

## ВВЕДЕНИЕ

Медицина давно и успешно использует для профилактики и лечения многих болезней различные смеси газов. Возрастающие требования к гибкости систем переработки газов медицинского состава (как в плане поддержания точного состава смеси, так и заданного режима изменения её состава во времени), безопасности, надёжности и экологичности, требует привлечения различных методов разделения и очистки газов. Одним из таких способов является мембранная технология, использующая в качестве функционального элемента асимметричную плоскую мембрану из кремнийорганического полимера. Мембранная технология уже применяется для разделения воздушных смесей с целью получения обогащённого или обеднённого по кислороду воздуха. Однако для работы с тяжёлыми инертными газами в медицине эти способы ещё не применялись. В данном курсе лекций мы рассмотрим некоторые аспекты селективной диффузии газов в полимерах, способы разделения газов мембранами и перспективы применения мембранных методов в медицинской практике.

Исследования мембранных процессов начались в первой трети 19-го века. В 1831 Митчелл (Филадельфия, США) заметил, что воздушные шары, изготовленные из природного каучука, при помещении их в газовые атмосферы различного состава надувались с различными скоростями, в зависимости от природы газа: водород заполнял воздушные шары быстрее, чем воздух, но "самый быстрым" был углекислый газ. В 1855 немецкий физиолог Адольф Фик, изучил газовый транспорт через мембраны, изготовленные из нитроцеллюлозы и сформулировал известные диффузионные законы (два закона Фика). В 1861 Томас Грэм (Англия) доложил о своих первых экспериментах по диализу с помощью синтетических мембран. Грэм выполнил первое мембранное разделение газов и получил обогащенный кислородом воздух, содержащий кислород на 46.6%. Так начиналась мембранная технология, историю её развития мы здесь рассматривать не будем.

Мембранные процессы разделения основаны на преим. проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой либо газовой смеси, а также коллоидной системы через разделительную перегородку-мембрану. Фаза, прошедшая через нее, называется пермеатом, задержанная – концентратом (ретентатом). Движущая сила мембранного процесса разделения - разность химических или электрохимических потенциалов по обе стороны перегородки. Мембранные процессы могут быть обусловлены градиентами давления (баромембранные процессы), электрического потенциала (электромембранные процессы), концентрации (диффузионно-мембранные процессы) или комбинацией нескольких факторов.

Мембранное газоразделение - разделение на компоненты газовых смесей или их обогащение одним из компонентов. При использовании пористых перегородок с преим. размером пор  $(5-30) \cdot 10^{-3}$  мкм разделение газов происходит вследствие кнудсеновской диффузии. Для ее осуществления необходимо, чтобы длина свободного пробега молекул была больше диаметра пор мембраны, т. е. частота столкновений молекул газа со стенками пор превышала частоту взаимных столкновений молекул. Поскольку средние скорости молекул в соответствии с кинетич. теорией газов обратно пропорциональны квадратному корню их масс, компоненты разделяемой смеси проникают через поры мембраны с различными скоростями. В результате пермеат обогащается компонентом с меньшей молекулярной массой, ретентат - с большей.

При применении непористых мембран разделение газов осуществляется за счёт разной скорости диффузии компонентов через перегородки. Для таких мембран проницаемость газов и паров на 2-3 порядка ниже, чем для пористых, но селективность значительно выше. Количество газа, проходящего через мембрану пропорционально площади мембраны, разности парциальных давлений газа на обеих сторонах мембраны, коэффициенту диффузии и константе растворимости и обратно пропорционально толщине мембраны. При повышении температуры производительность мембранной системы увеличивается, а селективность падает.

Мембранное газоразделение применяют: с помощью пористых мембран - в производстве обогащенного U, для очистки воздуха от радиоактивного Kг, извлечения He из природного газа и т.п.; посредством непористых мембран - для выделения H<sub>2</sub> из продувочных газов производства NH<sub>3</sub> и др. (преимущественно металлические перегородки на основе сплавов Pd), для обогащения воздуха кислородом, регулирования газовой среды в камерах плодоовощехранилищ, извлечения H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и He из природных и технологических газов, разделения углеводородов и в перспективе для рекуперации оксидов серы из газовых выбросов (главным образом полимерные мембраны).

Для дальнейшего понимания курса полезно сразу дать определение некоторым терминам.

**Мембранная технология** – это технология разделения веществ с помощью селективных мембран.

**Мембрана** – это фаза или группа фаз, которые разделяют две различные фазы, отличающиеся физически или химически от фаз мембраны; под действием приложенного силового поля свойства мембраны позволяют ей управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами.

**Мембрана** – это фаза или группа фаз, которые разделяют две различные фазы, отличающиеся физически или химически от фаз мембраны; под действием приложенного силового поля свойства мембраны позволяют ей управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами.

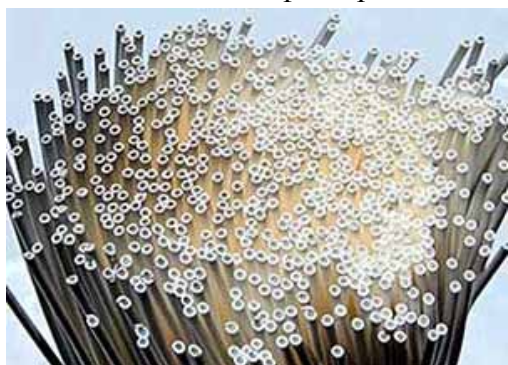
**Замечание.** Оба эти определения подвергаются многими специалистами сокрушительной критике, но за неимением лучшего мы будем пользоваться ими.

**Мембрана разделительная** – полупроницаемая перегородка, избирательно пропускающая отдельные компоненты газовых смесей, жидких растворов, коллоидных систем.

Синтетические мембраны бывают полимерными, неорганическими, керамическими, углеродными, цеолитными, стеклянными, металлическими. Они могут быть твёрдыми, жидкими и газообразными (обещают плазменные мембраны, но пока их нет). Нас здесь будут интересовать мембраны из органических непористых полимеров.

**Полимеры** – высокомолекулярные соединения, построенные из большого числа повторяющихся, элементарных, или мономерных звеньев.

**Полимерные газоразделительные мембраны** – асимметричные мембраны с тонким непористым рабочим слоем, изготовленным из стеклообразного полимера с высокой долей доступного для диффузии газа свободного объёма, характеризующегося высоким значением коэффициентов проницаемости при достаточно больших значениях фактора селективности.



**Рис. 1.** Полые волокна мембранного назначения.

Основное требование к полимерам мембранного назначения – плёнкообразующие свойства. Полимер должен хорошо отливаться, давая большие площади одинаковые по толщине и составу. Важна возможность получения тонких сплошных (непористых) слоёв толщиной 0,5 мкм, а то и меньше, что обещает высокую производительность процесса, т. к. производительность обратнопропорциональна толщине мембраны. Полимерная мембрана не должна быть хрупкой, а должна отличаться хорошими эксплуатационными свойствами, т. е. длительное время выдерживать термические, механические, химические и радиационные нагрузки. Естественно, она должна быть устойчива к разделяемым смесям, и содержащимся в них агрессивным примесям. Важны, конечно, и диффузионные и селективные свойства.

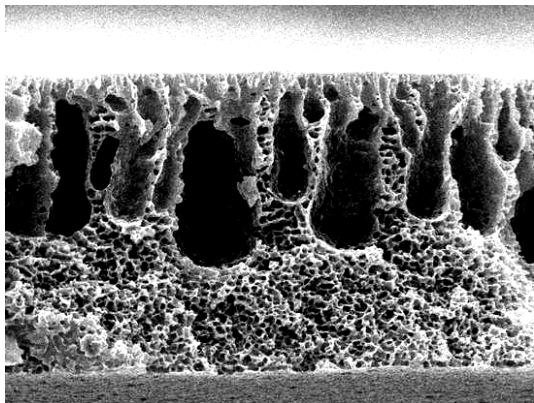
**Замечание.** В лекции мы много внимания уделим подбору мембранного полимера с точки зрения его транспортных параметров. Но важно помнить, что это вторично. Первичны именно плёнкообразующие свойства. Если бы мы отлить из огтекла плёнку толщиной менее 0,1 мкм (а лучше – в одну постоянную решётки), то получили бы прекрасную мембрану, и ничего другого уже искать не надо. Увы! Полиметилметакрилат тонких плёнок не даёт и хрупок он...

Мембраны бывают плоскими или могут иметь вид цилиндрических полых волокон (даже капилляров). Сферические оболочки и оболочки других форм в мембранной технологии употребляются редко.

Современная волоконная мембрана состоит из пористого полимерного волокна с нанесенным на его внешнюю поверхность газоразделительным слоем. Пористое волокно имеет сложную асимметричную структуру, плотность полимера возрастает по мере приближения к внешней поверхности волокна. Применение пористых подложек с асимметричной структурой позволяет разделять газы при высоких давлениях (до 6,5 МПа). Толщина сплошного (непористого) газоразделительного слоя волокна не превышает 0,1 мкм, что обеспечивает высокую удельную проницаемость газов через полимерную мембрану. Волоконный мембранный модуль, используемый для технологии мембранного разделения газов, состоит из сменного мембранного картриджа и корпуса. Плотность упаковки волокон в картридже достигает значений 500–700 квадратных метров волокна на один кубический метр картриджа, что позволяет минимизировать размеры газоразделительных установок.

Существующий уровень развития технологии позволяет производить полимеры, которые обладают высокой селективностью при разделении различных газов, что, соответственно, обеспечивает высокую чистоту газообразных продуктов.

В данном курсе мы здесь будем заниматься исключительно плёнками и плоскими мембранами, причём асимметричными, т.е. состоящими из тонкого сплошного слоя толщиной менее 0,5 мкм, составляющего единое целое с подстилающим слоем – пористой подложкой – толщиной порядка 100 мкм. Такая мембрана обладает высокой производительностью и способна выдержать перепад давлений в десятках атмосфер.



**Рис. 2.** Поперечный разрез газоразделительной полимерной мембраны с непористым тонким рабочим слоем.

Транспорт в мембранах может осуществляться по разным механизмам: течение по Пуазейлю, Кнудсенова диффузия, поверхностная диффузия, капиллярная конденсация (заполнение микропор), диффузия по микропорам (например, молекулярным ситам). Нас будет интересовать исключительно молекулярная диффузия, движущей силой которой является разность концентраций газа по обе стороны мембраны.

Современные мембранные технологии относятся к числу энергосберегающих технологий и обеспечивают: низкие энергозатраты; непрерывность и безреагентность процесса разделения; легкость масштабирования и сочетания с другими технологиями; мягкие условия разделения; возможность изменения свойств мембран в широких пределах. Однако, это – не слишком заметные преимущества по сравнению с другими методами (качающаяся адсорбция, абсорбция и др.). По крайней мере они меркнут при сравнении с основным недостатком мембран. Мембрана – сплошная перегородка на пути любого течения газа, она зарезает поток и катастрофически снижает производительность (производительность абсорбционных методов в тысячи раз выше производительности мембранных методов при селективности выше в десятки раз). Большинству методов мембрана проигрывает и по такому важному критерию, как эксергия. А полимерные мембраны к тому же характеризуются нестойкостью к органическим парам и низкой радиационной стойкостью. Поэтому мембранная технология, несмотря на бурное развитие на начальном этапе, в общей промышленности газоразделения занимает достаточно скромное место (она даже вытесняется из тех технологий, в которых сначала ей удалось потеснить конкурентов). Однако, для решения некоторых конкретных задач, мембранная технология может оказаться довольно перспективной.

В данном курсе лекций мы попытаемся продемонстрировать этот тезис сначала на примере переработки газовых смесей медицинского назначения, затем – на примере насыщения крови большого кислорода, потом – на примере искусственной кожи, после чего перейдем к гемодиализу и гемосорбции. Закончим мы использованием селективных полимерных мембран в производстве и применении лекарственного депо.