

УДК 66.066:664-404

Ю.Г. ЗМІЄВСЬКИЙ, асп.
В.Г. МИРОНЧУК, д-р техн. наук
Л.В. ЦЮПКО
Національний університет харчових технологій
Д.Д. КУЧЕРУК, д-р хім. наук
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН України

ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГІДРОФОБНОЇ МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНОЇ МЕМБРАНИ МАРКИ МФФК-3 ПРИ МЕМБРАННІЙ ДИСТИЛЯЦІЇ

Експериментально визначено коефіцієнт паропроникності та теплопровідності, а також селективність гідрофобної мікрофільтраційної мембрани марки МФФК-3 при мембранній дистиляції. Показана доцільність застосування цих мембран для зазначеного процесу.

Ключові слова: *гідрофобні мембрани, коефіцієнт паропроникності, мембранна дистиляція, селективність, теплопровідність мембран*

© Ю.Г. Змієвський, В.Г. Мирончук, Л.В. Цюпко, Д.Д. Кучерук, 2010

Экспериментально установлен коэффициент паропроницаемости и теплопроводности, а также селективность гидрофобных мембран марки МФФК-3 при мембранной дистилляции. Показана целесообразность использования этих мембран для указанного процесса.

Ключевые слова: гидрофобные мембраны, коэффициент паропроницаемости, мембранная дистилляция, селективность, теплопроводность мембран

Experimental is installed coefficient permeability vapour, thermoconductivity and delaying ability for micro-porous hydrophobic membrane MFFK-3. Practicability of their using is shown for process membrane distillation

Keywords: hydrophobic membrane, membrane distillation, coefficient permeability vapour, coefficient thermoconductivity

В харчовій та переробній промисловості для згущення рідких термолабільних середовищ використовують, в переважній більшості, вакуум-випарні установки. Цей тип обладнання має ряд суттєвих недоліків, а саме: великі габаритні розміри, металоємність, значні енерговитрати і втрати цільових компонентів, нерівномірний розподіл теплоносія нерідко призводить до місцевого перегрівання продукту тощо.

В останній час все частіше застосовуються баромембранні методи (ультра-, нанофільтрація, зворотний осмос) для збільшення концентрації сухих речовин. Та, незважаючи на їхні переваги перед традиційними технологіями, кінцевий вміст сухих речовин, як правило, не перевищує 20–25 %, що не забезпечує вимог технологічного регламенту.

На сьогодні інтенсивно розвивається альтернативний метод згущення рідких середовищ — мембранна дистиляція, про що свідчить значне збільшення наукових публікацій в останні роки [1]. До її переваг можна віднести відсутність надлишкових тисків, а також значного розрідження у робочих камерах, можливість концентрування розчинів багатьох нелетких органічних та неорганічних речовин до концентрацій, практично близьких до межі розчинності, розвинена площа масообміну тощо.

Виділяють її чотири основних види [2], але на наш погляд з практичної точки зору найпростішою є контактна мембранна дистиляція. У цьому випадку гарячий розчин, що концентрується, і холодний (пермеат) розділені гідрофобною пористою мембраною, пори якої залишаються не змоченими. За таких умов створюється різниця тисків парів по обидва боки мембрани і відбувається випаровування розчинника (найчастіше води) в пору з гарячої сторони, його дифузія і конденсація на поверхні холодного пермеату. Відомо, що мембрани для цього процесу повинні відповідати певним вимогам: гідрофобність, пористість не менше 70–80 %, середній діаметр пор 0,1–1 мкм, мати низький коефіцієнт теплопровідності, а також хімічну та механічну стійкість при підвищених температурах, відсутність видимих дефектів і гідрофільних пор або значних гідрофільних зон на поверхні [1–3].

У зв'язку з тим, що спеціалізоване виробництво мембран, призначених для мембранної дистиля-

ції, відсутнє, використовують мікрофільтраційні гідрофобні мембрани, що серійно випускаються в промислових масштабах. Аналіз науково-технічної літератури та цінової політики виробників дозволив стверджувати, що найбільш доступними і дешевими на теренах України являються мембрани марки МФФК виробництва ЗАТ «Владіпор» (Росія), які відповідають вищезазначеним вимогам. Вони є композиційними і отримуються шляхом нанесення на пористу неткану поліпропіленову основу сополімера вінілденфториду і тетрафторетилену [4]. В роботі [5] встановлено, що найбільшу продуктивність, із цієї серії, мають мембрани МФФК-3 з середнім діаметром пор 0,45 мкм. Тому для наших досліджень були обрані саме вони.

Щоб стверджувати про доцільність застосування для процесу мембранної дистиляції відповідного типу мембран, необхідно знати їх основні характеристики: коефіцієнт паропроникності, селективність, теплопровідність тощо. Відсутність такої інформації у науково-технічній літературі щодо мембрани МФФК-3 дозволила сформулювати задачі досліджень.

Таким чином, метою даної роботи є визначення основних характеристик гідрофобної мікрофільтраційної мембрани марки МФФК-3 і обґрунтування доцільності її використання для процесу мембранної дистиляції.

Аналіз теоретичних досліджень, проведених у роботах [6, 7], показав, що аналітично визначити коефіцієнт паропроникності, який входить у формулу (1), з достатньою для інженерних розрахунків точністю неможливо. Адже необхідно знати такі показники, як коефіцієнт криволінійності пор, механізм масоперенесення (молекулярна, кнудсенівська дифузія чи змішаний механізм) тощо, які теж визначаються за допомогою математичних, а не фізичних експериментів. Тому найбільш надійним і прогнозованим є визначення коефіцієнту паропроникності за лабораторних умов згідно з рівнянням:

$$J = C(p_1 - p_2), \quad (1)$$

де J — питома продуктивність мембран, кг/(м²·с), C — коефіцієнт паропроникності, кг/(м²·с·Па), p_1, p_2 — тиск парів з гарячого та холодного боків мембрани відповідно, Па.

Відомо, що у результаті тепломасопереносу температура в примембранному шарі та всередині по-

току відрізняється, що зменшує основну рушійну силу. Це явище дістало назву теплової поляризації і характеризується відповідним коефіцієнтом, який визначається за формулою [1]:

$$\tau = \frac{T_1 - T_2}{T_h - T_c}, \quad (2)$$

де T_1 , T_2 , T_h , T_c — відповідно температури на гарячій і холодній поверхні мембрани та всередині потоку в гарячій та холодній камері, $^{\circ}\text{C}$.

Встановлено [8], якщо різниця температур по обидва боки мембрани не перевищує $\Delta T = 10$ $^{\circ}\text{C}$, то природною конвекцією можна нехтувати, при цьому $\tau \rightarrow 1$. Тому нами була визначена питома продуктивність J мембрани за різних середніх температур дистильованої води при $\Delta T = 10$ $^{\circ}\text{C}$. За таких умов різниця тисків парів більша при вищій середній температурі, адже залежність тиску насиченої пари води від температури непрямо-лінійна.

Експериментальні дослідження проведені на лабораторній установці з ефективною площею мембрани $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, принципова схема цієї установки зображена на рис. 1. Отримані результати (рис. 2) вказують на прямолінійну залежність питомої продуктивності мембрани МФФК-3 від різниці тисків парів. З рис. 2 можна визначити, що коефіцієнт паропроникності [9] дорівнює $S = 4,23 \cdot 10^{-7} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$.

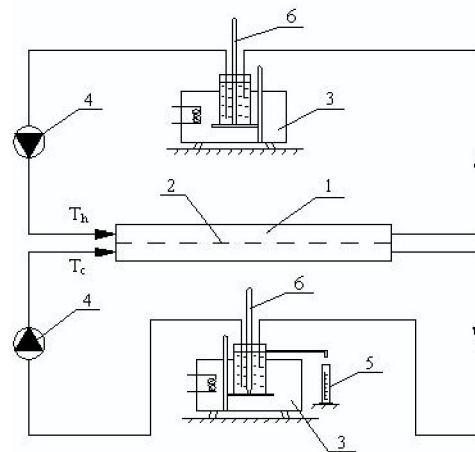


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки:
1 — мембранна комірка, 2 — мембрана, 3 — ультратермостати, 4 — насоси, 5 — мірна колба, 6 — термометри, T_h та T_c — гарячий та холодний розчин відповідно

Зроблене порівняння з даними інших дослідників (табл.) вказує на достовірність отриманих результатів.

Якісно оцінити процес розділення (концентрування) розчинів мембранними методами дозволяє параметр, який називається селективністю і визначається за формулою:

$$\phi = 1 - \frac{c_p}{c_f}, \quad (3)$$

де c_p , c_f — концентрація розчинених речовин у пермеаті та початковому (концентрованому) розчині відповідно.

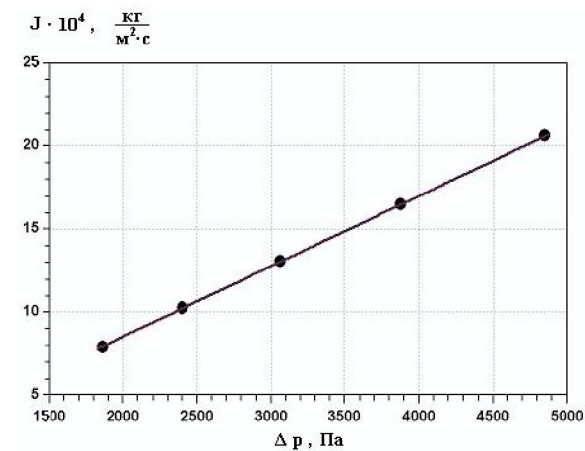


Рис. 2. Залежність питомої продуктивності мембрани МФФК-3 від різниці тисків парів

За ідеальних умов при мембранній дистиляції відсутній конвективний (пузайлевий) потік у порах мембрани за рахунок її гідрофобних властивостей і лише розчинник у вигляді пари проходить крізь неї. В такому випадку $\phi = 1$. За реальних умов кожній гідрофобній мембрані притаманні дефекти у вигляді гідрофільних пор, що призводить до зменшення значення ϕ ($\phi < 1$). Інформація щодо селективних властивостей мембрани марки МФФК-3 за умов мембранної дистиляції у науково-технічній літературі відсутня. Тому виникла необхідність визначити цей показник.

З цією метою проведено концентрування розчину хлориду натрію (NaCl) за допомогою установки, зображеної на рис. 1. З приймаючого боку мембрани подавали дистильовану воду з електропровідністю $\chi = 11 \text{ мкСм/см}$, що відповідає концентрації NaCl $11 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$. Під час експерименту вимірювали зміну електропровідності розчинів і питомої продуктивності. Об'ємна швидкість в обох камерах складала $1 \text{ дм}^3/\text{хв}$, що відповідає ламінарному режиму течії.

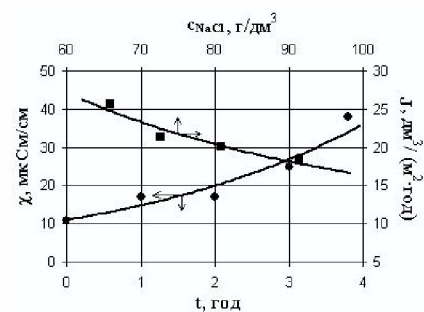


Рис. 3. Залежність питомої продуктивності мембрани МФФК-3 від концентрації c_{NaCl} хлориду натрію та зміна електропровідності χ дистильованої води з часом при $T_h = 60$ і $T_c = 20$ $^{\circ}\text{C}$

Порівняльна характеристика мембран різних виробників

Марки мембран	Виробник	Середній розмір пор, мкм	Пористість, %	Товщина, мкм	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	Коефіцієнт паропроникності, кг/(м²·с·Па)	Джерело
МФФК-3	Владіпор	0,45*	80*	140*	0,034	4,23·10 ⁻⁷	—
HVHR	Millipore	0,45	66	116	0,040	4,169·10 ⁻⁷	[9]
PTFE	Gore	0,45	89	77	0,027	—	[9]

*За даними каталогу [4]

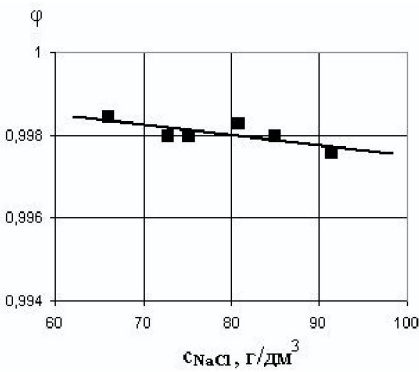


Рис. 4. Селективність мембрани МФФК-3 в залежності від концентрації c_{NaCl} розчину хлориду натрію при $T_h = 60$ і $T_c = 20$ °C

Як бачимо з рис.4, селективність мембрани досить висока і знаходиться в межах $\phi = 0,997 - 0,998$ та практично не залежить від концентрації NaCl в діапазоні 65 – 95 г/дм³.

Розрахунки показали, що пермеат мав 0,101 – 0,22 г/дм³ розчинених речовин, тобто NaCl, що пояснює збільшення електропровідності дистильованої води з часом (рис.3). У результаті зниження активності води з підвищенням концентрації NaCl питома продуктивність падає від 25,7 до 18,23 дм³/(м²·год).

Очевидно, що селективність мембрани трохи зменшується при зростанні концентрації розчинених речовин за рахунок збільшення дифузійних потоків через наявні гідрофільні пори. Для підтвердження цієї гіпотези був поставлений наступний експеримент.

За однакових температур (30 °C) у робочі камери подавали дистильовану воду з електропровідністю $\chi = 11$ мкСм/см, що відповідає концентрації NaCl $11 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ та розчин хлориду натрію (NaCl) з концентрацією 120 г/дм³ і об’ємними швидкостями 1 дм³/хв протягом 2 годин. За таких умов через гідрофільні пори відбувалось осмотичне перенесення води з одного боку і дифузія розчинених речовин з іншого, у гідрофобні пори розчинник випаровувався і переносився у сторону розчину хлориду натрію. Такий напрям масоперенесення пояснюється різницею тиску парів, яка утворюється у результаті зниження активності води зі збільшенням концентрації неорганічних речовин. У нашому випадку розчинені речовини, а саме NaCl, нелетучі, тобто абсолютний тиск парів над поверхнею розчину з високим осмотичним тиском менший,

ніж над чистим розчинником. Активність води визначається за формулою:

$$a = p_w/p \tag{4}$$

де p_w , p — тиск водяної пари над концентрованим розчином та чистим розчинником відповідно, Па.

З іншого боку, параметр a для розчину хлориду натрію в залежності від концентрації, визначений у роботі [10]. Таким чином, знаючи тиск насиченої водяної пари при температурі 30 °C, параметр C та a , можна розрахувати питому продуктивність нашої мембрани за формулою:

$$\begin{aligned} J_p &= C(a p_1 - a_{\text{NaCl}} p_2) = C p (a - a_{\text{NaCl}}) = \\ &= 4,23 \cdot 10^{-7} \cdot 4114 (1 - 0,926) = 0,464 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год}) = \\ &= 0,465 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год}), \end{aligned} \tag{5}$$

де a , a_{NaCl} — активність розчинника (води) у чистому та концентрованому розчині відповідно, $p_1 = p_2 = p$ — тиск насиченої водяної пари при температурі 30 °C, Па, C — коефіцієнт паропроникності, кг/(м²·год·Па).

Тиск насиченої водяної пари розраховували за формулою Антуана [11]:

$$p = \frac{\left[e^{\left(18,3 - \frac{3816,4}{T - 46,13} \right)} \right]}{760} \cdot 10^5 \cdot \text{Па}, \tag{6}$$

де T — температура води, К

Експериментальне значення питомої продуктивності складає $J_{\text{експ.}} = 0,63$ дм³/(м²·год). Тоді:

$$\begin{aligned} \Delta J &= J_{\text{експ.}} - J_p = 0,63 - 0,465 = \\ &= 0,165 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год}). \end{aligned}$$

Очевидно, що ΔJ можна пояснити осмотичним перенесенням води у концентрований розчин через гідрофільні пори.

Після закінчення експерименту електропровідність дистильованої води зросла до значення $\chi = 85$ мкСм/см, тобто дифузією перенесено солі крізь мембрану $14,28 \cdot 10^{-3}$ г. З матеріального балансу за розчиненими речовинами «холодної» камери легко визначити концентрацію пермеату:

$$c_{\text{д.в.}} \cdot V_{\text{д.в.}} + c_p \cdot V_p = c_k \cdot V_k, \tag{7}$$

де $c_{\text{д.в.}}$, c_p , c_k — концентрація дистильованої води, пермеату та кінцева концентрація отриманого розчину відповідно, г/дм³, $V_{\text{д.в.}}$, V_p , V_k — об’єм цих розчинів, дм³.

$$c_p = \frac{c_k \cdot V_k - c_{д.в.} \cdot V_{д.в.}}{V_p} = \frac{0,085 \cdot 0,68 - 0,064 \cdot 0,67}{0,01} = 1,492 \text{ г/дм}^3. \quad (8)$$

Тоді селективність складає:

$$\phi = 1 - \frac{c_p}{c_{NaCl}} = 1 - \frac{1,492}{120} = 0,987 \quad (9)$$

Незважаючи на досить високе значення, воно нижче, ніж на рис. 4. Очевидно, що кількість солі, перенесеної за одиницю часу за стаціонарних умов, однакова і практично не залежить від різниці температур. Отже, можна зробити висновок, чим вища різниця температур і відповідно питома продуктивність, тим менша частка розчинених речовин у пермеаті і більша селективність, а осмотичним перенесенням води можна нехтувати із-за невеликого значення.

Ще однією важливою характеристикою мембран, яку необхідно знати при розрахунках мембранно-дистиляційних установок, є теплопровідність λ . Адже коефіцієнт теплової поляризації, а отже і продуктивність, залежить від цього показника, який визначається за відомою формулою [9]:

$$\lambda = \left[\frac{\varepsilon}{\lambda_n} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\lambda_m} \right]^{-1}, \quad (10)$$

де λ_n, λ_m — теплопровідність пароповітряної фази та матеріалу мембрани відповідно, Вт/(м·К), ε — пористість мембрани. У роботі [9] рекомендовані значення для даного матеріалу мембрани $\lambda_m = 0,18$ Вт/(м·К), а також $\lambda_n = 0,028$ Вт/(м·К), за паспортними характеристиками $\varepsilon = 80$ % [4]. Тоді теплопровідність мембрани МФФК-3 становить $\lambda = 0,034$ Вт/(м·К).

Порівнюючи отримані результати з відомими (табл.), можна припустити, що найбільший вплив на λ має пористість мембрани, тому що теплопровідність пароповітряної фази на порядок менша, ніж полімерного матеріалу. В разі зменшення λ , знижуються втрати тепла і підвищується коефіцієнт корисної дії установки. З таблиці видно, що мембрана марки МФФК-3 має невисокий коефіцієнт теплопровідності, що задовольняє вимогам процесу мембранної дистиляції.

Висновки. Таким чином, визначені основні характеристики гідрофобної мікрофільтраційної мембрани марки МФФК-3 при мембранній дистиляції. Встановлено, що коефіцієнт паропроникності дорівнює $4,23 \cdot 10^{-7}$ кг/(м²·с·Па), селективність $\phi > 0,99$, коефіцієнт теплопровідності $\lambda = 0,034$ Вт/(м·К). Отримані результати вказують на доцільність застосування мембран марки МФФК-3 для мембранної дистиляції та дозволяють проводити розрахунки мембранно-дистиляційних установок.

ЛІТЕРАТУРА

1. *El-Bourawi M.S.* A framework for better understanding membrane distillation separation process (Review)/ M. S. El-Bourawi, Z. Ding, R. Ma, M. Khayet // J. Membr. Sci. — 2006. — V. 285. — P. 4 – 29.
2. *Брык М.Т.* Мембранная дистиляция / М.Т. Брык, Р.Р. Нигматулин // Успехи химии. — 1994. — Т.63. — С. 1114 – 1129.
3. *Елкина И.Б.* О производительности и селективности микрофильтрационных гидрофобных мембран для мембранной дистиляции с газовым зазором / И.Б. Елкина, П.П. Золотарев, В.В. Угрозов, В.Н. Никулин // Коллоид. журн. — 1995. — Т.57. — №3. — С. 324 – 325.
4. *«Мембраны.* Фильтрующие элементы. Мембранные технологии» ЗАО НТЦ «Владипор», 2005. — 22 с.
5. *Гулько С.М.* Комплексна мембранна технологія концентрування яблучного соку: дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.18 «Мембрани і мембранні технології». / С.М. Гулько. — Ялта, 2001.
6. *Ding Z.* A new model for mass transfer in direct contact membrane distillation / Z.Ding, R.Ma, A.G.Fane // Desalination. — 2002. — V.151. — P. 217 – 227.
7. *Угрозов В.В.* Математическое моделирование зависимости коэффициента паропроводности мембраны от параметров ее пористой структуры / В.В.Угрозов, И.Б. Елкина // Теорет.основы хим.технологии. — 2001. — Т.35. - №5. — С. 497 – 501.
8. *Угрозов В.В.* Определение коэффициента паропроводности пористых мембран/В.В. Угрозов, И.Б. Елкина, П.П. Золотарев, В.Н.Никулин//Журн.физ. химии, — 1995. Т.69. — №11. — С.2074 – 2076.
9. *Phattaranawik J.* Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation / J. Phattaranawik, R. Jiratananon, A.G. Fane // J. Membr. Sci. — 2003. — V. 212. — P. 177 – 193.
10. *Угрозов В.В.* Влияние концентрации растворенного вещества на перенос паров воды в мембранной дистиляции / В.В.Угрозов, И.Б.Елкина // Журн.физ. химии, — 1998. Т. 72. — №3. — С. 541 – 543.
11. *Рид Ф.* Свойства газов и жидкостей / Ф. Рид, Дж. Праусниц, Т.Шервуд. —Л.: Химия, 1982.

Одержана редколлегією 15.07.2009