



# Мембранные технологии в современном мире

*Дмитрий Игоревич Петухов*

Факультет Наук о Материалах

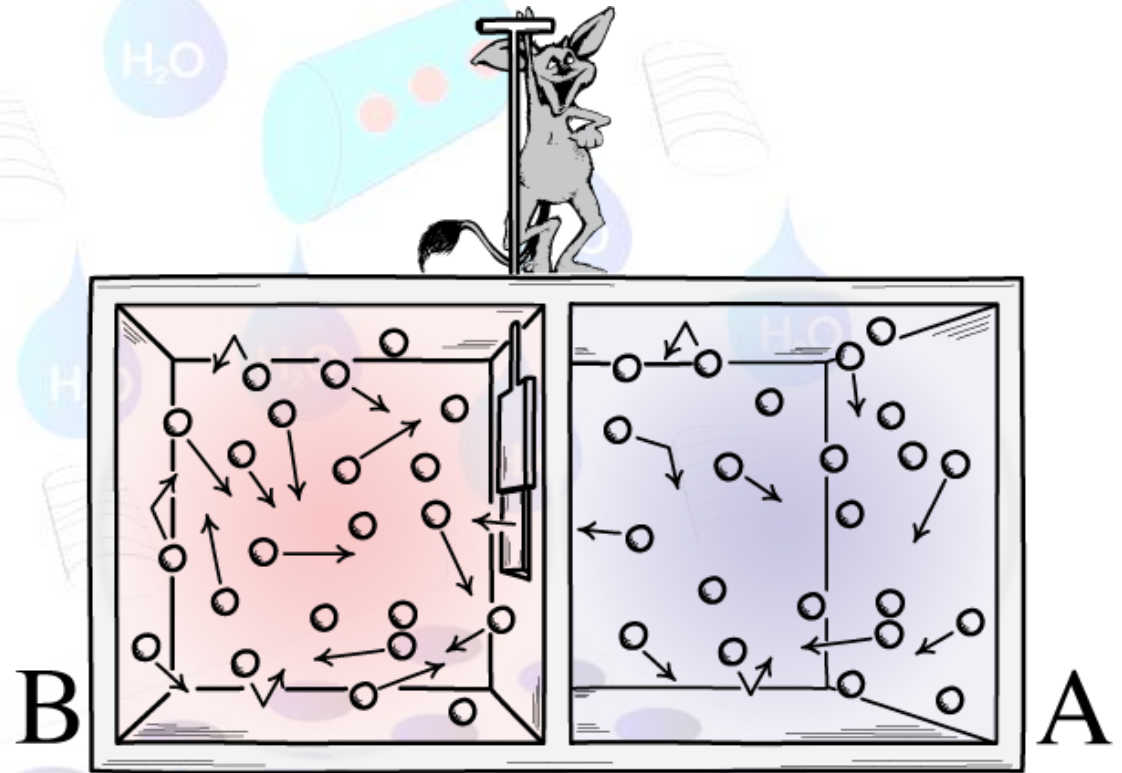
Химический факультет

МГУ имени М.В. Ломоносова

## «Демон Максвелла»



Джеймс Клерк Мэксвелл  
(1831-1879)

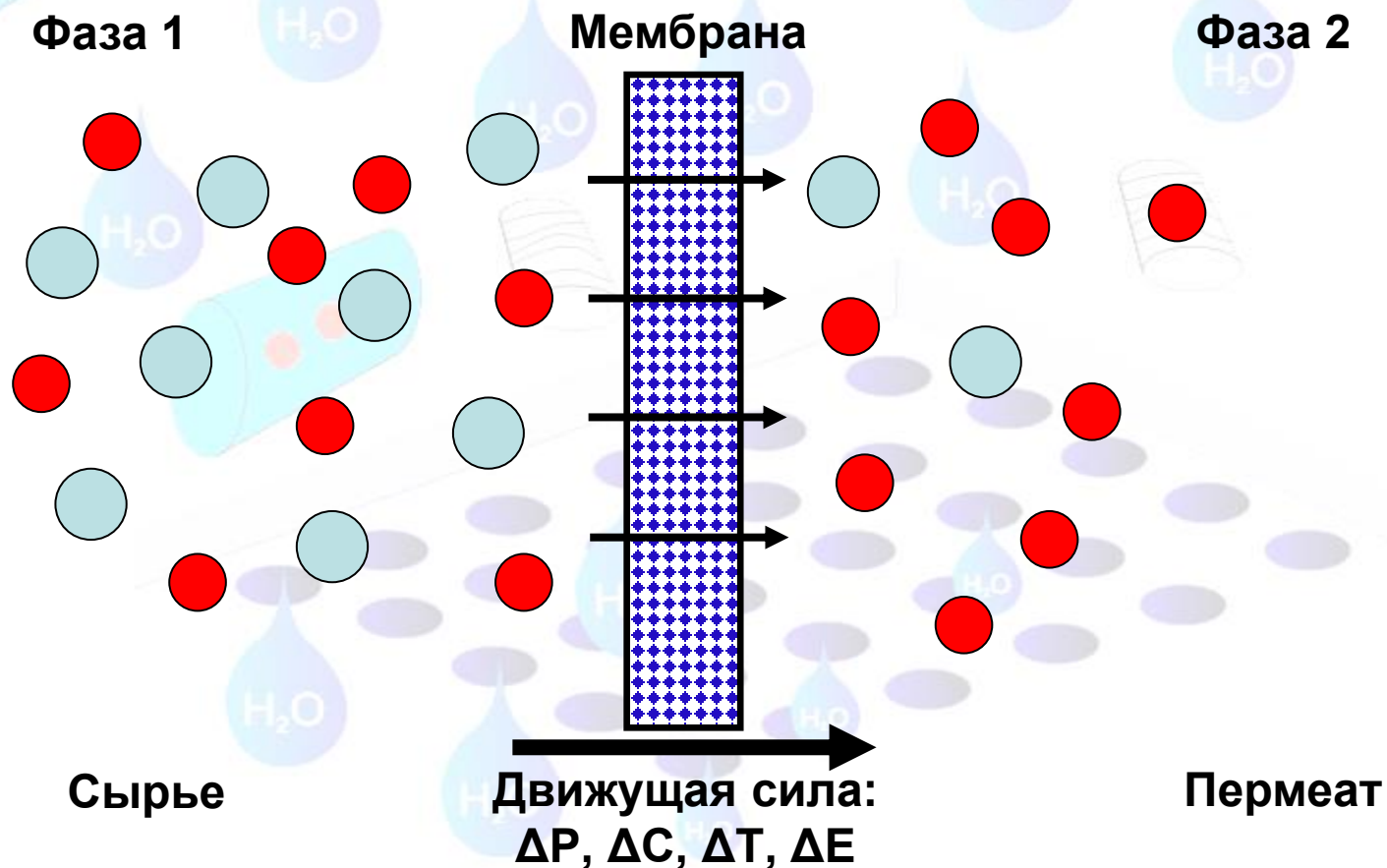


## Методы разделения веществ (на примере газов):

- 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<sup>-2</sup>·Па<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>]; [м<sup>3</sup>·м<sup>-2</sup>·атм<sup>-1</sup>·час<sup>-1</sup>]; [см<sup>3</sup>·см<sup>-2</sup>·бар<sup>-1</sup>·час<sup>-1</sup>]

## Селективность

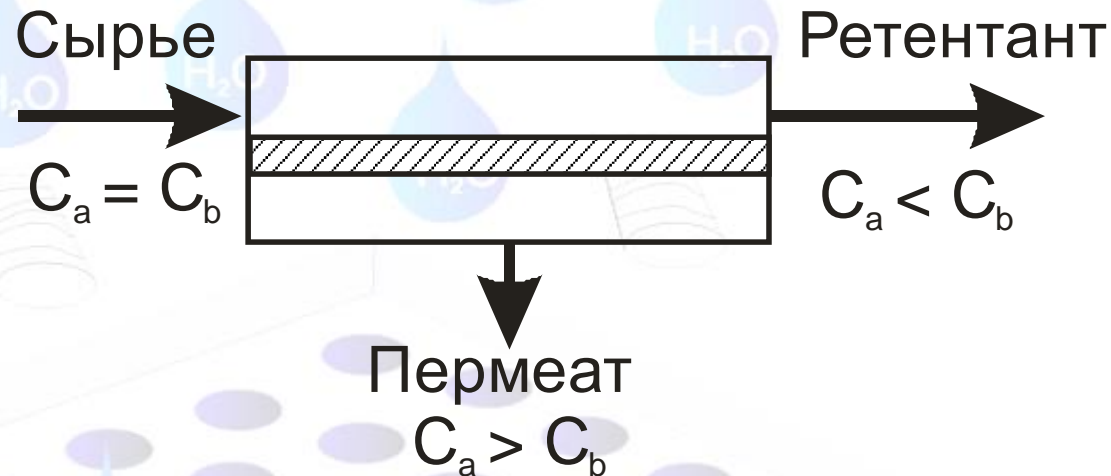
Отсечение:

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

Фактор разделения:

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

## Стабильность



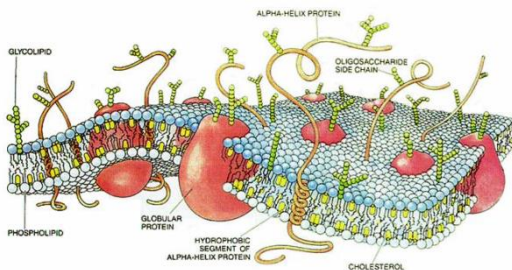


# Различные классификации мембран

## 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)

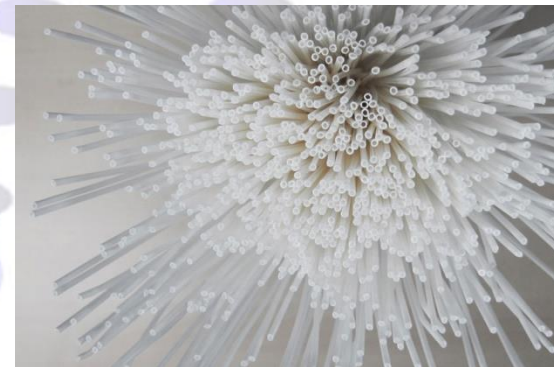
# Различные классификации мембран

## Топология мембран

Плоские



Цилиндрические: полые волокна и капилляры



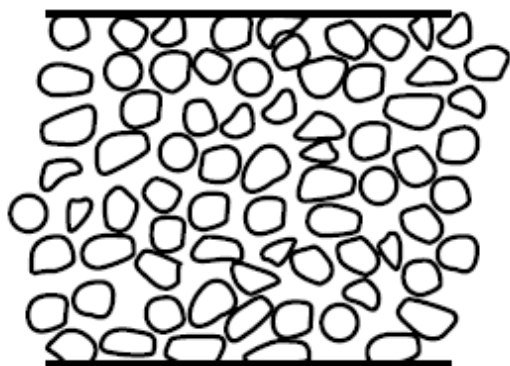
# Различные классификации мембран

## Морфология мембран

### Симметричные

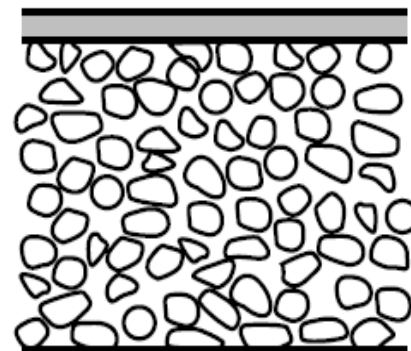


Плотная мембрана

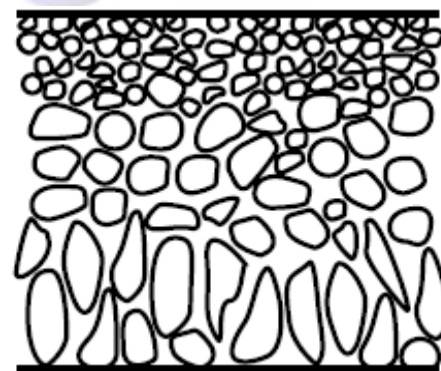


Пористая мембрана

### Асимметричные



Мембрана с тонким плотным слоем



Пористая мембрана

# Различные классификации мембран

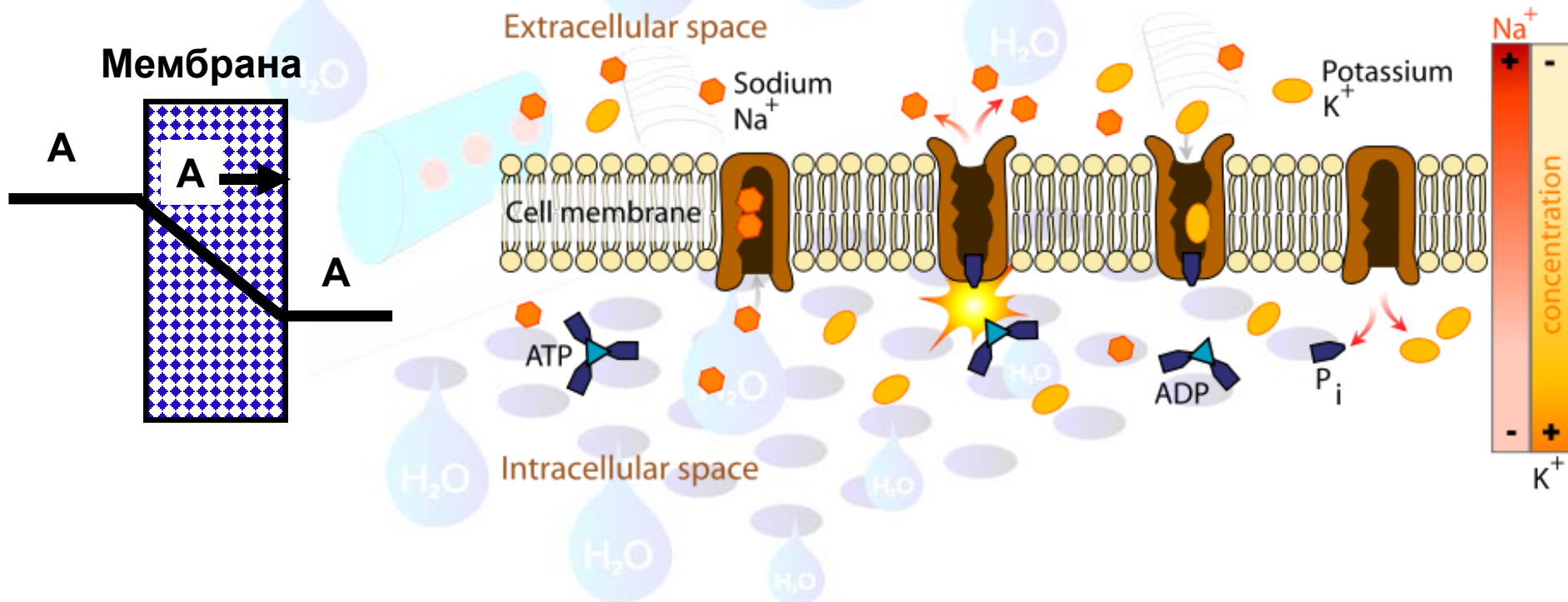
## Типы транспорта

### Пассивный

Диффузия происходит самопроизвольно за счет градиента движущей силы

### Активный

Активный транспорт требует дополнительной энергии



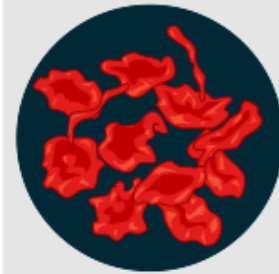


# Краткая история развития мембранной науки

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



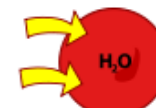
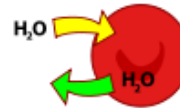
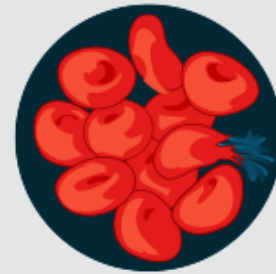
Гипертонический



Изотонический

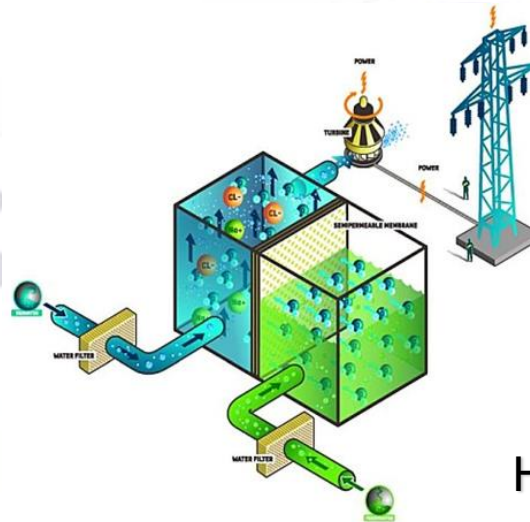


Гипотонический



$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$  - осмотическое давление. Физраствор (0,9% NaCl, 5,5% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)  $\pi \approx 7,7$  атм

## Осмотическая электростанция (Тофте, Норвегия)

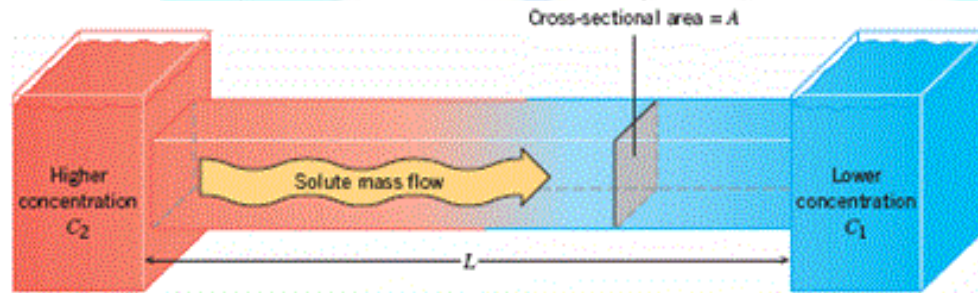


Низкая мощность (!) – 10 кВт

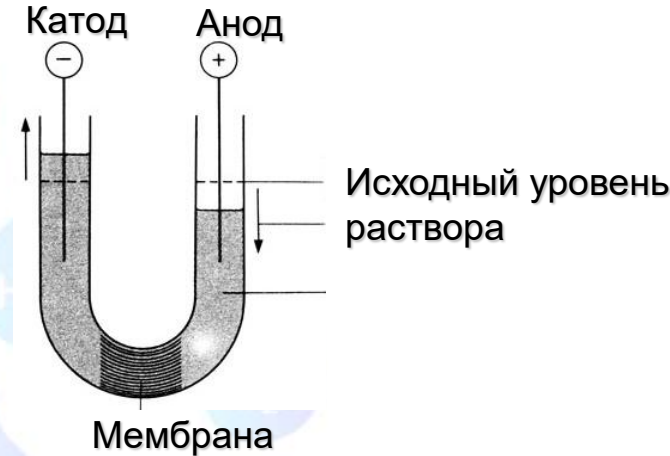
# Краткая история развития мембранной науки

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

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



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



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

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

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

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

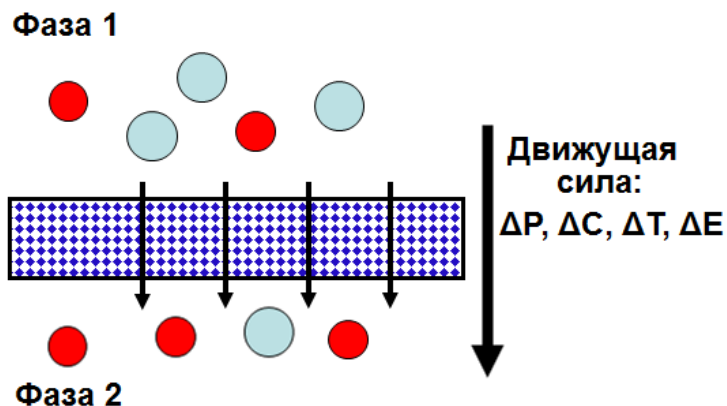
1943-1945 гг. – разделение  $^{238}\text{UF}_6$  и  $^{235}\text{UF}_6$  в кнудсеновском потоке на микропористых мембранах для манхэттенского проекта  $\alpha(^{238}\text{UF}_6/^{235}\text{UF}_6) = 1,0043$

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  $\text{N}_2$  из воздуха (полимерные мембраны)

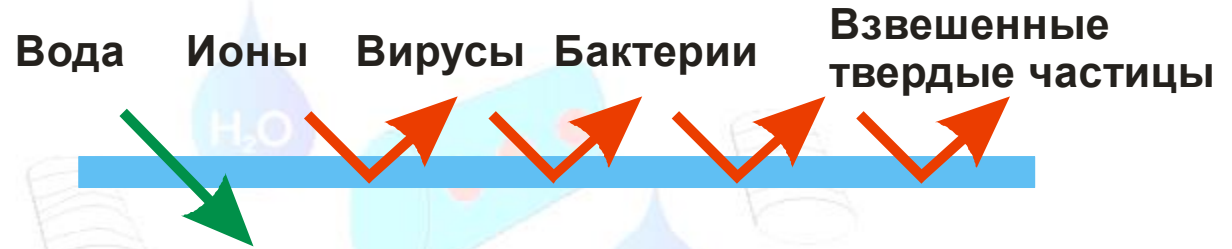




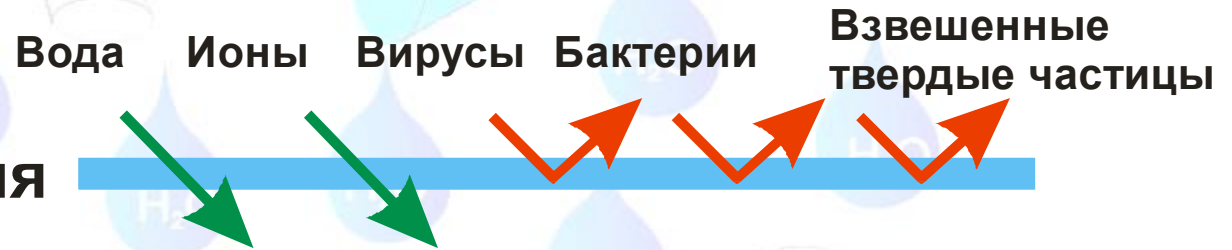
Мембранный процесс	Фаза 1	Фаза 2	Движущая сила
Микрофильтрация	Жидкость	Жидкость	$\Delta P$
Ультрафильтрация			
Обратный осмос			
Газоразделение	Газ	Газ	$\Delta P$
Первапорация	Жидкость	Газ	$\Delta P$
Электродиализ	Жидкость	Жидкость	$\Delta E$
Мембранная дистилляция	Жидкость	Жидкость	$\Delta T / \Delta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



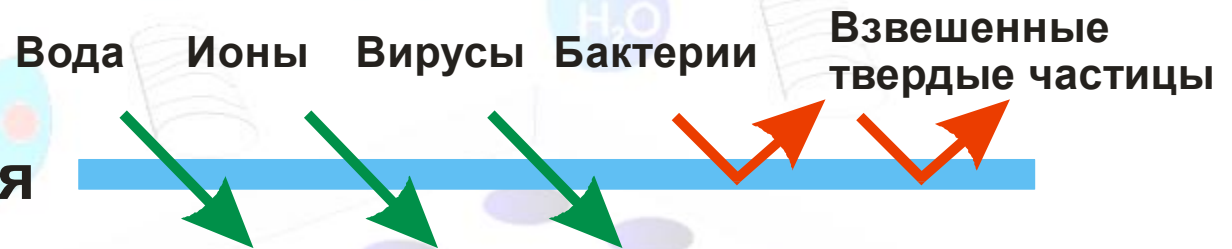
## Обратный осмос



## 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

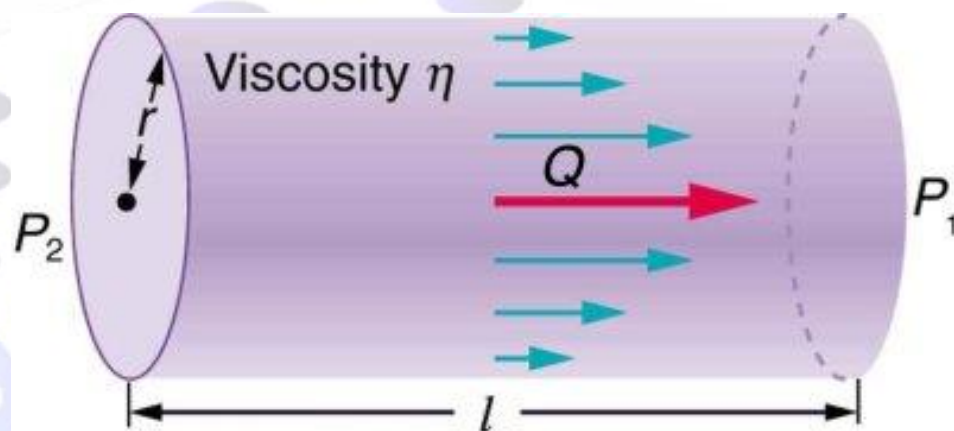
Поток чистого растворителя:

Закон Дарси:

$$J = k\Delta P$$

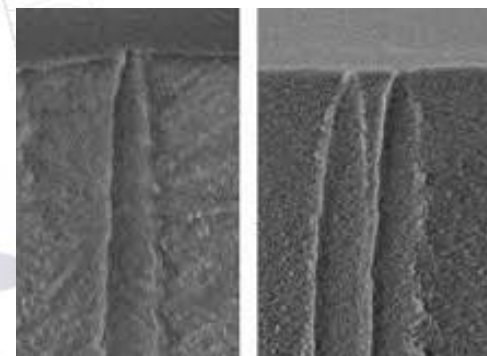
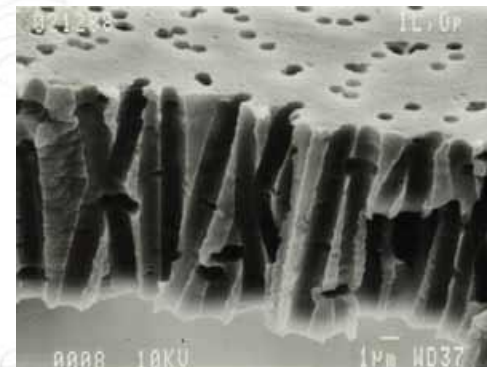
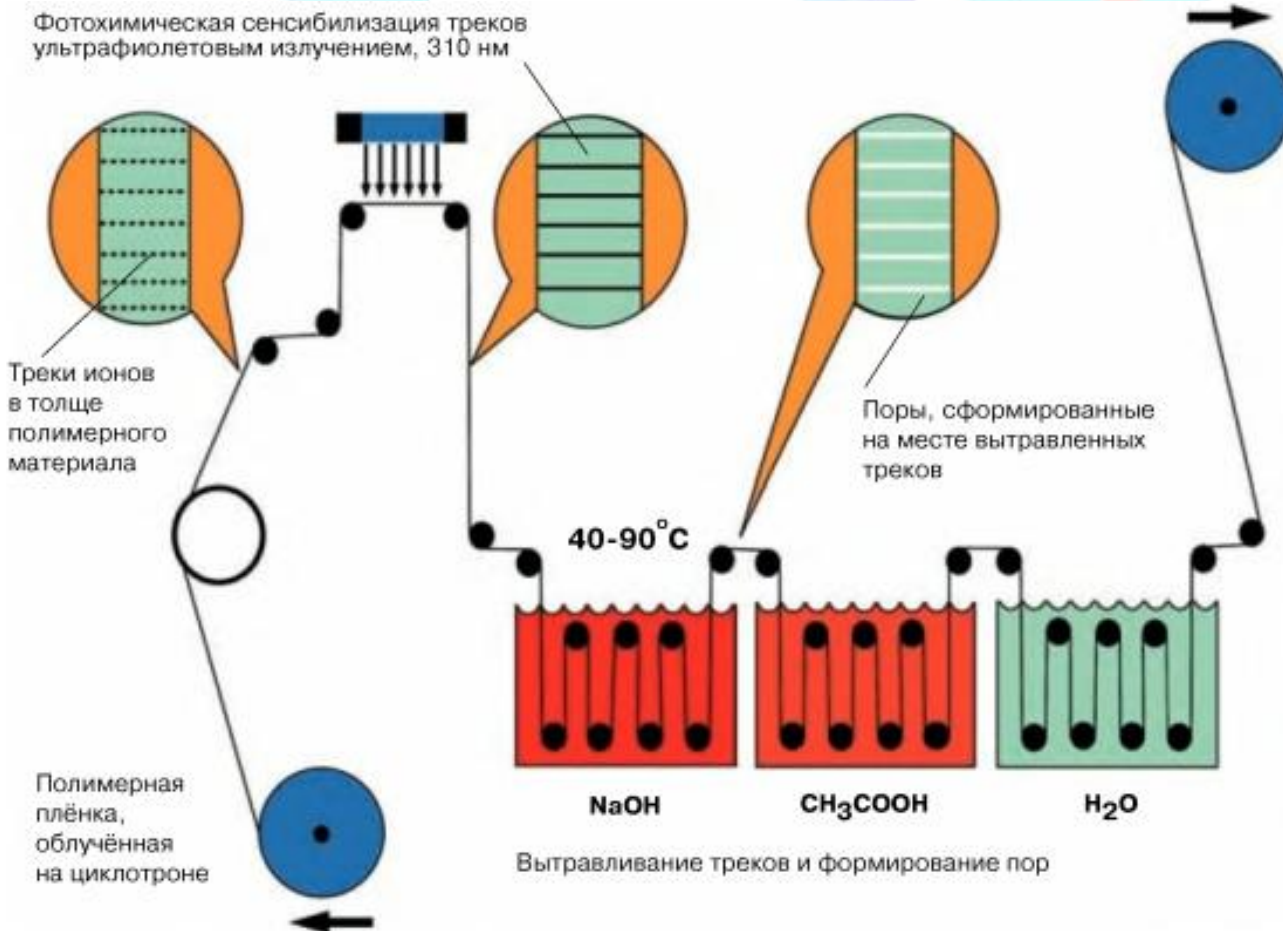
Соотношение Хагена-Пуазейля:

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



## Трековые мембраны

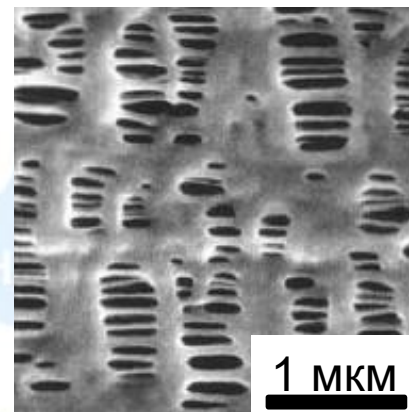
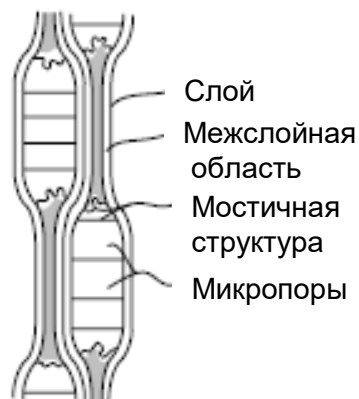
Полимерная пленка с диаметром пор 0.01-10 мкм и толщиной 5-25 мкм



# Микрофильтрация: методы получения мембран

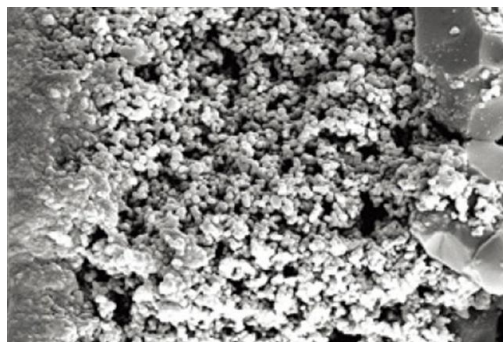
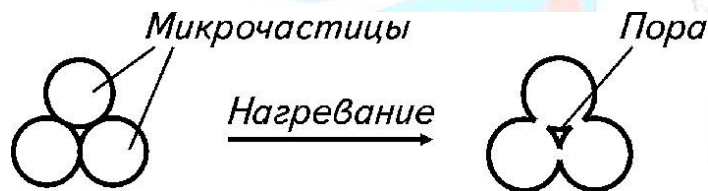
## Метод вытяжки

Экструзионное выдавливание расплава



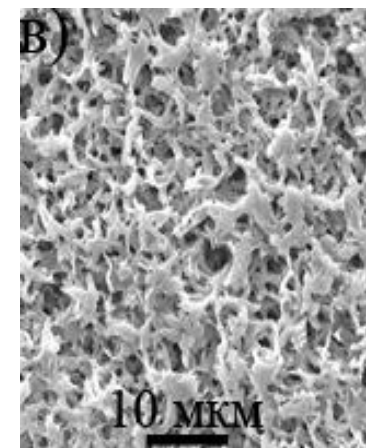
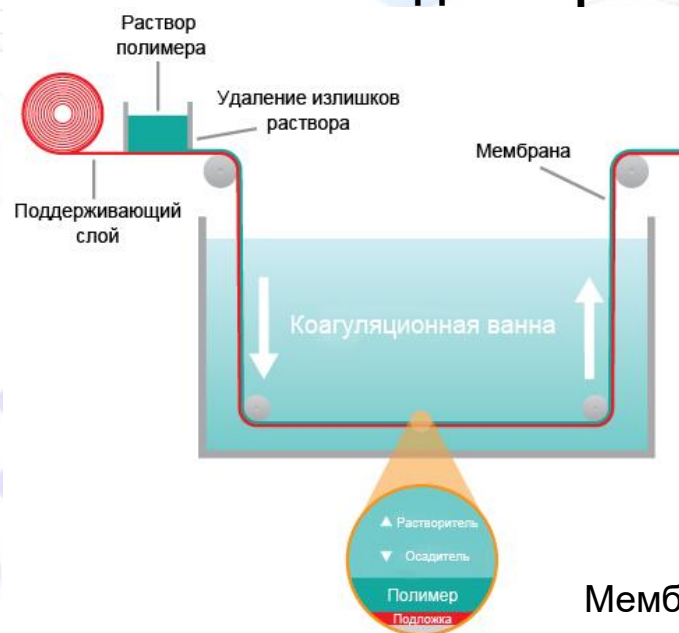
Полипропиленовая мембрана Celgard

## Метод спекания



Мембрана из оксида алюминия

## Метод инверсии фаз



Мембрана из полисульфона

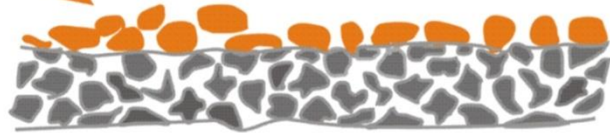


**Проблема фоулинга (fouling)** – явление отложения на мембране удерживаемых ею частиц: коллоидов, суспензий макромолекул

## Тупиковая фильтрация

Исходный продукт

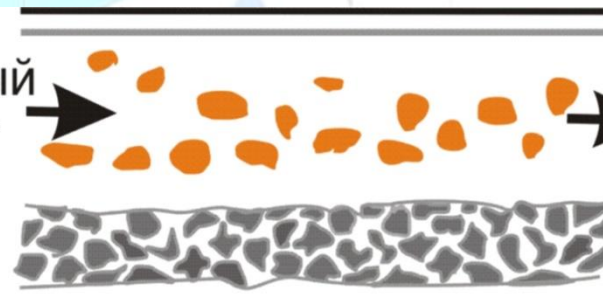
Частицы на поверхности мембраны



Пермеат

## Тангенциальная фильтрация

Исходный продукт



Ретентат

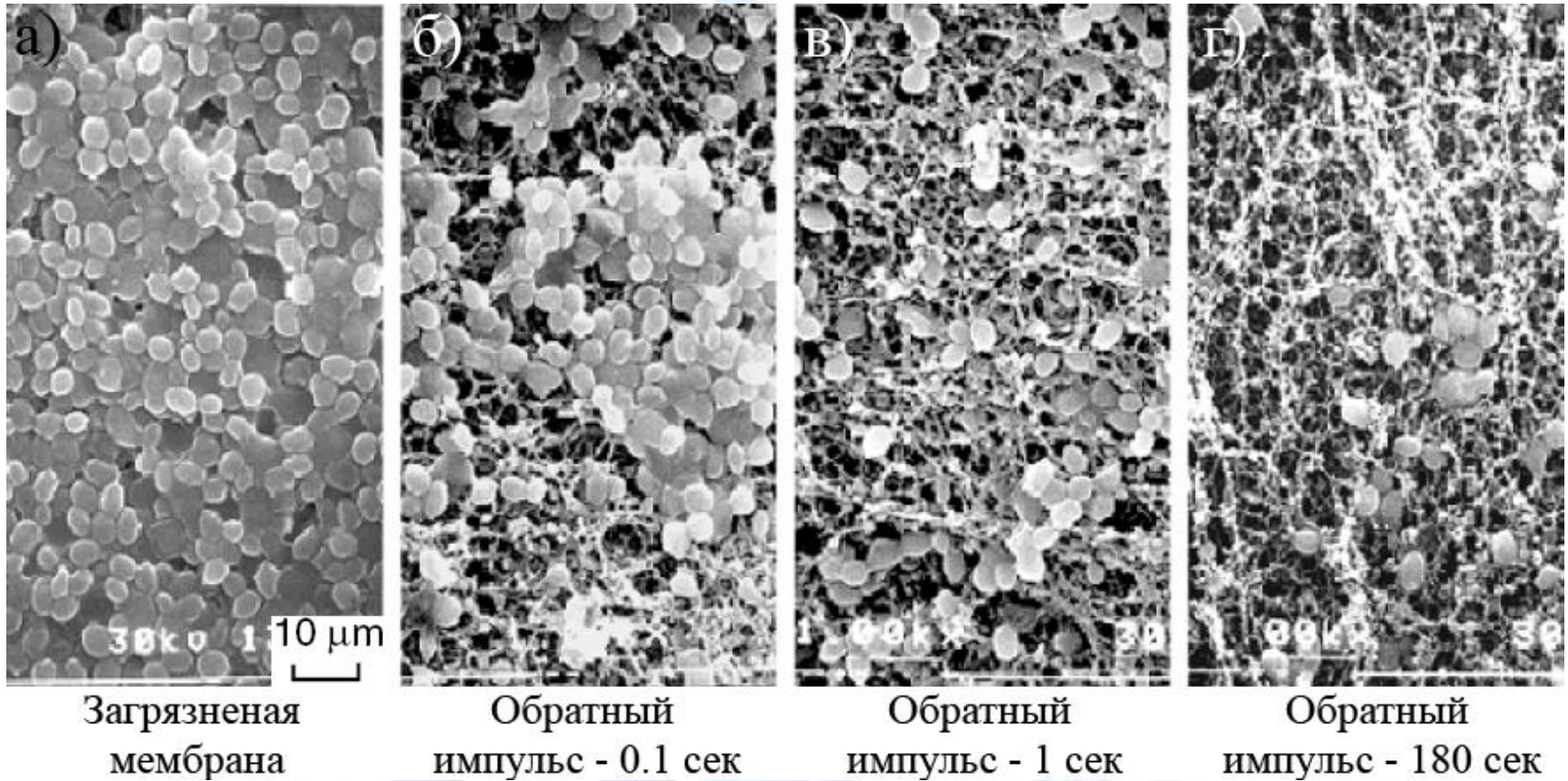
Пермеат

## 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

W. Hein, Mikrofiltration. Chem. Produkt. 1980.

## 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

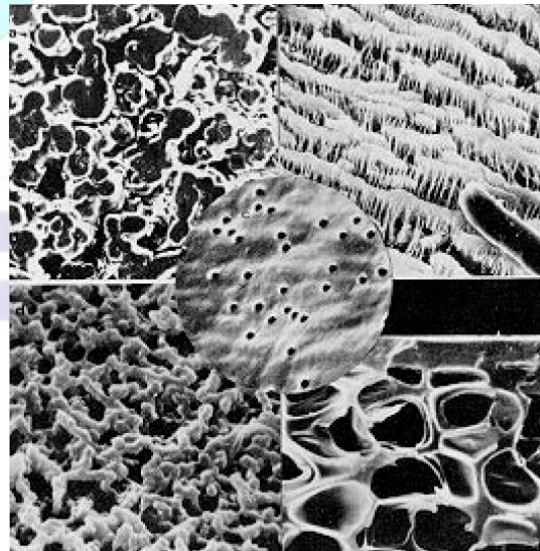
Очистка жидкости от взвешенных частиц диаметром 1-100 нм с использованием пористых мембран

## Основные области применения:

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

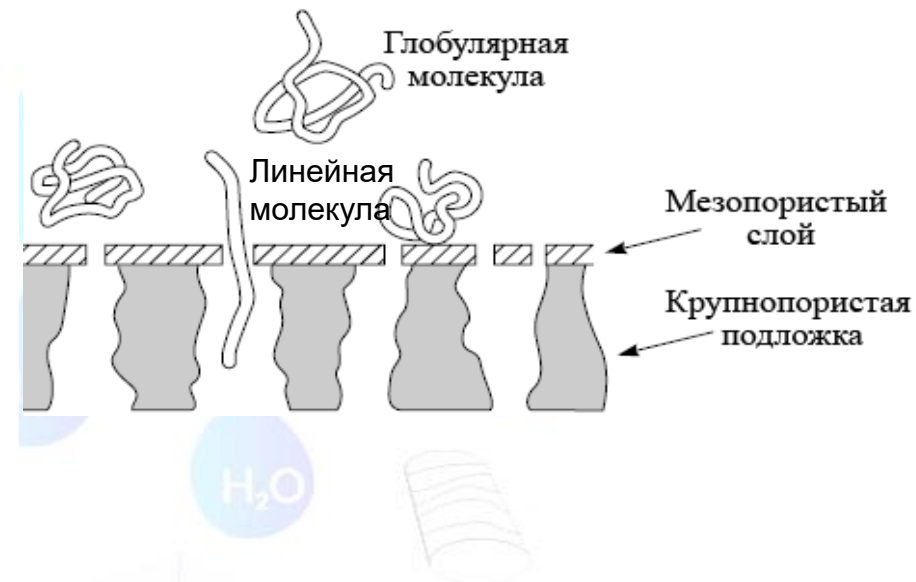
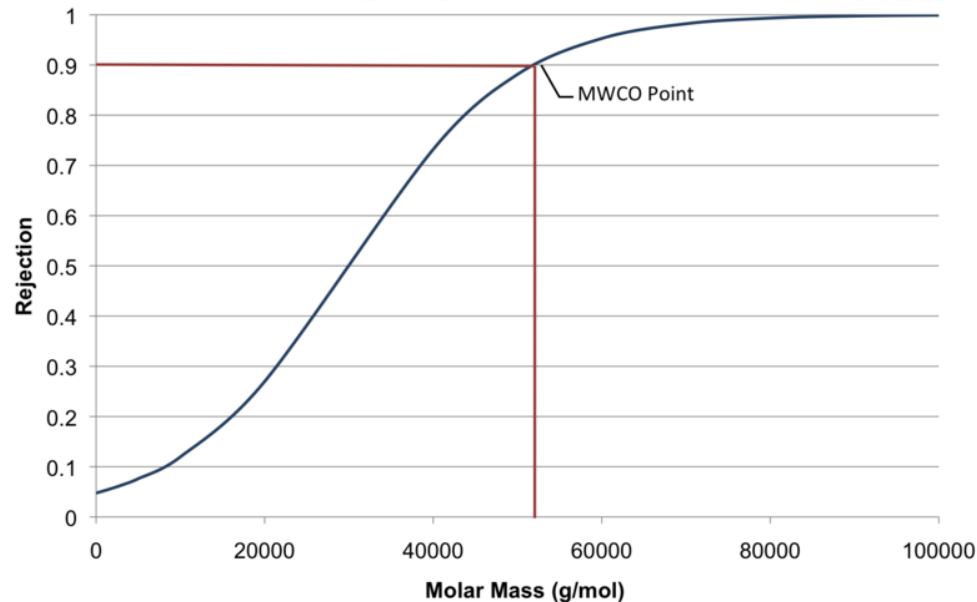


Микроструктура ультрафильтрационных мембран





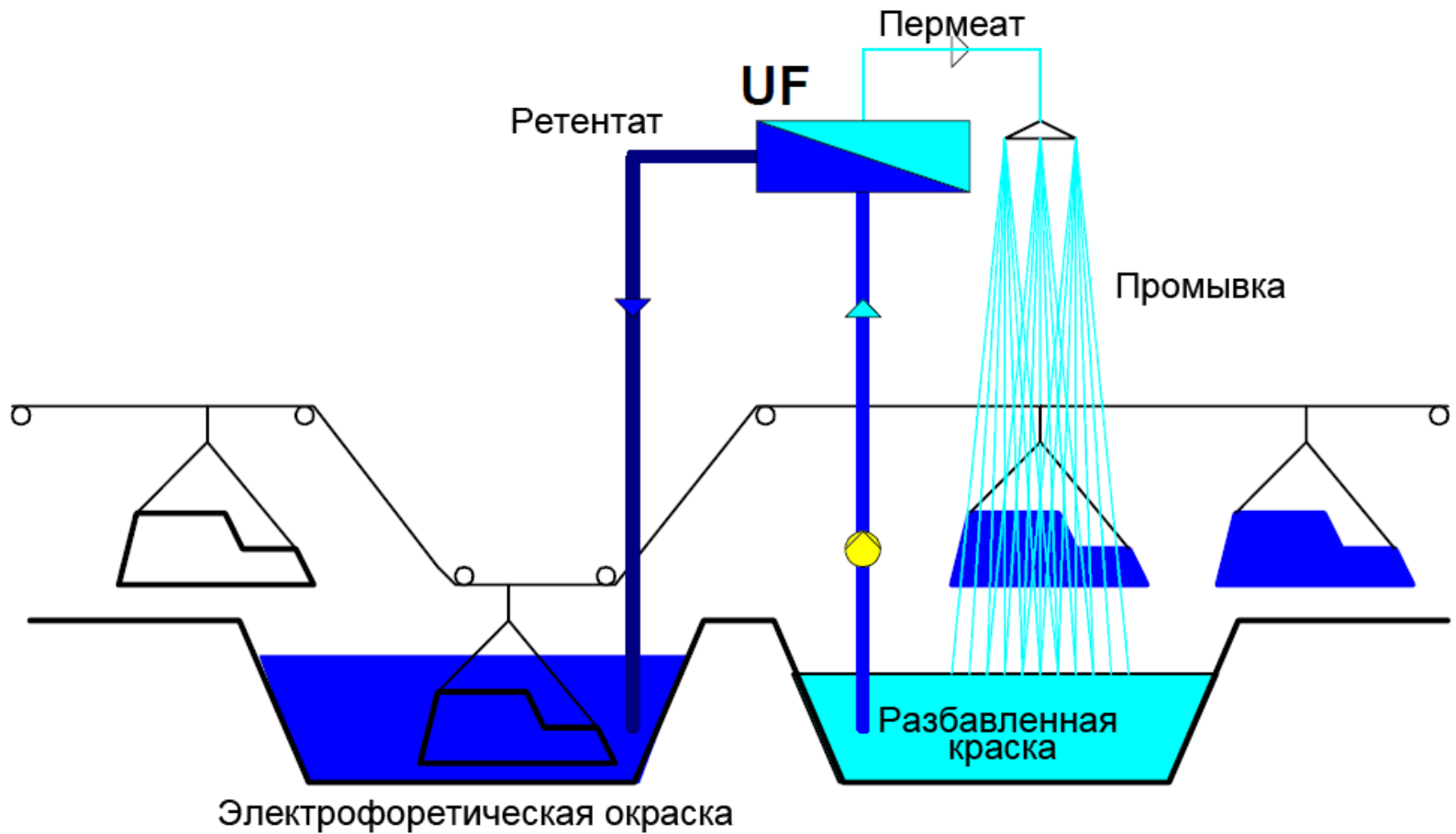
**График отсечения  
ультрафильтрационной мембраны**



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



## Электрофоретическая окраска



## Переработка молочной сыворотки

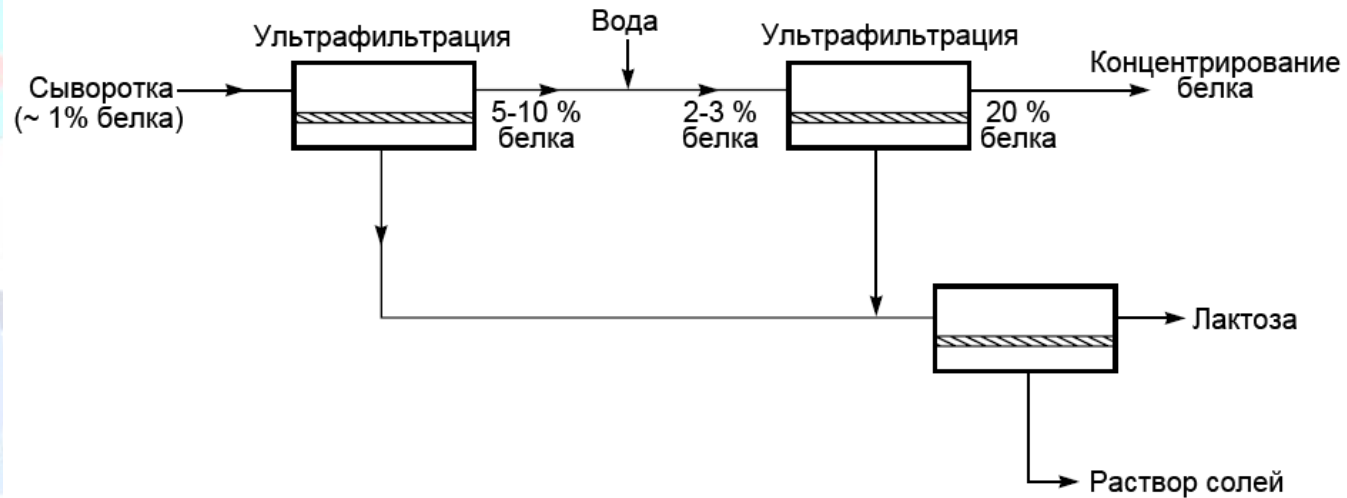


Пилотная установка для переработки сыворотки



Мембранный модуль

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



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



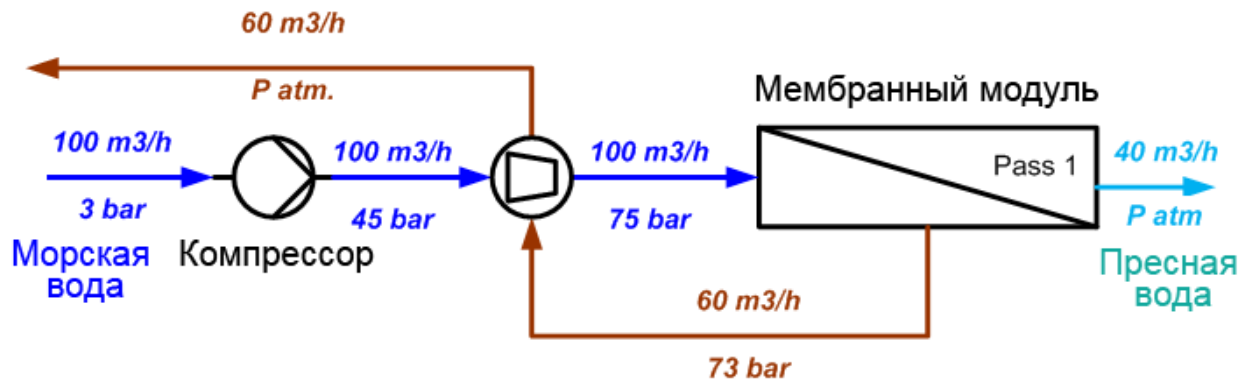
*Бытовая система обратного осмоса*



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

## Опреснение морской воды

Ион	Концентрация моль/л
Cl <sup>-</sup>	0,546
Na <sup>+</sup>	0,469
Mg <sup>2+</sup>	0,0528
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,0283
Ca <sup>2+</sup>	0,0103
K <sup>+</sup>	0,0102
C	0,00206
Br <sup>-</sup>	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

Поверхностная диффузия  
Капиллярная конденсация

Высокая селективность

## Пористые мембраны

Кнудсеновская диффузия

$$d_{\text{пор}} \leq \lambda$$

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

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

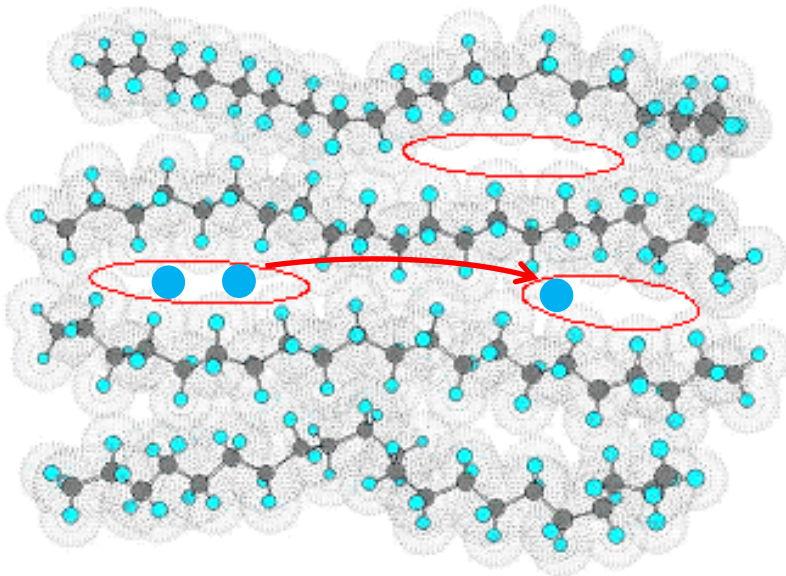
Конфигурационная диффузия

$$d_{\text{пор}} < 1.5 \text{ нм}$$

Высокая селективность

Цеолиты

# Диффузия газа в полимере



“Быстрые” газы

“Медленные” газы

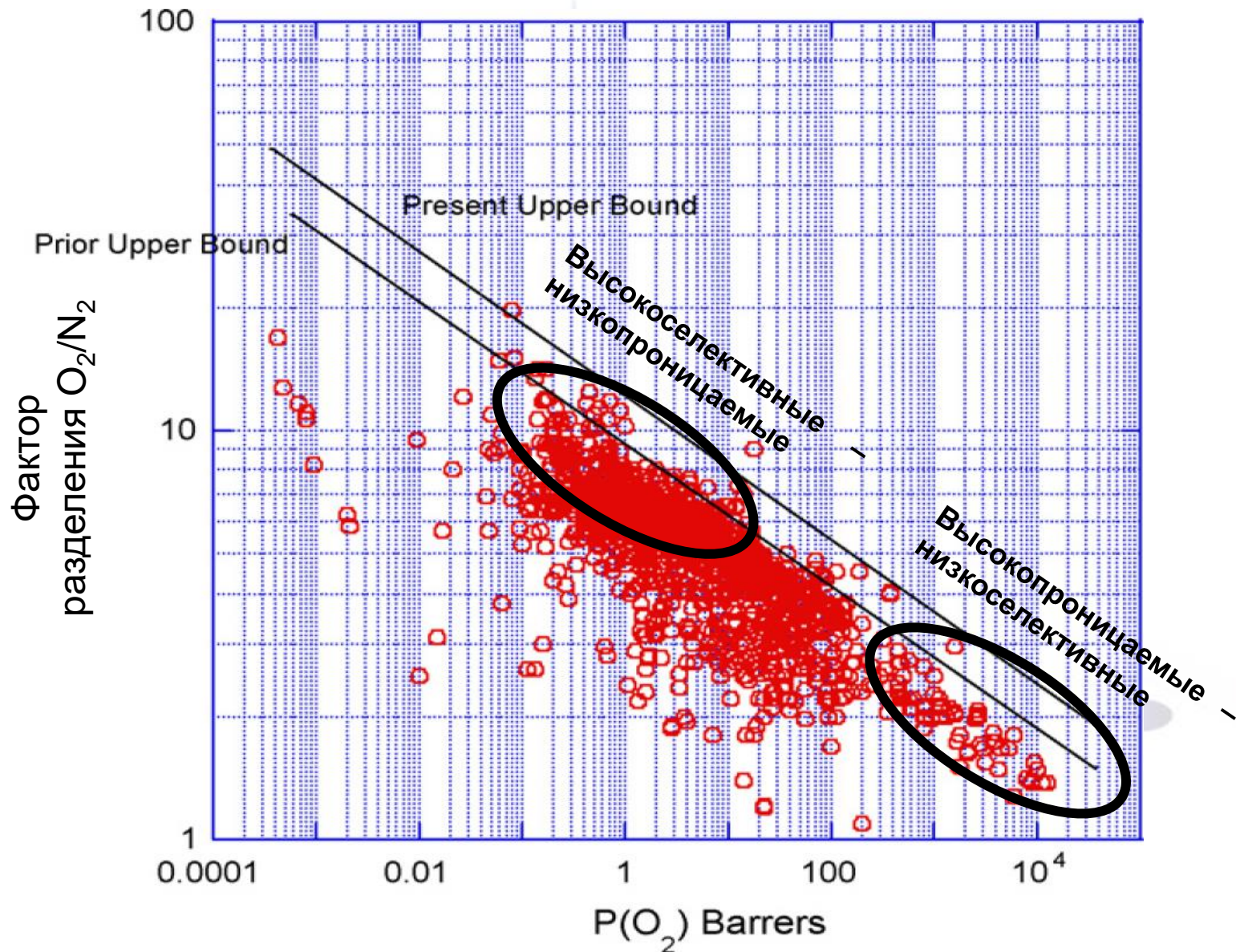
$\text{H}_2\text{O}$  He  $\text{H}_2$   $\text{NH}_3$   $\text{CO}_2$   $\text{O}_2$  CO Ar  $\text{N}_2$   $\text{CH}_4$   $\text{C}_2\text{H}_6$   $\text{C}_3\text{H}_8$



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

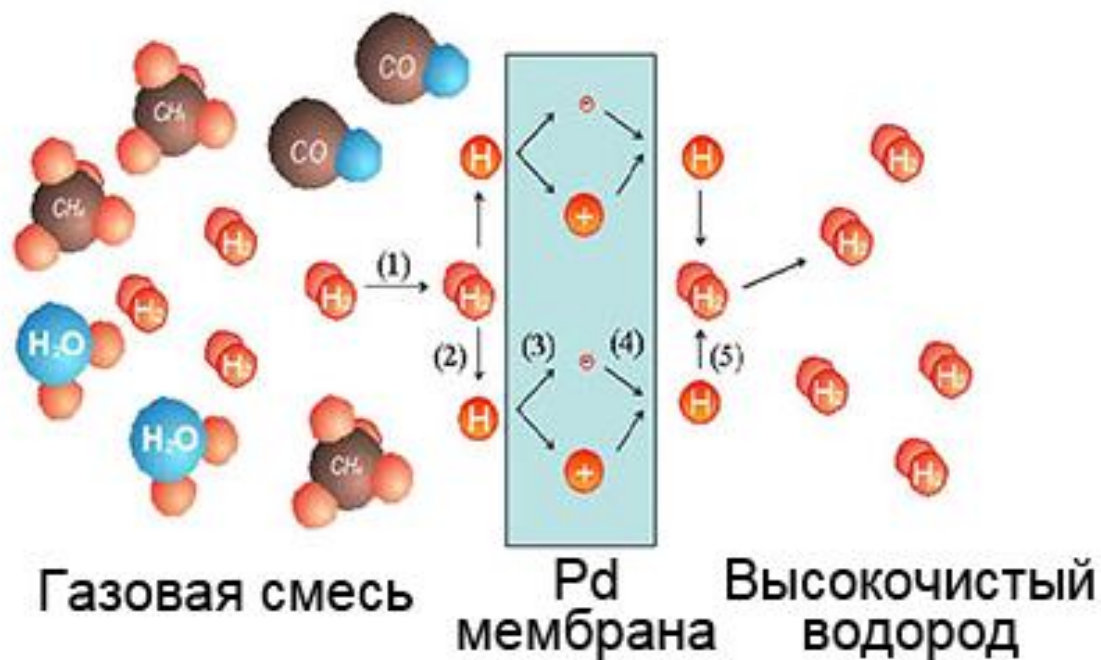


# Газоразделение: диаграмма Робсона

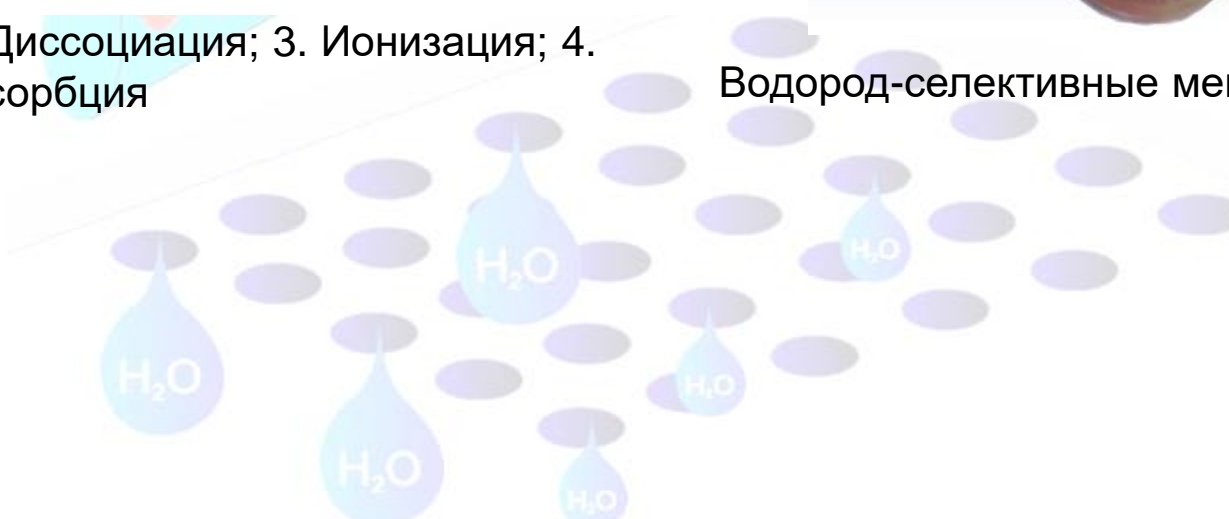




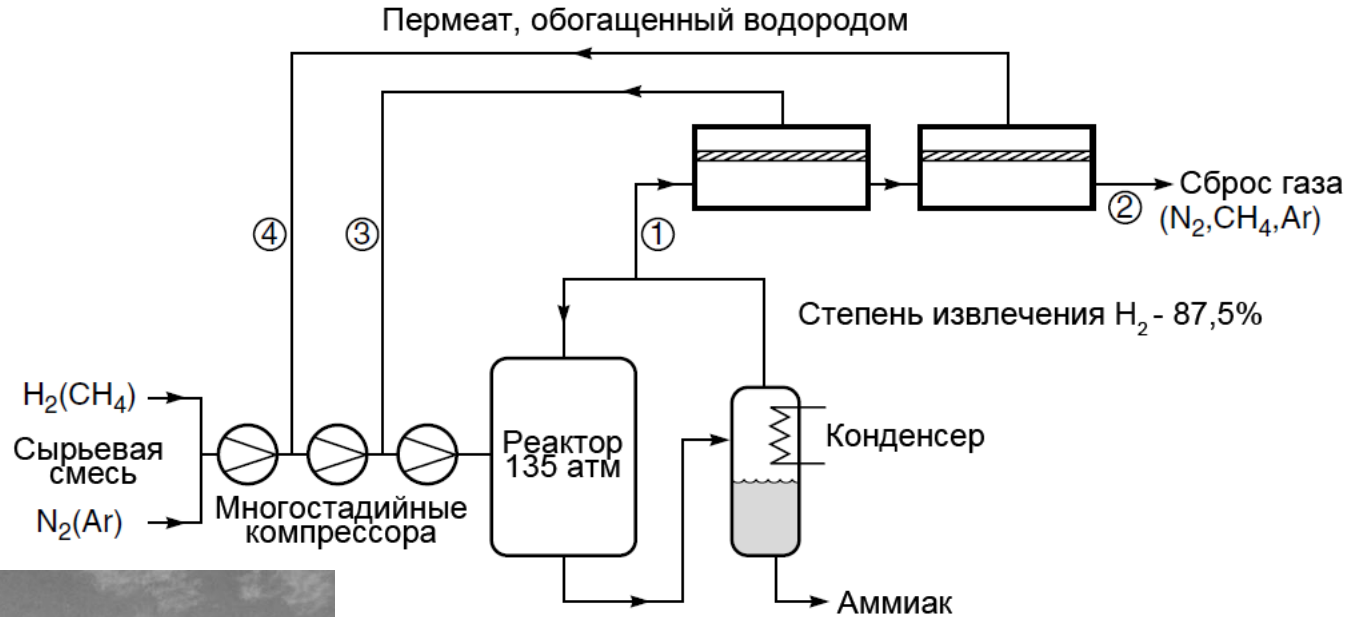
# Диффузия водорода в палладии



Водород-селективные мембраны Pd/Ag



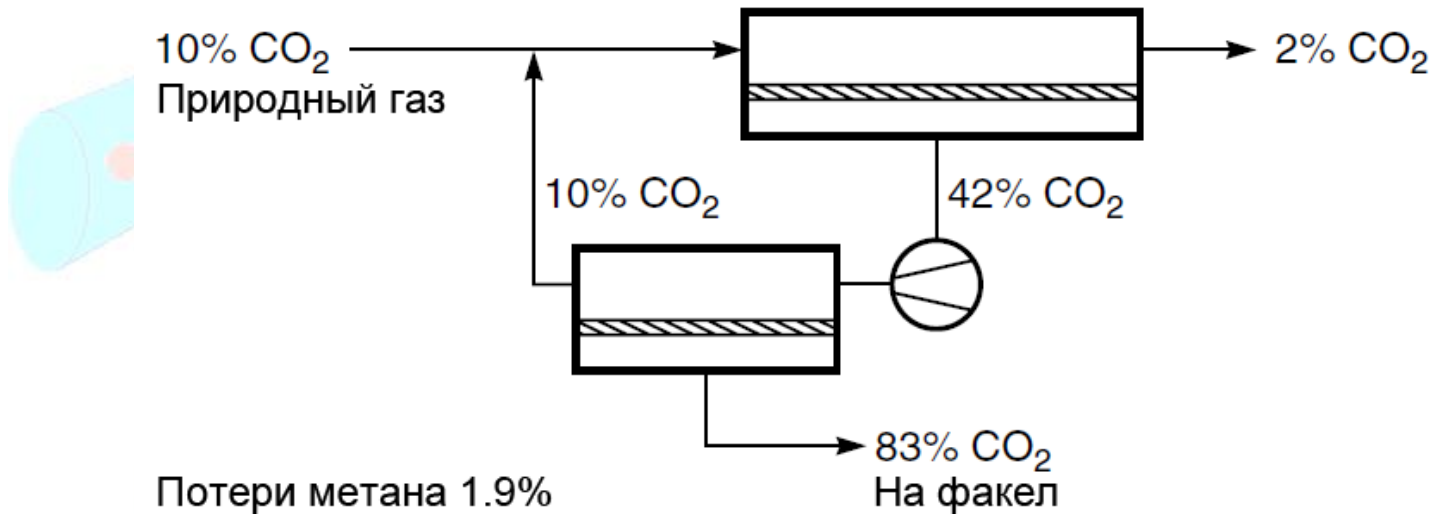
## Процесс получения аммиака



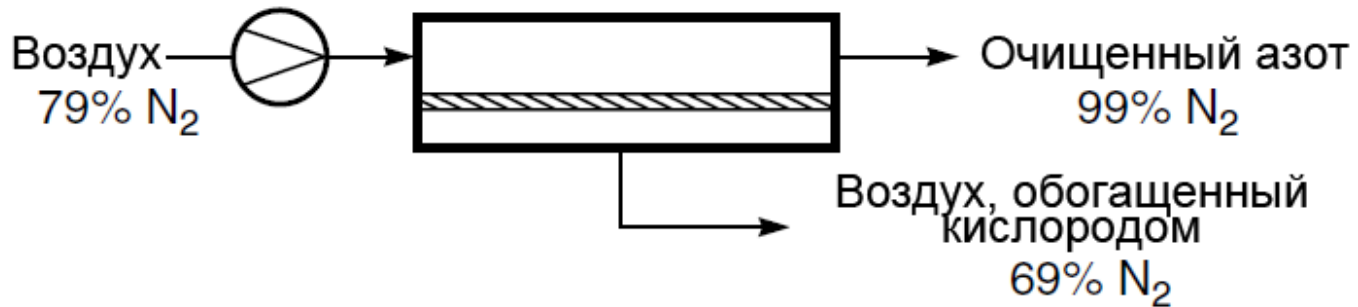
Асимметричная мембрана из ацетата целлюлозы:  
Проницаемость по водороду –  $0,2-0,4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$   
Селективность  $H_2/N_2$  – 60-80

Мембранная установка для выделения водорода при производстве аммиака (PRISM)

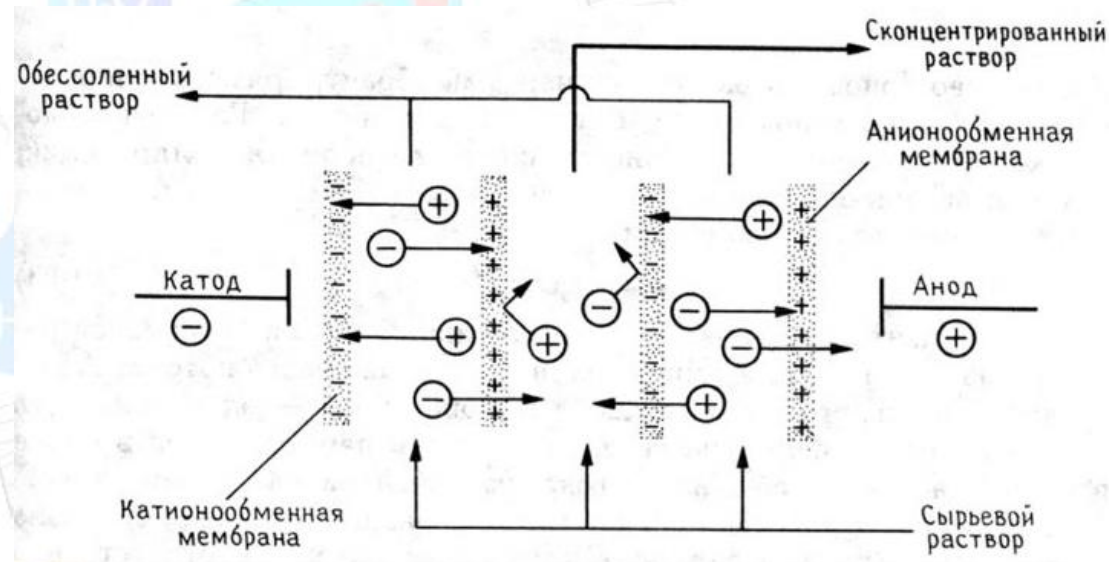
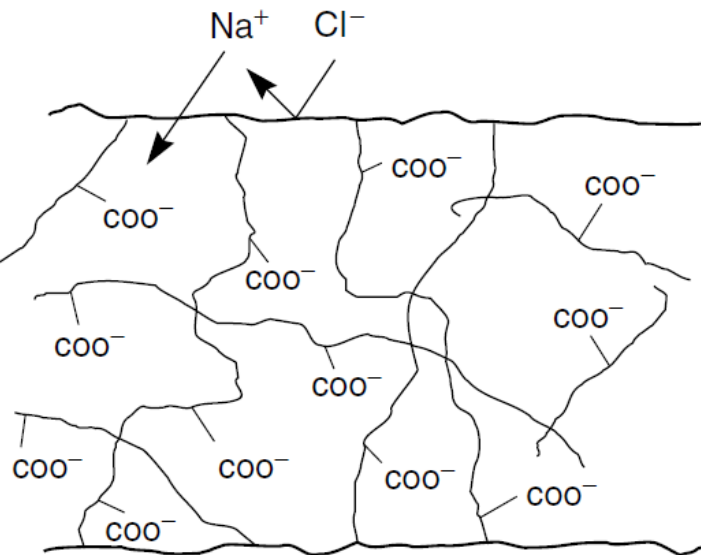
## Удаление «кислых» газов из природного газа



## Разделение компонентов воздуха

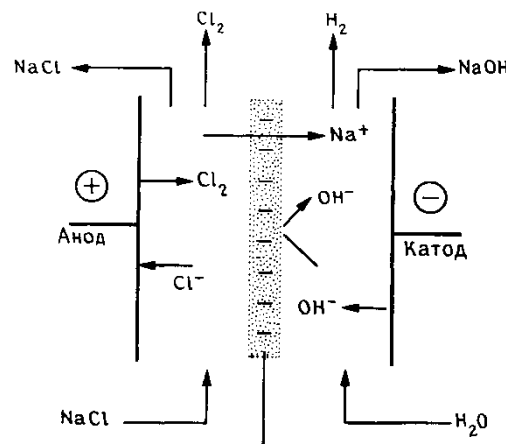


**Электродиализ** — процесс изменения концентрации электролита в растворе под действием электрического тока.



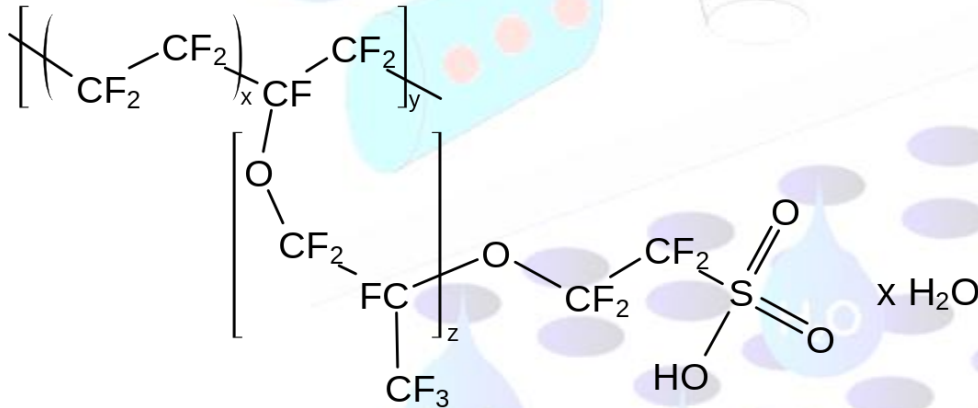
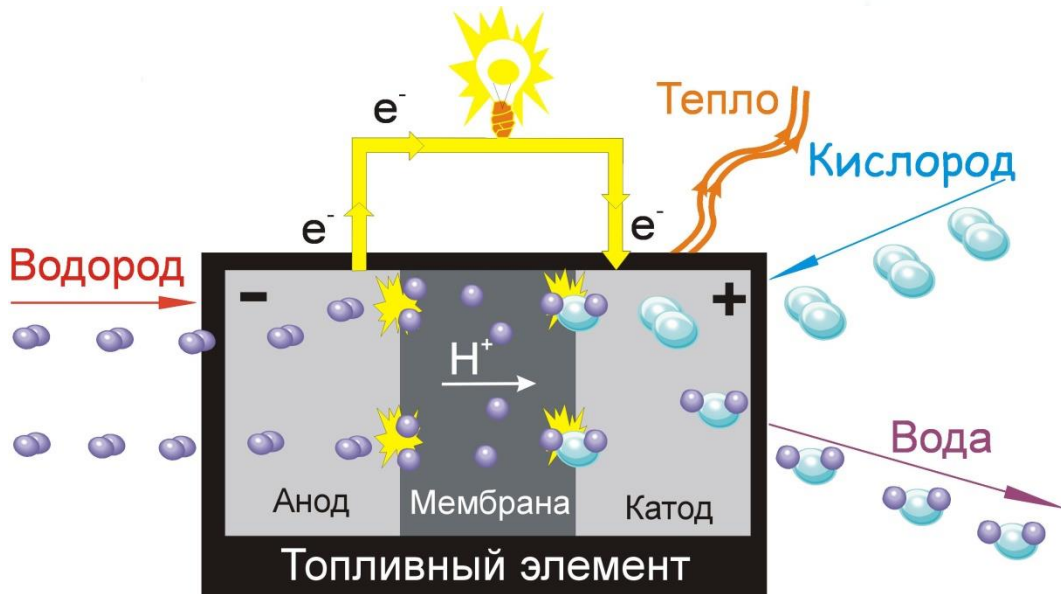
## Основные области применения:

- 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»

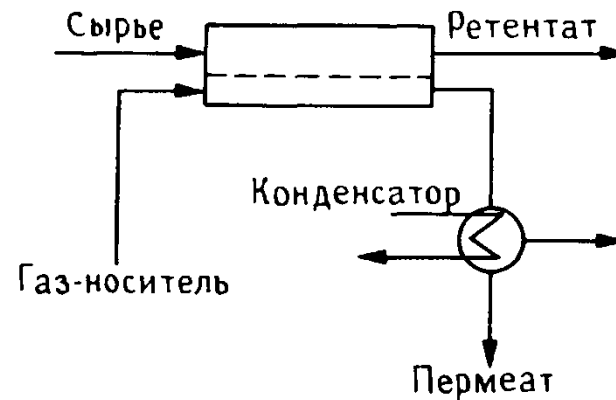
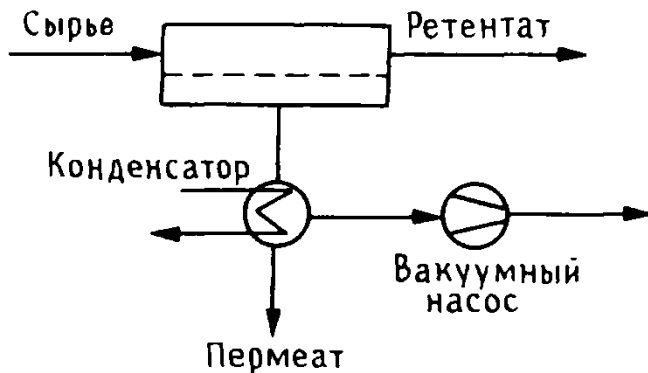


Toyota Mirai (2018)



50 000 \$

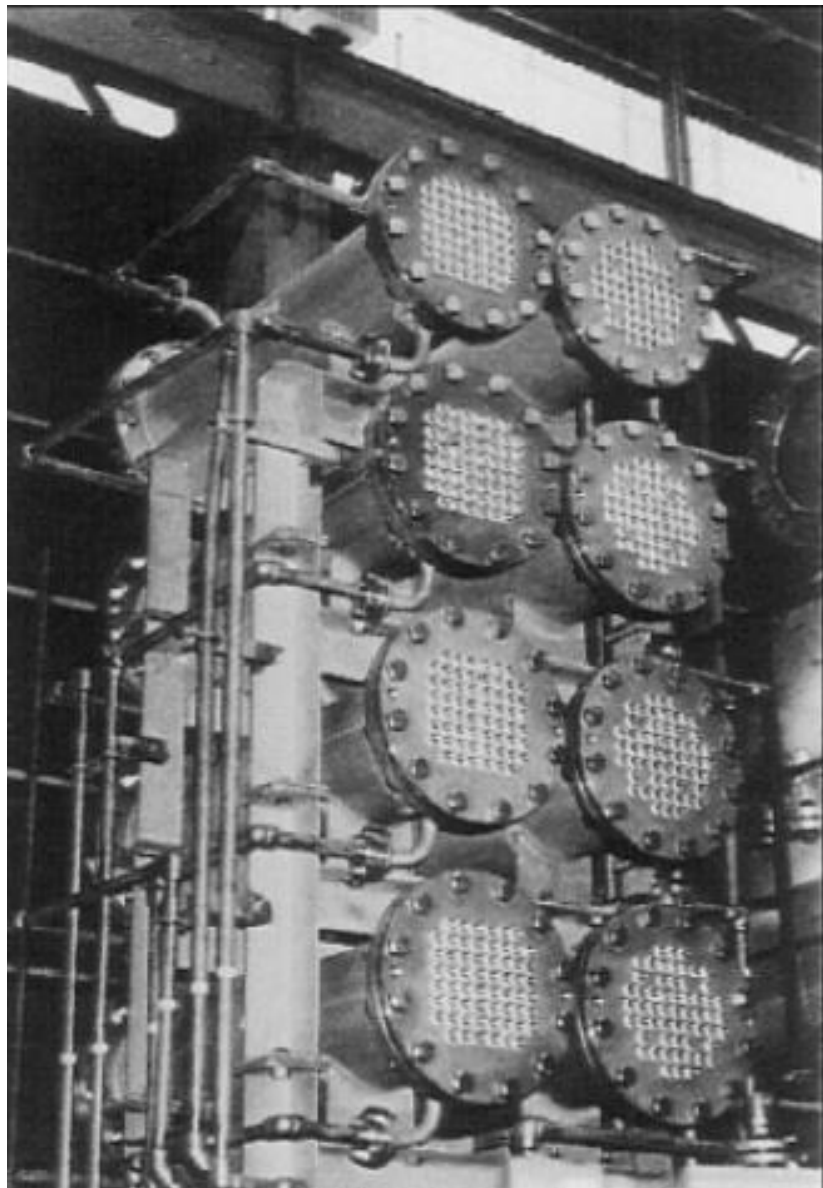
**Первапорация** — процесс в котором жидкость при атмосферном давлении контактирует с мембраной, а на противоположной стороне мембраны пермеат удаляется в виде паров.



## 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

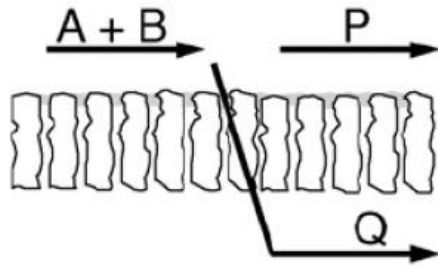




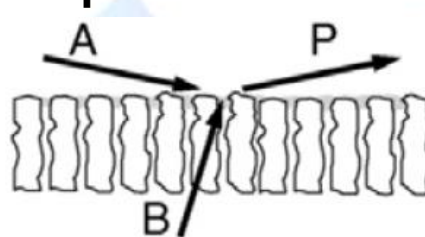
Промышленная установка  
первапорационной осушки  
растворителей с цеолитной  
мембраной (Mitsui Co)



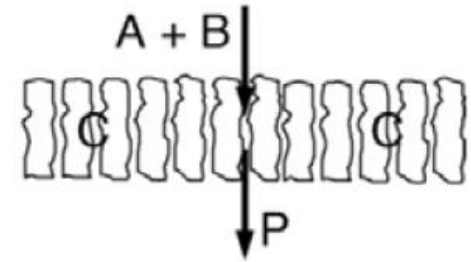
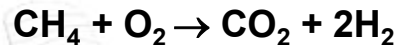
## Мембранный катализ



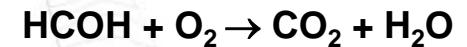
Селективное удаление продукта реакции



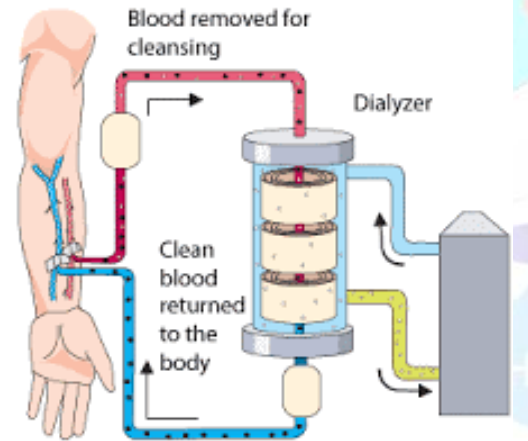
Контролируемое введение реагентов в реакционную смесь



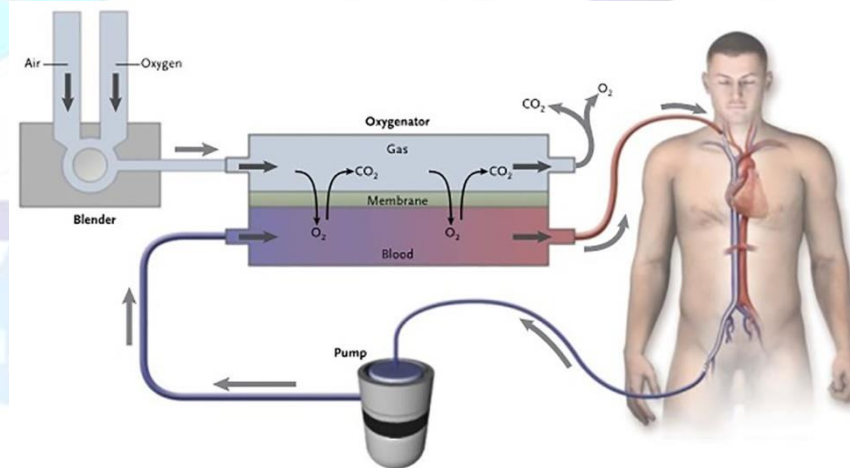
Интенсификация контактов между реагентами и частицами катализатора



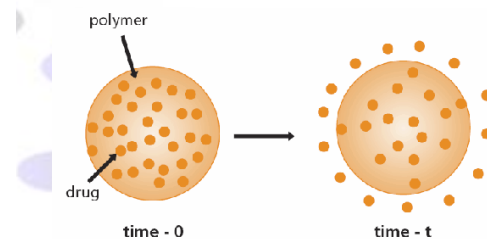
## Медицинские мембранные технологии



Гемодиализ



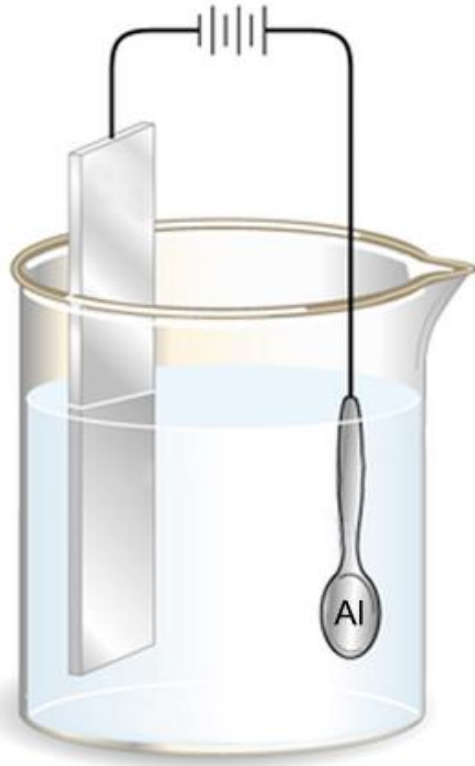
Мембранный оксигенатор



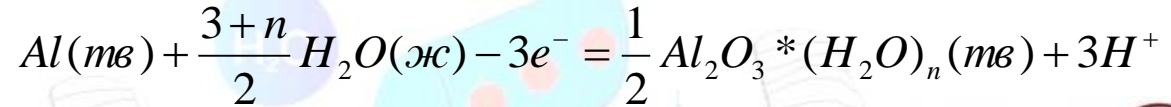
Системы контролируемой доставки лекарств

# 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.**

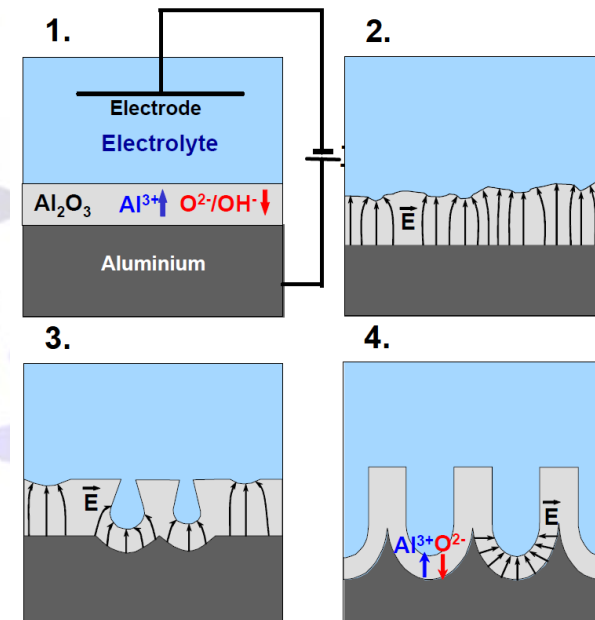
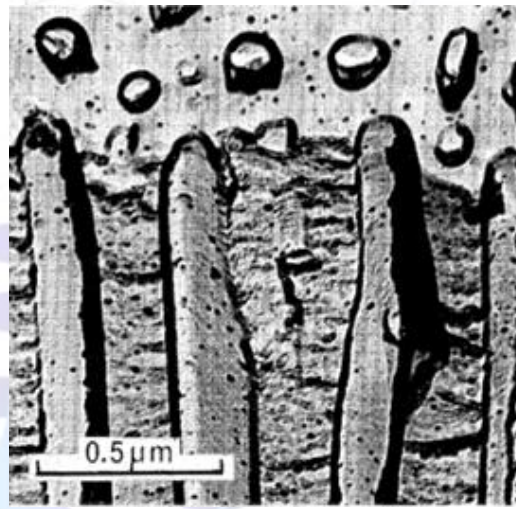
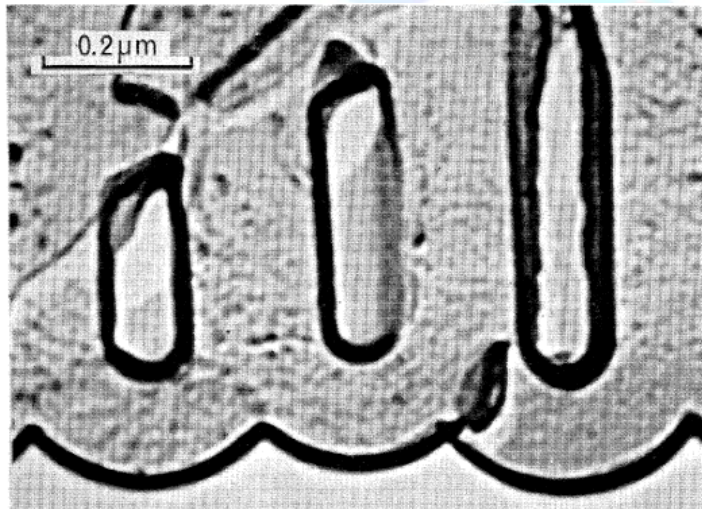
*Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **317**, 511–543 (1970)

*Printed in Great Britain*

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

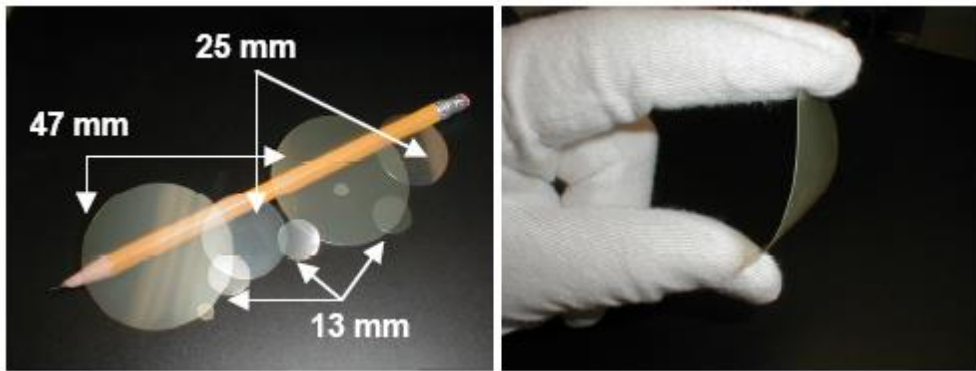
BY J. P. O'SULLIVAN† AND G. C. WOOD

*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



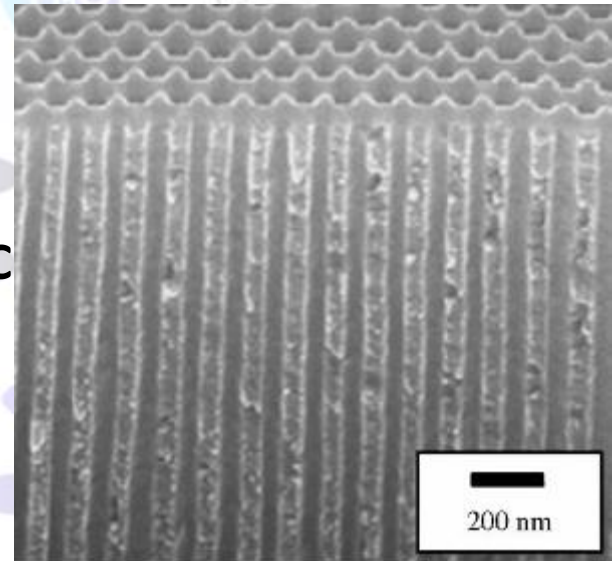
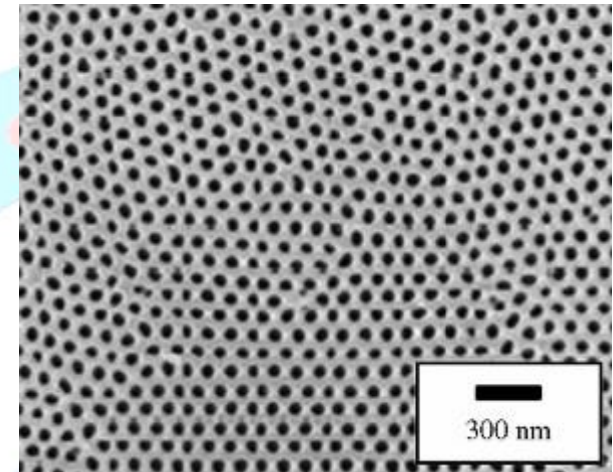
[www.synkera.com](http://www.synkera.com)

## Уникальные свойства:

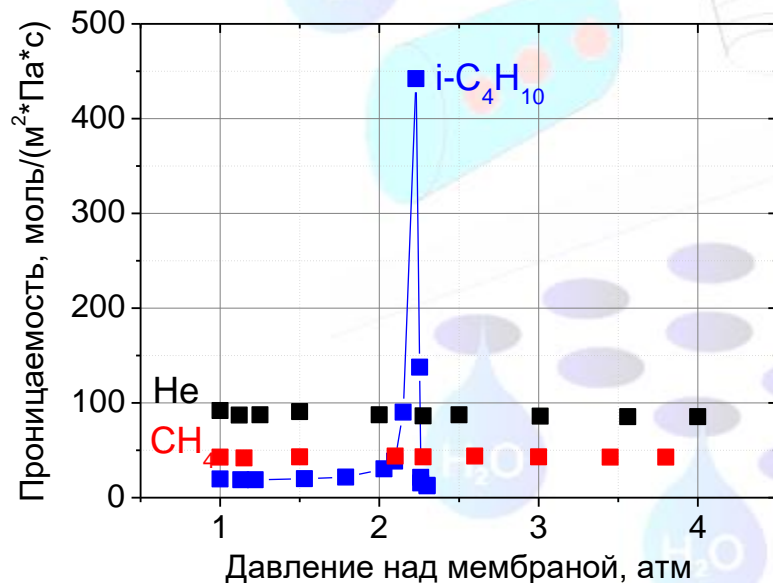
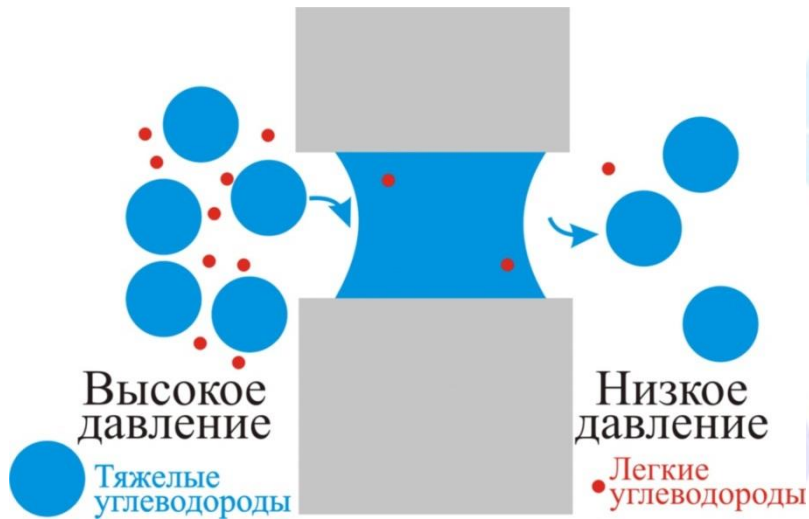
- Диаметр пор: 3 – 300 нм
- Расстояние между порами: 5 – 500 нм
- Толщина мембран: до 300 мкм
- Малая извилистость пор:  $<2^\circ$
- Высокая термическая стабильность: до 1200 °C

## Практическое применение:

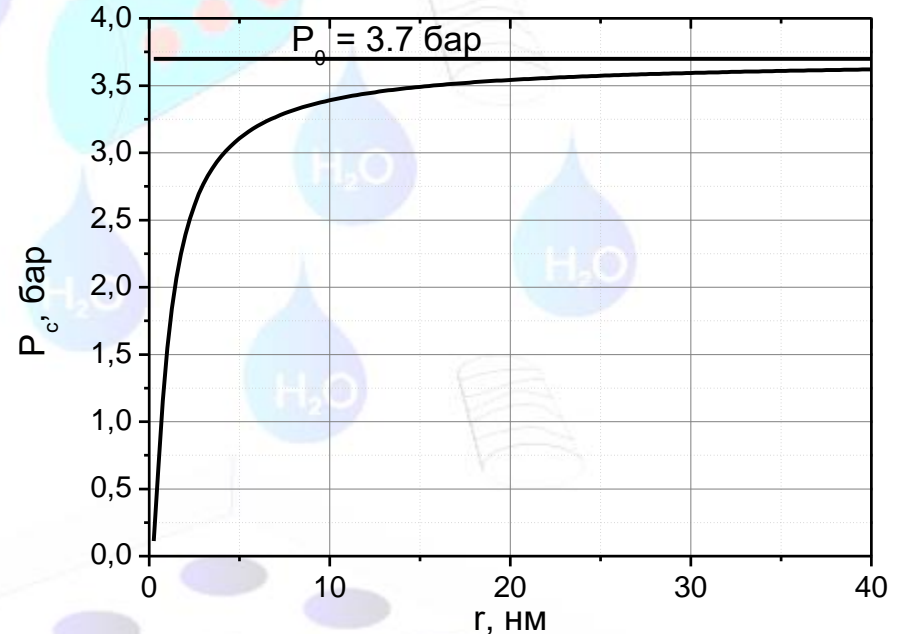
- носитель для катализаторов
- матрицы для получения 1D наноструктур
- неорганические мембраны



# Мембраны на основе анодного оксида алюминия: Газоразделение



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



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

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



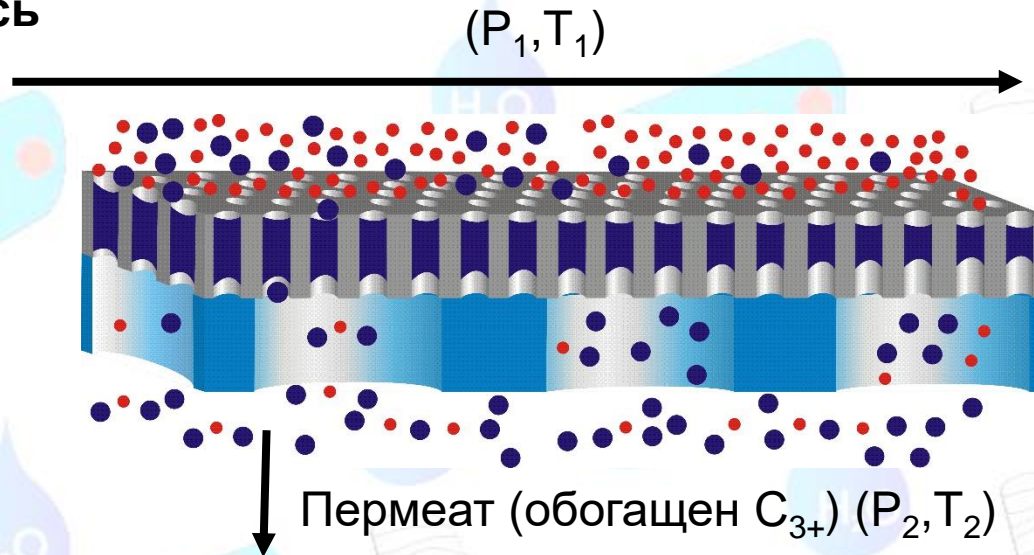




# Мембраны на основе анодного оксида алюминия: Газоразделение

## Исходная смесь

66.7%  $\text{CH}_4$ ,  
6.8%  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  
10.3%  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  
7.9%  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  
2.9%  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  
3.7%  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  
1.5%  $\text{N}_2$



## Ретентат

Обогащен  $\text{CH}_4$   
80%  $\text{CH}_4$   
7%  $\text{C}_2\text{H}_6$   
Ост.  $\text{C}_3+$

Мембранный модуль ( $S = 0,12 \text{ м}^2$ )



Опытно-промышленные испытания

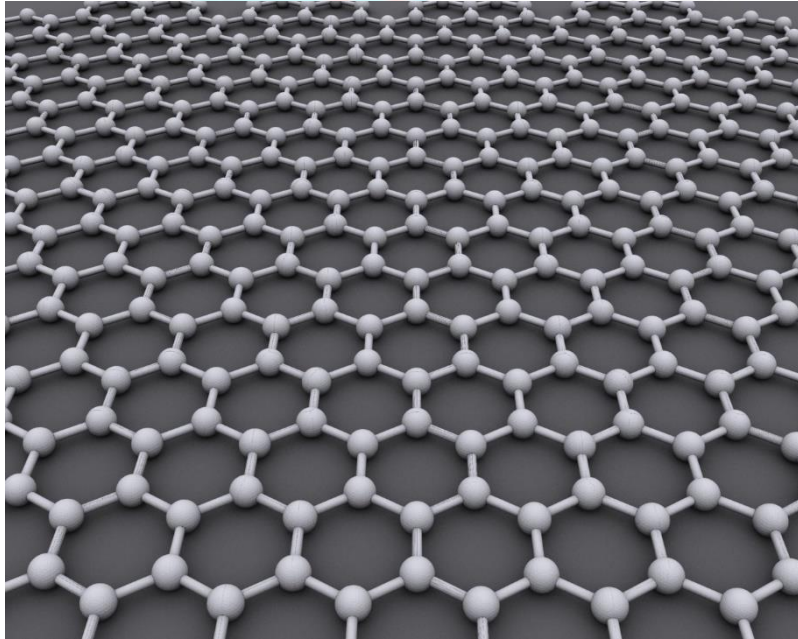




The background of the slide features a stylized illustration of a biological membrane. It consists of a phospholipid bilayer, represented by two layers of purple oval heads. Interspersed within and around the bilayer are several light blue water molecules, each labeled with the chemical formula  $H_2O$ . Additionally, there are several light blue cylindrical structures, some of which contain three red dots, representing other components of the membrane or solutes. The entire scene is set against a light blue and white background with a dark blue horizontal bar 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

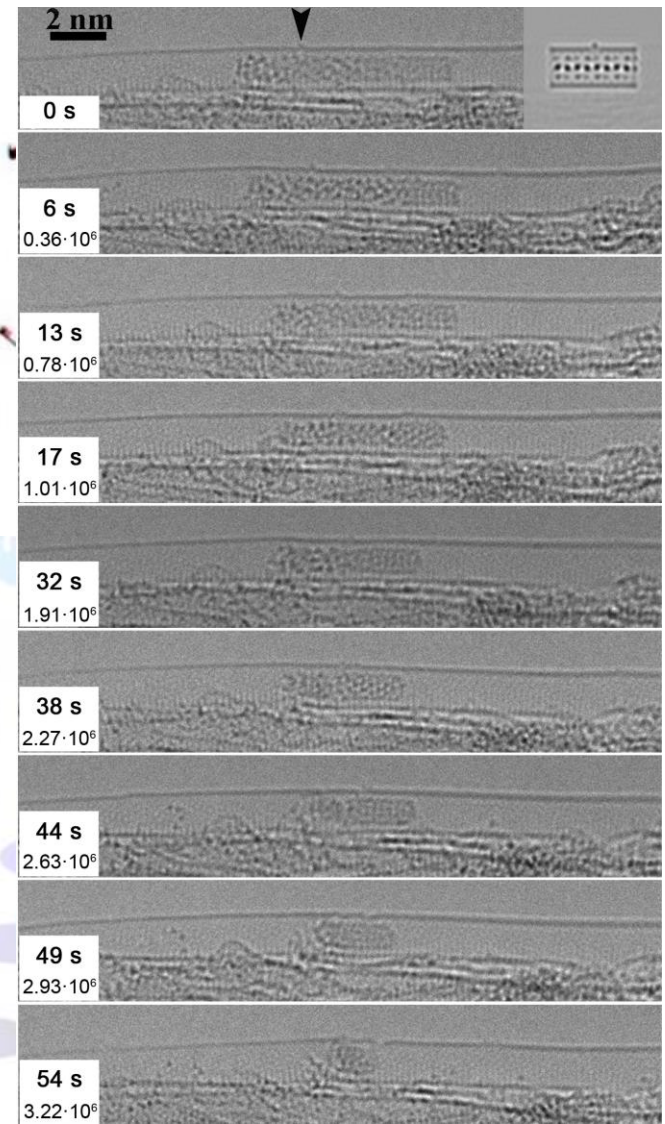
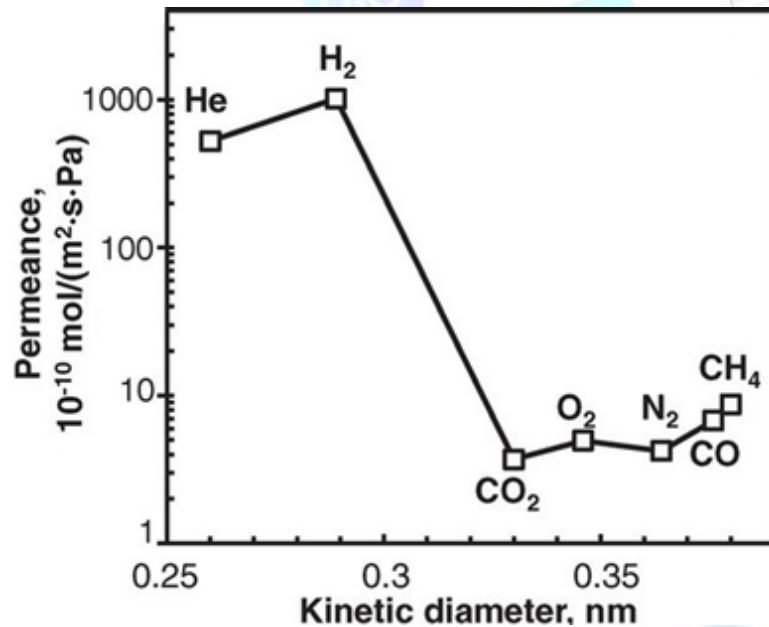
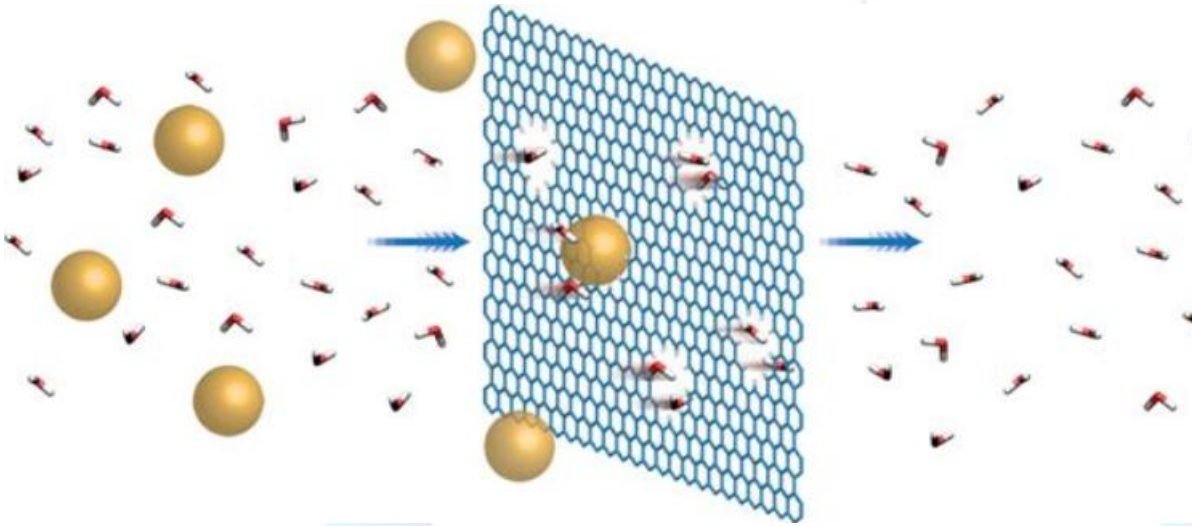


**Графен** — двумерный кристалл из атомов углерода



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

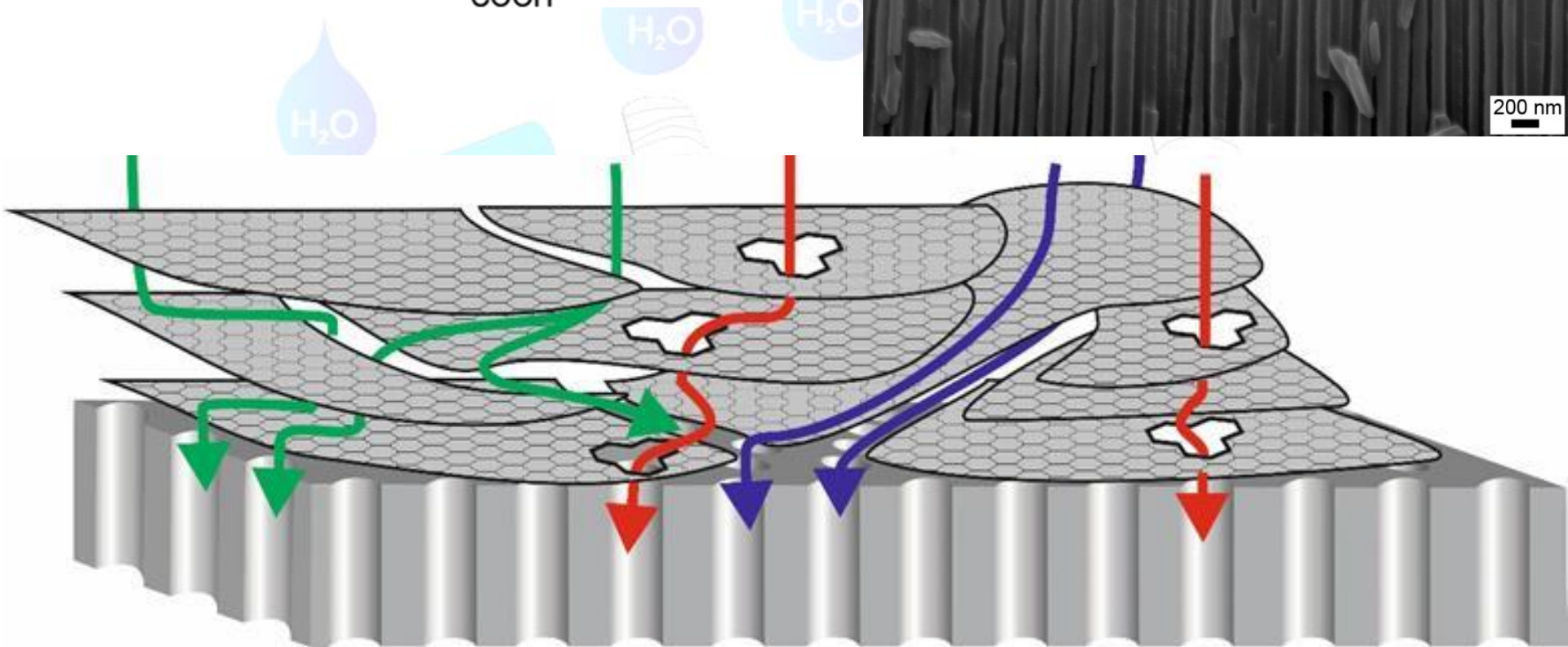
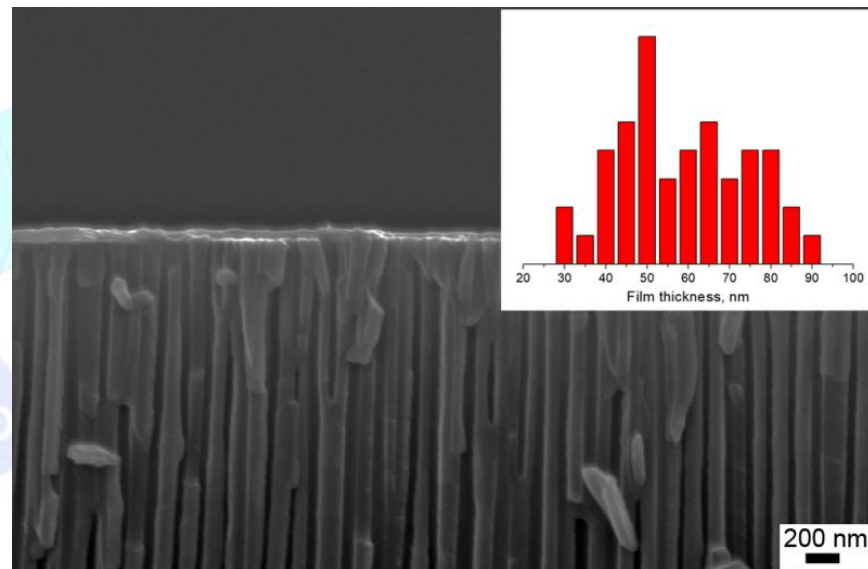
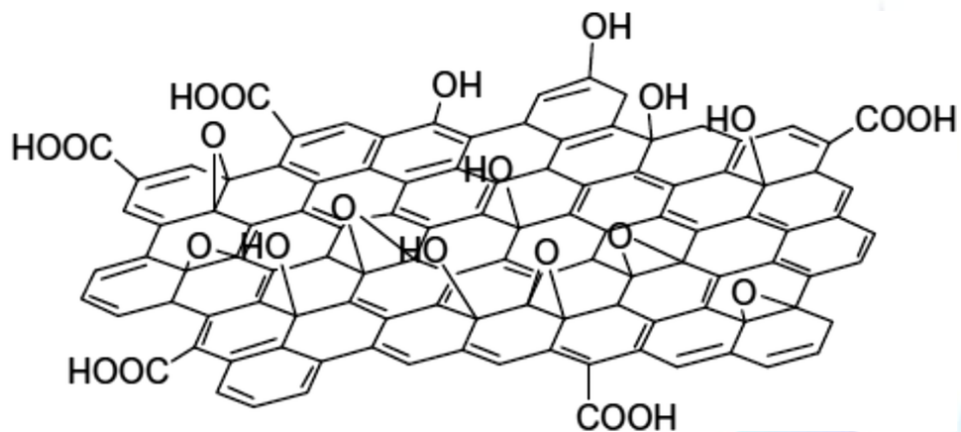
# Графен – проникаем ли моноатомный лист?



Диффузия атомов через дефект  
в углеродной нанотрубке

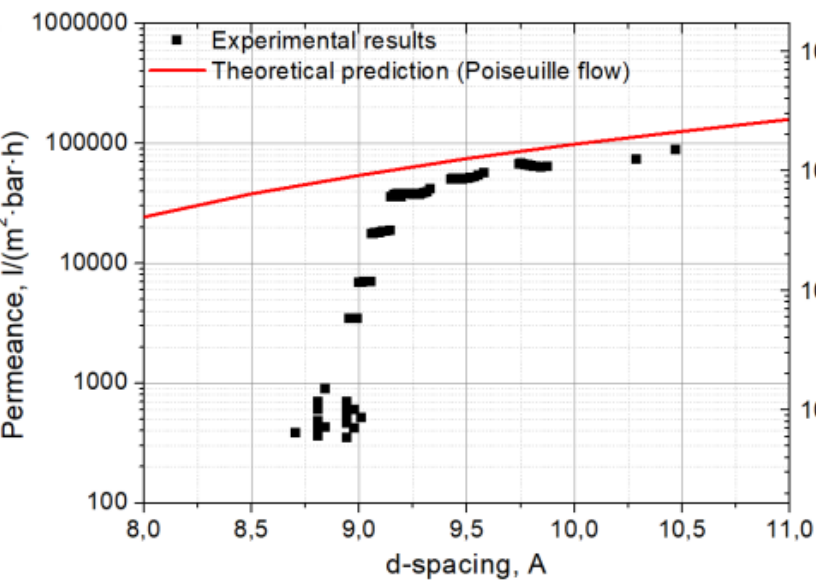
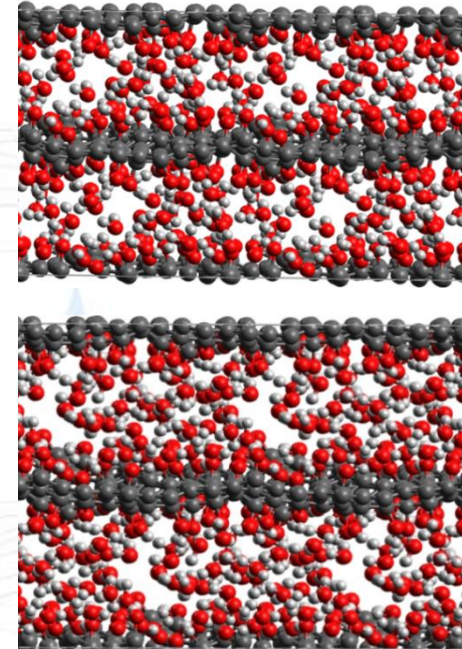
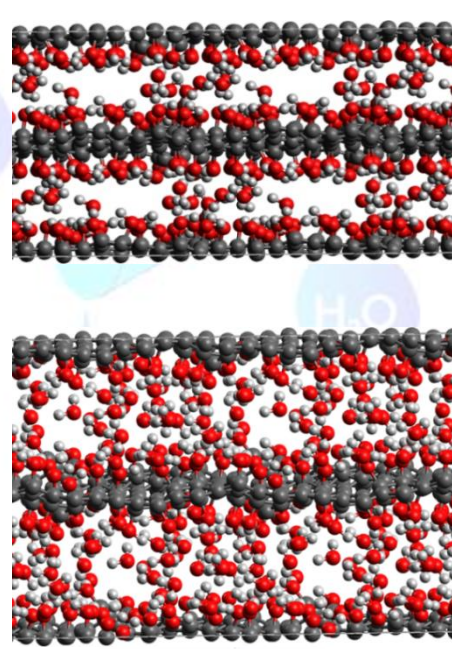
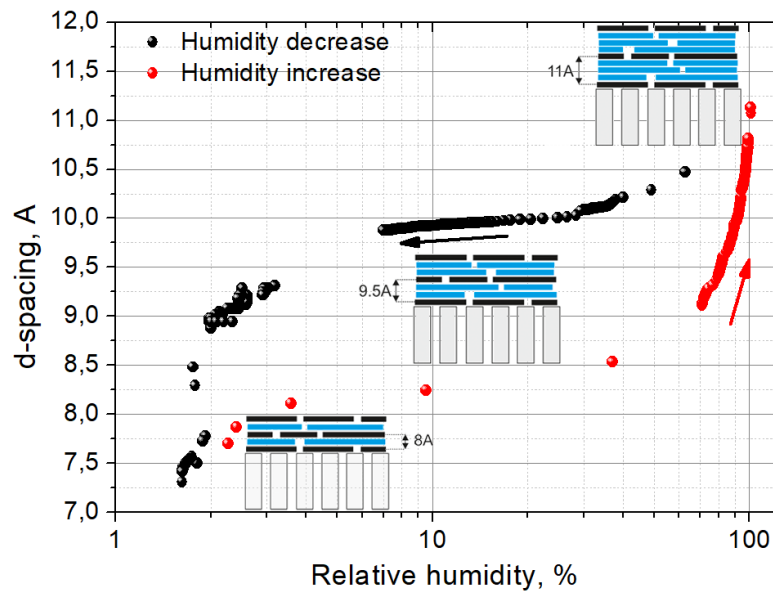


# Оксид графена

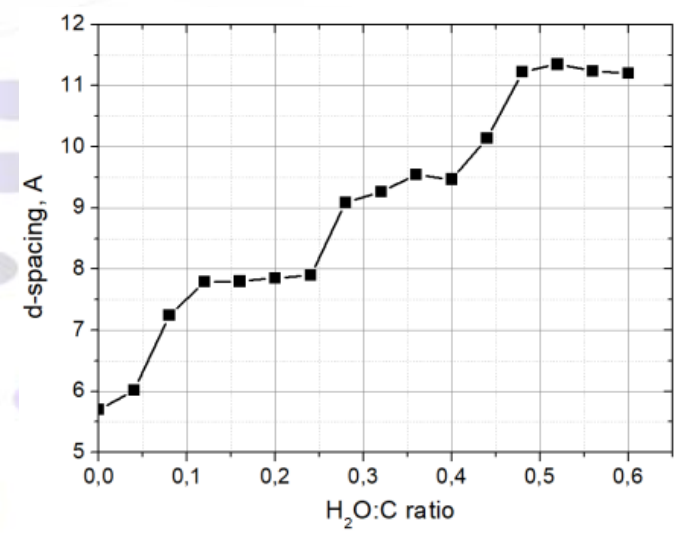




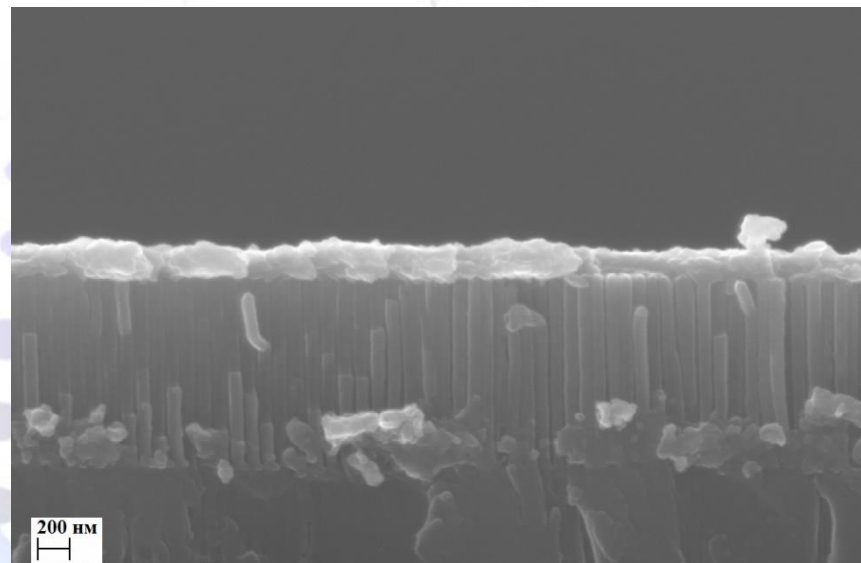
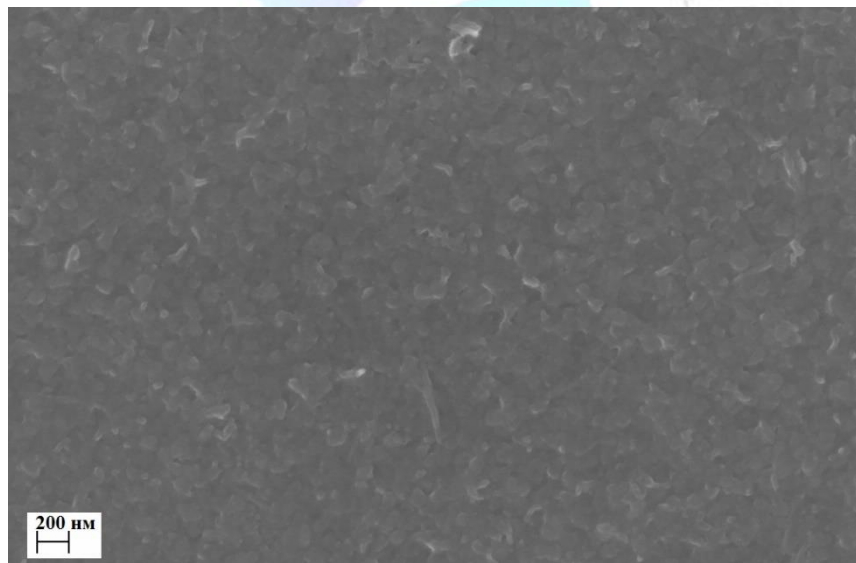
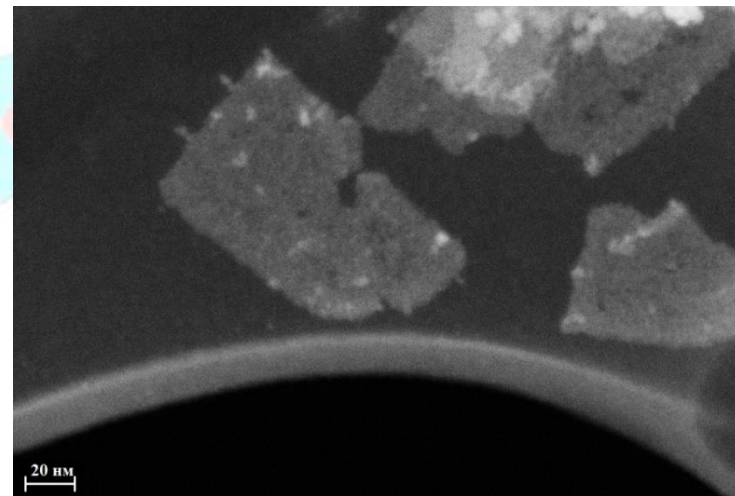
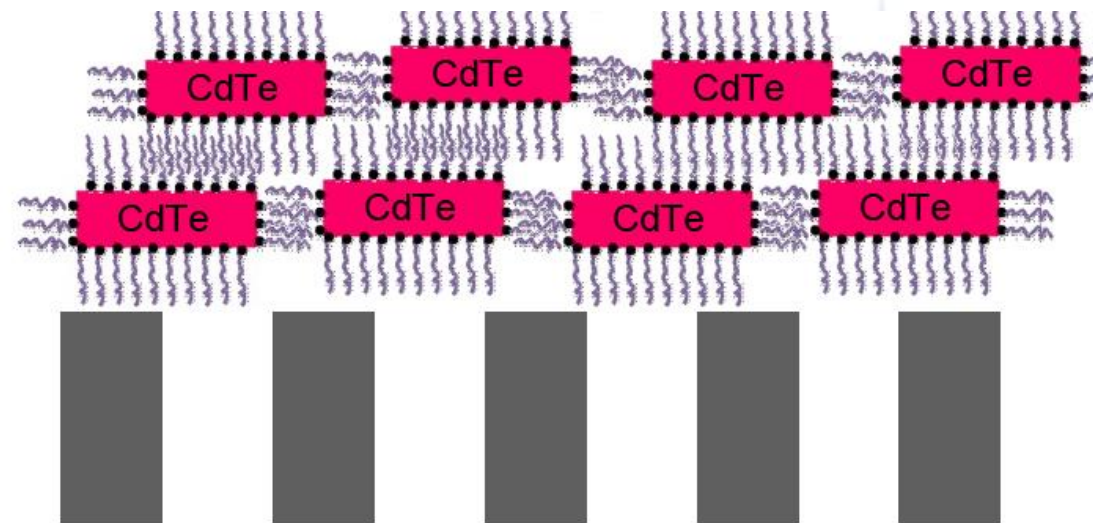
# Оксид графена



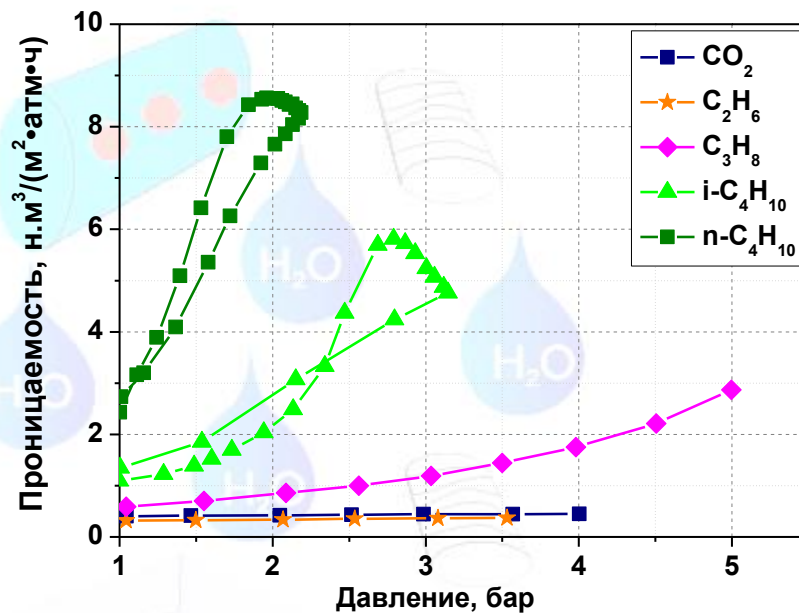
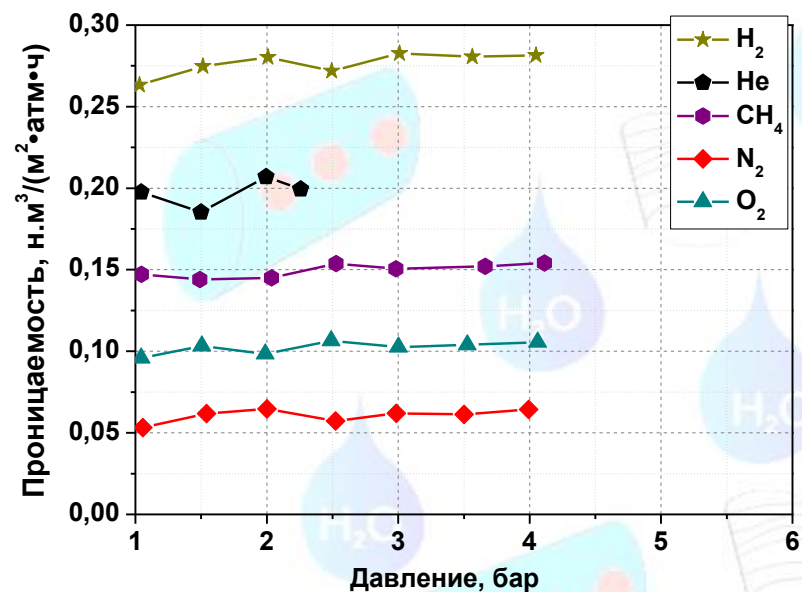
$D(H_2O), m^2/s$



# CdTe покрытый $C_{17}H_{33}COOH$



# CdTe покрытый $C_{17}H_{33}COOH$



Идеальная селективность  $C_4/C_1$  – 35  
Селективность для смеси – 9-10

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



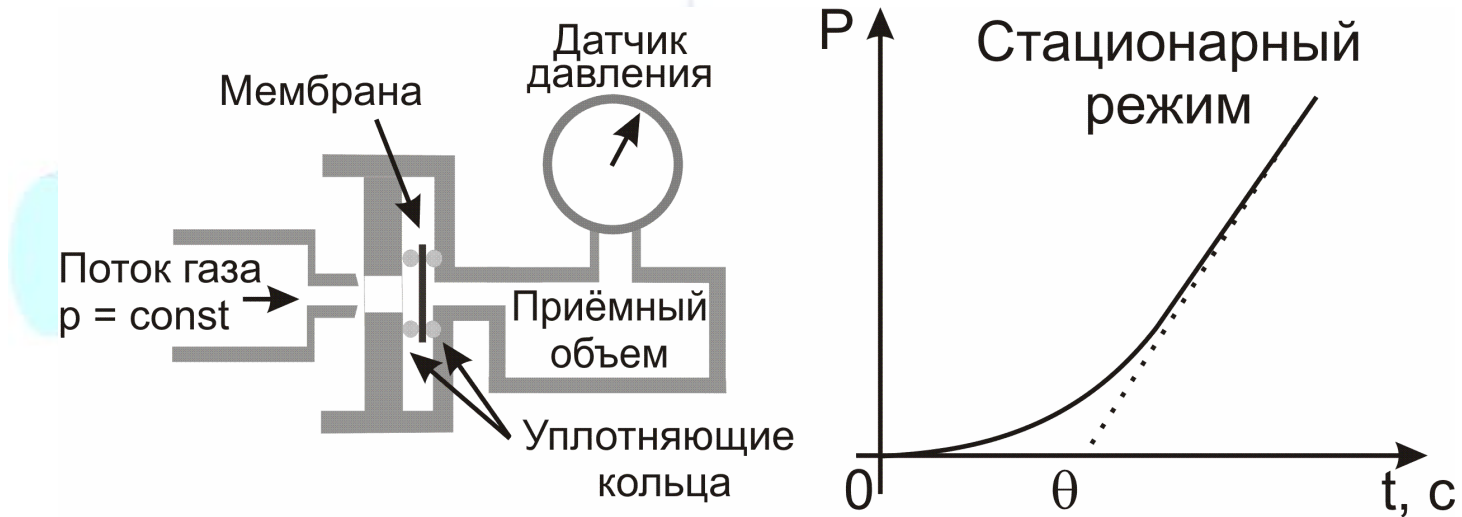
# Спасибо за внимание!



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

