

Е. М. Кувардина, Ф. Ф. Ниязи, Р. Я. Дебердеев,  
Г. Е. Заиков, Н. В. Кувардин

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССОВ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

*Ключевые слова:* мембрана, полиамид, процесс, ультрафильтрация, многокомпонентный раствор, вибрация.

*Статья касается вопросов разделения многокомпонентных растворов с помощью полиамидных мембран в процессе ультрафильтрации. Рассматривается вопрос влияния низкочастотных колебаний на полиамидную мембрану с целью повышения ее производительности.*

*Keywords:* membrane, polyamide, process, ultrafiltration, multicomponent solution, vibration.

*Article concerns questions of division of multicomponent solutions by means of polyamide membranes in the course of ultrafiltration. The question of influence of low-frequency fluctuations on a polyamide membrane for the purpose of increase of its productivity is considered.*

### Введение

Пленочные полупроницаемые мембраны, применяемые для разделения многокомпонентных растворов, имеют двухслойную структуру.

Полимерные мембраны формируют преимущественно методами, основанными на переработке растворов (реже расплавов) полимеров. Существуют различные способы изготовления мембран: полив из раствора, формование из расплава, формирование пор в пленках ядерными частицами с последующим выщелачиванием продуктов деструкции, прессование, прокатка и т. д.; В результате чего мембраны имеют систему сквозных пор, зачастую образующих лабиринты связанных между собой каналов, диаметр пор по глубине мембраны изменяется, что говорит об их изотропности.

По толщине такие мембраны имеют неодинаковую структуру: поверхностный слой, ответственный за селективность разделения, более плотный (толщина которого составляет 20...40 мкм), внутренний слой, более крупнопористый (толщина которого составляет 100...200 мкм.), имеет назначение подложки и повышает механическую прочность мембраны, а так же оказывает большое влияние на формирование барьерного селективного слоя.

Рабочий слой изготавливают, в основном, из синтетических полимеров, сополимеров и их смесей. Наибольшее практическое применение в процессах ультрафильтрации получили мембраны, рабочий слой которых выполнен на основе целлюлозы, ее производных (ацетат целлюлозы) и полиамидов [1].

В нашей работе использовалась мембрана УПМ-50П, рабочий слой которой изготовлен из полисульфонамида.

Физико-химические свойства мембран в значительной мере зависят от природы материала, из которого они сформированы, и методов их получения. Они определяются химическим строением и составом полимера, от которых зависят такие важные характеристики как гибкость полимерных цепей, природа и энергия межмолекулярных взаимодействий, а также взаимодействие с компонентами разделяемых растворов. Молекулярная

структура в значительной мере определяет физико-химические и механические свойства мембран.

К механическим свойствам полимеров относятся: механическая прочность, деформируемость, способность развивать обратимые и необратимые деформации, сопротивление утомлению при многократных деформациях, износ.

В вопросе определения наиболее рациональных параметров мембранных аппаратов необходимо учитывать физическое состояние мембран в процессе их работы при разделении многокомпонентных растворов, с учетом основных внешних факторов, воздействующих на рабочую поверхность мембраны [2]. В процессе работы мембранного аппарата внешними факторами можно считать температуру, значения которой возрастают в прямой зависимости от времени работы, химический состав разделяемого раствора, избыточное рабочее давление и режим его изменения.

### Экспериментальная часть и обработка результатов

В нашей работе мы рассмотрим влияние температуры и давления на изменение механических свойств полисульфонамидной мембраны. В качестве характеристики механических свойств мембраны мы будем рассматривать значения деформаций мембраны, возникающих под вибровоздействием циркулирующего раствора.

Известно, что одним из факторов, оказывающих влияние на механические свойства полимеров, является температура.

Температура плавления полиамидов лежит в интервале 65-88 °С. Вычисленные теоретически и подтвержденные экспериментально значения энтропии и теплоты плавления полиамидов описываются следующей зависимостью

$$\Delta H = T_{пл} \cdot \Delta S; \quad (1)$$

где  $\Delta H$  – теплота плавления кДж/моль;  $T_{пл}$  – температура плавления полиамида, К;  $\Delta S$  – изменение энтропии кДЖ/(моль·К) [3].

Температура плавления полисульфонамида лежит в пределах  $65 \pm 20$  °С.

Физические свойства полисульфонамидов, в большинстве случаев не изменяются линейно в зависимости от состава полисульфонамида. Они характеризуются наличием минимума на кривой зависимости температур плавления от состава чаще всего в области эквимольного соотношения элементарных звеньев или близкого к эквимольного соотношению.

Таким образом, температура протекания процесса ультрафильтрации поддерживалась в пределах  $60$  °С. Значения температуры выше  $60$  °С могут негативно сказываться и на качестве растворов, поэтому в наших экспериментах температурный интервал находился в пределах  $4 - 60$  °С.

В качестве разделяемого раствора использовали диффузионный сок сахарной свеклы. Давление, создаваемое в аппарате, составляло  $0,25 - 0,3$  МПа.

В результате давления, создаваемого в аппарате, происходит сжатие мембраны. Переход механической энергии сжатия в тепловую, приводит к увеличению температуры самой мембраны [4]. Однако её значения несоизмеримо малы по сравнению с температурой циркулирующего раствора, поэтому мы её не учитываем. Верхний температурный предел –  $60$  °С, если рассматривать только его влияние, большого практического значения на механические свойства мембраны не оказывает, так как не ведет к изменению физико-химических свойств материала мембраны.

Кривая 1 на рисунке а наглядно показывает снижение скорости процесса разделения при начальной температуре раствора  $+10$  °С. С точки зрения Теории концентрационной поляризации можно с уверенностью сказать, что происходит забивка наиболее крупных пор рабочего слоя мембраны, в результате чего образуется слой отложений на ее поверхности без изменения структурных свойств самой мембраны [5].

Наибольший интерес в процессе эксперимента вызывал интервал низких температур  $+4 - +10$  °С (рис. 1 кривая 2). На начальном периоде производительность мембраны возрастает. Это можно объяснить, зная структурные свойства полимера, тем, что материал мембраны ведет себя как твердое тело, увеличивается плотность упаковки молекул, а следовательно, и плотность самой мембраны.

Крупные поры мембраны сжимаются, это предотвращает образование так называемых «воронок» [6], поэтому на данном этапе процесса наступает явление, когда взвешенные частицы и ВМС остаются на поверхности мембраны в виде коллоидных неустойчивых отложений, которые легко смываются циркулирующим раствором, а низкомолекулярные соединения легко проходят через мелкие поры мембраны, не задерживаясь в них. В данных условиях образование геля сорбцией в порах практически исключается.

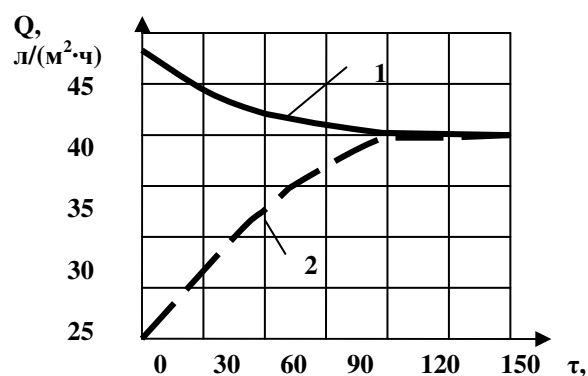


Рис. 1 - Зависимость производительности мембраны от времени в первом периоде: 1 - начальная температура раствора выше  $10$  °С; 2 - начальная температура раствора  $4$  °С

При таких температурных условиях деформация мембраны, возникающая под действием давления созданного в аппарате и вибровоздействия невелика.

С повышением температуры раствора мембрана начинает вести себя как упругое тело, иначе говоря, под периодическим воздействием вибраций низкой частоты, вносимых в циркулирующий раствор и создающих колебания среды, происходит изменение расстояния между молекулами полимерного слоя мембраны.

Влияние вибраций на механические свойства мембраны исследовались в частотном диапазоне от  $1500$  до  $10$  Гц [6].

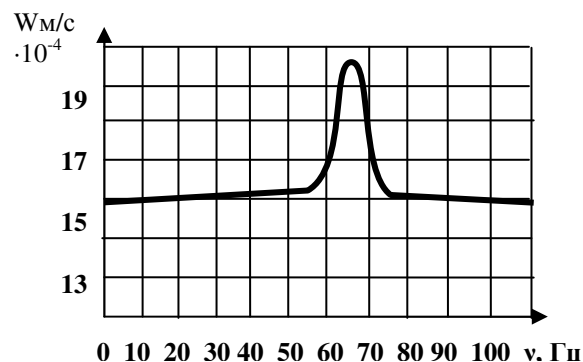


Рис. 2 - Зависимость скорости фильтрации от частоты колебаний вносимых в раствор

Производительность мембраны при всех значениях указанного диапазона частот не менялась, оставаясь в пределах производительности мембранного аппарата, работающего под давлением без внесения в раствор вибраций, и заметно возрастала при воздействии низких частот в пределах  $60 - 70$  Гц. Наибольшая производительность в указанном пределе соответствовала  $67$  Гц (рис. 2).

Попытаемся проанализировать полученный эффект. Известно, что в качестве критерия, характеризующего вязкоэластичные свойства мембраны можно принять площадь петли гистерезиса, описываемой кривой  $G=f(P)$  при последовательном увеличении давления от

нуля до некоторого значения, а затем изменения давления в обратной последовательности [7].

Типичная кривая «нагрузка – деформация» при работе мембраны под постоянным давлением приведена на рис. 3. Площадь данной петли гистерезиса может быть представлена в виде суммы двух интегралов:

$$S = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma d\varepsilon + \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma d\varepsilon \quad (2)$$

где

$$\varepsilon = \frac{(h - h_0)}{h_0}$$

В данном случае  $\sigma$  является функцией относительного сжатия  $\varepsilon$ , а находящееся под знаком интеграла произведение  $\sigma d\varepsilon$  имеет размерность работы, отнесенной к единице объема

$$\sigma d\varepsilon = \frac{F}{S} \cdot \frac{dh}{h_0} = \frac{F dh}{v} \quad (3)$$

Таким образом, площадь петли гистерезиса есть разность между удельной работой, затраченной на сжатие (нагружение) мембраны и полученной при разгрузке мембраны.

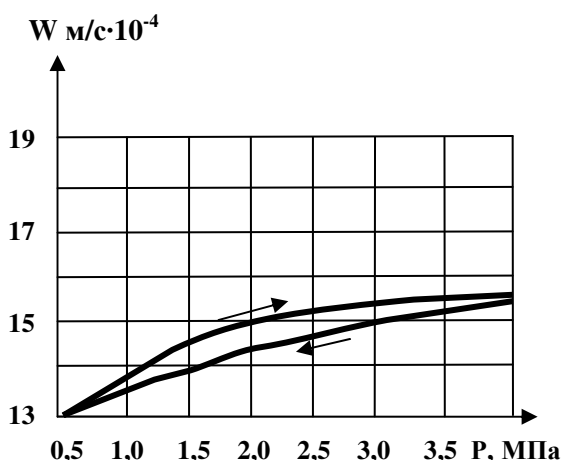


Рис. 3 - «Петля гистерезиса» при деформации мембраны при отсутствии вносимых в раствор вибраций

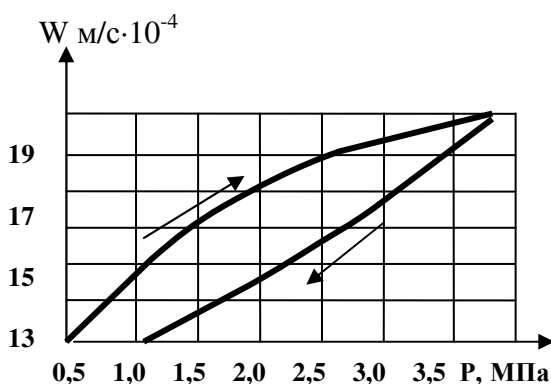


Рис. 4 - «Петля гистерезиса» при деформации мембраны при наличии вибраций 60-70 Гц, вносимых в раствор

При внесении вибраций в поток нагружение мембраны происходит неравномерно, следовательно, кривые нагрузки - сжатие и разгрузки – распрямление не совпадают и график, описывающий эти зависимости, будет иметь несколько иной характер рисунке в.

При разгрузке материала мембраны одним и тем же значениям нагрузки соответствуют большие значения сжатия, чем при нагружении, и кривая разгрузки не попадает в начало координат, указывая на наличие остаточной деформации в мембране рис. 4.

Площадь петли гистерезиса зависит от скорости приложения силы, в нашем случае от частоты вносимых в раствор вибраций. Мы полагаем, что при значении частоты вибраций ниже 60 Гц значения  $\sigma$  и  $\varepsilon$  близки к равновесному и кривые нагрузки и разгрузки близки друг к другу. Это говорит о том, что площадь петли гистерезиса имеет небольшое значение. С другой стороны, при значениях частоты вибрации более 70 Гц скорость нагружения материала мембраны очень велика и элементы структуры полимера не успевают перегруппироваться, и материал мембраны деформируется не за счет перегруппировки кинетических единиц, а за счет изменения расстояний между частицами. В этом случае деформация мембраны мала, её значения при нагрузке и разгрузке близки друг к другу, следовательно, площадь петли гистерезиса имеет также небольшое значение.

При значениях температуры выше 10<sup>0</sup>С на поверхности мембраны образуется слой геля и наряду с этим происходит сорбция в порах с образованием там дополнительных гелевых слоев.

Воздействие вибраций частотой 60-70 Гц позволяет предотвратить образование геля в порах полимерной мембраны.

### Заключение

Площадь петли гистерезиса мала как при очень больших, так и при очень малых скоростях приложения силы и максимальна для тех значений времени действия силы, которые сопоставимы со значением времени релаксации мембраны.

В пределах частот вибраций, вносимых в циркулирующий поток при ультрафильтрации диффузионного сока сахарной свеклы, соответствующих значениям 60-70 Гц наблюдается максимальная площадь петли гистерезиса, что подтверждается увеличением производительности мембранного аппарата.

### Литература

1. Ниязи Ф.Ф., Савенкова И.В., Заиков Г.Е., Марголин А.Л. Кинетические закономерности и механизм фотоокисления диацетата целлюлозы [Текст]: Ф.Ф. Ниязи, И.В. Савенкова, Г.Е. Заиков, А.Л. Марголин. Вестник Казанского технологического института. №21, 2013 г. С.145-150.

2. Плохотников С.П., Богомолова О.И., Плохотников Д.С., Богомолов В.А., Белова Е.Н., Харина М.В Низаев Р.Х. Методика построения модифицированных относительных фазовых проницаемостей в моделях трехфазной фильтрации в слоистых пластах [Текст]: С.П. Плохотников, О.И. Богомолова Д.С. Плохотников, Е.Н. Белова, М.В. Харина, Р.Х. Низаев. Вестник Казанского технологического института. №21, 2013 г. С.283-287.
3. Кудрявцев Г.И., Носов М.П., Волохина А.В. Полиамидные волокна. [Текст]: Г.И. Кудрявцев, М.П. Носов, А.В. Волохина. М.: «Химия». 1976. 260 с.
4. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров [Текст]: В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. М.: Высш. шк. 1976. 314 с.
5. Черкасов А.Н.; Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии. [Текст]: А.Н. Черкасов, В.А. Пасечник. Л.:Химия. 1991. 240 с.
6. Кувардина Е.М. Кандидатская диссертация. Динамика ультрафильтрационного аппарата для разделения диффузионного сока сахарной свеклы. [Текст] : Е.М. Кувардина. Курск КГТУ. 2003. 143 с.
7. Дытнерский, Ю.И. Боромембранные процессы. Теория и расчет [Текст] : Ю.И. Дытнерский. М.: «Химия». 1986. 272 с.

---

© **Е. М. Кувардина** - канд. техн. наук, доцент, Юго-Западный государственный университет, г.Курск; **Ф. Ф. Ниязи** - д-р хим. наук, проф., Юго-Западный государственный университет; **Р. Я. Дебердеев** – д.т.н., проф. каф. ТППКМ КНИТУ; **Г. Е. Заиков** - д.х.н., проф. каф. ТПМ КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru; **Н. В. Кувардин** - канд. хим. наук, доцент, Юго-Западный государственный университет.