. Пори певного розміру мають власну температуру замерзання. Тепловий ефект фазового переходу рідина — тверде тіло вимірюють методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). При цьому визначають загальну пористість мембрани (всі пори, включно з «глухими»).

Метод дає змогу визначити радіус пор (через ΔT), розподіл пор за розмірами, загальну пористість (через інтеграл теплового ефекту), частку відкритих та «глухих» пор, морфологічні особливості пористої структури (однорідність, полімодальність).

Переваги термопорометрії:

- дає змогу визначати дуже малий розмір пор (2–100 нм);
- підходить для мокрих мембран, не потребує висушування (не руйнує структури);
- висока точність температурної реєстрації ($\pm 0,01$ °C).

Обмеження термопорометрії:

- непридатна для визначення пор >200 – 300 нм, оскільки значення ΔT для великих пор дуже мале;
- мембрана має бути змочуваною досліджуваною рідиною;
- складна інтерпретація для матеріалів із сильно полярними поверхнями (суперохолодження).

Адсорбція-десорбція газів

Метод адсорбції-десорбції газів (газова сорбційна порометрія) є одним із базових підходів для визначення пористої структури мембран, зокрема:

- загальної пористості;
- питомої поверхні;
- середнього розміру пор;
- розподілу пор за розмірами;
- наявності мезо- та мікропор;
- гістерезису, що свідчить про геометрію пор.

Цей метод ґрунтується на реєстрації кількості газу (найчастіше азоту за 77 К або аргону за 87 К), який адсорбується на поверхні пористого матеріалу за різних відносних тисків p/p_0 , та подальшій десорбції зі зниженням тиску.

Газ, адсорбуючись на внутрішній поверхні мембрани, формує моношар і подальші багаточарові шари; у разі достатнього підвищення відносного тиску відбувається **конденсація адсорбованого газу в порах** (капілярна конденсація). Рідина в порі утворює ввігнутий меніск, і тиск пари рідини знижується, тому азот випаровується за менших відносних тисків.

Зниження тиску пари в циліндричній порі радіусом r розраховують за рівнянням Кельвіна:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = - \frac{2\gamma V_m}{rRT},$$

де p/p_0 — відносний тиск;

γ — поверхневий натяг рідкої фази конденсованого газу;

V_m — молярний об'єм;

r — радіус пори;

T — температура адсорбції (часто 77 К);

R — газова стала.

Що більший радіус пори, то більший відносний тиск, за якого вона «заповнюється» конденсатом.

Як адсорбат часто використовують азот, досліди проводять за температури кипіння рідкого азоту (за 1 бар). Вимірювання починають за відносно малих тисків. За деякого мінімального тиску найменші пори (мінімальний радіус близько 2 нм) починають заповнюватись рідким азотом. З підвищенням тиску починають заповнюватись більш крупні пори, а за тиску насиченого газу всі пори будуть заповнені рідким азотом. Загальний об'єм пор визначають за кількістю газу, адсорбованого поблизу тиску насичення.

Зі зменшенням тиску відбувається десорбція газу. Звичайно крива десорбції не ідентична кривій адсорбції, оскільки відбуваються гістерезисні явища, зумовлені капілярною конденсацією (рис. 53).

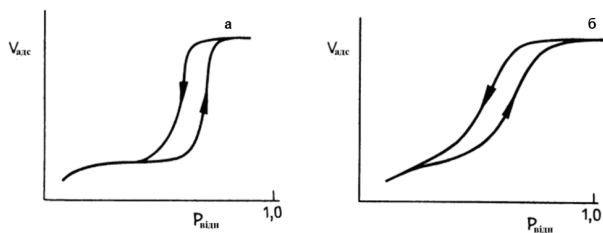


Рис. 53. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту для мембрани з циліндричними порами з вузьким (а) та широким (б) розподілом пор за розмірами

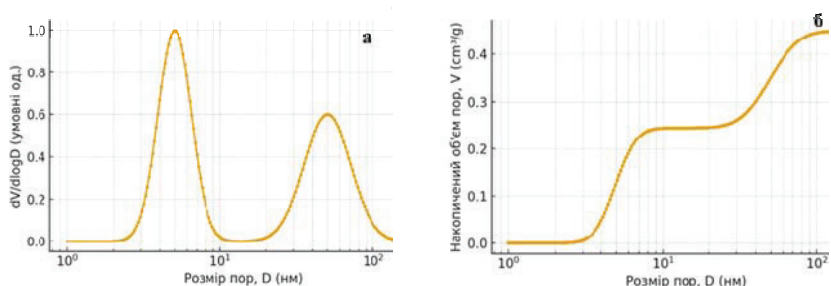


Рис. 54. Диференціальна (а) та інтегральна (б) криві розподілу пор за розмірами

Піки диференціальної кривої відповідають домінантним розмірам пор. У прикладі (рис. 54) видно два піки — навколо ~ 5 нм (малий мезопористий піковий максимум) і ~ 50 нм (великий мезомакропоровий максимум).

Інтегральна крива показує, яким є внесок у сумарний об'єм пор, розмір яких є меншим за певне значення.

Диференціальна та інтегральна криві дають змогу зробити висновки про пористу макроструктуру мембран: загальний об'єм пор, середній діаметр пор та розподіл пор за розмірами. А також аналіз цих кривих на етапі формування мембран дає змогу так змінювати умови формування, щоб одержати мембрани із заданою пористістю. Якщо потрібна висока селективність (наприклад, для затримання низькомолекулярних речовин), вас цікавитимуть піки на малій шкалі (1–10 нм). Якщо важлива проникність мембран, значний внесок дають

великі пори (>50 нм). Інтегральна крива корисна для швидкого оцінювання, де саме локалізується основний об'єм пор мембрани (нано- чи мікродіапазон).

Переваги методу адсорбції-десорбції газів:

- газова адсорбція є дуже інформативною для керамічних мембран (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2), вуглецевих мембран, неорганічно-органічних композитів, полімерних мембран зі стабільною структурою, що не стискається за 77 К;
- високоточне визначення мезопор;
- можливість одночасного визначення поверхні та пористості;
- придатність для пор 1–200 нм із різними моделями (найефективніше в діапазоні 2–50 нм).

Недоліки методу адсорбції-десорбції газів:

- газова адсорбція менш придатна для гідрогелевих мембран через можливе руйнування під час замерзання; асиметричних мембран із тонким активним шаром (< 50–100 нм), оскільки результат відповідає всій товщині матеріалу; мембран із низькою пористістю (< 5 %);
- метод не працює добре для макропор (>100–200 нм);
- необхідність глибокого вакууму та криогенних температур.

Метод адсорбції-десорбції газів є одним із найінформативніших способів визначення **пористої структури мембран у мезо- та мікропористому діапазонах**. Він дає змогу отримати комплекс характеристик — від питомої поверхні до розподілу пор та геометричних особливостей, про які можна зробити висновок за формою гістерезису. Для керамічних і вуглецевих мембран цей метод є стандартним, тоді як для полімерних його застосовують з обмеженнями.

Цей метод недостатньо точний для мембран із широким розподілом пор за розмірами, а також якщо пори мають невизначену геометрію.

ТЕМА 8. Нерівноважні (транспортні) методи визначення структури мембран

Як було розглянуто в темі 7, рівноважні (нетранспортні) методи дають приблизне уявлення про пористу структуру поверхневого шару мембран, а нерівноважні, тобто транспортні, дають можливість визначити ефективну пористість та кількість відкритих пор.

У цьому розділі зосередимось саме на транспортних методах визначення структури мембран.

Найпоширеніші транспортні методи визначення структури мембран

1. Метод появи бульбашки
2. Метод проникності (проточна порометрія)
3. Пермопорометрія
4. Методи визначення ефективної товщини селективного шару
5. Методи калібрування мембран (cut-off, молекулярно-масовий розподіл)
6. Метод продавлювання частинок відомого радіуса (рівняння Феррі)
7. Метод Ейнштейна–Сіма

Метод появи бульбашки

Метод появи бульбашки дає змогу визначити тільки наскрізні пори. З його допомогою можна охарактеризувати пористу структуру розділювального шару мембрани, щоправда, тільки з боку великих пор (рис. 55).



Рис. 55. Установка для визначення пор найбільшого діаметра методом появи бульбашки

У вимірювальну комірку поміщують досліджувану мембрану і заливають шар рідини заввишки 3–5 мм, зазвичай воду. Потім починають поступово підвищувати тиск стисненого газу, регулюючи його за допомогою вентиля і витримуючи 1–2 хв на кожному ступені, до «проскоку» першої бульбашки крізь мембрану. Зв'язок між тиском і радіусом пори, через яку «проскочила» бульбашка, описує рівняння Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r}$$

або для визначення радіуса пор:

$$r = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\Delta P},$$

де ΔP — тиск, за якого виходить перша бульбашка (Па або бар);

γ — поверхневий натяг рідина–газ (Н/м);

θ — кут змочування (град.);

r — радіус пори (м).

Розрахунок ведуть за *припущень, що пора має правильну циліндричну форму і змочуваність мембрани рідиною абсолютна* ($\cos \theta = 1$).

У такому разі запишемо рівняння Лапласа як:

$$r = \frac{2\gamma}{\Delta P}$$

Підставивши значення поверхневого натягу для води і перевівши у зручні для мембранних технологій одиниці вимірювання, отримаємо формулу для практичних розрахунків:

$$r(\mu m) = \frac{0.002 \cdot 72}{\Delta P}$$

$$r(\mu m) = \frac{0.144}{\Delta P(bar)}$$

Для зниження тиску іноді замінюють воду рідиною з малим поверхневим натягом, найчастіше ізопропанолом, якщо в ньому не набрякає мембрана. Неважко переконатися, що для одного й того самого значення «точка бульбашки» розрахований розмір пор у припущенні їхнього круглого перерізу більший, ніж для еліпсоподібного, що призводить до завищення розмірів реальних пор, переріз яких ближчий за формою до еліпса.

Певну похибку в оцінюванні розмірів пор вносить і допущення про ідеальну змочуваність мембран ($\cos \theta = 1$). Проте доступність методу «точка бульбашки» дає змогу широко використовувати його для первинної характеристики мембран і перевірки їхньої цілісності. Іноді в каталогах дають коефіцієнт співвідношення r_{max}/r_{cp} для оцінювання цим методом r_{cp} .

Метод проникності (проточна порометрія)

Метод проникності (проточна порометрія) базується на вимірюванні об'ємного потоку рідини крізь мембрану під дією різниці тисків по обидва боки мембрани. Це один із найпростіших методів оцінювання середнього розміру пор та пористості.

Модель паралельних циліндричних пор

Для ламінарного потоку рідини в капілярах використовують **рівняння Гагена–Пуазейля**:

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau \Delta x} \Delta P,$$

де J — об'ємний потік рідини ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$);

ΔP — різниця тиску;

Δx — товщина мембрани;

ε — пористість, $\varepsilon = n\pi r^2$;

η — в'язкість рідини;

r — радіус пор;

τ — коефіцієнт звивистості ($\tau = l/x$).



Рис. 56. Звивистість пор мембрани

Цю модель застосовують для мембран із циліндричними, прямолінійними порами та вузьким розподілом пор за розмірами (рис. 56). Тобто ідеальними модельними об'єктами для досліджень у цьому випадку є трекові мембрани з системою паралельних циліндричних пор майже однакового діаметра.

Модель щільного пакування сфер (рівняння Козені–Кармана)

У реальних мембранах пори мають складну геометрію. Для таких систем використовують **рівняння Козені–Кармана**:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K(1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{r^2}{\eta \Delta x} \Delta P,$$

де $K = C \tau^2$ — константа Козені–Кармана;

$C \approx 2 - 2,5$ — емпіричний коефіцієнт, що залежить від структури мембрани;

S — питома поверхня порового простору (інколи її подають через діаметр частинок).

Це рівняння краще відображає поведінку МФ та УФ мембран, що складаються зі щільної системи сфер певного діаметра, а саме мембран, одержаних методом спікання порошків.

Експериментальні комірки та інтерпретація результатів

Оцінювання проникності (питомої продуктивності) пористих мембран $J(\Delta P)$ базується на вимірюванні об'ємного потоку рідини чи газу крізь мембрану за різниці тисків. Для цього застосовують спеціальні вимірювальні комірки двох основних типів — проточні (*flow-through*) та непроточні (*dead-end*). Вибір типу комірки впливає на гідродинаміку процесу, точність визначення середнього розміру пор та інтерпретацію отриманих даних.

Комірки непроточного (*dead-end*) типу

Непроточна комірка є найпоширенішим і найпростішим типом апаратури для визначення проникності мембран (рис. 57).

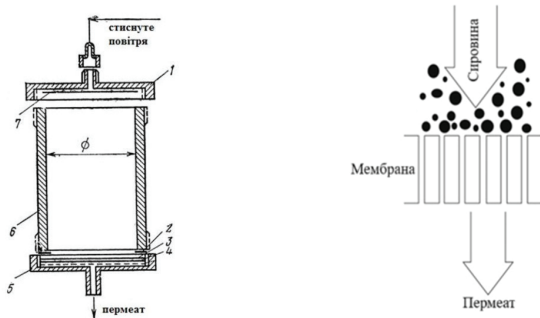


Рис. 57. Приклад конструкції комірки непроточного типу:

- 1 — верхня кришка; 2 — ущільнювальні гумові кільця; 3 — мембрана;
4 — пориста підкладка; 5 — нижня кришка; 6 — корпус комірки

Весь потік рідини проходить **перпендикулярно до площини мембрани**, а всі частинки або макромолекули в розчині рухаються в одному напрямку — «у глухий кут», звідки й назва англійською (*dead-end*).

Комірки непроточного типу мають ряд переваг, зокрема: простота конструкції, легкість вимірювання потоку за різних тисків, висока повторюваність у випадку чистих рідин (вода). Але є й недоліки: утворення поляризованого шару (гель-поляризації), що знижує проникність, нерівномірне навантаження пор у випадку забруднених або концентрованих розчинів, нижча точність вимірювань для мембран із широким розподілом пор, оскільки найбільші пори відкриваються першими та визначають потік. Комірки непроточного типу зазвичай використовують для визначення питомої проникності за водою, оцінювання середнього розміру пор за рівнянням Гагена–Пуазейля, а також для дослідження ступеня забруднення мембран.

Комірки проточного (*cross-flow*) типу

Проточна комірка має дещо складнішу конструкцію. На відміну від непроточного режиму подача рідини здійснюється **вздовж поверхні мембрани**, а лише частина потоку проходить крізь пори (рис. 58).

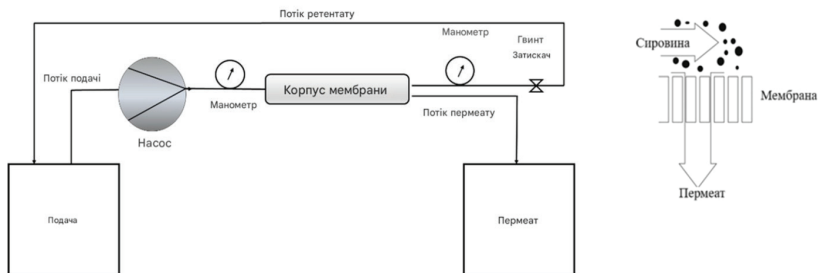


Рис. 58. Приклад конструкції комірки проточного типу

Основні елементи конструкції проточної комірки:

- 1) канал подачі, що організовує потік рідини паралельно мембрані;
- 2) мембранний модуль, у якому мембрана відділяє потік сировини від пермеату;
- 3) система для відведення концентрату, що перешкоджає накопиченню частинок біля поверхні;
- 4) пориста підкладка або спейсер, що створює турбулізацію потоку.

Перевагами мембранної комірки проточного типу є значне зменшення товщини примембранного шару, що мінімізує гель-поляризацію. У таких комірках тиск розподіляється рівномірніше по поверхні мембрани, є можливість точніше оцінити об'ємний потік рідини через пори без впливу накопичення частинок. Це дає змогу проводити визначення розподілу пор за розмірами з підвищеною точністю. Проте такі комірки мають і певні недоліки, зокрема складнішу конструкцію та вимоги до обладнання. Фільтрування на мембранній комірці проточного типу потребує стабільності подачі та контролю

турбулентних умов, а також такі комірки потребують для роботи доволі великих за площею зразків мембрани, що може бути складно і більш дорогавартісно під час пілотних досліджень і в процесі підбору оптимальних умов виготовлення мембрани із заданими характеристиками. Проточні комірки використовують для точного визначення продуктивності мембрани, особливо в умовах, наближених до реальної експлуатації, оцінювання динамічної чистоти мембран і їхньої схильності до забруднення, дослідження капілярно-пористої структури мембран з вузьким розподілом пор.

Отже, комірки непроточного типу є найбільш придатними для базового визначення проникності мембран і для розрахунку середнього розміру пор за допомогою рівнянь типу Гагена–Пуазейля. Натомість проточні комірки значно точніше моделюють реальні умови експлуатації мембран, забезпечують стабільніші гідродинамічні умови та дають змогу більш коректно визначати розподіл пор за розмірами, зокрема для тонких селективних шарів асиметричних мембран.

Залежність потоку крізь мембрану в методі проточної порометрії

Прийняті в методі припущення вносять певні похибки в оцінювання середнього розміру пор УФ мембран. Зокрема, звивистість реальних пор призводить до занижених значень їхніх розмірів у розрахунках. До занижених результатів призводить і відмінність у загальній та ефективній пористості мембран унаслідок орієнтаційної впорядкованості пор.

Зменшення величини ефективної пористості порівняно зі значеннями, які використовують у розрахунках, а отже, і заниження результатів, зумовлене наявністю в мембранах пристінних шарів зв'язаної води, які не беруть участі в течії.

Величина мінімальної різниці тисків, необхідної для початку потоку крізь мембрану P_{\min} , визначається змочуваністю мембрани рідиною та розміром найбільших пор (рис. 59).

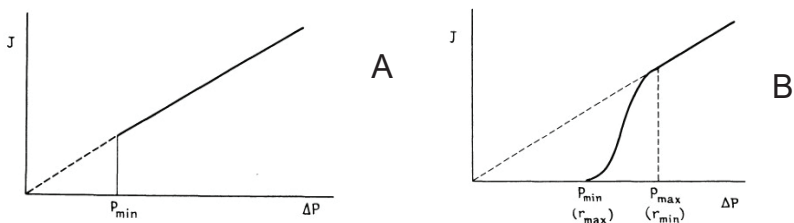


Рис. 59. Типові криві залежності J від ΔP :

A — мембрана з циліндричними порами певного діаметра: лінійна залежність $J \sim \Delta P$;
B — мембрана з розподілом пор за розмірами: на початку спостерігається поріг тиску P_{\min} ,
 після чого з'являється лінійна ділянка

P_{\min} залежить від змочуваності та розміру найбільших пор. При цьому:

$$P_{\min} = 2V/r_{\max}, \text{ а } P_{\max} = 2V/r_{\min}.$$

Розрахунок, проведений за даними лінійної ділянки залежності на рисунку, дасть величину середнього розміру пор мембрани, що для мембран із вузьким розподілом пор є достатньою характеристикою. Тобто саме лінійну ділянку використовують для визначення середнього розміру пор.

Товщина таких гідродинамічно нерухомих шарів зв'язаної води в пристінному просторі пор мембрани становить приблизно 1 нм, а отже, внесок цього чинника стає доволі відчутним для порівняно тонкопористих мембран. З іншого боку, асиметрія структури мембрани призводить до завищених значень середніх розмірів пор. Це певною мірою нівелює їх зниження внаслідок неврахування пристінних шарів води, звивистості та орієнтаційної впорядкованості пор.

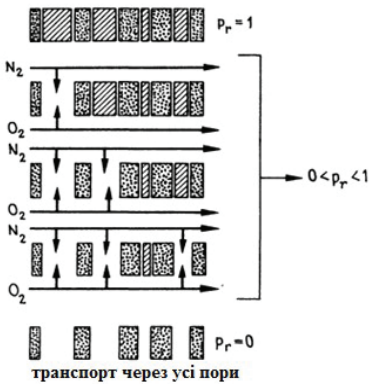
Розподіл пор за розміром є найбільш об'єктивною характеристикою пористої мембрани.

У проточній порометрії розподіл пор реконструюють із похідних залежності $J(\Delta P)$, але точність нижча, ніж у методів пермо- / термoporометрії чи адсорбції-десорбції.

Пермопорометрія

Пермопорометрія — один із найважливіших методів, що дає змогу визначити розмір та розподіл пор саме активного селективного шару мембрани, тобто тих пор, які реально беруть участь у перенесенні маси. На відміну від термопорометрії або ртутної порометрії, що характеризують сумарний об'єм пористості, включно з «глухими» та «мертвими» порами, метод пермопорометрії відсікає ці пасивні елементи структури. Саме тому він особливо цінний для аналізу асиметричних або композитних мембран, у яких селективний шар може бути надзвичайно тонким порівняно з опорним.

Основою методу є явище конденсації пари в порах за певного відносного тиску (рис. 60). Якщо відносний тиск $p_r = p/p_0$ дорівнює одиниці, тобто, якщо парціальний тиск робочої пари дорівнює тиску насичення, усі пори заповнені конденсованою рідиною. У цьому стані мембрана є суцільно заблокованою: газ через неї не проходить і потік через мембрану дорівнює нулю.



$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos \theta$$

$$J_k = (\pi n r^2 D_k \Delta p) / (RT \tau l)$$

$$D_k = 0.66 r \left[\frac{8RT}{\pi M} \right]^{0.5}$$

де n — кількість пор;

r — радіус пор;

D_k — коефіцієнт кнудсенівської дифузії;

τ — коефіцієнт звивистості;

l — товщина мембрани;

M — молекулярна маса газу

Рис. 60. Заповнення пор у пермопорометрії

На відміну від термопорометрії цей метод визначає характеристики не всіх пор мембрани (включно з «глухими»), а тільки активних, які беруть участь у транспортних процесах.

Пермопорометрія основана на блокуванні пор газом, здатним до конденсації з одночасною зміною потоку крізь мембрану. Важливо зберігати умову ненабрякання мембрани в парі, що використовується, оскільки тоді розміри пор будуть змінюватись, що призводитиме до помилок у їх вимірюванні. Також важливо підтримувати однаковий тиск пари по обидва боки мембрани. Рух газу крізь мембрану відбувається лише завдяки дифузії.

Принцип методу полягає в тому, що за відносного тиску p_r ($p_r = p/p_0$), що дорівнює одиниці, всі пори пористої мембрани заповнені рідиною і водночас не відбувається перенос газу крізь мембрану. З пониженням тиску сконденсований газ видаляється з найбільш крупних пор відповідно до рівняння Кельвіна, що дає змогу виміряти дифузійний потік газу крізь пори, що відкриваються. З подальшим зниженням відносного тиску більш дрібні пори стають доступними для дифузії газу. Зі зниженням відносного тиску до нуля відкриваються всі пори мембрани і вся сукупність пор бере участь у транспорті газу.

Для газового потоку через систему циліндричних пор рідини, що були заблоковані та поступово звільняються, застосовують рівняння Кнудсенівської дифузії:

$$J = \frac{n r^3}{3\tau l} \left(\frac{2RT}{\pi M}\right)^{1/2},$$

де n — кількість активних пор певного радіуса;

r — радіус пори;

τ — коефіцієнт звивистості;

l — товщина мембрани;

M — молекулярна маса газу.

Перевага методу пермопорометрії полягає в тому, що, вимірюючи зміну газового потоку за різних значень відносного тиску, можна розрахувати розподіл пор за розмірами селективного шару. Практично це означає, що для складних мембран, де верхній шар має пори 5–30 нм, а підкладка — 100–500 нм, пермопорометрія дає змогу «побачити» саме верхній шар, тоді як інші методи цю різницю розмивають.

Метод вимагає дотримання кількох важливих умов. По-перше, робоча пара не повинна спричиняти набрякання матеріалу мембрани, оскільки це змінює реальний розмір пор і призводить до некоректних результатів. По-друге, тиск пари повинен бути однаковим по обидва боки мембрани; лише тоді можна вважати, що перенесення газу відбувається виключно завдяки дифузії, а не конвекції.

Отже, пермопорометрія забезпечує той рівень точності, який дає змогу досліджувати селективні шари завтовшки в десятки або навіть кілька нанометрів, що робить метод незамінним у сучасній мембранній науці.

Визначення ефективної товщини селективного шару мембрани

У багатьох випадках мембрана складається з кількох структурних шарів: пористої підкладки та тонкого селективного шару, у якому зосереджена основна частина гідравлічного опору. Саме цей верхній шар відповідає за селективність, і тому важливо визначити його ефективну товщину, тобто ту товщину, яка була б еквівалентною за гідравлічним опором однорідному матеріалу.

Ефективну товщину селективного шару позначають l_s . Її визначають на основі залежності гідравлічного потоку від молекулярної маси речовин, що проходять крізь мембрану. У теорії полімерних розчинів використовують рівняння Марка–Куна–Хаувінка, яке пов'язує характеристичну в'язкість макромолекули з її молекулярною масою:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

Для розрахунку товщини шару застосовують модифіковане рівняння:

$$l_s = K \left(\frac{\varepsilon_{\text{еф}}}{V} \right) M^{0.76},$$

$$K = \frac{\lambda^2 K_1 \Delta P}{8\eta},$$

де λ — відношення розміру частинок до розміру пор;

K_1 — коефіцієнт у рівнянні Марка–Куна–Хаувінка;

$\varepsilon_{\text{еф}}$ — ефективна пористість селективного шару;

V — об'єм рідини, що проходить через одиницю площі за певного тиску;

M — молекулярна маса солей або білків, що використовуються як модельні молекули.

На практиці залежність $\lg V$ від $\lg M$ має вигляд прямої лінії, тангенс кута нахилу якої дорівнює 0,76 — показнику степеневі залежності. За вертикальним зміщенням цих прямих і визначають ефективну товщину селективного шару.

Такий підхід дає змогу оцінювати структурні зміни мембран після хімічної модифікації, термічного впливу або старіння. Він також є корисним для контролю якості промислових партій ультрафільтраційних мембран.

Методи калібрування пористих мембран

Калібрування мембран передбачає визначення того, які молекули або частинки певного розміру вони здатні пропускати або затримувати. Для УФ мембран основною характеристикою є молекулярно-масове відсікання (*cut-off*) — молекулярна маса речовини, яка затримується мембраною на 90 %, 95 % або 99 % (рис. 61).

Як стандартні *речовини-калібранти* використовують глобулярні білки, гнучколанцюгові полімери (наприклад, β -лактоглобулін, альбуміни, поліетилен-гліколи, декстрини, полівінілпіролідони).

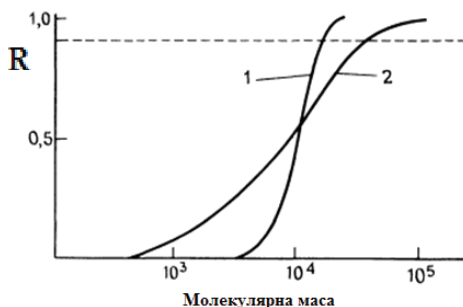


Рис. 61. Криві молекулярно-масового відсікання для мембран із вузьким (1) та широким (2) розподілом пор

Молекулярно-масова крива затримання має S-подібний вигляд (рис. 62).

Ширина цієї кривої відображає ступінь неоднорідності мембрани та виражається через дисперсію пор:

$$\lg \left(\frac{M_{0.9}}{M_{0.1}} \right) = \sigma,$$

де $M_{0.9}$ — молекулярна маса з 90 % затриманням;

$M_{0.1}$ — молекулярна маса з 10 % затриманням;

σ — дисперсія розподілу.

Що менша дисперсія, то вужчий розподіл пор і вища селективність.

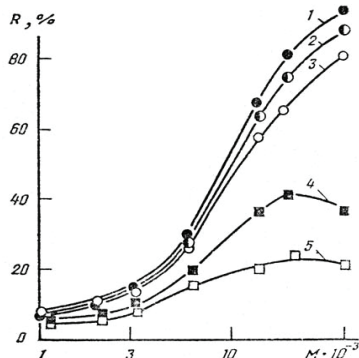
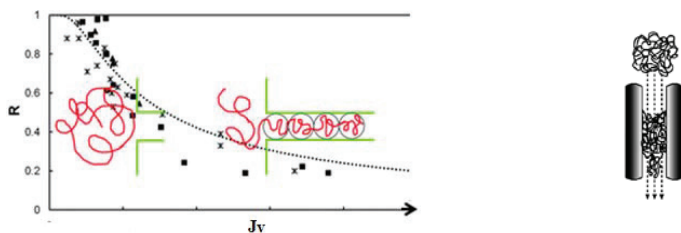


Рис. 62. Криві молекулярно-масового затримання мембран УАМ-300, отримані з використанням ПЕГ різної молекулярної маси за 0,02 (1); 0,04 (2); 0,06 (3); 0,1 (4); 0,13 (5) МПа

Деформація макромолекулярного клубка деяких полімерів відбувається під час проникнення через пору (рис. 63). Під дією потоку води клубок змінює конформацію, і молекула навіть із великою молекулярною масою проникає через мембрану. Знизити цей ефект можна використанням невеликого робочого тиску.



Залежність коефіцієнта затримання від величини об'ємного потоку крізь мембрану

Деформаційна та орієнтаційна дія потоку на форму макромолекулярного клубка

Рис. 63. Деформація макромолекулярного клубка в потоці

З підвищенням тиску, а отже, і зростанням рівня гель-поляризації, відбувається зміщення кривих молекулярно-масового затримання (ММЗ) у ділянку більш низьких молекулярних мас (рис. 64).

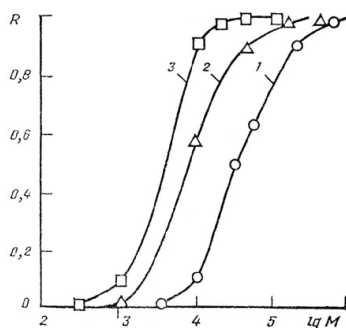


Рис. 64. Криві ММЗ УФ мембран УАМ-400, отримані з використанням модельної суміші глобулярних білків за робочих тисків 0,08 (1); 0,1 (2); 0,2 (3) МПа

Суттєвий вплив на продуктивність процесу розділення має концентрація розділювальної суміші. Для розчинів ПЕГ із більшою концентрацією спостерігається різке зниження продуктивності з підвищенням тиску внаслідок концентраційної та гелевої поляризації в примембранному шарі (рис. 65).

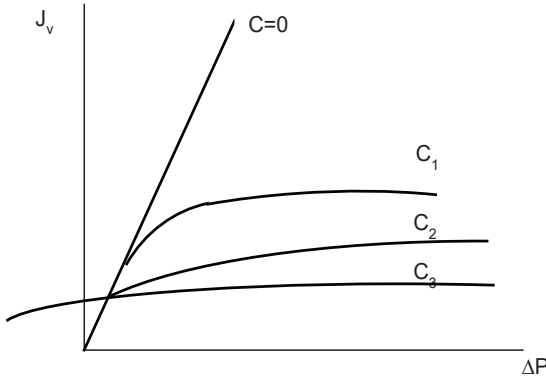


Рис. 65. Вплив величини ΔP на об'ємний потік води крізь мембрану чистій воді та розчинів ПЕГ різної концентрації, де $C_1 < C_2 < C_3$

Для розчинів ПЕГ залежність продуктивності від робочого тиску різко виходить на плато, тоді як для чистій воді вона лишається лінійною.

Вплив концентрації низькомолекулярних солей на коефіцієнт затримання

Підвищення концентрації низькомолекулярних солей у вихідному розчині спричиняє комплекс змін фізико-хімічного середовища, які безпосередньо впливають на коефіцієнт селективності мембрани. Основним механізмом цього впливу є здатність йонів солей ефективно екранувати електричні заряди як макромолекул, так і поверхні мембрани. У результаті зменшується товщина подвійного електричного шару, що призводить до ослаблення електростатичного відштовхування між молекулами в розчині.

Макромолекули, зокрема білки або гнучколанцюгові полімери, починають частково колапсувати, змінюючи свою конформацію на компактнішу, або утворювати агрегати іншого характеру, що зменшує їхній гідродинамічний радіус. Оскільки діаметр макромолекули стає меншим, вона легше проходить крізь пори мембрани, і фактична селективність знижується. Зменшенню коефіцієнта затримання також сприяє ослаблення гідратаційних оболонок навколо молекул та поверхні мембрани: йони відбирають частину води на гідратацію, тим самим зменшуючи ефективний «водний» об'єм макромолекули. У сукупності ці ефекти призводять до того, що зі збільшенням солемісту розчину мембрана демонструє меншу здатність утримувати високомолекулярні компоненти, навіть за незмінних гідродинамічних умов. У багатьох випадках збільшення концентрації солей зумовлює також зменшення електростатичного бар'єру для проходження заряджених частинок, тому мембрана, що в чистій воді демонструє високий ступінь затримання білків або полімерів, у сольових розчинах виявляється менш селективною. Саме тому в калібруванні та оцінюванні характеристик мембран завжди враховують склад робочого середовища: зміна йонної сили навіть у діапазоні 0,01–0,1 М може радикально змінити форму кривої затримання та зсунути значення молекулярно-масового відсікання в бік нижчих молекулярних мас.

Вплив перемішування на зміну продуктивності мембрани

Інтенсивність перемішування робочого розчину є критичним фактором, що визначає фактичну продуктивність мембранної системи, оскільки саме перемішування регулює товщину дифузійного прикордонного шару біля поверхні мембрани (рис. 66).

Під час фільтрації макромолекули та колоїдні компоненти неминуче накопичуються поблизу мембранної поверхні, утворюючи концентраційний градієнт, а за достатньої концентрації — поверхневий гелевий шар. Цей шар

відіграє роль додаткового опору масоперенесенню, обмежуючи реальний об'ємний потік через мембрану значно сильніше, ніж сама пориста структура.

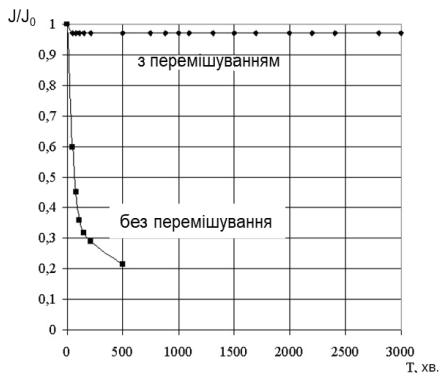


Рис. 66. Залежність впливу перемішування та його швидкості на зміну продуктивності мембрани

Зі збільшенням швидкості перемішування турбулентність у пристінній ділянці зростає, що веде до зменшення товщини концентраційного шару, інтенсифікації відтоку макромолекул від мембрани та перерозподілу частинок у потоці. Як наслідок, гель-поляризація слабшає, а продуктивність мембрани наближається до значення, визначеного виключно її внутрішньою гідравлічною проникністю. Однак цей ефект має межу: починаючи з певної критичної швидкості перемішування, подальше збільшення турбулентності вже не дає помітного приросту потоку, оскільки гелевий шар майже повністю усунутий і обмежувальним фактором стає сама структура пор та їхня звивистість. Надмірне перемішування з практичного погляду небажане, оскільки воно може спричинити зсувні деформації чутливих білкових і полімерних молекул, підвищувати енергоспоживання та навіть стимулювати руйнування ламінарних ділянок потоку, не збільшуючи продуктивності. Тому оптимальна швидкість перемішування — це компроміс між мінімізацією концентраційної поляризації та збереженням фізичної цілісності компонентів розчину й економічністю процесу. У підсумку правильне налаштування перемішування забезпечує

стабільний високий потік, рівномірне навантаження на мембрану та відтворюваність результатів вимірювань.

Метод продавлювання розчину з частинками відомих розмірів

Для первісного оцінювання пор мембрани можна провести дослідження її селективності щодо калібранта з відомим розміром частинок. Розрахунок проводять за рівнянням Феррі, припускаючи, що частинки калібранта мають сферичну форму і відсутня адсорбція частинок на матеріалі мембрани.

Рівняння Феррі:

$$R = [\lambda (2 - \lambda)]^2$$
$$\lambda = r_m / r_n, \lambda_{кр} \sim 0,25$$

де R — коефіцієнт селективності мембрани щодо певної речовини;
 r_m, r_n — радіуси молекули та пори відповідно.

Рівняння Ейнштейна–Сіма застосовують для визначення ефективного радіуса пор мембран за результатами проникності рідини або газу крізь пористе середовище. Воно пов'язує макроскопічну гідравлічну проникність із мікроскопічними параметрами структури пор, враховуючи, що перенесення відбувається не лише через прямолінійні канали, а й через звивисту, розгалужену систему пор. У спрощеному вигляді рівняння є таким:

$$k = \frac{\varepsilon r^2}{8 \tau},$$

де k — коефіцієнт проникності середовища;
 ε — пористість;
 r — ефективний радіус пор;
 τ — звивистість каналів.

Використовуючи експериментально визначене значення k та відомі пористість і звивистість (або їхні типові оцінки), можна обчислити радіус пор, що відповідає реальним умовам транспортування рідини. Це рівняння особливо важливе для калібрування мембран, оскільки дає змогу визначити не геометричний, а саме гідродинамічно значущий радіус пор, адже саме від нього залежать фактична швидкість фільтрації та селективність мембрани.

ТЕМА 9. Забруднення, отруєння, регенерація мембран

Фактори, що впливають на мембранні процеси

На механізм селективної проникності мембран впливають такі фактори: *тиск, температура, гідродинамічні умови, електричні та магнітні поля, ультразвукові хвилі* та ін. Вибір *робочого тиску* залежить від виду процесу, природи та концентрації розчину, що розділяється, типу мембрани, конструкції апарату, гідравлічного опору міжмембранного каналу, дренажу і т. д.

У результаті впливу тиску на полімерні мембрани спостерігаються значні залишкові деформації. *Усадка структури мембрани* особливо помітна в перші години її роботи. Вона *знижує проникність і підвищує селективність*.

Практично сталий режим за проникністю і селективністю зазвичай настає через 4–5 годин експлуатації.

Вплив температури на мембранні процеси

Аналіз даних про вплив температури на селективність і проникність ацетатцелюлозних мембран при розділенні розчинів неорганічних речовин показує, що з підвищенням температури до 50 °С проникність мембрани спочатку збільшується обернено пропорційно в'язкості рідини, а потім зменшується і за 85 °С падає до 0 (рис. 67).

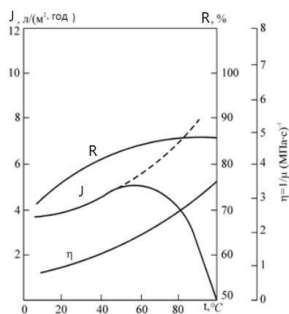


Рис. 67. Залежність селективності та проникності ацетатцелюлозної мембрани від температури і в'язкості 1 % розчину NaCl за тиску 12 МПа

Однак при розділенні розчинів органічних речовин підвищення температури призводить до збільшення рухливості молекул води і не впливає на дисперсійні сили, тому селективність зростає. Це відбувається тому, що з підвищенням температури збільшується ймовірність зіткнення неполярних молекул і утворення великих молекулярних комплексів унаслідок додаткової гідрофобної взаємодії. Утворені комплекси, міцно зв'язуючись із поверхнею полімеру, блокують пори, зменшуючи в них поперечний переріз потоку рідини та питому проникність мембрани.

Вплив концентрації розчинених речовин на мембранні процеси

На робочі характеристики мембран (продуктивність і селективність) впливає концентрація розчинених речовин. Зі збільшенням концентрації підвищується осмотичний тиск розчину, а отже, знижується ефективна рушійна сила процесу розділення; крім того, збільшується в'язкість, у результаті чого зменшується коефіцієнт масовіддачі. Можливі й інші ускладнення процесу. Тому правильний вибір робочого інтервалу концентрацій — найважливіша передумова нормальної експлуатації мембранних апаратів.

На рисунку 68 наведено криві, що характеризують залежність селективності та проникності ацетатцелюлозних ЗО мембран від концентрації розчинених речовин.

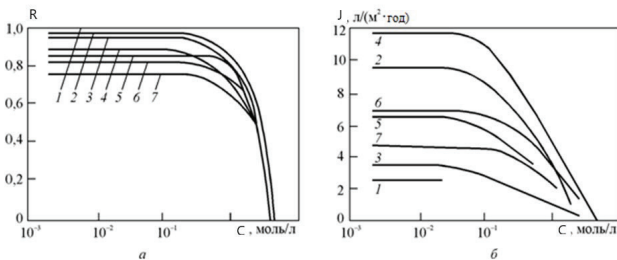


Рис. 68. Залежність селективності (а) і проникності (б)

ацетатцелюлозної мембрани від концентрації солі у вихідному розчині:

1 — CaSO_4 ; 2 — CaCl_2 ; 3 — CaCl_2 ; 4 — NaCl ; 5 — KCl ; 6 — NaNO_3 ; 7 — KNO_3

Як впливає із залежностей, показаних на графіках (рис. 68), у ділянці невисоких концентрацій селективність і проникність мембран залишаються практично постійними, а потім із зростанням концентрації знижуються.

Сталість селективності за невисоких концентрацій спостерігається і для розчинів органічних речовин.

У більшості випадків ЗО можна ефективно використовувати за концентрації електролітів, що не перевищує 5–10 % для одновалентних солей, 10–15 % — для двовалентних і 15–20 % — для багатовалентних солей.

Для УФ концентрації, за яких процес відбувається ще доволі ефективно, не перевищують 10–15 %, а для МФ — 20–50 %.

Вплив електричного поля на баромембранні процеси

Накладання електричного поля на баромембранні процеси суттєво впливає на перенесення речовини через мембрану і відповідно — на селективні властивості мембран, адже розчинені речовини, що підлягають розділенню або концентруванню ЗО чи УФ, зазвичай мають заряд (розчини електролітів, білків тощо). Часто несуть заряд і мембрани, які використовують у цих процесах.

Ефекти, що спостерігаються за таких умов, залежать від типу системи розділення, структури мембрани, виду підведеного до мембрани електричного поля та інших факторів.

Вплив рН на мембранні процеси

Ацетатцелюлозні мембрани мають невеликий негативний заряд. Тому вважають, що зміна рН розчину може впливати на технологічні характеристики мембрани, передовсім на селективність.

Крім того, рН впливає на товщину граничних шарів рідини, що значною мірою теж визначає селективні властивості мембрани. Мінімальна селективність ЗО мембран при розділенні розчинів електролітів спостерігалася за рН = 5–6.

Вплив рН на процес ультрафільтрації білка дуже суттєвий. Тому для різних розчинів білків оптимальні значення рН повинні бути різними, і їх встановлюють експериментально.

Поляризаційні явища на мембранах

Поляризаційними називають явища, що виникають у тонкому шарі розділюваної суміші, поблизу поверхні мембрани через її напівпроникність.

Оскільки через мембрану проходить один компонент, а другий нею затримується, обов'язково відбувається зміна співвідношення концентрацій в об'ємі вихідного розчину.

Зрештою, це і є метою проведення процесу мембранного розділення, але ці зміни розподілені в об'ємі розчину занадто нерівномірно.

Розглянемо типову картину такого розподілу по компоненту, який затримується мембраною (рис. 69).

Уздовж мембрани рухається потік вихідного розчину з об'ємною витратою W , м³/с і з концентрацією по затримуваному компоненту C_o . Під дією рушійної сили (градієнт тиску) через мембрану проникає потік пермеату J з концентрацією компонента $C_p < C_o$. Через те що відтік води відбувається з прилеглого до мембрани шару розчину, в цьому шарі концентрація компонента зростає в міру наближення до поверхні мембрани.

На рисунку 69 показано стаціонарний процес за умови $W = const$, $J = const$. Товщина шару, в якому стає помітним зростання C , становить δ , а максимальна концентрація на поверхні мембрани — C_m . Завдяки тому, що $C_m > C_o$, відбувається дифузійне перенесення компонента від мембрани в ядро потоку $D dc/dx$.

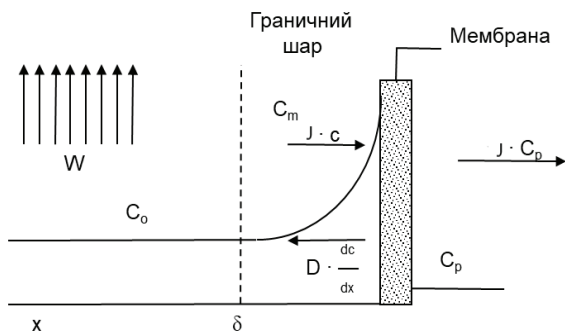
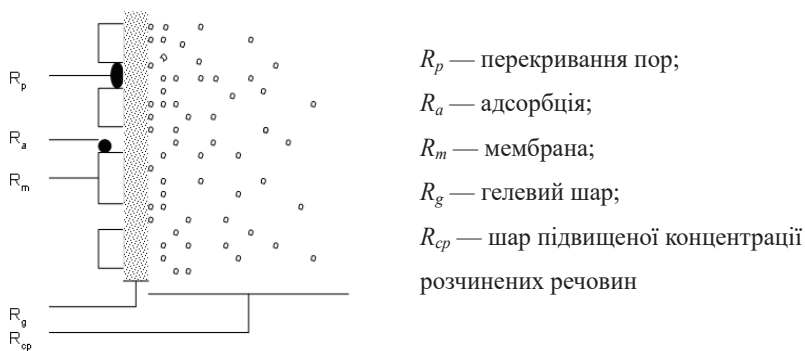


Рис. 69. Розподіл речовини, що затримується біля поверхні мембрани

Такий характер зміни концентрації буде однаковий для будь-якого затриманого мембраною компонента — неорганічних йонів і солей, водорозчинних органічних сполук, зокрема високомолекулярних, для колоїдних і зважених частинок. Зрозуміло, що всі баромембранні процеси супроводжуються поляризаційними явищами. Відмінності будуть у тому, що різні речовини по-різному поведуться при концентруванні: у деяких може бути перевищена межа розчинності і вони випадатимуть в осад, деякі утворюють просторові сітки і перетворюються на гель, деякі починають накопичуватися на мембрані завдяки адсорбції і поверхневим силам. На рисунку 70 умовно показано ці ситуації у вигляді додаткових опорів масоперенесенню через мембрану.



- R_p — перекривання пор;
- R_a — адсорбція;
- R_m — мембрана;
- R_g — гелевий шар;
- R_{cp} — шар підвищеної концентрації розчинених речовин

Рис. 70. Різні типи опорів масоперенесенню через мембрану

Питома продуктивність мембрани в загальному вигляді виражається рівнянням:

$$G = \Delta P / (\eta \cdot R_t),$$

де η — в'язкість; $R_t = R_p + R_a + R_m + R_g + R_{cp}$ — загальний опір масоперенесенню.

В ідеальному випадку $R_t = R_m$, але на практиці завжди трапляються й інші типи опору. Ясно, що їхнім наслідком є зниження продуктивності мембран і установок, тому з поляризаційними явищами потрібно боротися.

У процесі розділення рідинних систем крізь мембрану проходить переважно розчинник, а розчинена речовина затримується мембраною. При цьому концентрація розчиненої речовини в граничному шарі біля поверхні мембрани підвищується. Підвищення концентрації відбувається доти, доки дифузійний потік розчиненої речовини з граничного шару в розчин, що розділяється, не врівноважиться конвективним потоком розчиненої речовини до мембрани із встановленням динамічної рівноваги.

Концентраційна поляризація

Відношення концентрації розчиненої речовини біля поверхні мембрани до її концентрації в розчині називають концентраційною поляризацією (КП). Вплив КП на процеси мембранного розділення негативний, тому що підвищення концентрації розчиненої речовини біля поверхні спричиняє збільшення осмотичного тиску розчину і знижується рушійна сила процесу розділення. Крім того, можливе випадання в осад на мембрані важкорозчинних солей, гелеутворення високомолекулярних сполук, що призводить до необхідності очищення або заміни мембран (рис. 71).

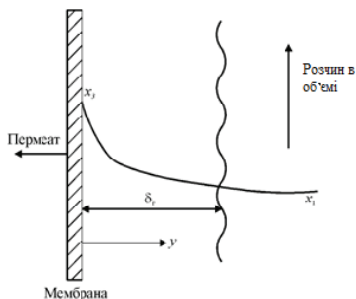


Рис. 71. Розподіл концентрації розчиненої речовини біля поверхні мембрани

Гелева поляризація

Коли ми маємо справу з розчинами високомолекулярних сполук (ВМС), тобто здійснюємо процес УФ, за певної концентрації починається міжмолекулярне асоціювання ВМС з утворенням просторової сітки. Цей стан речовини називають гелем, він виникає внаслідок зменшення гідратних оболонок функціональних груп молекул ВМС і реалізації водневих зв'язків між молекулярними ланцюгами.

Для розчинів ВМС існує характеристична концентрація гелеутворення — C_g , за якої всередині гелю немає вільної води, ця система має певну щільність, в'язкість та інші параметри.

На рисунку 72 представлено схему в умовах сформованого шару гелю на мембрані.

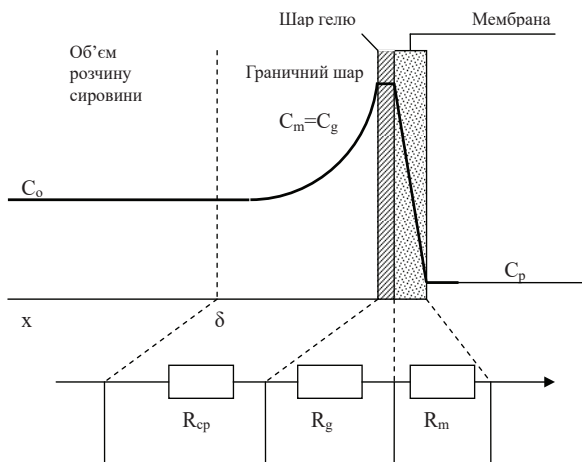


Рис. 72. Розподіл концентрацій затриманого компонента в умовах наявності шару концентраційної поляризації (КП) та гелевого шару (ГП)

Поява ще одного опору R_g перенесенню речовини через мембрану знижує продуктивність мембрани. У самому гелевому шарі концентрація постійна і дорівнює C_g . Явище стали називати «гелева поляризація» (ГП). Якщо в умовах ГП підвищити робочий тиск, то величина C_g не зміниться, тоді як товщина гелевого шару збільшиться і сам гелевий шар ущільниться. Звісно, зросте величина R_g , а з якогось моменту шар гелю стане лімітуючим фактором.

Осадоутворення на мембрані

З розглянутих вище обставин можна зробити висновок, що і КП, і ГП — це оборотні і стаціонарні явища. Далі з'ясуємо, як можна зменшувати вплив КП і ГП, але в будь-якому разі питома продуктивність мембрани після формування шару КП і потім шару ГП знизиться і далі залишатиметься постійною. На практиці ж часто спостерігається безперервне зниження продуктивності, як показано на рисунку 73.

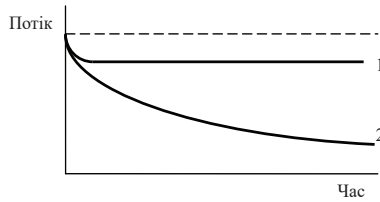


Рис. 73. Зміна питомої продуктивності мембран у часі: розрізняють внески КП і ГП (1), а також осадоутворення на мембрані (2)

Саме накопичення осадів (відкладень) на поверхні мембрани є причиною неухильного падіння проникності.

Що може осідати на мембрані?

На мембрані можуть осідати:

- гетерогенні частинки, які вже є в розподілюваному розчині: колоїди і зважені неорганічні та органічні речовини (гідроксиди металів, оксиди, пісок — SiO_2 , мікроорганізми, асоціати органічних речовин і ВМС, різний пил і т. п.);
- сполуки, які утворюються в шарі КП через перевищення межі розчинності — CaSO_4 , CaCO_3 , Mg(OH)_2 , білкові глобули;
- адсорбовані на матеріалі мембрани речовини: гумінові сполуки, білки, інші макромолекули, ПАР, які формують мономолекулярні блокувальні шари.

Інтенсивність формування і міцність утримання відкладень на мембрані залежить від заряду поверхні, ступеня її гідрофільності, наявності умов для зародження кристалоутворення, розмірів частинок і пор, концентрації частинок, температури і рН, можливості полімеризації на поверхні та інших факторів. Загальної теорії цих процесів немає, тому в інженерних розрахунках користуються експериментальними методами оцінювання забиття пор мембрани.

Способи зниження впливу поляризаційних явищ

Поляризаційні явища знижують і питому продуктивність мембрани, і часто ефективність розділення. Тому прагнення зменшити їхній вплив зумовлене бажанням підвищити економічну привабливість мембранної технології.

Принципово треба враховувати, що будь-які технічні рішення потребують додаткових витрат — і енергетичних, і фінансових. Прибутковість від використання має бути більшою, ніж витрати на впровадження.

Способи зниження впливу поляризаційних явищ можна розділити на три групи:

- 1) попередня обробка розподілюваних розчинів;
- 2) зміни параметрів проведення процесу;
- 3) регенерація мембран.

Попередня обробка розподілюваних розчинів

Способи першої групи ґрунтуються на тому, що змінюється склад вихідного розчину або попереднім виведенням певних компонентів, або додаванням речовин, що змінюють поведінку компонентів при концентруванні.

1. Якщо головне завдання — *знесолення розчину*, то з нього потрібно вивести всі компоненти, здатні утворити гелі або відкладення на мембрані. Для цього використовують фільтрування, коагуляцію з відстоюванням, центрифугування. Вдалим рішенням є каскадна фільтрація — спочатку на сітці з комірками 10–20 мкм, потім МФ — 0,2–0,5 мкм, потім УФ — 0,005–0,01 мкм.

2. *Знезалізнення розчинів*. Обов'язкове, оскільки іржа на мембрані утворює гелі, часто незворотні. Тому потрібно в розчин спочатку ввести окислювач — O_3 , O_2 , інші, які залізо двовалентне окислять до тривалентного,

втримати розчин до утворення пластівців $\text{Fe}(\text{OH})_3$, далі відфільтрувати і тільки потім подавати на мембрани.

3. *Виведення розчинених органічних компонентів* адсорбцією на активованому вугіллі, цеолітах та інших молекулярних сорбентах.

4. *Зміна кислотності розчинів.* Досягають цього додаванням у розчин кислоти або лугу. При цьому може змінитися здатність до гелеутворення, межі розчинності, конформація молекул і т. п., що запобігає випаданню осаду або появі гелю.

5. *Введення інгібіторів осадоутворення.* Зазвичай це роблять для запобігання випаданню солей жорсткості — сульфатів і карбонатів Ca і Mg .

Зміни параметрів проведення процесу

Друга група способів є наслідком теоретичної моделі КП і ГП — це зміна параметрів проведення процесу роботи мембран.

Що вища питома продуктивність мембрани і менший коефіцієнт масовіддачі від ядра потоку до мембрани, то сильніший вплив КП. Суть більшості способів цієї групи зводиться до інтенсифікації відводу затриманих компонентів від мембрани в ядро потоку, тобто до зниження C_m .

6. *Зменшення питомої продуктивності мембрани* є ефективним способом. Цього досягають зниженням рушійної сили процесу або вибором мембрани з меншим розміром пор. Недоліки — необхідність збільшення загальної потрібної площі мембран для забезпечення заданої продуктивності.

7. *Підвищення температури розділюваного розчину*, що призводить до зниження його в'язкості і збільшення коефіцієнта дифузії. Недолік — великі енерговитрати.

8. Підвищення швидкості потоку вздовж мембрани до досягнення турбулентного режиму. Водночас у потоці виникають поперечні вихори, які створюють конвективне перенесення рідини від мембрани в ядро потоку (заміна молекулярної дифузії конвективною дифузією). Це корисно з погляду КП.

9. Розміщення над мембраною турбулізуючих вставок — гофрованих, спіральних, перфорованих. За оцінками, турбулізатори можуть збільшити коефіцієнт масовіддачі в 4–10 разів. На рисунку 74 показано принципову дію турбулізаторів у міжмембранному каналі.

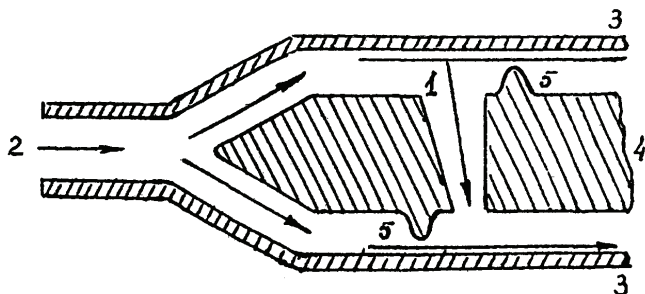


Рис. 74. Турбулізуюча вставка в каналі між мембранами:

1 — отвір для перетоку; 2 — вхід у канал; 3 — напівпроникні мембрани;

4 — пластина турбулізатора; 5 — дроселюючий виступ

10. Введення в потік гетерогенних частинок — найкраще бульбашок газу, які по ходу потоку вібрують і сприяють розмиванню поляризаційних шарів.

11. Застосування механічної вібрації інфра- та ультразвукового діапазону. Випромінювач вібрації можна розташувати в потоці і передавати коливання по рідині, можна піддавати вібрації саму мембрану.

12. Ефективним способом зняття поляризаційних явищ є рухома мембрана. Найпростіший тип руху — обертання. Мембранний елемент виконують

у вигляді двостороннього диска і обертають зі швидкістю 500–1000 об/хв. Пермеат виходить через порожнистий вал, а між сусідніми мембранними дисками встановлюють нерухомі кільця-турбулізатори.

У щілинних зазорах між мембраною і турбулізаторами зароджуються так звані вихори Тейлора, що забезпечують інтенсивну турбулізацію та відповідне збільшення коефіцієнта масовіддачі β . Недолік — протидія відцентрової сили всередині мембранних елементів потоку пермеату.

13. Більш простою динамічною дією є *обертання турбулізаторів* над поверхнею мембрани. Турбулізатори виконані у вигляді перфорованих дисків, під час обертання яких в отворах виникають турбулізуючі вихори, спрямовані до поверхні мембран. Швидкість обертання доволі мала — 200–400 об/хв.

Регенерація мембран

Третя група способів ґрунтується на періодичному відновленні розділювальних властивостей мембрани завдяки очищенню її від накопичених нашарувань, тобто регенерації мембран. Вибір способу такого очищення залежить від механічних та хімічних властивостей мембрани.

14. *Гідравлічне очищення зворотним потоком пермеату*. Йдеться про періодичну подачу пермеату з-під мембрани в камеру вихідного розчину. При цьому в камері знімають тиск, але продовжують прокачувати розчин. Схему такого очищення показано на рисунку 75.

Спосіб можна застосовувати для мембран із високою механічною міцністю.

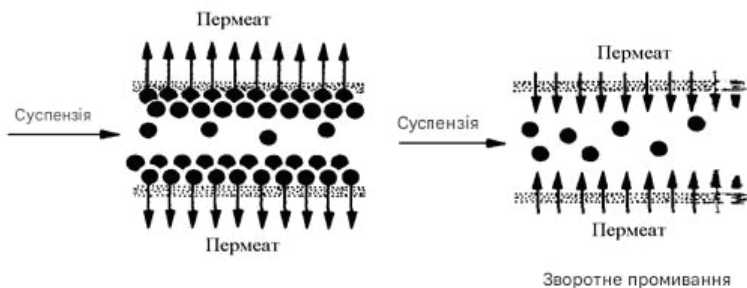


Рис. 75. Принцип зворотного промивання

15. *Гідравлічне очищення реверсивним потоком концентрату.* Йдеться про періодичну зміну напрямку руху вихідного потоку вздовж мембрани.

16. *Механічне очищення мембран за допомогою м'яких губчастих тіл,* які проштовхуються вздовж мембрани потоком вихідного розчину, знімаючи з поверхні гелеві та осадові утворення.

17. *Хімічне очищення мембран* періодичним заповненням міжмембранних каналів хімічними реагентами, що розчиняють утворені відкладення. Дуже важливо правильно вибрати мийний засіб, який би не розчиняв мембрану, а також підібрати його концентрацію та режим миття.

Найбільш уживані засоби:

- кислоти — ортофосфатна, лимонна, хлоридна;
- луги — сода, натрій гідроксид;
- комплексоутворювачі — етилендіамінтетраоцтової кислоти;
- поверхнево-активні речовини;
- дезінфікуючі речовини — H_2O_2 , $NaOCl$;
- ферменти для прискорення гідролізу;
- чиста вода.

Попередня обробка вихідної суміші

Пристрої для попередньої обробки необхідні для запобігання блокуванню мембран нерозчинними або осадоутворюючими компонентами. Зазвичай потрібно брати до уваги такі можливі проблеми:

- осадження солей жорсткості та солей силікатної кислоти;
- відкладення гідроксидів металів, передовсім заліза;
- відкладення плівки мікроорганізмів і мікрободоростей;
- виведення окислювачів, передовсім хлору;
- блокування мембрани механічними частинками, передовсім оксидами кремнію.

Залежно від конкретних обставин до складу мембранних установок вводять блок попередньої обробки різної комплектації: механічні фільтри (зернистого шару або патронні, іноді мембранні); адсорбційні колони (активоване вугілля, цеоліти, сульфувугілля); дозатори та змішувачі допоміжних реагентів (кислота або луг, інгібітори осадоутворення, коагулянти та флокулянти).

Регенерація мембран і миття обладнання

Для кожного конкретного випадку вибирають метод регенерації мембран та режим миття обладнання, що визначає комплектацію установки. Розглянемо різні варіанти цих рішень.

Регенерація мембран призначена для періодичного звільнення їхньої поверхні від осадів і відкладень та відновлення початкової продуктивності установки. Зазвичай це роблять після досягнення деякого критичного мінімуму продуктивності, після чого регенерація починається автоматично.

Методи регенерації мембран у промислових умовах

Регенерація зворотним потоком пермеату. Спосіб доволі ефективний, але можливий тільки в тих випадках, коли забезпечені умови збереження цілісності мембрани. Імпульс зворотного потоку створюється на дуже короткий час — до 10 секунд, тобто, по суті, це гідравлічний удар. Створюють його стисненим повітрям, тиск якого має бути на 2–5 атм вищим від робочого, тобто мембранна установка продовжує працювати. До складу установки потрібно ввести компресор, ресивер і гідроакумулятор.

Регенерація реверсивним потоком концентрату. У комплектацію установки входить циркуляційний контур зі спеціальним двостороннім поршневым насосом.

Регенерація накладенням різних вібрацій. До складу установки входять генератори і випромінювачі коливань.

Регенерація подачею в проточні камери бульбашок повітря або вуглекислого газу. Вихідний потік насичується розчинним газом під тиском вищим за робочий, а перед мембранним апаратом тиск знижується до робочого, і розчинений газ виділяється бульбашками. Установку оснащують компресором, сатуратором і дроселювальним пристроєм. Як сатуратор може бути використаний мембранний апарат з МФ керамічними мембранами.

Найчастіше на практиці використовують хімічні методи регенерації мембран, тобто миття. Ефективність цих методів зумовлена правильністю вибору реагентів, які переводять відкладення на мембранах у розчинну форму, але не взаємодіють із матеріалом мембран. Вибір реагентів є важливою частиною розроблення загальної технології мембранного розділення на нових об'єктах.

Зазвичай процедура миття є багатоступеневою і займає доволі тривалий час. Для її здійснення до складу установки вводять мийну станцію, в якій є обладнання для приготування розчинів (ємності з мішалками), їх фільтрування та дозування.

ТЕМА 10. Застосування мембран

Синтетичні мембрани — як полімерні, так і неорганічні — посідають важливе місце серед сучасних засобів розділення, очищення та селективного транспорту речовин у різних технологічних процесах. Їхні властивості: контрольована пористість, селективність, хімічна та термічна стійкість — визначають широке коло застосувань у промисловості, охороні довкілля, медицині та біотехнологіях. Через це вивчення особливостей будови, функціонування та галузей застосування мембран є важливим елементом підготовки фахівців у галузі хімії та хімічних технологій.

Однією з найбільш розвинених і суспільно важливих сфер використання мембранних процесів є **водопідготовка та водоочищення**. Мембранні методи (МФ, УФ, ЗО, НФ) дають змогу здійснювати очищення природних, стічних та промислових вод без застосування реагентів, забезпечуючи високу ефективність знесолення, видалення органічних забрудників, зважених частинок і мікроорганізмів. Завдяки компактності обладнання мембранні системи широко використовують у централізованих та локальних системах водопостачання.

На ринку спостерігається і абсолютне, і відносне зростання всіх мембранних процесів, за винятком МФ. Це можна пояснити тим, що МФ переважно відіграє допоміжну роль для попереднього очищення розчинів, з нею конкурують тонкі фільтри зернистого шару, які легше регенерувати, а також нові фільтрувальні матеріали типу металевих сіток.

Перспективи зростання будь-якого продукту на ринку зумовлені глибиною наукової та технічної розробки, його перевагами перед конкурентним продуктом. Зазвичай через появу нового кращого продукту відбувається спад продажів, хоча є приклади дуже великої тривалості життя продукту, особливо якщо фірми-виробники не шкодують коштів на його вдосконалення і модернізацію.

Під цим кутом зору розглянемо деякі традиційні і перспективні мембранні продукти, тобто технології з використанням мембранних процесів розділення.

Сьогодні величезну кількість різних органічних сполук — від спирту до антибіотиків — виробляють із простих речовин-субстратів, зазвичай вуглеводів, за допомогою біологічних каталізаторів-ферментів. Ферменти можуть бути виділені, очищені — і тоді йдеться про біоорганічний синтез, але вони можуть перебувати в складі живих мікроорганізмів — і тоді йдеться про мікробіологічний синтез. Загалом цей процес виробництва називають біотехнологією.

Біотехнологія розвивається неймовірно швидко і може взагалі змінити наше уявлення про цивілізацію. У технологічних схемах цих виробництв завжди є три стадії: ферментація (синтез продукту) — поділ реакційного середовища (відділення біомаси мікроорганізмів) — очищення і виділення продукту з культуральної рідини. Попри блискучі результати на першій стадії, весь прогрес біотехнології загальмувався на третій стадії. Проблема в тому, що більшість продуктів не переносять традиційних методів очищення, які використовують у хімічній промисловості. Мембранні технології тут — найкращі. Рівень розвитку такого поєднання — мембранної і біотехнології — відповідає 3-й стадії, розроблення мембранних біореакторів — на 1-й стадії.

На допоміжних стадіях дуже важлива «холодна» (мембранна) стерилізація як сировини, так і отриманих продуктів. Стерилізуючі мембрани повинні мати дуже вузький розподіл пор за розмірами, оскільки треба досягти ступеня стерилізації 10^{-10} – 10^{-15} . На жаль, мембран, що гарантують стерилізацію, поки що немає.

Важливою є роль мембран у **медичній галузі**, де їх застосовують у процедурах екстракорпорального очищення крові — гемодіалізі, гемофільтрації та плазмаферезі. Полімерні напівпроникні мембрани забезпечують селективне вилучення низькомолекулярних токсичних метаболітів та регулювання складу крові пацієнтів із хронічними захворюваннями нирок. Неорганічні мембрани досліджують як перспективні матеріали для біомедичних сенсорів та імплантованих систем довготривалого моніторингу.

У **фармацевтичній промисловості** мембрани використовують для очищення та концентрування біологічно активних речовин, біополімерів, ферментів і компонентів клітинних культур. Мембранні процеси забезпечують м'які умови розділення, зберігаючи структуру та функціональну активність чутливих молекул, що особливо важливо у виробництві біофармацевтичних препаратів.

Значного поширення мембранні методи набули в **харчовій промисловості**: їх застосовують для очищення та концентрування молочної продукції, стабілізації напоїв, освітлення соків, видалення мікробіологічних домішок і вилучення ароматичних компонентів. Застосування мембран дає змогу проводити операції розділення без термічного впливу, що сприяє збереженню харчової та біологічної цінності продуктів.

Мембранні процеси в харчовій промисловості слугують переважно для підвищення якості продуктів. Проблемами тут є посилені поляризаційні явища на мембранах і труднощі з тепловою стерилізацією устаткування. Проте є наочні приклади успішного використання мембран. А пік розвитку галузі ще попереду.

Найуспішніший приклад у *виноробстві* — освітлення червоних і особливо білих сухих вин. Практично всі ординарні вина Європи після ферментації очищають на керамічних МФ мембранах. Неправильний вибір мембрани може призвести до «обдирання» вина — втрати ним колірних і смакових властивостей.

Крім цього, мембранні процеси використовують:

- для концентрування виноградного сусла зворотним осмосом;
- для концентрування готового вина зворотним осмосом;
- для стабілізації вина (зниження обсіменіння) мікрофільтрацією.

Більшість прозорих соків проходять стадію «додавання блиску», тобто досягнення прозорості на керамічних УФ мембранах. Проблема в тому, що після преса сік містить волокна клітковини, пектини, білки, крохмаль, що зумовлюють його каламутність. Традиційний спосіб освітлення — відстоювання, процес дуже повільний і пов'язаний з великими втратами продукту. УФ знижує втрати до 3 % і дає змогу відмовитися від громіздких відстійників.

Оскільки заготівля соку — процес сезонний, його концентрують для тривалого зберігання, потім поступово відбирають, розбавляють водою і розливають у тару. Замість вакуум-випаровування використовують ЗО, який показує чудові результати: збереження в концентраті 97–99 % усіх розчинених речовин і до 90 % смакових легколетких компонентів, чого неможливо досягти вакуум-випаровуванням.

У молочній промисловості мембранна технологія розвивається дуже інтенсивно, її можна оцінити 4-ю стадією. Це пов'язано з тим, що тільки мембрана дає змогу зберегти сироваткові білки в різних продуктах. Практично скрізь замість незбираного молока намагаються використовувати його УФ-концентрати, які великою мірою звільнені від кальцієвих солей і лактози. Це істотно поліпшує реологічні і смакові якості сирів, кисломолочної продукції, сметани та ін. Дуже важливо також те, що збільшення удвічі концентрації білка означає подвоєння потужності заводу із сиру. На УФ-установках із керамічними мембранами отримують готові рідкі сири високої поживної цінності.

УФ-обробка незбираного молока в режимі діафільтрації дає змогу отримати безлактозне молоко, що дуже важливо для більшості дорослих людей, організм яких не сприймає лактози.

УФ-концентрування знежиреного молока дає змогу отримати прекрасну сировину для йогуртів, де потрібен підвищений вміст білка.

Великі перспективи має концентрування незбираного і знежиреного молока зворотним осмосом. У першому випадку отримують концентрати, які набагато дешевше упарити для отримання згущеного молока або висушити для молочного порошку. У другому випадку концентрати використовують для виробництва низькожирного морозива і сухого казеїну.

Виробництво цукру. Після варіння сировини утворюються цукрові сиропи, які перед кристалізацією цукру проходять очищення на ультрафільтраційних мембранах. Досягається абсолютна білизна продукту. Зворотний осмос використовують для попереднього концентрування сиропу.

Очищення рідких продуктів. На мембранах очищують оцет, розчини глюкози, горілку після адсорбційного очищення на активованому вугіллі, пиво після стадії бродіння, мінеральну воду після її виходу зі свердловин.

Переробка яєчного білка (табл. 21).

Таблиця 21. Вміст основних компонентів курячого яйця

Фракція	Загальний вміст сухих речовин, %	Протеїн, %	Жир, %	Зола, %
Білкова	11,5	10,5	0,03	0,5
Жовткова	52,0	17,5	32,5	0,2
Меланж	25,0	12,5	11,0	0,4

Молекулярна маса протеїнів у яйці — від 20 до 900 кДа. Вони дуже легко денатурують під час нагрівання — вже за 57 °С і не витримують механічного впливу. Тому ЗО концентрування білкової фракції і потім розпилювальне сушіння дають якісний протеїновий порошок. Зазвичай попереднє концентрування доводять до 20 % і тоді на сушінні отримують набагато більш цільний порошок — не 4 г/л, а 400 г/л. Такі самі роботи проводять для меланжу, але завдяки великому вмісту жиру процес проводять на УФ мембранах.

У **легкій та хімічній промисловості** мембранні процеси використовують для очищення технологічних розчинів, вилучення барвників, відновлення промислових реагентів, очищення стічних вод та видалення важких металів. Неорганічні мембрани завдяки високій термостійкості та хімічній інертності застосовують в умовах агресивних середовищ і високих температур, де полімерні матеріали зазнають руйнування.

Отже, полімерні та неорганічні синтетичні мембрани охоплюють широкий спектр галузей — від екологічних і комунальних технологій водопідготовки до високоточної медичної та фармацевтичної інженерії. Розуміння основ їхньої структури, властивостей та сфер застосування є необхідною теоретичною базою для подальшого вивчення мембранних процесів і набуття практичних навичок роботи з мембранними системами.

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
З КУРСУ
«СИНТЕТИЧНІ МЕМБРАНИ»

Визначення коефіцієнта гідродинамічної проникності мембран

Мета роботи: навчитись визначати об'ємний потік крізь мембрану J_v , коефіцієнт гідродинамічної проникності мембран l_p та розмір пор для трекової мембрани r_p .

Основні теоретичні відомості

Найважливішими технічними характеристиками мембран є їхня **продуктивність (об'ємний потік крізь мембрану J_v)** та **селективність (затримувальна здатність R)**. Зазвичай доволі складно досягнути оптимального балансу між цими двома характеристиками мембран, оскільки вони залежать від кількості, розміру пор, а також від розподілу пор за розмірами. Відповідно зі збільшенням розміру пор зростає продуктивність мембран, але зменшується їхня затримувальна здатність. Саме тому поява **асиметричних мембран** стала проривом у промисловому застосуванні мембран. Ці мембрани складаються з дуже щільного поверхневого шару чи покриття завтовшки 0,1–5 мкм, що лежить на пористій підкладці завтовшки 50–150 мкм, і поєднують високу селективність щільної мембрани з високою швидкістю масоперенесення дуже тонкої мембрани.

Коефіцієнт гідродинамічної проникності l_p — визначається об'ємом рідини, що проникає крізь мембрану за одиницю часу за умови одиничного перепаду тиску під дією прикладеного зовнішнього тиску.

Гідродинамічна проникність мембран залежить від низки чинників: величини прикладеного зовнішнього тиску, загальної пористості, діаметра пор та їх розподілу за розмірами, геометрії пор, технології виготовлення мембран, природи рідини, зокрема її здатності взаємодіяти з поверхнею чи матеріалом мембрани, в'язкості рідини, концентрації розчину і т. д.

Якщо до течії рідини крізь пори мембрани можна застосувати рівняння Гагена–Пуазейля, то з урахуванням рівняння:

$$J_v = l_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi), \quad (1)$$

в якому $\Delta \pi = 0$,

$$l_p = \frac{\pi r^4 n}{8 \eta d}, \quad (2)$$

де J_v — об'ємний потік крізь мембрану;
 ΔP — різниця тисків по обидва боки мембрани;
 σ — коефіцієнт Ставермена;
 $\Delta \pi$ — різниця осмотичних тисків;
 r — середній радіус пор;
 n — кількість пор на одиниці поверхні;
 η — динамічна в'язкість рідини;
 d — товщина мембрани.

Якщо мембрана має ізотропну макроскопічну структуру (наприклад, трекова мембрана), то її пористість дорівнює:

$$f_0 = \pi r^2 n, \quad (3)$$

тобто в цьому разі вона прирівнюється до площі перетину пор на одиниці поверхні мембрани.

Тоді:

$$l_p = \frac{r^2 f_0}{8 \eta d}. \quad (4)$$

Водопроникність мембран може бути визначена за допомогою рівняння (1) для опису експериментів із чистою водою. Оскільки різниця осмотичних тисків дорівнює нулю, то співвідношення між гідродинамічним тиском ΔP і об'ємним потоком води J_v — лінійне (рівняння (1)), і з тангенса кута нахилу відповідної кривої потік – тиск можна визначити коефіцієнт водопроникності l_p .

Порядок виконання роботи

1. Поставити мембрану в комірку непроточного типу.
2. Зібрати комірку непроточного типу.
3. Налити 120–130 мл дистильованої води.
4. Із балона зі стисненим азотом подати тиск 0,5 атм.
5. Злити перші порції води, зафіксувати час, за який профільтрувалось 0,5 мл води.
6. Визначити J_v за даного тиску (в л/(м²·год)).
7. Повторити ті самі вимірювання за тисків 1,0, 1,5, 2, 2,5 і 3 атм.
8. Побудувати графічні залежності J_v від ΔP та визначити коефіцієнт водопроникності мембрани l_p .
9. У випадку трекової мембрани з рівняння (4) визначити розмір пор мембрани, прийнявши пористість за 10 %.
10. У висновку до роботи вказати, до якого типу мембран належить досліджуваний зразок, порівняти продуктивність і коефіцієнт гідродинамічної проникності для полімерної асиметричної та трекової симетричної мембран.

Додаткові експериментальні дані

S — площа поверхні мембрани 26,4 см²

η — динамічна в'язкість води $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с

d — товщина мембрани 10 мкм

f_0 — пористість мембрани 10 % = 0,1

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення терміна «мембрана».
2. Які основні показники ефективності мембрани?

3. Яким основним умовам мають відповідати мембрани?
4. Що означають терміни «пермеат» та «ретентат»?
5. Під дією яких рушійних сил можуть проходити мембранні процеси?
6. Дайте визначення процесу ультрафільтрації. Що є рушійною силою цього процесу? Які розміри пор та які робочі тиски характерні для ультрафільтраційних мембран?
7. Яким методом одержують трекові мембрани? Від чого залежить кількість пор трекової мембрани? Від чого залежить діаметр пор трекової мембрани?
8. Які полімери зазвичай використовують для виготовлення трекових мембран?
9. Кількість пор на 1 м^2 поверхні трекової мембрани дорівнює $5,0 \cdot 10^9$, а діаметр пор — 2 мкм. Товщина мембрани становить 8 мкм. Розрахуйте проникність за водою (в'язкість води — $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) і пористість такої мембрани за тиску 1 атм.
10. Для деякої мембрани з діаметром 7,5 см отримано таку залежність від прикладеного тиску:

dP, бар	Jv, мл/год
5	103
10	202
15	287
20	386

Визначте графічно коефіцієнт проникності цієї мембрани за водою.

Формування полімерних мембран методом інверсії фаз

Мета роботи: одержати ультрафільтраційні ацетатцелюлозні мембрани з розчину полімеру сухо-мокрим методом інверсії фаз та вивчити вплив тривалості випаровування розчинника, температури та складу коагуляційної ванни на макроструктурні характеристики одержаних мембран.

Основні теоретичні відомості

Інверсія фаз — це процес, за допомогою якого полімер контрольованим способом із розчину переводиться в стан гелю. Процес утворення твердої фази часто відбувається при фазовому розподілі за допомогою переходу з однієї рідкої фази у дві (так званий розпад рідина–рідина). На певній стадії цього розпаду в одній із фаз (фазі з високою концентрацією полімеру) утворюється тверда фаза полімеру. За допомогою контролю за початковою стадією фазового переходу може бути отримана мембрана з необхідною морфологією, тобто можуть бути приготовані як пористі, так і непористі мембрани.

Метод інверсії фаз може бути реалізований такими трьома способами:

– видалення розчинника при його випаровуванні — сформований виріб витримують на повітрі (*сухий спосіб*);

– видалення розчинника при його витісненні нерозчинником шляхом дифузії останнього з рідини всередину мембрани — сформований виріб занурюють у нерозчинник (*мокрый спосіб*);

– змішаний *сухо-мокрый спосіб*, коли спочатку сформовану мембрану витримують на повітрі, а після цього занурюють у нерозчинник.

У сухому способі або на сухій стадії сухо-мокрого способу інверсії фаз швидкість видалення розчинника є функцією тиску пари над поверхнею розчину, отже, її можна регулювати здувом, температурою, вакуумуванням. Розчинник

також можна випаровувати в інертній атмосфері (наприклад, азоту), щоб унеможливити контакт із парами води, яка є осаджувачем, це дає змогу отримати більш щільну однорідну мембрану. Сухим способом випаровування розчинника на повітрі виготовляють тільки крупнопористі мікрофільтраційні мембрани.

Більшість промислових полімерних мембран виготовляють осадженням шляхом занурення: розчин полімеру відливають на відповідну підкладку і занурюють у коагуляційну ванну, що містить нерозчинник. Осадження відбувається завдяки обміну розчинника та нерозчинника. Структура мембрани є результатом комбінації масоперенесення і фазового розділення. Розчинник і нерозчинник починають змішуватися шляхом дифузії, тому вони повинні бути добре розчинні один в одному. Проникнення нерозчинника в плівку відбувається по всьому поперечному перерізу у вигляді *фронту дифузії*, слідом за яким рухається *фронт коагуляції* (осадження, затвердіння) полімеру. Дія осаджувача полягає у швидкому затвердінні того полімерного каркаса, який існував у рідкому стані в розчині полімеру. Поява отвердженого гелю спостерігається візуально за помутнінням розчину в плівці. Зазвичай відбувається ущільнення плівки в процесі витіснення розчинника через виникнення сил міжмолекулярної взаємодії в полімері.

Основною обставиною, що визначає пористість і розмір пор мембрани, є *співвідношення швидкостей фронту дифузії та фронту коагуляції*. Якщо коагуляція відбувається швидко після витіснення розчинника, то в плівці фіксується те розташування макромолекул, яке вони займали в розчині. Якщо коагуляція відбувається із запізненням, встигає пройти релаксація, макромолекули вибудовуються в нову більш щільну та впорядковану структуру аж до кристалічної, пористість зменшується.

У такий спосіб підбираються такі умови процесу:

- 1) полімер повинен добре розчинятися в розчиннику;
- 2) розчинник повинен розчинятися в осаджувачі. Якщо хімічна спорідненість між ними мала, то коагуляція швидка й утворюється рихла структура мембрани. Якщо змішуваність швидка, мембрана виходить щільною.

Наприклад, для ацетату целюлози, як і для більшості полімерів, найкращим осаджувачем є вода. Розчинники в міру зменшення хімічної спорідненості з водою розташовуються в ряд: тетрагідрофуран > ацетон > діоксан > оцтова кислота > диметилформамід > диметилсульфоксид. Вибираючи розчинник, можна отримувати різні мембрани.

Порядок виконання роботи

1. Провести вакуумну перегонку органічного розчинника — диметилсульфоксиду (ДМСО) та/або диметилформаміду (ДМФА) для його очищення від домішок.
2. Приготувати 100 мл розчину: 15 % ацетатцелюлози (АЦ) у диметилсульфоксиді (ДМСО) та/або диметилформаміді (ДМФА).
3. Розчин полімеру профільтрувати через скляний фільтр (діаметр пор 111 мкм) за допомогою вакуумного водоструменевого насоса.
4. Профільтрований розчин полімеру витримати протягом 2 годин в ексикаторі для видалення бульбашок повітря.
5. На ідеально гладкій скляній пластинці встановити формувальний ніж і за допомогою щупів виставити потрібну висоту рухомої частини ножа (450 мкм).
6. Налити невелику кількість розчину полімеру у формувальний ніж, дати можливість розчину розтектись і обережно, повільними й рівномірними рухами, протягувати формувальний ніж уздовж скляної пластинки. Залишки розчину полімеру з формувального ножа злити в стакан, а забруднений ніж занурити в ємність з водою для очищення.
7. У момент зняття формувального ножа зі скляної пластинки включити секундомір і зафіксувати час випаровування розчинника.

8. Далі скляну пластинку з плівкою полімеру плавно перенести в коагуляційну ванну з дистильованою водою і, запустивши секундомір, зафіксувати час осадження.
9. Завершальною стадією формування мембран є їх гідротермальна обробка, що дає змогу пришвидшити релаксаційні процеси в полімерній плівці. Для цього полімерну плівку занурюють у ванну з гарячою водою (температура 50–55 °С) і витримують протягом 5–10 хвилин.
10. Провести формування мембран за умов, вказаних викладачем, із наведених нижче варіантів:
 - тривалість випаровування розчинника на стадії передформування — 1; 5 і 10 хвилин;
 - склад коагуляційної ванни — чиста вода; вода + 1 % ДМСО; вода + 1 % ДМФА;
 - температура коагуляційної ванни — 10 °С; 15 °С; 20 °С;
 - гідротермальна обробка (відпалювання) — 7 хв за 50 °С; 5 хв за 55 °С.
11. Перед наступним формуванням мембрани обов'язково насухо витерти всі деталі формувального ножа!!!

Провести формування мембран за різних умов, вказаних викладачем, наприклад, за умов, вказаних у таблиці 1.

Таблиця 1. Умови формування мембран

№ зразка мембрани	Розчин полімеру		Метод формування мембрани	Час випаровування розчинника, хв	Осаджувач	Коагуляційна ванна		Термообробка	
	Тип і конц. полімеру в розчині	Розчинник				Т, °С	час, хв	Т, °С	час, хв
1	15 % АЦ	ДМСО	сухо-мокрый	1	вода	15	10	50	10
2	15 % АЦ	ДМСО	сухо-мокрый	5	вода	15	10	50	10
3	15 % АЦ	ДМСО	сухо-мокрый	10	вода	15	10	50	10
4	15 % АЦ	ДМСО	сухо-мокрый	1	вода + 1 % ДМСО	15	10	50	10
5	15 % АЦ	ДМСО	сухо-мокрый	5	вода + 1 % ДМСО	15	10	50	10
6	15 % АЦ	ДМСО	сухо-мокрый	10	вода + 1 % ДМСО	15	10	50	10
7	15 % АЦ	ДМФА	сухо-мокрый	1	вода	15	10	50	10
8	15 % АЦ	ДМФА	сухо-мокрый	5	вода	15	10	50	10
9	15 % АЦ	ДМФА	сухо-мокрый	10	вода	15	10	50	10
10	15 % АЦ	ДМФА	сухо-мокрый	1	вода + 1 % ДМФА	15	10	50	10
11	15 % АЦ	ДМФА	сухо-мокрый	5	вода + 1 % ДМФА	15	10	50	10
12	15 % АЦ	ДМФА	сухо-мокрый	10	вода + 1 % ДМФА	15	10	50	10

Контрольні запитання і завдання

1. Які вимоги ставлять до матеріалів для формування полімерних мембран?
2. Щодо яких компонентів слід враховувати хімічну стійкість мембран?
3. Що таке біологічна стійкість мембран?
4. На що слід зважати, щоб на етапі вибору матеріалу для формування мембран перебачити їхню хімічну, біологічну чи термічну стійкість у процесі експлуатації?
5. У чому полягає спосіб формування мембран методом інверсії фаз? Які варіанти цього методу ви знаєте? Який з них ви використовували під час виконання лабораторної роботи?
6. Які фільтри використовують у методі інверсії фаз?
7. Які мембрани формують сухим способом методу інверсії фаз?
8. Яку речовину найчастіше використовують як осаджувач у мокрому способі одержання мембран методом інверсії фаз?
9. Як, на вашу думку, впливають на структуру мембран, одержаних за допомогою сухо-морого способу інверсії фаз: а) розчинник; б) температура та тривалість випаровування розчинника на сухій стадії; в) склад і температура коагуляційної ванни; г) тривалість і температура фінальної термообробки. Відповідь обґрунтуйте.
10. Для встановлення природи мембран А і В виміряли потік чистої води через ці мембрани в комірці з робочою поверхнею 50 см^2 за тиску над мембраною 3 атм і температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Для мембрани А 12 мл води було зібрано за 2 хв, тоді як для мембрани В за 30 хв вдалося зібрати 125 мл води. Визначте та порівняйте коефіцієнти фільтрації цих мембран.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Визначення продуктивності полімерних мембран

Мета роботи: визначити продуктивність за водою для полімерних мембран, одержаних методом інверсії фаз.

Основні теоретичні відомості

Для вивчення водопроникності та коефіцієнта затримання мембран використовують мембранну комірку як непроточного, так і проточного типу. Робочий тиск у комірці задають за допомогою азоту в межах від 0,1 до 0,4 МПа. Розділювальні характеристики мембрани визначають за 4–6 швидкостями трансмембранного потоку при переході від низьких до більш високих робочих тисків. За кожного значення робочого тиску першу порцію фільтрату об'ємом 5 см^3 відкидають, наступні 3 см^3 відбирають для аналізу.

Для зниження впливу концентраційної поляризації на процес ультрафільтрації використовують перемішування розчину за допомогою магнітної мішалки.

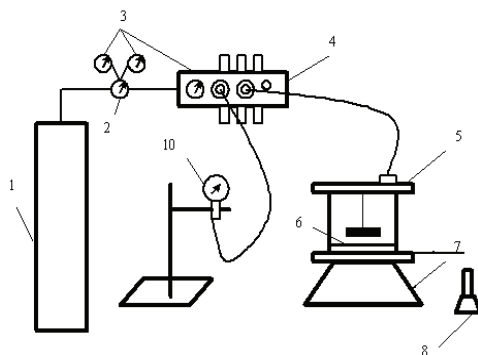


Рис. 1. Схема фільтраційної установки непроточного типу:

- 1 — балон зі стиснутим азотом; 2 — газовий редуктор; 3 — манометри;
4 — розподільвач газу; 5 — мембранна комірка; 6 — мембрана;
7 — магнітна мішалка; 8 — збірник фільтрату; 10 — манометр

Об'ємний потік через мембрану (питому продуктивність мембрани за водою) розраховують за формулою:

$$I_v = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta \tau}, \quad (1)$$

де ΔV — об'єм фільтрату, який пройшов через мембрану;

S — площа мембрани;

$\Delta \tau$ — час проходження фільтрату.

Порядок виконання роботи

1. Вирізати попередньо сформовану або промислову мембрану у вигляді кола, діаметр якого дорівнює діаметру комірки непроточного типу.
2. Розмістити цю мембрану в комірці селективним шаром до потоку і налити 100 мл дистильованої води.
3. Увімкнути магнітну мішалку для перемішування розчину.
4. Відкрити балон зі стиснутим азотом, повернувши кран за годинниковою стрілкою. Тиск повинен бути 1,5–3,0 атм.
5. Злити перші порції води і під'єднати трубку до піпетки з поділками.
6. Секундоміром виміряти час витікання води певного об'єму (2–4,5 мл).
7. Повторити всі ці вимірювання 2–3 рази, поки час витікання води матиме сталі значення.
8. Поворотом крана балона проти годинникової стрілки закрити балон зі стиснутим азотом.
9. Зняти трубочку, з якої витікала вода, відкрутити гвинти й обережно зняти кришку комірки. Злити залишки дистильованої води.
10. Результати вимірювання записати в таблицю 2.

Таблиця 2. Розрахунок продуктивності мембран за водою

Тип мембрани	V , мл	P , атм	τ , час	J_v , л/м ² ·год

За формулою (1) розрахувати питому продуктивність мембрани за водою, J_v , л/м²·год.

Контрольні запитання і завдання

1. Дайте визначення та назвіть, які характеристики належать до макроскопічної структури мембран, а які до мікроскопічної.
2. Які методи аналізу макроскопічної структури мембран належать до рівноважних (нетранспортних) та нерівноважних (транспортних)? Які типи пор у мембрані можна визначити за допомогою цих методів?
3. Для трекової мембрани проводили визначення розміру пор методом точки бульбашки. Розрахуйте, який радіус пор мембрани, якщо всі пори мають правильну циліндричну форму та ідеальну змочуваність водою ($\cos \theta = 1$). Поверхневий натяг на межі вода–повітря $\gamma = 72$ мН/м, а тиск, за якого відбувся проскік першої бульбашки крізь мембрану, $\Delta P = 144$ бар.

Визначення розділювальних характеристик полімерних мембран

Мета роботи: визначити cut-off (за кривими молекулярно-масового затримання поліетиленгліколів) для полімерних мембран, одержаних методом інверсії фаз.

Для калібрування та вивчення розділювальних характеристик мембран використовують поліетиленгліколі (ПЕГ) з молекулярними масами 1000, 1500, 3000, 6000, 10000, 15000, 30000 та/або інші залежно від розміру пор досліджуваних мембран.

Cut-off ультрафільтраційної мембрани — це молекулярна маса речовини (ПЕГ), яка на 95 % або 99 % затримується мембраною.

Селективність (затримувальну здатність) мембрани розраховують за формулою:

$$R = \left(1 - \frac{C_{\phi}}{C_o}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

де C_{ϕ} — концентрація розчинної речовини (ПЕГ) у фільтраті;

C_o — концентрація розчинної речовини (ПЕГ) у сировині.

Визначення селективності мембрани за поліетиленгліколями (ПЕГ) із різною молекулярною масою

1. Приготувати по 500 мл 0,3 % розчинів ПЕГ з молекулярною масою 6000, 20000, 35000. Система ПЕГ–вода має нижню критичну точку змішування, в результаті чого розчинність ПЕГ зі зниженням температури збільшується. На аналітичних вагах зважити по 1,5 г ПЕГ кожної молекулярної маси і довести холодною дистильованою водою (~10 °С), перемішуючи в мірній колбі, до 500 мл.

2. У комірку непроточного типу помістити досліджувану мембрану, налити 80 мл 0,3 % розчину ПЕГ із молекулярною масою 6000. Увімкнути магнітну мішалку, подати тиск 1,5 атм і фільтрувати розчин. Через 5 хвилин фільтрування відібрати першу пробу (10 мл) фільтрату. Через наступні 10 хвилин роботи мембрани відібрати другу пробу фільтрату.
3. Підключити інтерферометр ЛІР-2-УХЛ4.2 до джерела живлення електричного струму.
4. Перевірити, щоб нижня і верхня інтерференційна картини збігалися за пустої термокамери (за деякого відліку, близького до нуля шкали).
5. Налити в термокамеру дистильовану воду. Перевірити температуру води в термокамері. Бажано проводити всі вимірювання за температури, близької до кімнатної.
6. Вставити в термокамеру кювети, обидві кювети заповнити дистильованою водою і визначити нульовий відлік по барабану, за якого верхня і нижня інтерференційні картинки збігаються. У подальших вимірюваннях показників заломлення n досліджуваних розчинів віднімати це нульове значення. Вимірювання на інтерферометрі проводити, починаючи з ПЕГ із найменшою молекулярною масою до ПЕГ із найбільшою молекулярною масою.
7. Налити в ліву кювету дистильовану воду, в праву — 0,3 % розчин ПЕГ із відповідною молекулярною масою. Бульбашки повітря на кюветах потрібно видалити за допомогою шприца. Перемішати воду в термокамері для вирівнювання температури. Через 3–5 хвилин після цього, дивлячись в окуляр інтерферометра, сумістити обидві інтерференційні картини по нульовій смузі. Записати відлік шкали інтерферометра. Змінюючи розчини, з правої кювети обережно за допомогою шприца висмокати попередній розчин, сполоснути кювету спочатку дистильованою водою, потім наступним розчином і починати вимірювання показника заломлення наступного розчину.

8. Концентрацію ПЕГ у фільтраті C_{ϕ} визначити за формулою:

$$C_{\phi} = \frac{C_o \cdot n_{\phi}}{n_o}, \quad (3)$$

де C_o — концентрація початкового розчину ПЕГ;

n_{ϕ} — показник заломлення фільтрату;

n_o — показник заломлення початкового розчину ПЕГ.

9. Результати вимірювань записати в таблицю 2.

Тип мембрани	P , атм	Мол. маса ПЕГ	n_o	n_o (сер.)	C_o	n_{ϕ}	n_{ϕ} (сер.)	C_{ϕ}	R , %

10. За формулою (2) розрахувати селективність мембрани щодо ПЕГ із молекулярною масою 6000, 20000, 35000.

Побудувати криву молекулярно-масового затримання поліетиленгліколів (R , % – Мол. м. ПЕГ) і визначити cut-off мембрани.

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке cut-off мембрани? Які речовини використовують як калібранти для визначення cut-off мембран?
2. Знайти селективність ультрафільтраційної мембрани за поліетиленгліколем (ПЕГ) із молекулярною масою 35000, якщо початкова концентрація ПЕГ становила 0,3 %, а концентрація ПЕГ у фільтраті дорівнювала 0,03 %.
3. Повітряну суміш, що містить 20 % кисню і 80 % азоту, направили на мембранне розділення. Одержали пермеат, у якому концентрація кисню становила 70 %. Розрахуйте фактор розділення суміші двох газів і коефіцієнт затримання. Поясніть, яка з цих двох характеристик найбільш зручна для опису цього процесу.

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Задача 1. Для встановлення природи мембран А і В виміряли потік чистої води через ці мембрани в комірці з робочою поверхнею 50 см^2 за тиску над мембраною 3 атм і температурою $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Для мембрани А 12 мл води було зібрано за 2 хв, тоді як для мембрани В за 30 хв вдалося зібрати 125 мл води. Визначте та порівняйте коефіцієнти фільтрації цих мембран.

Розв'язання:

Дано:

$$S = 50 \text{ см}^2$$

$$p = 3 \text{ атм}$$

$$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_A = 12 \text{ мл}$$

$$t_A = 2 \text{ хв}$$

$$V_B = 125 \text{ мл}$$

$$t_B = 30 \text{ хв}$$

$$l_{pA} = ?$$

$$l_{pB} = ?$$

За формулою знайдемо коефіцієнти фільтрації для обох мембран із переведенням одиниць вимірювання в СІ:

$$l_{pA} = \frac{\Delta V_A}{S \cdot t_A \cdot \Delta p} = \frac{12 \text{ мл}}{50 \text{ см}^2 \cdot 2 \text{ хв} \cdot 3 \text{ атм}} = \frac{0,012 \text{ л}}{0,005 \text{ м}^2 \cdot 0,033 \text{ год} \cdot 3 \text{ атм}}$$

$$= 24,24 \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{атм}}$$

$$l_{pB} = \frac{\Delta V_B}{S \cdot t_B \cdot \Delta p} = \frac{125 \text{ мл}}{50 \text{ см}^2 \cdot 30 \text{ хв} \cdot 3 \text{ атм}} = \frac{0,125 \text{ л}}{0,005 \text{ м}^2 \cdot 0,5 \text{ год} \cdot 3 \text{ атм}}$$

$$= 16,67 \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{атм}}$$

Відповідь: $l_{pA} = 24,24 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{атм})$, $l_{pB} = 16,67 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{атм})$, $l_{pA} > l_{pB}$.

Задача 2. Для деякої мембрани з діаметром 7,5 см отримано таку залежність від прикладеного тиску:

ΔP , бар	J_v , мл/год
5	103
10	202
15	287
20	386

Визначте графічно коефіцієнт проникності за водою.

Розв'язання:

Дано:

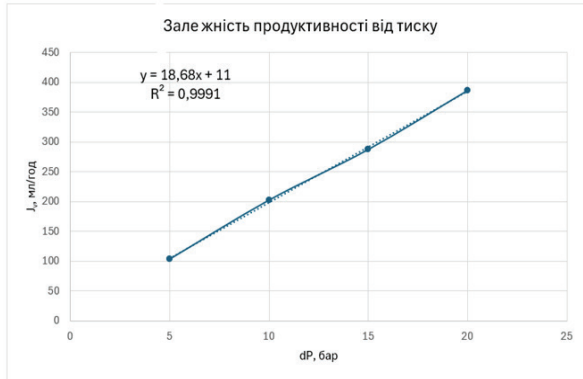
$d = 7,5 \text{ см}$

Дані
з таблиці

$l_p = ?$

Є два варіанти розв'язання цієї задачі: графічний та розрахунковий.

Графічний: побудувати залежність J_v від Δp та за тангенсом кута нахилу визначити коефіцієнт проникності:



З одержаного рівняння $\text{tg} \alpha = l_p = 18,68 \text{ мл/год} \cdot \text{бар}$. Отримане значення треба перевести в одиниці СІ, для цього розрахувати площу:

$$S = \pi r^2 = 3,14 \cdot \left(\frac{0,075}{2}\right)^2 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$$

Звідси l_p :

$$l_p = \frac{18,68 \frac{\text{мл}}{\text{год} \cdot \text{бар}} \cdot 0,001 \text{ л}}{10^5 \text{ Па} \cdot 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2} = 4,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}}$$

Другий метод — розрахунок усіх значень l_p та їхнього середнього значення:

$$l_p = \frac{J_v}{\Delta p}$$

$$l_{p1} = \frac{0,103 \text{ л/год}}{5 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2} = 4,68 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}}$$

$$l_{p2} = \frac{0,202 \text{ л/год}}{10 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2} = 4,59 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}}$$

$$l_{p3} = \frac{0,287 \text{ л/год}}{15 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2} = 4,35 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}}$$

$$l_{p4} = \frac{0,386 \text{ л/год}}{20 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2} = 4,39 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}}$$

$$l_{p\text{ср}} = \frac{(4,68 + 4,59 + 4,35 + 4,39) \cdot 10^{-5}}{4} = 4,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}}$$

Відповідь: $l_p = 4,4 \cdot 10^{-5} - 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па})$.

Задача 3. Повітряну суміш, що містить 20 % кисню і 80 % азоту, направляють на мембранне розділення. Одержали пермеат, у якому концентрація кисню становила 70 %. Розрахуйте фактор розділення суміші двох газів і коефіцієнт затримання. Поясніть, яка з цих двох характеристик найбільш зручна для опису цього процесу.

Розв'язання:

Дано:

$$x(\text{O}_2) = 20 \%$$

$$x(\text{N}_2) = 80 \%$$

$$y(\text{O}_2) = 70 \%$$

Визначимо фактор розділення суміші:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y(A)/y(B)}{x(A)/x(B)} = \frac{y(A) \cdot x(B)}{x(A) \cdot y(B)}$$

$$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) = \frac{70 \%/ (100 - 70) \%}{20 \%/ 80 \%} = \frac{70 \% \cdot 80 \%}{20 \% \cdot 30 \%} = 9,33$$

Визначимо коефіцієнт затримання N_2 :

$$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) - ?$$

$$R(\text{N}_2) - ?$$

$$R = \left(1 - \frac{c_n}{c_0}\right) \cdot 100 \%$$

$$R(\text{N}_2) = \left(1 - \frac{30}{80}\right) \cdot 100 \% = 62,5 \%$$

Відповідь: $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) = 9,33$; $R(\text{N}_2) = 62,5 \%$.

Коли ми говоримо про мембранне газорозділення, зручніше використувати фактор розділення α для суміші газів. Він показує, наскільки ефективно газу в суміші відділяються один від одного. Коефіцієнт затримання R частіше використовують для ультрафільтрації.

Задача 4. Кількість пор на 1 м^2 поверхні трекової мембрани дорівнює $5,0 \cdot 10^9$, а діаметр пор — 2 мкм. Товщина мембрани становить 8 мкм. Розрахуйте проникність за водою (в'язкість води — $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) і пористість такої мембрани за тиску 1 атм (товщина мембрани — $d_{\text{мембр}}$).

Розв'язання:

Дано:

$$n_{\text{пор}} = 5,0 \cdot 10^9$$

$$r_{\text{пор}} = 1 \text{ мкм}$$

$$d_{\text{мембр}} = 8 \text{ мкм}$$

$$\eta_{\text{води}} = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$l_p \text{ — ?}$$

$$f_0 \text{ — ?}$$

Пористість для ізотропної трекової мембрани:

$$f_0 = \pi r^2 n$$

$$f_0 = 3,14 \cdot (1 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2 \cdot 5,0 \cdot 10^9 = 0,0157$$

Проникність мембрани за водою:

$$l_p = \frac{\pi r^4 n}{8 \eta d_{\text{мембр}}} = \frac{r^2 f_0}{8 \eta d_{\text{мембр}}}$$

$$l_p = \frac{(1 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2 \cdot 0,0157}{8 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} \cdot 8 \cdot 10^{-6} \text{ м}} = 2,4531 \cdot 10^{-7} \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$$

Відповідь: $f_0 = 0,0157$; $l_p = 2,4531 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$.

Задача 5. Знайти селективність ультрафільтраційної мембрани за поліетиленгліколем (ПЕГ) із молекулярною масою 35000, якщо початкова концентрація ПЕГ становила 0,3 %, а концентрація ПЕГ у фільтраті дорівнювала 0,03 %. (визначити $R = (C_{\text{поч.}} - C_{\text{кінц.}}) / C_{\text{поч.}}$)

Розв'язання:

Дано:

$$M = 35000$$

$$C_0 = 0,3 \%$$

$$C_{\text{кінц.}} = 0,03 \%$$

$$R \text{ — ?}$$

Формула для розрахунку селективності R :

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{кінц.}}}{C_0}\right) \cdot 100 \%$$

$$R = \left(1 - \frac{0,03 \%}{0,3 \%}\right) \cdot 100 \% = 90 \%$$

Відповідь: селективність мембрани $R = 90 \%$.

Задача 6. Для трекової мембрани проводили визначення розміру пор методом точки бульбашки. Розрахуйте, який радіус пор мембрани, якщо всі пори мають правильну циліндричну форму та ідеальну змочуваність водою ($\cos \theta = 1$). Поверхневий натяг на межі вода–повітря $\gamma = 72$ мН/м, а тиск, за якого відбувся проскік першої бульбашки крізь мембрану, $\Delta P = 144$ бар.

Розв'язання:

Дано:

$$\gamma = 72 \text{ мН/м}$$

$$\Delta p = 144 \text{ бар}$$

$$\cos \theta = 1$$

$$r_{\text{пор}} = ?$$

Для розрахунку радіуса пор мембрани використаємо рівняння Лапласа:

$$r = \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{\Delta p}$$

$$r = \frac{2 \cdot 72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н}}{\text{м}} \cdot 1}{144 \cdot 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

Відповідь: радіус пор мембрани $r = 1 \cdot 10^{-8}$ м.

Задача 7. Керамічні мембрани мають амфотерний характер. Оксид цирконію має ізоелектричну точку за $\text{pH} = 6,5$. Ультрафільтраційні мембрани на основі оксиду цирконію мають здатність затримувати йони кальцію. За якого значення pH йони кальцію будуть затримуватись краще? За $\text{pH} = 3$, $\text{pH} = 6,5$, $\text{pH} = 9$ чи значення pH не впливає на затримувальну здатність мембрани? Відповідь обґрунтуйте.

Коротка відповідь: за $\text{pH} = 3$ йони кальцію (Ca^{2+}) затримуватимуться найкраще.

Обґрунтування:

Оксид цирконію має $\text{IET} = 6,5$, тобто:

- за $\text{pH} < 6,5$ поверхня ZrO_2 має **позитивний** заряд ($\equiv \text{M}-\text{OH}_2^+$);
- за $\text{pH} = 6,5$ поверхня майже нейтральна (заряд ≈ 0);
- за $\text{pH} > 6,5$ поверхня набуває **негативного** заряду ($\equiv \text{M}-\text{O}^-$).

Якщо поверхня заряджена позитивно ($pH = 3$), вона електростатично відштовхує катіони (койони відносно позитивно зарядженої поверхні). Для двовалентного катіона Ca^{2+} цей електростатичний ефект буде особливо сильним, отже, проникнення Ca^{2+} через пори буде найбільш ускладнене і відсоток затримання зросте. Для двовалентних йонів (Ca^{2+}) електростатичний ефект сильніший, ніж для одновалентних, тому зміна pH доволі помітно впливає на затримувальну здатність амфотерної керамічної мембрани.

ВИКОРИСТАНА ТА РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Мембранні технології в галузі. Лабораторний практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студентів спец. 133 «Галузеве машинобудування» освітньої програми «Обладнання фармацевтичних та біотехнологічних виробництв» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: М. Ф. Калініна, М. В. Шафаренко, О. В. Воробйова. — Електр. текстові дані (1 файл: 0,85 Мбайт). — Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. — 24 с. — URL: <https://ela.kpi.ua/items/83f5daaf-bbc5-4887-9e60-bcf98d213b8d>
2. Моделювання процесів мембранного розділення [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студентів спец. 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад. С. В. Гулієнко. — Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. — 166 с. — URL: <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/634d6ba2-171c-4f05-8102-1c74a14863fe/content>
3. Синтетичні мембрани : конспект лекцій з курсу. 2025.
4. Тертишний О. О. Мембранні процеси розділення в хімічній технології / О. О. Тертишний, О. В. Тертишна. — Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2010. — 180 с.
5. Технології захисту водного середовища : навч.-метод. посіб. для спеціальностей 101 «Екологія», 183 «Технології захисту навколишнього середовища» всіх форм навчання / уклад.: О. В. Степова, Г. Г. Трохименко. — Полтава : НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Миколаїв : Нац. ун-т кораблебудування імені адмірала Макарова, 2022. — 306 с. — URL: <https://reposit.nupp.edu.ua/handle/PolNTU/11307>
6. Технологія виробництва та переробки полімерів медико-біологічного призначення : навч. посіб. / В. Л. Авраменко, Л. П. Підгорна, Г. М. Черкашина, О. В. Близнюк. — Харків : Видавництво та друкарня «Технологічний Центр», 2018. — 356 с.
7. Aptel P. Pervaporation / P. Aptel, J. Nel // Synthetic membranes: science, engineering and applications / Ed. by P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. de Pinho. — Dordrecht : D. Reidel Publishing company, 1986. — P. 403–436.

8. Bungay P. M. *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications* / P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. Pinho. — 1st ed. — Dordrecht : Springer, 1986. — 734 p. — <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4712-2>. — (Nato Science Series C).
9. Hilal N. *Membrane Fabrication* / Nidal Hilal, Ahmad Fauzi Ismail, Chris Wright. — Boca Raton : CRC Press, 2015. — 758 p. — <https://doi.org/10.1201/b18149>
10. Ismail A. F. *Synthetic Polymeric Membranes for Advanced Water Treatment, Gas Separation, and Energy Sustainability* / Ahmad Fauzi Ismail, Wan Norharyati Wan Salleh, Norhaniza Yusof. — 1st ed. — Elsevier Inc., 2020. — 461 p.
11. Jonson G. *Dialysis* / G. Jonson // *Synthetic membranes: science, engineering and applications* / Ed. by P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. de Pinho. — Dordrecht : D. Reidel Publishing company, 1986. — P. 625–645.
12. Khulbe K. *Synthetic Polymeric Membranes* / Kailash Khulbe, Chaoyang Feng, Takeshi Matsuura. — Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2007. — 208 p.
13. Matsuura T. *Synthetic Membranes and Membrane Separation Process* / Takeshi Matsuura. — Boca Raton : CRC Press, 1994. — 467 p.
14. Mulder M. *Basic Principles of Membrane Technology* / Marcel Mulder. — 2nd ed. — Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1996. — XIV, 564 p. — <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>
15. Pusch W. *Synthetic Membranes: State of the art* / W. Pusch, A. Walch // *Desalination*. — 1980. — Vol. 35. — P. 5–20. — [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)88601-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88601-4)
16. Strathman H. *Electrodialysis* / H. Strathman // *Synthetic membranes: science, engineering and applications* / Ed. by P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. de Pinho. — Dordrecht : D. Reidel Publishing company, 1986. — P. 197–233.

Навчальне видання

МУРЛАНОВА Тетяна Василівна
ПОБІГАЙ Ганна Андріївна
МОМОТ Леся Миколаївна

СИНТЕТИЧНІ МЕМБРАНИ

Навчально-методичний посібник

Коректорка *Наталія Мінько*
Макетування *Андрія Шмаркатука*

За подані матеріали відповідають автори

Підписано до друку 24.04.2026.
Формат 60×90/16. Гарнітура Times New Roman.
Папір офсетний № 1. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 12,13.
Наклад 50 пр.

Адреса редакційно-видавничого відділу НаУКМА:
вул. Г. Сковороди, 2, Київ, 04070,
тел.: (044) 425-45-44
redviddil@ukma.edu.ua

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців,
виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції
серія ДК № 3631 від 23.11.2009

Надруковано у ТОВ «КАЛЕНДАР ТМ»,
вул. Бориспільська, 9, м. Київ, 02099,
тел./факс: (044) 586-48-65

Свідоцтво про реєстрацію № 1 065 102 0000 030082 від 21.02.2019