

I. Kolesnyk, O. Voron, D. Bilko, N. Antoniuk, A. Burban

## ALGINATE MICROCAPSULES MODIFIED WITH POLYELECTROLYTE COMPLEXES FROM CHARGED POLYSACCHARIDES

*Alginate microcapsules were obtained by extrusion method and covered with polyelectrolyte complexes from the oppositely charged polysaccharides by "layer-by-layer" method. The influence of the molecular weight and nature of the polymer functional groups on protein encapsulation efficiency and its release kinetics at simulated gastric medium of pH 1.8 and intestinal media of pH 6.8 was investigated.*

**Keywords:** sodium alginate, polyelectrolyte complexes, extrusion method, "layer-by-layer" method.

Матеріал надійшов 20.06.2013

УДК 542.816:66.081

Бурбан А. Ф.

## МЕМБРАННА ДИСТИЛЯЦІЯ В ПРОЦЕСАХ ВОДОПІДГОТОВКИ, ЗНЕСОЛЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

*Розглянуто основні засади та перспективи практичного застосування мембранної дистиляції (МД) в процесах водопідготовки, знесолення та очищення стічних вод. Проведено порівняльний аналіз МД з іншими методами знесолення та очищення води. Охарактеризовано сучасний стан виробництва мембран та обладнання для процесів МД.*

**Ключові слова:** ????

Енергетична криза й забруднення навколишнього середовища стимулюють дослідників шукати можливості зниження енергоспоживання й скорочення шкідливих викидів, особливо в хімічній промисловості. У зв'язку з цим інтерес до процесів із фазовим переходом, зокрема, процесу мембранної дистиляції, сутність якого полягає у проникненні пари рідини крізь пористу мембрану, як до енерго- і ресурсозберігаючого безреагентного процесу розділення, пояснюється широкими технологічними можливостями та економічністю. Постійний інтерес дослідників, до процесу мембранної дистиляції, що виражається у зростаючій кількості публікацій, зумовлений низкою унікальних властивостей цього процесу, а саме: можливістю одержання високо-

чистого дистиляту при незначному впливі осмотичних ефектів, використанням низькоенергетичних теплоносіїв і робочих тисків, близьких до атмосферного [1; 2].

Мембранна дистиляція є одним з термомембранних процесів, перебіг якого відбувається під дією градієнта температури. При його здійсненні два (або принаймні один) розчини розділені мікропористою гідрофобною мембраною і перебувають за різних температур. Рідина не повинні змочувати стінки пор мембрани, а різниця тисків по різні сторони мембрани мусить бути нижче капілярного тиску. За таких умов рідина не буде заповнювати пори мембрани, і крізь мембрану може проходити тільки пар, який випаровується з боку рідини з більш високою тем-

пературою, де тиск пари вищий, і конденсується з боку рідини з нижчою температурою [3; 4]. Мембрана в процесі розділення безпосередньо участі не бере, а виконує функцію бар'єра між двома рідинами. Селективність процесу визначається умовами рівноваги в системі рідина – пар. Якщо всі компоненти рідкої суміші є леткими, через мембрану з найбільшою швидкістю проникатиме той компонент, парціальний тиск якого в паровій фазі вище. Якщо одна з рідин являє собою водний розчин солі, то крізь мікропористу гідрофобну мембрану проникатиме тільки водяна пара, що дозволяє отримати воду досить високої чистоти.

Мембранна дистиляція (МД) є неізотермічним процесом мембранного розділення, і все ще потребує значних наукових та технологічних досліджень для широкої промислової реалізації. Як і в інших процесах мембранного розділення, рушійною силою МД є різниця хімічних потенціалів по різні сторони мембран, яка у випадку МД пов'язана з температурою та різницею тисків насиченої пари розчинника по обидва боки мембрани.

Починаючи з 2000 р. ряд авторів [4; 6; 7] розглядають МД як альтернативу традиційним методам очистки стічних вод та водопідготовки в харчовій промисловості, як метод концентрування та виділення неорганічних кислот та цінних компонентів розчинів, знесолення солонуватих і морських вод, шахтних вод, розширення сировинної основи для отримання високоякісної питної води, ультрачистої води, концентрування фруктових соків.

Окрім того, можливість використання відпрацьованого тепла та / або альтернативних джерел енергії, таких як сонячна та геотермальна, а також поєднання мембранної дистиляції з іншими процесами в інтегрованих системах робить цей процес перспективним у промислових масштабах [8]. Більш низькі температури, ніж у звичайній дистиляції, нижчий експлуатаційний гідростатичний тиск, ніж у баромембранних процесів (зворотного осмосу, нанофільтрації, ультрафільтрації та мікрофільтрації), можливість концентрування розчинів нелетких органічних і неорганічних речовин до концентрацій, близьких до межі їхньої розчинності, зробили цей метод надзвичайно привабливим порівняно з будь-яким іншим сучасним методом розділення.

На жаль, з комерційної точки зору, до останнього часу не було реалізовано закладених в наукових основах МД широкого практичного використання. Основними перешкодами у цьому є недостатня якість гідрофобних мембран, нее-

фективні з точки зору масо- та теплообміну конструкції мембранних модулів, гідрофілізація в процесі роботи поверхні та пор мембрани, а також енергетичні та економічні аспекти.

На сьогодні нестача питної води стала загальною проблемою людства. Одним із шляхів її вирішення є опріснення високомінералізованих вод, у тому числі морських та океанічних. Це завдання може бути успішно розв'язане за допомогою методу мембранної дистиляції, оскільки цей метод має суттєві переваги над іншими методами опріснення та знесолення води: порівняно низьке споживання енергії, відсутність надлишкових тисків, можливість використання установок з рекуперацією тепла та висока селективність методу, можливість роботи з концентрованими розчинами тощо [9; 10].

На відміну від зворотного осмосу, де використовуються високі тиски, та електродіалізу, де необхідним є використання електроенергії, мембранна дистиляція є енергетично вигідним процесом (особливо в установках з рекуперацією тепла), окрім того, з її допомогою можна отримати ступінь очистки води, набагато вищий, ніж при застосуванні традиційних методів.

До останнього часу для мембранної дистиляції не створювали спеціальних мембран, а використовували існуючі гідрофобні мікрофільтраційні мембрани у вигляді плівок, трубок або порожнистих волокон.

Відомо [1; 3], що для МД основною і принциповою вимогою є висока гідрофобність мембрани, в тому числі й поверхні її пор. Гідрофобність мембрани, що впливає з величини поверхневої енергії ( $\gamma_s, 10^3 \text{ мН/м}$ ) забезпечує утримання поверхні поділу рідина-пара з однієї або обох поверхонь випаровування і конденсації. Серед полімерних матеріалів, що відповідають цим вимогам, і мають волокно- і плівкоутворювальну здатність, можна назвати політетрафторетилен ( $\gamma_s=19,1$ ), політрифторетилен ( $\gamma_s=23,9$ ), поліпропілен ( $\gamma_s=30,0$ ), полівініліденфторид ( $\gamma_s=30,3$ ), поліетилен ( $\gamma_s=33,2$ ), полівінілхлорид ( $\gamma_s=36,7$ ), полістирол ( $\gamma_s=42,0$ ) та деякі інші фторовмісні полімери (полівінілхлорид, поліорганосилоксани тощо).

Крім того, матеріали, які використовують для отримання мембран для мембранної дистиляції, повинні мати досить високу хімічну, термо- і теплостійкість в агресивних водних середовищах.

Мембрани, що використовують у мембранній дистиляції, повинні мати також низьку теплопровідність, вузький розподіл пор за розмірами і досить високу загальну пористість, що сягає 30–80 %. Важливим чинником, що визначає продуктив-

ність мембран, щодо пермеату, є середній діаметр пор, який вважають оптимальним у межах 0,2–0,6 мкм. Товщина мембрани має бути мінімальною, щоб забезпечити високу продуктивність процесу мембранної дистиляції, однак при цьому мусить бути мінімізований і теплообмін. Зазвичай, товщина мембран для мембранної дистиляції становить 100–300 мкм.

Необхідність підтримання постійної величини гідрофобності мембран у процесі їхньої експлуатації є найголовнішим критичним і обмежувальним фактором для цього процесу, який перешкоджає широкому промислому застосуванню МД. У зв'язку з цим неможливо використовувати МД технологію для розділення розчинів і сумішей, що містять поверхнево-активні речовини, які, адсорбуючись на поверхні мембран, знижують поверхневий натяг і сприяють змочуванню водою гідрофілізованої початково гідрофобної поверхні пористої мембрани. Наведені нижче дані характеризують поверхневий натяг  $\gamma_1$ ,  $10^3 \text{ мН/м}$  деяких рідин при  $20^\circ \text{C}$ : вода ( $\gamma_1=72,8$ ), гліцерин ( $\gamma_1=63,4$ ), формамід ( $\gamma_1=58,2$ ), етанол ( $\gamma_1=22,8$ ), метанол ( $\gamma_1=22,6$ ), н-Гексан ( $\gamma_1=18,4$ ).

Мембранна дистиляція – єдиний мембранний процес, в якому мембрана не бере безпосередньої участі у процесі розділення, її функція зводиться до ролі бар'єра між двома фазами (рис. 1). Селективність процесу цілком визначається рівновагою рідина – пара, яка при цьому встановилася. Отже, компонент із найвищим парціальним тиском має найбільшу швидкість транспорту. Так, у разі солевих розчинів, наприклад хлориду натрію, у воді виникає лише тиск пари води, оскільки тиском пари солі можна знехтувати, і тільки вода проникатиме крізь мембрану, причому з дуже високою селективністю [1; 4].

Мембранна дистиляція належить до процесу, для здійснення якого необхідно забезпечити такі умови: мембрана має бути пористою з достатньо високим вмістом відкритих транспортних пор; мембрана не повинна змочуватися робочим середовищем (зазвичай водним розчином), оскільки в

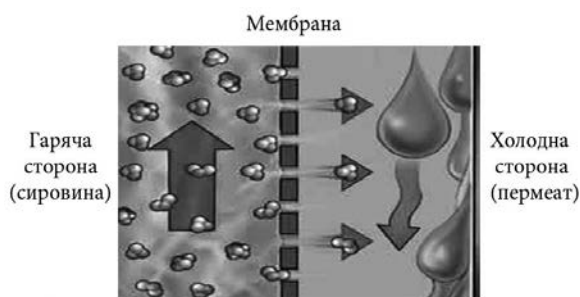


Рис. 1. Загальний принцип процесу мембранної дистиляції

іншому разі за рахунок капілярних сил пори миттєво заповняться рідиною; крізь пори мембрани має переноситися тільки пара; мембрана не повинна змінювати рівновагу пара – рідина у процесі розділення компонентів розчину; щонайменше один бік мембрани має контактувати з робочою рідиною; для кожного компонента розчину рушійною силою масопереносу є градієнт парціального тиску в паровій фазі [3; 11]. Неможливо застосовувати мембранну дистиляцію для очищення (розділення) розчинів, компоненти яких мають температуру кипіння, близьку до температури кипіння води, оскільки при розділенні такої суміші ймовірний перехід іншої речовини разом з водою крізь мембрану.

Існує кілька різновидів проведення мембранної дистиляції, пов'язаних із технологічними варіантами процесу [1; 2]:

Контактна (DCMD – direct contact membrane distillation) – процес, у якому рідина контактує безпосередньо з обома боками мембрани: 1) гарячий розчин, який підлягає обробці (сировина), контактує з поверхнею одного боку мембрани; 2) холодна рідина, яка омиває приймальний бік мембрани, є середовищем для конденсації пари, що переноситься на цей бік мембрани (рис. 2). Цей процес має високу питому продуктивність, до  $75 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год}$  пермеату, при селективності – близько 98–99 %.

#### Контактна мембранна дистиляція

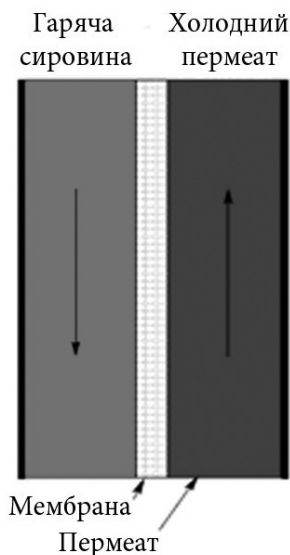


Рис. 2. Схема контактної мембранної дистиляції

МД з повітряним прошарком (AGMD – air gap membrane distillation) – процес, в якому пара, що пройшла крізь пори мембрани конденсується на охолоджуваній поверхні, що перебуває на певній відстані від мембрани, і рідина, яка в цьо-

му випадку конденсується, не контактує з мембраною (рис. 3). Цей процес має високу селективність (>99,99 %), проте досить низьку продуктивність – до 20 л/м<sup>2</sup>·год.

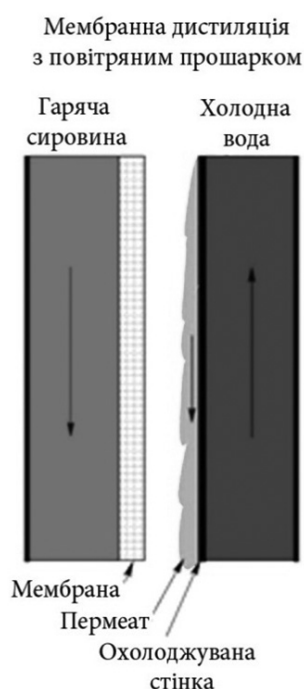


Рис. 3. Схема мембранної дистиляції з повітряним прошарком

МД зі зниженим тиском (вакуумна) (VCMD – vacuum membrane distillation) – процес, в якому створюється розрідження (вакуум) в об'ємі між приймальним боком мембрани і корпусом мембранного елемента; конденсація пермеату відбувається за межами мембранного модуля (рис. 4).

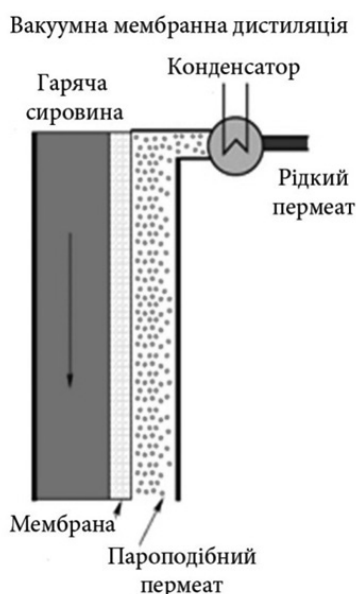


Рис. 4. Схема мембранної дистиляції зі зниженим тиском (вакуумна)

МД з газом-носієм (з продуванням газу) (SWGMD – sweep gas membrane distillation) – процес, в якому газовий потік інертного газу (зазвичай азот) подається з певною швидкістю вздовж поверхні мембрани з приймального її боку; пара пермеату, що виноситься разом із газовим потоком, конденсується за межами мембранного модуля (рис. 5). Такий процес має високу селективність (>99,99 %) і високу продуктивність – до 50–70 л/м<sup>2</sup>·год.

Мембранна дистиляція з газом-носієм

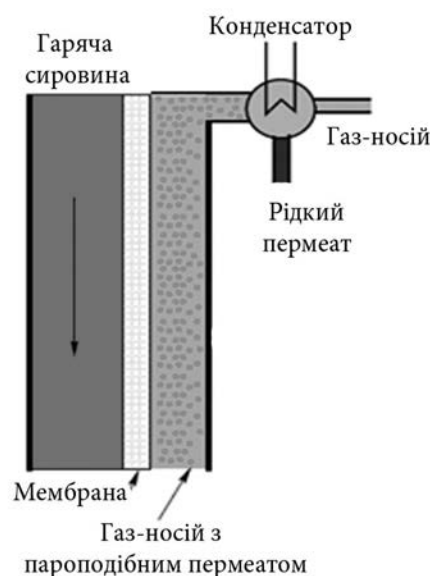


Рис. 5. Схема мембранної дистиляції у газовому потоці

5. Осмотична (osmotic membrane distillation) – у приймальній частині мембранного елемента використовується розчин із високим вмістом низькомолекулярної солі (наприклад, NaCl); при цьому пароподібний пермеат проникає крізь пористу гідрофобну мембрану з розчину із низьким осмотичним тиском у потік розчину солі з високим осмотичним тиском. Така мембранна дистиляція використовується для розділення термочутливих сумішей, які не можна нагрівати, окрім того, має чудову селективність, однак надзвичайно низьку продуктивність.

Типова схема МД установки (варіант DCMD) складається з гарячого та холодного кола. Гаряче коло нагріває розчин, що підлягає обробці (сировину), та подає його на мембрану, а в холодне коло конденсується дистилят (пермеат) (рис. 6).

Гаряче та холодне коло складаються з двох термостатів, двох теплообмінників та насосів для подачі робочого розчину по гарячому колу та холодній воді – по холодному колу. В гарячому колі робочий розчин за допомогою насоса потрапляє в теплообмінник, в який подається тер-

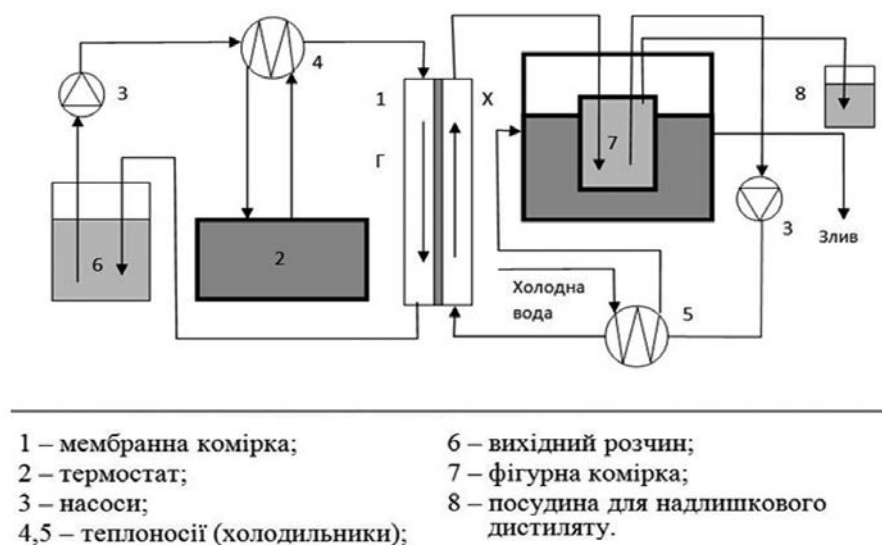


Рис. 6. Схематичне зображення установки мембранної дистиляції

мостатований теплоносій, і потім надходить до гарячої частини мембранної комірки, випаровується крізь мембрану і конденсується на поверхні холодної води, якою ж і відводиться з комірки циркулюючою холодною водою, температура якої постійно підтримується з допомогою холодильника з відповідним теплоносієм. Концентрований гарячий розчин повертається до ємності з робочим розчином, звідки знову подається насосом в гаряче коло.

Нині для мембранної дистиляції використовують усі типи існуючих модулів: плоскорамні; трубчасті; порожнисто-волоконні, капілярні; ролонні [1; 4; 12–14].

Ефективність проведення МД значною мірою залежить від конструкції мембранного модуля. Головним параметром при оптимізації його конструкції є рівень температурної поляризації. З точки зору теплопередачі найбільш вдалою конфігурацією є порожнисто-волоконні модулі або плоскокамерні з малим зазором мембранного каналу. Менше досліджено процес МД у ролонних модулях. Використання трубчастих модулів з низькою щільністю упаковки мембран, які до того ж мають значну товщину, доцільне лише в окремих випадках, наприклад, при концентруванні в'язких розчинів.

Процес мембранної дистиляції залежить від багатьох технологічних параметрів. Деякі з них, зокрема, тип мембранної дистиляції, спосіб відведення конденсату та тип мембрани для розділення суміші вибирають при проектуванні установки і, вони, зазвичай, залишаються постійними при подальшій роботі [1]. Розглянемо докладніше параметри, які можна варіювати при

проведенні процесу з метою його оптимізації. Основними з них є: температура робочого розчину; якісний та кількісний його склад; параметри процесу (інтенсивність перемішування (турбулізація) для зниження впливу концентраційної та температурної поляризації тощо.

Температура робочого розчину суттєво впливає на питому продуктивність мембрани у процесі мембранної дистиляції, яка практично експоненційно зростає з підвищенням температури.

У цьому випадку для МД особливий інтерес становить залежність питомої продуктивності від: температури робочого розчину; температури води холодного кола (пермеату); різниці температур у гарячому та холодному колах [1; 2].

На ефективність МД розділення, безперечно, впливає якісний та кількісний склад розчину. Встановлено, що при МД обробці розчинів із концентрацією нижче 10 % мас. селективність процесу наближується до 100 %, а при подальшому зростанні концентрації до 20 % мас. – несуттєво знижується до 99 %. На відміну від селективності, яка незначною мірою залежить від концентрації розчину в досить широкому діапазоні концентрацій, при зростанні концентрації солей питома продуктивність процесу МД зменшується в кілька разів, а при концентрації близько 20 %–30 % мас. розділення подібних сумішей методом мембранної дистиляції стає економічно не вигідним [1].

Таки чином, проаналізувавши дані наукових та практичних досліджень, можна зробити висновок, що при правильному підборі мембрани селективність і питома продуктивність незначно залежать від природи електроліту у початковому

розчині. У свою чергу концентрація електроліту також мало впливає на селективність, але її зростання в процесі роботи суттєво знижує питому продуктивність МД процесу.

Як і для більшості мембранних процесів, для МД характерні явища концентраційної та температурної поляризації, що негативно впливають на продуктивність та селективність процесу. Інтенсивна турбулізація розчинів забезпечує ефективне зниження впливу концентраційної та температурної поляризації, за рахунок чого суттєво підвищується питома продуктивність мембрани.

Окрім розглянутих вище технологічних параметрів, на ефективність процесу мембранної дистиляції можуть впливати й інші фактори. Наприклад, швидкість розділення суттєво залежить від орієнтації апарата в полі сил земного тяжіння [1; 3; 4]. У режимі з теплою нижньою стінкою та у режимі вертикального гнізда масовий потік у 4–6 разів більше, ніж у режимі з теплою верхньою стінкою. Збільшення масового потоку пов'язане із впливом вільної конвекції, яка збільшує швидкість теплообміну, у результаті чого зростає градієнт температур крізь мембрану.

До технологічних переваг МД процесу можна віднести такі [1; 2; 15]:

- можливість використання низькоенергетичної теплоти;
- невисокі вимоги до попереднього очищення стічних вод (за винятком ПАР);
- відсутність надлишкових робочих тисків;
- задовільна продуктивність, навіть при високих і дуже високих концентраціях розчинених речовин, близьких до межі розчинення;
- висока якість пермеату (води) з можливістю одностадійного отримання апірогенної та стерильної води;
- відносна проста конструкція модулів та установок;
- широкі можливості використання у багатьох галузях промисловості.

Обмеженнями МД можна вважати:

- ефективне розділення тільки нелетких компонентів;
- необхідна практично повна відсутність ПАР у робочому розчині;
- необхідність технологічного забезпечення максимально можливого зменшення впливу температурної та концентраційної поляризації на процес.

Унаслідок мембрано-дистиляційної обробки будь-яких водних розчинів, що не містять лет-

ких речовин, в якості пермеату отримують воду високого ступеня чистоти, електропровідність якої не перевищує 5 мкСм/см. Тому мембранну дистиляцію насамперед використовують для одержання чистої води з морської та артезіанської [16–24].

Мембранну дистиляцію використовують для відносно низькотемпературного концентрування фруктових та овочевих соків, водорозчинних вітамінів, а у разі використання осмотичної мембранної дистиляції можливе концентрування термолабільних біологічно активних речовин практично за кімнатної температури.

Мембранна дистиляція перспективна для концентрування розбавлених розчинів мінеральних і органічних кислот, лугів, мінеральних солей. Перспективним є використання мембранної дистиляції для очищення стічних вод у різних галузях промисловості: хімічній, коксохімічній, фармацевтичній, харчовій. В результаті очищення можна одержати висококонцентровані цінні речовини, наприклад, молочні, м'ясні або рибні білки. У процесі очищення стічних вод хімічних та інших виробництв можна сконцентрувати як цінні, так і особливо отруйні та небезпечні речовини, що в подальшому можна утилізувати й поховати [1; 3; 4].

Використання мембранної дистиляції для розділення водно-органічних сумішей є альтернативою методам первапорації та ректифікації при обробці сумішей із низьким вмістом органічної речовини. Мембранна дистиляція апробована насамперед для розділення водно-етанольних сумішей. При цьому концентрація етанолу в пермеаті в стаціонарному режимі процесу підвищується 2–3 рази, а продуктивність щодо пермеату досягає 10 кг/(м<sup>2</sup> · год) і більше, що значно перевищує продуктивність за первапорації. Однак у цих процесах проникність мембрани та її селективні властивості змінюються в часі, що зумовлено змочуванням пор у міру зростання вмісту спирту [13; 18; 20].

Аналіз літератури, присвяченої процесу мембранної дистиляції, показує, що цей процес може бути використаний для розв'язання таких проблем: знесолення морської води; концентрування водних розчинів солей, лугів і кислот до високої концентрації; концентрування органічних сполук з їхніх водяних розчинів; одержання особливо чистої води; концентрування водяних розчинів з дуже високим осмотичним тиском [15–17].

Розглянемо деякі приклади ефективного розділення сумішей із застосуванням мембранної дистиляції.

*Знесолення морської води.* Питання одержання прісної води з морської є вкрай актуальним в усьому світі. Багато дослідників працюють над розв'язанням цієї проблеми. Створення ефективних опріснювальних установок могло б забезпечити прісною водою посушливі райони, а також цілі країни, ресурси прісної води яких обмежені. Так само це б дозволило одержувати прісну воду на різних автономних об'єктах, розташованих далеко від берега. До подібних об'єктів можна віднести дослідницькі та інші судна, нафтовидобувні станції та ін. У статті описано модуль продуктивністю 5 м<sup>3</sup>/добу для опріснення морської води, який експлуатується на підприємствах Швеції. Використано дешеві конструкційні матеріали, в основному, полімерні. На установці можлива заміна секцій, що вийшли з ладу, без зупинки станцій опріснення. Обслуговування установок є нескладним.

У роботі [21] автори повідомили, що на модулі, який працював кілька місяців на відфільтрованій річковій воді в якості вихідного потоку, не виявлене ефекту забруднення мембрани. Агрегат, що має модуль із площею робочої поверхні мембрани 50–100 м<sup>2</sup>, перебуває в стадії конструювання.

У статті [24] описано використання модуля типу фільтр-прес для знесолення морської води (2,5–3,0 %) методом мембранної дистиляції. Модуль має 60 касет, що містять політетрафторетиленові мембрани. Площа поверхні мембрани в одній касеті становила 0,3 м<sup>2</sup>. Робочий тиск в апараті 1–2 мм вод. ст., що дозволило виготовити тонкостінний апарат із пластмас.

У 2006 р. в Китаї проведено випробування пілотної установки для знесолення морської води, яку було розташовано на судах далекого плавання [1]. Ця установка мала невеликі габарити й високу надійність. Випробування показали, що протягом 5 місяців використання установка працювала стабільно, при цьому питома продуктивність і селективність становили 5,4 кг/м<sup>2</sup> год. й 99,99 % відповідно.

*Очищення стічних вод.* Важливе значення також має можливість очищення стічних вод за допомогою мембранної дистиляції. Як приклад, очищення промивних вод підприємства, що виготовляє кіно- і фотоплівку. Дослідження трансмембранних потоків, що виникають у результаті перепаду температур між сольовим розчином, який очищається (промивна вода) з однієї сторони мембрани, і чистим розчинником з іншої, показали практично повну відсутність у них забруднювальних компонентів [26; 27].

Було використано гідрофобну мембрану МФФК-2 із середнім розміром пор 0,2 мкм. Очищали промивні води після стадій фіксування (А) і відбілювання (Б) стандартного процесу обробки кіноплівки ЦП–8Р, які мали такий склад (г/л): А – тіосульфат натрію ~ 10; сульфід натрію ~ 3,5; срібло ~ 0,3; желатин ~ 0,2; Б – гексаціаноферати ~ 0,5; КВг ~ 0,15; желатин ~ 0,15. Процес відбувався вже при різниці температур  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ , питома продуктивність мембрани ( $P_p$ ) при цьому становила 1,5 л/м<sup>2</sup>ч і експоненційно зростала, досягаючи  $P_p = 10$  л/м<sup>2</sup> год при  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ . Протягом шести місяців досліджень мембрана стабільно працювала, навіть при значному збільшенні концентрації (до 170 г/л за тіосульфатом) [26; 27].

Так само було проведено низку дослідів із відбілювально-фіксувальним розчином “Kodak RA100 Royal” (EDTA NH<sub>4</sub>Fe – 50 г/л, срібло – 0,8 г/л). При  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$  продуктивність становила 3,3 л/м<sup>2</sup> год, а селективність за всіма компонентами – не менше 99 %. Таким чином, метод дозволяє ефективно очищати промивні води від різного вмісту, з наступним поверненням їх в технологічний процес, а також здійснювати концентрування розчинів із можливою наступною їхньою утилізацією.

*Концентрування розчинів неорганічних сполук.* Розглянуті вище приклади було орієнтовано на одержання пермеату – знесоленої води. Водночас із подібними технологіями існують технології для одержання концентрованих розчинів, коли цільовим продуктом є концентрат [4; 27]. Наприклад, застосування методу мембранної дистиляції для концентрування неорганічних кислот. Описано створення пілотної установки, орієнтованої на отримання неорганічних речовин шляхом концентрування й вилучення цінних елементів та їх сполук (галогенів, лужних і рідких металів) з мінералізованих геотермальних вод. Новизна підходу полягає в комбінації низькоенергетичних методів концентрування розчинів із методами високоселективної сорбції цільових компонентів. В основі технології лежить метод мембранної дистиляції. Визначено закономірності процесу мембранної дистиляції розчинів, що містять леткі компоненти (йод, бром), їхні критичні концентрації та інші фізико-хімічні параметри систем. Розроблено практичні способи селективного виділення йонів лужних і важких металів із концентрованих розчинів за допомогою природних неорганічних сорбентів (силікатів та цеолітів), мікроорганізмів і комплексоутворювальних йонів синтетичного та природного походження. Застосування сорбен-

тів дозволить вилучати цінні елементи окремо від інших компонентів з мінімальними їхніми втратами. Розроблено комплексну технологію замкненого циклу, спроектовано й виготовлено досліду установку для опріснення мінералізованих вод і вилучення з концентрованих технологічних розчинів таких цінних компонентів, як йод, бром, літій, рубідій, цезій, мідь, нікель, кобальт та ін. Застосування методу мембранної дистиляції дасть змогу забезпечити високий ступінь очищення води, сконцентрувати неорганічні електроліти до рівня, достатнього для вилучення з них необхідних речовин. Розроблені технології й оснащення доцільне використовувати на підприємствах з видобутку йоду й броду, станціях знесолення морських вод, заводах з переробки розсолу, геотермальних станціях тощо.

*Концентрування розчинів органічних сполук.* Крім концентрування неорганічних сполук, мембранна дистиляція широко використовується для концентрування органічних сполук [4; 28–30]. Основними споживачами подібних концентратів є харчова та фармацевтична промисловості. Вибір мембранної дистиляції з великої кількості методів концентрування зумовлений високою селективністю процесу, прийнятною продуктивністю, економічним апаратурним оформленням. Однак у цій сфері основною перевагою мембранної дистиляції є низькі температури робочих розчинів, що дозволяє зберегти біологічно активні органічні сполуки, і не допустити їхнього термічного розкладання. Існують установки концентрування етилового спирту, розчинів цукру, ферментів.

Цікавим і перспективним є застосування МД для концентрування фруктових соків. У роботах [28–30] авторами було використано установки вакуумної мембранної дистиляції, мембранної дистиляції з газовим прошарком і контактної мембранної дистиляції. Проведені експерименти показали, що за допомогою цих установок вдалось підвищити концентрацію фруктових соків з 10–12 % до 65–75 % за сухими речовинами.

Крім застосування установок лише мембранної дистиляції, нині розробляються схеми установок, що базуються як на мембранній дистиляції, так й інших мембранних процесах. Наприклад, у НАСА розробляються установки, що включають у себе стадії прямого осмосу, осмотичної й мембранної дистиляції, які планують використовувати для очищення продуктів метаболізму в космічних кораблях.

*Техніко-економічні аспекти МД.* Мембранна дистиляція є одним з високоефективних процесів мембранного розділення [1; 3; 4]. Насампе-

ред застосування мембранної дистиляції набуло значного поширення у процесах знесолення і концентрування розчинів електролітів [30–33]. Великий інтерес становить порівняння техніко-економічних аспектів мембранної дистиляції з іншими методами знесолення розчинів. Сьогодні дослідники мають досить обмежені відомості про економічну ефективність мембранної дистиляції, оскільки значна кількість отриманих результатів є комерційною таємницею, що належить фірмам-виробникам. Однак, навіть сам факт, що мембранна дистиляція широко застосовується і у посушливих районах нашої планети, і на морських судах, і космічних кораблях, свідчить про те, що економічні переваги мембранної дистиляції безсумнівно великі.

Проведена економічна оцінка процесу мембранної дистиляції [34; 35] дає підстави вважати, що для мембранної дистиляції недоцільно використовувати сучасні політетрафторетиленові мікрофільтраційні мембрани через їх високу вартість. Дослідний зразок МД установки з площею робочої поверхні мембрани 50 м<sup>2</sup> мав продуктивність 1 т/год. Істотно знизити економічні витрати на проведення процесу мембранної дистиляції можливо при використанні схеми з рекуперацією теплоти. У цьому випадку початковий розчин із температурою 20 °С являв собою відфільтровану морську воду, яка надходила у теплообмінник, де вона нагрівалась до температури 80 °С, після чого надходила в другий теплообмінник, де її нагрівали ще на 10 °С. Після цього нагрітий розчин подавали в мембранний апарат, де він частково випаровувався, охолоджуючись до 50 °С. При цьому потік концентрату частково рециркулює в теплообмінник, де він нагріває потік дистиляту, який при цьому нагрівається від 45 до 85 °С. Проходячи через теплообмінник, дистилят охолоджується з 85 °С до 53 °С змішаним потоком концентрату і вихідного розчину. При проведенні мембранної дистиляції за цією схемою можна отримувати 4 кг дистиляту на 1 кг витраченої пари, таким чином, ця установка за ефективністю практично така сама як чотирикорпусний випарний апарат. Слід врахувати, що в цій схемі вказані температури наведені для прикладу і можуть змінюватись при оптимізації роботи конкретної установки. Встановлено, що економічна ефективність мембранної дистиляції знижується зі зростанням температури робочого розчину і при 90 °С досягає мінімальної вартості отримання високоякісної води за традиційною технологією (2 дол/м<sup>3</sup>) [35].

Характерними рисами МД є мале споживання енергії на циркуляцію потоків, не жорсткі



вимоги до міцності трубопроводів, а отже, можливість виготовлення апаратів із полімерних матеріалів, що значно знижує вартість та вагу установки. Проведено також економічну оцінку компактної мембранної дистилляції опріснювальної установки продуктивністю 50 кг/год, де використовується сонячна енергія. Капітальні витрати дорівнювали від 10 до 15 тис. дол., при цьому вартість отримання 1 л дистилляту становила 1–1,5 цента, що вище вартості опріснення води зворотним осмосом [35]. Однак такі геліо-

опріснювальні мембранно-дистилляційні установки можуть бути корисні для віддалених районів пустель, завдяки високому ступеню автономності та мінімальній попередній підготовці початкової води.

Мембранна дистилляція економічно вигідніша, ніж використання зворотного осмосу з іонним обміном, причому, незважаючи на те, що вона поступається іонному обміну за сумою витрат, експлуатаційні витрати при цьому істотно нижчі.

#### Список літератури

- Souhaimi M. K. Membrane Distillation: Principles and Application / M. K. Souhaimi, T. Matsuura. – Richmond : Elsevier, 2011. – 512 p.
- Брык М. Т. Мембранная дистилляция / М. Т. Брык, Р. П. Нигматуллин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 12. – С. ??? 1114 с.
- Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications / L. Mar Camacho, L. Dumée, J. Zhang et al. // Water. – 2013. – Vol. 5 – P. 94–196.
- Tomaszewska M. Membrane Distillation – Examples of Applications in Technology and Environmental Protection / M. Tomaszewska // Polish Journal of Environmental Studies. – 2000. – Vol. 9, No. 1. – P. 27–36.
- Khayet M. Theoretical and Experimental Studies on Desalination Using the Sweeping Gas Membrane Distillation Method / M. Khayet, M. P. Godino, J. I. Mengual // Desalination. – 2003. – Vol. 157. – P. 297–305.
- Mohamed K. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review / K. Mohamed // Advances in Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 164. – P. 56–88.
- Calabrb V. Theoretical and Experimental Study on Membrane Distillation in the Concentration of Orange Juice / V. Calabrb, Bi Lin Jiao, E. Drioli // Ind. Eng. Chem. Res. – 1994. – Vol. 33. – P. 1803–1808.
- Брык М. Т. Мембранная технология извлечения ценных минеральных составляющих из геотермальных вод / М. Т. Брык, Х. В. Бурбан, М. М. Хворов // Извлечение минеральных компонентов из геотермальных растворов. Международная конференция, 12–16 сентября 2005 г. : тезисы докладов. – Петропавловск-Камчатский : [б. в.], 2005. – С. 15.
- Дытнерский Ю. И. Интенсификация процесса мембранной дистилляции / Ю. И. Дытнерский, Г. Г. Фалилеева // Химическая промышленность. – 1992. – № 8. – С. 34–38.
- Сенаторов В. Е. Очистка и концентрирование промышленных стоков и промывных вод методом мембранной дистилляции / В. Е. Сенаторов, К. Б. Греков // Охрана окружающей среды. – СПб., 2005. – С. 81.
- Alklaibi A. M. Membrane-distillation desalination: status and potential / A. M. Alklaibi, Noam Lior // Desalination. – 2004. – Vol. 171. – P. 111–131.
- El-Bourawi M. S. A framework for better understanding membrane distillation separation process / M. S. El-Bourawi // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 285, № 1–2. – P. 4–29.
- Laganà F. Direct contact membrane distillation: modeling and concentration experiments / F. Laganà, G. Barbieri, E. Drioli // Journal of Membrane Science. – 2000. – Vol. 166, № 1. – P. 1–11.
- Garcna-Payo M. C. Effects of PVDF-HFP concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes / M. C. Garcna-Payo, M. Essalhi, M. Khayet // Journal of Membrane Science. – 2010. – Vol. 347. – P. 209–219.
- Gryta M. Effectiveness of Water Desalination by Membrane Distillation Process / M. Gryta // Membranes. – 2012. – Vol. 2. – P. 415–429.
- Hsu S. T. Seawater desalination by direct contact membrane distillation / S. T. Hsu, K. T. Cheng, J. S. Chiou // Desalination. – 2002. – Vol. 143, № 3. – P. 279–287.
- Nghiem L. D. Treatment of saline aqueous solutions using direct contact membrane distillation / L. D. Nghiem, F. Hildinger, F. I. Hai // Desalination and Water Treatment. – 2011. – Vol. 32. – P. 234–241.
- Sirkar Kamalwah K. Pilot-Scale Studies for Direct Contact Membrane Distillation-Based Desalination Process / Kamalwah K. Sirkar and Liming Song // Final report. – 2009. – № 0704–0188. – P. ??138 p.
- Solar and Waste Heat Desalination by Membrane Distillation / J. Walton, H. Lu, Ch. Turner et al. // Final Report. – 2004. – № 98-FC-81-0048. – 50 p.
- Kullab A. Desalination Using Membrane Distillation. Experimental and Numerical Study: Doctoral Thesis / A. Kullab. – Stockholm. – 102 p.
- Alklaibi A. M. Membrane-distillation desalination: status and potential / A. M. Alklaibi, Noam Lior // Desalination. – 2004. – Vol. 171. – P. 111–131.
- Treatment of saline aqueous solutions using direct contact membrane distillation / L. D. Nghien, F. Hildinger, F. I. Hai, T. Cath // Desalination and Water Treatment. – 2011. – Vol. 32. – P. 234–241.
- Alklaibi A. M. Heat and mass transfer resistance analysis of membrane distillation / A. M. Alklaibi, N. Lior // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 282. – P. 362–369.
- Potential of membrane distillation in seawater desalination: Thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation / S. Al-Obaidani, E. Curcio, F. Macedoniob et al. // Journal of Membrane Science. – 2008. – Vol. 323. – P. 85–98.
- Сенаторов В. Е. Очистка и концентрирование промышленных стоков промывных вод методом мембранной дистилляции / В. Е. Сенаторов // Тезисы докладов Четвертой Санкт-Петербургской ассамблеи молодых ученых и специалистов : тезисы докладов. – СПб., 1999. – С. 23.
- Греков К. Б. Очистка и концентрирование промывных и сточных вод после фиксирования методом контактной мембранной дистилляции / К. Б. Греков, В. Е. Сенаторов // Мембраны-98. Всерос. науч. конф., 5–10 октября ??? г. : тезисы докладов. – М., 1998. – С. 209.
- Дослідження процесу контактної мембранної дистилляції / Л. Р. Ладієва, О. А. Жулинський, М. Т. Брик, А. Ф. Бурбан // Автоматизація виробничих процесів. – 2004. – № 2. – С. 21–24.
- Model and Analysis of Vacuum Membrane Distillation for the Recovery of Volatile Aroma Compounds from Black Currant

- Juice / V. Soni, S. J. Abildskov, C. G. E. Jonsson et al. // Journal of Membrane Science. – 2008. – Vol. 320. – P. 442–455.
29. Recovery of volatile fruit juice aroma compounds by membrane technology: Sweeping gas versus vacuum membrane distillation / R. Bagger-Jorgensen, A. S. Meyer, M. Pinelo et al. // Innovative food Science & Emerging Technologies. – 2008. – Vol. 320. – P. 442–455.
30. Kumar S. S. Concentration of Fruit Juices by Vacuum Membrane Distillation : A Review / S. S. Kumar, M. Ashish, J. Jyoti // International Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 3, N 2. – P. 49–54.
31. Andersson S.-I. Design and field tests of a new membrane distillation desalination process / S.-I. Andersson, N. Kjellander, B. Rodesjö // Desalination. – 1985. – Vol. 56. – P. 345–354.
32. Hanbury W. T. Membrane distillation – an assessment / W. T. Hanbury, T. Hodgkiess // Desalination. – 1985. – Vol. 56. – P. 287–297.
33. Греков К. Б. Очистка и концентрирование жидких фотографических отходов после фиксирования методом контактной мембранной дистилляции / К. Б. Греков, В. Е. Сенаторов // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 9. – С. 493–496.
34. Разделение жидких смесей испарением через мембрану и мембранной дистилляцией / [Ю. И. Дытнерский, И. Р. Быков, А. А. Аюбян и др.]. – М. : НИИТЭХИМ, 1989. – С. 50.
35. Economic evaluation of stand-alone solar powered membrane distillation system / R. B. Saffarini, E. K. Summers, H. A. Arafat et al. // Desalination. – 2012. – Vol. 299, N 8. – P. 55–62.

*A. Burban*

### MEMBRANE DISTILLATION IN PROCESSES OF PREPARATION OF WATER, DEMINERALIZATION AND CLEANING OF EFFLUENTS

*Basic principles and prospects of practical application of membrane distillation are considered in the processes of preparation of water, demineralization and cleaning of effluents. The conducted comparative analysis of membrane distillation with other methods of demineralization and water treatment. This description of the modern state of production of membranes and equipment is for the processes of membrane distillation.*

**Keywords:** membrane distillation, demineralization water, water treatment.

*Матеріал надійшов 16.01.2014*