

Лекция 7.

Методы, основанные на индуцированном переходе из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу (мембранные методы). Разделительные мембраны: принцип действия, изготовление. Мембраны инертные и реакционные. Мембранные методы разделения: диализ, электродиализ, испарение через мембрану, обратный осмос, ультрафильтрация. Мембранное разделение газов

- Массоперенос и распределение можно изменить искусственным путем, оказывая воздействие соответствующей силой. В роли последней может быть градиент химического или электрохимического потенциала, давления, температуры и т.д. В общем случае в этих методах происходит перенос вещества из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу, которая выполняет роль перегородки, мембраны. Часто методы этой группы называют *мембранными*. Они лежат в основе разделения в объектах живой природы.

МКиР. Движущая сила процесса разделения-градиент			
Система фаз	химического потенциала (диффузионные методы)	электрохимического потенциала (электро-мембранные методы)	давления (баромембранные методы)
Жидкость – Ж- жидкость	диализ через жидкие мембраны	электродиализ через жидкие мембраны	-
Жидкость – Тв. т. – жидкость	диализ, доннановский диализ	электродиализ, электроосмос	микро- и ультрафилтрация, обратный осмос, пьезодиализ
Жидкость – Тв. т. – газ	испарение через мембрану	-	-
Газ –Тв. т. – газ	газодиффузное разделение	-	микро- и ультрафилтрация

- Наряду с системой фаз, эти методы различают по движущей (индуцирующей) силе межфазового процесса. Если переход вещества обусловлен градиентом **химического потенциала**, то эти методы по своей природе являются **диффузионными, градиентом электрохимического потенциала - электромембранными и градиентом давления - баромембранными,**
- К диффузионным методам относятся диализ через жидкие мембраны в системе жидкость – жидкость - жидкость, диализ и доннановский диализ в системе жидкость - твердое тело – жидкость, испарение через мембраны в системе жидкость – твердое – газ, а также газодиффузное разделение в системе газ – твердое - газ.
- Электромембранные методы включают электродиализ через жидкие и твердые мембраны, а также электроосмос. К баромембранным методам принадлежат микро- и ультрафильтрация, обратный осмос и пьезодиализ, осуществляемые через твердые мембраны в системе из двух жидких или газовых фаз.

- Мембранные методы отличает простота и компактность аппаратуры, легкая возможность организации непрерывности процесса и автоматизации, большая производительность экологическая чистота.
- В аналитической практике эти методы эффективны при пробоподготовке в потоке. Наибольшее применение находят диффузионные методы.
- Они лежат в основе активно развиваемого парофазного анализа. В нем с помощью пористых гидрофобных мембран происходит отделение газового экстракта от анализируемого водного раствора. Все более интенсивно исследуются и находят применение биологические мембраны. Это связано с развитием биологических методов анализа качества воды.

- **Методы внутрифазового разделения**
- **В эту группу входят методы, основанные на различиях в свойствах ионов, атомов или молекул, проявляющихся в пределах одной гомогенной системы при воздействии электрического, магнитного, теплового полей и центробежных или гравитационных сил. Разделение достигается за счет различий в пространственном перемещении частиц. В некоторых случаях используется совокупность воздействий нескольких полей**

Агрегатное состояние мембраны	Действующее поперечное поле или сила. МКиР.				
	электрическое поле	электрическое и магнитное поле	центробежная сила или гравитационное поле	тепловое поле	механическое перемещение
Жидкость	электрофорез (электромиграция), ЭППФ	-	ультрацентрифугирование, СППФ	ТППФ	ПППФ
Газ (вакуум)	электрическое	масс-сепарация	ультрацентрифугирование	-	-

- Различия в скорости перемещения указанных частиц определяются их массой, размерами, зарядом, энергией взаимодействия с компонентами окружающей среды. Данная зависимость лежит в основе электро-форетических, сепарационных методов и ультрацентрифугирования.
- Влияние поля проявляется также в ППФ-методах, называемых как *проточное фракционирование в поперечном поле*. Аббревиатура ППФ происходит от сочетания слов поле – поток – фракционирование. В англоязычной литературе эти методы называют FFF-методами, соответственно от слов: field – flow – fraction.

- В этих методах используется перпендикулярно направленное воздействие соответствующего поля на однофазовый поток в узком канале-капилляре. Воздействующее поле может быть гравитационным СППФ, термическим ТППФ, электрическим ЭППФ, гидродинамическим ПППФ.
- В результате действия поля одни частицы смещаются из объема потока к одной из стенок канала и движутся медленнее, чем те, которые меньше смещены или совсем не смещены. Вещества выходят из канала с различными временами удерживания. Как следствие, происходит фракционирование. Изменение концентрации компонентов в выходящем потоке отражает кривая, называемая фрактограммой; она аналогична хроматограмме.
- По этой причине эту группу методов иногда называют однофазной хроматографией, хотя по природе процессов, вызывающих разделение, данные методы и хроматография ничего общего не имеют.
- Любой из указанных методов этой группы характеризуется природой воздействующего на разделяемые компоненты поперечного поля и сил, а также агрегатного состояния фазы, в которой происходит разделение.

- Для ППФ-методов используются устройства, отличающиеся сложностью аппаратного решения и функционирования. Их применение оправдано, если другие решения разделения и анализа более сложны или невозможны. Из ППФ-методов наиболее известны и широко применяются электрофорез и масс-сепарация. С их помощью успешно проводится разделение веществ по размерам и конфигурациям молекул. Большинство из ППФ-методов решает некоторые частные задачи. Так ультрацентрифугирование позволяет преимущественно провести обогащение изотопов урана, фракционирование макромолекул органических веществ.

- Комбинированные методы. Существуют комбинированные методы разделения. В них суммируются эффекты разделения методов, принадлежащим к разным классификационным группам. Сочетание хроматографии и масс-сепарации используется в хромато-масс-спектрометрии, электромиграции и ионообменной хроматографии - в электрохроматографии и т.д. В последнее время ведутся исследования по сочетанию хроматографии и ППФ-методов. Каждый из входящих в комбинацию методов позволяет решить свою задачу и служит дополнением к другому.

- Например, хромато-масс-спектрометрия дает информацию о молекулярной массе вещества и его структуре и мало что сообщает о присутствующих функциональных группах.
- Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии и Фурье-ИК-спектроскопии дает такую информацию.
- В дальнейшем следует ожидать более интенсивного развития комбинированных методов, создания новых сочетаний эффективных методов концентрирования и разделения с методами конечного определения, особенно неселективными. Значение таких методов особенно важно для развития анализа многокомпонентных, содержащих «следовые» количества анализируемых веществ, а также нестандартных объектов.

- ПРИНЦИПЫ МЕМБРАННОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ:
ОРИЕНТИРЫ XXI ВЕКА
- С.Ф. Тимашев
- Научно-исследовательский физико-
химический институт
им. Л.Я. Карпова, Москва

- В монографии автора [1], написанной более десяти лет назад, были сформулированы основные принципы функционирования транспортных систем в биологических мембранах и высказана уверенность, что следование идеям Природы может открыть новые пути в разработке высокоэффективных синтетических мембран для разделения жидких и газовых смесей, получения новых веществ.

- 1. Целенаправленное формирование системы канальных наноструктур для трансмембранного переноса молекул и ионов как конструктивных элементов объема мембран.
- 2. Создание барьерных мембранных структур с толщинами порядка 10–30 нм. Создание мембран с барьерными, совершенными по структуре слоями, толщина которых сопоставима или превосходит всего лишь в несколько раз толщину биологических мембран, может кардинально изменить весь облик мембранной технологии .
- 3. Формирование состояния поверхности мембран с целью контролируемого изменения избирательности переноса.
- 4. Реализация энергозависимого, активного транспорта целевых нейтральных компонентов.
- 5. Использование новой парадигмы, основанной на представлениях нелинейной динамики диссипативных систем и теории детерминированного хаоса, для “паспортизации” функционального состояния мембранных систем и мембранных аппаратов, для контроля, управления и оптимальной организации технологических процессов.

- автором с сотрудниками был разработан общий феноменологический подход – FlickerNoiseSpectroscopy (FNS) к выявлению динамического состояния или особенностей эволюции нелинейных диссипативных систем разной сущности на основе анализа получаемых из эксперимента временных или пространственных рядов.
- В основе методологии – постулат об определяющей значимости информации, заключенной в нерегулярностях (“bursts”, “jumps”, “discontinuitiesofderivatives”) измеряемых динамических переменных (temporal, spatial), а также новый способ введения масштабной инвариантности, обуславливающий реализацию *multi-parametricself-similarityinNature*.
- В рамках данного подхода спектры мощности и структурные функции различных порядков определяются нерегулярностями различных типов – динамическими всплесками и скачками измеряемых переменных.

- Для анализируемых процессов многопараметрические (в общем случае) выражения как для спектров мощности, так и структурных функций оказываются одинаковыми (инвариантными) для каждого из пространственно-временных уровней рассматриваемой системы. Вводимые при этом соответствующие феноменологические параметры достаточно полно и однозначно характеризуют состояние эволюционирующей системы, выступая как ее “паспортные данные”.
- Тем самым получаемые многопараметрические инвариантные соотношения характеризуют новый тип самоподобия – в скорости потери корреляционных связей между нерегулярностями первого типа (всплесками динамической переменной), а также в динамике потери памяти о значении динамической переменной в некой точке по мере того, как увеличивается расстояние во времени или в пространстве от указанной точки – для нерегулярностей второго типа (скачков динамической переменной).

- Фактически вводимые параметры заменяют используемый в теории нелинейных систем и детерминированного хаоса параметр динамической энтропии Колмогорова. В отличие от обычно вводимого значения энтропии Колмогорова как скаляра, в данном подходе вводятся параметры скорости потери информации по конкретным видам различных нерегулярностей процесса – по “различным цветам” эволюции.
- Очевидно, что такая информация более полна, нежели содержащаяся в традиционно вводимых видах динамической энтропии. Конкретное число вводимых параметров должно определяться спецификой каждой конкретной проблемы и желаемой степенью “знания подробностей” при паспортизации состояния.

- Информативность развиваемой методологии продемонстрирована при определении “паспортных характеристик” ряда поверхностных структур и временных природных процессов: шероховатостей поверхности катализатора и керамических образцов; флуктуаций электрического напряжения в электромембранных системах и полупроводниках; флуктуаций локальной константы скорости в химической кинетике и в электрохимическом процессе; флуктуаций компонентов скорости в турбулентных потоках; вариаций параметров солнечного ветра и содержания стратосферного озона.
- Была продемонстрирована перспективность использования FNS для разработки медицинских диагностик (по сигналам ЭЭГ, ЭКГ и других показателей), для идентификации некоторых сложных соединений (на примере порфириновых оснований) по спектрам FT–IR при учете не только набора характерных полос, что традиционно для ИК, но и хаотической области “отпечатков пальцев”. Развиваемая методология может найти применение при решении разнообразных проблем катализа, физикохимии эволюционных изменений в геосферах (включая биосферу и ее подсистемы), экологии, генетики, экономики.

- Весь накопленный опыт дает основания полагать, что FNS подход может быть использован значительно шире. Укажем некоторые из возможных приложений развитого подхода к решению проблем мембранных, мембранно-каталитических и комбинированных с ними технологий:
- “паспортизация” турбулентных гидродинамических потоков разной сущности в различных аппаратах химической технологии: в каналах мембранных микро- и ультрафильтрационных установок, содержащих спейсеры-турбулизаторы; в аппаратах с кипящим слоем; в “турбулентных” реакторах; – при этом открываются новые возможности в решении проблем масштабирования в химической технологии;
- “паспортизация” функционального состояния каталитически активных покрытий мембранно-каталитических систем и изменений этого состояния в ходе процесса;
- “паспортизация” состояния поверхности мембран и контроль за его изменением – на основе экспериментальных данных, получаемых методами сканирующей электронной и зондовой (атомной силовой, туннельной) микроскопии, эллипсометрии и др.

- Необходимо отметить, что при анализе динамики систем разной сущности физическое содержание каждого из типов указанных нерегулярностей в каждом конкретном случае должно выявляться либо из соответствующих физических моделей, либо на основе определенных соглашений о соответствии вводимых нерегулярностей определенным смысловым или формальным символам в изучаемых пространственных или временных структурах (последовательность нуклеотидных оснований в ДНК).
- FNS подход может быть использован также для решения проблем регионального мониторинга состояния техногенных объектов (в том числе, химических и ядерно-химических) и окружающей их среды, а также мониторинга в масштабах программы “Глобальные изменения природной среды и климата”. Именно на основе получаемой при таком анализе информации могут быть получены адекватные оценки уровня антропогенных воздействий на биосферу с выявлением роли химических факторов в эволюции природных систем, что необходимо для выработки концепции поддерживаемого (“устойчивого”) развития биосферы с разрешением наиболее остро стоящих природоохранных проблем.