



Мембранные технологии в современном мире

Дмитрий Игоревич Петухов

Факультет Наук о Материалах

Химический факультет

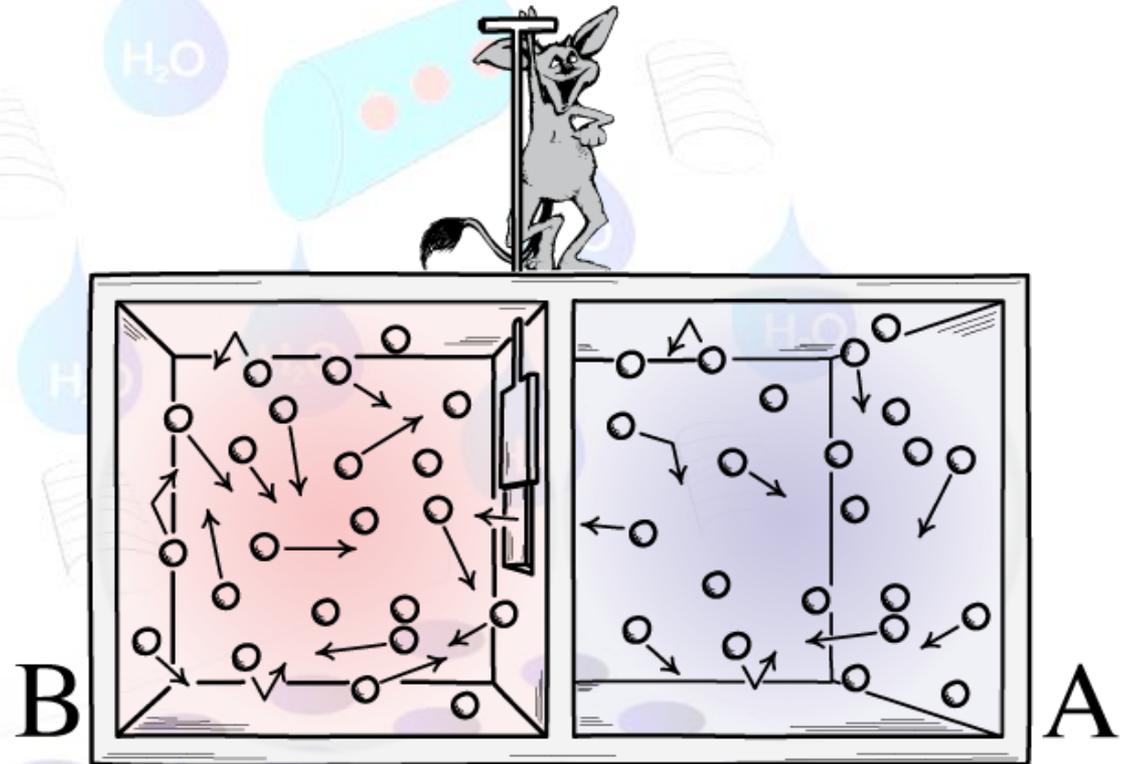
МГУ имени М.В. Ломоносова

Разделение веществ

«Демон Максвелла»



Джеймс Клерк Максвелл
(1831-1879)

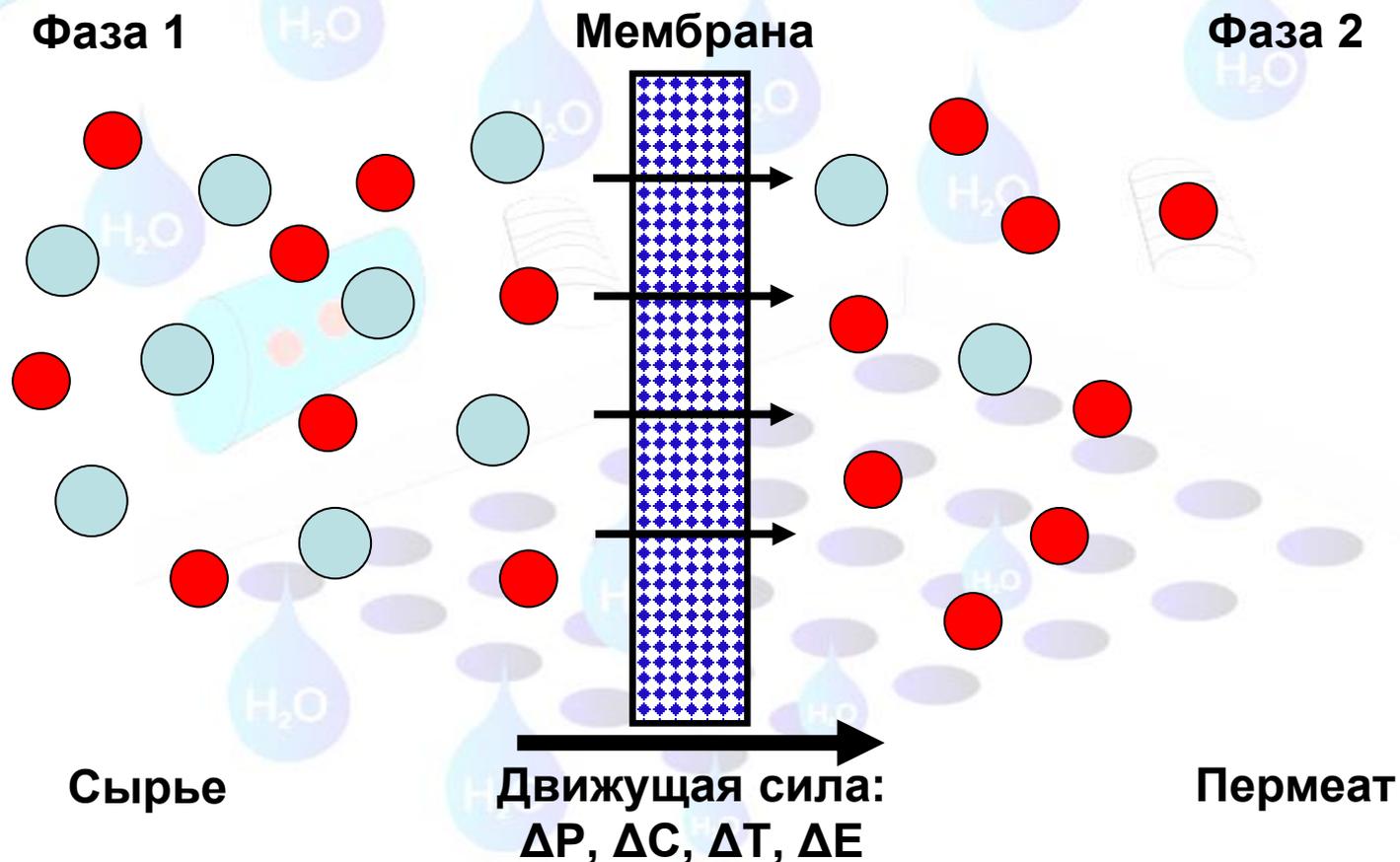


Методы разделения веществ (на примере газов):

- Низкотемпературная сепарация (затраты энергии на охлаждение)
- Адсорбция (затраты энергии на регенерацию абсорбента/адсорбента)
- Абсорбция
- Мембранное разделение

Мембрана

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



Основные характеристики любой мембраны

Проницаемость – скорость массопереноса. Объем, проходящий через единицу площади мембрану в единицу времени, под действием градиента движущей силы

[моль·м⁻²·Па⁻¹·сек⁻¹]; [м³·м⁻²·атм⁻¹·час⁻¹]; [см³·см⁻²·бар⁻¹·час⁻¹]

Селективность

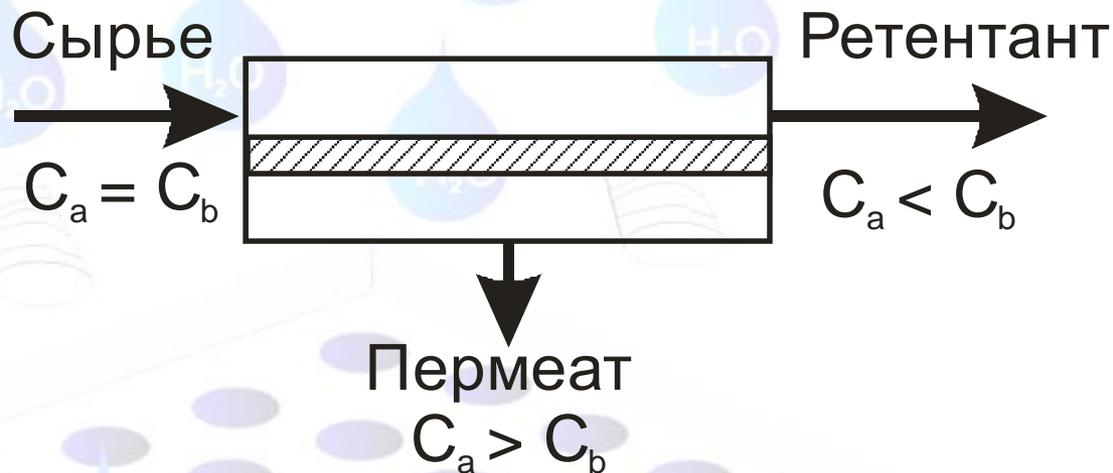
Отсечение:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f}$$

Фактор разделения:

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

Стабильность

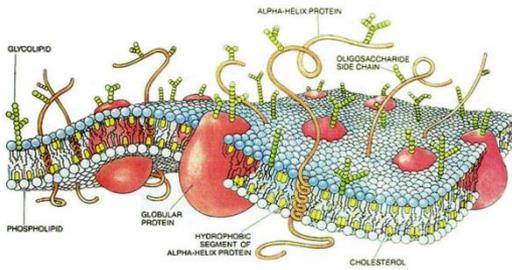


Различные классификации мембран

Типы мембран

Биологические

- Клеточные мембраны



- Макроскопические мембраны - легкое, почка

Синтетические

Полимерные



Неорганические



- Керамические ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
- Стекланные (Vycor)
- Цеолитные (H-ZSM-5; LTA)
- Углеродные
- Металлические (Pd; Pd/Ag)

Различные классификации мембран

Топология мембран

Плоские

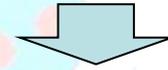
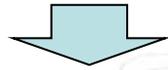


Цилиндрические: полые волокна и капилляры



Различные классификации мембран

Морфология мембран

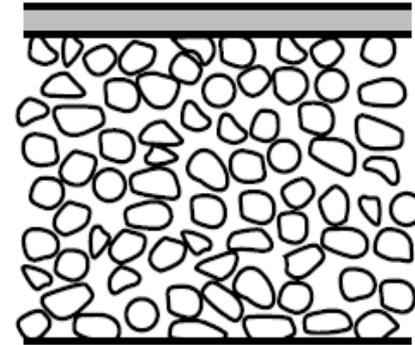


Симметричные

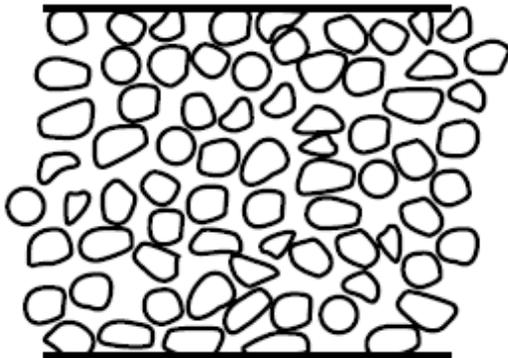
Асимметричные



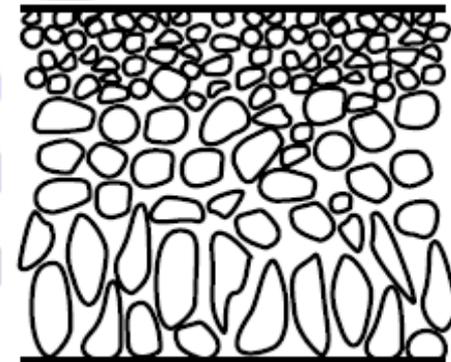
Плотная мембрана



Мембрана с тонким плотным слоем



Пористая мембрана



Пористая мембрана

Различные классификации мембран

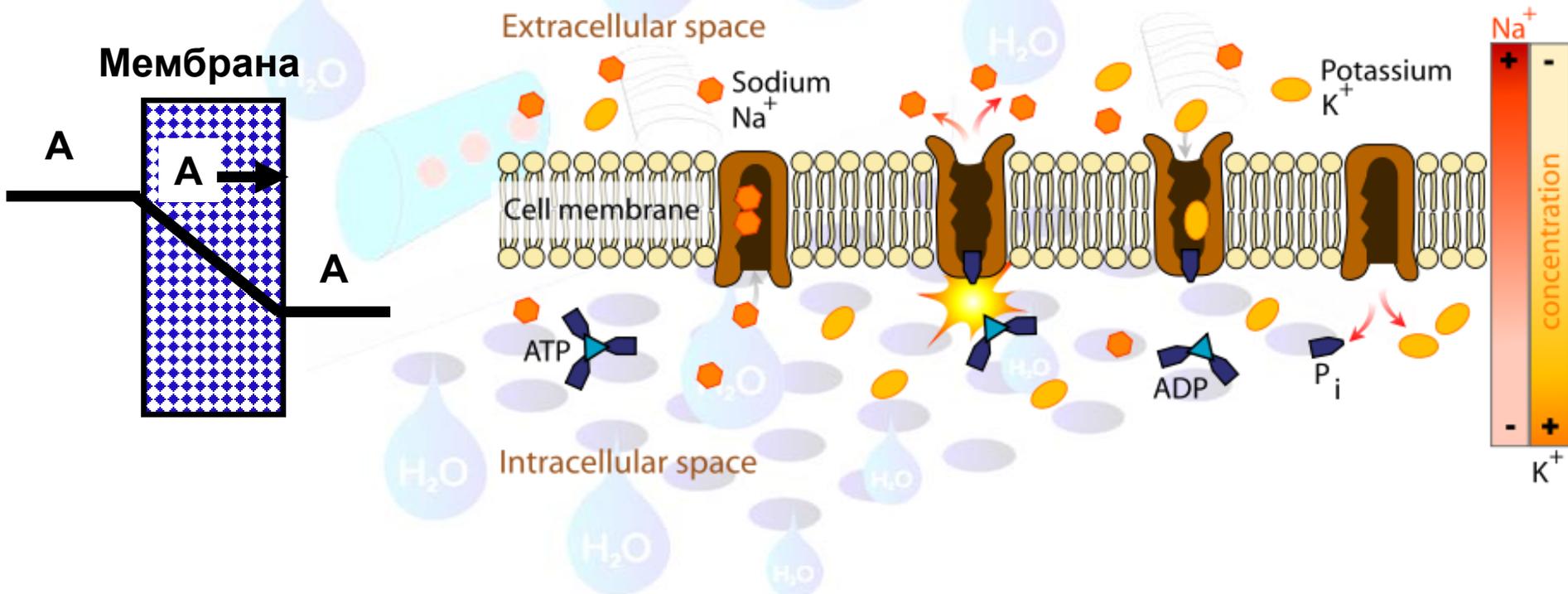
Типы транспорта

Пассивный

Диффузия происходит самопроизвольно за счет градиента движущей силы

Активный

Активный транспорт требует дополнительной энергии



Краткая история развития мембранной науки

1748 г. – Жан-Антуан Нолле, открытие эффекта осмоса



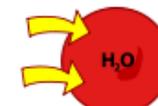
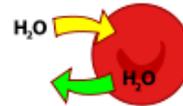
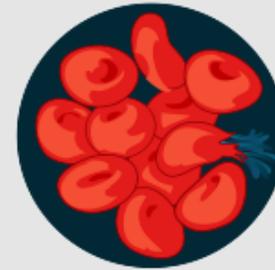
Гипертонический



Изотонический

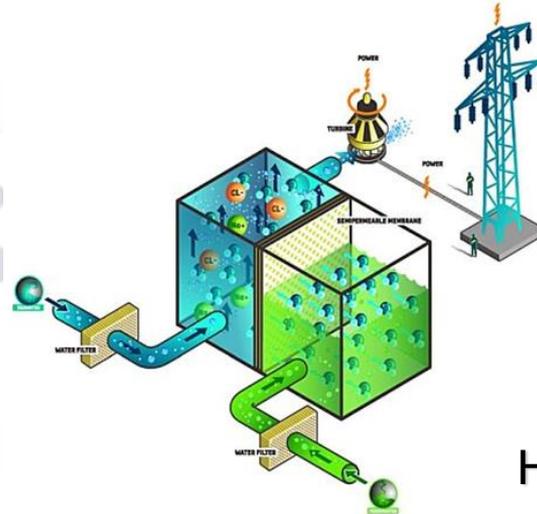


Гипотонический



$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$ - осмотическое давление. Физраствор (0,9% NaCl, 5,5% C₆H₁₂O₆) $\pi \approx 7,7$ атм

Осмотическая электростанция (Тофте, Норвегия)

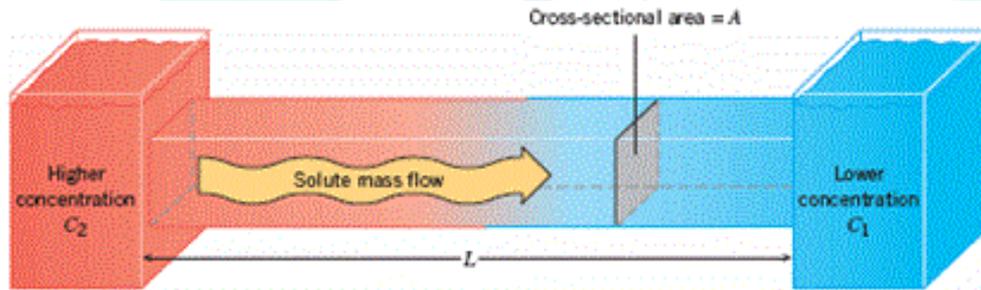


Низкая мощность (!) – 10 кВт

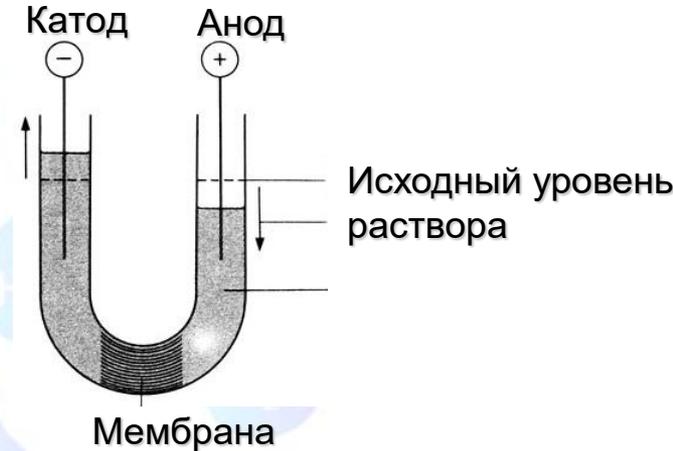
Краткая история развития мембранной науки

1807 г. – Фердинанд Рейсе, открытие эффекта электросомоса (транспорт жидкости через мембрану под действием электрического тока)

1855 г. – Адольф Фик, I и II законы Фика



$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \frac{dC}{dt} = -D \frac{d^2 C}{dx^2}$$



1865 г. - Адольф Фик, первая синтетическая мембрана из нитроцеллюлозы

1866 г. – Томас Грэхем, исследование процессов газоразделения через каучуковые мембраны; исследование явления диализа

1877 г. – Вант-Хофф и Гиббс, Теория явления осмоса

1889 г. – Нернст и Планк, Транспорт электролитов

1965 г. – Гарольд Лансдейл, Модель растворения-диффузии в полимерных мембранах

Краткая история развития мембранной технологии

1926 г. – Membranefilter GmbH (Германия), начало производства мембран для микрофльтрации (основное применение – контроль биологического загрязнения воды)

1937 г. – Sartorius GmbH (Германия), начало производства мембран для ультрафльтрации

1944 г. – Кольф и Берк, первый успешный эксперимент по гемодиализу

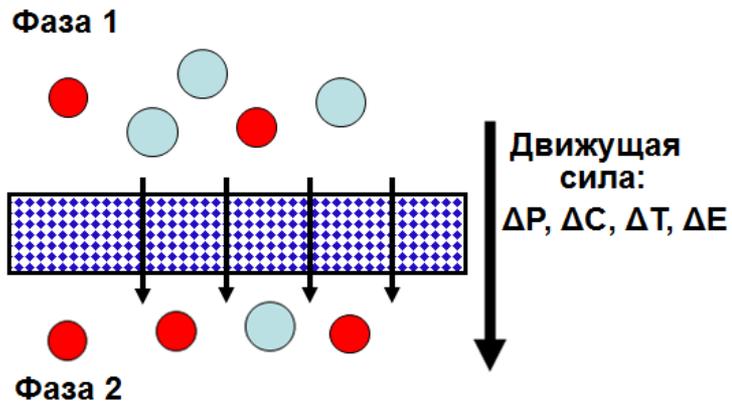
1943-1945 гг. – разделение $^{238}\text{UF}_6$ и $^{235}\text{UF}_6$ в кнудсеновском потоке на микропористых мембранах для манхэттенского проекта $\alpha(^{238}\text{UF}_6/^{235}\text{UF}_6)=1,0043$

1965 г. – Первая технологическая установка по очистке воды методом обратного осмоса (Калифорния)

1965 г. – Union Carbide, Промышленный мембранный модуль для очистки водорода (палладиевые мембраны)

1982 г. – Dow. Первая технологическая установка для выделения N_2 из воздуха (полимерные мембраны)

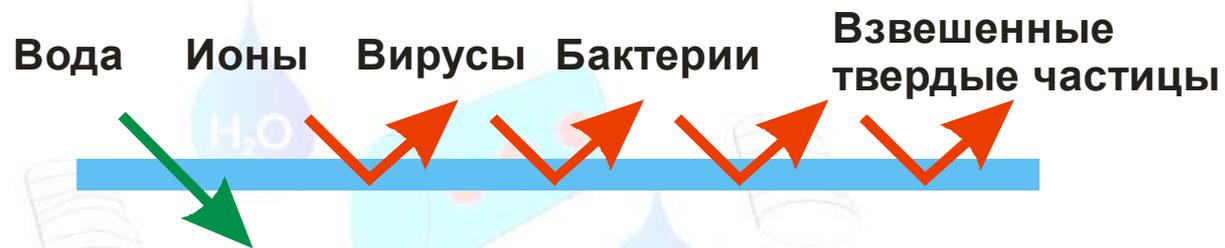
Мембранные технологии сегодня



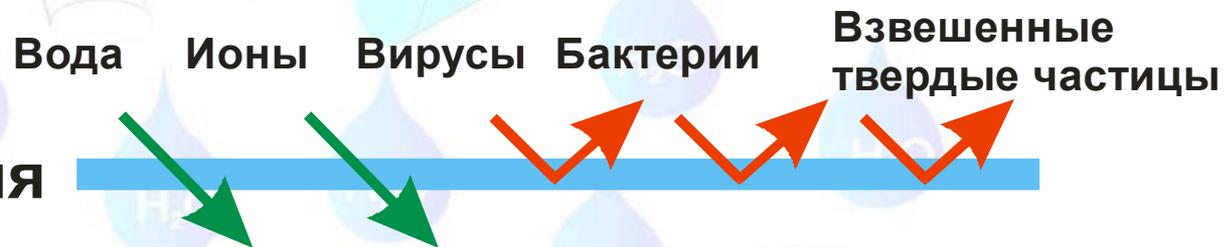
Мембранный процесс	Фаза 1	Фаза 2	Движущая сила
Микрофильтрация	Жидкость	Жидкость	ΔP
Ультрафильтрация			
Обратный осмос			
Газоразделение	Газ	Газ	ΔP
Первапорация	Жидкость	Газ	ΔP
Электродиализ	Жидкость	Жидкость	ΔE
Мембранная дистилляция	Жидкость	Жидкость	$\Delta T / \Delta P$
Диализ	Жидкость	Жидкость	Δc

Процессы очистки водных растворов

Обратный осмос



Ультрафильтрация



Микрофильтрация



Микрофильтрация

Очистка жидкости от взвешенных частиц диаметром 0.1-10 мкм с использованием пористых мембран

Основные области применения:

- Водоподготовка (удаление взвешенных частиц)
- Стерилизация пищевых продуктов и лекарственных препаратов (удаление бактерий)
- Нефтепереработка (удаление взвешенных частиц)
- Микроэлектроника



Микрофильтрационная установка производительностью 11 млн.л/день

Размер отсекаемых частиц определяется диаметром пор

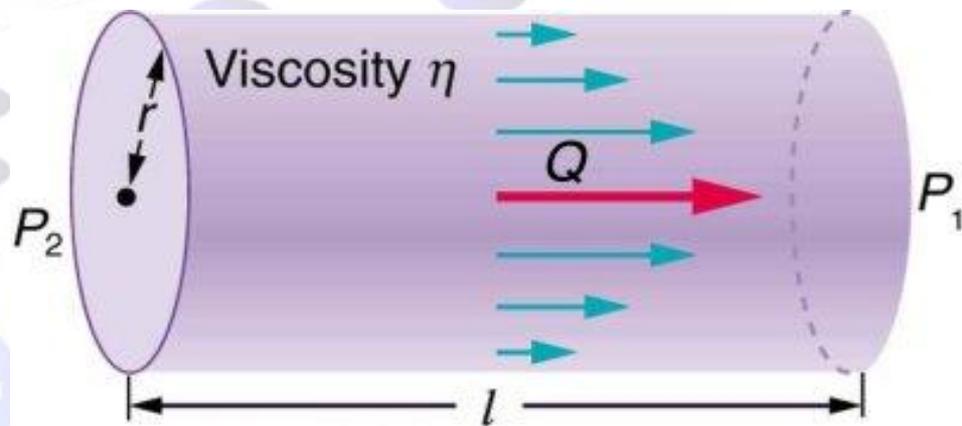
Поток чистого растворителя:

Закон Дарси:

$$J = k\Delta P$$

Соотношение Хагена-Пуазейля:

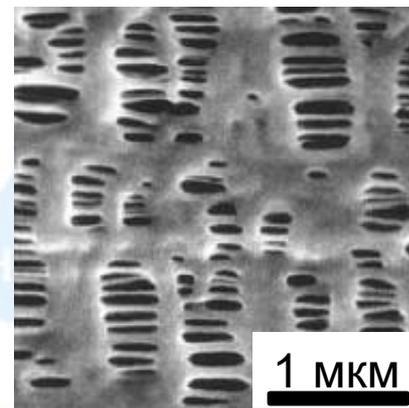
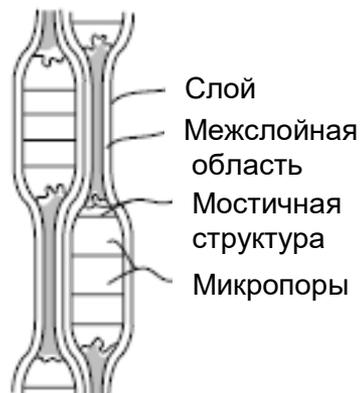
$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta\tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x}$$



Микрофильтрация: методы получения мембран

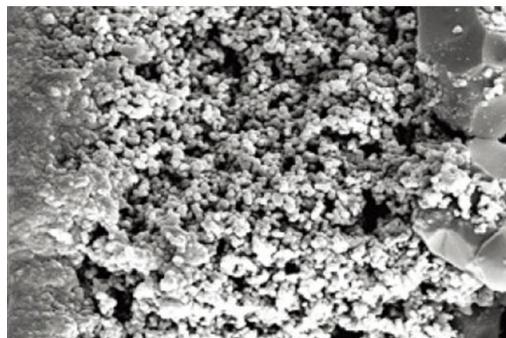
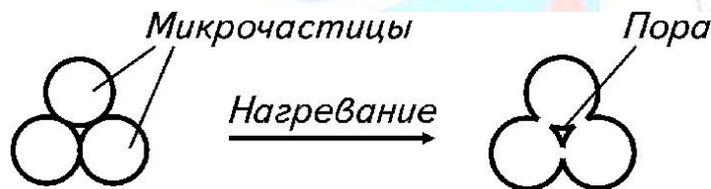
Метод вытяжки

Экструзионное выдавливание расплава



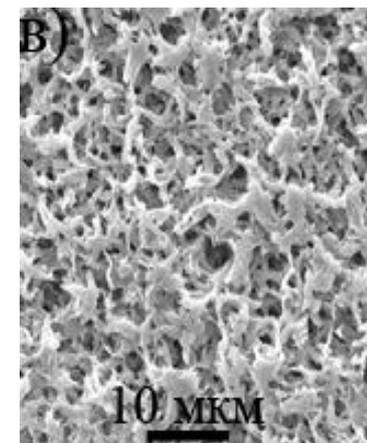
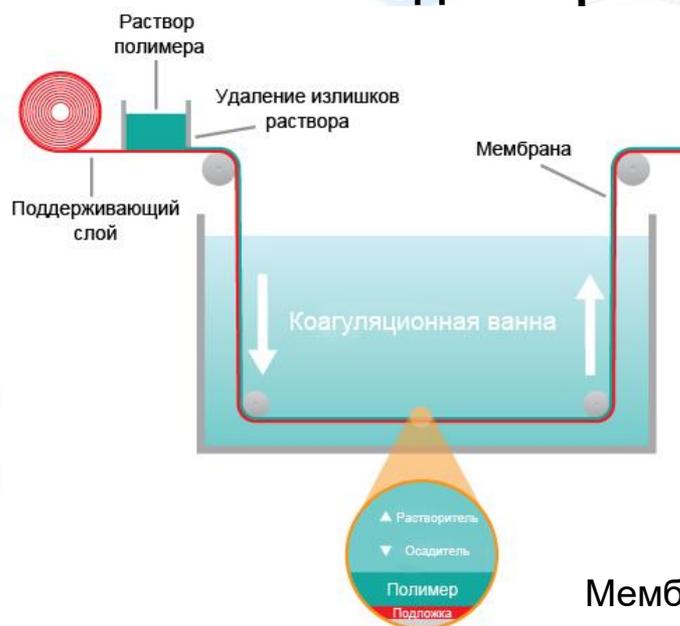
Полипропиленовая мембрана Celgard

Метод спекания



Мембрана из оксида алюминия

Метод инверсии фаз



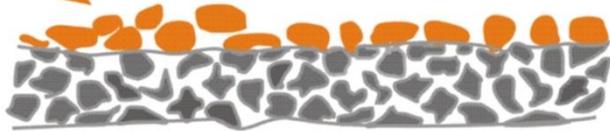
Мембрана из полисульфона

Проблема фоулинга (fouling) – явление отложения на мембране удерживаемых ею частиц: коллоидов, суспензий макромолекул

Тупиковая фильтрация

Исходный продукт

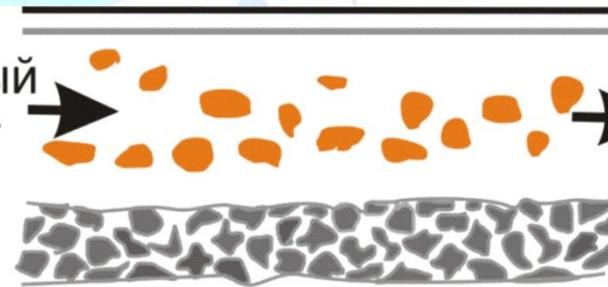
Частицы на поверхности мембраны



Пермеат

Тангенциальная фильтрация

Исходный продукт



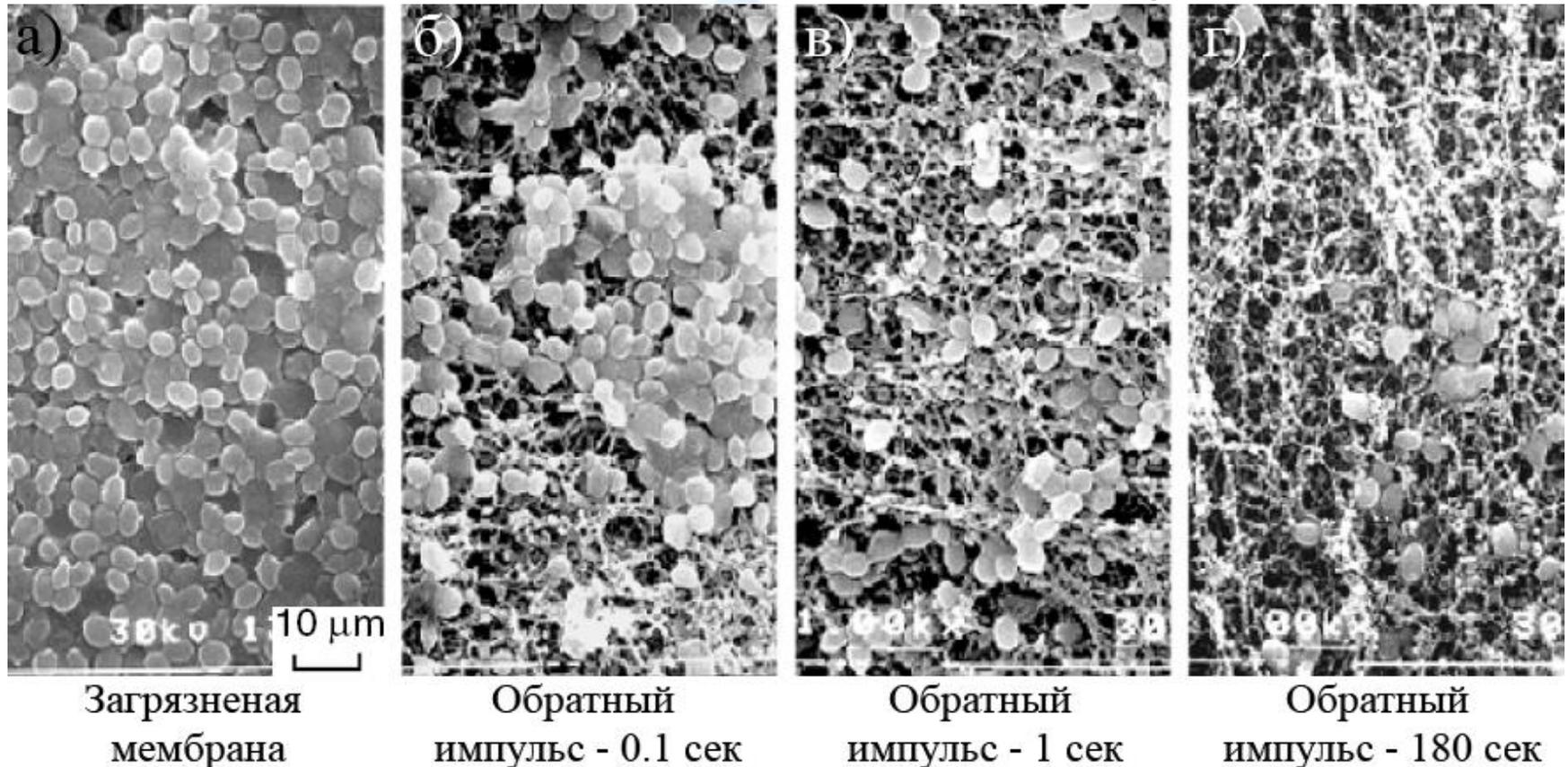
Ретентат

Пермеат

Снижение проницаемости мембраны в результате фоулинга

Фильтруемая среда	Объем отфильтрованной жидкости ($\text{м}^3/\text{м}^2$) Снижение потока в 2 раза
Водопроводная вода	200
20% раствор глюкозы	20
Сыворотка (7% белка)	1

Очистка мембраны – обратный импульс



Mores W.D., Davis R.H. // *Journal of Membrane Science*, 2001, V.189, N.2, P.217-230.

- Механическая очистка
- Химическая очистка

Ультрафильтрация

Очистка жидкости от взвешенных частиц диаметром 1-100 нм с использованием пористых мембран

Основные области применения:

- Водоподготовка (удаление макромолекул)
- Пищевая промышленность (производство сыров, производство молока, осветление соков)
- Лакокрасочное производство (электрофоретическая окраска)



Микроструктура ультрафильтрационных мембран

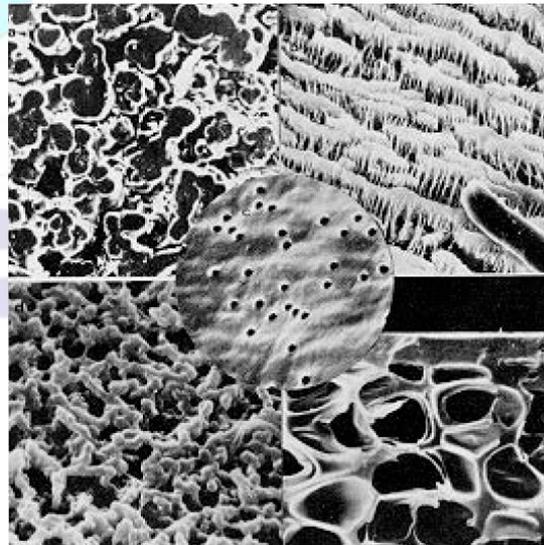
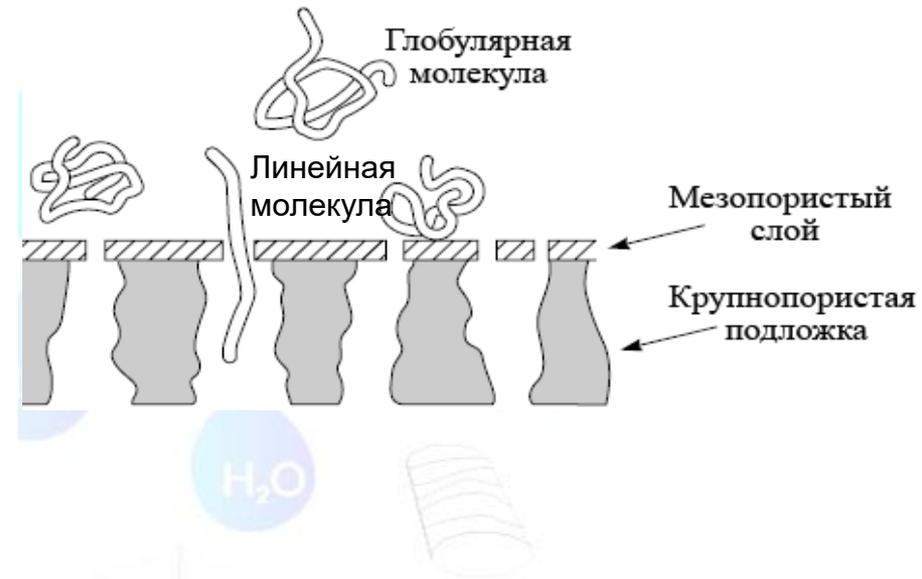
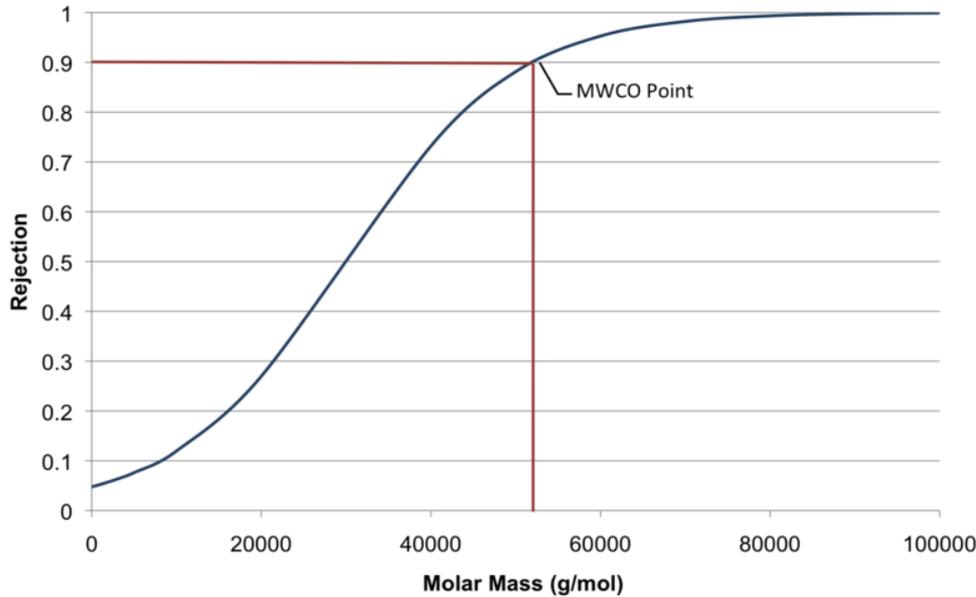
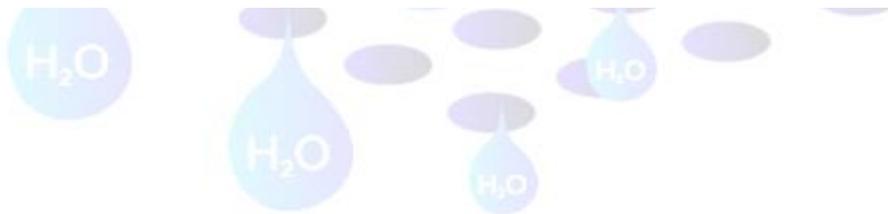
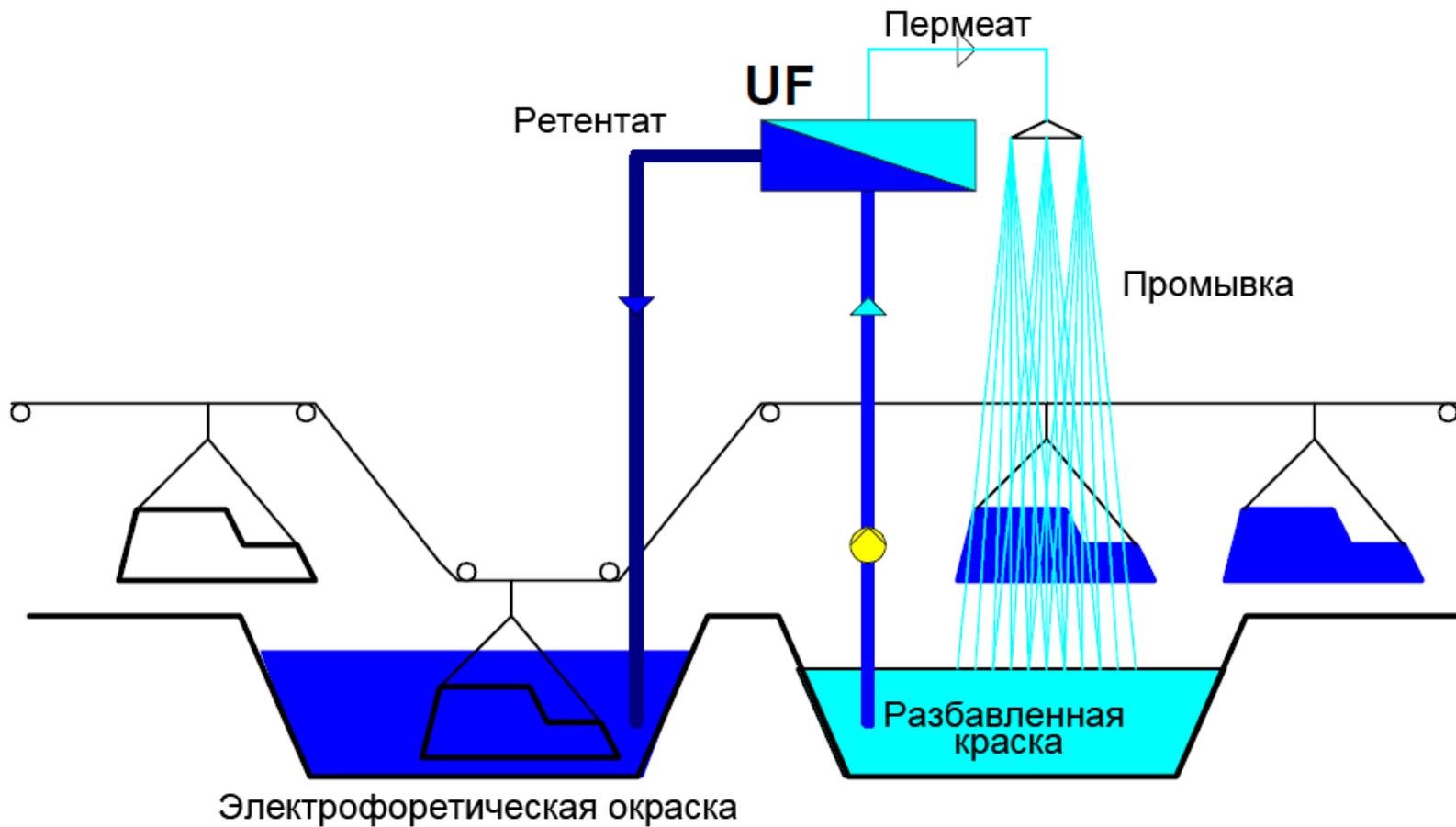


График отсечения ультрафильтрационной мембраны



Растворенное вещество	Глобулярные белки		Линейный полимер
	Пепсин	Цитохром С	Полидекстран
Молекулярная масса, кДа	35	13	100
Степень отсечения, %	90	70	0

Электрофоретическая окраска

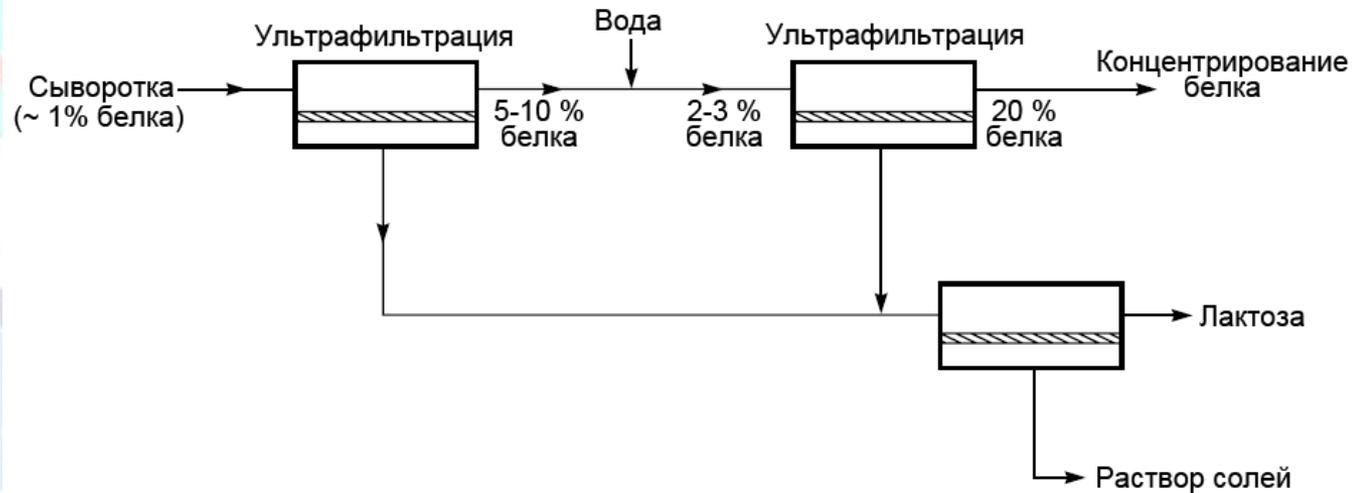


Ультрафильтрация

Переработка молочной сыворотки

Компонент, (содержание масс. %)	Молочная сыворотка	Сырная сыворотка
Суммарное содержание взвешенных частиц	12	7
Белки	3.3	0.9
Жиры	3.7	0.7
Лактоза	4.6	4.8

Пилотная установка для переработки сыворотки



Мембранный модуль

Обратный осмос

Очистка жидкости от содержащихся в ней ионов под давлением, больше, чем осмотическое давление очищаемого раствора.

Основные области применения:

- Опреснение морской воды
- Очистка сточных вод
- Пищевая промышленность

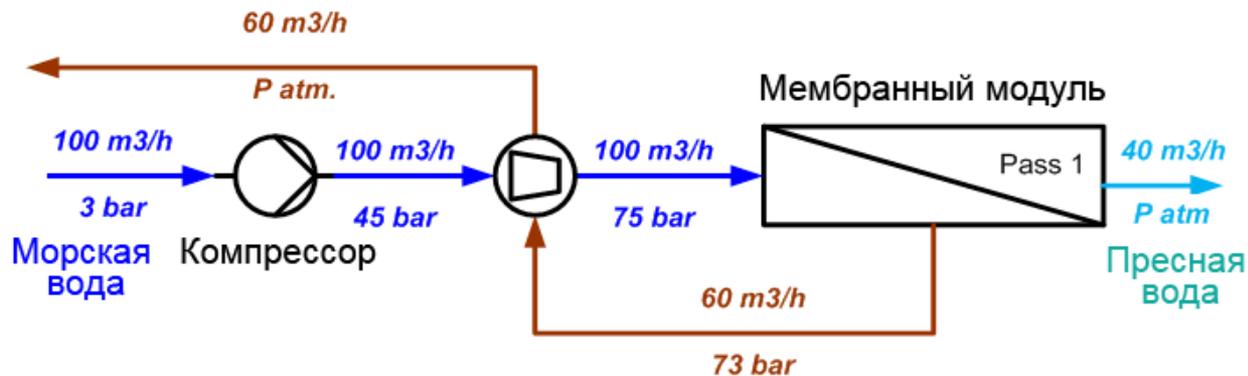


Бытовая система обратного осмоса

*Обратноосмотическое опреснение морской воды
46 тыс. тонн/день (Бахрейн)*

Опреснение морской воды

Ион	Концентрация моль/л
Cl ⁻	0,546
Na ⁺	0,469
Mg ²⁺	0,0528
SO ₄ ²⁻	0,0283
Ca ²⁺	0,0103
K ⁺	0,0102
C	0,00206
Br ⁻	0,000844



Осмотическое давление – 20-25 атм

Основные области применения:

Смесь	Целевой компонент/процесс
O_2/N_2	N_2 (99%+) Обогащенный кислородом воздух ([O_2] = 30-50%)
H_2/N_2	Синтез аммиака
H_2/CO	Синтез метанола Получение водорода для топливных элементов
H_2/CH_4	Нефтехимия/нефтепереработка
CO_2/N_2	Очистка дымовых газов
C_1/C_n	Подготовка попутного и природного газа
H_2O/CH_4 $H_2O/воздух$	Осушка газов



Мембранная азотная установка



Установка для подготовки попутного нефтяного газа (ЗАО "ГРАСИС")

Плотные мембраны

Механизм растворения-диффузии

Полимеры, металлы (Pd)

(!) Используется в технологии мембранного газоразделения

Пористые мембраны

Кнудсеновская диффузия

$$d_{\text{пор}} \leq \lambda$$

$$\alpha \sim 1/\sqrt{M}$$

Каскад мембран применялся для разделения $^{238}\text{UF}_6$ и $^{235}\text{UF}_6$

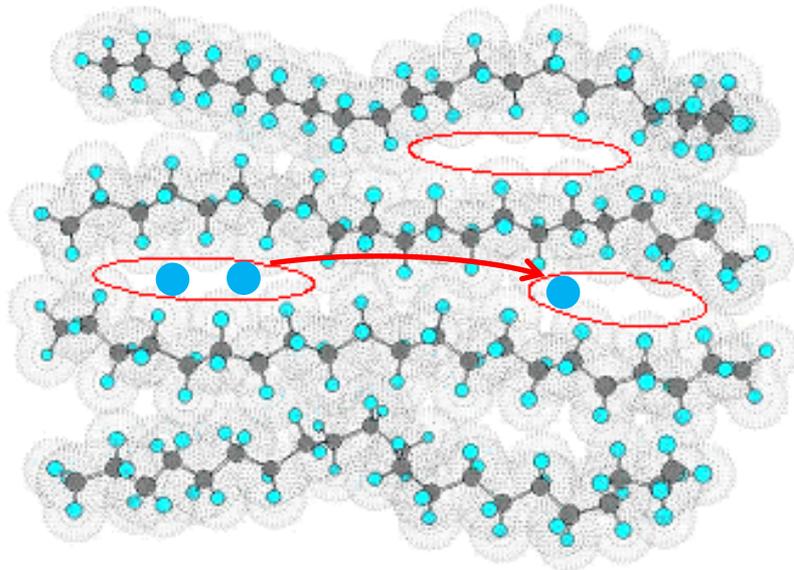
Поверхностная диффузия
Капиллярная конденсация

Высокая селективность

Конфигурационная диффузия

$d_{\text{пор}} < 1.5 \text{ нм}$
Высокая селективность
Цеолиты

Диффузия газа в полимере



“Быстрые” газы

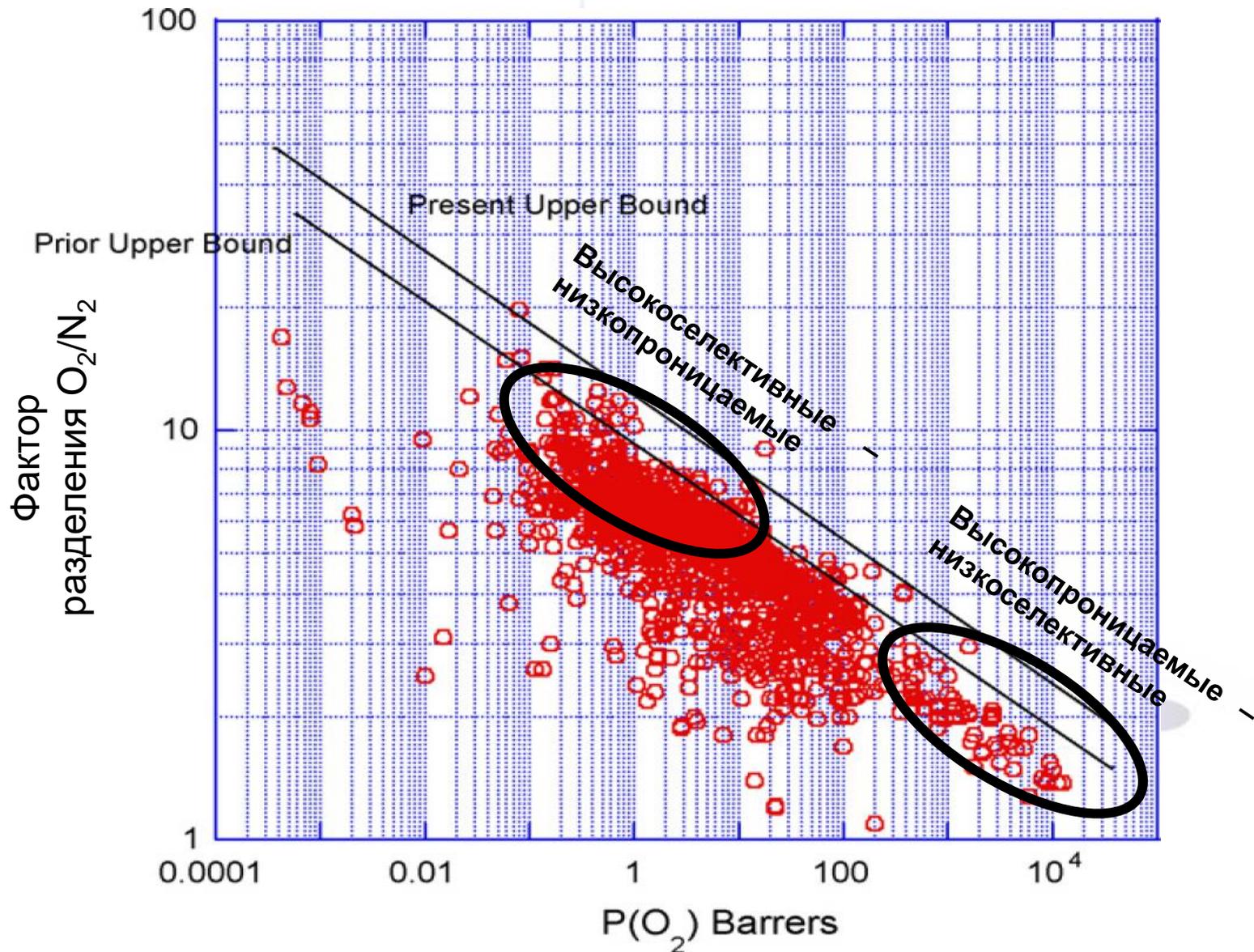
“Медленные” газы

H_2O He H_2 NH_3 CO_2 O_2 CO Ar N_2 CH_4 C_2H_6 C_3H_8

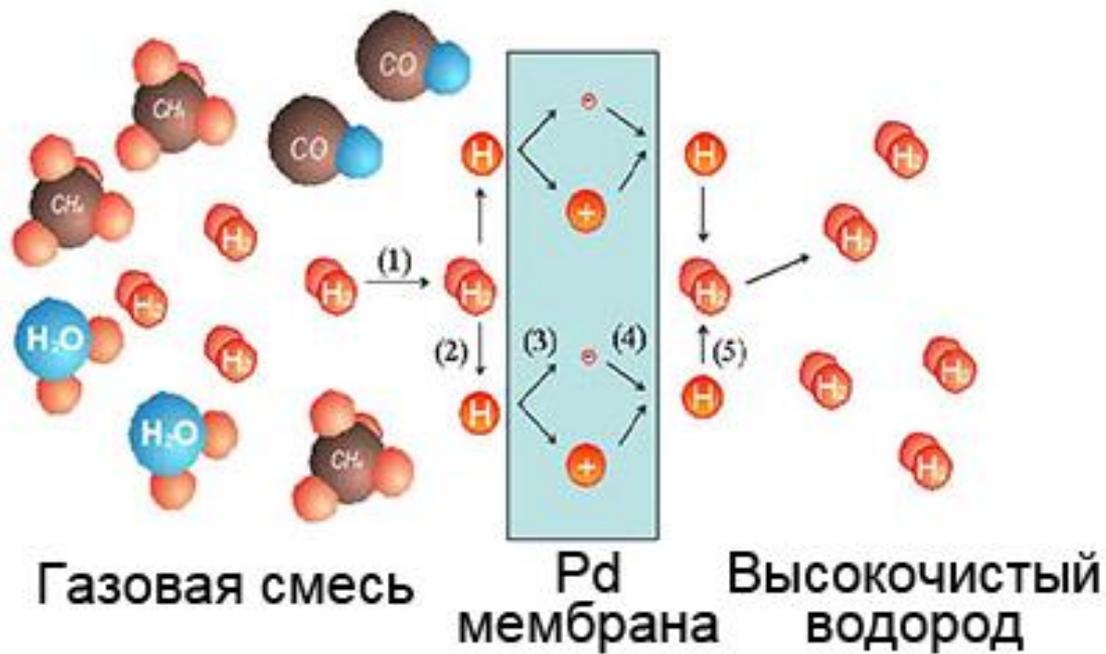


Почему сдуваются шарики, наполненные гелием? – диффузия газа в полимере

Газоразделение: диаграмма Робсона



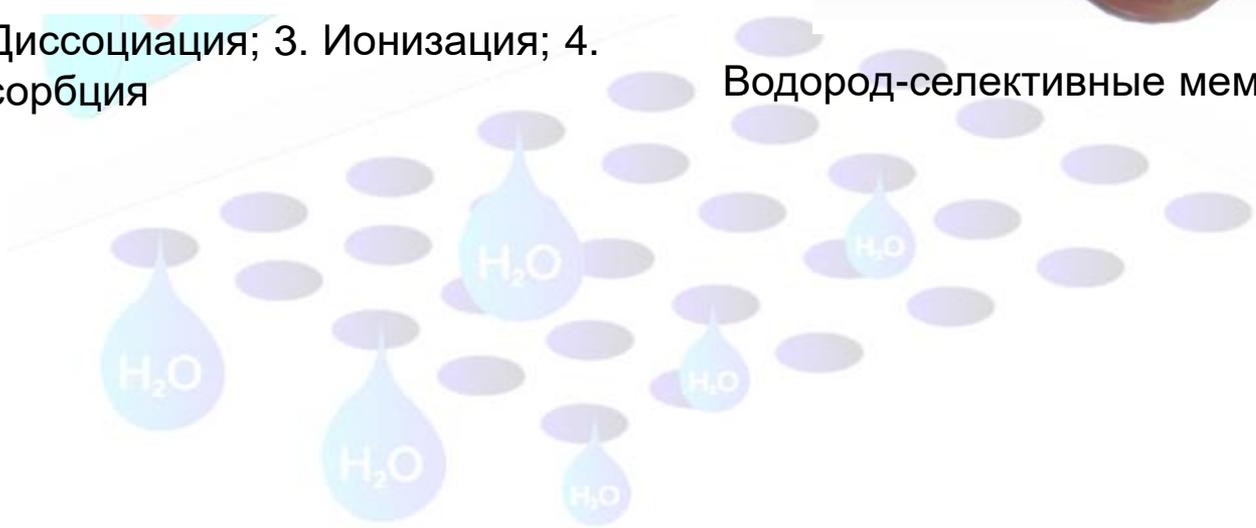
Диффузия водорода в палладии



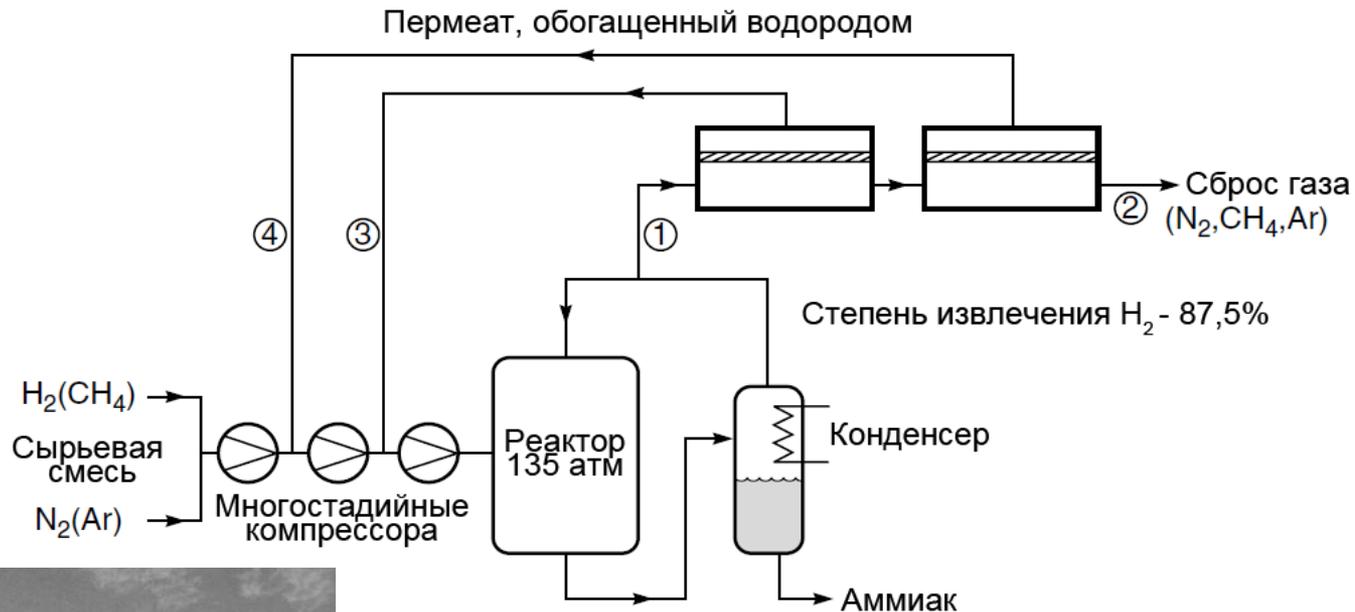
1. Абсорбция; 2. Диссоциация; 3. Ионизация; 4. Диффузия; 5. Десорбция



Водород-селективные мембраны Pd/Ag



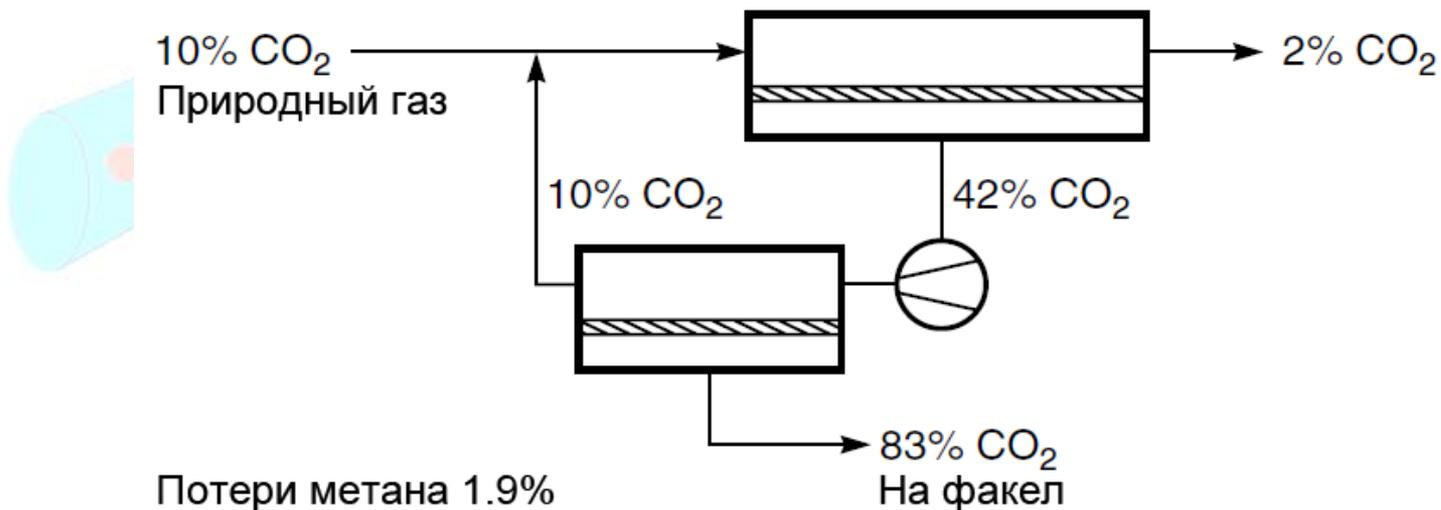
Процесс получения аммиака



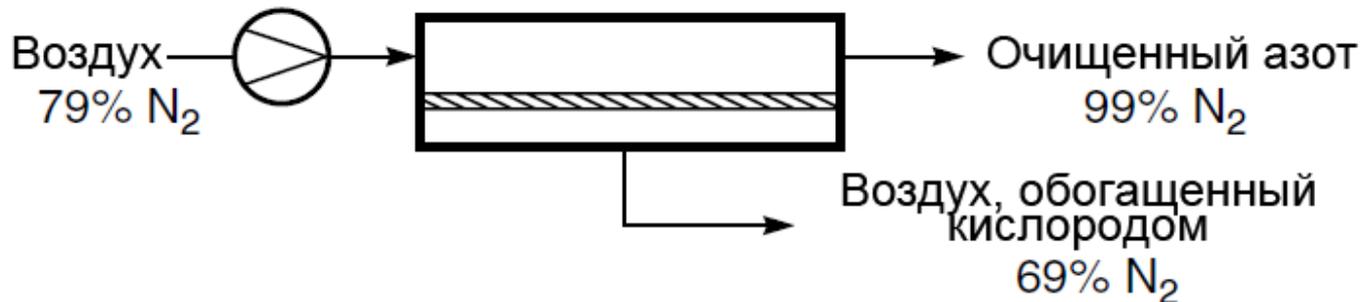
Асимметричная мембрана из ацетата целлюлозы:
Проницаемость по водороду – $0,2-0,4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$
Селективность H_2/N_2 – 60-80

Мембранная установка для выделения водорода при производстве аммиака (PRISM)

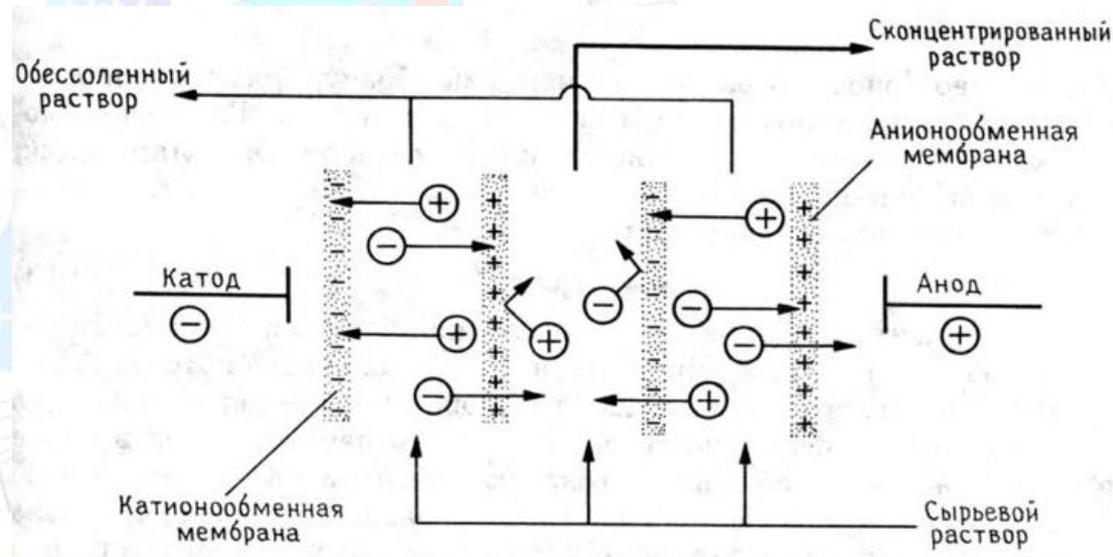
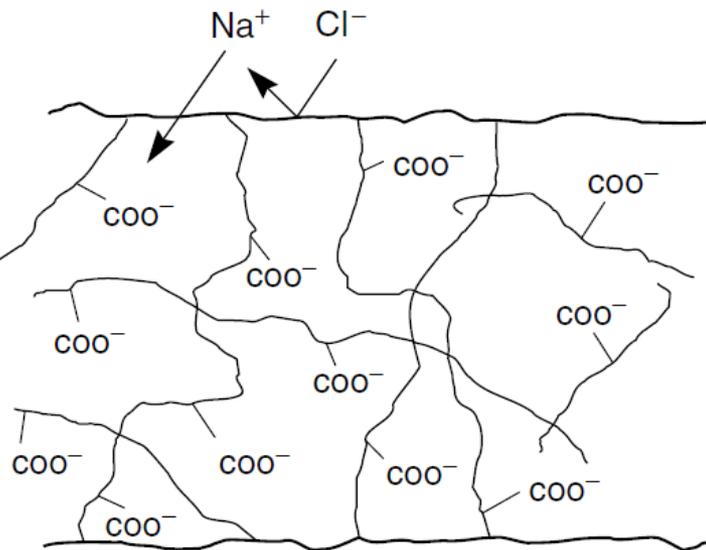
Удаление «кислых» газов из природного газа



Разделение компонентов воздуха

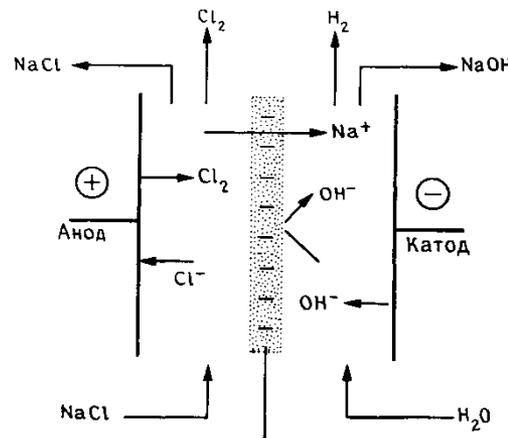


Электродиализ — процесс изменения концентрации электролита в растворе под действием электрического тока.

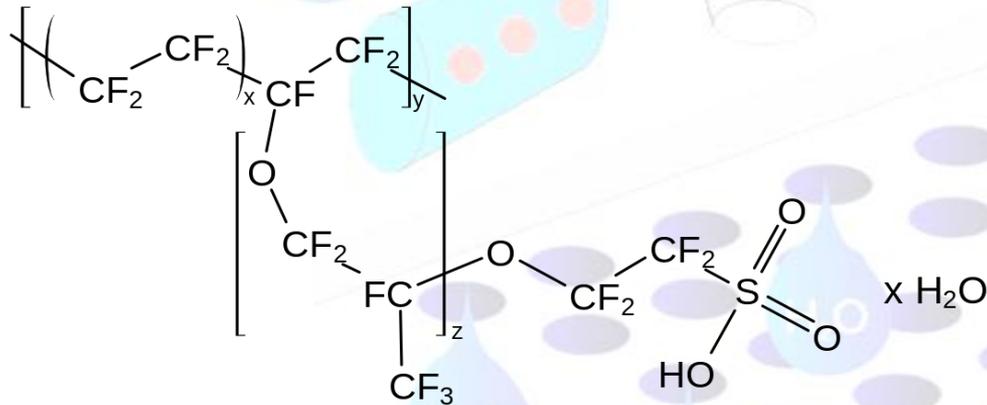
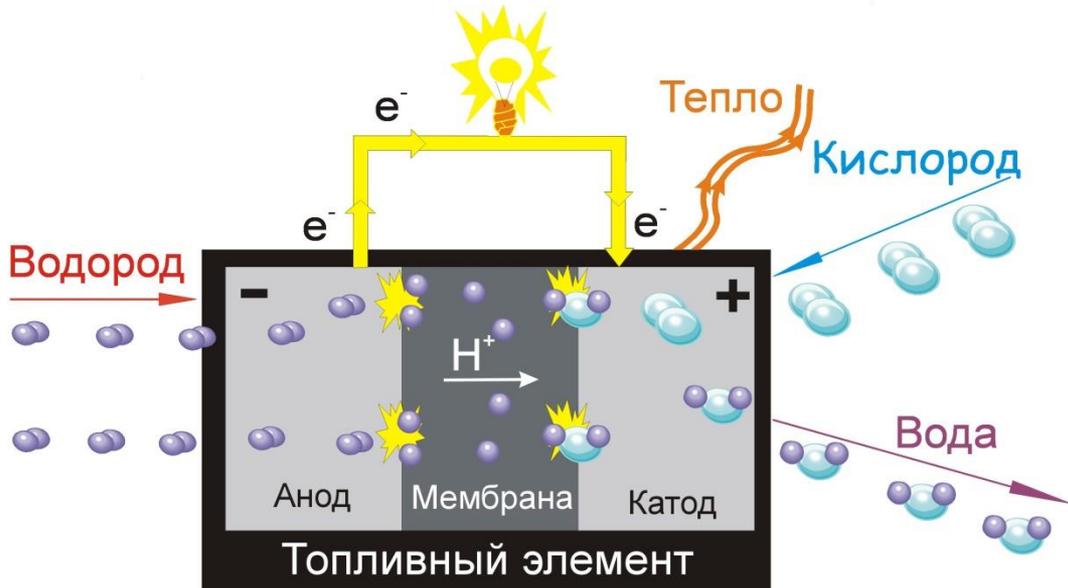


Основные области применения:

- Обессоливание воды
- Производство хлора и каустической соды
- Производство серной кислоты и каустической соды



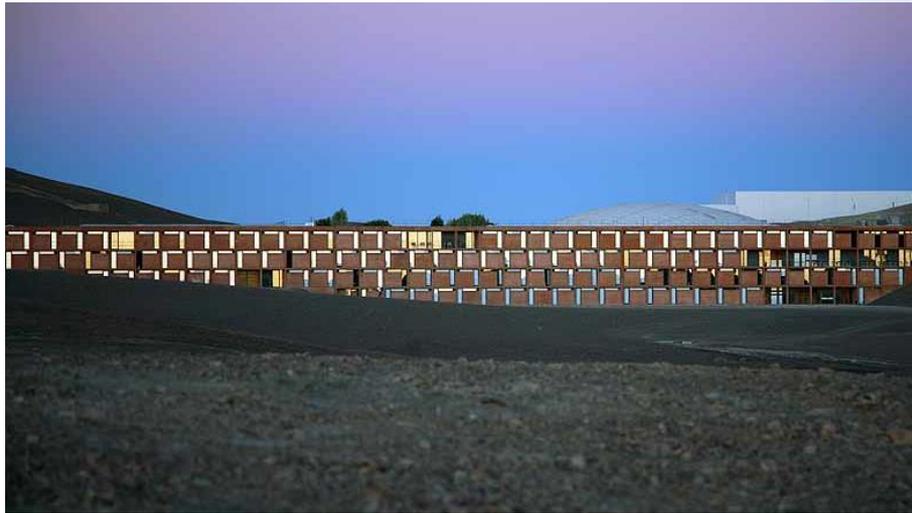
Ион проводящие мембраны: Топливные элементы



Структура полимера Nafion®



Агент 007: Квант милосердия (2008)



Отель «на топливных элементах»

Toyota Mirai (2018)

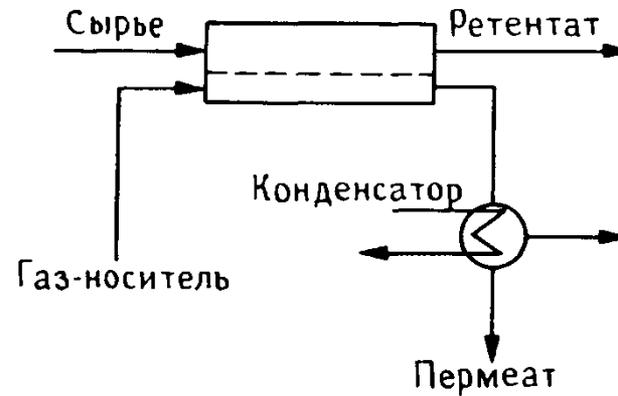
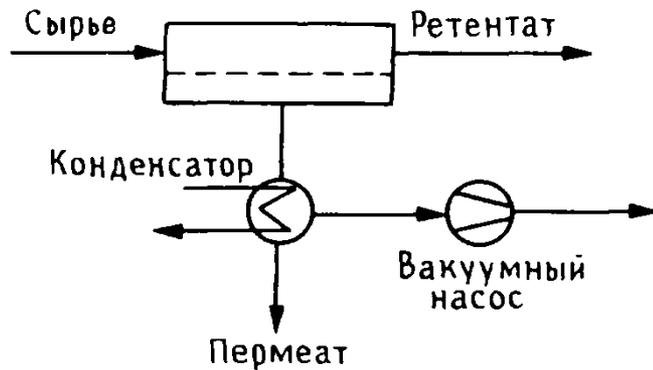


50 000 \$



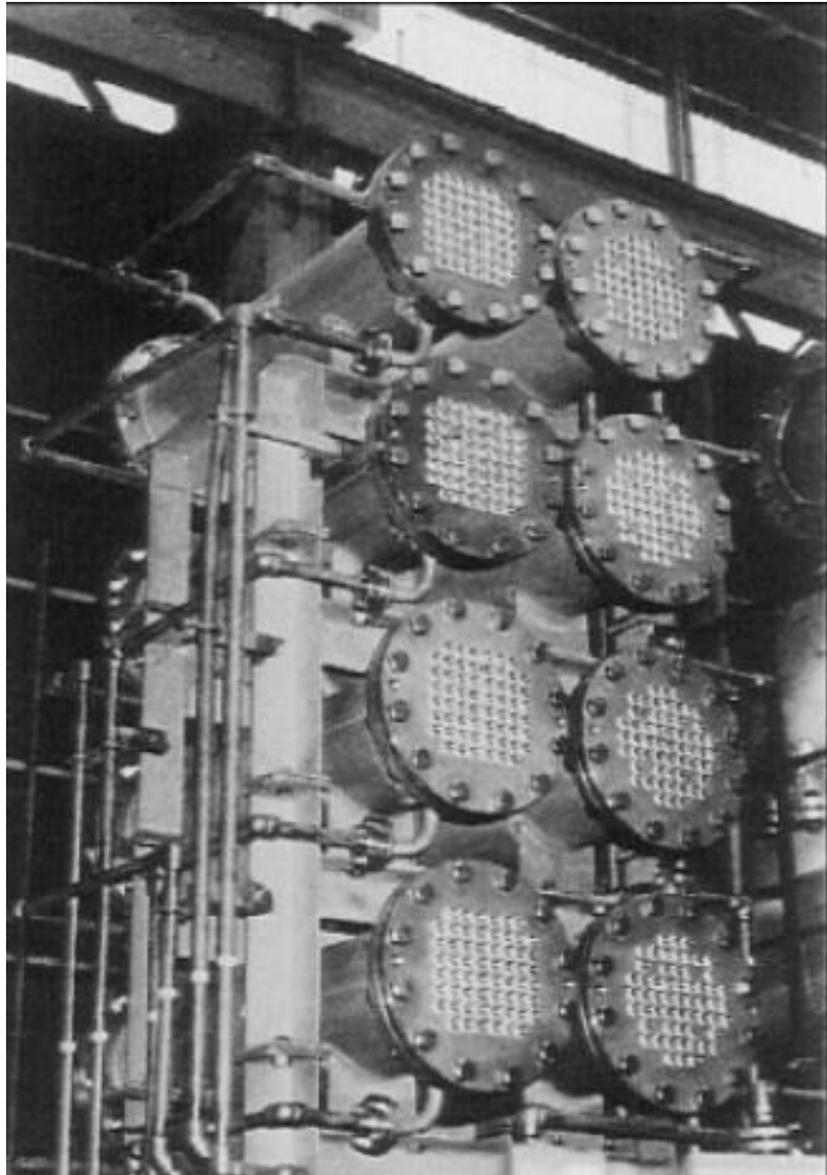
Первапорация

Первапорация — процесс в котором жидкость при атмосферном давлении контактирует с мембраной, а на противоположной стороне мембраны пермеат удаляется в виде паров.



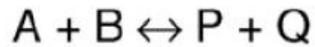
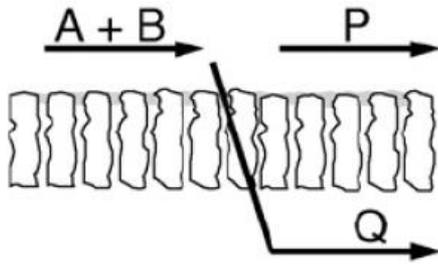
Основные области применения:

- Разделение азеотропных составов, которые не могут быть разделены обычной дистилляцией (95,6% C_2H_5OH 4,4% H_2O)
- Дегидратация органических растворителей
- Очистка спирта при производстве биоэтанола
- Удаление летучих органических загрязнителей из сточных вод

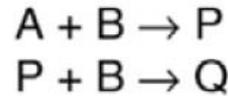
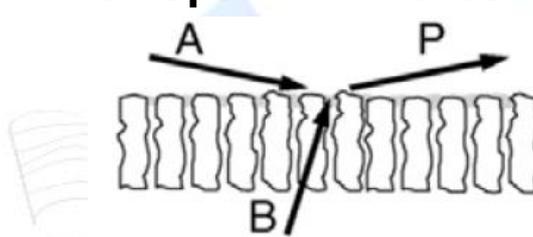


Промышленная установка
первапорационной осушки
растворителей с цеолитной
мембраной (Mitsui Co)

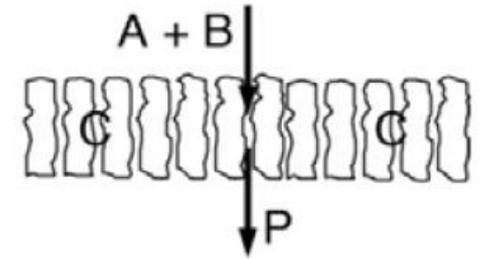
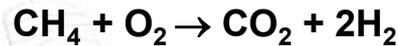
Мембранный катализ



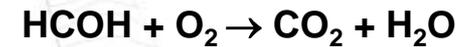
Селективное удаление продукта реакции



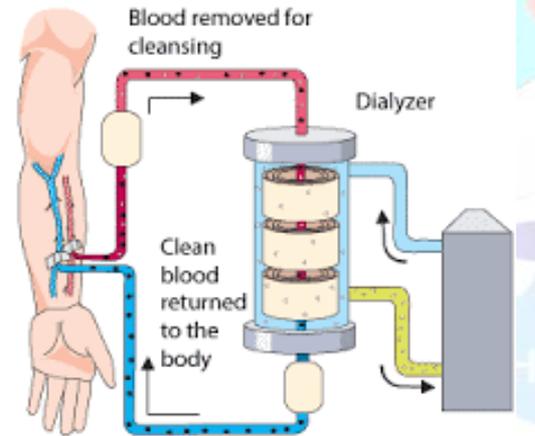
Контролируемое введение реагентов в реакционную смесь



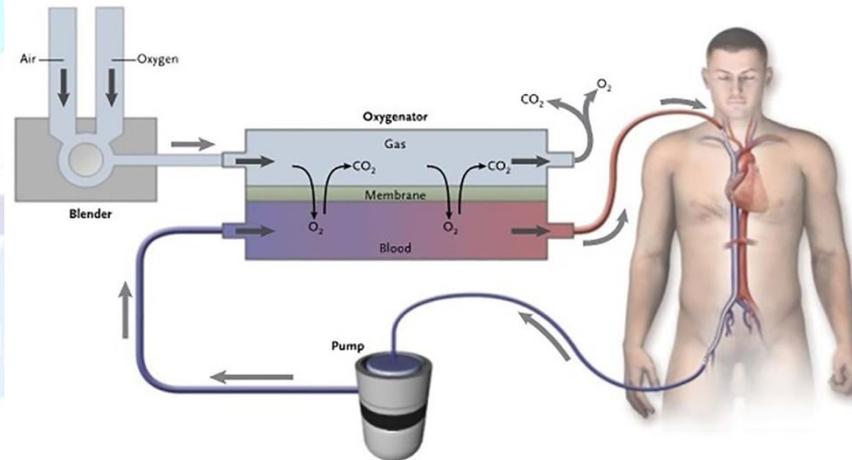
Интенсификация контактов между реагентами и частицами катализатора



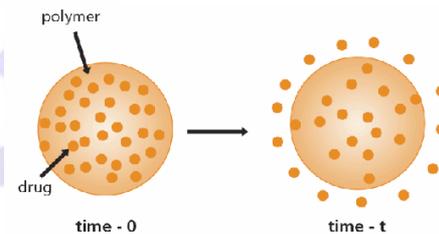
Медицинские мембранные технологии



Гемодиализ



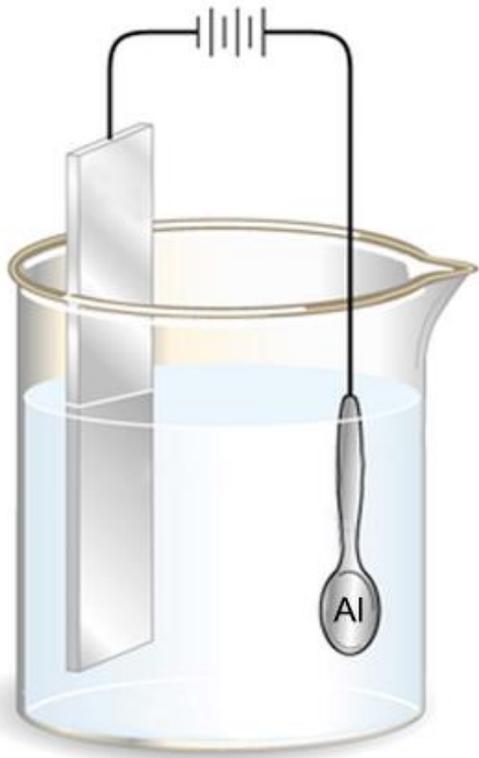
Мембранный оксигенатор



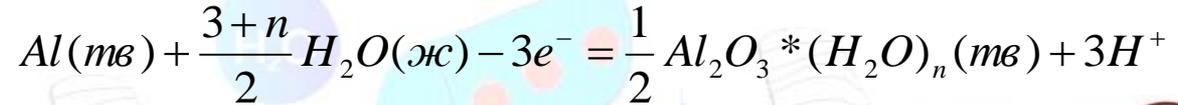
Системы контролируемой доставки лекарств

Мембраны на основе анодного оксида алюминия

Мембраны на основе анодного оксида алюминия



На аноде:



- увеличение коррозионной устойчивости
- улучшение износостойкости
- увеличение адгезии (клеи, краски)
- декорирование
- создание диэлектрического покрытия (конденсаторы)



PATENT SPECIFICATION



Application Date : Aug. 2, 1923. No. 19,838/23.

223,994

Complete Specification Accepted : Nov. 3, 1924.

COMPLETE SPECIFICATION.

**Improved Process of Protecting Surfaces of Aluminium or
Aluminium Alloys.**

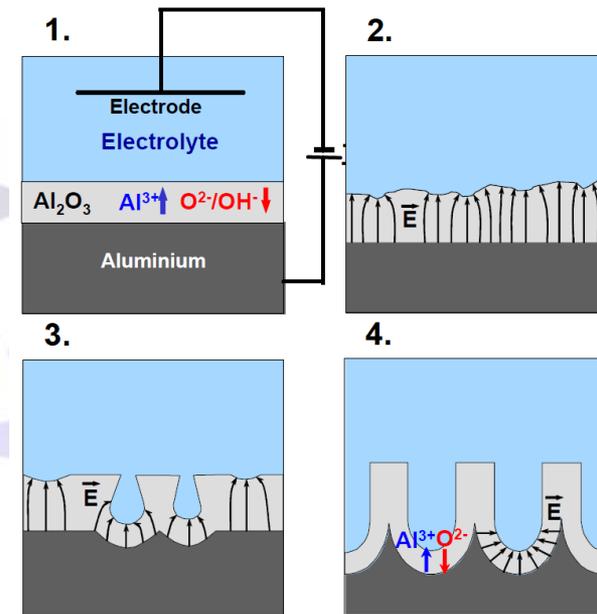
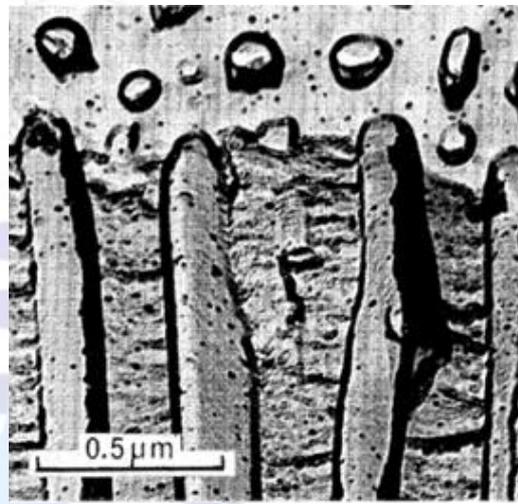
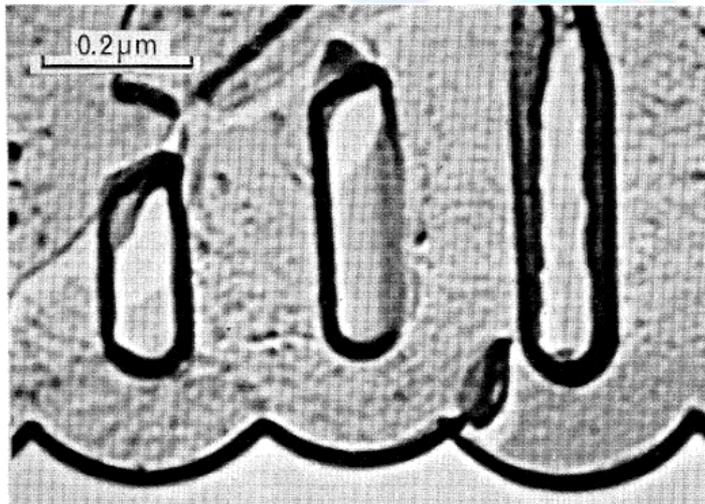
Proc. Roy. Soc. Lond. A. **317**, 511–543 (1970)

Printed in Great Britain

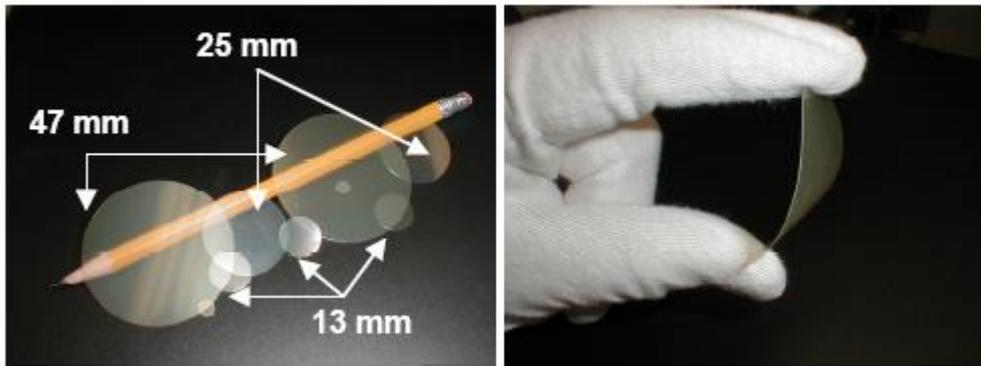
The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium

BY J. P. O'SULLIVAN† AND G. C. WOOD

*Corrosion Science Division, Department of Chemical Engineering,
University of Manchester Institute of Science and Technology, P.O. Box 88,
Sackville Street, Manchester M 60 1QD*



Мембраны на основе анодного оксида алюминия



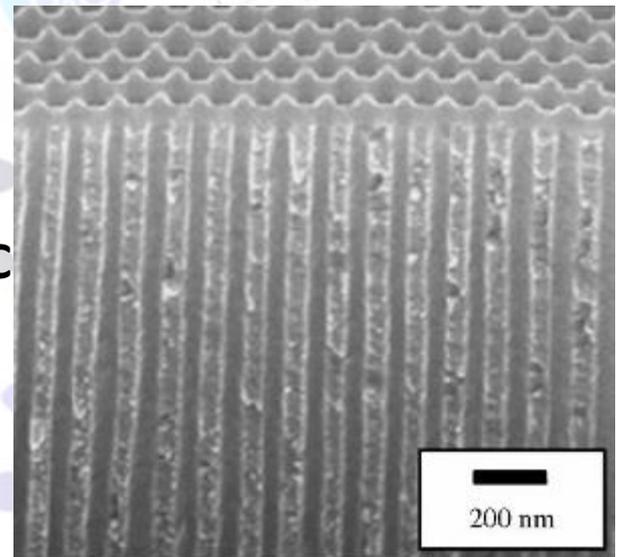
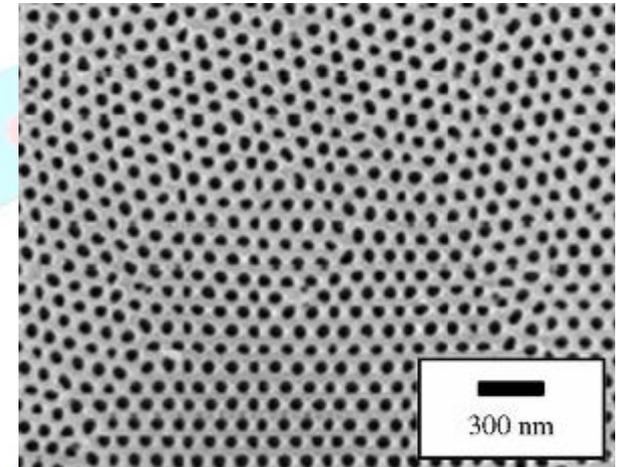
www.synkera.com

Уникальные свойства:

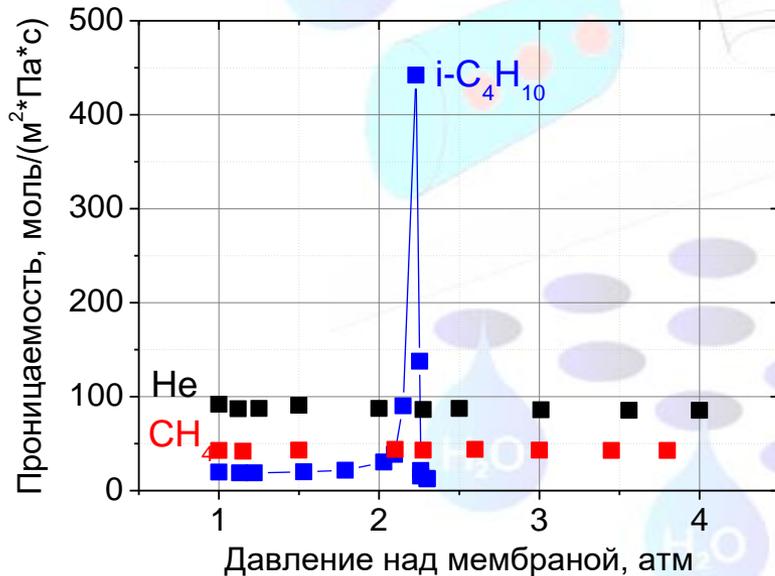
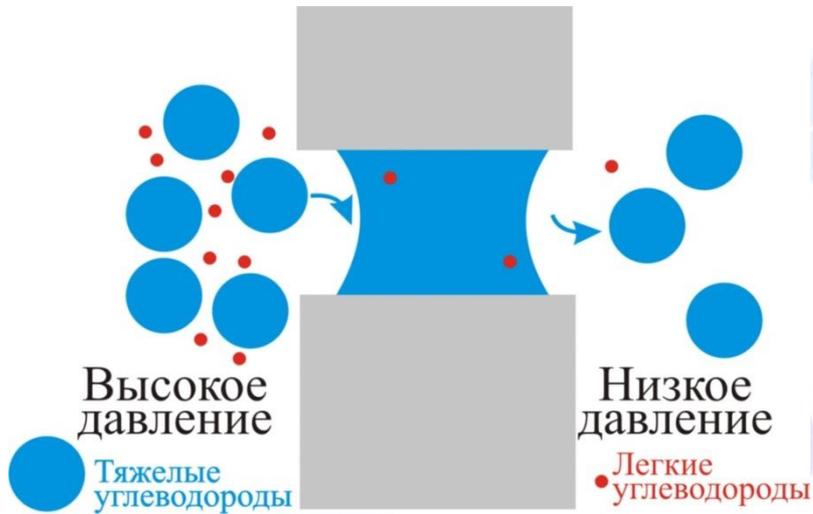
- Диаметр пор: 3 – 300 нм
- Расстояние между порами: 5 – 500 нм
- Толщина мембран: до 300 мкм
- Малая извилистость пор: $<2^\circ$
- Высокая термическая стабильность: до 1200 °С

Практическое применение:

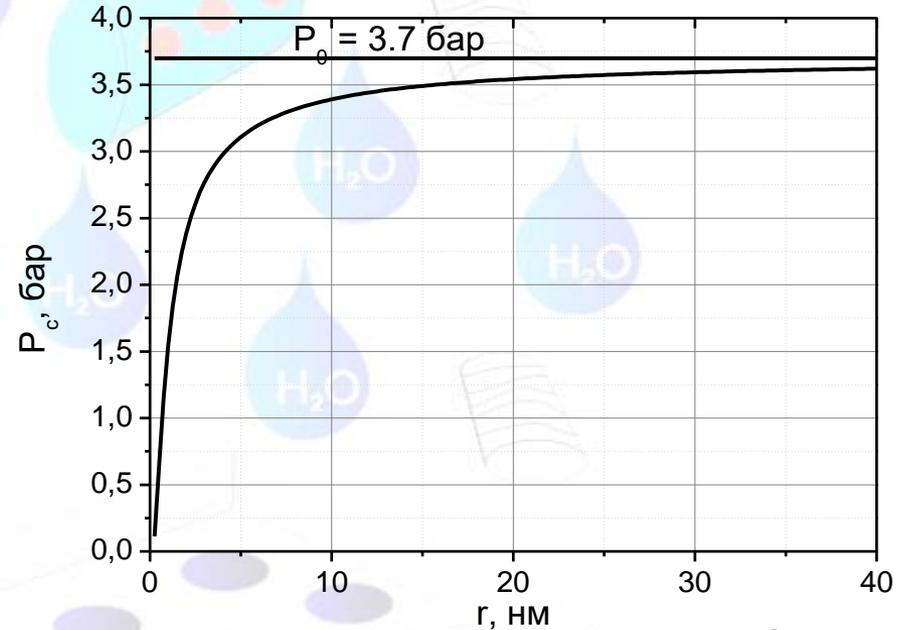
- носитель для катализаторов
- матрицы для получения 1D наноструктур
- неорганические мембраны



Мембраны на основе анодного оксида алюминия: Газоразделение



Зависимость давления конденсации изобутана при 25°C от радиуса пор мембраны



$$\frac{\rho RT}{M} \ln \frac{P_{\text{конд.}}}{P_0} = - \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

ρ – плотность конденсата (кг/м³),
 P_0 – давление насыщенного пара над плоской поверхностью (Па),
 σ – поверхностное натяжение (Н/м),
 θ – контактный угол,
 M – молярная масса адсорбата (кг/моль),
 r – радиус капилляра (м).

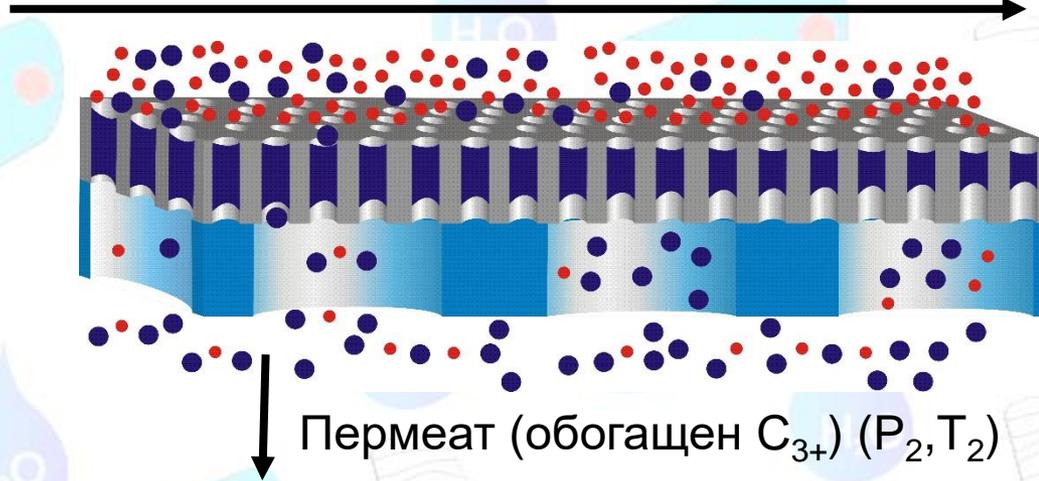


Мембраны на основе анодного оксида алюминия: Газоразделение

Исходная смесь

66.7% CH₄,
6.8% C₂H₆,
10.3% C₃H₈,
7.9% C₄H₁₀,
2.9% C₅H₁₂,
3.7% C₆H₁₄,
1.5% N₂

(P₁, T₁)



Ретентат

Обогащен CH₄
80% CH₄
7% C₂H₆
Ост. C₃+

Cool membrane support

Пермеат (обогащен C₃₊) (P₂, T₂)

Мембранный модуль (S = 0,12 м²)



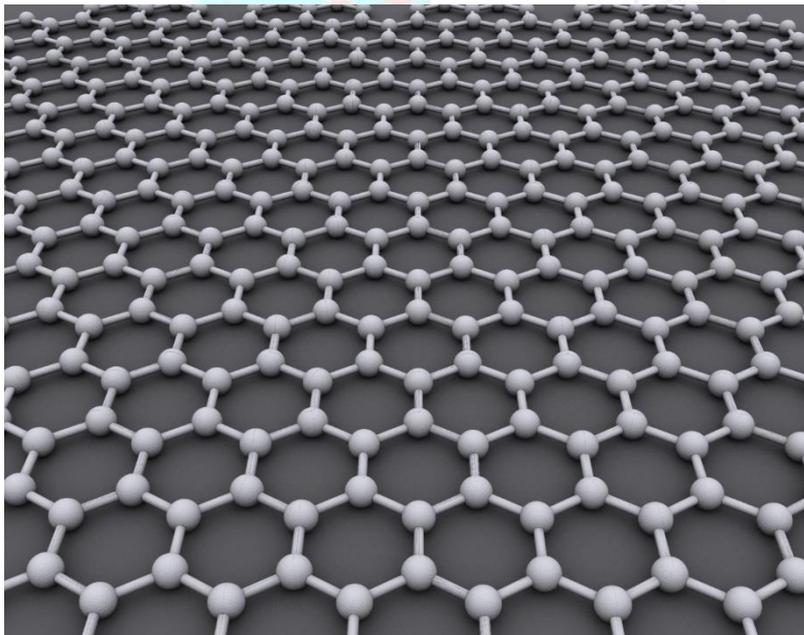
Опытно-промышленные испытания



The diagram illustrates a membrane structure. At the top, there are several light blue cylindrical pores, some containing three red dots. Below these are several blue teardrop-shaped water molecules, each labeled with the chemical formula H₂O. A horizontal line represents the membrane surface, which is a two-dimensional crystal lattice of purple oval atoms. Below the membrane, more water molecules are shown, some passing through the pores. The background is white with a light blue border at the top and bottom.

Мембраны на основе двумерных кристаллов

Двумерный кристалл — плоский кристалл, обладающий трансляционной симметрией только по двум направлениям. Толщина кристалла много меньше его характерных размеров в плоскости

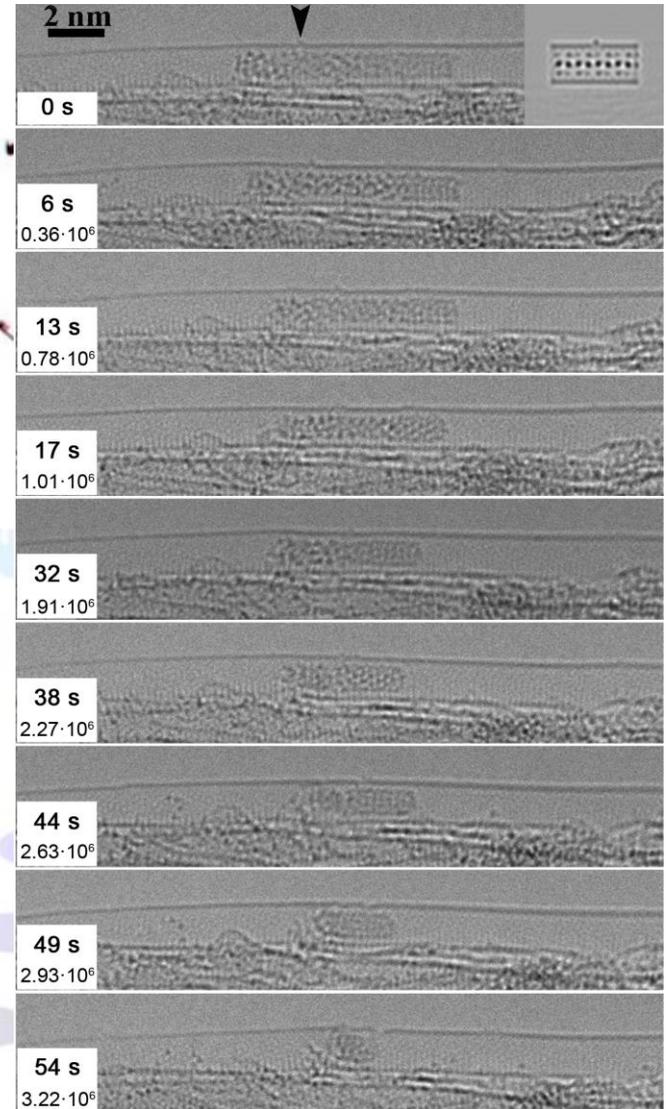
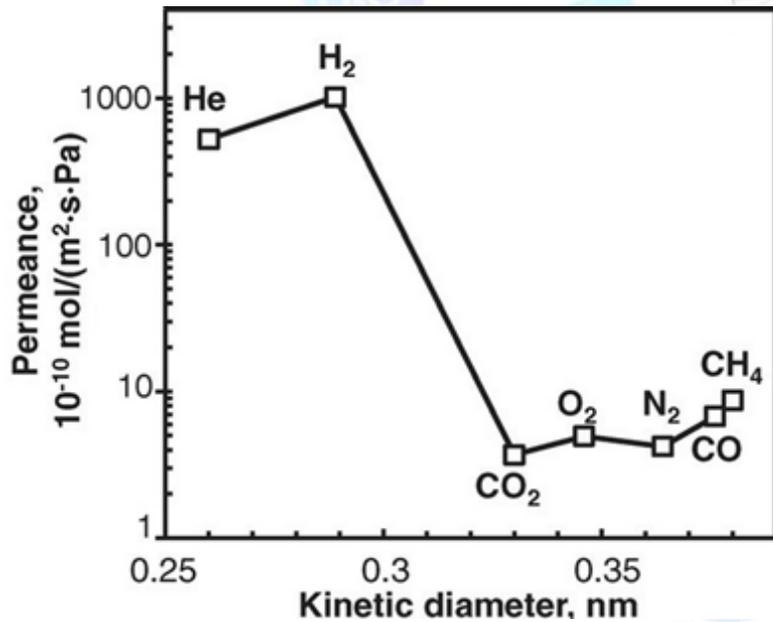
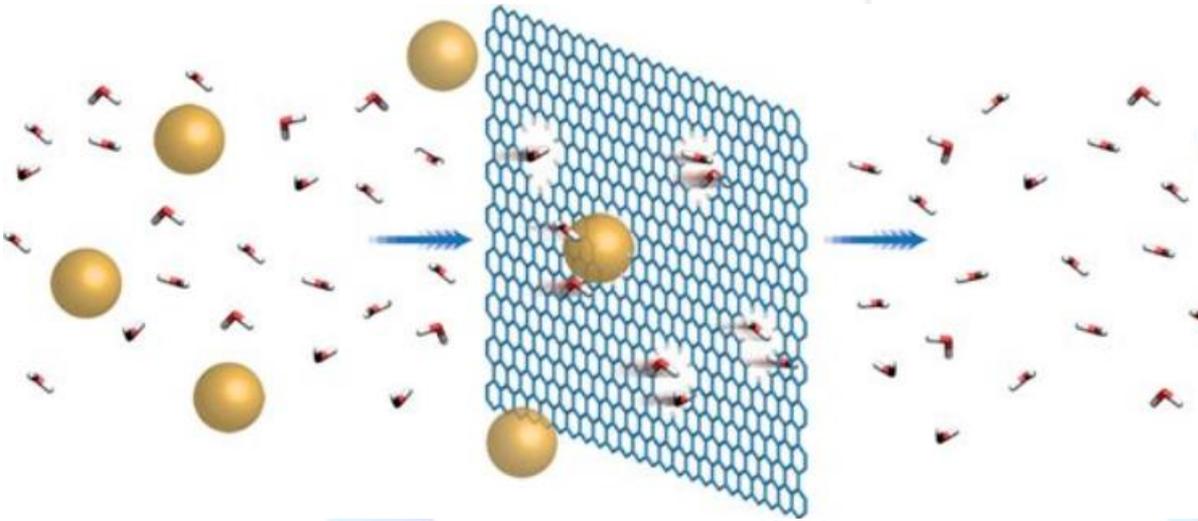


Графен — двумерный кристалл из атомов углерода



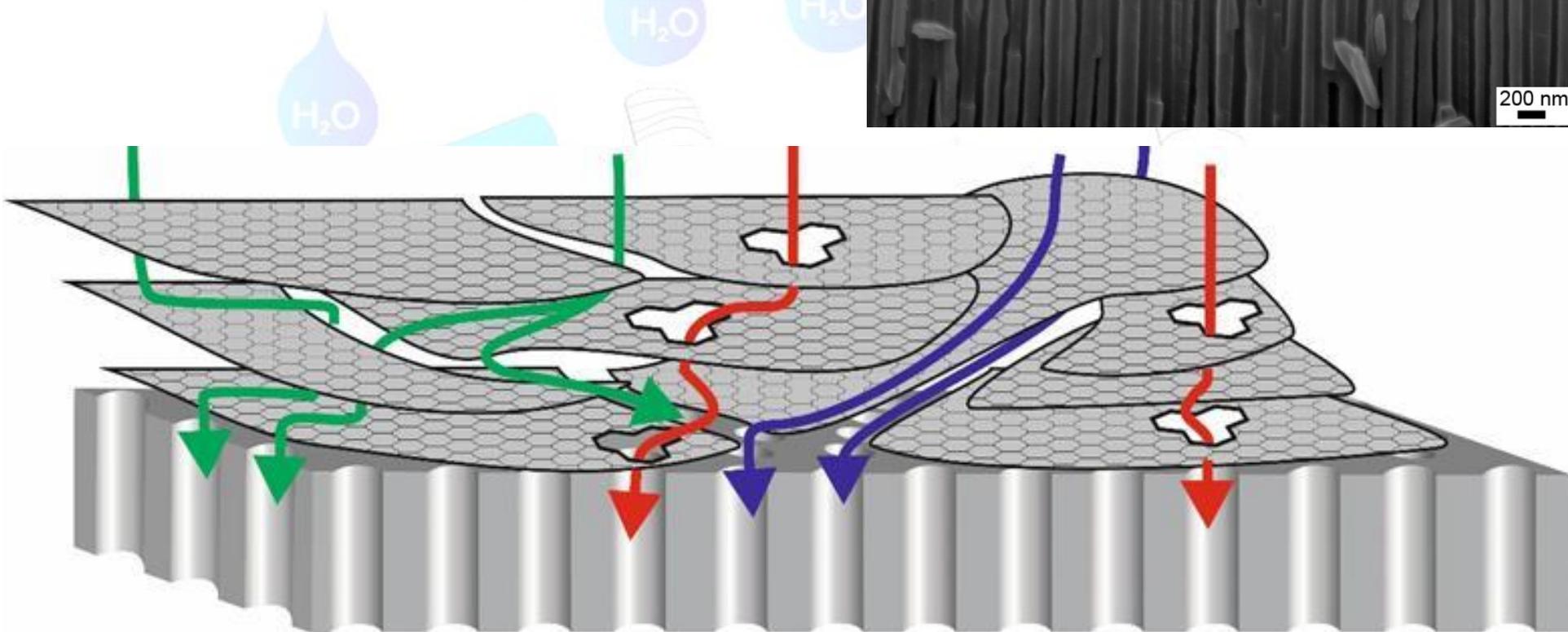
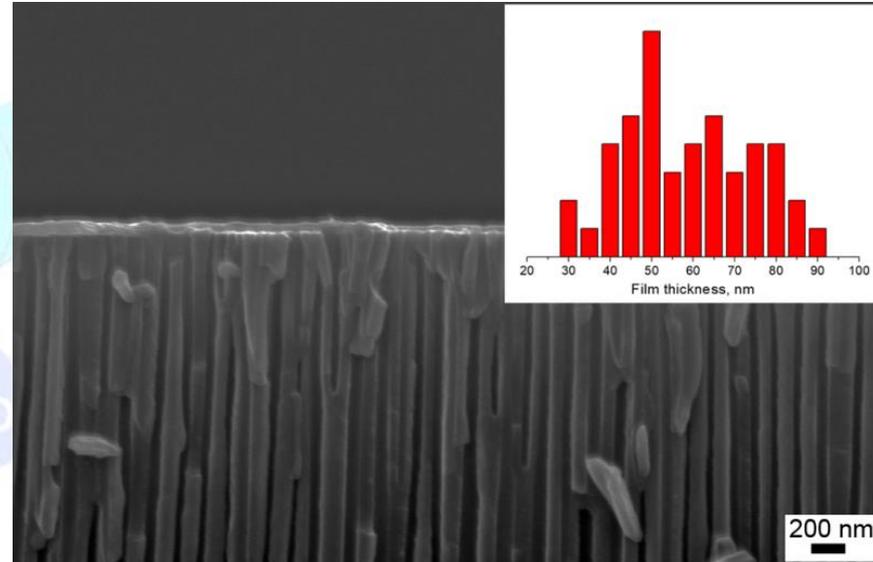
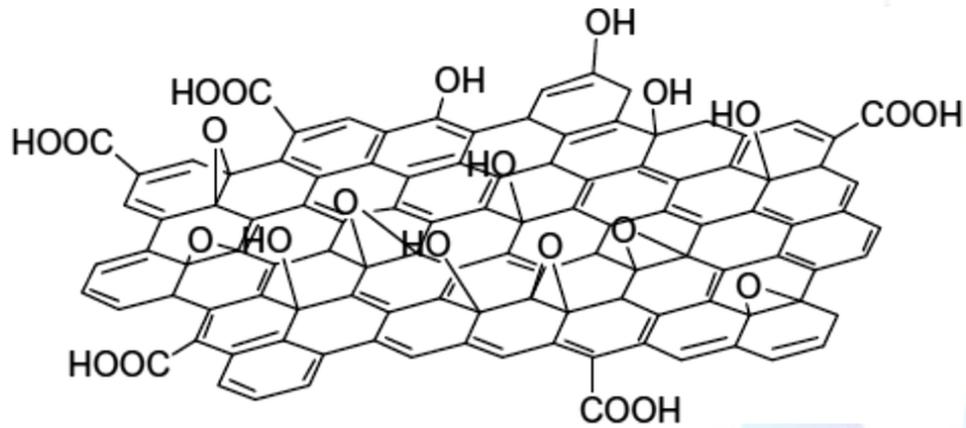
Андрей Гейм и Константин Новоселов — лауреаты нобелевской премии по физике 2010 года

Графен – проникаем ли моноатомный лист?

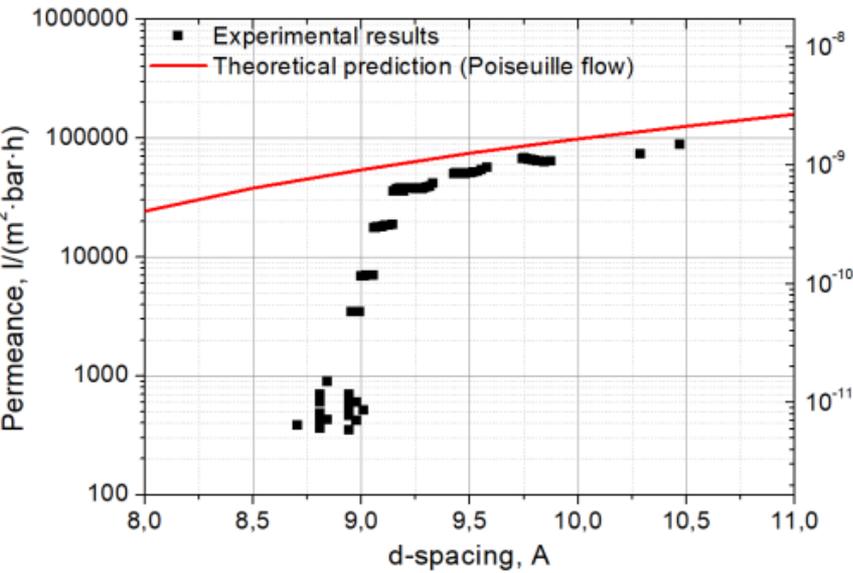
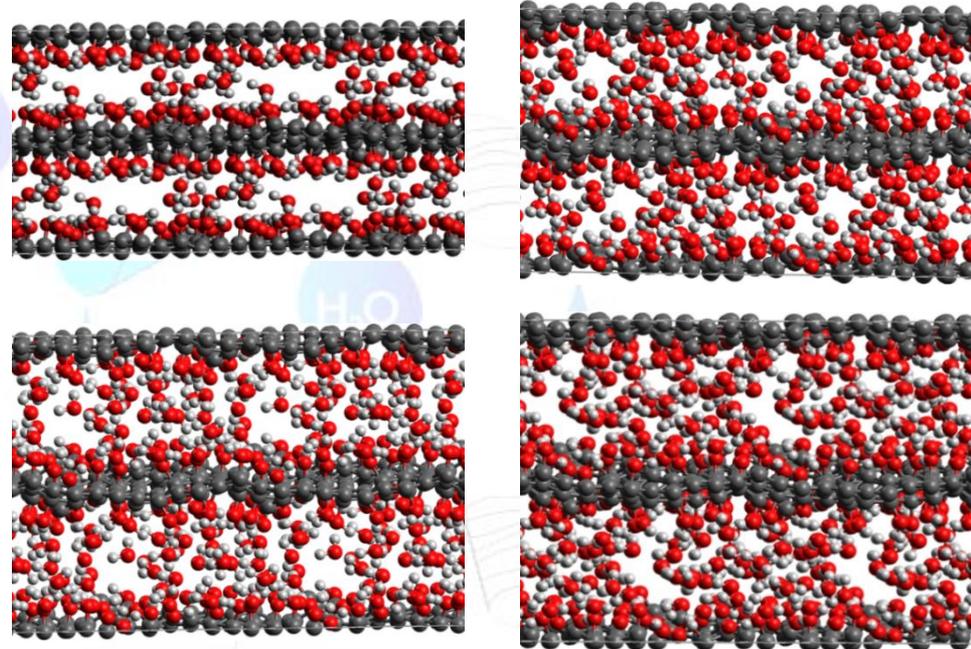
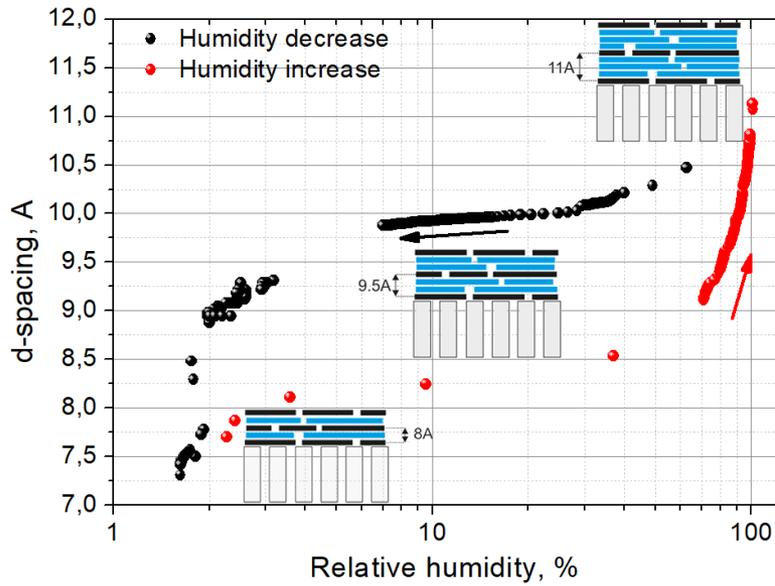


Диффузия атомов через дефект в углеродной нанотрубке

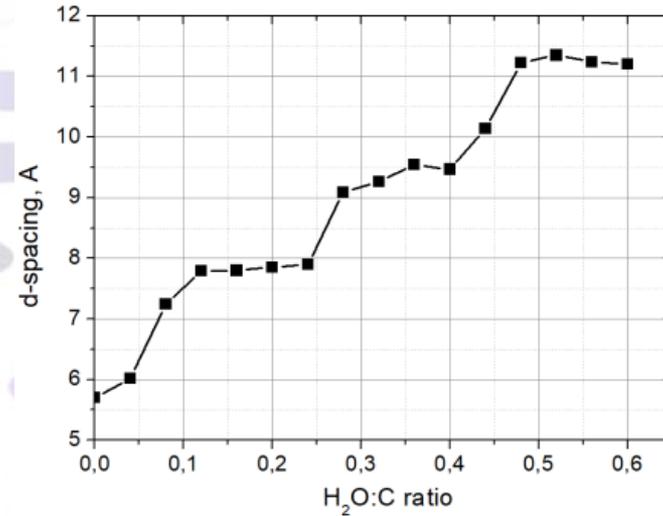
Оксид графена



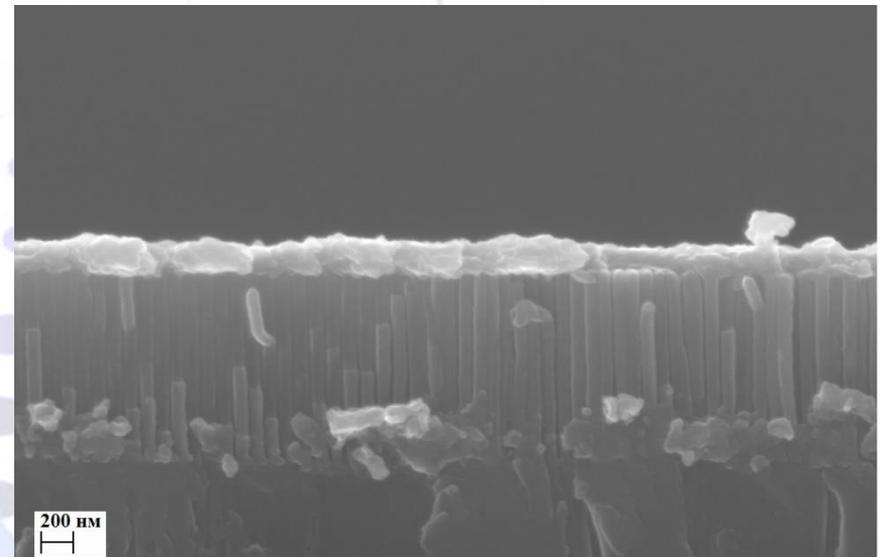
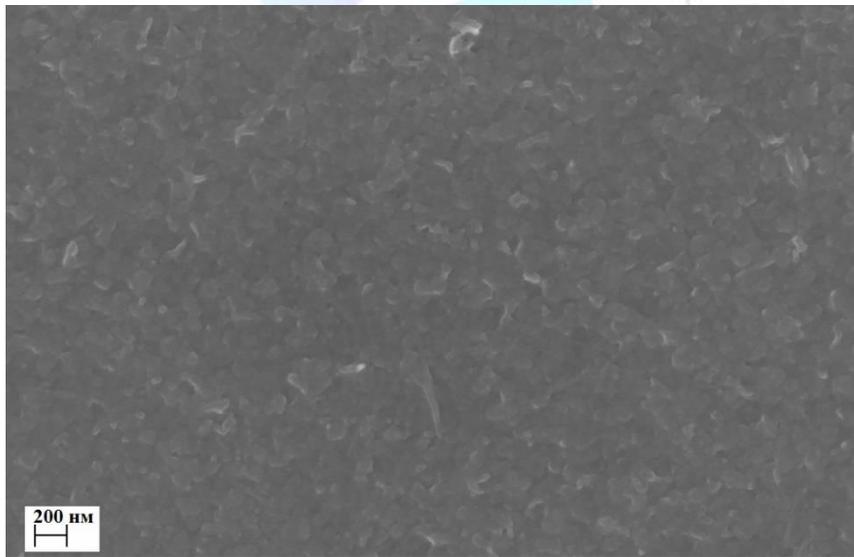
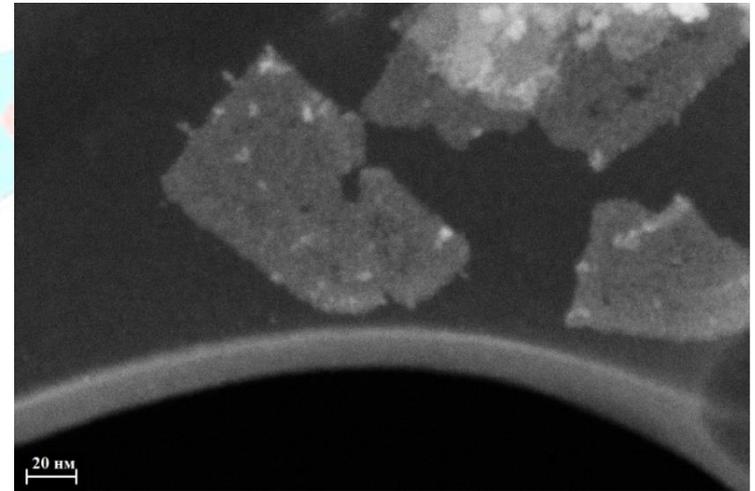
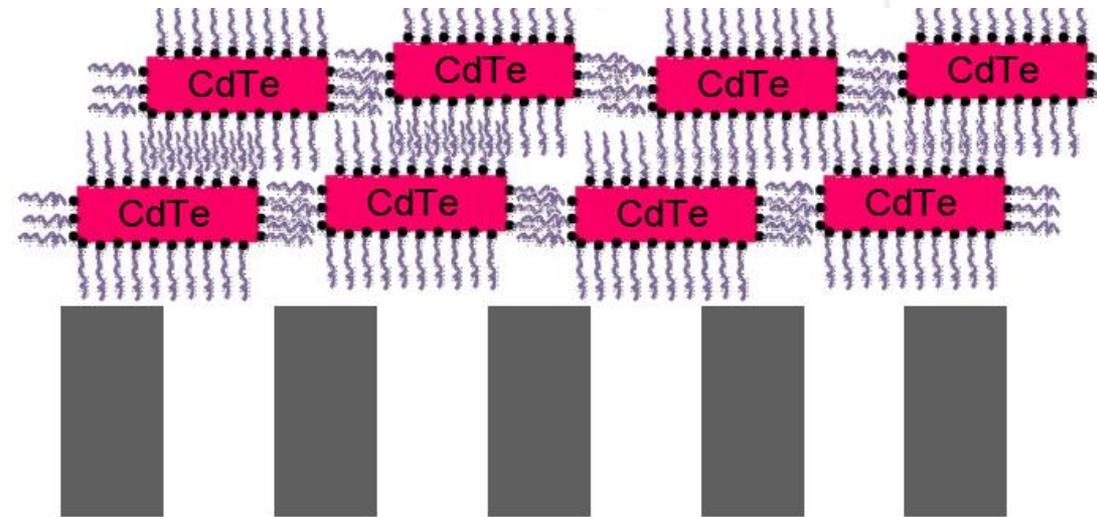
Оксид графена



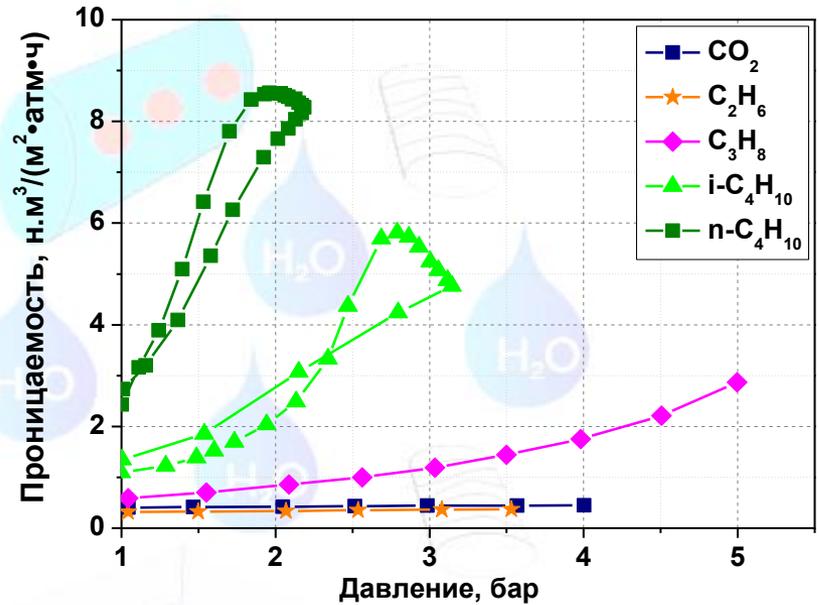
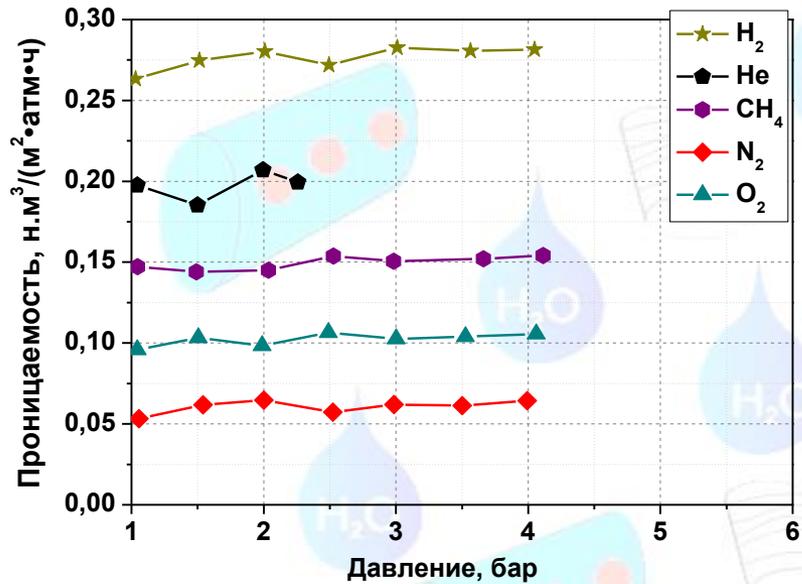
$D(H_2O), m^2/s$



CdTe покрытый $C_{17}H_{33}COOH$



CdTe покрытый C₁₇H₃₃COOH



Идеальная селективность C₄/C₁ – 35
 Селективность для смеси – 9-10

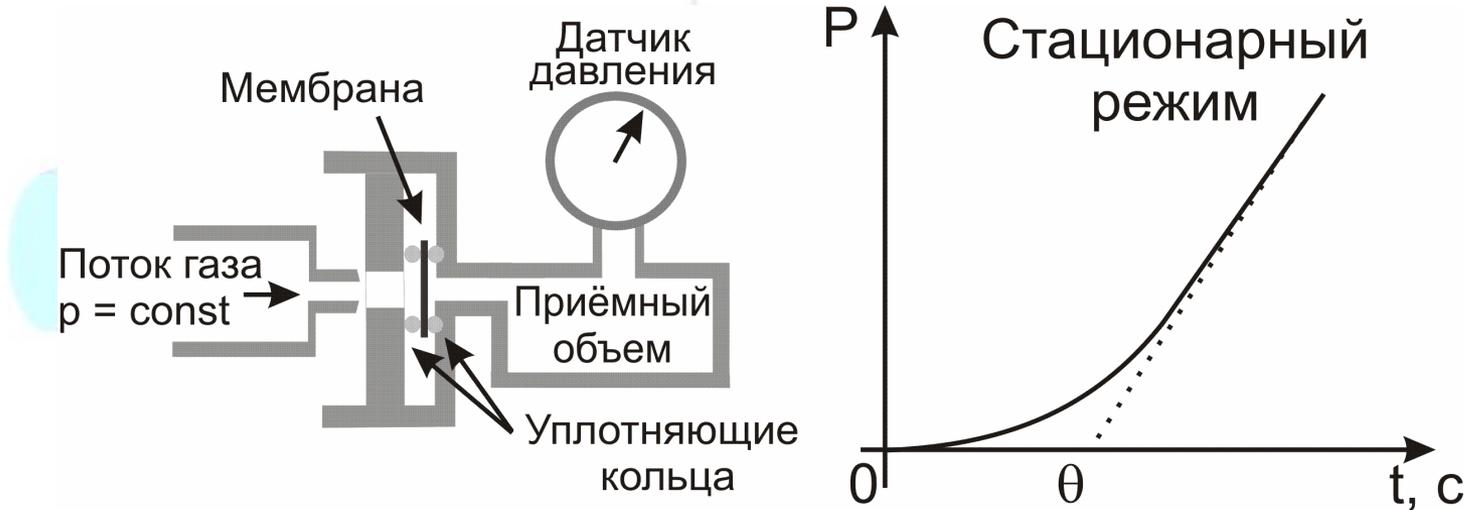
$$\alpha(C_4/C_1)_{\text{пдмс}} \sim 6$$

Спасибо за внимание!



**Вопросы
приветствуются!**

Методы измерения проницаемости: Интегральный метод



При $t=0$ $p=0$
при $t > 0$ $p = \text{const}$
проницаемость при $t > 3-4\theta$



Методы измерения проницаемости: Дифференциальные методы

