

Мембранная дистилляция

М.Т.Брык, Р.Р.Нигматуллин

*Институт коллоидной химии и химии воды Национальной академии наук Украины
252680 Киев, просп. Вернадского, 42, Украина, факс (044)452–0276*

Проанализированы работы в области мембранной дистилляции. Представлен критический анализ теоретических и экспериментальных исследований мембранной дистилляции. Особое внимание уделено механизму массопереноса и влиянию различных внешних факторов на закономерности течения процесса. Достаточно полно рассмотрены вопросы создания модулей и установок для мембранной дистилляции и аспекты практического использования мембранной дистилляции для получения чистой воды, очистки сточных вод, концентрирования технологических растворов в различных отраслях промышленности. Дан анализ преимуществ и недостатков мембранной дистилляции в сравнении с другими мембранными методами.

Библиография — 97 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1114
II. Типы мембранной дистилляции	1115
III. Мембраны для мембранной дистилляции	1115
IV. Массо- и теплоперенос в процессе мембранной дистилляции	1117
V. Экспериментальные исследования мембранной дистилляции	1121
VI. Модули и установки для проведения процесса мембранной дистилляции	1123
VII. Области применения мембранной дистилляции	1125
VIII. Заключение	1127

I. Введение

Первые упоминания о мембранной дистилляции (МД) как отдельном мембранном процессе относятся к началу 1980-х годов,^{1–4} хотя еще в конце 1960-х годов были опубликованы работы^{5–8}, в которых исследовался процесс мембранного обессоливания воды, по сути являющийся МД. Начиная с 1985 г. систематически публикуются статьи и материалы конференций, посвященные экспериментальному и теоретическому изучению этого процесса.^{9–15} Мембранной дистилляции посвящен специальный выпуск журнала «Journal of Membrane Science».¹² С каждым годом число публикаций по МД возрастает и к настоящему времени их известно уже около 100.

Мембранная дистилляция вызывает интерес прежде всего как метод очистки и опреснения воды, а также концентрирования технологических растворов. По сравнению с баромембранными методами (обратный осмос, ультра- и микрофильтрация) МД имеет преимущества, заключающиеся в возможности концентрирования растворов многих нелету-

чих органических и неорганических веществ до концентраций, практически близких к пределу их растворимости. При этом производительность по пермеату остается удовлетворительной ($5–10 \text{ л} \cdot (\text{м}^{-2} \cdot \text{ч})^{-1}$). Движущей силой процесса МД является разность давлений паров растворителя по обе стороны мембраны, которая создается за счет разности температур исходного раствора (отдающая сторона мембраны) и пермеата (или хладагента) на ее принимающей стороне. Обычно температура концентрируемого раствора составляет $50–80^\circ\text{C}$, а дистиллята — $20–25^\circ\text{C}$. Следовательно, для проведения МД может быть использовано низкоэнергетическое тепло. Кроме того, для МД, не являющейся баромембранным процессом, не требуется избыточное рабочее давление, как в случае микро-, ультрафильтрации и особенно обратного осмоса.

Мембранная дистилляция — процесс, в котором сама мембрана не влияет на равновесие пар — жидкость при разделении растворов и жидкостей.¹⁶ Термин «мембранная дистилляция» применяется к процессам, которые имеют следующие характеристики: 1) мембрана должна быть пористой; 2) она не должна смачиваться при разделении жидкостей; 3) внутри пор мембраны не должно быть капиллярной конденсации; 4) через поры мембраны должен переноситься только пар; 5) мембрана не должна изменять равновесие пар — жидкость в процессе разделения компонентов; 6) по крайней мере, одна сторона мембраны должна непосредственно контактировать с жидкостью; 7) для каждого компонента движущей силой массопереноса является градиент парциального давления в паровой фазе.

Такое расширенное определение МД необходимо в связи с тем, что разные авторы этот процесс часто называют по-разному или используют для него названия близких процессов (трансмембранная дистилляция, первапорация и термопервапорация, мембранное испарение), что приводит к пута-

М.Т.Брык. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом физической химии мембран ИКХХВ. Область научных интересов: синтез и модифицирование мембран, изучение их структуры и разделительных свойств.

Р.Р.Нигматуллин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела. Область научных интересов: синтез полимеров и сополимеров, использующихся для формирования мембран, закономерности получения мембран специального назначения.

Дата поступления 7 июля 1994 г.

нице и ошибкам. Следует подчеркнуть, что между МД и первапорацией существует принципиальное различие, поскольку последний процесс осуществляется через непористые мембраны за счет растворения и молекулярной диффузии разделяемых компонентов раствора.

Анализ имеющихся публикаций свидетельствует, что МД является перспективным в прикладном отношении методом мембранного разделения, который может быть использован с большой эффективностью в таких процессах как получение чистой и высокоочищенной воды из вод различной солености (в том числе и из морской воды); очистка сточных вод, содержащих неорганические электролиты и нелетучие органические соединения (за исключением поверхностно-активных веществ); концентрирование солей из промывных вод гальванических и красильных производств; концентрирование термолабильных биологически активных веществ (витаминов, ферментов и др.); концентрирование сахарных и глюкозофруктозных сиропов; концентрирование растворов разбавленных нелетучих минеральных кислот, щелочей и других веществ.

Вместе с тем мембранный процесс изучен еще недостаточно полно как в экспериментальном, так и в теоретическом плане. До настоящего времени нет полного анализа имеющихся исследований по МД, хотя его необходимость становится очевидной. Исключение может составить работа¹⁸, в которой эта проблема рассмотрена частично. Целью данного обзора является попытка восполнить этот пробел, что, на наш взгляд, будет способствовать более четкому пониманию предмета дальнейших исследований в области МД.

II. Типы мембранной дистилляции

Процесс мембранной дистилляции может быть осуществлен в различных технологических вариантах, поэтому можно выделить несколько его модификаций.^{17, 18}

Контактная мембранная дистилляция (КМД) — процесс, в котором жидкость непосредственно контактирует с обеими сторонами мембраны. Жидкость, омывающая принимающую сторону мембраны, является средой для конденсации транспортируемого пара (рис. 1, а).

Мембранная дистилляция через газовую (паровую) прослойку — процесс, в котором пар за принимающей стороной мембраны конденсируется на охлаждаемой поверхности, находящейся на определенном расстоянии от мембраны. Конденсируемая жидкость не контактирует с мембраной (рис. 1, б).

Мембранная дистилляция с пониженным давлением (вакуумная мембранная дистилляция) — процесс, при котором создается разрежение (вакуум) в пространстве между принимающей стороной мембраны и корпусом мембранного элемента. Конденсация пермеата осуществляется за пределами мембранного модуля.^{15, 17}

Мембранная дистилляция в газовом потоке (мембранная дистилляция с продувкой газа) — процесс, при котором газовый поток (как правило, азот) подается с определенной скоростью вдоль принимающей стороны мембраны. Выносимые газовым потоком пары пермеата конденсируются за пределами мембранного модуля.^{17, 19, 20}

Осмотическая мембранная дистилляция осуществляется с использованием в принимающей части растворов с высоким содержанием. Пермеат в виде паров проникает через микропористую гидрофобную мембрану из раствора с низким осмотическим давлением в поток раствора с высоким осмотическим давлением растворителя (рис. 1, в).^{21, 22}

III. Мембраны для мембранной дистилляции

Имеется лишь незначительное число публикаций, посвященных вопросам создания мембран, специально предназначенных для МД (см., например,^{23–26}). Как правило, для этих целей используются существующие гидрофобные микро-

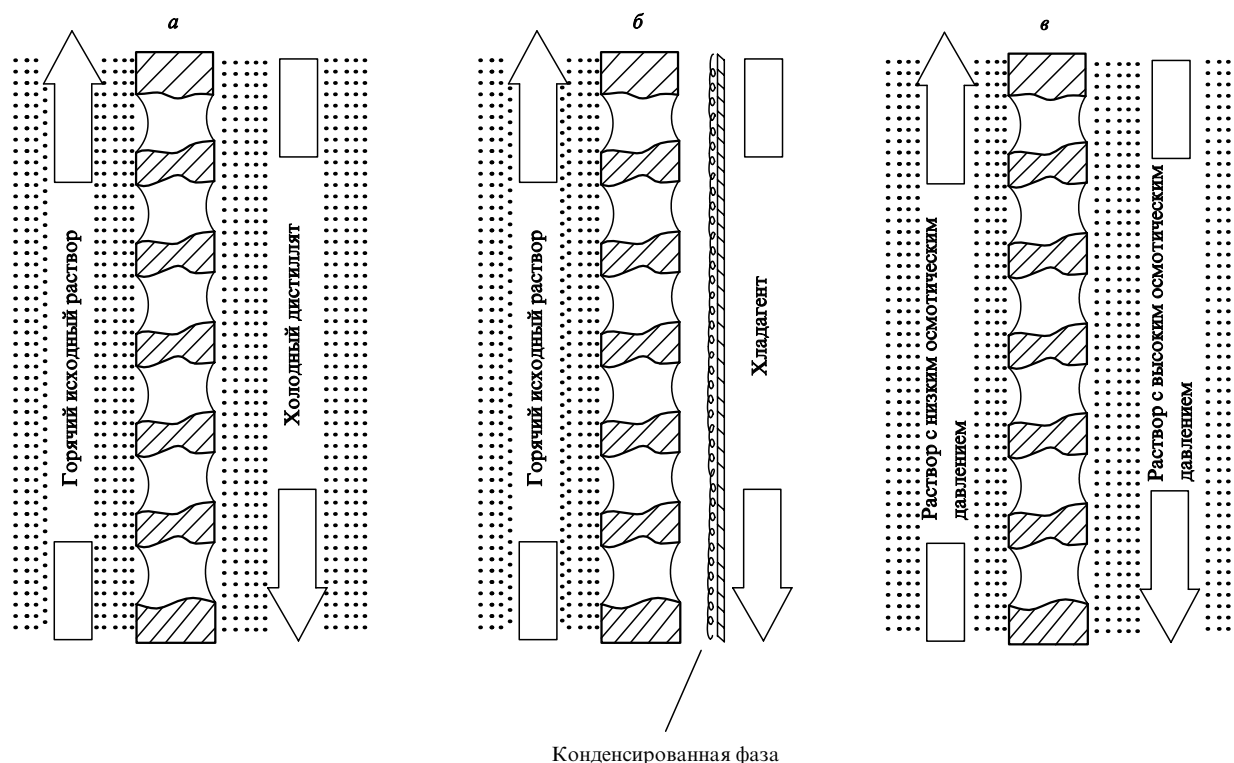


Рис. 1. Варианты процесса МД.

а — контактная МД;^{17–19} б — через газовую прослойку;^{12, 15, 19} в — осмотическая дистилляция^{21, 22}

фильтрационные мембраны в виде пленок, трубок или волокон.^{10, 16, 19, 20}

В случае контактной МД перенос пермеата через поры мембраны осуществляется в виде пара от поверхности мениска жидкости на выходе в поры на отдающей стороне мембраны к поверхности мениска жидкости на входе в поры с принимающей стороны мембраны (рис. 2.). При этом мембрана содержит в порах паровоздушную смесь, т.е. она не должна смачиваться разделяемым раствором, поэтому основным требованием к мембранам для МД является их гидрофобность. Гидрофобность позволяет поддерживать поверхность раздела жидкость–пар у одной или обеих поверхностей мембраны и обеспечивает разделение поверхностей испарения и конденсации. Кроме того, полимерные материалы, используемые для получения мембран, должны иметь достаточно высокие термо- и теплостойкость в агрессивных водных средах.

В качестве полимерных материалов, удовлетворяющих этим условиям и обладающих, кроме того, волокно- и пленкообразующей способностью, используют главным образом полипропилен,^{10, 20, 21} политетрафторэтилен и иные фторсодержащие полимеры,^{2, 10, 19–21} полиорганосилоксаны, поливинилхлорид²⁷ и др.

Известно,^{2, 10, 17, 19} что, кроме указанных требований, мембраны, применяемые в МД, должны иметь низкую теплопроводность, узкое распределение пор по размерам и общую пористость 30–80%. Немаловажным показателем для производительности мембран по пермеату является средний диаметр пор, который считается оптимальным в пределах 0.2–0.6 мкм (см.^{10, 17, 19}). Толщина мембран должна быть по возможности минимальной, чтобы обеспечивать высокую производительность процесса МД, однако при этом должен быть минимизирован теплоперенос. Обычно толщина мембраны для МД составляет 100–300 мкм (см.^{17, 19, 24}).

Важной характеристикой мембраны, как уже отмечалось выше, является гидрофобность. Поэтому практически невозможно использование МД для разделения растворов и смесей, содержащих ПАВ, понижающих поверхностное

натяжение и способствующих улучшению смачиваемости водой гидрофобной поверхности микропористой мембраны. Исследования взаимосвязи транспорта воды через политетрафторэтиленовые мембраны и краевым углом их смачивания ($\alpha \approx 106^\circ$) позволили установить,²⁸ что существует критическое значение давления воды, выше которого она проникает через мембрану как конвективный поток. Абсолютные значения этого давления колеблются в пределах 0.4–1.2 МПа и зависят также от других параметров мембраны (размера пор, их распределения) и поверхностного натяжения разделяемой среды, которое для неорганических водных растворов не должно быть ниже $72 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.^{28, 29}).

Критическая концентрация органических веществ (спиртов, эфиров, аминов, кетонов, кислот) в разделяемых растворах определяется смачиваемостью мембраны в условиях процесса разделения. В работе²⁸ предложено следующее условие смачиваемости мембраны

$$\gamma_L = \gamma_L^p + \frac{\Delta p r_{\max}}{2B}, \quad (1)$$

где γ_L — поверхностное натяжение жидкости (раствора, смеси), $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$; γ_L^p — поверхностное натяжение жидкости (раствора, смеси) на границе проникновения ее в поры микропористой мембраны, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$; Δp — разность давлений, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$; $r_{\max}$ — максимальный радиус пор, мкм; B — коэффициент геометрии пор.

Для микропористых мембран критическую концентрацию органических веществ предложено вычислять полуэмпирическим методом через определение угла смачиваемости материала мембраны.²⁸

К сожалению, в литературе не обсуждается проблема связи между гидрофобностью поверхности мембран и структурой воды в приповерхностных слоях, а также структурой воды в порах мембраны.^{30, 31} В зависимости от природы и энергии взаимодействия молекул воды с мембранами, характеризующимися различной гидрофобностью поверхности и размером пор, структура приповерхностных слоев воды будет различаться, а следовательно, будут различаться и ее физические характеристики (плотность, вязкость, температура фазовых переходов, давление насыщенных паров и др.).^{30, 31} Это, безусловно, необходимо учитывать при изучении механизма массопереноса в процессе МД и оптимизации транспортных характеристик мембран.

В литературе имеется немного публикаций, посвященных получению специальных мембран для МД и изучению их поверхностных и структурных характеристик. Среди них можно отметить работы^{24–26}, в которых предпринята попытка с помощью методов радиационной привитой сополимеризации стирола с пиридином и сополимеризации в плазме октафторциклобутана (ОФЦБ), CF_4 и винилтриметилсилана $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (ВТМС) получить на поверхности микропористых ацетат- и нитроцеллюлозных мембран гидрофобный слой, который бы определял функциональные характеристики созданной композиционной мембраны для МД. Процесс плазменной полимеризации мономеров проводили в различных режимах с изменением мощности разряда от 60 до 200 Вт и продолжительности процесса от 5 до 90 мин (см.²⁴).

При радиационной привитой (со)полимеризации систем стирол–пиридин и стирол–четырёххлористый углерод на поверхности ацетат-целлюлозной мембраны максимальный угол смачивания поверхности модифицированной мембраны достигается при отношениях стирол:пиридин = 90:10 (69.5°) и стирол:пиридин:четырёххлористый углерод = 85:10:5 (88.6°) (краевой угол смачивания полистирола водой составляет 91°). Введение в систему CCl_4 приводит к заметному снижению задержки NaCl (0.3 моль $\cdot \text{л}^{-1}$) до 66.7–89.6%, тогда как при сополимеризации стирола с

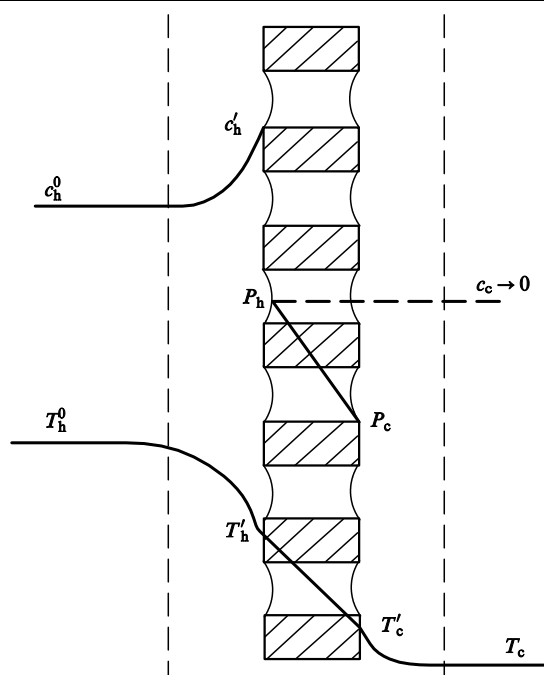


Рис. 2. Схема процесса МД, концентрационный и температурный профили при МД

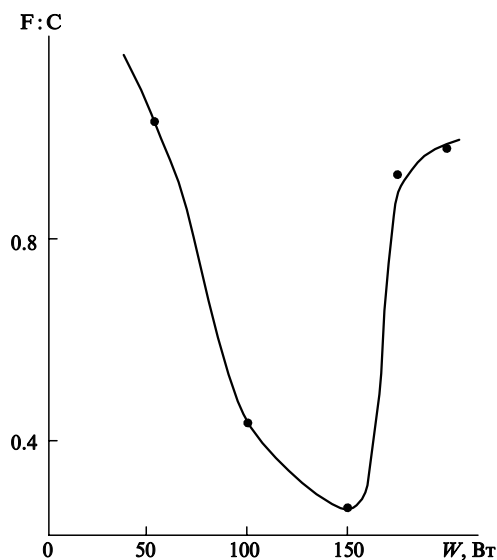


Рис. 3. Зависимость отношения содержания фтора и углерода в молекулярной структуре нитратцеллюлозной мембраны при ее модифицировании ОФЦБ в плазме от мощности разряда²⁴

пиридином она составляет 99.1%. Низкую задержку связывают с образованием коротких привитых цепей при сравнительно малых временах облучения (~8 ч).

Плазменная полимеризация ОФЦБ и сополимеризация ВТМС с тетрафторэтиленом (ТФЭ) на поверхности нитратцеллюлозных мембран показала, что отношение F:C в поверхностном слое модифицированной мембраны и, следовательно, краевой угол смачивания определяются мощностью разряда. Существует экстремальная зависимость отношения F:C и краевого угла смачивания от мощности разряда (рис. 3). Наиболее низкие значения этих величин зафиксированы при средних мощностях разряда 80–160 Вт. Максимальные углы смачивания 113° и 120° достигаются при полимеризации ОФЦБ при мощностях разряда 60 и 175–200 Вт соответственно. При этих параметрах достигается максимальная задержка NaCl (0.5 моль·л⁻¹) — 92.0%.

Таблица 1. Свойства мембран, применяемых для мембранной дистилляции²⁴

Мембрана	Материал	Коэффициент проницаемости $K \cdot 10^3$, кг·(м ² ·ч·Па) ⁻¹	Задержка, %
Асимметричная поливинилиденфторидная	Поливинилиденфторид	0.68	99.9
Модифицированная радиационно привитым полистиролом	Ацетат целлюлозы	0.14	99.1
	целлюлозы	0.96	66.7
Модифицированная в плазме ОФЦБ	Нитрат целлюлозы	0.82	99.5
	целлюлозы	1.32	99.1
Модифицированная в плазме ВТМС—CF ₄	Нитрат целлюлозы	1.81	99.9
	целлюлозы	2.22	99.4

С увеличением времени плазменной полимеризации для всех исследованных систем характерно возрастание задерживающей способности модифицированных мембран и снижение их производительности,^{24–26} что связано, как показали электронно-микроскопические исследования, с уменьшением входного диаметра пор мембраны и увеличением толщины модифицирующего слоя.

Некоторые характеристики полученных модифицированных мембран в сравнении с асимметричной пористой мембраной на основе поливинилиденфторида приведены в табл. 1.

В работе²³ описана оригинальная мембрана, которая предназначена для обессоливания морской воды или рассолов методом МД и представляет собой многослойную конструкцию, основой которой является электропроводящий слой, состоящий из полипропилена (25–75%), полиэтиленгликоля (10–30%), графита и измельченного угля (5–75%), а также дибутилового эфира фталевой кислоты (5–20%) и додекансернокислого натрия (5–25%). На эту пористую электропроводящую подложку наносится из раствора или эмульсии гидрофобная полисилоксановая пленка. Подогрев такой мембраны и раствора с отдающей стороны осуществляется пропусканием через мембрану электрического тока.

IV. Массо- и теплоперенос в процессе мембранной дистилляции

Теоретический анализ процесса МД основывается, как правило, на рассмотрении идеальной мембраны, т.е. мембраны, в которой отсутствуют смачиваемые поры. В таком случае исключаются вязкое течение жидкости и термодиффузия в порах мембраны, а диффузия пермеата определяется переносом паров растворителя под действием градиента давления насыщенных паров по обе стороны мембраны. Следовательно, МД является диффузионно контролируемым процессом и его феноменологическое описание основывается на законах Фика.

Диффузионный механизм МД на реальных мембранах был подтвержден в работе³², авторами которой получены линейные зависимости потока пермеата от обратной толщины мембраны (фиковская диффузия). Кроме того, высокие значения задержания нелетучих компонентов раствора (свыше 99%) свидетельствуют об отсутствии конвективного потока при МД на реальных мембранах. Поэтому феноменологическое описание процесса МД законами Фика вполне правомерно.^{32–34} Если поры мембраны заполнены воздухом, молярный поток паров воды описывается уравнением¹²

$$N = - \frac{cD}{1-x} \frac{dx}{dz}, \quad (2)$$

где c — молярная концентрация раствора, D — коэффициент диффузии паров воды в водно-воздушной смеси в порах мембраны, x — молярная доля паров воды, z — константа.

Основной проблемой, возникающей при решении уравнения (2), является отличие коэффициента диффузии в порах мембраны от коэффициента диффузии в свободной среде, а также зависимость этого коэффициента от температуры и концентрации паров. Для упрощения использовали следующее эмпирическое выражение, полученное из экспериментальных данных по диффузии в смеси водные пары — воздух при температуре ~40°C (см.¹²)

$$cD = 6.3 \cdot 10^{-5} \sqrt{T}. \quad (3)$$

С учетом уравнения (3) и морфологии мембраны получено следующее выражение для молярного потока воды (в случае МД через газовую прослойку)

$$N = 6.3 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\delta/\varepsilon\sqrt{T_h} + L/\sqrt{T_c}} \ln \frac{1-x_c}{1-x_h}, \quad (4)$$

где δ и ε — толщина и пористость мембраны соответственно, L — толщина газовой прослойки, T_h и T_c — температуры с горячей и холодной сторон мембраны соответственно.

Данный подход позволил определить основные параметры, оказывающие влияние на поток и характер его зависимостей от температурного режима и морфологии мембраны.

При описании диффузионного переноса пара в процессе МД чаще используются соотношения для транспорта газов (паров) в пористо-капиллярных средах, основанных на молекулярно-кинетической теории газов.^{32, 35} Общее, не связанное с механизмом переноса, выражение для потока пермеата имеет вид

$$J = \frac{K}{\sigma} (p_h - p_c) = \frac{K}{\sigma} \Delta p, \quad (5)$$

где p_h и p_c — давления насыщенного пара растворителя с горячей и холодной сторон мембраны соответственно; K — коэффициент проницаемости мембраны. В отличие от уравнения диффузии коэффициент проницаемости K характеризует как свойства газа, так и морфологические особенности мембраны.

Диффузионный перенос газов (паров) в капиллярно-пористых средах характеризуется тремя режимами течения:^{36–40} свободно-молекулярным (кнудсеновская диффузия), молекулярным и переходным. Определяющим параметром режима течения является соотношение средней длины свободного пробега молекул и диаметра пор.

Если длина свободного пробега значительно превышает размер пор, то реализуется кнудсеновская диффузия, характеризующаяся большим числом столкновений молекул со стенками пор, чем между собой. Молекулярная диффузия паров реализуется в случае, если длина свободного пробега молекул меньше размеров пор, т.е. число соударений молекул друг с другом (или с молекулами другого вида) превышает число столкновений со стенками пор (вязкое течение). Для транспорта газов через пористые мембраны, протекающего в режимах свободно-молекулярной и молекулярной диффузии, были использованы уравнения массопереноса в капиллярно-пористых телах. Для изотропных мембран поток пермеата определяется следующими уравнениями:^{35–37}

а) для кнудсеновской диффузии

$$J = \frac{2}{3} \frac{r\varepsilon}{\chi} \left(\frac{8M}{\pi RT} \right)^{1/2} \frac{\Delta p}{\delta} = \frac{K_K \Delta p}{\delta}, \quad (6)$$

где r — диаметр пор мембраны, χ — коэффициент извилистости пор; K_K — коэффициент массопереноса в условиях кнудсеновской диффузии;

б) для вязкого течения

$$J = \frac{1}{8} \frac{r^2 \varepsilon}{\chi} \frac{1}{\eta} \frac{Mp}{RT} \frac{\Delta p}{\delta} = \frac{K_m \Delta p}{\delta}, \quad (7)$$

где η — вязкость, K_m — коэффициент массопереноса в условиях молекулярной диффузии.

Между кнудсеновским потоком и молекулярной диффузией существует ряд принципиальных различий, основным из которых является зависимость молекулярной диффузии от среднего давления.

Если длина свободного пробега молекул воды не превышает 0.2 мкм (в интервале температур 20–100°C), т.е. она соизмерима с размером пор мембран, используемых для МД, то процесс проходит в переходном режиме. Однако в некоторых работах описание подобных процессов основывается на молекулярном режиме диффузии.⁴¹

Переходный режим, как правило, связывают не со смешанным характером транспорта, а с эффектами, обусловленными поверхностным течением.⁴² В настоящее время нет единой теоретической концепции, основываясь на которой, можно было бы получить строгое количественное описание процесса.

В литературе по транспорту газов в капиллярно-пористых телах неоднократно предпринимались попытки описания массопереноса в переходном режиме путем комбинирования уравнений, описывающих кнудсеновскую и молекулярную диффузию, или на основе эмпирических уравнений.⁴³

При исследовании процесса МД также были предприняты попытки описания массопереноса через пористые мембраны в переходном режиме. Так, в работе²⁰ предложено рассчитывать константу проницаемости исходя из коэффициентов кнудсеновской (D_K) и молекулярной диффузии (D_m):

$$\frac{1}{K} = \frac{\chi \delta}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right), \quad (8)$$

Интересный подход для описания диффузии в пористых мембранах в переходном режиме предложен в исследовании³⁶. Исходя из того, что в кнудсеновском режиме поток пропорционален разности давлений ($J \sim \Delta p$), а в молекулярном режиме разности давлений и давлению ($J \sim p \Delta p$), авторы предположили, что в переходном режиме константа проницаемости зависит от давления в различной степени

$$\frac{K}{\delta} = a \psi^b, \quad (9)$$

откуда

$$J = a \psi^b \Delta p, \quad (10)$$

где ψ — безразмерное давление, a — константа проницаемости мембраны, b — равно 0 для кнудсеновской диффузии и 1 для молекулярной диффузии, константа a , характеризующая свойства мембраны, является коэффициентом пропорциональности между потоком и градиентом давления. Таким образом, для описания потока газа через мембрану из экспериментальных данных определяют два эмпирических коэффициента a и b . Оба параметра зависят от типа мембраны и транспортируемого газа. Константа проницаемости мембраны вычисляется из соотношения $a = K/\delta$.

Отметим, что в работе⁴⁴ константу проницаемости предложено определять из данных по МД в специальной ячейке, приемная часть которой представляет собой цилиндр небольшого диаметра, погруженный в сосуд с нагретым раствором. Константа проницаемости определяется на основании максимальной при данной температуре высоты столба дистиллята (h_∞) в приемной части, исходя из соотношения

$$J = K \Delta p = K \rho_d g h, \quad (11)$$

где g — ускорение свободного падения, h — высота столба жидкости.

В работе³⁶ получена обратно пропорциональная зависимость между величиной $K/M\bar{u}$ (где $\bar{u}$ — средняя скорость молекул) и длиной свободного пробега молекул. С помощью такой зависимости можно определить K для различных газов, в том числе и для паров воды, на основе данных по переносу других газов. Это существенно, так как установление транспортных характеристик мембраны при переносе паров воды в прямых экспериментах невозможно из-за трудностей корректного определения давления паров воды в порах мембраны и степени ее деаэрации. Последний фактор особенно важен, так как наличие в газовой фазе разных молекул не только уменьшает парциальное давление, но и изменяет характер переноса.

В ряде работ^{37–39, 45} описание массопереноса основывается на уравнениях транспорта паров воды через слой

воздуха согласно модели молекулярной диффузии, при этом молярный поток описывается уравнением^{37,39}

$$N = \frac{1}{p_a} \frac{\varepsilon}{\chi\delta} \frac{MDp}{RT} \Delta p, \quad (12)$$

где p — среднее давление газа в мембране, p_a — среднелогарифмическое (в работе³⁷ предложено использовать среднее геометрическое) давление воздуха.

В статье⁴⁵ вводится параметр $Kn = D_{as}/D_{ks}$, где D_{as} — эффективный коэффициент взаимодиффузии пара в воздухе, D_{ks} — коэффициент кнудсеновской диффузии пара. Параметр Kn рассматривается как эффективное число Кнудсена в случае пористой среды и характеризует механизм массопереноса. При $Kn < 0.1$ перенос осуществляется за счет молекулярной диффузии, при $Kn > 10$ реализуется кнудсеновская диффузия, а при $0.1 < Kn < 10$ массоперенос происходит в переходном режиме. Величина потока пермеата, согласно уравнению

$$J = \frac{D_{as}pM}{RT\delta p_a(1 + Kn_0)}(p_h - p_c), \quad (13)$$

где p_a — атмосферное давление, $Kn_0 = D_{as}^0/D_{ks}$, (D_{as}^0 — эффективный коэффициент взаимодиффузии пара в воздухе при атмосферном давлении, который явным образом зависит от Kn_0 , и поэтому данное уравнение также может быть использовано для расчета потока в любом режиме массопереноса).

Общее сопротивление мембраны в процессе МД равно сумме сопротивлений мембраны, определяемого морфологией мембраны, и сопротивления молекулярной диффузии.³⁷ В таком случае уравнение общего массопереноса имеет вид

$$J = \left(\frac{1}{a\psi^b} + \frac{p_a}{d} \right)^{-1} \Delta p, \quad (14)$$

где

$$d = \frac{\varepsilon}{\chi\delta} \frac{MD_p}{RT}.$$

Оно учитывает коэффициент диффузии газа и морфологию мембраны. Хорошая корреляция экспериментальных результатов с теоретическими, предсказанными на основе молекулярной диффузии паров воды через слой воздуха,³⁸ свидетельствует, что в процессе контактной МД превалирует последний вид диффузии. Анализ, проведенный в работе³⁷, подтвердил эти выводы. Лишь при низких давлениях воздуха (в условиях деаэрации) существенный вклад вносит перенос паров воды в порах мембраны в переходном режиме, описываемый первым слагаемым уравнения (14).

При контактной МД проницаемость по пермеату пропорциональна разности давлений насыщенного пара, пористости мембраны и обратно пропорциональна толщине мембраны и давлению воздуха в ней. Для описания процесса в терминах экспериментально определяемых параметров разность давлений заменяют на разность температур^{38–40,44} (с учетом зависимости давления насыщенного пара и коэффициента диффузии от температуры). Такой подход демонстрирует зависимость потока от температурного режима. Давление насыщенных паров также зависит от концентрации раствора, вследствие чего константа проницаемости мембраны зависит от концентрации раствора^{38,39}

$$K = \frac{\varepsilon M}{\chi\delta R^2} \frac{pD}{T^b} \frac{\Delta H_v T^{b-3} p_m^*}{p_a} (1 - x_m), \quad (15)$$

где b равна 1.75 и 2.33 (см.³⁸), p_m^* — среднее давление паров

воды над чистым растворителем; ΔH_v — теплота парообразования; x_m — молярная концентрация раствора.

Вследствие пониженного давления пара над раствором перенос воды через мембрану может происходить только при градиенте температур, при котором давление насыщенного пара над горячим раствором превышает давление насыщенного пара у поверхности конденсации. Расчет минимальной разности температур проводят по уравнению³⁸

$$\Delta T_0 = \frac{hT_m^2}{\lambda_m} \frac{x_h - x_c}{1 - x_m}, \quad (16)$$

где x — молярная доля всех растворенных веществ.

Величина ΔT_0 используется для оценки направления переноса паров воды при контактной МД. Для концентрирования растворов методом контактной МД необходимо, чтобы рабочая разность температур была больше ΔT_0 . Когда с принимающей стороны мембраны находится раствор с высоким осмотическим давлением (осмотическая дистилляция), поток воды через мембрану возможен даже в отсутствие градиента температур, т.е. $\Delta T_0 < 0$.

Перенос воды из раствора при контактной МД всегда меньше, чем перенос из чистого растворителя. В статье⁴⁶ предложено описывать зависимость потока пермеата от концентрации как функцию снижения потока пермеата из чистого растворителя:

а) для низких концентраций раствора (в пределах справедливости закона Рауля)

$$J = J_0 - Kx p_h(0, T_h)c; \quad (17a)$$

б) для высоких концентраций

$$J = J_0 Kx p_h(0, T_h)c + K\beta p_h(0, T_h)c^2. \quad (17b)$$

Для обработки экспериментальных данных согласно описанным теоретическим представлениям необходимо знание концентрации и температуры раствора в примембранных слоях, чтобы корректно определить движущую силу процесса. Необходимо отметить, что параметры в примембранных слоях отличаются от объемных характеристик раствора (см. температурный и концентрационный профили, рис. 2). Увеличение концентрации нелетучих растворенных веществ в примембранном слое с отдающей стороны мембраны обусловлено общим для всех мембранных процессов явлением концентрационной поляризации, которая как и для других мембранных процессов, оказывает отрицательное влияние на производительность МД вследствие уменьшения движущей силы процесса. Однако относительно слабая зависимость давления насыщенных паров от концентрации обуславливает небольшое уменьшение производительности.⁴⁴

Как видно из рис. 2, температура растворов в примембранных слоях также отличается от объемной, вследствие теплопередачи через мембрану. Это явление получило название температурной поляризации. Как и концентрационная, температурная поляризация оказывает отрицательное влияние на производительность процесса МД вследствие снижения температуры раствора (давления насыщенных паров) на поверхности испарения и ее увеличения на поверхности конденсации.

При описании теплопереноса при МД основываются на хорошо известных термодинамических соотношениях. При этом общее тепловое сопротивление мембранной системы определяется по аналогии с электрическим сопротивлением.^{35,37,39,40} Теплоперенос в процессе МД осуществляется в три стадии: теплоотдача к поверхности испарения, перенос тепла через мембрану, теплоотдача от поверхности конденсации в объем дистиллята.

Теплоотдача к и от поверхности мембраны характеризуется коэффициентами теплоотдачи

$$Q = \alpha_h \Delta T_h = \alpha_c \Delta T_c, \quad (18)$$

где Q — тепловой поток на единицу площади мембраны, α_h и α_c — коэффициенты теплоотдачи в отдающей и принимающей частях соответственно.

Теплопередача через мембрану осуществляется с потоком пара и за счет теплопередачи через пористую мембрану, поры которой заполнены газовой фазой. Теплопередача через мембрану представляет собой тепловые потери в процессе МД и определяется коэффициентом теплопроводности композиционной структуры пористый полимер — газ^{35, 37–40}

$$\lambda_m = \varepsilon \lambda_a + (1 - \varepsilon) \lambda_p, \quad (19)$$

где λ_a и λ_p — коэффициенты теплопроводности паровоздушной смеси и полимерной мембраны соответственно.

Для теплопередачи за счет теплопроводности

$$Q_1 = \left(\frac{\lambda_m}{\delta} \right) \Delta T_m = \lambda_1 \Delta T_m, \quad (20)$$

где λ_1 — коэффициент тепловой проводимости мембраны.

Теплопередача, связанная с потоком пара через мембрану, определяется величиной потока и теплотой парообразования

$$Q_2 = J \Delta H_v = \lambda_2 \Delta T_m, \quad (21)$$

где λ_2 — коэффициент теплопередачи, связанный с потоком пара.

Уравнение теплового баланса имеет вид

$$Q = Q_1 + Q_2. \quad (22)$$

Решив уравнение (21) относительно J с использованием соотношений (18)–(20), (22), получим

$$J = \frac{\lambda_2}{\Delta H} \frac{\lambda}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda} (T_h - T_c), \quad (23)$$

где

$$\lambda = \left(\frac{1}{\alpha_h} + \frac{1}{\alpha_c} \right)^{-1}, \quad (24)$$

$$\lambda_1 = \frac{\varepsilon k_B + (1 - \varepsilon) k_m}{\delta}. \quad (25)$$

Уравнение (23) отражает влияние условий теплопередачи на производительность мембраны. С учетом соотношения (20) уравнение (23) можно привести к виду

$$\frac{\Delta T_m}{T_h - T_c} = \frac{\lambda}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda}. \quad (26)$$

Отношение $\Delta T_m / (T_h - T_c)$ получило название коэффициента температурной поляризации (КТП) и отражает долю общей движущей силы $(T_h - T_c)$, которая обеспечивает истинную движущую силу ΔT_m . В идеале КТП должен быть равен единице, что соответствует равенству температур в приповерхностных слоях и объеме.

Уровень температурной поляризации зависит как от свойств полимерной мембраны (λ_1), так и от режима теплопередачи в жидком потоке (α_h, α_c). С точки зрения теплопередачи через мембрану увеличение толщины мембраны способствует снижению уровня температурной поляризации. Однако при этом увеличивается диффузионный путь паров воды. Следовательно, для достижения максимальной производительности процесса МД, как уже указывалось, необходима оптимизация по толщине мембраны.

Оценки, проведенные в работах^{35, 37, 47, 48}, свидетельствуют, что основное влияние на уровень температурной поляризации оказывают условия теплопередачи в жидких

потоках, которые определяются гидродинамическими условиями течения жидкостей в каналах мембранного модуля. Уровень температурной поляризации снижается при увеличении турбулизации потоков в каналах.

Теплопередача в жидких потоках зависит от ориентации мембраны в поле сил земного тяготения. Наилучшие условия для теплопередачи реализуются, когда направление естественной конвекции совпадает с направлением теплопередачи. При этом естественная конвекция оказывает влияние на стабильность (толщину) примембранного слоя, которая возрастает, если направление естественной конвекции совпадает с профилем концентрационной и температурной поляризации.⁴⁹ Экспериментально подтверждено,^{27, 38} что при горизонтальном расположении мембраны и горячей камеры (горячая камера находится внизу) достигается максимальная производительность МД.

Выше отмечались экстремально высокие коэффициенты задержания нелетучих веществ в процессе МД. Однако на практике задержание нелетучих веществ все-таки не достигает 100%, что обуславливает необходимость учета этого факта при теоретическом анализе. Так, оценка уровня концентрационной поляризации при МД производится с учетом неполной задержки растворенного вещества.³⁴ Авторами³⁴ получено следующее выражение:

$$\frac{c^0}{c} = (1 - \varphi) + \varphi \exp\left(\frac{Jl}{D}\right), \quad (27)$$

где c и c^0 — концентрации разделяемого раствора на поверхности мембраны и в объеме соответственно; φ — коэффициент задержания, l — толщина примембранного слоя, D — коэффициент диффузии.

Согласно уравнению (27), с целью минимизации концентрационной поляризации желательно поддерживать величину потока на уровне l/D .

Для описания задержания в процессе МД предлагается использовать диффузионную модель селективности установленного процесса МД на основе предположения о наличии в гидрофобной микропористой мембране гидрофобных и гидрофильных пор.^{50, 51} «Проскок» растворенных нелетучих веществ при МД возможен за счет их диффузии по гидрофильным порам, заполненным раствором. При этом считается, что гидрофильные поры имеют меньший диаметр, чем гидрофобные. На наш взгляд, возможность снижения селективности за счет смачивания наиболее крупных пор из-за перепада давлений представляется менее вероятной. Так как поры в мембранах имеют субмикронные размеры, даже незначительные перепады давления приведут к существенному конвективному потоку раствора. В результате коэффициенты задержания должны быть ниже экспериментально получаемых и зависеть от концентрации исходного раствора, чего на практике не наблюдается.

Таким образом, показателем несовершенства мембраны является относительная гидрофильная пористость⁵⁰

$$\varepsilon_f = \frac{m_f}{m_0} = 1 - \frac{m}{m_0}, \quad (28)$$

где m_0 — доля площади мембраны, приходящаяся на все, гидрофобные (m) и гидрофильные (m_f), поры соответственно ($m_0 = m + m_f$).

Согласно анализу, проведенному в работе⁵⁰, коэффициент задержания является функцией несовершенства мембраны и гидродинамических параметров системы

$$\varphi = \left[1 + \frac{m_1 D}{J \delta} \exp\left(\frac{Jl}{D}\right) \right]^{-1}. \quad (29)$$

При наличии гидрофильных пор и неперемешиваемого примембранного слоя зависимость селективности от потока

пермеата проходит через максимум при $J = D/l$. При этом

$$\varphi_{\max} = \frac{\delta}{\delta + l m_1 e}. \quad (30)$$

Расчеты показывают, что коэффициент задержания возрастает при увеличении потока и уменьшении толщины перемешиваемого слоя.⁵⁰ Аналогичные зависимости селективности характерны и для многослойной мембраны, состоящей из гидрофобной микропористой мембраны с тонким поверхностным гидрофильным слоем.^{51, 52}

Коэффициент селективности при МД в системах, содержащих более одного летучего компонента, определяется равновесием пар — жидкость, на которое мембрана практически не оказывает влияния. При этом описание массопереноса, включая показатели селективности, подобно описанию процессов перапарации, в данной статье этот вопрос практически не обсуждается.⁵³

V. Экспериментальные исследования мембранной дистилляции

Результаты теоретических исследований тепло- и массопереноса в процессе МД могут служить основой для трактовки экспериментальных данных и удовлетворительного прогнозирования возможностей МД.

На начальном этапе развития исследований по МД были предприняты попытки согласовать полученные экспериментальные данные с математическим описанием тепло- и массопереноса.^{10, 12, 19, 54–64} Очевидной и вполне объяснимой была попытка выяснить влияние всех факторов на основные характеристики процесса.^{10, 12, 15, 54–61} Так, с использованием модельных водных растворов хлорида натрия, глюкозы или сахарозы проведены исследования МД на микропористых гидрофобных (полипропилен, поливинилиденфторид, политетрафторэтилен) плоских и полуволоконных мембранах, которые показали,^{10, 12, 54–58, 62–64} что наиболее важными факторами, влияющими на производительность по пермеату, являются температура, перепад температур (перепад давлений пара) по обе стороны мембраны, размер пор,

величина общей пористости и толщина мембраны, концентрация исходного раствора. Установлено, что при постоянном перепаде температур производительность процесса МД растет с понижением концентрации исходного раствора, а при ее постоянстве производительность увеличивается с повышением перепада температур (рис. 4).

В более поздних работах подтверждены общие закономерности и зависимости процесса МД от основных факторов, указанных выше. Вместе с тем в этих исследованиях уделяется более пристальное внимание отдельным факторам, влияющим на процесс. Кроме того, если в ранних работах прослеживается их ярко выраженная прикладная направленность (в них рассматриваются, как правило, упрощенные модели этого процесса), то в более поздних работах предприняты попытки развить теоретические основы МД, исходя из новых уточненных экспериментальных данных (в частности, учитываются теплообмен, характер и скорости потоков в мембранных ячейках, температурная и концентрационная поляризации и др.).^{46, 65–72}

В работе⁴⁶ подробно изучен процесс МД растворов хлорида натрия и глюкозы при весьма высоких их концентрациях (до 5 и 50 г·л⁻¹ соответственно). Анализ зависимости производительности от концентрации основывался на приближенном законе Рауля, согласно которому давление насыщенного пара растворителя определялось выражением

$$p(c, T) \approx p(0, T)(1 - \alpha c), \quad (31)$$

где $p(0, T)$ — давление насыщенного пара растворителя при $c = 0$ для разбавленных растворов, c — концентрация растворенного вещества. При этом коэффициент α всегда имеет положительное значение.

В случае же достаточно больших концентраций раствора наблюдается нелинейная зависимость парциального давления пара растворителя от концентрации

$$p(c, T) \approx p(0, T)(1 - \alpha c + \beta c^2). \quad (32)$$

Коэффициент β может быть как положительным, так и отрицательным, что соответствует положительному или отрицательному отклонению от закона Рауля, которое имеет место при больших концентрациях раствора.

Для широкого диапазона концентраций раствора авторами работы⁴⁶ установлено, что существует нелинейная зависимость потока пермеата от концентрации (см. уравнение (176)). Важно отметить, что в уравнениях (17а), (17б) и (32) должна использоваться концентрация вещества не в объеме, а на границе с мембраной, которая выше, чем в объеме.⁴¹ Падение производительности по пермеату с ростом концентрации растворенного вещества, согласно уравнению (32), будет менее заметным, если $\beta > 0$, и более сильным при $\beta < 0$.

Экспериментальные исследования процесса МД концентрированных растворов хлорида натрия и глюкозы удовлетворительно подтверждают изложенные теоретические соображения (рис. 5, а, б): при малых концентрациях растворенных веществ зависимость $J = f(c)$ линейна, а при более высоких концентрациях — нелинейна. Эти эффекты связаны не только с отклонениями от закона Рауля, но и в значительной мере с проявлением концентрационной и температурной поляризаций, что подтверждают эксперименты по изучению зависимости $J = f(c)$ при перемешивании и без перемешивания разделяемого раствора (см. кривые 1, 2, рис. 5, а, б).

Более строгое рассмотрение зависимости производительности процесса МД от температуры и разности температур по обе стороны мембраны подтвердило,^{38, 45, 73, 74} что удельная производительность процесса КМД возрастает с увеличением разности температур при фиксированной температуре T_x , а также при увеличении средней объемной температуры. Показано, что интенсификация перемешивания раствора существенно (более чем в 2 раза) позволяет увеличить производительность процесса КМД, что связано с

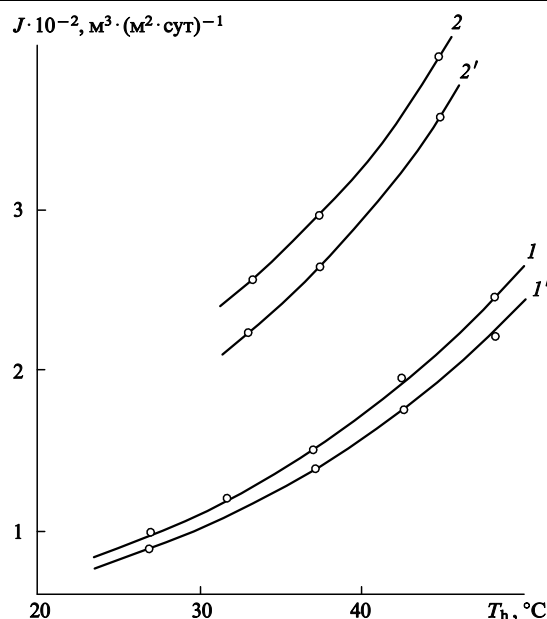


Рис. 4. Зависимость потока пермеата от температуры горячего раствора хлорида натрия.⁶⁴
 $\Delta T, ^\circ\text{C}$: 1, 1' — 5.0; 2, 2' — 9.5; c_{NaCl} , моль · л⁻¹: 1, 2 — 0.05; 1', 2' — 0.50

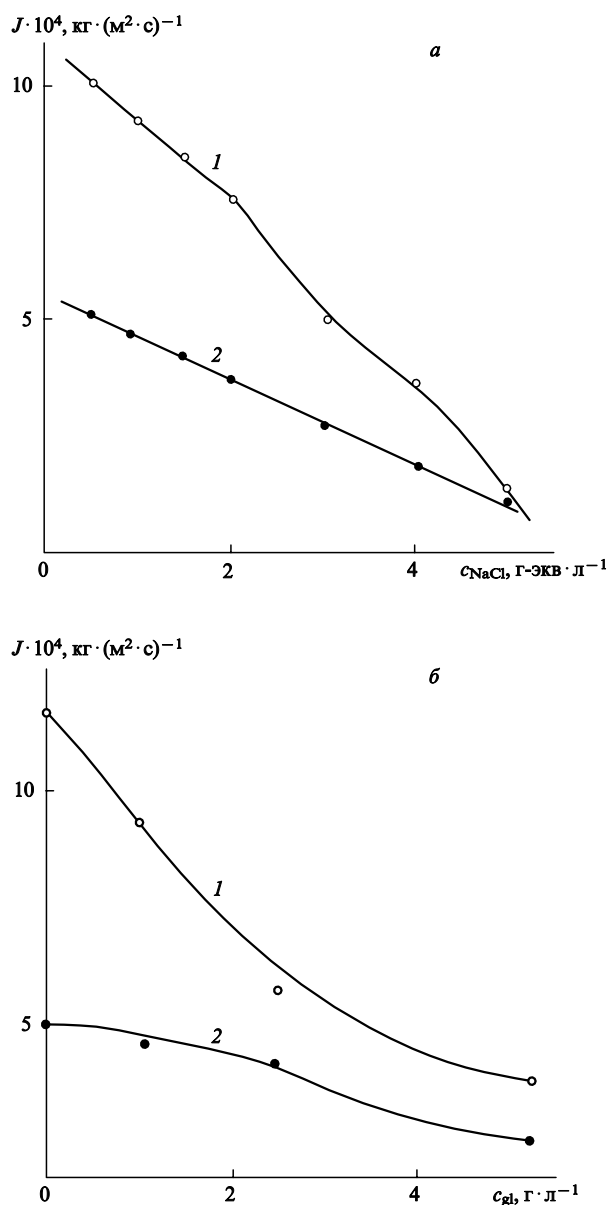


Рис. 5. Зависимость производительности процесса КМД от концентрации NaCl (а) и глюкозы (б) в растворе:⁷³ 1 — с перемешиванием ($600 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$); 2 — без перемешивания (температура горячего раствора — 70°C , дистиллята — 30°C)

частичным снятием температурной и концентрационной поляризаций.^{34, 38, 45, 46, 69–75}

Влияние температурной и концентрационной поляризации на функциональные характеристики мембран и процесс МД всегда отрицательно. Частичное устранение такой поляризации возможно за счет изменения скорости и характера потоков раствора и пермеата у отдающей и принимающей поверхностей мембраны.⁷² Турбулизация разделяемого раствора оказалась весьма эффективным приемом, снижающим отрицательное влияние концентрационной и температурной поляризации и интенсифицирующим процесс МД, особенно в плоскокамерных аппаратах. Турбулизацию раствора осуществляют перемешиванием, а также с помощью напорных каналов в аппарате и турбулизаторов различных конструкций. Возможно использование движения мембранного элемента относительно разделяемого раствора (с расположением мембран на вращающихся дисках), а также вибрации и ультразвука.⁷²

Анализ экспериментальных данных по влиянию турбулизации на удельную производительность мембраны показал,⁷² что при $Re > 1500 \div 2000$ не наблюдается увеличения потока через мембрану. При этом следует отметить, что турбулизация раствора более эффективна, чем турбулизация пермеата.

Отмечена зависимость разделительных характеристик микрофльтрационных мембран в процессе МД от среднего диаметра пор,⁷⁵ что объясняется влиянием на массоперенос предпочтительно кнудсеновского или молекулярного механизма диффузии пара через поры различного диаметра и длины. В реальных мембранах со сложной пористой структурой осуществляется комбинированный массоперенос, т.е. с различным вкладом обоих механизмов, что и доказано экспериментально и теоретически в ряде работ^{37, 45, 72}. При этом следует учитывать, что наличие или отсутствие воздушной прослойки в порах мембраны будет сказываться на массопереносе. Воздух в порах мембраны препятствует диффузии водяного пара и уменьшает его поток через мембрану. Действительно, как видно из рис. 6, зависимости удельной производительности мембраны от размера пор различны при различных парциальных давлениях воздуха в порах. При малых размерах пор, когда перенос осуществляется преимущественно за счет кнудсеновской диффузии, удаление воздуха незначительно способствует увеличению потока, тогда как для мембран с большим диаметром пор деаэрацией можно увеличить поток через мембрану до 50% (см.⁷²).

Отмечается, что деаэрация уменьшает на 10–25% теплотеперенос через мембрану.^{37, 72} Однако наиболее существенное значение для снижения влияния температурной поляризации на интенсивность процесса МД имеют гидродинамические условия, поровая структура, толщина и теплофизические свойства мембран.

Экспериментальное определение характеристик тепло- и массопереноса через ПТФЭ-мембраны в процессе МД проведены с использованием систем $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{HCl--H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ (см.⁷⁵), $\text{Na--ClH}_2\text{O}$ (см.^{55, 56, 75}), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$ (см.^{53, 69}) при различных температурах, скоростях течения раствора и пермеата. Установлено, что величины тепло- и массопереноса пропорциональны разности температур по

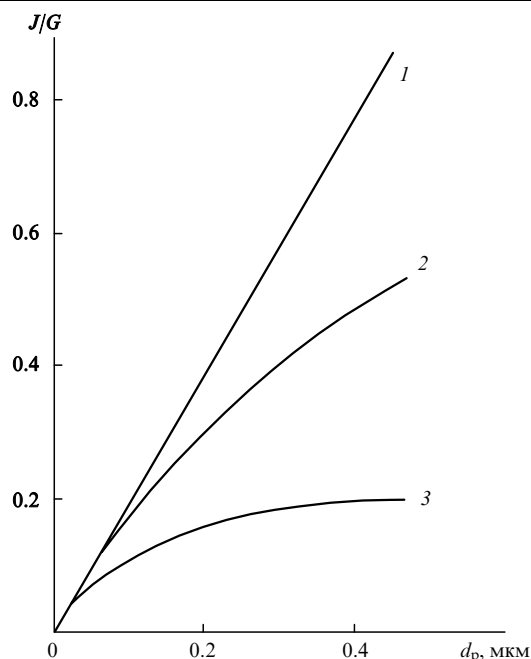


Рис. 6. Зависимость потока в процессе МД от размера пор при парциальном давлении воздуха 0 (1), 20 (2) и 80 (3) кПа (см.⁷²)

обе стороны мембраны и зависят от ее пористости и толщины.^{53, 75, 76} С помощью математического моделирования процесса МД получены выражения на основе уравнений материального и теплового балансов для определения потока переносимого вещества. По мнению авторов работ^{75, 76}, расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными, и процесс МД может быть использован для концентрирования таких растворов как соки, молоко, сахарный сироп, спирт и др.

В некоторых работах (см., например,^{77, 78}) среди факторов, влияющих на интенсивность МД, рассматривается гидрофобность (смачиваемость) поверхности мембран разделяемыми веществами. Особое значение этого фактора проявляется для систем, концентрирование которых приводит к заметному изменению поверхностного натяжения (поверхностно-активные вещества, спирты, некоторые водорастворимые органические соединения).^{28, 29, 77, 78} Специально используемые приемы (модифицирование поверхности мембран более гидрофобными полимерами или веществами, изменение размера пор селективного гидрофобного слоя и т.п.) позволяют использовать МД для концентрирования, например, разбавленных растворов спирта. В таких случаях возможно использование только МД через газовую (паровую) прослойку или вакуумную мембранную дистилляцию.^{15, 17, 19, 53} Нанесение на поверхность микропористой поливинилиденфторидной мембраны слоя силиконового каучука или поли(1-триметилсилил-1-пропана) приводит к снижению водопроницаемости и повышению селективности мембраны по растворенным в воде этанолу, ацетону, акрилонитрилу и *n*-бутанолу.^{77, 78} В этом процессе существенна роль не только гидрофобности мембраны, но и ее асимметричности, механизма сорбции-десорбции разделяемых веществ, а также изменения температурного градиента, связанного с асимметрией и химическим составом слоев мембраны.

Исследования процесса МД на различных водных системах показали практическую значимость этого метода разделения и его преимущества по сравнению с другими, прежде всего баромембранными методами, связанными с возможностью разделения концентрированных и высококонцентрированных растворов, которые, как правило, не требуют сложной предварительной очистки.

VI. Модули и установки для проведения процесса мембранной дистилляции

Для проведения процесса МД применяют мембранные модули, в которых использованы все существующие конфигурации мембран: плоские, полволоконные и трубчатые.

В отличие от баромембранных элементов в каналах мембранно-дистилляционных модулей (МДМ) создаются два принудительных потока — поток концентрата и поток дистиллята (в случае КМД) или газа (в случае МД с продувкой газа). Кроме того, для МД с газовым пространством необходим еще канал хладоносителя, отделенного от газового пространства непроницаемой поверхностью конденсации.

Эффективность проведения МД и других мембранных процессов обуславливается свойствами мембран и конструкцией модуля. Основным параметром при оптимизации конструкции МДМ является уровень температурной поляризации. Выше отмечалось, что значительное влияние оказывают на него условия теплопередачи в жидких потоках, которые определяются гидродинамикой течения жидкостей в каналах мембранного модуля, зависящей от конструктивных особенностей последнего. Оценка уровня температурной поляризации возможна на основании критерия Нуссельта.^{35, 75}

С точки зрения теплопередачи наиболее удачной конфигурацией являются полволоконные мембраны, для которых при внутреннем диаметре 0.3 мм КТП достигает значения 0.8 уже при $Re = 300$ (табл. 2). Однако при увеличении внутреннего диаметра до 1 мм для достижения $KTP = 0.85$ необходимо, чтобы $Re = 3000$. Для плоских каналов КТП увеличивается при уменьшении толщины канала. Эффективные с точки зрения снижения уровня температурной поляризации модули могут быть созданы как на основе полых волокон, так и на основе плоских мембран (см. табл. 2). Об этом свидетельствует современное состояние разработок оборудования для проведения процессов МД.

Мембранно-дистилляционные модули спирального типа были предложены еще в 1982 г.,⁷⁹ однако нам не удалось найти экспериментальных данных по процессу МД, проведенному на МДМ этого типа. На наш взгляд, отсутствие таких данных не может быть свидетельством бесперспективности модулей спирального типа. В таких модулях вполне возможно создание достаточно узких каналов и обеспечение в них принудительных потоков. Кроме того, наличие спиральных теплообменников свидетельствует об эффективности теплообмена в подобных МДМ.

Таблица 2. Температурная поляризация для различных мембранно-дистилляционных систем³⁵

Геометрия мембраны а	Характеристика потока	Nu	Гидравлический диаметр канала, мм	Коэффициент теплопередачи, $Вт \cdot (м^2 \cdot К)^{-1}$	КТП -
Внутренний диаметр, мм					
1	$Re = 5000$	29	1.0	19 000	0.90
	$Re = 3000$	20	1.0	13 000	0.85
	$Re = 1000$	4.4	1.0	2900	0.54
0.3	$Re = 300$	4.4	0.3	9700	0.80
Внешний диаметр 0.6 мм	Режим, близкий к ламинарному	~ 5	0.9	3700	0.60
Канал длиной 0.5 м	Скорость $2 м \cdot с^{-1}$	970	500	1300	0.51
Канал толщиной, мм					
2	Ламинарный режим	5.4	8	450	0.15
0.5	»	5.4	2	1800	0.4
0.1	»	5.4	0.4	8900	0.7

Таблица 3. Мембранная дистилляция на половолоконном пилотном модуле (см.⁸²)

Температура, °С				Скорость течения, м · мин ⁻¹		Поток, кг · (м ² · ч) ⁻¹	Коэффициент теплопереноса $K \cdot 10^{-7}$, Вт · (м ² · К) ⁻¹	Константа проницаемости, кг · (м ² · с · Па) ⁻¹
раствор		дистиллят		раствор	дистиллят			
вход	выход	вход	выход					
52.0	36.9	32.9	48.1	2.44	2.43	2.1	3280	3.31
55.0	33.5	26.5	48.2	2.94	2.93	3.5	3260	3.39
60.2	32.0	24.4	53.1	2.46	2.43	4.1	3140	3.44
65.0	29.3	21.8	59.1	1.70	1.63	3.7	2620	3.15
69.0	41.6	35.2	63.4	2.44	2.38	5.1	3090	3.44
70.7	38.7	32.4	66.3	2.83	1.73	4.6	2870	3.51

Примечание. Модуль представляет собой 2000 полипропиленовых волокон с внутренним и внешним диаметрами 300 и 600 мкм соответственно, длиной 400 мм, площадь мембран 1 м².

Вероятно, первыми плоскостными МДМ следует считать шведские кассетные элементы,^{3,80,81} которые представляют собой пластмассовые пластины с внутренним каналом для потока подогретой исходной воды, контактирующего с двумя мембранами. Рабочая площадь поверхности мембран составляет 0.3 м². Мембрана в кассете укладывается на пористую основу, что обеспечивает ее защиту от повреждений при монтаже модуля. Модуль собирается из кассет по типу фильтр-пресса. При этом образуется канал конденсации (газовое пространство с поверхностью конденсации) и канал охлаждающей воды за счет использования дополнительных пластин. Данный аппарат был создан для проведения МД через газовую прослойку или с пониженным давлением.

К сожалению, кроме работ^{3,80,81} нет публикаций, достаточно полно описывающих конструкцию плоскостного МДМ. Фактически полностью отсутствуют сведения о рабочих показателях модуля, гидродинамическом режиме, принципе организации потоков и др.

Несколько позже процесс МД стали проводить на половолоконных элементах.^{82–85} Для такого типа МДМ характерен благоприятный для теплопередачи гидродинамический режим внутри капилляров.³⁷ Однако достаточно сложно обеспечить эффективный тепло- и массообмен с внешней стороны капилляров при большом количестве пучков капилляров.⁷⁵ Важно, чтобы у внешней поверхности волокон не образовывались застойные зоны.

В работе⁷⁵ проведены исследования половолоконных МДМ с упаковкой капилляров трех типов: параллельные волокна, пучки из скрученных волокон и пучки из переплетенных волокон. Упаковка из параллельных волокон изготавливается из тканого материала, в котором поперечные нити служат для фиксации полых волокон в параллельном направлении. Такие ткани сворачиваются в рулоны и упаковываются в кожух. Наиболее высокая производительность наблюдается для пучков со скрученными и переплетенными волокнами. Последний тип МДМ обладает наибольшей плотностью упаковки волокон, достигающей 40–50%. Пучки со сплетенными и скрученными волокнами действуют как турбулизаторы потока внутри корпуса половолоконного МДМ. В целом гидродинамический режим, реализуемый в половолоконных МДМ, обеспечивает максимальную производительность уже при ламинарном течении жидкостей (Re ≈ 450).⁸⁴

Течение жидких сред в половолоконных МДМ организуется по принципу противотока. При этом температуры на входе и выходе из модуля отличаются. Как видно из табл. 3, разности температур существенны даже для относительно коротких волокон (длина 400 мм). Это приводит к отличиям средних температур на разных участках волокна, т.е. условия

массопереноса различаются по длине волокна. Различия между входной и выходной температурами увеличиваются с ростом длины волокон и уменьшением скорости потока. К настоящему времени проведены испытания половолоконных МДМ с длиной волокна до 2 м и внутренним диаметром кожуха 250 мм. Для такого МДМ площадь мембраны составляет от 50 до 100 м² (см.⁸⁴).

Следует отметить, что отличия в условиях массопереноса для разных участков мембран в равной степени характерны для МДМ любой конфигурации, однако в литературе эта проблема в явном виде обсуждается лишь на примере половолоконных МДМ. Необходимо подчеркнуть, что длина мембранного канала в МДМ является важной конструктивной особенностью, которая требует оптимизации как при конструировании модулей, так и при разработке установок и технологий.

На наш взгляд, применение для проведения МД трубчатых модулей с низкой плотностью упаковки мембран, имеющих, как правило, большую толщину, оправдано лишь в отдельных случаях. Вероятно, трубчатые МДМ могут быть использованы для концентрирования вязких растворов, для которых характерно ухудшение теплопередачи. Трубчатые МДМ могут обеспечить хороший гидродинамический режим течения вязких жидкостей, особенно внутри трубок.

До настоящего времени сведения о трубчатых МДМ ограничены. Они преимущественно используются для обессоливания воды или концентрирования водных растворов низкомолекулярных веществ.

В японской заявке⁸⁶ описана необычная конструкция трубчатого МДМ. В данном устройстве испарительная система отделена от системы конденсации, т.е. это установка для проведения процессов МД с газовым пространством. Системы испарения и конденсации представляют собой параллельные трубы для подачи и выхода жидких сред, соединенные между собой множеством труб в системе конденсации или трубчатыми мембранами в испарительной системе. В испарительную систему подается нагретый концентрируемый раствор, а в систему конденсации — охлаждающая жидкость. Пары, прошедшие через трубчатые мембраны, конденсируются на поверхности металлических труб системы конденсации, и дистиллят самотеком поступает в сборник.

Для проведения процессов микрофльтрации достаточно широкое распространение получили патронные фильтры со складчатой конфигурацией плоских мембран. В работах^{87,88} для проведения МД были испытаны патронные элементы на основе политетрафторэтиленовых мембран площадью 0.3 и 0.15 м².

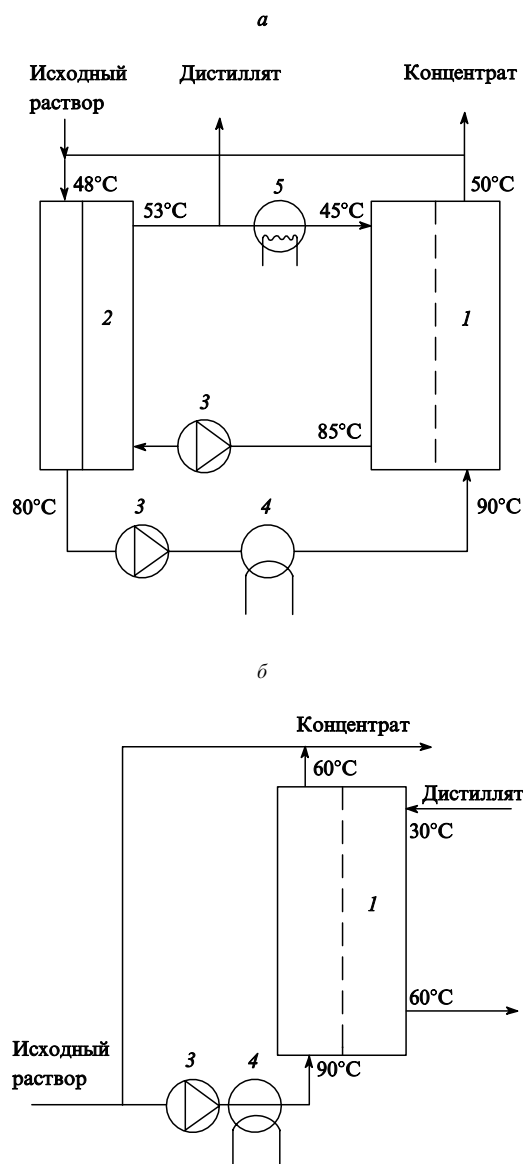


Рис. 7. Принципиальные схемы установок для проведения МД с рекуперацией (а) и без рекуперации (б) тепла.⁸⁴
1 — МДМ, 2 — теплообменник, 3 — насос, 4 — подогреватель, 5 — холодильник

Установки для проведения МД, как правило, являются циркуляционными, что обеспечивает повышение степени концентрирования и более рациональное использование тепла за счет уменьшения его расхода на подогрев концентрируемого раствора до рабочих температур.

В зависимости от условий теплопередачи и длины мембранного канала МДМ температуры потоков на входах и выходах значительно различаются, вплоть до того, что выходная температура дистиллята может быть выше входной температуры концентрируемого раствора. В этом случае возможно использование части тепла дистиллята на подогрев концентрируемого раствора (рис. 7,а). Однако в установках с рекуперацией тепла разность температур по обе стороны мембраны, т.е. удельная производительность процесса невелика, поэтому в них используются мембраны с большой площадью поверхности.

В ряде случаев задача рекуперации тепла не ставится, например, если МД используется для получения воды для котельных. В установках такого типа (рис. 7,б) стремятся к

достижению больших разностей температур. Поэтому достигаемая удельная производительность на установках без рекуперации выше, что снижает капитальные затраты и затраты на мембраны.

С точки зрения энергетических затрат процесс МД характеризуют показателем эффективности энергии (E), который определяется как отношение части тепла, расходуемого на испарение, к общему теплу, вводимому в установку^{17,41}

$$E = \frac{JS\Delta H_V}{Fc_p(T_{in} - T_{out})}, \quad (33)$$

где S — площадь мембраны; F — скорость потока исходного раствора с теплоемкостью c_p и температурами на входе в МДМ T_{in} и выходе T_{out} .

Вследствие тепловых потерь E всегда меньше 1. Стоимость воды, очищенной методом МД, снижается с ростом температуры исходного раствора.⁸²

Неотъемлемой частью установок для проведения процессов МД является теплообменное оборудование, служащее для нагрева исходной воды до рабочей температуры и ее поддержания в процессе МД, а также для утилизации тепла дистиллята. Проблемы теплообмена (вне МДМ) и энергетического обеспечения (источники энергии) в работах по МД практически не рассматриваются. На практике эти вопросы решаются традиционными инженерными путями.⁸⁵

В работе⁸⁹ при обсуждении экономических показателей МД отмечается ее неконкурентоспособность при проведении процесса на дорогих тетрафторэтиленовых мембранах. Эта проблема может быть решена за счет использования полиолефиновых мембран или мембран из хлорированных полиолефинов. Вывод о неконкурентоспособности тефлоновых мембран представляется бесспорным, учитывая возможную длительную эксплуатацию таких мембран при МД.

По оценкам авторов статьи⁸² затраты на эксплуатацию установок МД средней мощности ($5000 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$) соизмеримы с затратами на эксплуатацию аналогичных установок на основе обратного осмоса. Для менее мощных установок затраты выше по сравнению с обратноосмотическими. Однако преимуществом МД является то, что процесс МД требует менее тщательной предварительной очистки воды.

VII. Области применения мембранной дистилляции

Экспериментальные данные, изложенные выше (см. разд. V), очерчивают круг технологических процессов, в которых может быть использована МД. Однако в настоящее время речь идет лишь о потенциальных возможностях процесса. Несмотря на практически десятилетнюю историю разработки оборудования для МД, в литературе фактически отсутствуют данные о долговременных его испытаниях. Наиболее длительные испытания касаются обработки артезианской воды в течение 18 недель,⁸⁴ они свидетельствуют о стабильной работе установки.

Можно выделить следующие основные области использования МД: получение чистой воды; концентрирование растворов нелетучих веществ; очистка сточных вод; выделение летучих компонентов из растворов, содержащих и нелетучие вещества; разделение разбавленных водно-органических смесей. Такое деление является в некоторой степени условным. Например, концентрирование растворов нелетучих веществ ведет к одновременному получению чистой воды, а очистка сточных вод может заключаться в концентрировании загрязняющих нелетучих веществ и т.д.

Получение чистой воды. При обработке любых водных растворов, содержащих нелетучие вещества, в качестве пермеата получают воду высокой чистоты. Так, в работе⁷⁵ показано, что электропроводность дистиллята, полученного при обработке водных растворов NaCl , H_2SO_4 и NaOH не

превышает $5 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Прежде всего процесс МД используется для получения чистой воды из морской^{38, 62, 63, 81} и артезианской.⁸⁴ Отмечается высокое качество воды, которое практически не зависит от концентрации питающего раствора. Например, при изменении электропроводности артезианской воды от 350 до $35000 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ качество фильтрата оставалось стабильным.⁸⁴ При проведении процесса предусматривается лишь предварительная очистка от механических примесей. Долговременная эксплуатация, как правило, сопровождается снижением производительности во времени вследствие загрязнения мембран. Восстановление производительности при обработке артезианской воды достигается промывкой мембран солянокислым раствором.⁸⁴ Необходимо отметить, что из-за отсутствия результатов долгосрочных испытаний проблемы загрязнения и очистки мембран в литературе практически не освещены.

Интересно применение МД для окончательной обработки воды с целью получения стерильной апиrogenной воды.^{87, 88} Установлено, что содержание эндотоксинов в дистилляте, полученном МД, составляет менее $1.0 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$ при их содержании в исходной воде $11.3 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$. Вода такого качества характеризуется как апиrogenная. В дистилляте не обнаружены бактерии. Мембранная дистилляция обеспечивает лучшую очистку от частиц, чем обычная дистилляция, особенно от частиц, размер которых меньше 1 мкм . Содержание низкомолекулярных органических примесей, например углерода, в воде снижается с 417 (при обработке деионизованной воды) до 280–290 мкг на 1 л. Предложенная установка политетрафторэтиленовыми мембранами складчатой конфигурации (площадь 0.30 и 0.15 м^2) позволяет получать 20 кг апиrogenной воды в час. Испытания, проведенные в течение 1000 ч, показали стабильность работы установки как по производительности, так и по качеству воды.

Концентрирование растворов нелетучих веществ. Мембранная дистилляция является перспективным методом для концентрирования водных растворов нелетучих веществ. Возможные пределы концентрирования в процессе МД значительно превосходят таковые в случае использования обратного осмоса.

Метод МД может быть применен для концентрирования водных растворов сахаров.^{64, 75} При концентрировании раствора глюкозы резкое снижение производительности наблюдается при концентрации выше $25 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁷⁵), что, вероятно, обусловлено не снижением давления насыщенного пара над раствором, а увеличением вязкости раствора, ухудшающим условия теплообмена. Для обработки вязких растворов необходимо усиление турбулизации потока или проведение процесса при более высоких температурах. Так, концентрирование сахарного сиропа при температуре 86°C характеризуется производительностью по дистилляту $20\text{--}28 \text{ кг} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$ в интервале концентраций сиропа от 10 до 40%.

Проблема ухудшения теплопередачи вследствие роста концентрации возникает также при концентрировании растворов высокомолекулярных или олигомерных веществ. Например, обнаружено достаточно резкое снижение производительности при концентрировании раствора желатина.⁷⁵ Вместе с тем следует отметить, что давление насыщенных паров над растворами высокомолекулярных соединений слабо зависит от массовой концентрации полимера (из-за низкой молярной концентрации растворов). В результате этого при эффективном тепло- и массообмене в каналах МДМ, например в трубчатом МДМ, возможно концентрирование водорастворимых полимеров. Отметим высокую стабильность производительности при концентрировании олигомерных веществ (рис. 8), которые характеризуются небольшой вязкостью.

Задача концентрирования жидких продуктов, содержащих высокомолекулярные компоненты, часто возникает в пищевой промышленности. Так, в работе⁷⁵ показано более

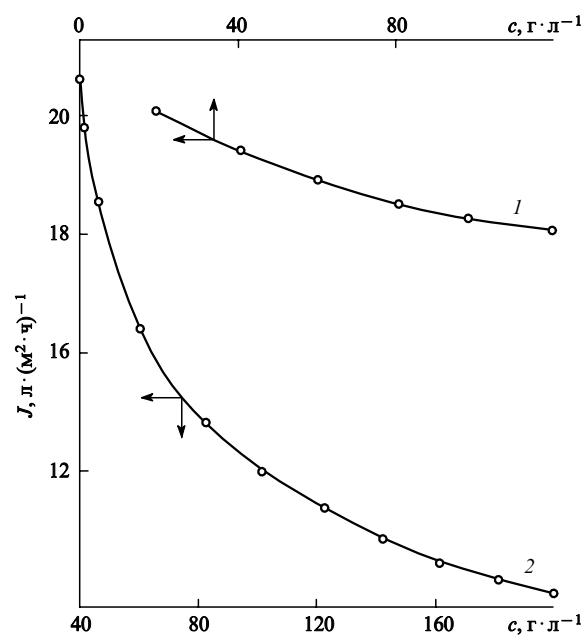


Рис. 8. Зависимость производительности процесса МД по пермеату от концентрации растворенных веществ при концентрировании раствора полиэтиленгликоля с молекулярной массой 6000 (1) и сточных вод коксохимического завода (2)

эффективное использование процесса МД при концентрировании мандаринового сока по сравнению с процессом обратного осмоса. Мембранная дистилляция позволяет достичь трехкратного концентрирования при постепенном снижении производительности с ростом степени концентрирования с 10 до $7 \text{ кг} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$. В то же время обратный осмос характеризуется резким падением производительности: уже при полуторакратном концентрировании производительность составляет $5 \text{ кг} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$. Отметим, что обработка мандаринового сока МД проводилась при температуре 48°C , т.е. в достаточно мягких условиях, что позволяет сохранить свойства термолабильных компонентов сока.

Еще более мягкие условия обработки достигаются при проведении осмотической дистилляции, при которой давление насыщенных паров в приемной части МДМ снижается за счет использования растворов с высоким осмотическим давлением. Так, в работе²² описано концентрирование апельсинового, яблочного и грейпфрутового соков при их температуре 29°C (в отдельных экспериментах 40°C) с использованием плоскорамного модуля с площадью мембран 0.7 м^2 (в приемных каналах прокачивался 28%-ный раствор неорганического электролита). Как и в случае КМД, производительность процесса осмотической мембранной дистилляции зависит от гидродинамических условий течения в каналах аппарата; абсолютные значения производительности не превышали $2.5 \text{ л} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$ вследствие малой разности температур. Концентрирование указанных соков проведено до достижения 50% содержания растворенных веществ.

В целом следует особо подчеркнуть перспективность использования МД для концентрирования растворов термолабильных веществ.⁶¹ Исследования массопереноса в процессе концентрирования растворов витаминов С и В₁ методом КМД в интервале температур $50\text{--}60^\circ\text{C}$ показали, что можно получать перенасыщенные (при комнатной температуре) растворы витаминов: для витамина С — 50–55% (концентрация насыщенного раствора при 20°C составляет 25.3 мас.%), для витамина В₁ — 60–65% (концентрация насыщенного раствора при 20°C составляет 50 мас.%). После охлаждения сконцентрированных растворов витами-

нов и их кристаллизации осадок выделившегося витамина может быть отделен, а раствор вновь сконцентрирован с помощью МД. По достижении указанных концентраций производительность КМД составляет $6-8 \text{ л} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$, при этом она снижалась по сравнению с исходной не более чем в 2–3 раза.

Получение перенасыщенных растворов при проведении процесса МД не является исключением.^{90,91} Так, для выделения соединений лантана из сернокислого экстракта фосфогипса предложено использовать МД.⁹¹ Экстракт, полученный при обработке фосфогипса, содержит в качестве основных компонентов 16% серной кислоты, 1,6% Ln_2O_3 и 3,5% CaO . Концентрирование по серной кислоте такого экстракта методом МД проводилось с 16 до 44% с производительностью 215 и $80 \text{ л} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{сут})^{-1}$ при температуре экстракта 60°C . При охлаждении такого концентрата выделялся осадок, содержащий до 25% соединений лантана. Отмечается формирование кристаллов CaSO_4 на поверхности мембраны при проведении процесса периодическим способом вследствие кристаллизации из перенасыщенных растворов, остающихся на поверхности мембраны.

Очистка сточных вод. При очистке сточных вод методом МД получают воду очень высокого качества, в то же время концентрат может содержать ценные компоненты или даже целевые продукты производства при высокой концентрации вплоть до перенасыщенных растворов. Так, концентрирование вод производства таурина (этиламиносульфокислоты), содержащих таурин и хлорид натрия, сопровождается кристаллизацией таурина.⁹¹ Выделяющийся осадок содержит до 60% таурина и загрязнений (хлорида натрия). Полученный продукт может быть очищен перекристаллизацией.

Мембранная дистилляция может стать основой для создания систем замкнутого водопотребления. Сообщается⁹² о лабораторных исследованиях систем рекуперации воды в условиях космических станций.

Пожалуй, МД является единственной альтернативой процессам выпаривания при обработке высококонцентрированных вод, в том числе сточных вод предприятий различных отраслей промышленности. Проведены эксперименты по очистке сточных вод текстильных производств, содержащих красители.⁴¹ Отмечается, что лучше всего МД использовать для концентрирования уже сконцентрированных сточных вод, поэтому рекомендуется при очистке сточных вод текстильных предприятий проводить предварительное концентрирование обратным осмосом с последующей обработкой концентрата мембранной дистилляцией.⁴¹

В работе⁹³ исследуется возможность глубокого концентрирования водно-солевых растворов, в частности растворов солей тяжелых металлов. При этом авторы использовали МД через газовую прослойку. При проведении концентрирования солей никеля была обнаружена слабая зависимость производительности по пермеату, которая достигала $25-30 \text{ л} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$. Отмечается высокое качество пермеата, что позволяет использовать МД в комплексных схемах очистки промывных вод и переработки отработанных растворов гальванических производств.

При очистке сточных вод предприятий пищевой промышленности могут быть получены концентрированные растворы ценных пищевых компонентов. Так, обработка молочной сыворотки с использованием МД позволила получить концентрат, содержащий $300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ лактозы, при производительности процесса по дистилляту $0.43 \text{ м}^3 \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{сут})^{-1}$ (см.⁹⁴).

Как правило, сточные воды являются сложными многокомпонентными смесями. Так, сточные воды коксохимического производства (вода газосборников) содержат до $40 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ хлорида аммония, неорганических электролитов и различных органических веществ (фенолы, пиридин и др.). Эти воды характеризуются высокой коррозионной активностью, особенно при высоких температурах, что делает

проблематичным использование выпарных процессов, проводимых при критических температурах.

Концентрирование сточных вод методом МД возможно до содержания неорганических электролитов $200-250 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (рис. 8.). Следует отметить, что сточные воды коксохимического производства содержат летучие органические примеси, которые также проникают через мембрану. Поэтому после обработки таких сточных вод методом МД пермеат содержит органические летучие примеси (фенолы, пиридин). Обезвредить эти примеси можно с помощью биологических методов. При биологической обработке высокоминерализованных сточных вод жизнедеятельность соответствующих микроорганизмов подавляется.

Выделение летучих компонентов из растворов нелетучих веществ. Пример с концентрированием сточных вод отчасти демонстрирует возможность применения МД для выделения летучих компонентов из растворов нелетучих веществ. Например, фенолы удаляются из концентрата неорганических солей. Однако пока в литературе отсутствуют сведения о целевом технологическом использовании такого подхода. В работе⁹⁵ описана система, позволяющая выделять с помощью МД летучие вещества из водных растворов перед их анализом. По этой схеме образцы объемом не более 6 мл вносят в пластиковые трубки, содержащее кипятят, пары проходят через гидрофобную мембрану и затем конденсируются. Метод позволяет достигнуть 100%-ного выделения веществ менее чем за 60 мин. Метод проверен при работе с цианидами, цианидными комплексами, сульфидами, фенолом и аммиаком.⁹⁶

Разделение водно-органических смесей. Использование МД для разделения водно-органических смесей является альтернативой методу первапорации и ректификации при обработке смесей с низким содержанием органического вещества. Мембранная дистилляция опробована прежде всего при разделении водно-этанольных смесей.^{15,53,69,77,78,97} В стационарном режиме концентрация этанола в пермеате повышается в 2–3 раза.^{69,97} При этом производительность по пермеату достигает $10 \text{ кг} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$ и больше,⁹⁶ что значительно превышает производительность при первапорации. Однако в работе⁶⁹ показано, что проницаемость мембраны и ее селективные свойства меняются во времени, что обусловлено смачиванием пор.

VIII. Заключение

Анализ имеющихся публикаций по МД подтверждает перспективность этого метода для решения ряда технологических проблем. Преимущества МД по сравнению с другими мембранными методами связаны с невысокими требованиями к предварительной очистке сточных и других солевых вод; отсутствием избыточных рабочих давлений; удовлетворительной производительностью даже при высоких и очень высоких концентрациях растворенных веществ, близких к пределу растворимости; возможностью использования низкотемпературного тепла в сочетании с возможностью его рекуперации; относительной простотой конструкций модулей и установок; высоким качеством пермеата (воды), в том числе с возможностью получения в одну стадию апиrogenной и стерильной воды; широкими возможностями технологического использования МД во многих отраслях промышленности.

Можно отметить следующие недостатки МД: невозможность использования для очистки вод и концентрирования растворов, содержащих поверхностно-активные и другие водорастворимые органические соединения с низким поверхностным натяжением и температурой кипения (например, спирты); ограниченный выбор гидрофобных материалов, пригодных для формирования мембран; высокая стоимость таких материалов и мембран на их основе. Последнее обстоятельство может быть не столь существенным при условии,

если срок эксплуатации мембран будет достаточно большим (3–5 лет).

Анализ преимуществ и недостатков МД в сравнении с другими мембранными, а также физико-химическими методами очистки и концентрирования приводит к заключению, что МД имеет в целом существенные преимущества перед баро- и электромембранными методами, применяемыми для этих целей как самостоятельно, так и в гибридных технологических схемах с использованием других методов.

Учитывая, что к настоящему времени МД является еще малоизученным процессом, следует ожидать в будущем повышения интереса к этому методу и широкого его практического использования. Вместе с тем уже сейчас становятся очевидными проблемы, которые требуют рассмотрения в ближайшем будущем. К ним, на наш взгляд, относится решение в теоретическом и экспериментальном плане вопросов массо- и теплопереноса во взаимосвязи с реальной макроструктурой мембран и физическими свойствами материалов, из которых они изготовлены. Отсюда вытекает необходимость оптимизации поровых и геометрических характеристик мембран и модулей, а также рационального поиска материалов с необходимыми физическими, физико-химическими и механическими свойствами. Требуется более внимательного и целенаправленного изучения вопроса гидрофобно-гидрофильных свойств поверхности мембраны и их влияния на структуру воды в тонких приповерхностных слоях, а также на характер взаимодействия компонентов раствора с поверхностью мембраны. К настоящему времени эта задача для МД не нашла решения, хотя может иметь существенное значение для трактовки экспериментальных данных о задержании компонентов растворов и производительности мембран по пермеату. К этой задаче примыкает еще один частный вопрос, связанный с возможностью загрязнения поверхности мембран сорбированными компонентами раствора и отложениями осадков на гидрофобной поверхности и в порах мембраны. Этот вопрос в литературе не обсуждался, хотя его практическая важность очевидна особенно для оценки потенциального ресурса эксплуатации мембран, а также периодичности и способа их регенерации.

Необходимы экспериментальные исследования закономерностей процесса МД растворов и смесей, содержащих легколетучие и летучие компоненты (смачивающие и несмачивающие поверхность гидрофобных мембран), определение критических концентраций и других физико-химических параметров таких систем. Важны, на наш взгляд, также кинетические исследования процесса МД в условиях меняющихся характеристик разделяемых систем.

Приведенный перечень вопросов и проблем, связанных с развитием МД, не полный, однако анализ имеющихся литературных данных, как мы надеемся, послужит цели более глубокого изучения МД и ее широкого практического использования.

Литература

1. Пат. 4419187 США; *РЖХим.*, 2И83П (1985)
2. Заявка 58-51906 Япония; *РЖХим.*, 12И326П (1984)
3. Заявка 452451 Швеция; *РЖХим.*, 24И501П (1988)
4. K. Schneider, T.S. Van Gassel. *Chem. Ing. Tech.*, **56**, 514 (1984)
5. M.E. Findley. *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **6**, 226 (1967)
6. M.E. Findley, V.V. Tanna, Y.B. Rao, C.L. Yeh. *AIChE J.*, **15**, 483 (1969)
7. A. Van Haute, Y. Henderyckx. *Desalination*, **3**, 169 (1967)
8. Y. Henderyckx. *Desalination*, **3**, 237 (1967)
9. E. Drioli, V. Calabro, Y. Wu. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1657 (1986)
10. Й. Ву. *Иньюн хуасюэ*, **3**, 1 (1986)
11. A.-S. Jonsson, R. Wimmerstedt, A.-C. Harrysson. *Desalination*, **56**, 237 (1985)
12. E. Drioli. *J. Membr. Sci.*, **33**, 275 (1987)
13. S. Ripperger. *PT Procestech.*, **41**, 50 (1986)
14. G.S. Sarti, G. Gostoli. In *Proc. of the 1987 Int. Congr. on Membr. and Membr. Proc.*, Tokio, 1987. P.488
15. M. Tomaszewska, M. Gryta. *Inz. Chem. Proc.*, **13**, 359 (1992)
16. Ю.И. Дытнерский, А.А. Акобян. В кн. *Замкнутые технологические системы водопользования и утилизации осадков промышленных сточных вод.* (Тез. докл. 3 Респ. науч.-техн. конф.). Кишинев, 1990. С.113.
17. K. Smolders, A.C.M. Franken. *Desalination*, **72**, 249 (1989)
18. Ю.И. Дытнерский, И.Р. Быков, А.А. Акобян, В.Т. Смекалов. В кн. *Разделение жидких смесей испарением через мембрану и мембранной дистилляцией*. НИИТЭХИМ, Москва, 1989. С.49
19. C. Gostoli, G.C. Sarti, S. Matulli. *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 855 (1987)
20. L. Basini, G.D'Angelo, M. Gobbi, G.C. Sarti, C. Gostoli. *Desalination*, **64**, 245 (1987)
21. Пат. 587407 Австралия; *РЖХим.*, 15И67П (1990)
22. Sh. Jin, R.A. Johnson, M.S. Lefebvre. *Desalination*, **80**, 113 (1991)
23. Заявка. 2229379 Великобритания; *РЖХим.*, 8И382П (1992)
24. Y. Wu, Y. Kong, X. Lin, W. Liu, J. Xu. *J. Membr. Sci.*, **72**, 189 (1992)
25. Y. Kong, X. Lin, Y. Wu, J. Chen, J. Xu. *Gaofenzi Xuebao (Acta Polym. Sci.)*, (2), 158 (1993)
26. Y. Kong, X. Lin, Y. Wu, J. Xu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 191 (1992)
27. Р.Р. Нигматуллин, А.Ф. Бурбан, А.Ф. Мельник, М.Т. Брык, В.В. Кондратюк. *Журн. прикл. химии*, **66**, 1328 (1993)
28. A.C.M. Franken, J.A.M. Nolten, M.H.V. Mulder, D. Bargeman, C.A. Smolders. *J. Membr. Sci.*, **33**, 315 (1987)
29. N. Chlubek, M. Tomaszewska. *Environ. Prot. Eng.*, **15**, 95 (1989)
30. В кн. *Вода в полимерах*. (Под ред. С.Поуленда.). Мир, Москва, 1984. С.556
31. М.Т. Брык, И.Д. Атаманенко. *Химия и технология воды*, **12**, 398 (1990)
32. Ю.И. Дытнерский, А.А. Акобян. *Хим. пром-сть*, (8), 22 (1990)
33. П.П. Золотарев. *Химия и технология воды*, **12**, 681 (1990)
34. П.П. Золотарев. *Химия и технология воды*, **13**, 675 (1991)
35. R.W. Schofield, A.G. Fane, C.J.D. Fell. *J. Membr. Sci.*, **33**, 299 (1987)
36. R.W. Schofield, A.G. Fane, C.J.D. Fell. *J. Membr. Sci.*, **53**, 159 (1990)
37. R.W. Schofield, A.G. Fane, C.J.D. Fell. *J. Membr. Sci.*, **53**, 173 (1990)
38. G.S. Sarti, C. Gostoli, S. Matulli. *Desalination*, **56**, 277 (1985)
39. S. Bandidni, C. Gostoli, G.S. Sarti. *Desalination*, **81**, 91 (1991)
40. В.А. Козлов, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, В.В. КУТОВОЙ. *К определению механизма течения пара в пористых средах для случая мембранной дистилляции*. Харьков, 1993; деп. в ГНТБ Украины № 836-Ук93 (1993)
41. V. Calabro, E. Drioli, F. Matera. *Desalination*, **83**, 209 (1991)
42. Н.И. Николаев. *Диффузия в мембранах*. Химия, Москва, 1980
43. С.-Т. Хванг, К. Каммермейер. *Мембранные процессы разделения*. Химия, Москва, 1981
44. П.П. Золотарев, С.Ф. Тимашев. *Теорет. основы хим. технологии*, **24**, 252 (1990)
45. В.В. Угровов, П.П. Золоторев, С.Ф. Тимашев. *Теорет. основы хим. технологии*, **25**, 17 (1991)
46. П.П. Золотарев, В.В. Угровов, И.Б. Елкина, В.Н. Никулин. *Химия и технология воды*, **14**, 501 (1992)
47. В.А. Козлов, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ. *Влияние поперечного потока вещества на тепло- и массообмен в процессе мембранной дистилляции*. Харьков, 1993; деп. в ГНТБ Украины № 837-Ук93 (1993)
48. C. Gostoli, G.C. Sarti. In *Synth. Polym. Membr. (Proc. 29th Microsymp. Macromol., Prague, 1986)*. Berlin; New York, 1987. P.515
49. A. Slezak. *J. Membr. Sci.*, **26**, 115 (1986)
50. Е.Н. Стариков. *Коллоид. журн.*, **53**, 902 (1991)
51. Е.Н. Стариков. *Теорет. основы хим. технологии*, **26**, 50 (1992)
52. А.с. СССР 1126306; *Бюл. изобрет.*, **44**, 20 (1984)
53. C. Gostoli, G.C. Sarti. *J. Membr. Sci.*, **41**, 211 (1989)
54. E. Drioli, N. Chlubek, A. Punzo. *Chim. Ind.*, **66**, 147 (1984)
55. E. Drioli, Y. Wu. *Desalination*, **53**, 339 (1985)
56. E. Drioli, Y. Wu. *Pr. Nauk Inst. Ochr. Srodow. Wrocl.*, (57), 177 (1986)
57. Х. Курокава, Й. Косеки, А. Ямада, К. Эбара, С. Такахаши. *Казаку козаку ромбунсю*, **14**, 330 (1988)
58. E. Drioli, V. Calabro. In *World Congr. III Chem. Eng., V.3*. Tokyo, 1986. P.276

59. R.Leysen, W.Doyen, R.Geens. *Mol. Res. Div. Rept.*, (602), 100 (1987)
60. А.А.Акобян, Е.С.Цепура. В кн. 6 Всесоюз. конф. молодых ученых и специалистов по физ. химии: "Физикохимия-90" (Тез.-докл.). Т.3. Москва, 1990. С.3
61. Ю.И.Дытнерский, С.П.Агатицев, А.А.Акобян, Г.Г.Фалилеева. В кн. Мембранные методы разделения смесей. (Тез.докл., Владимир). Черкассы, 1991. С.95
62. K.Ohta, K.Kiuchi, I.Hayano, T.Okabe, T.Goto, S.Kimura, H.Ohya. *Desalination*, **78**, 177 (1990)
63. K.Ohta, I.Hayano, T.Okabe, T.Goto, S.Kimura, H.Ohya. *Desalination*, **81**, 107 (1991)
64. E.Drioli, Y.Wu, V.Calabro. *J. Membr. Sci.*, **33**, 277 (1987)
65. П.П.Золотарев, В.В.Угрозоз. В кн. Мембранные методы разделения смесей. (Тез.докл., Владимир, 1991). Черкассы, 1991. С.4
66. П.П.Золотарев, В.В.Угрозоз, С.Ф.Тимашев, С.Ю.Зиневич. В кн. 14 Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. (Реф. докл. и сообщ.). Т.2. Москва, 1989. С.259
67. В.П.Литхов, И.В.Ланда, В.А.Малюсов, Н.Н.Кулов. В кн. 14 Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. (Реф. докл. и сообщ.). Т.2. Москва, 1989. С.284
68. С.Ю.Зиневич. В кн. 3 Респ. конф. молодых ученых-химиков, посвящ. 80-летию акад.М.Ф.Назиева. Баку, 1988. С.156
69. A.C.M.Franken, J.A.M.Nolten, M.H.V.Mulder, C.A.Smolders. In *Synth. Polym. Membr.* (Proc. 29 Microsymp. Macromol., Prague, 1986). Berlin; New York, 1987. P.531
70. H.Kurokawa, K.Eboda, O.Kuroda, S.Takahashi. *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1349 (1990)
71. M.Ortiz de Zarate Jose, Garcia-Lopez Frutos, J.Mengual Juan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2891 (1990)
72. Ю.И.Дытнерский, Г.Г.Фалилеева. *Хим. пром-сть*, (8), 474 (1992)
73. И.Б.Елкина, П.П.Золотарев, В.Н.Никулин, В.В.Угрозоз. *Химия и технология воды*, **14**, 498 (1992)
74. С.Ю.Зиневич, В.В.Угрозоз, П.П.Золотарев. *Теорет. основы хим. технологии*, **26**, 793 (1992)
75. S.Kimura, S.-T.Nako, S.-I.Shimatani. *J. Membr. Sci.*, **33**, 285 (1987)
76. Х.Курокава, Т.Сава, К.Митани. *Казаку когаку ромбунсю*, **17**, 1168 (1991)
77. F.Yoshishige, K.Shoji, J.Hidetsugu, A.Masatoshi. *J. Membr. Sci.*, **72**, 53 (1992)
78. F.Yoshishige, K.Shoji, J.Hidetsugu, A.Masatoshi, F.Yoshinari. *J. Membr. Sci.*, **72**, 73 (1992)
79. D.W.Gore In *Proc. 10th Annual Convention of Water Supply Improvement Association*. Honolulu, Hawaii, 1982. P.34
80. L.Carlsson. *Desalination*, **45**, 221 (1983)
81. S.I.Anderson, N.Kjellander, B.Rodesjo. *Desalination*, **56**, 345 (1985)
82. A.G.Fane, R.W.Shofield, C.J.D.Fell. *Desalination*, **64**, 231 (1987)
83. T.J. Van Gassel, K.Schneider. In *Membrane and Membrane Processes*. (Eds E.Drioli, M.Nakagaki). Plenum Press, New York, 1986. P.343.
84. K.Schneider, W.Holz, R.Wollbeck. *J. Membr. Sci.*, **39**, 425 (1988)
85. P.A.Hogan, Sudjito, A.G.Fae, G.L.Morrison. *Desalination*, **81**, 81 (1991)
86. Заявка № 2-14719 Япония; *Изобрет. стран мира*, **11**(2) (1991)
87. M.Tamura. In *Proc. Int. Congr. on Membranes and Membrane Processes, ICOM'90. V.1*. Chicago, 1990. P.71
88. M.Tamura. *Desalination*, **80**, 105 (1991)
89. W.T.Hanbury, T.Hodgkiss. *Desalination*, **56**, 287 (1985)
90. M.Tomaszewska. *J. Membr. Sci.*, **78**, 277 (1993)
91. Y.Wu, Y.Kong, J.Liu, J.Zhang, J.Xu. *Desalination*, **80**, 235 (1991)
92. A.Ashida, K.Mitani, K.Ebara, H.Kurokawa, I.Sawada, I.Kashiwagi, T.Tsiji, S.Hayashi, K.Otsubo, K.Nitta. *Adv. Space Res.*, **7**, 73 (1987)
93. П.П.Золотарев, В.В.Угрозоз, И.Б.Белкина, В.Н.Никулин. *Российский хим. журн.*, **37**, 105 (1993)
94. N.Chlubek, M.Tomaszewska. *Environ. Prot. Eng.*, **13**, 17 (1987)
95. S.Scott. In *Pittsburg Conf. Presents PITTCON'92. (Book Abstr.)*. New Orleans, 1992. P.285
96. S.Kiyotaka, S.Takeshi, M.Toshikito, T.Makio. *Chem. Eng. J.*, **38**, B 33 (1988)
97. T.Nakane, H.Yanagishita, M.Tamura, Y.Takahashi, T.Hakuta, H.Yoshitane. In *Proc. of the 1987 Int. Congr. on Membranes and Membrane Processes*. 1987. P.588

MEMBRANE DISTILLATION

M.T.Bryk, R.R.Nigmatullin

*Institute of Colloid and Water Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences
42, Vernadskyi prosp., 252680 Kiev, Ukraine, Fax +7(044)452-0276*

Review contains the analysis of membrane distillation (MD) studies. A critical analysis of theoretical and experimental studies of MD is presented. A special attention is given to mass transfer mechanism and to influence of various external factors upon peculiarities of the process. The problems of design of modules and devices for the membrane distillation are thoroughly considered as well as some practical aspects of pure water obtaining, waste purification and different technological solutions concentration by MD. The analysis of advantages and disadvantages of the MD compared with other membrane methods is given. Bibliography — 97 references.

Received 7th July 1994