

MEMBRANE METHODS FOR SEPARATION OF SUBSTANCES

V. A. SHAPOSHNIK

A man did not invent the membrane but took the idea from Nature. The processes of separation of substances with polymer membranes, which allows to solve the global problems of production of fresh water from sea, to separate isotopes of uranium and hydrogen, to sterilize solutions from bacteria and viruses, and to prolong the effect of medicines and fertilizers are described.

Человек не изобрел мембрану, а взял готовую идею у природы. В статье описаны процессы разделения смесей веществ с помощью полимерных мембран, которые решают глобальные проблемы получения пресной воды из морской, стерилизации растворов от бактерий и вирусов, разделения изотопов урана и водорода, продления действия лекарств и удобрений.

© Шапошник В.А., 1999

МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ

В. А. ШАПОШНИК

Воронежский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

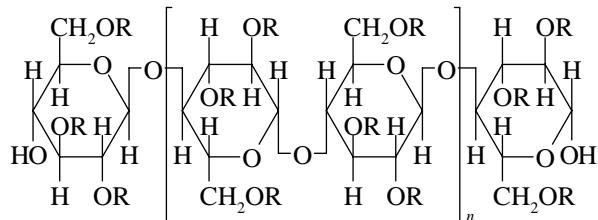
Мембраной называют пленку, плоское тело, протяженность которого по двум координатам значительно превышает протяженность по третьей координате. Мембранные могут быть проницаемыми для жидкостей и газов или непроницаемыми. Непроницаемые упругие мембранны применяют в микрофонах, телефонах, насосах, используют в качестве уплотняющих и предохраняющих прокладок. Эта статья посвящена мембранам, избирательно проницаемым для отдельных компонентов, позволяющим разделять смеси веществ. Совет Макиавелли политикам “divide et impera” (разделяй и властвуй) оказался полезным в первую очередь для химиков, для которых разделение смесей веществ стало важнейшей задачей анализа и производств, требующих получения чистых продуктов.

Естественный отбор за миллионы лет эволюции создал мембранны как самый совершенный инструмент для разделения веществ в живых организмах. Двойные белково-фосфолипидные мембранны окружают каждую клетку и ее важнейшие части: ядра, вакуоли, митохондрии. Процессы избирательного переноса веществ, протекающие в биологических мембранных, лежат в основе важнейших физиологических функций: генерации нервного импульса, движения мышц, питания, дыхания и т.д. Мембранный транспорт в биологических мембранных описан в монографиях [1, 2], а также в статьях [3–5].

Непосредственное использование биологических мембранных в лабораторной практике и технологических процессах в настоящее время невозможно, потому что они не имеют достаточной механической прочности для технического применения и управляются электрическими сигналами нервных импульсов. Задействование у природы этого совершенного механизма разделения происходит не путем прямого копирования, а постепенным раскрытием его сущности. Сходная ситуация возникла и в других отраслях науки и технологии.

На первой стадии экспериментов по мембранныму разделению были попытки прямого заимствования у природы материала мембранны: свиного пузыря, яичного белка. Однако на следующей стадии развития мембранных методов разделения в качестве мембранны были использованы модифицированные природные вещества. Наибольшее распространение получили мембранны из продуктов целлюлозы. Как

известно, целлюлоза является природным полимером β -D-глюкозы.



Целлюлоза (клетчатка) является главной составной частью оболочек растительных клеток. Древесина хвойных деревьев содержит около 50% целлюлозы. Если в гидроксильных группах целлюлозы заменить атомы водорода на нитрогруппы, то полученная нитроцеллюлоза может быть использована для изготовления бездымного пороха, динамита или коллоидных мембран. Если в гидроксильных группах заменить атомы водорода на ацетильные группы, то получаются мембранны, называемые ацетилцеллюлозными. Эти мембранны до сих пор применяются в технологических процессах мембранныго разделения.

Наш век называют веком полимеров. Синтетические полимерные материалы получили широкое распространение во всех областях науки и техники. Реакция мембранный науки была адекватной, и в настоящее время полимерные мембранны являются основой технологических процессов, использующих принципы мембранныго разделения.

Перенос веществ через мембранны происходит под действием разности концентраций, разности электрических потенциалов по обе стороны мембранны и разности давлений. Метод мембранныго разделения, использующий в качестве движущей силы процесса разность концентраций вещества на границах мембранны, называют диализом, а метод, использующий разность электрических потенциалов по обе стороны мембранны, – электродиализом. Переход давления по обе стороны мембранны лежит в основе баромембранных методов разделения: микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса. Принципы электродиализа описаны в монографиях [1, 2, 6], а также в нашей статье [7]. В связи с этим в данной статье внимание будет сосредоточено на баромембранных методах и диализе.

ДИАЛИЗ

Диализ (от греч. διάλυσις – отделение) основан на диффузионном транспорте веществ через мембранны. Для количественного описания диализа используют уравнения диффузии Фика.

Первый закон Фика позволяет описать стационарный процесс с помощью уравнения

$$J = \frac{\Delta m}{St} = \bar{D} \frac{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{d}, \quad \bar{c}_1 > \bar{c}_2, \quad (1)$$

где J – плотность потока вещества через мембранны, Δm – приращение количества вещества в приемной секции диялизатора (рис. 1, правая секция), S – поверхность мембранны, t – время, \bar{D} – коэффициент диффузии вещества в мембранны, \bar{c}_1 и \bar{c}_2 – концентрации вещества в мембранны на границе с исходной и приемной секциями диялизатора, d – толщина мембранны. Уравнение (1) показывает, что разделяемые при диффузии компоненты движутся от больших концентраций в исходной секции к меньшим концентрациям в приемной секции. Если диффузионный поток одного из компонентов значительно отличается от потоков других компонентов, то его легко выделить из их смеси.

Впервые диялиз применил Нолле, установивший в 1748 году, что мембранны из свиного пузыря избирательно пропускает молекулы воды из водно-этанольного раствора [1, 8]. Избирательная диффузия воды через мембранны была им названа осмосом. Критическим моментом в становлении коллоидной химии стало применение Т. Грэмом в 1856 году пергаментных мембранны из модифицированной целлюлозы для отделения и очистки коллоидных растворов от истинных растворов [1, 8].

В настоящее время диялиз широко применяют для введения в организм лекарственных веществ. Обычный способ применения лекарств в виде инъекций или таблеток не дает эффективных результатов, потому что сразу после приема концентрация оказывается выше необходимой для лечения, затем быстро уменьшается и вновь не оказывает необходимого воздействия. Однако если лекарственный препарат поместить в капсулу из селективной

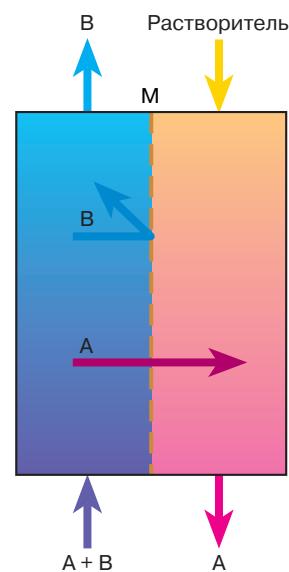


Рис. 1. Схема аппарата для мембранныго разделения. А и В – компоненты, М – мембрана

мембранны, то поток вещества, выходящего из нее наружу, будет длительное время оставаться постоянной величиной, лежащей в интервале эффективных для лечения концентраций. Помимо этого применения мембранных капсул получает распространение их использование для равномерного введения удобренний в почву.

Очень распространенным является использование мембран в качестве искусственной почки. Этот метод называют гемодиализом (от греч. αἷμα – кровь). В аппаратах искусственной почки через медно-аммиачный целлофан (купрофан) удаляются токсины и продукты обмена. Для многих заболеваний почек даже эпизодическое применение гемодиализа является последней надеждой.

Молекулярная диффузия – медленный процесс, и для ее ускорения природа создала много дополнительных механизмов. Один из самых эффективных – процесс облегченной диффузии. При облегченной диффузии переносимое вещество вступает в реакцию с другим веществом – переносчиком, образует с ним комплекс, который имеет более высокий коэффициент диффузии. Особенность переносчика заключается в том, что он не покидает мембрану вместе с переносимым компонентом, а остается в ней и вновь используется для нового транспортного акта. Например, гемоглобин является переносчиком кислорода и увеличивает скорость диффузии в 80 раз [1]. Технологическое использование явления облегченной диффузии только начинается, однако уже сейчас применяется процесс, в котором катионообменная перфторированная мембрана, имеющая в качестве подвижных ионов (противоионов) водородные, переносит аминокислоту почти в три раза быстрее, чем мембрана с ионами натрия в качестве противоионов. Причиной этого является образование катионного комплекса аминокислотой с подвижными водородными ионами, выполняющими функции переносчика. Образованный таким образом катион аминокислоты имеет большее преимущество при диффузии в катионообменной мембране, чем биполярный ион аминокислоты.

Диализ электролитов имеет свои особенности в связи с переносом заряженных частиц – ионов. Например, если катионы имеют более высокую подвижность, чем анионы, то они опережают их при диффузии. Стремление более подвижных катионов уйти от менее подвижных анионов (или наоборот) приводит к незначительному разделению в пространстве зарядов, создающему разность электрических потенциалов, называемую диффузионным потенциалом. Диффузионный потенциал препятствует дальнейшему разделению ионов, и они диффундируют вместе. Диализ применяют для удаления кислот или оснований из сточных вод.

Поскольку молекулярная диффузия электролита – медленный процесс, то для ее ускорения была использована взаимодиффузия катионов в катио-

нообменной или анионов в анионообменной мембранах. Например, для ускорения транспорта катионов из раствора через мембрану в приемную секцию помещают раствор электролита с общим анионом, но с катионом, который не влиял бы на качество очистки раствора в исходной секции. Например, для умягчения воды можно в приемную секцию поместить раствор хлорида натрия. Противоположно направленные потоки катионов кальция и натрия через катионообменную мембрану не тормозятся потоками анионов, которые остаются при взаимодиффузии на месте. Мембранный метод, использующий взаимодиффузию, был назван доннановским диализом в честь Доннана, исследовавшего особенности равновесия на границах селективной мембраны и раствора. Доннановский диализ находит применение для удаления из разбавленных сточных и производственных растворов изотопов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ртути, свинца, цинка, меди, серебра, никеля, кадмия, хрома [1].

БАРОМЕБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Фильтрование как метод разделения твердых частиц и раствора известен с древних времен. В качестве фильтра, как утверждает Плиний Старший, использовали плотную ткань, волокно (filum). От filum в позднелатинском языке появилось слово “filtrum” (войлок), превратившееся во французском языке в слово “filtre” (фильтр) и распространившееся во все европейские языки.

Несмотря на то что фильтрование по сути является мембранным методом, его исследовали раньше, чем сформировался круг вопросов, составляющих науку о мембранных (мембраниологии или мембранику), и обычно в монографиях по мембранным методам разделения простое фильтрование не описывается. На рис. 2 дана классификация рассматриваемых нами мембранных методов. Показано, что обычная фильтрация позволяет отделить от жидкости или газа частицы с размером более 10 мкм. Для процесса используют давление до 2 атм (~200 000 Па). Фильтрация позволяет отделять от растворов и газов водные грибы, эритроциты, цветочную пыльцу, пепел, угольную пыль, простейшие организмы.

Для отделения от жидкости или газа частиц с размером $0,1 \leq d \leq 10$ мкм Зигмонди в 1922 году предложил метод микрофильтрации [1]. Микрофильтры имеют меньшие размеры пор, чем обычные, и поэтому требуется избыточное давление до 5 атм. Функциональная связь диаметра пор и необходимого давления следует из капиллярной модели Хагена–Пуазейля, представляющей поры в виде цилиндров, проходящих через мембрану перпендикулярно ее поверхности

$$J_v = \frac{N\pi r^4 \Delta p}{8\eta d} = \frac{\varepsilon r^2 \Delta p}{8\eta d}, \quad (2)$$

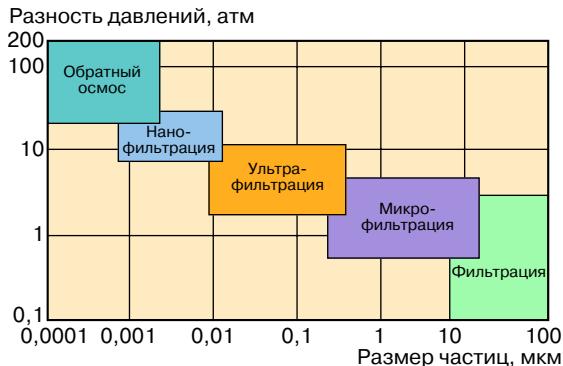


Рис. 2. Классификация баромембранных методов

где J_v – объемный поток через мембрану, N – число пор на единицу поверхности, r – радиус поры, Δp – разность давлений на сторонах мембраны, η – вязкость раствора, d – толщина мембраны, ϵ – пористость, обычно приравниваемая к содержанию воды в мембране.

Главными областями применения микрофильтрации являются получение стерильной воды, осветление и стабилизация вин. Если в левую секцию аппарата, показанного на рис. 1, подавать под давлением исходный раствор, то истинные растворы будут свободно переноситься в правую секцию, на выходе из которой их можно собирать для использования. Дисперсные частицы, для которых мембрана непроницаема, будут с раствором вытекать из левой секции аппарата. Мембранные методы не только экологически и экономически эффективны, но и позволяют сохранить первоначальный аромат продукта. В пивоварении замена пастеризации микрофильтрацией позволяет сохранить вкус и аромат свежего пива.

Наиболее эффективным способом приготовления мембран для микрофильтрации является бомбардировка поликарбонатных пленок ионами ^{129}Xe , полученными на циклотроне, с последующим травлением треков на поверхности мембраны щелочью и отмыvkой. Изготовленные таким образом мембранны называют ядерными, или трековыми. Они в значительно большей степени, чем другие мембранны, обладают равенством радиусов пор (изопористостью).

Метод ультрафильтрации был предложен Бехгольдом еще в 1907 году. Он позволяет отделять частицы с размером $5 \cdot 10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$ см. Для проведения ультрафильтрации необходимо избыточное давление от 2 до 10 атм. Ультрафильтрация позволяет отделять коллоидные растворы и растворы высокомолекулярных соединений, для которых мембрана непроницаема, от электролитов, концентрировать фруктовые соки, кофе, белки из молочной сыворотки, яичный белок. Ультрафильтрация позволяет сразу после дойки сконцентрировать молоко до сливок и в концентрированном виде перевозить,

экономя транспортные затраты. Особо важным применением ультрафильтрации является выделение альбумина и других белков из кровяной плазмы. В самых тяжелых случаях, когда неизвестна группа крови больного и медлить нельзя, инъекция альбумина спасает человека от смерти. Установки для ультрафильтрации способны отделить от растворов не только бактерии, но и вирусы. Воду, пропущенную через ультрафильтры, можно пить даже тогда, когда исходная вода биологически заражена.

Для разделения молекул или ионов Манегольд в 1929 году предложил метод обратного осмоса. Промышленным методом обратного осмоса стал после 1962 года, когда Лоэб и Суриаджан получили асимметричные ацетилцеллюлозные мембранны, имевшие тонкий и плотный активный слой с узкими порами и толстый слой с широкими порами. Фактической толщиной такой мембраны является толщина активного слоя, и поэтому в соответствии с уравнением (2) поток через мембрану значительно больше, чем через однородную (изотропную) мембрану. Явление осмоса (греч. ὄσμός – толчок, давление) возникает, если, например, в левую секцию ячейки, показанной на рис. 1 и разделенной селективной мембраной, поместить раствор, а в правую – чистую воду. Концентрация воды в правой секции будет больше, и она диффундирует в левую, разбавляя раствор. Если мембрана полностью непроницаема для ионов или молекул растворенного вещества, то они не переносятся через мембрану, а односторонний поток молекул воды из правой в левую секцию создает на мембране давление, которое называют осмотическим. Для осмотического давления π Вант-Гофф получил уравнение

$$\pi = (1 + \alpha) RTc, \quad (3)$$

в котором α – степень диссоциации электролита, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, c – молярная концентрация раствора. Например, для морской воды с концентрацией соли 0,6 моль/л осмотическое давление, рассчитанное по уравнению (3), имеет величину 29,3 атм. Для того чтобы поток воды изменил направление (поэтому метод назван обратным осмосом), необходимо, чтобы давление в левой секции превысило осмотическое, так как движущей силой процесса является разность приложенного к мембране и осмотического давлений

$$J_v = \frac{Dc\bar{V}(p - \pi)}{RTd} \quad (4)$$

(\bar{V} – парциальный мольный объем). Если мембрана не является идеально проницаемой только для воды и давление имеется по обе стороны мембраны, то уравнение (4) имеет вид

$$J_v = \frac{Dc\bar{V}(\Delta p - \Delta\pi)}{RTd}. \quad (5)$$

В результате приложения силы большей, чем разность внешнего и осмотического давления, молекулы воды направляются против их градиента от меньших к большим концентрациям. Так как радиус молекулы воды 0,174 нм, а радиус гидратированного иона натрия имеет величину 0,180 нм, то идеальная мембрана должна иметь радиус в этом промежутке. Иметь жесткий радиус такой величины в текучих полимерных мембранах нельзя, поэтому изготавливают мембранны с ионогенными или полярными группами, которые при гидратации сокращают радиус пор, как это показано на рис. 3.

Одной из глобальных научных, технических, социальных и даже политических проблем человечества является дефицит пресной воды, которая составляет только 1% всего запаса воды на земном шаре. Многие эксперты ставят ее на первое место среди проблем, с которыми встретится человек третьего тысячелетия. Обратный осмос является в настоящее время самым рентабельным методом опреснения морских и океанских вод. Уже сейчас, кроме некоторых арабских стран, где имеется дешевая электроэнергия и используется дистилляция, обратный осмос доминирует при опреснении морских вод, так же как электродиализ с ионообменными мембранными преобладает при опреснении подземных солоноватых вод, расположенных внутри континентов. В качестве мембран для обратного осмоса используют кроме ацетилцеллюлозных полiamидные, полисульфоновые, полимидные мембранны. Из мембран для компактности делают рулоны, формируют из них полые волокна, что существенно увеличивает удельную производительность мембранных установок.

Сравнительно недавно арсенал баромембранных методов пополнил промежуточный между ультрафильтрацией и обратным осмосом метод, который был назван нанофильтрацией. Название указывает на порядок размеров удерживаемых частиц (1 нм = $1 \cdot 10^{-9}$ м). Для нанофильтрации требуется давление от 8 до 13 атм. Селективность мембран в процессах нанофильтрации и обратного осмоса оценивают величиной удерживания R :

$$R = \left(\frac{c_0 - c}{c_0} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) \cdot 100, \quad (6)$$

где c — концентрация пермеата (раствора, прошедшего мембрану), c_0 — концентрация исходного раствора. У высококачественных мембран при обратно-осмотической обработке растворов хлорида натрия $R_{\text{NaCl}} > 99\%$, у мембран, применяемых для нанофильтрации $0 < R_{\text{NaCl}} < 60\%$, а для мембран, используемых при ультрафильтрации, $R_{\text{NaCl}} = 0$. Нанофильтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей на стадиях, предшествующих финишной очистке воды ионным обменом или электродиализом с заполнением межмембранных пространства гранулированными ионообменниками.

МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ И ИСПАРЕНИЕ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ (ПЕРВАПОРАЦИЯ)

Исследование мембранных методов разделения газов было начато Т. Грэмом в 1833 году. Однако эта проблема как крупномасштабная техническая задача была реализована позже в связи с потребностью ядерной промышленности разделять изотопы урана. Для получения изотопа урана-235 природный уран обрабатывался фтористым водородом. Полученные при этой реакции газообразные гексафториды $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ подвергались многоступенчатому разделению в установке, содержащей несколько тысяч трубчатых мембранных элементов [12]. Успех этой работы стимулировал дальнейшие исследования и их реализацию при разделении компонентов воздуха. Фракции, обогащенные кислородом до 60%, нашли применение в сталелитейной промышленности (кислородное дутье), медицине (оксигенация), а обогащенные азотом — при синтезе аммиака. Оксигенаторы применяют при временном отключении сердца и легких человека при сложных хирургических операциях. Полезным применением фракций, обогащенных азотом, стало хранение овощей и фруктов в атмосфере, содержащей до 90–95% азота, 2–5% кислорода и столько же диоксида углерода, что обеспечивает их сохранность в течение зимнего сезона, позволяет сохранить вкусовые и питательные качества. Методы разделения газовых смесей используются при синтезе аммиака, разделении изотопов водорода, выделении гелия из природных и нефтяных газов. Получает распространение

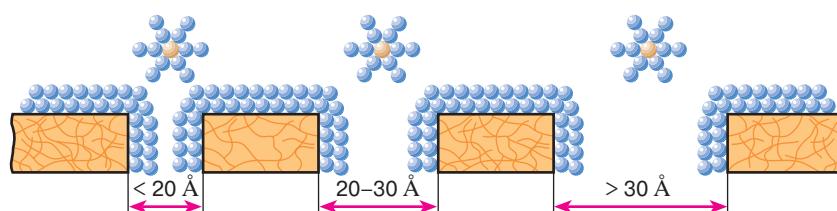


Рис. 3. Объяснение механизма полупроницаемости мембран [9]. Голубыми кружками показаны молекулы гидратной воды на стенках пор мембраны и около ионов. Ионы показаны коричневыми кружками. При радиусе пор менее 20 Å гидратная вода уменьшает диаметр пор и мембрана становится непроницаемой для транспорта ионов

мембранный метод выделения диоксида серы (сернистого газа) из выбросов тепловых электростанций, которые являются причиной кислотных дождей, подкисляющих почвы и разрушающих архитектурные строения.

Мембранные, применяемые для разделения газов, могут быть разделены на две группы: с пористой матрицей и сплошной матрицей. Если мембрана имеет крупные поры, то разделение происходит преимущественно за счет различия молекулярных масс разделяемых компонентов. Коэффициент разделения α , определяемый как отношение потоков двух компонентов J_1 и J_2 , является степенной функцией отношения их молекулярных масс M_1 и M_2

$$\alpha = \frac{J_1}{J_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}. \quad (7)$$

Такой механизм реализуется в случае, если длина свободного пробега молекул газов значительно больше диаметра пор (эффузия, течение Кнудсена). В мембранных меньшего размера пор действуют также и другие механизмы разделения, в том числе важную роль приобретает взаимодействие компонентов со стенками пор в мембране (ситовый эффект, адсорбция). Механизм разделения газов мембранными второй группы преимущественно основан на сорбции компонентов матрицей и влиянии поверхностных явлений на процесс разделения.

Мембранные для разделения газов изготавливают как из полимерных органических, так и из неорганических материалов. Изотопы урана впервые были разделены с помощью мембранны из железа, водород избирательно пропускает палладиевая мембрана, гелий — плавленый кварц. Для разделения газов применяют мембранны из силиконов, тетрафторэтилена, полизэфиримидов, ацетилцеллюлозы, керамики, стекла [12].

Метод первапорации основан на испарении жидкости через мембрану. Если рассматривать простейший аппарат для мембранных разделения (см. рис. 1), то в левую секцию подают исходную смесь жидкостей для разделения, а в правой либо создают вакуум, либо продувают ее инертным газом. Впервые в 1906 году Каленберг применил каучуковую мембрану для разделения смеси углеводородов и спиртов. Первапорация нашла применение для концентрирования молока, кофейного экстракта, латекса, разделения углеводородов в процессах нефтепереработки для выделения фракций с разными октановыми числами, а также для дегидратации этанола. В будущем первапорация может заменить процесс ректификации, однако в настоящее время она ее дополняет в тех случаях, когда образуются

азеотропные смеси, кипящие при одной температуре, и разделение ректификацией становится невозможным. Мембранные методы разделения газов и первапорация протекают как необратимые процессы при совместном действии нескольких сил, вызывающих массоперенос — разности давлений, концентраций и температур по обе стороны мембранны.

Анализ возможностей мембранных методов был бы неполным без их экологической оценки. Следует обратить внимание на то, что мембранные технологии является безреагентной, поэтому в сточных водах могут оказаться только те же вещества, которые извлечены из природных материалов. Мембранные методы в отличие от других не могут быть экологическими бумерангами. Помимо высокой экологической целесообразности мембранные методы наиболее экономичны в сравнении с конкурирующими методами разделения веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хване С.-Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981.
2. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
3. Антонов В.Ф. Биофизика мембран // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 6. С. 4–12.
4. Антонов В.Ф. Мембранный транспорт // Там же. 1997. № 6. С. 14–20.
5. Болдырев А.А. Регуляция активности мембранных ферментов // Там же. С. 21–27.
6. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989.
7. Шапошник В.А. Мембранные электрохимия // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 2. С. 71–77.
8. Шапошник В.А. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 1. С. 152–158.
9. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986.
10. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. Киев: Наук. думка, 1989.
11. Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. Л.: Химия, 1991.
12. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранные разделение газов. М.: Химия, 1991.

* * *

Владимир Алексеевич Шапошник, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета. Область научных интересов — мембранные электрохимия, ионный обмен, аналитическая химия, история и философия науки. Автор 407 научных публикаций, в том числе одной монографии.