

Membrane si procese de membrana

In cadrul proceselor de separare, pe langa procesele clasice de separare (distilarea, rectificarea, extractia, schimbul ionic, filtrarea, centrifugarea, sedimentarea), au aparut o serie de alte procese, cunoscute ca **procesele de membrana**.

Procesele de membrană au cunoscut, incepand cu anii '70, o dezvoltare spectaculoasa, utilizandu-se la nivel industrial in domenii cum ar fi: tratarea apelor reziduale, tehnologiile medicale, industria chimică. Evolutia rapida si diversa a acestor tehnologii a fost posibila datorita punerii la punct a tehnicilor experimentale de preparare si caracterizare a membranelor.

Un sistem complex format dintr-un solvent in care se gasesc dizolvate specii chimice ionice, molecule si macromolecule si dispersate macromolecule, agregate moleculare si particule, poate fi separat in componente prin procese membranare. Datorita gamei largi de utilizari a acestora se evidentiaza cinci importante procese membranare (microfiltrarea, ultrafiltrarea, osmoza inversa, dializa si electrodializa) care acopera intregul domeniu de marimi de particule de separat, egaland in versatilitate sedimentarea in camp centrifugal. Procesele membranare permit si separarea unor specii chimice dizolvate, deci fracționarea unor sisteme omogene, asemanandu-se din acest punct de vedere cu extracția, distilarea sau schimbul ionic.

Dupa cum se observa din tabelul 1, microfiltrarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea și osmoza inversa au ca forța motrice diferenta de presiune, acestea numindu-se **procesele de baromembrana**. Procesele de baromembrana ocupa primul loc in gama aplicatiilor industriale. Aceste procese sunt de obicei incadrate in categoria tehnicilor de filtrare inaintata. Astfel, osmoza inversa este similara unei deshidratari prin hiperfiltrare, ultrafiltrarea seamana cu tehnicile de concentrare, purificare si fractionare a macromoleculelor sau dispersiilor coloidale, iar microfiltrarea este consacrată in separarea suspensiilor. Practic fiecare proces membranar se poate constitui intr-o alternativa viabila pentru alte procese de separare.

Tabel nr. 1 Procesele membranare si caracteristicile lor.

Procesul de membrană	Tipul membranei	Forța motrice	Mecanism de separare	Aplicații
Microfiltrare (MF)	Simetrica microporoasa (0,1 - 10 mm)	Presiune hidrostatica (0,1 - 1 bar)	Curgere capilara si adsorbție	Filtrare sterila, clarificare
Ultrafiltrare (UF)	Asimetrica microporoasa (0,01 - 0,1 mm)	Presiune hidrostatica (0,5 - 5 bar)	Curgere capilara	Separarea solutiilor de macromolecule
Nanofiltrare (NF)	Asimetrica cu strat activ	Presiune 10 - 30 bar	Curgere capilara si solubilizare - difuzie	Separarea anionilor de valente diferite. Fractionarea de amestecuri organice
Osmoza inversa Hiperfiltrare (HF)	Asimetrica cu strat activ	Presiune 20 - 200 bar	Solubilizare - difuzie	Separarea sarurilor si microsolutiilor din solutii
Dializa (D)	Simetrica microporoasa	Gradient de concentratie	Difuzie	Separarea diversilor solviti din solutii macromoleculare
Separarea gazelor	Compozite si poroase	Presiune si gradient de concentratie	Solubilizare - difuzie	Separarea gazelor din amestecuri
Electrodializa (ED)	Cationice si anionice	Potential electric	Schimbul de sarcini	Îndepartarea ionilor din solutii
Membrane lichide	Lichida	Potential chimic	Solubilizare - difuzie cu purtator	Separarea ionilor si speciilor biologice
Distilare prin membrane	Microporoasa	Presiune de vapori	Transportul vaporilor prin membrane	Apa ultrapura, concentrarea solutiilor
Pervaporatia	Asimetrica	Presiune partiala de vapori	Solubilizare - difuzie	Separarea lichidelor organice
Electrodializa cu membrana	Cationice, anionice, microporoase	Gradientul de concentratie	Transportul si schimbul de sarcina	Obtinerea NaOH de inalta puritate, a clorului, a hidrogenului
Electroosmoza	Microporoasa	Gradient de potential si concentratie	Difuzia ionilor si moleculelor	Uscarea unor substante solide umede
Reactoare membranare	Asimetrice, cationice, anionice	Funcție de reactia chimica	Difuzia, schimbul de sarcina, curgerea capilara	Obtinerea produselor de fermentatie, indepartarea gazelor din reactoare

Structura membranelor

Membranele polimerice sau anorganice, sintetice sau naturale au ca principala caracteristica structura. Termenul "**structura**" se refera in cazul acesta la **textura** (morfologia) membranelor, care din acest punct de vedere poate fi: simetrica, asimetrica sau compozita.

Membranele omogene se obtin din materiale care nu permit formarea de structuri asimetrice sau compozite si sunt destinate unor aplicatii care utilizează morfologii membranare anizotrope sau care nu necesita valori mari ale fluxurilor de produs.

Structura membranara influenteaza criteriile de selectare a materialelor membranare, constituind factorul esential in mecanismele de separare si transport. Astfel **membranele poroase**, materiale care conțin goluri de dimensiuni mult mai mari decat dimensiunile moleculare, conform clasificărilor internationale, pot fi membrane *macroporoase*, *mezoporoase* si *microporoase*, dupa cum marimea porilor este mai mare de 50 nm, cuprinsa ntre 50 si 2 nm si respectiv mai mica de 2 nm. Procesul de transport al speciilor chimice prin acest tip de membrane, avand ca forta motrice gradientul de presiune, concentratie sau potential electric, are loc prin sistemul de pori printr-un mecanism de curgere capilara.

Membranele neporoase nu posedă pori detectabili microscopic, acestea fiind asimilate, din punct de vedere structural, cu un solvent imobil pentru moleculele supuse transportului. Procesul de transport prin membranele de acest tip se efectuează printr-un mecanism de solubilizare-difuzie, speciile chimice se dizolvă și difuzează în interiorul membranei sub acțiunea gradientului de concentrație și / sau de presiune. Un factor important în procesul de transport prin membranele neporoase îl constituie interacția dintre faza fluidă și membrană. Ca urmare a procesului de interacție, membrana se poate gonfla în fluid sau poate fi complet dizolvată.

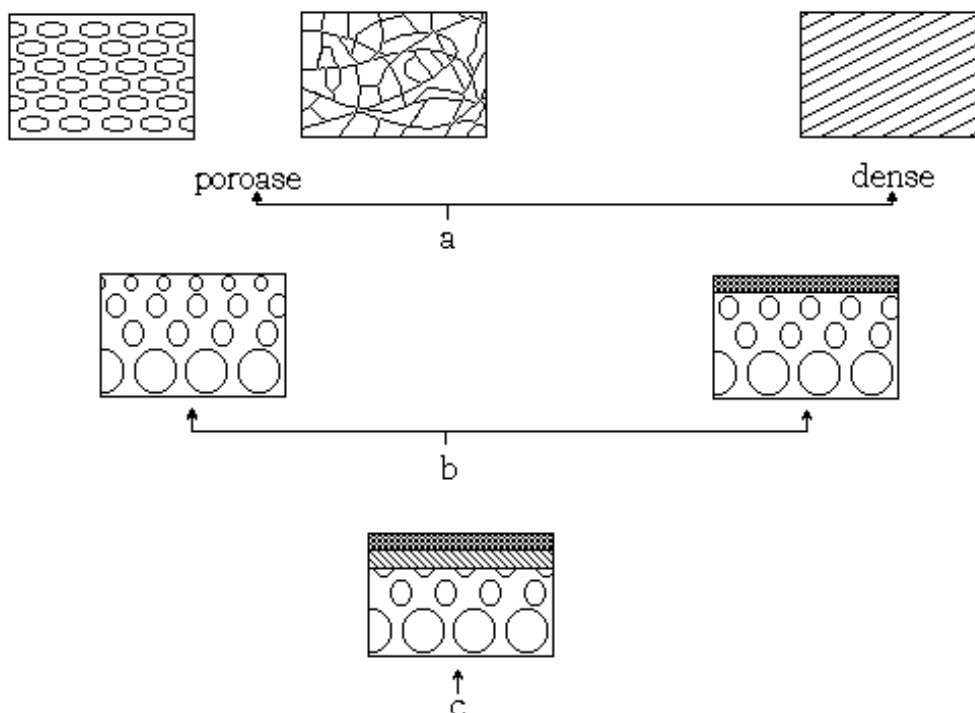
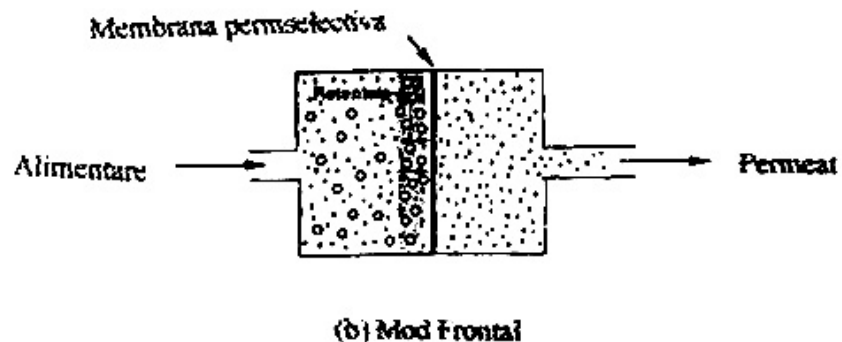
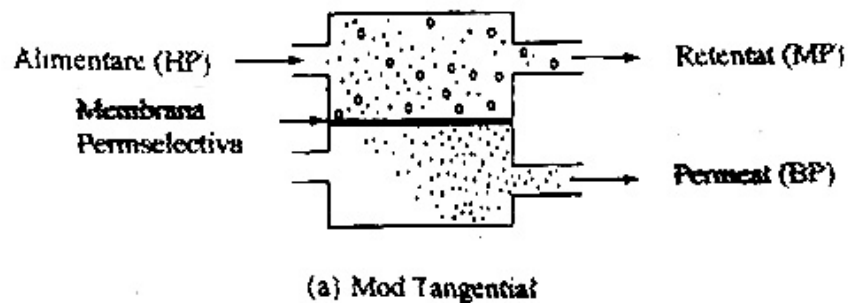


Fig. 1 Structura membranelor actuale: a) membrane simetrice; b) membrane asimetrice; c) membrane compozite.

TIPURILE DE CURGERE IN PROCESELE MEMBRANARE



Colmatarea grupeaza trei fenomene:

- adsorbția macromoleculor la contactul cu membrana
- obturarea mecanică a porilor când dimensiunea moleculelor de solut este apropiată de cea a porilor
- formarea unui gel datorită creșterii conc. moleculelor de solut la suprafața membranei.

Reducerea colmatarei se realizează prin spălare inversă (contracurent).

CLASIFICAREA MEMBRANELOR

Criterii: ⇒ după natura lor:

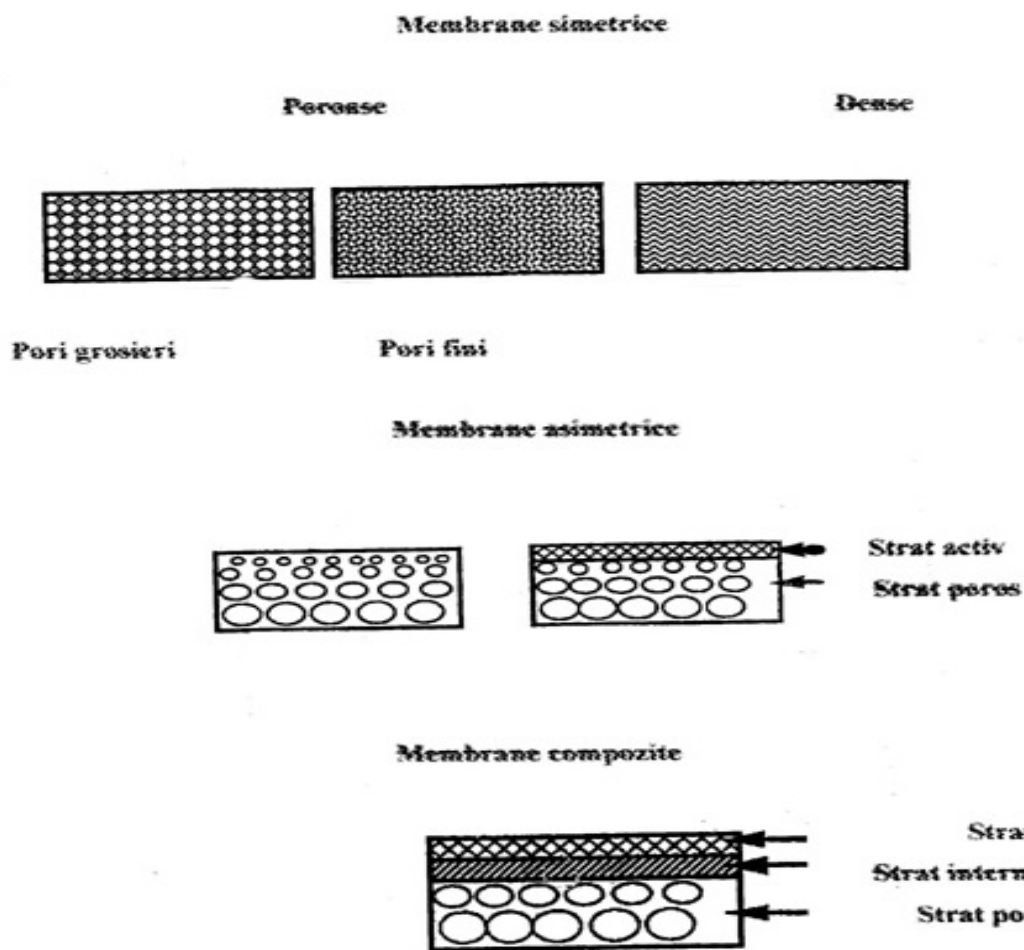
- membrane naturale
- membrane sintetice

⇒ după tipul materialului:

- membrane polimerice
- membrane anorganice (sticlă, metal, ceramică)
- membrane hibride organic-anorganice
- membrane lichide

⇒ după structura:

- simetrice
- asimetrice
- compozite



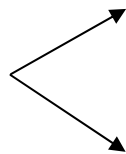
Reprezentarea schematica a structurilor membranare

PROCESELE DE MEMBRANA SI FORTA MOTRICE NECESARA

Forta de transfer	Relatia fenomenologica	Factor de proportionalitate	Procedeul
ΔP gradient de presiune	Legea Hagen-Poiseuille $J_V = - L_p dp/dx$	Rezistenta hidrodinamica, L_p	Microfiltrare (MF) Ultrafiltrare (UF) Nanofiltrare (NF) Osmoza inversa (OI) Permeatia gazoasa (PG) Pervaporatia (PV)

ΔC gradient de concentratie	Legea lui Fick $J_m = -D_m dc/dx$	Coeficient de difuzie, D_m	Dializa (D) Hemodializa (HD) Membrane lichide (ML)
ΔE gradient de potential electric	Legea lui Ohm $J_l = -l/R - dE/dx$ $I = \Delta U/R$	Rezistenta electrica, R	Electrodializa (ED) Electrodializa cu membrane bipolare (EDME)
$\Delta \theta$ gradient de temperatura	Legea lui Fourier $J_k = -\lambda dt/dx$	Conductivitatea termica, λ	Termo-osmoza (TO) Distilarea prin membrana (DM)

**Tehnici de separare
si concentrare**



1) cu schimbare de faza: distilarea, cristalizarea

2) fara schimbare de faza: filtrarea, adsorbția, extractia L-L

Tehnicele cu membrane se incadreaza in ambele categorii (majoritatea in categoria a 2-a). Acestea sunt "tehnologii curate" sau "ecotehnologii" → tehnologii ale viitorului.

APLICATII (ultimii 30 ani):

Numeroase sectoare de activitate:

- industria chimica si petrochimica
- industria farmaceutica
- industria agro-alimentara
- tratarea efluentilor
- apa potabila
- sanatate (dializa renala)
- microelectronica
- energie
- purificarea, separarea gazelor
- ingineria biologica
- biotehnologie etc.

AVANTAJELE PROCEDELOR MEMBRANARE:

- consum energetic mai redus;
- tratare la temperatura ambianta (fara degradare termica)
- conditii de operare simple;
- posibilitatea operarii continue;
- posibilitatea de cuplare cu alte procedee clasice de separare;
- caracteristici diverse ale membranelor, adaptate scopului urmarit;
- cost de investitii si de operare redus.

Elementul important este membrana: “bariera selectiva care separa doua compartimente si permite trecerea preferentiala a unei specii în raport cu altele, sub influenta unei forte de transfer”. Puterea de separare este rezultatul diferentei in viteza de transfer a componentilor, determinata de forta de transfer si de interactiile cu membrana.

Caracteristicile de separare sunt determinate de:

- ◆ natura stratului polimeric;
- ◆ marimea porilor;
- ◆ viteza transportului de masa (invers proportionala cu grosimea membranei).

PROCESE DE BAROMEMBRANA

Tehnici de filtrare inaintata

ΔP – forta motrice de transport

locul I – aplicatii industriale

- Microfiltrarea (MF)
- Ultrafiltrarea (UF)
- Nanofiltrarea (NF)
- Osmoza inversa (OI)

Caracteristicile procedeeleor de separare cu membrane poroase

Procedeul	Natura fazelor de separat	Porozitate	Originea selectivitatii	Gradientul de presiune	Operatii unitare
Microfiltrare	lichid / lichid	0,1 – 10 μm	Dimensiunea inegala a particulelor sau moleculelor de separat	1-3 bar	Clarificare, debacterizare, depoluare, separare
Ultrafiltrare		1 nm – 1 μm		3-10 bar	Clarificare, depoluare, purificare, concentrare
Nanofiltrare		< 2 nm	Diferenta de difuzie a moleculelor de separat	10-40 bar	Purificare, separare, depoluare, concentrare, demineralizare
Filtrarea de gaze	gaz / gaz	0,01 – 100 μm	Dimensiunea inegala a particulelor de separat	0,1-5 bar	Separare, desprafuire
Separarea de gaze		50 nm – < 2 nm	Diferenta de difuzie a moleculelor de separat	0,1-50 bar	Separare, extractie, depoluare

MICROFILTRAREA (MF)

Separare:

- microparticule
- compusi emulsionabili
- microorganisme

Membranele de MF:

- pori asimetrici
- pori capilari

Diametrul porilor = 0,1 – 10 μm

Metode de obtinere:

- inversia de faza
- deformarea prin intindere

Materiale:

- celuloza regenerata	- poliamida
- triacetat de celuloza	- poliester
- polisulfona	- policlorura de vinil
- policarbonat	- membrane ceramice

Aplicatii industriale:

- industria alimentara (clarificare si sterilizare: bere, vin, otet, sucuri)
- purificarea apelor:
 - apa potabila
 - ape reziduale
- spargerea emulsiilor ulei/apa
- purificarea mediilor de biosinteza
- industria chimica (purificare coloranti)
- industria farmaceutica

ULTRAFILTRAREA (UF)

Separare: compusi cu mase moleculare cuprinse intre 500 si 50 000 Daltoni:

- zaharuri
- biomolecule (proteine)
- polimeri
- particule coloidale

Membranele de UF: Diametrul porilor = 0,1 – 1 nm (10 - 1000Å)

Tehnici de obtinere:

- inversie de faza
- tehnica sol-gel

Materiale:

- acetatul de celuloza
- policlorura de vinil
- poliacionitril
- policarbonat
- poliimide
- polisulfona
- poliarilsulfona
- oxid de zirconiu
- oxid de aluminiu

- Configuratie:**
- plane
 - tubulare
 - fibre capilare

Aplicatii industriale:

- industria alimentara (concentrare lapte, recuperare proteine din zer)
- farmaceutica
- biotehnologii
- purificarea apei

OSMOZA INVERSA (OI)

Separare: compusi cu mase moleculare mici ($\cong 1000$) si cu dimensiuni sub 0,001 microni

- Materiale:**
- acetat de celuloza modificat
 - polisulfona
 - poliamida
 - poliimida
 - materiale ceramice

- Configuratie:**
- tubulare
 - spiralate
 - hollow-fiber (fibra cu canal)

Aplicatii industriale:

- desanilizarea apei de mare
- obtinerea apei pure pentru centralele termice si în microelectronica
- concentrarea laptelui
- prelucrarea apelor uzate
- concentrarea sucurilor de fructe
- industria vinurilor, otetului si a berii etc.

Membrane de microfiltrare cu sau fara support MEMBRAFIL®

Polimer: polisulfona, policarbonat, acetat de celuloza

Caracteristici:

- diametrul mediu al porilor: 0,1 - 0,4 microni
- numarul total de pori: $10^{10} - 10^{12}$ pori/cm²
- porozitate: 75 – 85%
- flux de apa distilata: 1000 – 2000 l/m² h, la 1 bar.

Membrane de ultrafiltrare cu sau fara suport

Polimer: polisulfona, acetat de celuloza

Caracteristici:

- flux de apa distilata: 150 – 500 l/m² h, la 1 bar
- cut-off : 10000 – 20000 Da
- porozitate totala: 80 – 85%

FISA DE PRODUS

INSTALATIE DE MICROFILTRARE A APEI MF4



COMPONENTE:

- ◆ 3 trepte de filtrare
- ◆ cartus de prefiltrare din PP pentru îndepărtarea suspensiilor grosiere: ($1\mu\text{m}$);
- ◆ cartus de MF, configuratie pliata, din membrana MEMBRAFIL[®]-MF, pentru îndepărtarea încărcăturii microbiene: ($0,1\div 0,45\mu\text{m}$);
- ◆ cartus de carbune activ pentru corectarea caracteristicilor organoleptice (gust, miros);
- ◆ locul montării: racordare la conducta de apă potabilă;
- ◆ toate componentele sunt avizate sanitar (Aviz sanitar nr.9838/20.12.2001)

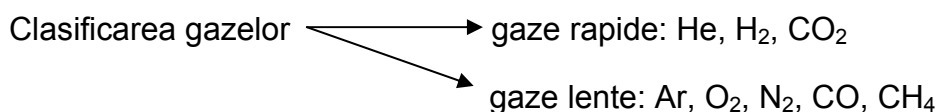
CAPACITATE SI PERFORMANTE

- ◆ suprafața activă/cartus MF: $0,5\text{m}^2$
- ◆ diametru mediu pori: $0,1\div 0,45\mu\text{m}$
- ◆ volum apă potabilă/set cartuse: cca.5000 l
- ◆ debit mediu apă potabilă: cca. 150 l/h
- ◆ presiune de lucru: $1\div 5$ bari
- ◆ reține suspensiile din rețeaua de conducte
- ◆ reține microorganismele din apă, diminuează conținutul de substanțe organice și anorganice, îndepărtează clorul remanent

DESTINATIE:

- obținerea apei potabile pentru utilizatorii individuali: gospodării, școli, creșe, grădinițe, spitale, camine, restaurante, hoteluri etc.
- purificarea apei în scop analitic.

SEPARAREA GAZELOR



TIPURI DE MEMBRANA

- ◆ MEMBRANE ASIMETRICE – tehnica inversiei de faza, procedeul imersie-precipitare
- ◆ MEMBRANE COMPOZITE:
 - polimerizare în plasmă;
 - polimerizare interfacială;
 - reacoperirea prin imersie.

POLIMERI:

- polisulfone
- poliimide
- politrimetilizopropin
- polioxadiazoli
- polietilene (izo/tereftalat)
- politriazoli

a) MEMBRANE ANORGANICE

- oxizi de Al, Si, Zr
- zeoliti

Avantaj: stabilitate termică mare, peste 500 °C

APLICATII ALE MEMBRANELOR IN SEPARAREA GAZOASA

Amestec gazos	Aplicatie
H ₂ /N ₂	Recuperarea hidrogenului la uzinele de amoniac
H ₂ /CO	Ajustarea raportului de concentratie H ₂ /CO (gaz de sinteza)
H ₂ /hidrocarburi	Recuperarea hidrogenului din procedeele de hidrogenare
CO ₂ /hidrocarburi	Tratarea gazelor acide
H ₂ O/hidrocarburi	Deshidratarea gazului natural
O ₂ /N ₂ aer îmbogățit în O ₂	Îmbogățirea aerului în N ₂
He/N ₂	Recuperarea heliului
He/hidrocarburi	Separarea heliului
Hidrocarburi/aer	Depoluare
H ₂ O/aer	Deshidratarea aerului
H ₂ S/hidrocarburi	Eliminarea H ₂ S

Procedee de separare cel mai mult utilizate:

- recuperare H₂
- aer îmbogățit în O₂ pentru spitale
- obținere N₂ pur pentru conservarea alimentelor în transportul maritim
- butelii de gaze pentru cercetare
- inertizarea cuvelor cu carburanți

PROCESE ELECTROMEMBRANARE DE SEPARARE

Forța motrice - ΔE

Membrane schimbatoare de ioni

- transferul ionilor, selectiv, sub influența câmpului electric

Tipuri de membrane

- MEA – permeabile la anioni
- MEC – permeabile la cationi ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$)
- MBP – bipolare

Procese electromembranare

- Electrodializa (ED)
- Electrodeionizarea (EDI)
- Electro – electrodializa (EED)
- Dializa (D)

ELECTRODIALIZA

Electrolit $M^+X^- \rightarrow M^+$ traversează MEC
 X^- traversează MEA

Operații (fără intervenția electrozilor):

- extracția
- reconcentrarea
- substituția

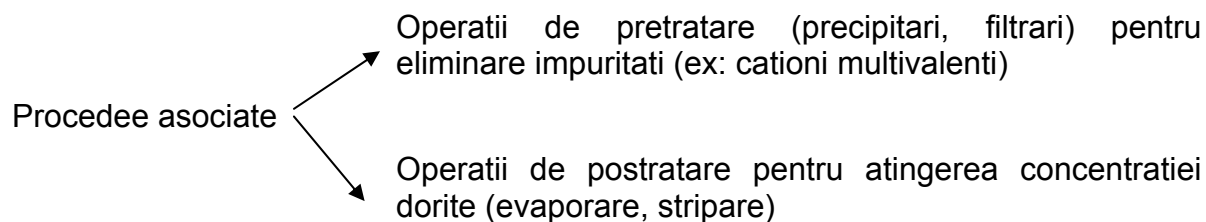
Operațiile sunt induse de fluxurile ionice transmembranare. În celula ED fiecare cuplu de membrane delimitează un compartiment.

ELECTRODIALIZA CU MEMBRANA BIPOLARA (MBP)

MBP – asamblare dintr-un strat schimbător de anioni și un strat schimbător de cationi.

Principalele utilizări ale MBP

Disocieri de saruri	
KF KF / KNO_3 KCl NaCl Na_2SO_4	Diversi efluenți (industria nucleară) Bai de decapare Producția de potasiu Regenerarea rasinilor schimbătoare de ioni Industria pastei de hârtie
Purificarea acizilor și bazelor	
HCl H_2SO_4 HNO_3 NaOH KOH	Baile de decapare a oțelului Fabricarea acumulatorilor cu plumb Tratarea suprafețelor Fabricarea acumulatorilor Ni-Cd Spălări baze
Extractia cu compusi gazoși	
SO_2 CO_2 NH_3	Spălarea fumului de la centrale termice Conversia carbonatului de sodiu în soda Catalizatori - Pigmenți



ELECTRODEIONIZAREA (EDI)

Este un proces electromembranar care cupleaza intr-o singura etapa doua tehnici de separare: ED conventionala si schimbatorii de ioni pe suporti.

Avantaje:

- extragerea ionilor dintr-o solutie cu o contributie de deionizare apropiata rasinilor schimbatoare de ioni;
- regenerarea continua a rasinilor;
- evitarea utilizarii de produse chimici suplimentari datorita membranelor si campului electric continuu.

APLICATII EDI

- Potentiale: toate aplicatiile actuale ale rasinilor schimbatoare de ioni.
- Aplicatie industriala: obtinerea apei ultrapure pentru **cazanele termice** si pentru **uz farmaceutic**.
Randament EDI : **95%**.



MEMBRANE CERAMICE PENTRU PURIFICAREA APEI DE INJECTIE IN SONDELE PETROLIERE



INSTALATIE DE MICROFILTRARE A APEI MF-D

Delta Dunarii

Mila 29 – Complex LAGUNA

Debit mediu : 400 – 500 l/h;

Capacitate: 200.000 l apa / set cartuse



INSTALATIE DE PURIFICARE A APELOR REZIDUALE

S.C. CROMSTEEL – Targoviste



INSTALATIE DE PURIFICARE A APEI DIN PANZA FREATICA DEGRADATA

In curs de amplasare: Comuna Bucsani- Dambovita