

---

# НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

## Часть 1

(обзор)

*А.М. Поляков*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

В работе представлен обзор литературных данных, посвященных процессу первапорационного разделения жидких смесей. В частности, рассмотрены основные этапы развития первапорации и представлены общие принципы разработки первапорационного процесса. Рассмотрены основные задачи разделения и проведен сравнительный анализ первапорации с альтернативными способами и методами разделения жидких смесей. Показана перспективность использования первапорации для решения таких задач разделения как дегидратация органических растворителей, очистка сточных вод, разделение азеотропных смесей и смесей близкикопящих компонентов и др. Систематизированы и сопоставлены основные способы модификации полимерных первапорационных мембран и полимеров, применяемые для изменения их транспортных и эксплуатационных характеристик.

*Ключевые слова:* первапорация, испарение через мембрану, разделение жидких смесей, полимерные мембраны, модификация мембран.

In the paper the literature data review of liquid mixtures separation by pervaporation is presented. In particular the main phases of pervaporation development and total principles of elaboration of pervaporation process are considered. The main objects of separation are examined and comparative analysis of pervaporation and alternative methods of liquids separation has been carried out. The perspectives of using of pervaporation for such processes as organic solvents dehydration, waste treatment, separation of azeotropic mixtures and mixtures of liquids with similar temperatures of boiling are shown. The total ways of modification of polymeric pervaporation membranes and polymers for improving of their transport and operation characteristics have been systematized.

*Key words:* pervaporation, liquid mixtures separation, polymeric membranes, membrane modification

## Введение

Мембранные процессы разделения жидких смесей уже показали свою высокую эффективность в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. При этом применение мембранной технологии позволяет не только решать технологические задачи, но и предотвращать экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды.

Одним из мембранных процессов разделения жидких смесей, еще ограниченно применяемым в промышленных масштабах, является первапорация. Процесс первапорации позволяет эффективно разделять различные водно-органические смеси (очистку сточных вод и осушку органических растворителей) и смеси органических веществ. Перспективность первапорации связана как с актуальностью решаемых задач, так и с высокой эффективностью процесса первапорации по сравнению с другими про-

цессами разделения, с возможностью разделения азеотропных смесей, малой энергоемкостью, безреагентностью и компактностью оборудования.

Актуальными, сдерживающими промышленное применение процесса задачами являются:

- поиск и выбор мембран и мембранных материалов, отвечающих специфическим требованиям для решения определенной задачи разделения;

- выявление основных факторов, влияющих на эффективность разделения.

Трудности выбора мембранного материала для решения конкретной задачи разделения связаны как с необходимостью выбора определенного материала, оптимального для разделения определенной смеси, так и с сильным воздействием разделяемых смесей на материал мембраны, затрудняющим прогнозирование ее поведе-

ния при разделении смеси по данным о проницаемости индивидуальных компонентов.

Первапорация является многофакторным процессом с сопряженным тепломассопереносом и фазовыми переходами, таким образом, в прикладном и фундаментальном аспектах необходимо изучение различных факторов на эффективность разделения.

### 1. История развития процесса первапорации

Первапорация – это мембранный процесс разделения жидких смесей, движущей силой которого является градиент химического потенциала через непористую мембрану. При осуществлении этого процесса разделяемая смесь и концентрат являются жидкими, а пермеат проникает через мембрану в виде пара [1]. Впервые возможность разделения жидких смесей на непористых полимерных мембранах была показана Кахленбергом еще в 1906 [2]. Термин “первапорация”, был введен Кобером [3] в 1917 году, а в отечественной научной литературе этот процесс также называют испарением через мембрану [4]. Систематические исследования первапорационного разделения на гомогенных полимерных пленках начались в 50 – 60<sup>х</sup> годах прошлого века [5-7].

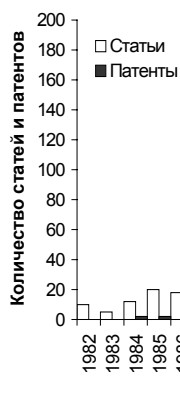
Следующий этап развития этого процесса был связан с разработкой Лозбом и Сурираджаном технологии изготовления асимметричных мембран, с тонким непористым поверхностным слоем [8, 9]. Исследования Биннинга с сотрудниками (Американская нефтяная компания) показали перспективность использования первапорации для разделения смесей углеводов и других промышленно значимых смесей [10-12], а также позволили разработать конструкции мембранных модулей и технологии изготовления первапорационных мембран [13-16]. Однако, по экономическим соображениям индустриализации процесса первапорации не произошло [17].

Начиная с середины 60-х годов, профессор Неель с сотрудниками (Университет Нанси) также начал исследования первапорационного разделения, направленные на изучение механизма процесса и оценки его экономической эффективности [18, 19]. Было показано, что эффективность разделения существенно зависит

от сродства разделяемых веществ с материалом мембраны [20], что наиболее целесообразно использовать первапорацию для извлечения компонентов с меньшей концентрацией в смеси [21], что в случае разделения азеотропных смесей первапорация может быть объединена с дистилляцией [18].

В нашей стране исследования процесса испарения через мембрану также начались в 60-х годах, например [5, 22]. Длительное время они продолжались в МХТИ (РХТУ) им. Д.И. Менделеева под руководством Ю.И. Дытнерского, которым была написана первая монография, посвященная мембранным процессам разделения жидких смесей [23], остающаяся актуальной и в наши дни. Следует особенно отметить инженерную направленность этих исследований: в частности были изучены факторы, определяющие тепловой и гидродинамический режим в напорном и дренажном каналах мембранных элементов (скорости и относительные схемы движения потоков, ориентация мембранного элемента в пространстве, формы и размеры каналов, температуры потоков и давления в каналах, концентрации разделяемых смесей и их природа и т.д.) [24-26].

Промышленная реализация процесса первапорации началась после изготовления фирмой GFT (Gesellschaft für Trenntechnik) первой промышленной первапорационной мембраны с активным слоем из сшитого поливинилового спирта (ПВС), нанесенного на пористую подложку из полиакрилонитрила (ПАН) [27]. В 1982 года фирма GFT установила в Бразилии первые пилотные первапорационные установки для осушки этилового спирта, показавшие свою конкурентоспособность по отношению к методу азеотропной дистилляции с третьим компонентом [28]. В том же году в Нанси состоялся первый международный симпозиум по первапорации, [29]. Изготовление промышленной мембраны также интенсифицировало исследования процесса, число публикаций, посвященных этому процессу, начиная с 1982 года, неуклонно возрастает [30, 31]. Количество статей, а также количество американских и европейских патентов по первапорации в период с 1982 по 2003 год представлено на рис. 1. Следует отметить, что на сегодняшний день большая часть



**Рис. 1.** Количество статей и патентов по первапорации в период с 1982 по 2003 год [30, 31]

исследований в области первапорации направлена на поиск новых мембранных материалов, а также на изучение различных способов модификации для изменения их транспортных характеристик. Что касается патентов, то здесь можно выделить четыре основные тематики: новые конструкции мембранных модулей, новые способы получения мембран, различные технологические приемы, а также использование первапорационных систем для разделения определенных смесей.

В период с 1982 по 2003 год фирма Sulzer Chemtech (GFT), лидер в сфере промышленного применения первапорации, выпустила более 60 первапорационных установок (что составляет около 90 % всех промышленных первапорационных установок в мире) для дегидратации органических растворителей (этанола, изопропанола, простых и сложных эфиров, смесей растворителей, триэтиламина) и удаления органических компонентов из воды (например, тетрахлорэтилена). Производительность установок составляет 5 – 150 м<sup>3</sup>/сутки.

## 2. Общие принципы разработки первапорационного процесса

Как было показано выше, первапорационное разделение, являясь одним из старейших мембранных процессов, ограниченно применяется в промышленности. При этом, анализ литературы показывает, что сегодня подавляющее число исследований в этой сфере направлено на изучение новых мембранных материалов и их модификацию. Однако, проблемы выбора мембранных материалов являются не единственными

ми проблемами, сдерживающими развитие и индустриализацию первапорации. Так, в работе [31] предложены общие принципы и последовательность комплексной разработки процесса первапорации:

1. Формулировка задачи разделения, включающая в себя оценку принципиальной возможности использования процесса первапорации и определение диапазонов технологических параметров и необходимой производительности установки.

2. Выбор мембран или мембранных материалов, подходящих для решения данной задачи разделения (на основании литературных и экспериментальных данных).

3. Анализ необходимости и возможностей модификации выбранных мембран и мембранных материалов для изменения их транспортных и эксплуатационных характеристик.

4. Экспериментальное исследование первапорационного разделения с выбранными объектами в определенных диапазонах технологических параметров и математическое моделирование процесса.

5. Разработка предварительной схемы процесса и ее технико-экономический анализ.

6. Разработка пилотного первапорационного модуля (с учетом дальнейшего масштабирования) и его испытания.

7. Разработка процесса разделения с учетом данных, полученных при испытаниях пилотного модуля, его моделирование и сопоставление экономических показателей предлагаемой и существующих схем разделения.

8. Внедрение разработанной схемы и ее оптимизация.

Видно, что наряду с выбором мембранных материалов, актуальными вопросами являются также изучение влияния различных параметров на эффективность разделения и изучение механизма процесса.

## 3. Задачи разделения, типы и способы первапорации

В зависимости от задачи разделения, можно выделить следующие типы первапорации [31]: гидрофильную первапорацию и органофильную первапорацию. В свою очередь органофильная

первапорация подразделяется на гидрофобную и органоселективную.

**Гидрофильная первапорация** является наиболее исследованной и развитой в прикладном отношении, она используется для решения таких задач, как дегидратация органических растворителей (например: изопропилового спирта [32], пиридина [33], уксусной кислоты [34]) и выделение воды из различных водоорганических, в том числе азеотропных, смесей (например: из смеси с этанолом [35, 36]).

Применение **гидрофобной первапорации** также широко исследовалось для очистки различных сточных вод [37, 38], удаления легколетучих органических компонентов из грунтовой и питьевой воды [39], регенерации органических компонентов в пищевой промышленности [40], разделения продуктов ферментации в биотехнологии [41, 42].

В свою очередь **органоселективная первапорация** перспективна для разделения смесей органических компонентов. При этом в качестве объектов разделения изучались такие азеотропные смеси, как: бензол-циклогексан [43], метанол – метил-трет-бутиловый эфир [44, 45], этанол – этил-трет-бутиловый эфир [46]; смеси изомеров [47, 48].

В соответствии с этими задачами разделения **гидрофильная и органоселективная первапорация** могут быть альтернативой таким процессам, как дистилляция, ректификация, азеотропная и экстрактивная ректификация, экстракция и адсорбция [23, 49]. По сравнению с этими процессами первапорация обладает рядом преимуществ:

- **Высокая эффективность процесса по сравнению с альтернативными процессами разделения и возможность разделения азеотропных смесей.** В случае первапорации эффективность разделения в основном определяется свойствами используемых мембран и условиями проведения процесса. Таким образом, физико-химические свойства разделяемых компонентов и смесей играют существенно меньшую роль, чем в других процессах разделения, что открывает возможность разделения азеотропных смесей. При этом, в случае совместного использования процессов разделения, первапорация позволяет не только увеличивать эффективность применяемого оборудования, но и

может использоваться для предазеотропного концентрирования, разрушения азеотропных смесей и постазеотропного концентрирования [50].

- **Безрегентность.** Как правило, при проведении первапорации не используются дополнительные реагенты. За исключением случаев, когда добавление этих реагентов является вынужденным приемом для увеличения селективности разделения [48, 51]. В свою очередь такие альтернативные процессы как азеотропная и экстрактивная ректификация, экстракция и некоторые другие, основаны на применении вспомогательных компонентов и их дальнейшей регенерации, что не только существенно усложняет технологию разделения, но и увеличивает потенциальную экологическую опасность производства.

- **Возможность использования низкопотенциального тепла.** Дистилляция, ректификация и первапорация являются процессами с фазовыми переходами, энергия на осуществление которых подводится с разделяемой смесью в виде тепла. При этом, в случае первапорации, в отличие от ректификации, нет необходимости нагревать разделяемую смесь до кипения, что открывает возможность использования низкопотенциального тепла [35].

- **Энергетическое совершенство процесса.** В отличие от ректификации, где вся разделяемая смесь подвергается многократному испарению, в первапорации энергия тратится только на испарение пермеата.

- **Компактность оборудования.** В ректификации поверхность контакта фаз пар – жидкость формируют за счет применения различных тарельчатых и насадочных контактных устройств. При этом, например в насадочной ректификационной колонне, удельная поверхность контакта фаз составляет  $\sim 600 \text{ м}^2/\text{м}^3$  [52]. В мембранных аппаратах удельная поверхность мембраны (которая и является поверхностью контакта фаз) может составлять до  $30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$  [53].

- **Эксплуатационные преимущества.** Модульность мембранных установок позволяет простым добавлением или отключением мембранных аппаратов увеличивать или снижать производительность по разделяемой смеси. Для

обеспечения работы мембранных аппаратов необходимо существенно меньшее количество основного оборудования, чем, например, в случае ректификационной колонны (не нужны кипятильник и холодильник кубового остатка, дефлегматор для флегмы и т.д.) [52], что упрощает как управление установкой, так и ее включение и выключение.

В свою очередь *гидрофобная первапорация* также может быть альтернативой некоторым процессам очистки сточных вод, содержащих органические компоненты. Сегодня существует несколько стратегий обработки сточных вод [54]:

- сброс в окружающую среду без очистки;
- очистка в месте выброса;
- очистка и рециркуляция;
- гибридные процессы очистки.

Ужесточение природоохранных норм делает практически недопустимым сброс сточных вод без предварительной очистки. Очистка стоков в месте выброса сопряжена с рядом технических сложностей, связанных как с их транспортировкой к месту очистки, так и с необходимостью возведения очистных сооружений на определенном удалении от основного производства. Подобная стратегия обработки стоков чаще всего используется для переработки жидких радиоактивных отходов [55, 56] и различных технологических вод металлургических производств [57]. Очистка и рециркуляция, а также гибридные процессы являются самыми рациональными способами обработки стоков. В первом случае достигается очистка воды до уровня, позволяющего ее повторное использование в производственном цикле. Во втором случае, наряду с рециркуляцией воды возможно повторное использование растворенных веществ.

Для удаления органических компонентов из сточных вод могут использоваться различные процессы. При этом применимость этих процессов обычно ограничивается некоторым диапазоном концентраций, обусловленным техническими или экономическими соображениями. Диапазоны концентраций в которых применимы некоторые процессы, используемые для очистки сточных вод представлены на рис. 2 [31].

Как видно из рисунка, в диапазоне концентрации от 10 мг/л до 1 % об. гидрофобная первапорация может конкурировать с большинством

процессов, применяемых для обработки сточных вод. При этом нижний концентрационный предел применения первапорации (10 мг/л) является результатом экономических расчетов [58] и связан только с экспоненциальным возрастанием необходимой поверхности мембраны при работе с меньшими концентрациями. Еще одно ограничение применения первапорации связано с селективностью мембран, которая может не обеспечивать достаточную эффективность очистки. В этом случае целесообразно объединять первапорацию с другими процессами, для формирования гибридных процессов, позволяющих эффективно решать задачу разделения [59, 60].

Краткое сопоставление некоторых процессов, применяемых для обработки сточных вод, представлено в табл. 1.

Кроме рассмотренных на рис. 2 и в таблице 1 процессов, для обработки сточных вод, содержащих органические компоненты, могут также применять биологическую очистку [82, 83], фазовое разделение [84], сжигание [85], озонирование и обработку ультрафиолетовым излучением [86, 87].

Биологическая очистка позволяет эффективно снижать концентрацию органических веществ до 1 мг/л, однако, для достижения высоких степеней очистки необходимо существенное увеличение габаритов применяемого оборудования. При этом рециркуляция органических компонентов невозможна.

Фазовое разделение основано на ограниченной растворимости ряда органических компонентов в воде и, следовательно, имеет концентрационные ограничения, зависящие от физико-химических свойств выделяемых компонентов. К достоинствам этого метода можно отнести простоту оборудования и возможность рециркуляции органических компонентов.

Сжигание используется только при маленьком объеме сточных вод и высокой концентрации органических компонентов, выделение которых другими методами невозможно или нецелесообразно.

Озонирование и обработка ультрафиолетовым излучением являются относительно новыми процессами очистки сточных вод, основанными на окислительном разложении органических компонентов. Их достоинство – возможность работы в широких диапазонах концентраций и

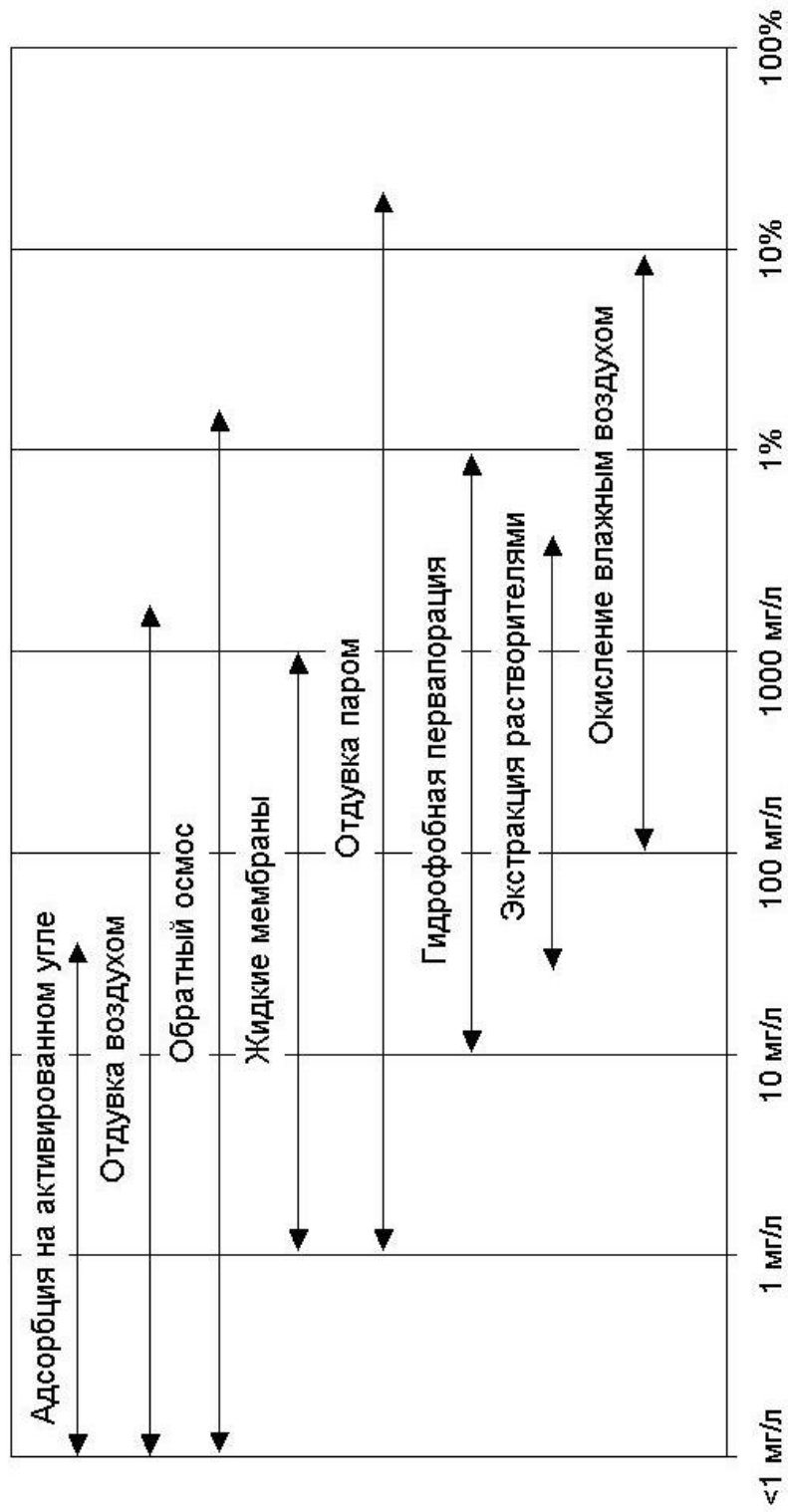


Рис. 2. Концентрационные диапазоны применения некоторых процессов обработки сточных вод.

**Таблица 1.** Сопоставление некоторых процессов, применяемых для обработки сточных вод.

Процесс	Характеристика процесса	Литература
Адсорбция на активированном угле	<p>Как правило, используется только при маленьком объеме отходов.</p> <p>(-) Регенерация адсорбентов приводит к усложнению технологической схемы и создает новые потоки отходов</p> <p>(-) Рециркуляция органических компонентов невозможна</p>	[61-63]
Отдувка воздухом	<p>Как правило, используется при большом объеме отходов в широком диапазоне концентраций.</p> <p>(+) Простота аппаратного оформления процесса.</p> <p>(-) Возможно удаление только органических компонентов с высокой летучестью.</p> <p>(-) Загрязнение окружающей среды газообразными выбросами.</p> <p>(-) Рециркуляция органических компонентов невозможна</p>	[64, 65]
Адсорбция на активированном угле	<p>Как правило, используется только при маленьком объеме отходов.</p> <p>(-) Регенерация адсорбентов приводит к усложнению технологической схемы и создает новые потоки отходов</p> <p>(-) Рециркуляция органических компонентов невозможна</p>	[61-63]
Отдувка воздухом	<p>Как правило, используется при большом объеме отходов в широком диапазоне концентраций.</p> <p>(+) Простота аппаратного оформления процесса.</p> <p>(-) Возможно удаление только органических компонентов с высокой летучестью.</p> <p>(-) Загрязнение окружающей среды газообразными выбросами.</p> <p>(-) Рециркуляция органических компонентов невозможна</p>	[64, 65]
Обратный осмос	<p>Используется в широком диапазоне производительностей и концентраций растворенных веществ.</p> <p>(+) Модульность мембранных установок позволяет работать с переменной производительностью по обрабатываемой воде.</p> <p>(+) Возможна рециркуляция органических компонентов.</p> <p>(-) Для достижения низких концентраций необходима большая поверхность мембран.</p> <p>(-) При обработке сточных с высокой концентрацией необходимо работать при высоких давлениях.</p> <p>(-) Для предотвращения загрязнения мембран необходима специальная предочистка сточной воды.</p>	[66-68]
Жидкие мембраны	<p>Как правило, используется при маленьком объеме отходов.</p> <p>(+) Возможна рециркуляция органических компонентов.</p> <p>(-) Велико число вспомогательных операций, что приводит к усложнению технологической схемы.</p>	[59, 69]

Отдувка паром	Как правило, используется при большом объеме отходов в широком диапазоне концентраций. (+) Простота аппаратного оформления процесса. (+) Возможно удаление органических компонентов с низкой летучестью. (-) Загрязнение окружающей среды газообразными выбросами. (-) Рециркуляция органических компонентов невозможна. (-) Высокие энергетические затраты.	[70-72]
Гидрофобная первапорация	Возможно использование в широком диапазоне производительности по обрабатываемой воде. (+) Модульность мембранных установок позволяет работать с переменной производительностью по обрабатываемой воде. (+) Возможна рециркуляция органических компонентов.	[73-75]
Экстракция растворителями	Используется при большом объеме отходов при относительно высоких концентрациях органических компонентов. (-) Невозможно достичь низкой концентрации органических веществ, достаточной для сброса в окружающую среду. (-) Регенерация растворителей приводит к усложнению технологической схемы и создает новые потоки отходов. (+) Возможна рециркуляция органических компонентов.	[76, 77]
Окисление влажным воздухом	Как правило используется только при маленьком объеме отходов. (+) Простота аппаратного оформления процесса. (-) Рециркуляция органических компонентов невозможна	[78-81]

составов сточных вод. Но при их проведении требуется предварительная подготовка обрабатываемой воды и непрерывный мониторинг очищаемой воды. При этом рециркуляция органических компонентов невозможна.

Таким образом, основными преимуществами применения гидрофобной первапорации для очистки сточных вод являются:

- возможность работы в широком диапазоне производительности по обрабатываемой воде и широком диапазоне концентраций органических компонентов;
- возможность достаточно полного удаления органических компонентов, при этом и вода и органические компоненты могут повторно использоваться;
- процесс проводится в области умеренных температур и давлений без использования дополнительных компонентов.

#### Способы первапорации

Для поддержания движущей силы процесса первапорации на высоком уровне необходимо обеспечить благоприятные условия для удаления пермеата от поверхности мембраны, обра-

щенной к дренажу и предотвратить конденсацию его паров на этой поверхности.

Существует несколько способов поддержания движущей силы для обеспечения стационарного разделения, при этом обычно процесс первапорации проводят тремя различными способами (рис. 3):

1. Вакуумная первапорация;
2. Термопервапорация;
3. Перапорация с газом-носителем (в поток газа-носителя).

*При вакуумной первапорации* движущая сила поддерживается вакуумированием подмембранного пространства. При этом остаточное давление в дренаже должно быть существенно ниже давления насыщенных паров компонентов при температуре разделения, чтобы они оставались в парообразном состоянии. Использование откачивания предполагается только для компенсации возможных протечек воздуха в систему. Наличие неконденсирующихся газов (например, воздуха) в дренажном канале существенно влияет на характеристики первапорационного разделения [35]. Присутствие воздуха резко снижает интенсивность конден-



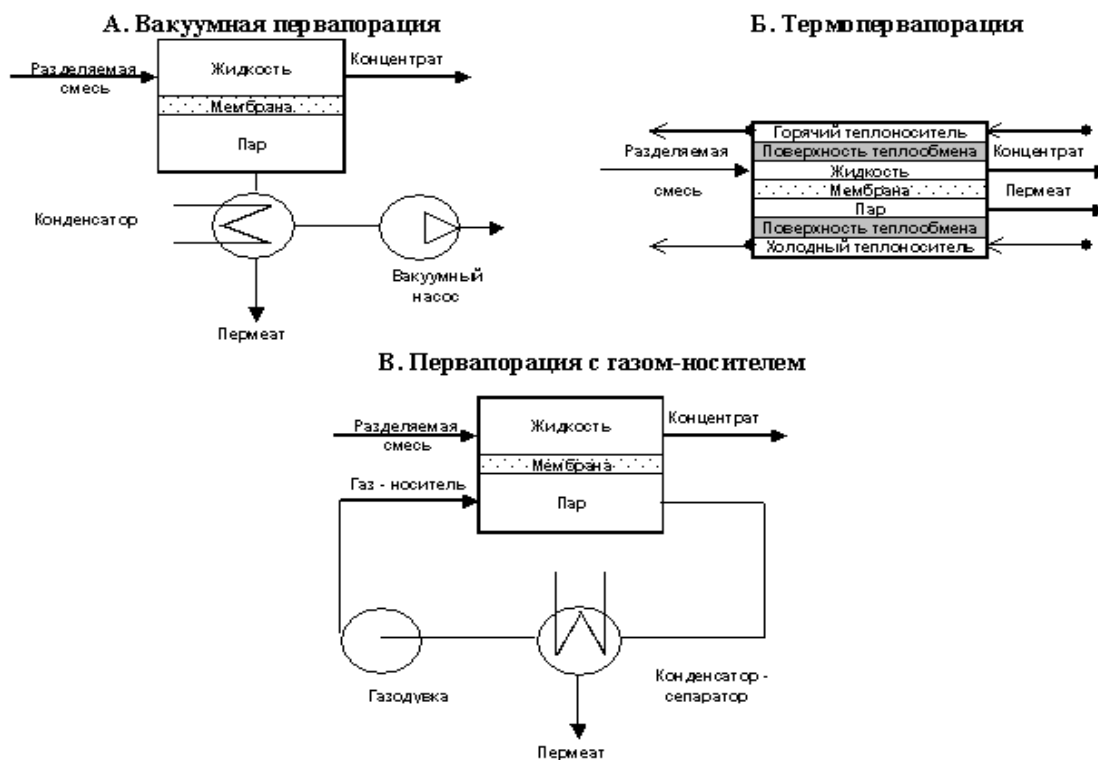


Рис. 3 Способы проведения первaporation

сации паров пермеата, так как при этом скорость конденсации определяется скоростью диффузии паров к поверхности конденсации через слой воздуха, образующийся у этой поверхности. Благодаря простоте реализации и минимальной потребности в оборудовании, в промышленности обычно используется именно вакуумная первaporation.

**В случае термопервaporation\*** разность парциальных давлений поддерживается созданием градиента температуры через мембрану (при этом температура разделяемой смеси значительно превышает температуру пермеата). В некоторых системах устройства нагрева разделяемой смеси и охлаждения пермеата располагают параллельно мембране, и таким образом происходит непрерывный нагрев разделяемой смеси и конденсация паров пермеата на охлаждаемой поверхности, расположенной на некотором расстоянии от мембраны [89].

*\*Здесь следует отметить, что термин термопервaporation также используется в отечественной научной литературе, например, в работе [88], для процесса мембранной дистилляции на композитных мембранах с непо-*

*ристым активным слоем, защищающим гидрофобную мембрану от смачивающих агентов.*

**При первaporation с газом-носителем\*\*** перепад парциального давления поддерживается за счет удаления пермеата от поверхности мембраны, обращенной к дренажу при помощи потока инертного газа-носителя. Так как этот газ может быть нагрет, появляется возможность подвода тепла для испарения пермеата. Этот способ реализации первaporation требует наибольшего количества оборудования, и поэтому пока ограниченно используется даже в лабораторных исследованиях. Однако, именно первaporation с газом-носителем представляет определенный интерес с точки зрения возможности автоматизации исследований, при этом, система объединяющая первaporationную установку, хроматограф и компьютер позволяет [17]:

- избегать потерь вещества и вредной конденсации водяного пара, которые могут произойти во время открытия ловушки, содержащей пермеат;

- увеличивать точность времени отбора проб;

- сокращать время измерения (отбираемая масса порядка миллиграмма);
- выявлять срок стабилизации мембраны;
- характеризовать низкопроницаемые пленки (более короткое время измерения).

При промышленной реализации первапорации с газом-носителем возможно организовать замкнутый цикл циркуляции по газу (что позволит минимизировать загрязнения окружающей среды разделяемыми компонентами), однако при этом становятся существенными проблемы с выбором достаточно эффективной конструкции конденсатора, в котором должна происходить конденсация паров пермеата в избытке газа-носителя.

*\*\*В качестве носителя, удаляющего пермеат с поверхности мембраны, может также использоваться жидкость, при этом процесс называют осмотической дистилляцией [90], однако, при его осуществлении велики теплопотери за счет интенсивного теплообмена между разделяемой жидкостью и потоком жидкого носителя, а также возникает необходимость последующего выделения различными способами пермеата из этой жидкости [91].*

#### **4. Способы модификации первапорационных мембран и полимеров**

Модификация полимеров и мембран используется в случае необходимости улучшения их транспортных и эксплуатационных характеристик. При этом все способы модификации можно условно разделить на физические, в результате которых изменяются физические свойства, и химические, изменяющие химическую структуру под действием различных физических и физико-химических воздействий. В свою очередь по степени воздействия способы модификации могут быть объемными, изменяющими свойства во всем объеме, и поверхностными, изменяющими свойства поверхности. Последние, как правило, используются именно для модификации мембран. Некоторые способы модификации представлены на рис. 4.

Введение наполнителей (цеолитов и солей), как правило, используется для увеличения селективности и потока как в случае разделения водно-органических смесей [92-94], так и в случае разделения смесей органических компонентов различных классов [95, 96]. Существующее

многообразие коммерчески доступных цеолитов [97, 98] и силикалитов [99] делает этот способ модификации достаточно универсальным. В случае же наполнения мембран неорганическими солями существует опасность выщелачивания добавок при контакте мембраны с разделяемой жидкостью [100].

Введение нелетучих добавок (с содержанием компонентов не более 5 % масс) в отливочный раствор позволяет уменьшить число технологических операций и количество оборудования необходимого для модификации мембран [101]. Во время испарения растворителя добавки самопроизвольно перемещаются к поверхности формируемой мембраны и модифицируют ее поверхность, незначительно изменяя физические свойства полимера [102]. При этом, как правило, увеличивается селективность и незначительно снижается проницаемость, а также снижается загрязняемость мембраны [103].

Использование гомогенных смесей полимеров (полимеры совместимы во всем диапазоне составов), как правило, позволяет получать мембраны с большей селективностью и проницаемостью [104, 105], а также с улучшенными механическими свойствами и более стабильные в контакте с разделяемыми смесями [106], чем мембраны из каждого из полимеров в отдельности. При этом часто смеси обнаруживают свойства промежуточные между свойствами образующих смесь полимеров [107-109].

Пожалуй, самым распространенным способом модификации является сшивание [110-112], которое используется, прежде всего, для улучшения эксплуатационных характеристик мембран (химической и термической устойчивости) при контакте с разделяемыми смесями [113-116], а также для увеличения селективности разделения, за счет снижения подвижности полимерных цепей [117].

К достоинству некоторых способов функционализации поверхности мембран (галогенирование, сульфирование и т.д.) прежде всего можно отнести возможность обработки мембран непосредственно в мембранном аппарате [118 - 120]. При этом, например фторирование не только улучшает транспортные характеристики, но и повышает устойчивость мембран к воздействию температуры и коррозионно-агрессивных сред. Однако, при этом способе модификации

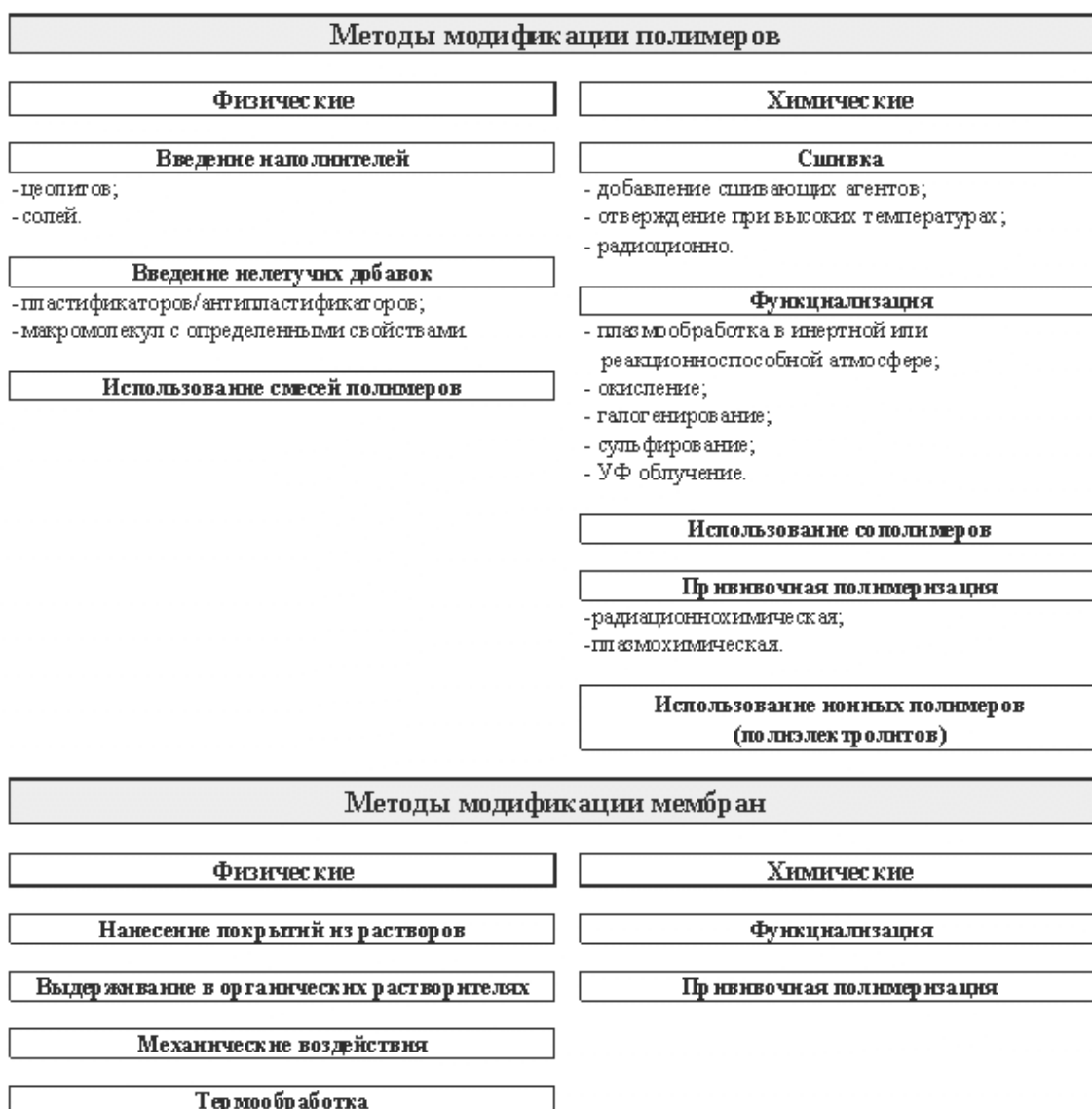


Рис. 4. Некоторые способы модификации полимеров и мембран для первапорации

появляется необходимость постмодификационной обработки мембраны для удаления продуктов взаимодействия мембраны и модифицирующего агента.

Перспективным направлением модификации является также использование в качестве мембранных материалов сополимеров. При этом варьирование состава позволяет изменять транспортные и эксплуатационные характеристики в широких пределах [121-126].

Использование прививочной полимеризации наиболее перспективно, если исходная полимерная матрица является частично кристаллической [21, 127]. Кристаллиты препятствуют избыточному набуханию мембраны, а, следова-

тельно, и потере селективности. Для получения селективных мембран необходимо осуществлять прививку по всей толщине полимерной матрицы [128-130].

Использование ионных полимеров в качестве материалов первапорационных мембран наиболее перспективно в случае осушки органических растворителей и разделения смесей компонентов различных классов (полярных и неполярных веществ) [131, 132]. Формирование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) основано на электростатическом взаимодействии между электролитами противоположных знаков. Существует несколько способов приготовления ПЭК, например:

- смешивание катионных и анионных поли-  
электролитов для достижения высокой селек-  
тивности [133];

- одновременная поверхностная реакция  
между полиэлектролитами [134-136]

При этом для получения тонких слоев ис-  
пользуется плазмообработка [137-141].

Контролируемое изменение структуры  
мембраны в рабочих условиях возможно с ис-  
пользованием таких методов модификации как  
выдерживание в органических растворителях,  
различные механические воздействия и термо-  
обработка [142].

В зависимости от объектов и задач рас-  
смотренные методы модификации могут при-  
меняться как индивидуально, так и комплексно  
[113, 116, 128, 143-147].

### Литература

1. *W.J.Koros, Y.H.Ma, T.Shimidzu*, Terminology for membranes and membrane processes, *J. Membr. Sci.*, 120 (1996) 149.
2. *L.J. Kahlenberg*, *J. Phys. Chem.*, 10 (1906) 141.
3. *P.A. Kober*, Pervaporation, perstillation and percrystallization, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 944.
4. *Волков В. В.* Разделение жидкостей испарением через полимерные мембраны, *Известия А. Н., серия хим.*, 2 (1994) 208.
5. *Кузнецов В. В., Малюсов В. А.*, Разделение жидких смесей с помощью целлофана, *Хим. пром.*, 5 (1962) 39.
6. *M. Kucharski, J. Stelmazek*, Separation of liquid mixture by permeation, *Int. Chem. Eng.* 7 (1967) 618-622.
7. *R.Y.M. Huang, V.J.C. Lin*, Separation of liquid mixtures by using polymer membranes I. Permeation of binary organic liquid mixtures through polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1968) 2615.
8. *S. Loeb, S. Sourirajan*, Seawater demineralisation by means of an osmotic membrane, *UCLA Department of Engineering*, 1960, pp. 60-66.
9. *S. Loeb, S. Sourirajan*, High flow porous membranes for separating water from saline solution, *US Patent* 3,133,132 (1964).
10. *R.C. Binning, R.J. Lee, J.F. Jennings, E.C. Martin*, Separation of liquid mixtures by permeation. *Indus. Eng. Chem.* 53 (1961), p. 45.
11. *R.C. Binning, R.J. Lee, J.F. Jennings, E.C. Martin*, Separation of liquid mixtures by permeation. Liquid-phase permeation through thin plastic films has commercial potential for separating azeotropes and other organic mixtures. *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961), p. 47.
12. *R.C. Binning, R.J. Lee*, Separation of azeotropic mixtures, *US Patent* 2,953,502 (1960).
13. *R.C. Binning, J.M. Stuckey*, Method of separating hydrocarbons using ethyl cellulose permselective membrane, *US Patent* 2,958,657 (1960)
14. *J.F. Jennings, R.C. Binning*, Organic chemical reactions involving liberation of water, *US Patent* 2,956,070 (1960).
15. *R.C. Binning, W.F. Johnston*, Aromatic separation process, *US Patent* 2,970,106 (1961)
16. *R.C. Binning, J.F. Jennings, E.C. Martin*, Separation technique through a permeation membrane, *US Patent* 2,985,588 (1961).
17. *J. Neel*, Pervaporation, *Lavoisier Tec&Doc*, Paris, 1997.
18. *J. Neel, P. Aptel and R. Clement*, Basic aspects of pervaporation. *Desalination* 53 (1985), pp. 297-326.
19. *J. Neel*, Introduction to pervaporation, in: *R.Y.M. Huang (Ed.)*, Pervaporation Membrane Separation Processes, *Elsevier*, Amsterdam, 1991, pp. 1-109.
20. *Q.T. Nguyen, J. Neel, R. Clement and L. Leblanc*, Fractionation of a binary-liquid mixture by continuous pervaporation. *J. Membr. Sci.* 15 (1983), pp. 43-62.
21. *P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowics, G. Morel, J. Neel*, Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetra-fluoro-ethylene) films. I. Some fractionations of liquid mixtures by pervaporation. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972), p. 1061.
22. *Бабенков А. А., Плановский А. Н., Мартюшин И. Г.*, Обезвоживание смеси изопропанол - вода с помощью целлофана, *Хим. пром.*, 8 (1966) 45.
23. *Дытнерский Ю.И.*, Мембранные процессы разделения жидких смесей, *М., Химия*, 1975, 229 стр.
24. *Дытнерский Ю. И., Головин В. Н., Кочергин Н. В., Кочаров П. Г., Ильин Л. И.*, Исследование гидродинамических факторов при разделении жидких смесей с помощью полимерных пленок, *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева.*, 51 № 1 (1966) 39.
25. *Эльберт А. А., Дытнерский Ю. И., Кононов Н. Ф.*, Влияние свойств компонентов жидких однородных смесей на скорость и селективность их разделения с помощью полиэтиленовых пленок, *Журн. прикл. хим.*, 41 №8 (1968) 1790.
26. *Эльберт А. А., Дытнерский Ю. И., Кононов Н. Ф.*, Влияние условий отвода паров, проникших через пленку, и физических свойств компонентов смеси на коэффициент разделения двойных смесей углеводородов, *Журн. прикл. хим.*, 41. №10 (1968) 2240.
27. *H.E.A. Brusckke*, Mehrschichtige Membran und ihre Verwendung zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen nach dem Pervaporationsverfahren, *German Patent* DE 3220570 A1, 1983.
28. *Дытнерский Ю. И., Быков И. Р., Акобян А. А. и др.* Разделение жидких смесей испарением через мембрану и мембранной дистилляцией. *М.: НИИТЭХим.* 1989.
29. *European Workshop on Pervaporation*, Nancy, 21-22 September 1982.
30. *A. Jonquieres, R. Clement, P. Lochon, J. Neel, M. Dresch, B. Chretien*, Industrial state-of-the-art of per-

- vaporation and vapour permeation in the western countries, *J. Membr. Sci.* 206 (2002) 87-117.
31. *F. Lipnizki, S. Hausmanns, P.K. Ten, R.W. Field, G. Laufenberg*, Organophilic pervaporation: prospects and performance, *Chem. Eng. J.* 73 (1999) 113-129.
  32. *R.Y.M. Huang, X. Feng*, Dehydration of isopropanol by pervaporation using aromatic polyetherimide membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 28 (1993) 2035.
  33. *E. Drioli, S. Zhang, A. Basile*, On the coupling effect in pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 81 (1993) 43.
  34. *N. Durmaz-Hilmioglu, A. E. Yildirim, A. S. Sakaoglu, S. Tulbentci*, Acetic acid dehydration by pervaporation, *Chem. Eng. Proc.*, 40 (2001) 263.
  35. *Дытнерский Ю.И., Быков И.П.*, Испарение через мембрану как альтернатива азеотропной ректификации, *Хим. Пром.*, 8 (1989) 569.
  36. *M. Marin, K. Kalantzi, H. Gibert*, Pervaporation process: membrane conditioning and experimental mass transfer analysis, *J. Membr. Sci.*, 74 (1992) 105.
  37. *K. Meck, R. N. Lichtenthaler*, Hybrid process using pervaporation for the removal of organics from process and waste water, *J. Membr. Sci.*, 113 (1996) 81.
  38. *T.A.C. Oliveira, J.T. Scarpello, A.G. Livingston*, Pervaporation-biological oxidation hybrid process for removal of volatile organic compounds from wastewaters, *J. Membr. Sci.*, 195 (2002) 75.
  39. *S. I. Semenova, H. Ohya, K. Soontarapa*, Hydrophilic membranes for pervaporation: an analytical review, *Desalination*, 110 (1997) 251.
  40. *H.O.E. Karlsson, G. Tragardh*, Applications of pervaporation in food processing, *Trends in Food Science & Technology*, 7 (1996) 78.
  41. *F. Lipnizki, S. Hausmanns, G. Laufenberg, R. Field, B. Kunz*, Use of Pervaporation-Bioreactor Hybrid Processes in Biotechnology, *Chem. Eng. Tech.* 23 (2000) 569.
  42. *K. Kargupta, S. Datta, S.K. Sanyal*, Analysis of the performance of a continuous membrane bioreactor with cell recycling during ethanol fermentation, *Biochem. Eng. J.*, 1 (1998) 31.
  43. *J.P. Garcia Villaluenga, A. Tabe-Mohammadi*, A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes, *J. Membr. Sci.*, 169 (2000) 159.
  44. *M. Yoshikawa, T. Yoshioka, J. Fujime, A. Murakami*, Pervaporation separation of MeOH/MTBE through agarose membranes, *J. Membr. Sci.*, 178 (2000) 75.
  45. *S.G. Kim, G.T. Lim, J. Jegal, K.H. Lee*, Pervaporation separation of MTBE (methyl tert-butyl ether) and methanol mixtures through polyion complex composite membranes consisting of sodium alginate/chitosan, *J. Membr. Sci.*, 174 (2000) 1.
  46. *G. S. Luo, M. Niang, P. Schaezel* Separation of ethyl tert-butyl ether-ethanol by combined pervaporation and distillation, *Chem. Eng. J.*, 68 (1997) 139.
  47. *C. L. Flanders, V. A. Tuan, R. D. Noble, J. L. Falconer*, Separation of C6 isomers by vapor permeation and pervaporation through ZSM-5 membranes, *J. Membr. Sci.*, 176 (2000) 43.
  48. *R.W. Wytcherley, F. P. McCandless*, The separation of meta- and para-xylene by pervaporation in the presence of CBr4, a selective feed-complexing agent, *J. Membr. Sci.*, 67 (1992) 67.
  49. *R.Y.M. Huang*, Pervaporation Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, 1991.
  50. *A. E. Jansen, W. F. Versteeg, B. van Engelenburg, J. H. Hanemaaijer, B. Ph. ter Meulen*, Methods to improve flux during alcohol/water azeotrope separation by vapor permeation, *J. Membr. Sci.* 68 (1992) 229.
  51. *E.G. Heisler, A.S. Hunter, J. Siciliano, R.H. Treadway*. *Science* 124 (1956), p. 77-78.
  52. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию, под редакцией Ю.И. Дытнерского, Москва, Химия, 1991, 496.
  53. *M. Mulder*, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
  54. *A.C.M. Franken, A.G. Fane*, *Environ. Protection Bull.* 14 (1991) 20.
  55. *Дытнерский Ю. И., Карлин Ю. В., Кропотов В. Н.*, Перспективы использования мембранной дистилляции для переработки жидких радиоактивных отходов, *Атом. эн.*, 1993, Т, 75, №5, с. 345 - 350.
  56. *G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, A.G. Chmielewski*, Membrane processes in nuclear technology-application for liquid radioactive waste treatment, *Separation and Purification Technology*, vol. 22-23, 2001, 617-625.
  57. *M. Tomaszewska, M. Gryta, A. W. Morawski*, Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation, *Separation and Purification Technology*, vol. 22-23, 2001, 591-600.
  58. *F. Lipnizki, R.W. Field*, *Int. Conf. on Membrane Science and Technology*, Beijing, China, 1998, pp 621-163.
  59. *D. Yang, S. Majumdar, S. Kovenklioglu, K. K. Sirkar*, Hollow fiber contained liquid membrane pervaporation system for the removal of toxic volatile organics from wastewater, *Journal of Membrane Science*, Vol. 103, № 3, 1995, Pages 195-210.
  60. *T. A. C. Oliveira, J. T. Scarpello, A. G. Livingston*, Pervaporation-biological oxidation hybrid process for removal of volatile organic compounds from wastewaters, *Journal of Membrane Science*, 195, № 1, 2002, 75-88.
  61. *A. Bemnowska, R. Petech, E. Milchert*, Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 265, № 2, 2003, 276-282.
  62. *F. R. Kolb, P. A. Wilderer*, Activated carbon membrane biofilm reactor for the degradation of volatile organic pollutants, *Water Science and Technology*, Vol. 31, № 1, 1995, 205-213.
  63. *K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan*, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Science and Technology*, Vol. 36, № 2-3, 1997, 189-196.

64. S. H. Lin, C. D. Kiang, Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 97, № 1-3, 2003, 159-171.
65. M. H. Dahlan, X.H. Xing, Y. Yoshikawa, K. Matsu-moto, Analysis of a Simple Biodegradation Process for the Removal of Volatile Organic Chemicals from Wastewater Based on a Gas Stripping Principle, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 87, № 4, 1999, 519-524.
66. A. Bodalo-Santoyo, J. L. Gomez-Carrasco, E. Gomez-Gomez, F. Maximo-Martin, A. M. Hidalgo-Montesinos, Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater, *Desalination*, Vol. 155, № 2, 2003, 101-108.
67. B. Nicolaisen, Developments in membrane technology for water treatment, *Desalination*, Vol. 153, № 1-3, 2003, 355-360.
68. A. P. Padilla, E. L. Tavani, Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis, *Desalination*, Vol. 126, № 1-3, 1999, 219-226.
69. R. Devulapalli, F. Jones, Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 70, № 3, 1999, 157-170.
70. M. Minhalma, M. N. de Pinho, Development of nano-filtration/steam stripping sequence for coke plant wastewater treatment, *Desalination*, Vol. 149, № 1-3, 2002, 95-100.
71. T. Bilstad, Nitrogen separation from domestic wastewater by reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, Vol. 102, 1995, 93-102.
72. R. Marr, M. Koucar, *Int. Chem. Eng.*, 33 (3) (1993) 416-425.
73. M. Peng, L. M. Vane, S. X. Liu, Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 98, № 1-3, 2003, 69-90.
74. F. Lipnizki, R. W. Field, Integration of vacuum and sweep gas pervaporation to recover organic compounds from wastewater, *Separation and Purification Technology*, Vol. 22-23, 2001, 347-360.
75. W. Ji, A. Hilaly, S. K. Sikdar, S.T. Hwang, Optimization of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water, *Journal of Membrane Science*, Vol. 97, 1994, 109-125.
76. F. X. Pierre, I. Souchon, M. Marin, Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction, *Journal of Membrane Science*, Vol. 187, № 1-2, 2001, 239-253.
77. S. E. Kentish, G. W. Stevens, Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 84, № 2, 2001, 149-159.
78. H. Debellefontaine, J. N. Foussard, Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe, *Waste Management*, Vol. 20, № 1, 2000, 15-25.
79. S. T. Kolaczowski, P. Plucinski, F. J. Beltran, F. J. Rivas, D. B. McLurgh, Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 73, № 2, 1999, 143-160.
80. F. Luck, Wet air oxidation: past, present and future, *Catalysis Today*, Vol. 53, № 1, 1999, 81-91.
81. D. Mantzavinos, E. Lauer, M. Sahibzada, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, Assessment of partial treatment of polyethylene glycol wastewaters by wet air oxidation, *Water Research*, Vol. 34, № 5, 2000, 1620-1628.
82. D. Mantzavinos, M. Sahibzada, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, K. Hellgardt, Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment, *Catalysis Today*, Vol. 53, № 1, 1999, 93-106.
83. L. K Wang, L. Kurylko, O. Hrycyk, Biological process for groundwater and wastewater treatment, *Biotechnology Advances*, Vol. 14, № 4, 1996, 530.
84. N. Narkis, S. Henefeld-Fourrier, M. Rebhun, Volatile organic acids in raw wastewater and in physico-chemical treatment, *Water Research*, Vol. 14, № 9, 1980, 1215-1223.
85. Y. Ono, I. Somiya, T. Kawaguchi, S. Mohri, Evaluation of toxic substances in effluents from a wastewater treatment plant, *Desalination*, Vol. 106, № 1-3, 1996, 255-261.
86. A. Cassano, R. Molinari, M. Romano, E. Drioli, Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review, *Journal of Membrane Science*, Vol. 181, № 1, 2001, 111-126.
87. A. Imai, T. Fukushima, K. Matsushige, Y. H. Kim, K. Choi, Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants, *Water Research*, Vol. 36, № 4, 2002, 859-870.
88. Стариков Е. Н., Теория мембранной дистилляции при применении двухслойных мембран, *Хим. и технол. воды.*, 1990, Т. 12, №4.
89. Marriott J., Sørensen E.; The optimal design of membrane systems, *Chem. Eng. Sci.* – 2003. – V. 58, № 22. – pp. 4991 – 5004.
90. K. W. Lawson, D. R. Lloyd, Membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 124, № 1, 1997, 1-25.
91. M. Celere, C. Gostoli, The heat and mass transfer phenomena in osmotic membrane distillation, *Desalination*, Vol. 147, № 1-3, 2002, 133-138.
92. M. Goldman, D. Frankel, G. Levin, A zeolite-polymer membrane for the separation of ethanol-water azeotrope, *J. Appl. Polym. Sci.* 37 (1989) 1791.
93. J.P. Boom, I.G.M. Punt, H. Zwijnenberg, R. Boer, D. Bargeman, C.A. Smolders, H. Strathmann, Transport through zeolite filled polymeric membranes, *J. Membr. Sci.* 138 (1998) 237-258.
94. Q. Liu, R.D. Noble, J.L. Falconer, H.H. Funke, Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane, *J. Membr. Sci.* 117 (1996) 163.

95. J.F. Smetana, J.L. Falconer, R.D. Noble, Separation of methyl ethyl ketone from water by pervaporation using a silicalite membrane, *J. Membr. Sci.* 114 (1996) 127.
96. H. Kita, T. Inoue, K. Tanaka, K. Okamoto, Na-Y zeolite membrane for the pervaporation separation of methanol-methyl-tert-butyl-ether mixtures, *Chem. Commun.* (1997) 45.
97. E. Okumu.s, T. Gurkan, L. Y.Imaz, Development of a mixed-matrix membrane for pervaporation, *Sep. Sci. Technol.* 29 (1994) 2451-2473.
98. Z. Gao, Y. Yue, W. Li, Application of zeolite-filled pervaporation membrane, *Zeolites* 16 (1996) 70-74.
99. W. Ji, S.K. Sindar, Pervaporation using adsorbent-filled membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1124-1132.
100. A.E. Jansen, W.F. Versteeg, B. van Engelenburg, J.H. Hanemaaijer, *Gas separation Technology.*, Elsevier Sci. Publ. B.V. 1990. P.413.
101. T. Matsuura, P. Santerre, R.M. Narbaitz, V.A. Pham, Y. Fang, H. Mahmud, F. Baig, Membrane composition and method of preparation, US Patent, 5954966, 1999.
102. Y. Fang, V.A. Pham, T. Matsuura, J.P. Santerre, R.M. Narbaitz, Effect of surface-modifying macromolecules and solvent evaporation time on the performance of polyethersulfone membranes for the separation of chloroform/water mixtures by pervaporation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54 (1994) 1937-1943.
103. A. Hamza, V.A. Pham, T. Matsuura, J.P. Santerre, Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications, *J. Membr. Sci.*, 131 (1997) 217-227.
104. M. Niang, G. Luo, P. Schaetzel, Pervaporation separation of methyl tert-butyl ether/methanol mixtures using a high-performance blended membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 875-882.
105. A.A. Bhat, V.G. Pangarkar, Methanol-selective membranes for the pervaporative separation of methanol-toluene mixtures, *J. Membr. Sci.* 167 (2) (2000) 187-201.
106. R. Jiratananon, A. Chanachai, R.Y.M. Huang, D. Utapap, Pervaporation dehydration of ethanol-water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes. I. Effect of operating conditions, *J. Membr. Sci.* 195 (2002) 143-151.
107. Q.T. Nguyen, L.L. Blanc, J. Neel, Preparation of membranes from polyacrylonitrile-polyvinylpyrrolidone blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water-organic liquid mixtures, *J. Membr. Sci.* 22 (1985) 245-255.
108. Y.M. Lee, K. Won, Pervaporation separation of water-ethanol through modified PAN membranes, *Polym. J.* 22 (1990) 578-586.
109. C. Vauclair, H. Tarjus, P. Schaetzel, Permselective properties of PVA-PAA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 125 (1997) 293-301.
110. M. Yoshikawa, T. Wano, T. Kitao, Specialty polymeric membranes. Modified polybutadiene membranes for alcohol separation, *J. Membr. Sci.* 76 (1993) 255-259.
111. H.L. Hu, K.R. Lee, J.Y. Lail, Chemical-modified nylon 4 membrane for pervaporation, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* A30 (1993) 815-827.
112. A. Yamasaki, T. Iwatsubo, T. Masuoka, K. Mizoguchi, Pervaporation of asymmetric crosslinked PVA membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 58 (1995) 1657-1660.
113. Y.F. Xu, R.Y.M. Huang, Pervaporation separation of ethanol-water mixtures using ionically crosslinked blended polyacrylic acid (PAA)-Nylon-6 membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 36 (1988) 1121-1128.
114. T. Urugami, T. Matsuda, H. Okuno, T. Miyata, Structure of chemically modified chitosan membranes and their characteristic of permeation and separation of aqueous ethanol solutions, *J. Membr. Sci.* 88 (1994) 243-251.
115. S.P. Kusumocahyo, K. Sano, M. Sudoh, M. Kensaka, Water permselectivity in the pervaporation of acetic acid-water mixture using crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes, *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000) 141-150.
116. S.C. George, K.N. Ninan, S. Thomas, Pervaporation separation of chlorinated hydrocarbon and acetone mixtures with crosslinked styrene-butadiene rubber and natural rubber blend membranes, *J. Membr. Sci.* 176 (1) (2000) 131-142.
117. J.W. Rhim, R.K. Kim, Pervaporation separation of MTBE-methanol mixtures using cross-linked PVA membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (2000) 1699-1707.
118. S. Y. Nam, Y. M. Lee, Pervaporation separation of methanol/methyl t-butyl ether through chitosan composite membrane modified with surfactants, *J. Membr. Sci.*, 157 № 1 (1999) 63-71.
119. D. J. Liaw, B.Y. Liaw, J.Y. Lai, K.R. Lee, Selective separation of water from aqueous alcohol solution through fluorine-containing aromatic polyamide membranes by pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 131 № 1-2 (1997) 249-259.
120. V. Freger, E. Korin, J. Wisniak, E. Korngold, Transport mechanism in ion-exchange pervaporation membranes: Dehydration of water-ethanol mixture by sodium polyethylene sulphonate membranes, *J. Membr. Sci.* 133 № 2 (1997) 255-267.
121. M. Kaddour Djebbar, Q. T. Nguyen, R. Clement, Y. Germain, Pervaporation of aqueous ester solutions through hydrophobic poly(ether-block-amide) copolymer membranes, *J. Membr. Sci.*, 146 № 1 (1998) 125-133.
122. S. Schnabel, D. Roizard, T. Nguyen, P. Lochon, P. Aptel, Synthesis of novel block siloxane polymers for the removal of butanols from aqueous feed solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138 № 2-3 (1998) 335-343.
123. A. Jonquieres, D. Roizard, P. Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides

- or polyureimides) on their pervaporation features, *J. Membr. Sci.*, 118 № 1 (1996) 73-84.
124. *N. Tanihara, N. Umeo, T. Kawabata, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto*, Pervaporation of organic liquid mixtures through poly (ether imide) segmented copolymer membranes, *J. Membr. Sci.*, 104 № 1-2 (1995) 181-192.
  125. *F. Sun, E. Ruckenstein*, Membranes of block copolymer-poly(divinylbenzene) blends for the pervaporation of alcohol/water mixtures, *J. Membr. Sci.*, 90 № 3 (1994) 275-282.
  126. *W. H. Jo, Y. S. Kang, H. J. Kim*, Association behavior in copolymer blend membranes and the pervaporation of water/ethanol mixtures, *Journal J. Membr. Sci.*, 85 № 1 (1993) 81-88.
  127. *M. Yoshikawa, S. Takeuchi, T. Kitao*, Specialty polymeric membranes, 7 Pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures with nylon 6-graft-poly(oxyethylene) membranes, *Angew. Makromol. Chem.* 245 (1997) 193.
  128. *K. Ishihara, K. Matsui*, Pervaporation of ethanol-water mixture through composite membranes composed of styrene-fluoroalkyl acrylate graft copolymers and cross-linked polydimethylsiloxane membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 34 (1987) 437-440.
  129. *M. Yoshikawa, T. Kitao*, Specialty polymeric membranes-VI. Pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures through nylon 6-graft-poly(ethyl methacrylate) membranes, *Eur. Polym. J.* 33 (1997) 25.
  130. *J.D. Jou, W. Yoshida, Y. Cohen*, A novel ceramic-supported polymer membrane for pervaporation of dilute volatile organic compounds, *J. Membr. Sci.* 162 (1999) 269-284.
  131. *M. Tsuyumoto, H. Karakane, Y. Maeda, H. Tsugaya*, Development of polyion complex hollow fiber membrane for separation of water-ethanol mixtures, *Desalination* 80 (1991) 139-158.
  132. *T. Yamaguchi, S.-I. Nakao, S. Kimura*, Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures, *Macromolecules* 24 (1991) 5522-5527.
  133. *S.Y. Nam, Y.M. Lee*, Pervaporation and properties of chitosanpoly(acrylic acid) complex membranes, *J. Membr. Sci.* 135 (1997) 161-171.
  134. *J. Jegal, K.-H. Lee*, Development of polyion complex membranes for the separation of water-alcohol mixtures. Part III. Preparation of polyion complex membranes based on the k-carrageenan for the pervaporation separation of water-ethanol, *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996) 1177-1183.
  135. *K. Richau, H.-H. Schwarz, R. Apostel, D. Paul*, Dehydration of organics by pervaporation with polyelectrolyte complex membranes: some considerations concerning the separation mechanism, *J. Membr. Sci.* 113 (1996) 31-41.
  136. *L. Krasemann, B. Tieke*, Ultra-thin self-assembled polyelectrolytes membranes for pervaporation, *J. Membr. Sci.* 150 (1998) 23-30.
  137. *S.Y. Kim, T. Kanamori, T. Shinbo*, Preparation of thermalresponsive poly(propylene) membranes grafted with N-isopropylacrylamide by plasma-induced polymerization and their water permeation, *J. Appl. Polym. Sci.* 34 (2001) 9034-9039.
  138. *M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, Y. Ikada*, Graft copolymerization of acrylamide onto a polyethylene surface pretreated with a glow discharge, *Macromolecules* 19 (1986) 1804-1808.
  139. *N. Inagaki, S. Tasaka, H. Kawai*, Surface modification of aromatic polyamide film by oxygen plasma, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 2001-2011.
  140. *K. Minamihashi, S. Ito, T. Ihara, J. Shiokawa*, Surface modification of polymer powder by low temperature oxygen plasma treatment, *Zairyo Gijutsu* 12 (2) (1994) 51-56.
  141. *B. Zu, H. Iwata, Y. Ikada*, Immobilization of poly(ethyleneimine) onto polymer films pretreated with plasma, *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (2000) 576-582.
  142. *J. Huang, Y.C. Wang, C.L. Li, K. R. Lee, S.C. Fan, T.T. Wu, J.Y. Lai*, Dehydration of water-alcohol mixtures by pervaporation and vapor permeation through surface resintering expanded poly(tetrafluoroethylene) membranes, *Europ. Polym. J.*, 38, №1, (2002) 179-186.
  143. *Y.S. Kang, S.W. Lee, U.Y. Lee, J.S. Shim*, Pervaporation of water-ethanol mixtures through crosslinked and surfacemodified poly(vinyl alcohol) membrane, *J. Membr. Sci.* 51 (1990) 215-226.
  144. *J.J. Shieh, R.Y.M. Huang*, Pervaporation with chitosan membranes. II. Blend membranes of chitosan and polyacrylicacid and comparison of homogeneous and composite membrane based on polyelectrolyte complexes of chitosan and polyacrylicacid for the separation of ethanolwater mixtures, *J. Membr. Sci.* 127 (1997) 185-202.
  145. *Y. Wang, S. Hirakawa, H. Wang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto*, Pervaporation properties to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures of cross-linked membranes of copoly(methacrylates) with pendant phosphate and carbamoylphosphonate groups, *J. Membr. Sci.* 199, № 1-2, (2002) 13-27.
  146. *M. Schleiffelder, C. Staudt-Bickel*, Crosslinkable copolyimides for the membrane-based separation of p-/o-xylene mixtures, *Reactive and Functional Polymers*, 49, № 3 (2001) 205-213.
  147. *T. Uragami, H. Yamada, T. Miyata*, Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly(alkylmethacrylate) and poly(dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology, *J. Membr. Sci.*, 187 № 1-2 (2001) 255-269.