

РАДИОХИМИЯ

УДК 539.217.5: 66.077

ИНТЕГРИРОВАННЫЕ МЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ
С ПОДВИЖНЫМ ЖИДКИМ НОСИТЕЛЕМ

И. Н. Бекман, Д. Г. Бессарабов*, Р. Д. Сандерсон*

(кафедра радиохимии)

Рассмотрены перспективы использования интегрированных мембранных систем для интенсификации процессов разделения многокомпонентных газовых смесей. Основное внимание уделено методическому обеспечению разработок двух типов мембранных контакторов: мембранного пермабсорбера и селективного мембранного затвора с подвижным жидким носителем. Показано, что совмещение в одном устройстве нескольких различных способов разделения позволяет сохранить такие известные преимущества мембранной технологии, как компактность и гибкость, дополнив их высокой селективностью, характерной для абсорбционного метода. Преимущества мембранных абсорберов с подвижным жидким носителем продемонстрированы на примерах разделения биогаза, воздуха, отделения олефинов от парафинов и др.

Современная химическая технология базируется на объединении химических, биологических и физических компонентов в единую систему, а также на оптимальном управлении динамикой массопереноса всех веществ. В мембранной интегрированной системе (МИС) сочетаются в одном устройстве методы мембранной технологии и другие способы разделения веществ [1, 2].

В настоящей работе рассмотрены существующие типы МИС с подвижным жидким носителем и способы их использования для интенсификации процессов разделения многокомпонентных смесей газов.

Основное преимущество МИС с подвижным носителем заключается в возможности пространственного разделения компонентов смеси веществ. Частным случаем МИС является мембранный контактор (МК), позволяющий совмещать с мембранными такие процессы разделения, как абсорбция и экстракция. Рабочий элемент МК представляет собой многослойный «сэндвич» с неподвижными и подвижными слоями [3, 4]. Подвижная мембрана, разделяющая вещества, находящиеся в различных фазовых состояниях (газ – жидкость, газ – твердое тело, жидкость – твердое тело), может представлять собой слой газа или жидкости, ткань или фольгу. В зависимости от типа подвижной мембраны различают такие аппараты, как мембранный адсорбер, в котором рабочим элементом является движущаяся ткань, изготовленная из волоконного адсорбента, и мембранный абсорбер, в котором рабочим элементом является слой текущей жидкости, селективно поглощающий один из компонентов газовой смеси. Эти МК применяют для разделения многокомпонентных газовых смесей. В мембранных экстракторах используют подвижный слой жидкого эк-

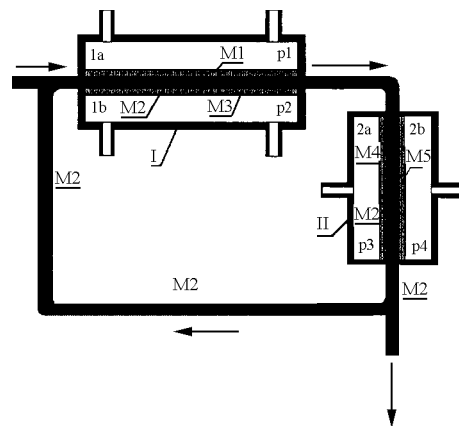


Рис. 1. Блок-схема мембранной интегрированной системы с подвижным носителем (твердым, жидким или газообразным):
I – адсорбер, II – десорбер

рагента (раствор, расплав солей), селективно извлекающий через неподвижную мембрану микрокомпоненты (например, тяжелые металлы, следы органических растворителей и т.п.) из растворов и расплавов. Мембранные абсорберы позволяют уменьшить объем оборудования в 20, а мембранные экстракторы – в 500 раз.

Общая схема МК с подвижным слоем приведена на рис. 1. Аппаратура включает две диффузионные ячейки (I и II). Первая ячейка представляет собой камеру, разделенную на две части «сэндвичем», состоящим из двух неподвижных мембран M1 и M3, между которыми движется мембрана (слой) M2. Мембраны могут быть пористыми (металлы, керамика, полимеры), сплошными (например, асимметричными с тонким рабочим слоем) или жидкими

* Стелленбошский университет, ЮАР, химический факультет.

импрегнированными мембранами. Неподвижные мембраны «сэндвича» могут быть одного типа, но могут быть и разными. Подвижный слой М2 может быть газом, жидкостью (в том числе расплавом) или твердым материалом (полимер, адсорбент).

Камеры 1а и 1б промывают либо газами (чистыми или смесью), либо жидкостями (раствор, расплав), либо смесью газ – жидкость. В общем случае состав смесей веществ в камерах 1а и 1б различен. В ходе эксплуатации аппарата смеси разделяемых веществ в этих камерах или неподвижны, или перемещаются вдоль поверхностей «сэндвича». Часто используют режим, в котором одна из камер 1а или 1б непрерывно вакуумируется. При переработке смеси газов общие давления в камерах 1а и 1б поддерживают постоянными или изменяют во времени по определенному закону.

При эксплуатации устройства различают следующие режимы: сорбционный, каталитический и режим проницаемости. В сорбционном варианте в камеры 1а и 1б подается одинаковая смесь веществ, компоненты которой диффундируют сквозь неподвижные мембраны, поглощаются слоем М2 и уносятся в камеру II. В режиме проницаемости разделяемая смесь подается в одну из камер, в то время как другая промывается газом-носителем или непрерывно вакуумируется. При этом разделяемая смесь веществ селективно диффундирует сквозь мембрану М1 в подвижный слой. Быстро диффундирующие и плохо растворимые в веществе подвижной мембраны компоненты смеси проходят «сэндвич» насквозь и через мембрану М3 выделяются в камеру 1б. Медленно диффундирующие и хорошо растворимые компоненты смеси флюидов увлекаются подвижной мембраной в ячейку II.

Конверсия веществ реализуется тремя способами. В сорбционном режиме исходная смесь подается на обе поверхности «сэндвича». Под действием катализаторов в мембранах М1, М2 и М3 компоненты смеси начинают взаимодействовать друг с другом или с активными центрами мембран. В ходе реакционной диффузии происходит как разделение компонентов смеси флюидов, так и их переработка в другие вещества. В режиме проницаемости реакционная смесь подается на одну из сторон «сэндвича». В режиме встречной диффузии участники реакции поступают на разные плоскости «сэндвича». Они диффундируют сквозь неподвижные мембраны, встречаются и реагируют друг с другом в веществе каталитически активного подвижного слоя. Продукты реакции частично выделяются сквозь мембраны М1 и М3, частично уносятся в ячейку II.

В базовом режиме эксплуатации оборудования концентрация вещества на входе в ячейку I поддерживается постоянной. Но иногда используются и нестационарные режимы [5, 6]. Например, в импульсном варианте на вход «сэндвича» разделяемая смесь подается в виде прямоугольного импульса или серии импульсов. В методе концентрационных волн концентрация смеси изменяется во времени по синусоидальному закону. Возможно осуществление встречной диффузии компонентов в режиме двух интерферирующих концентрационных волн, каждая со своей частотой, амплитудой и сдвигом фазы. Другой

нестационарный вариант – постоянная концентрация газовой смеси при изменяющейся во времени (например, пульсирующей) скорости движения подвижного компонента или гармоническое колебание концентрации активного компонента в подвижном слое. Эффективно сочетание концентрационных волн разделяемой смеси с концентрационными волнами в подвижном слое.

Диффузионная ячейка II (десорбер) также представляет собой камеру, разделенную «сэндвичем» на две половины (2а и 2б). Неподвижные мембраны М4 и М5 отличаются как друг от друга, так и от мембран М1 и М3. Подвижный носитель имеет тот же состав, что и в ячейке I, хотя известны устройства, где для абсорбера и десорбера используют различные носители. Площади мембран в ячейках I и II, как правило, разные. Скорость движения подвижного слоя в ячейке II может отличаться от скорости его движения в ячейке I. Температуры ячеек также не одинаковы ($T_{II} \neq T_I$).

Обычно десорбционная ячейка II работает в режиме дегазации (при работе с газообразными смесями флюидов) либо в режиме реэкстракции (разделение смеси жидкости). Основное назначение ячейки II – извлечение целевых компонентов из жидкого носителя, очистка его от посторонних веществ и получение конечных продуктов. Давление газов в камерах 2а и 2б различно, но в обоих случаях, как правило, поддерживается низким и постоянным. При работе со смесями жидкостей реэкстракцию проводят в потоках специальным образом подобранных жидкостей (разных с разных сторон «сэндвича»).

В проточном режиме работы МА подвижный слой уносит компоненты разделяемой смеси из ячейки I в ячейку II, где они отделяются от носителя. При этом сам носитель удаляется из системы. В циркуляционном режиме подвижный носитель после выхода из ячейки II снова подается на вход ячейки I. Циркуляционный режим позволяет экономить вещество носителя.

МК с подвижным слоем обладает большим числом степеней свободы, что обеспечивает его технологическую гибкость. В ходе оптимизации устройства возможен подбор пяти типов мембран, двух значений температур, площадей поверхности и длин «сэндвичей», толщин пяти мембран, четырех значений давлений в камерах и т.п. Но особенно ценной является возможность обеспечения различных механизмов сорбции, растворения и диффузии низкомолекулярных веществ в рабочих элементах.

Мембранный пермабсорбер (МПА) предназначен для разделения смеси двух газов и состоит из двух ячеек (абсорбционной и десорбционной), между которыми циркулирует жидкий абсорбент (рис. 2) [7–11]. Устройство снабжено специальной камерой для регенерации носителя. Наличие байпасной линии позволяет работать с различными скоростями движения подвижного слоя в абсорбере и десорбере или вообще отключить десорбер.

Ограничимся случаем использования двух одинаковых асимметричных полимерных мембран. Асимметричная мембрана представляет собой тонкий сплошной рабочий слой (толщина слоя 0.5 мк), расположенный на пористой подложке толщиной 100 мк. В асимметричной мембране с непористым рабочим слоем диффузионного

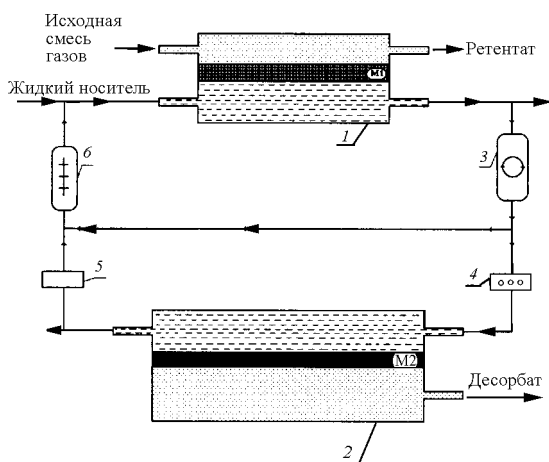


Рис. 2. Схема мембранного пермабсорбера: 1 – абсорбционная ячейка; 2 – десорбционная ячейка; 3 – циркуляционный насос; 4 – нагреватель жидкости; 5 – охладитель жидкости; 6 – система регенерации жидкого носителя

типа как слой, так и подложка изготавливаются из одного и того же полимера, например поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

Исходная смесь газов проходит над полимерной мембраной в абсорбционной ячейке. Наиболее легко проникающий компонент газовой смеси селективно диффундирует через полимерную мембрану в движущуюся под ней жидкость, поглощается этой жидкостью и уносится ею в десорбционную ячейку. Дегазация жидкости проходит в десорбционной мембранной ячейке через вторую полимерную мембрану. Из десорбера выходит в основном высокопроницаемый компонент газовой смеси (десорбат). Плохо проникающий компонент газовой смеси удаляется из абсорбционной ячейки (ретенат).

Феноменологическая теория селективной диффузии подробно рассмотрена в работах [2, 12, 13]. Показано, что в мембранном абсорбере проточного режима с увеличением скорости движения жидкого носителя, производительность сначала увеличивается, достигает максимума и затем медленно падает. Фактор разделения α зависит от скорости движения носителя, существует скорость, при которой фактор разделения достигает максимального значения. Положение максимума зависит от величины константы растворимости целевого газа в жидкой среде, а его абсолютное значение определяется величиной потока пенетранта через мембрану. Существуют две скорости движения жидкости, при которых фактор селективности равен единице, т.е. разделения газов не происходит. При монотонном увеличении скорости движения жидкого носителя процесс разделения претерпевает инверсию. При малых скоростях движения носителя поток на выходе МПА обогащен газом В, при средних скоростях – газом А, а при высоких – газом Б. При скоростях, способствующих обогащению выходного продукта газом В, производительность МПА очень мала. Если жидкость неспособна делить газовую смесь (константы растворимости газов в жидкости одинаковы), то МПА все же способен осуществить разделение за счет селективных характеристик полимерной мембраны. При больших скоростях движения

носителя фактор селективности проточного мембранного абсорбера равен квадрату селективности исходной полимерной мембраны.

В циркуляционном режиме производительность МПА с ростом скорости движения жидкого абсорбента увеличивается, стремясь к постоянному значению. С ростом скорости движения жидкого носителя фактор разделения монотонно уменьшается, изменяясь от разделительной способности носителя до разделительной способности полимерной мембраны, т.е. при малых скоростях селективность газоразделения циркуляционным мембранным абсорбером определяется термодинамическими свойствами жидкой фазы, а при высоких – селективными свойствами полимерной мембраны. Если мембрана не селективна к данной смеси газов, то при больших скоростях движения жидкости разделение не происходит. Производительность МПА в циркуляционном режиме выше, чем в проточном. Однако диапазон изменений фактора селективности в проточном режиме больше, чем в циркуляционном.

Селективный мембранный затвор (СМЗ) предназначен для разделения смеси трех газов [14–18]. Он состоит из двух модулей: пермеатора и десорбера (рис. 3). Пермеатор разделен на две газовые камеры двумя селективными полимерными мембранами, между которыми движется тонкий слой жидкого абсорбента. Компонент газовой смеси, хорошо растворимый в жидкости, увлекается ею в десорбер. Газ, не растворимый в мембране, проходит над ней (ретенат), быстро проникающий газ идет сквозь «сэндвич» (пермеат), а хорошо растворимый в жидкости газ уносится в десорбер (десорбат). СМЗ может функционировать в четырех режимах: проточном (с десорбером или без него) и циркуляционном (с десорбером или без него).

Математический аппарат СМЗ приведен в работах [2, 19–21]. В проточном режиме при больших скоростях движения жидкости поток газа через «сэндвич» может быть полностью остановлен (затвор закрыт). При увеличении

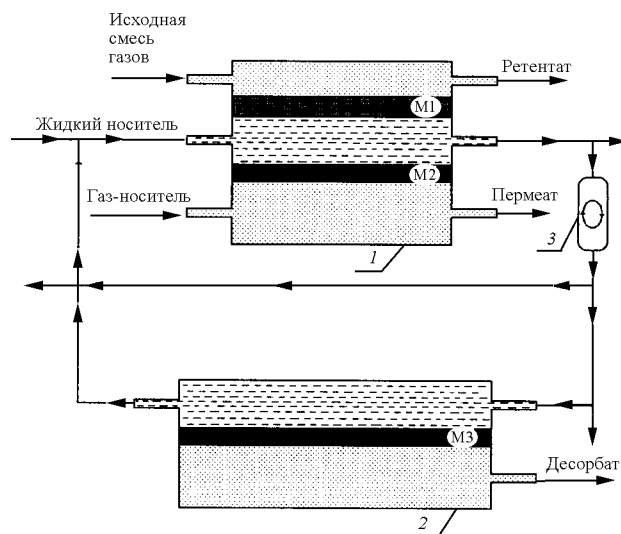


Рис. 3. Схема мембранного селективного затвора: 1 – пермеатор; 2 – десорбер; 3 – циркуляционный насос

скорости движения жидкого носителя фактор селективности изменяется от значений селективности полимерной мембраны до значений селективности жидкости. В отличие от обычного мембранный затвор не только управляет потоком газа сквозь него, но и изменяет состав газовой смеси. Изменяя поток жидкости, можно изменить состав газовой смеси на выходе из пермеатора и достигнуть оптимального сочетания производительности и селективности. При росте скорости движения жидкости производительность СМЗ по десорбату падает. СМЗ делит даже те газовые смеси, компоненты которых в стационарном состоянии не сепарируются ни полимерными мембранами, ни жидкостью. Разделение осуществляется за счет разницы в коэффициентах диффузии газов в материале мембраны. Тот факт, что СМЗ позволяет оперировать двумя значениями факторов селективности (в пермеаторе и десорбере), существенно расширяет возможности его применения. В отличие от проточного, в циркуляционном режиме поток пермеата никогда не может быть полностью остановлен.

Математический аппарат нестационарной диффузии низкомолекулярных веществ в «активных» (т.е. способных к взаимодействию с пенетрантом) полимерных мембранах подробно рассмотрен в работах [22–25], а феноменологическая теория массопереноса в проточных мембранных контакторах с активным жидким носителем – в работах [26, 27].

В настоящее время разработаны и испытаны полупромышленные мембранные контакторы различного типа. Основной особенностью подобных установок является упаковка нескольких десятков мембранных ячеек типа газ – мембрана – жидкость в один модуль (рис. 4). Ячейки можно соединять последовательно или параллельно, организуя газоразделительные каскады. Использование различных полимерных мембран и различных типов жидкостей позволяет применять подобный модуль для разделения многокомпонентных газовых смесей.

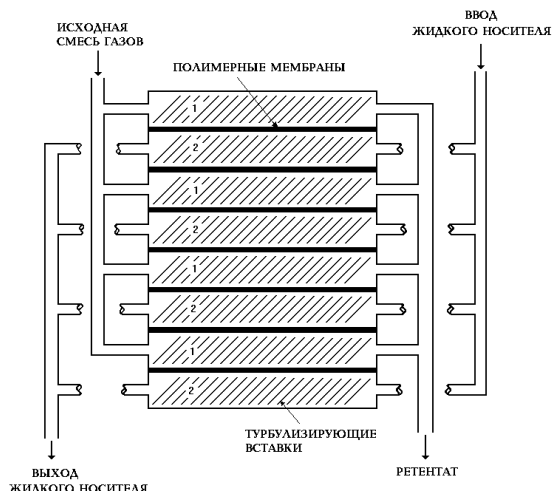


Рис. 4. Блок-схема абсорбционного модуля промышленного мембранного контактора с проточным жидким носителем: 1 – полости для газа, 2 – полости для жидкости

При математическом описании массопереноса в промышленных МИС основная трудность заключается в необходимости учета продольной и поперечной диффузии газа в модуле и падения концентрации газа при прохождении исходной смеси над длинным мембранным «сэндвичем». Анализ проблемы показал, что решающее значение имеет относительное направление движения газа и жидкости в абсорбере и десорбере [20]. Например, в проточном МПА в режиме потока, когда направления движения газа и жидкости совпадают, при большой скорости движения жидкости параметры массопереноса определяются свойствами мембраны и скоростью подачи исходной газовой смеси. Противоток (противоположные направления движения жидкости и газа) является более эффективным режимом для отбора целевого компонента.

МК с подвижным жидким носителем и полимерными асимметричными мембранами со сплошным (непористым) рабочим слоем применяются в промышленности для переработки газовых смесей, разделение которых затруднено традиционными методами. Так, применение МПА с асимметричной мембраной из ПВТМС и таких жидких носителей, как вода, *n*-бутиловый спирт, 20%-й раствор моноэтаноламина (МЭА) в воде, 1N раствор K_2CO_3 в воде позволяет разделить смесь $CO_2 - CH_4$ с фактором селективности ~ 1000 (при традиционной мембранной технологии с мембраной из ПВТМС фактор селективности составляет 10, при сорбционном методе – 25). При разделении биогаза состава 62% $CH_4 - 38\% CO_2$ чистота получаемых CH_4 и CO_2 составляет 96 и 98% соответственно. При разделении смеси $CO_2 - O_2$ чистота CO_2 составляет 99.7% [7, 8, 28].

Использование тех же жидких носителей позволило разделить компоненты воздуха (обогащение по O_2 65% [7]). Если в ходе разделения газов температуры в абсорбере и десорбере поддерживать различными, то факторы селективности становятся еще выше. Хорошие результаты дает использование в качестве носителя O_2 соединений $Co(II)$. Существует большое разнообразие подобных соединений (Шифовы основания), различающихся химическим составом, спиновым состоянием кобальта, типом растворителя и т.п. Например, комплекс $Co(II)$ с α - α' -дипиридиллом и дополнительным основанием и мембрана из полидиметилсилоксана (ПДМС) дают поток воздуха из десорбера с концентрацией O_2 70 об.%. СМЗ с мембраной из ПВТМС и 25%-м водным раствором моноэтаноламина успешно применяют для разделения трехкомпонентной газовой смеси состава 40% CO_2 , 30% CH_4 и 30% H_2 . На выходе из СМЗ получены H_2 , CH_4 и CO_2 чистотой 99, 94 и 75% соответственно [14, 18, 29].

МПА с подвижным переносчиком (нитрат серебра) применен для разделения смеси метан – этилен [30–33]. Ионы серебра способны обратимо взаимодействовать с этиленом, содержащим $C=C$ -связь, что приводит к резкому увеличению его потока из десорбера. При оптимальном выборе температур абсорбционного и десорбционного модулей, скорости течения жидкости, концентрации комплексообразователя в растворе удается полностью очистить этилен от метана. Методика подходит для разделения любых смесей, состоящих из насыщенных и нена-

сыщенных углеводородов (алкены – алканы). Для разделения олефинсодержащих смесей используют воду, водные растворы азотнокислого серебра или хлористой меди, хлористого аммония и соляной кислоты. Эффективность процессов разделения бинарной смеси этан – этилен можно варьировать путем изменения скорости движения жидкого носителя, площади мембраны, концентрации селективного носителя в жидкости, температуры жидкого носителя, газоразделительных свойств полимерной мембраны. Использование ЛЕСТОСИЛА толщиной 2 мк, водного раствора AgNO_3 концентрацией 26.7 мас.% (температура абсорбера и десорбера 20 и 45° соответственно) при одинаковой площади мембран 0.57 м² и скорости движения жидкости 0.8 мл/с обеспечило производительность по этилену $8.0 \cdot 10^{-4}$ см³/см²·с·см рт.ст.), фактор селективности 93 и чистоту этилена 99.4 об.%. В некоторых режимах фактор селективности достигал 500, но производительность при этом была достаточно низкой.

Выделение этилена и пропилена – важнейшая проблема современной нефтехимии. Ввиду близости молекулярных размеров и других физико-химических свойств разделение смеси олефинов и парафинов представляет собой сложную задачу. В работах [27, 34, 35] МПА с текущим раствором нитрата серебра в этиленгликоле использован для отделения высоких ($\text{C}_6 - \text{C}_{10}$) жидких олефинов от парафинов. Ионы серебра или меди образуют π -комплексы с олефинами, что позволяет использовать их как селективные носители. Применение мембраны из ПДМС толщиной 4 мк и раствора нитрата серебра в этиленгликоле позволило отделить 1-гексен от *n*-гексана с фактором селективности 77.

Мембранные абсорберы успешно используют в водородной и ядерной энергетике, химической, нефтехимической и газовой промышленности, биотехнологии, утилизации газоразрядных ламп. Для систем экологического мониторинга на базе МПА разрабатываются селективные датчики токсичных и опасных веществ, а для систем автоматики – натекатели газов с изменяющимися во времени по определенному закону составами смесей. С помощью МПА осуществляются такие процессы, как производство синтетического топлива, переработка биогаза, извлечение CO_2 из воздуха, оксигенация-деоксигенация воды [36], сатурация воды углекислым газом, извлечение CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2 и Hg из промышленных сбросов, очистка почвы от ртути, отделение аммиака от азота, выделение летучих металлов из газообразных продуктов переработки бытовых отходов, осушка природного газа и воздуха, разделение воздуха на отдельные компоненты, регулирование состава воздуха (по O_2 , NO_x , CO_2 , SO_2 , H_2O) в закрытых помещениях (например, в системах жизнеобеспечения самолетов и подводных лодок) и установках искусственного климата, разделение газообразных продуктов пиролиза полимеров (образующихся, например, при переработке бытовых отходов), очистка воздуха от газообразных токсинов и др. Предпринимаются попытки использования МА для очистки вод природных водоемов.

В последнее время интенсивно изучается вопрос применения в МК микробиологических носителей. Известно, что многие микроорганизмы (водоросли, бактерии) спо-

собны взаимодействовать с микрокомпонентами газовой смеси и трансформировать их в новые полезные продукты. Перспективы использования биоконвертеров связаны с проведением таких трансформаций, которые невозможно осуществить химическими способами при обычной температуре и давлении. Для этих целей можно использовать необычайно высокую избирательность биологических процессов. МК с движущимися суспензиями бионосителей различного типа в воде позволяют перерабатывать «парниковые» газы (например, CO_2) в энергоносители (водород или метан) и в биомассу [37].

Таким образом, интегрирование в единую систему методов мембранной технологии и абсорбции позволило достигнуть положительного синергизма и создать высокоэффективные газоразделительные устройства. МК наследуют такие положительные черты мембранных аппаратов, как высокая компактность и гибкость, т.е. перестраиваемость как по сырью, так и по конечному продукту. Традиционные недостатки мембранной технологии (сравнительно низкая селективность и весьма ограниченный набор мембранных материалов) компенсируются высокой селективностью абсорбционных методов и широким набором жидких (активных и пассивных) носителей. В свою очередь мембранная технология устраняет такой существенный недостаток абсорбционного метода, как каплеунос и, следовательно, необходимость очистки газообразного продукта от паров носителя. Важное преимущество МК – независимый контроль скоростей движения жидкой и газовой фаз, не достигаемый в обычных абсорбционных колоннах. При этом скорость потока одной из фаз (газа или жидкости) остается постоянной при изменении скорости второй фазы. Существует возможность замены одного жидкого носителя на другой при использовании одной и той же мембраны. МК характеризует необычайно высокая компактность устройства (отношение рабочей поверхности к объему аппарата), достигающая до $10\,000\text{ см}^{-1}$, и легкость масштабирования. Применение сплошной мембраны обеспечивает абсолютную микробонепроницаемость системы, что чрезвычайно важно при использовании МК для создания систем жизнеобеспечения, в которых требование стерильности является основным.

Синергизм совмещения мембранной и абсорбционной технологий возникает из-за возможности оптимального сочетания газоразделительных свойств материала мембраны и жидкого носителя, из-за возможности эффективного управления процессами массо- и теплопереноса в системе, но главным образом из-за привлечения дополнительной степени свободы – скорости движения жидкого носителя, что позволяет вовлечь в процесс квазистационарного разделения такой кинетический параметр, как коэффициент диффузии газа в материале мембраны. Растворение и диффузию компонентов разделяемой газовой смеси во всех компонентах МК можно стимулировать электрическими и магнитными полями или ультразвуком. МИС позволяют осуществить массоперенос при температурных, радиационных, химических и механических воздействиях на рабочие элементы системы. При необходимости увеличения эффективности разделения (например, при сепарации стереоизомеров диоксинов) прибегают к созданию

каскадов. В случае МК разнообразие построения каскадов достаточно велико, поскольку каскадирование возможно как по газовым линиям, так и по подвижным носителям.

Дальнейшее развитие МИС будет, по-видимому, связано с созданием гибридных интегрированных мембранных систем (ГИМС), и в частности комбинированных МК. В качестве примера ГИМС можно привести мембранный затвор, в котором все четыре неподвижные мембраны являются различными (гибридность по мембранам), а жидкости в пермеаторе и десорбере также различны (гибрид-

ность по носителю). Такие устройства можно применять для разделения многокомпонентных смесей. Примером комбинированного мембранного контактора служит устройство, объединяющее в себе мембранную абсорбцию, мембранную экстракцию и мембранное испарение. Оно предназначено для переработки промышленных сбросов, состоящих из двух жидкостей, в свою очередь содержащих два газа и ионы двух тяжелых металлов. Важные перспективы связаны с созданием мембранных реакторов с компонентами интегрированных мембранных систем, а также тепловых насосов и топливных элементов [38–42].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beckman I.N. // Membranes for gas and vapour separation. Suzdal. 1989. P. 24.
2. Beckman I.N. // Polymeric gas separation membranes (D.R. Paul, Y.P. Yampolskii). Boca Raton. 1994. P. 301.
3. Beckman I.N., Balek V., Kralicek J. // Patent, Czechoslovakia. №244791. 1988.
4. Бекман И.Н., Дзелме Ю.Р. // Авт. св. №1753811. 1992.
5. Бекман И.Н., Шелехин А.Б., Тепляков В.В. // ДАН СССР. 1989. **308**. С. 635.
6. Beckman I.N., Shelekhin A.B., Teplyakov V.V. // J. Membran. Sci. 1991. **55**. P. 283.
7. Бекман И.Н., Гладков В.С., Тепляков В.В., Шелехин А.Б. // Авт. Св. №1637850. 1991.
8. Бекман И.Н., Гладков В.С., Тепляков А.В., Тепляков В.В., Кузнецов Л.Л. // Пат. РФ. №014632. 1992.
9. Гладков В.С., Тепляков В.В., Бекман И.Н. // 2-й Междунар. конгресс «Биоконверсия органических отходов народного хозяйства и охрана окружающей среды». Ивано-Франковск, 1992. С. 120.
10. Shelekhin A.B., Beckman I.N. // J. Membr. Sci. 1992. **73**. P. 73.
11. Teplyakov V.V., Beckman I.N., Teplyakov A.V., Netrusov A.I. // 3 rd Conference on bioreactor and bioprocess fluid dynamics. London, 1993. P. 315.
12. Shelekhin A.B., Beckman I.N. // Membranes and membrane processes. **2**. Chicago, 1990. P. 1419.
13. Шелехин А.Б., Тепляков В.В., Бекман И.Н. // ТОХТ. 1992. **26**. С. 570.
14. Бекман И.Н., Дзелме Ю.Р., Бессарабов Д.Г., Тепляков В.В. // Пат. РФ. №2056148. 1992.
15. Teplyakov V.V., Beckman I.N. // Membranes and membrane processes. Haidelberg, 1993. P. 212.
16. Beckman I.N., Bessarabov D.G., Teplyakov V.V., Teplyakov A.V. // 3 rd Conference on Effective membrane processes. London. 1993. P. 297.
17. Bessarabov D.G., Sanderson R.D., Jacobs E.P., Beckman I.N., Teplyakov V.V. // Engeneering of membrane processes: Environmental Applications. Ciocca. 1994.
18. Бекман И.Н., Бессарабов Д.Г., Гладков В.С., Тепляков В.В., Сырцова Д.А. // Пат. РФ. №021502. 1993.
19. Бессарабов Д.Г., Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. С. 194.
20. Бессарабов Д.Г., Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. С. 604.
21. Beckman I.N., Bessarabov D.G., Teplyakov V.V. // Ing. Eng. Chem. Res. 1993. **32**. P. 2017.
22. Бекман И.Н., Романовский И.П. // Усп. хим. 1988. **57**. С. 944.
23. Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 202.
24. Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 273.
25. Бельнов В.К., Бекман И.Н. // ЖФХ. 1996. **70**. С. 1108.
26. Bessarabov D.G., Sanderson R.D., Jacobs E.P., Beckman I.N. // Progress in membrane science and technology. Twente, 1994. P. 59.
27. Bessarabov D.G., Vorobiev A.V., Jacobs E.P., Sanderson R.D., Jacobs E.P., Timashev S.F. // Euromembrane'95. Bath. 1995. **2**. P. 186.
28. Bessarabov D.G., Sanderson R.D., Teplyakov V.V., Beckman I.N., Netrusov A.I. // 7th Symposium on anaerobic digestion. Cape Town, 1994. P. 185.
29. Bessarabov D.G., Beckman I.N., Teplyakov V.V. // Membranes and membrane processes. Haidelberg, 1993. P. 2.23.
30. Бессарабов Д.Г., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. **35**. P. 385.
31. Teplyakov V.V., Beckman I.N. // Segungo congresso de ciencia e tecnologia de membranes, Rio de Janeiro. 1994. P. 13.
32. Bessarabov D.G., Sanderson R.D., Jacobs E.P., Beckman I.N. // Ing. Eng. Chem. Res. 1995. **34**. P. 1769.
33. Bessarabov D.G., Jacobs E.P., Sanderson R.D., Beckman I.N. // J. Membr. Sci. 1996. **113**. P. 275.
34. Bessarabov D.R., Sanderson R.D. // Chemical Technology SA. 1996. P. 7.
35. Bessarabov D.R., Sanderson R.D. // Membranes and Membrane Processes. Yokohama, 1996. P. 1084.
36. Bessarabov D.G., Sanderson R.D., Jacobs E.P., Wind C.N., Gladkov V.S. // South African Journal of Chemical Engineering, 1994. **6**. P. 26.
37. Teplyakov V., Sostina E., Beckman I., Netrusov A. // Word Journal of Microbiology and Biotechnology. 1996. **12**. P. 477.
38. Bessarabov D.G., Sanderson R.D., Beckman I.N. // 3th Intern. symposium. «Progress in membrane science and technology». Twente. 1997. P. 23.
39. Teplyakov V.V., Beckman I.N. // 3th Intern. symposium Progress in membrane science and technology». Twente, 1997. P. 72.
40. Bessarabov D.G., Sanderson R.D., Valuev V.V., Popkov Y.M., Timashev S.F. // Ing. Eng. Chem. Res. 1997. **36**. P. 2487.
41. Teplyakov V., Kuzina N., Sostina E., Syrtsova D., Netrusov A. // Membrane distillation, osmotic and membrane contactors. Centaro, 1998. P. 58.
42. Laguntsov N.I., Teplyakov V.V., Laguntsov I.N. // Membrane science and technology. Beijing, 1998. P. 168.