

УДК 541.183.12; 537.311.3; 533.15

ОТ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН — К МЕМБРАНАМ СИНТЕТИЧЕСКИМ

Тимашев С. Ф.

Рассмотрены основные принципы функционирования транспортных систем в биологических мембранах и особенности процессов избирательного переноса ионов и молекул в синтетических мембранах (ионообменных, газоразделительных, обратноосмотических, ультрафильтрационных и др.). Показано, что при интенсивных режимах массо- и электромассопереноса транспорт ионов и молекул в синтетических мембранах приобретает черты, свойственные процессам переноса в мембранах биологических, как по форме организации переноса (транспорт по каналам), так и по основным кинетическим закономерностям. Обсуждены перспективы дальнейших исследований физикохимии процессов мембранныго разделения и получения новых веществ, в том числе мембранныго катализа.

Библиография — 115 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	876
II. Особенности процессов переноса ионов и молекул в биологических мембранах	877
III. Природа селективного переноса компонентов в синтетических мембранах	880
IV. Мембранный катализ	896
V. Заключение	900

I. ВВЕДЕНИЕ

Перед мембранный технологией ставятся большие и крупномасштабные задачи, решение которых требует создания новых мембранных материалов и мембран разного типа с высокими функциональными характеристиками (проницаемость, избирательность по целевым компонентам, совмещение каталитических и разделительных свойств), а также перехода к интенсивным режимам массо- и электромассопереноса в мембранных системах (повышенные плотности тока, высокие действующие давления, использование внешних воздействий). Это создает необходимость не только глубокого знания физикохимии мембранныго разделения, особенностей процессов переноса ионов и молекул в синтетических (органических, неорганических) мембранах, но и понимания основных принципов функционирования самых эффективных — мембранных систем живой природы. Эвристическую ценность последних знаний трудно переоценить. Прежде всего, это источник новых идей и представлений о путях повышения избирательности переноса заряженных и нейтральных частиц, о наиболее эффективных методах интенсификации транспортных процессов, о тонких механизмах считывания и передачи информации, о способах преобразования и использования энергии внешних источников в разнообразных процессах.

Однако для того, чтобы эти идеи приобрели pragматическое звучание, необходимо сделать их достоянием широкого круга специалистов, занимающихся проблемами физикохимии мембранныго разделения, вопросами создания новых материалов и мембран на их основе. Это тем более необходимо, что исследования процессов переноса в нативных системах и синтетических мембранах ведутся разными научными группами практически независимо. Данная статья — одна из первых попыток реализации этой важной программы (см. также [1, 2]).

II. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ИОНОВ И МОЛЕКУЛ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

Клетки живого организма включают в себя многообразные типы мембран и мембранных структур [3] — поверхностные мембранны (клеточные или плазматические), множество внутриклеточных. Поверхностные мембранны выполняют важные барьерные функции сохранения внутренней автономии клеток, предохраняя их от поступления чужеродных веществ. Одновременно в поверхностных мембранных функционируют ферментативные транспортные системы, использующие запасенную в организме энергию и обеспечивающие подвод в клетку и отвод от нее определенных компонентов, что позволяет поддерживать внутри клеток и в их органеллах требуемые концентрации необходимых веществ.

Биологические мембранны состоят из липидов и белков. Установлено, что существует несколько сотен видов мембранных липидов. Более половины из них (до 90%) — это образующие бислои фосфо- и гликолипиды, которые проявляют четко выраженную дифильность, т. е. разделяются пространственно на полярную и неполярную части (последняя состоит из углеводородных цепей).

При физиологических условиях бислои находятся в жидкокристаллическом состоянии, поэтому описание их молекулярной организации помимо структурного (геометрического) аспекта должно включать аспект динамический. Схематически жидкий бислон изображен на рис. 1 [4]. Важный элемент этой модели — области в подслое *a* с сохраняющимися близким порядком («кластеры»), характерный поперечный размер которых составляет 0,8 нм. Они включают до 40–60 углеводородных цепей (20–30 молекул фосфолипидов). Упаковка молекул в кластерах достаточно близка к кристаллической и «более компактна», чем в изотропной области *i* бислоя.

Кластеры — это динамические образования с временем жизни $\sim 10^{-7}$ с. Они непрерывно распадаются и вновь образуются, перемещаясь вдоль бислоя. При этом движение липидных фрагментов в кластере должно происходить одновременно, т. е. представлять собой кооперативный процесс. Границы области между такими перемещающимися кластерами можно рассматривать как динамические дефекты бислоя.

В биологических мембранных в описанную сложную динамическую систему липидного бислоя включается большое количество белковых молекул, имеющих различные размеры и форму. В частности, в эритроцитах белки занимают 35% поверхности мембранны. При этом структурная организация фосфолипидов в областях связывания с белками может

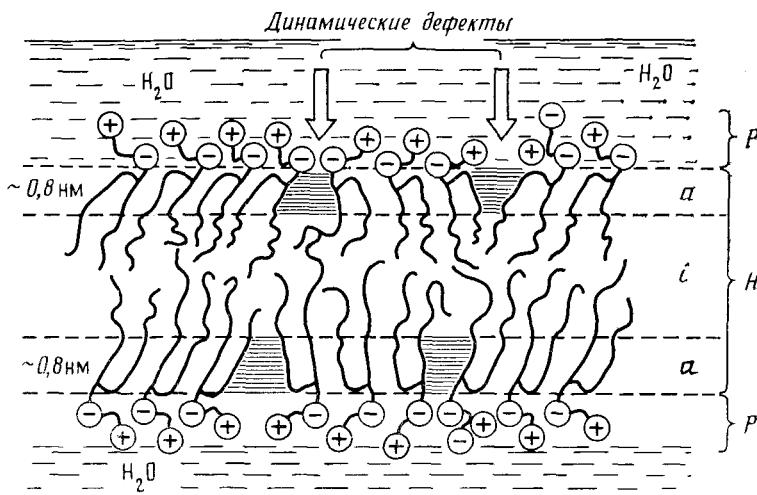


Рис. 1. Схема структурной организации липидного бислоя (*P* — области полярных групп, *H* — область углеводородных цепей, *a* — «анизотропная» область, *i* — «изотропная» область) [4]

существенно изменяться, так что можно говорить о существовании белок-липидных комплексов. Углеводородные цепи фосфолипидов в нативных условиях находятся в квазижидком состоянии, эффективная вязкость бислоя при 20° составляет ~ 5 П, поэтому молекулы белков способны перемещаться по мембране.

Большую роль в отказе от взгляда на липиды как на простую структурную перегородку сыграла предложенная Синглером и Николсоном модель «жидко-мозаичного» строения мембран [3]. Если представить себе разрез мембраны в плоскости, перпендикулярной ее поверхности, то белки, встроенные в мембранный бислой, должны создавать картину мозаики. Такая мозаичная модель мембраны, предполагающая существование в нативных условиях как бислойных участков, так и областей, представляющих собой белок-липидные комплексы, является наиболее привлекательной.

Распределение в мембране различных компонентов (и белков, и липидов) асимметрично, что обусловлено функциональной необходимостью. Латеральная подвижность белковых фрагментов в бислой делает возможным образование самых разнообразных структур с неравномерным (сильно неравновесным) перераспределением компонентов в мембране. Это могут быть липид-липидные и белок-липидные кластеры; белок-липидные домены, отличающиеся по составу белков и липидов от других областей мембраны; домены из внутримембранных компонентов, образовавшиеся в результате связывания последних с физиологически активными соединениями, расположеннымными на поверхности мембраны. Возникновение таких сложных метастабильных образований в биологических мембранах, которые являются термодинамически открытыми системами и обмениваются с окружением веществом и энергией, значительно расширяет функциональные возможности клеточных структур.

Чтобы понять основные характерные черты сложных превращений, происходящих в транспортных системах биологических мембран при их функционировании, рассмотрим принципы действия бактериального родопсина, или бактериородопсина (БР) — простейшей из транспортных систем, в которой реализуется фотозависимый перенос протонов и создается на клеточной мембране градиент электрохимического потенциала протонов $\Delta\mu_{H^+}$ — макроэрга биологических систем, согласно хемиосмотической гипотезе Митчела [5]. Бактериородопсин — единственный белковый компонент пурпурных мембран (ПМ) («бляшк») галобактерий, он содержит хромофорную группу — ретиналь, образующий основание Шиффа с белковой частью молекулы — опсином, и состоит из 248 аминокислотных остатков.

Попытки установить расположение белка в липидном слое основаны на предположении о том, что гидрофобные участки полипептидной цепи молекулы белка должны располагаться во внутренней углеводородной области мембранны, а гидрофильные участки должны быть экспонированы в водную fazу. Из этих представлений вытекает схема расположения БР внутри ПМ в виде последовательности семи α -спиральных блоков, проходящих через липидный бислой [6]. Использование ЭВМ с целью отбора α -спиральных структур, обладающих наименьшими энергиями, позволило заключить [7], что каждый из семи α -спиральных сегментов содержит от 28 до 32 аминокислотных остатков, причем заряженные группы образуют попарно внутри мембраны солевые мостики или располагаются на поверхности мембранны.

Помимо типичного для белков поглощения в области 280 нм спектр БР характеризуется широким максимумом поглощения при длине волны $\lambda_{max} \approx 570$ –560 нм и минорной полосой вблизи 400 нм. Стационарное освещение БР белым светом приводит к сдвигу λ_{max} для разностного спектра «свет – темнота» в область 412 нм. Состояние, отвечающее $\lambda_{max} \sim 412$ нм, стабилизируется в растворах солей или при понижении температуры; в темноте это состояние термически релаксирует в исходное. Исследование кинетики формирования и распада продукта, поглощающего при $\lambda_{max} \approx 412$ нм, методом флеш-фотолиза показало наличие

интермедиатов, которые предшествуют образованию поглощающего в коротковолновой области продукта, а также ряда последующих аддуктов. Предложено называть промежуточные состояния в алфавитном порядке, указывая букву в виде индекса при λ_{\max} в дифференциальном оптическом спектре.

Схема фотоцикла, полученная в работе [8], приведена на рис. 2. На рис. 2 указаны примерные времена полураспада интермедиатов при комнатной температуре и физиологических условиях. Фотохимическим процессом является лишь первая стадия — образование интермедиата K, которое происходит за время ~ 10 пс. Далее следуют самопроизвольные термониндцированные переходы между состояниями, причем такие пере-

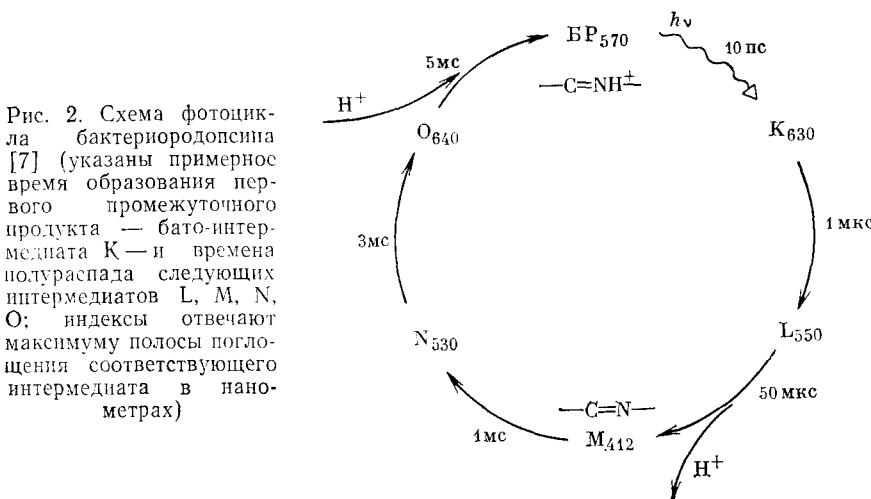


Рис. 2. Схема фотоцикла бактериородопсина [7] (указаны примерные времена образования первого промежуточного продукта — бакто-интермедиата K — и времена полураствора следующих интермедиатов L, M, N, O; индексы отвечают максимуму полосы поглощения соответствующего интермедиата в нанометрах)

ходы на каждой последующей стадии все более замедляются. В частности, энергия активации перехода $K \rightarrow L$ оказалась равной 0,5 эВ, а переходов $L \rightarrow M$ и $M \rightarrow BR$ — около 0,7 эВ. Более поздние измерения [9] в температурном интервале от 160 до 300 К дали для энергий активации переходов $K \rightarrow L$ и $L \rightarrow M$ величину 0,68 эВ. Меньшая скорость процесса $L \rightarrow M$ обусловлена уменьшением энтропии активации на этой стадии.

Время полного оборота фотоцикла BR составляет 0,01 с при физиологических условиях и может увеличиваться на несколько порядков при изменении условий (понижение температуры, уменьшение влажности, присутствие некоторых химических соединений). Интермедиаты O_{640} и N_{530} не всегда удается надежно регистрировать, поскольку состояние O очень чувствительно к внешним условиям, например к pH среды. О существовании интермедиата N свидетельствует лишь наличие соответствующего плеча на дифференциальных оптических спектрах. Первичный процесс фотоцикла — образование состояния K_{630} происходит под действием света даже при гелиевых температурах (2–9 К). Понижение температуры смешает λ_{\max} в длинноволновую область.

Обсуждение сложных процессов, происходящих в этой удивительной фотозависимой системе и в других транспортных ферментах, выходит за рамки данного обзора (подробнее о них см., например, [9]). Соответствующий анализ позволил следующим образом сформулировать основные принципы функционирования транспортных систем в биологических мембранах [1, 2, 10, 11].

1. Перенос ионов и молекул определяется субмикроструктурой мембран и осуществляется через субмикроканалы — специализированные (ионные каналы возбудимых мембран и транспортных АТФаз) или возникающие при флуктуациях структуры липидного бислоя. Ионный перенос с участием комплексообразователей — ионофоров ограниченно реализуется в нативных условиях.

2. Проводимости единичного ионного канала свойствен многоуровневый характер из-за возможности образования метастабильных конформаций белковых субъединиц ионного канала.

3. Селективность ионных каналов обусловлена разной гидратирующей способностью переносимых ионов и наличием регуляторных («воротных») поллярных фрагментов вблизи устья каналов.

4. Состояние поверхности биологических мембран (поверхностные ферменты, рецепторные участки) в значительной мере может определять избирательность трансмембранныго ионного переноса, передачу информации внутрь клетки посредством изменения либо зарядового состояния, либо химической активности поверхностных фрагментов при изменении внешних факторов.

5. Перенос ионов и молекул воды через биологические мембранны может осуществляться в сильно неравновесных условиях.

6. Транспортные процессы в мембранах характеризуются сильной нестационарностью; отдельные стадии переноса сопряжены с конформационными превращениями мембранных фрагментов.

7. На транспорт ионов в мембранах определяющим образом влияют локальные электрические поля внутри биологических мембран. Поисредством перераспределения зарядовой плотности и создания дополнительных (по отношению к существующим) локальных электрических полей осуществляется «мягкое» использование выделяющейся в организме энергии на протекание *in vivo* разнообразных энергозависимых процессов, в частности, на активный перенос ионов в АТФазных (Na^+ , K^+ -АТФаза, Ca^{2+} -зависимая АТФаза, H^+ -АТФаза внутренних мембран митохондрий) и в фотозависимых (БР) транспортерных ферmentах.

8. На закономерности активационных (в том числе, транспортных) процессов в биологических мембранах определяющее воздействие могут оказывать сверхтемпературные тепловые флуктуации, которые реализуются в биологических системах, как термодинамически открытых, и обуславливают неаррениусовский характер активационных процессов [11, 12].

Нативные системы неизмеримо сложнее синтетических, и в этой связи можно говорить лишь о сопоставлении наиболее общих принципов функционирования транспортных систем *in vivo* и процессов разделения жидких и газовых смесей с использованием синтетических мембран при интенсивном массо- и электромассопереносе. Именно при интенсивных режимах мембранныго разделения проницаемость искусственных мембран и избирательность переноса через них различных компонентов (ионов, молекул) в сильной мере зависят от особенностей структуры, в частности, субмикроструктуры мембран, как это имеет место в мембранах биологических. Именно в целенаправленном формировании структуры и состояния поверхности мембран с целью придания им требуемых свойств и заключается возможность повышения эффективности мембранных методов разделения.

III. ПРИРОДА СЕЛЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

Механизмы транспорта ионов и молекул в синтетических мембранах различного типа чрезвычайно разнообразны, хотя, очевидно, не так сложны, как в нативных мембранах. Ниже при анализе основных особенностей транспорта ионов и молекул через синтетические мембранны мы уделим основное внимание выяснению причин избирательного переноса компонентов жидких и газовых смесей в полимерных мембранах, которые наиболее широко и эффективно используются в мембранный технологии.

1. Разделение компонентов при баромембранных процессах

К баромембранным относятся процессы обратного осмоса, ультрафильтрации и микрофильтрации. Последние два процесса очевидным образом определяются размерами пор мембран, точнее функцией распре-

деления пор по размерам (характерные диапазоны размеров пор ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран соответственно $R_{\text{уф}} \sim 5 \div 50$ нм и $R_{\text{мф}} \sim 0,1 \div 10$ мкм). Основные требования к таким мембранам обычно состоят в их высокой термической и химической стойкости (прежде всего из-за необходимости проведения периодической регенерации мембран путем промывок в специальных растворах) и в относительной однородности пор по размерам при большой пористости мембран.

Характерные размеры пор обратноосмотических мембран, $R_{\text{ос}} \lesssim 1 \div 5$ нм, позволяют задерживать находящиеся в растворе гидратированные ионы, но с определенной степенью избирательности пропускать молекулы разной природы (например, при разделении смесей воды со спиртами). При этом определяющую роль могут играть не ситовые эффекты, как при ультрафильтрации и микрофильтрации, а воздействие на проходящие частицы (ионы, молекулы) полями поверхностных сил [13, 14] (дисперсионных, кулоновских, структурных [15]). Поэтому эффективность действия обратноосмотических мембран определяется не только распределением пор по размерам, но и химическим строением полимера — типом функциональных групп, их взаимным пространственным расположением.

В асимметричных обратноосмотических мембранных первых поколений на основе ацетатов целлюлозы структура селективного слоя (толщина его составляет обычно $\sim 0,2$ мкм) не обладала достаточной жесткостью. По-видимому, в процессе функционирования таких мембран происходит некоторая перестройка структуры и формируются пронизывающие селективный слой субмикроканалы, по которым движется поток молекул растворителя (например, при деминерализации солевых растворов [16]).

В последнее время созданы обратноосмотические мембранны новых поколений, позволяющие проводить в крупных масштабах обессоливание природных (солоноватых, морских) вод. Наиболее высокими функциональными показателями обладают композиционные мембранны, получаемые на микропористых подложках из полисульфона при межфазной поликонденсации ароматических диаминов (например, *m*-фенилендиамина) с хлорангидридами трикарбоновых кислот (например, тримезиновой или 1,3,5-циклогексантрикарбоновой [17, 18]). Такие покрытия из ароматического полиамида характеризуются высокой химической, механической и термической стойкостью, что обусловлено жесткой трехмерной структурой молекул полимера, напоминающей структуру неупорядоченного цеолита. При этом обеспечивается высокая водопроницаемость ($\sim 1 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$) с солезадерживанием до 99,5% при аномально низких для обратного осмоса рабочих давлениях 2,0 \div 3,0 МПа (на мембранных предыдущих поколений такая производительность достигалась при давлениях 5,0 \div 6,0 МПа).

Однако для таких мембран характерна недостаточная устойчивость к стерилизующим агентам, в том числе к хлору, что ограничивает возможности использования мембранны для водоподготовки и при переработке промышленных стоков. Повышенная устойчивость к окислителям достигается для полимерных материалов, не содержащих NH-группы, в частности, полипиперазинамидов. Соответствующие обратноосмотические мембранны (разработка фирмы «Сепарем») с селективностью по NaCl около 95% и производительностью $\sim 1,0 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ (при рабочем давлении ~ 4 МПа) устойчивы в солевых растворах при концентрации хлора 50 прмт.

При протекании воды в процессе обессоливания по жесткой системе субмикропор (полостей) и каналов селективного слоя обратноосмотических мембран солезадержание определяется как размерами канала, соединяющего гидратированные полости, так и случайному полем сил, создаваемым всеми фрагментами полимера в области канала.

Для расчета гидродинамического сопротивления селективного слоя можно использовать подходы, основанные на теории протекания жидкости в случайному лабиринте [19, 20], которые ранее были развиты при-

менительно к задачам о переносе несмачивающей жидкости (например, ртути) в пористых материалах [21, 22]. Согласно [22], целесообразно представить распределение пор в пространстве в виде трехмерной решетки, связи (ребра) которой соответствуют поровым каналам, а узлы — местам их пересечения, т. е. полостям. При таком подходе задача о взаимном распределении жидкой и газообразной фаз (соответственно заполненные и не заполненные молекулами воды полости и каналы) сводится к классической задаче теории протекания — задаче о перколяции по связям [19].

Рассмотрим процесс «вдавливания» несмачивающей жидкости в систему пор [22]. При избыточном давлении P несмачивающая жидкость может быть продавлена через поровые каналы, эффективный размер которых превосходит некоторую величину R_+ , зависящую от P и поля поверхности сил в канале. Такие поровые каналы с $R > R_+$ будем называть надкритическими. Доля p надкритических поровых каналов определяется функцией распределения $\varphi(R)$ каналов по размерам:

$$p = \int_{R_+}^{R_{\max}} \varphi(R) dR$$

Рассматривая жидкую fazу в макроскопическом приближении, удобно ввести понятия поверхностного натяжения (коэффициента) σ_s на границе раздела жидкость — пар и краевого угла смачивания θ . В случае цилиндрической поры $R = 2\sigma_s \cos \theta / P$.

При избыточном давлении P несмачивающая жидкость проникает лишь в те поры, которые связаны с внешней поверхностью образца последовательностью надкритических поровых каналов. Известно, что при $p < p_c$, где p_c — порог перколяции решетки, вероятность существования непрерывной последовательности надкритических каналов экспоненциально убывает с увеличением длины такой последовательности. При этом несмачивающая жидкость проникает только в надкритические поры, находящиеся в непосредственной близости от внешней поверхности. Лишь когда избыточное давление повысится настолько, что доля p надкритических поровых каналов превзойдет порог перколяции p_c , несмачивающая жидкость проникнет в объем образца. Соответствующее давление называется пробойным. Его величина P_c определяется из соотношения:

$$p_c = \int_{R_+(P_c)}^{R_{\max}} \varphi(R) dR \quad (1)$$

Явление пробоя (проникновения несмачивающей жидкости в объем образца) при $p > p_c$ обусловлено образованием бесконечной связной системы надкритических пор, или бесконечного кластера (БК). В БК входят полости (узлы) и надкритические каналы (ребра, или связи), причем полости соединены непрерывной последовательностью надкритических каналов с внешней поверхностью. Для образцов больших размеров, содержащих макроскопически большое число элементарных пор, можно пренебречь краевыми эффектами и считать, что БК равномерно распределен в объеме образца, а насыщенность образца (характеризует относительный объем жидкой фазы в общем объеме системы пор и каналов) конечных размеров равна насыщенности полубесконечной среды.

Будем полагать, что поровые каналы разных размеров распределены хаотично. Тогда и распределение надкритических связей в решетке будет хаотическим: вероятность того, что произвольно выбранная связь является надкритической, равна доле p надкритических поровых каналов. В теории перколяции рассматривают следующие характеристики БК: функцию связности $Q_c(p)$ — долю связей, входящих в бесконечный кластер, среди всех связей решетки; перколяционную вероятность $Q_u(p)$ — долю узлов, входящих в БК, среди всех узлов решетки; относительную проводимость $\sigma(p)$ — отношение проводимости решетки, в которой проводники составляют долю p , к проводимости

сти решетки, в которой все связи являются проводниками. Характеристики взаимного распределения фаз выражаются через эти функции. В рассматриваемом примере несмачивающая жидкость заполняет поры, входящие в БК, образованный надкритическими связями, и насыщенность λ выражается через функцию связности и перколяционную вероятность:

$$\lambda = v_{\text{п}} Q_{\text{п}}(p) + (1 - v_{\text{п}}) Q_{\text{с}}(p) \quad (2)$$

где $v_{\text{п}}$ — доля объема полостей в суммарном объеме пор, $(1 - v_{\text{п}})$ — доля объема поровых каналов.

Эффективные коэффициенты переноса жидкости по системе каналов пропорциональны проводимости БК

$$D(\lambda) = D(1) \sigma(p) \quad (3)$$

где $D(\lambda)$ и $D(1)$ — эффективные коэффициенты переноса при насыщенности λ и при полном заполнении пространства пор соответственно.

Функция связности, перколяционная вероятность и относительная проводимость для простой кубической решетки имеют пороговый нелинейный характер, а при $p < p_c$ тождественно равны нулю. Такое поведение типично для любых решеток независимо от их топологии. Порог перколяции в основном определяется координационным числом решетки z . Известно приближенное равенство: $p_c \approx 1,5/z$. Вблизи порога перколяции выполняются асимптотические масштабно-инвариантные («скейлинговые») зависимости:

$$Q_{\text{п}} \sim Q_{\text{с}} \sim (p - p_c)^{\beta} \quad (4)$$

$$\sigma \sim (p - p_c)^t \quad (5)$$

Критические индексы перколяционной вероятности β и проводимости t лежат [22] в пределах $0,35 < \beta < 0,47$; $1,5 < t < 2,0$. Вдали от порога перколяции для проводимости $\sigma(p)$ справедливо линейное уравнение теории самосогласованного поля

$$\sigma(p) = \left(p - \frac{2}{z} \right) \left(1 - \frac{2}{z} \right)^{-1} \quad (6)$$

Перколяционную вероятность $Q_{\text{п}}(p)$ и функцию связности $Q_{\text{с}}(p)$ можно аппроксимировать [23] степенной зависимостью; при $p \geq 2p_c$ они мало отличаются от асимптотических зависимостей:

$$Q_{\text{п}}(p) \rightarrow 1, \quad Q_{\text{с}}(p) \rightarrow p \quad (7)$$

Согласно гипотезе масштабной инвариантности, геометрия перколяционной системы, в том числе и структуры БК, определяется единственным характерным размером — корреляционной длиной L . Вдали от порога перколяции при $(p - p_c)/p_c \approx 1$ корреляционная длина имеет тот же порядок, что и размер R_1 одного структурного элемента. При $p \rightarrow p_c$ корреляционная длина неограниченно возрастает по степенному закону:

$$L \sim (p - p_c)^{-1+\delta} \quad (8)$$

Критический индекс корреляционной длины для трехмерных решеток $1 - \delta \approx 0,9$ [22]. На расстояниях $r \gg L$ бесконечный кластер однороден, а при $r \ll L$ проявляется корреляция в распределении элементов, принадлежащих БК. Вблизи порога перколяции, когда $L \gg R_1$, существует область $R_1 \ll r \ll L$, в которой БК обладает так называемыми фрактальными свойствами, т. е. для него характерна нетрадиционная зависимость его объема (или поверхности) от геометрического масштаба. Например, число элементов из БК, находящихся на расстоянии $r' < r$ от выбранного элемента, увеличивается пропорционально r'^{d_f} , где так называемая фрактальная размерность d_f не равна размерности пространства d :

$$d_f = d - \beta / (1 - \delta) \quad (9)$$

(в трехмерном случае $d_f = 2,5$). Идеи о фрактальных свойствах БК ока-

зываются плодотворными при исследовании геометрических особенностей взаимного распределения фаз в пространстве пор.

Для вычисления эффективных коэффициентов переноса в частично насыщенных пористых средах представляет интерес зависимость относительной проводимости σ от доли элементов, входящих в БК. Из скейлинговых соотношений (4) и (5) следует, что

$$\sigma \sim Q_n^{t/\beta} \sim Q_c^{t/\beta} \quad (10)$$

Из уравнения (2) вытекает, что в скейлинговой области эффективные коэффициенты переноса по несмачивающей фазе связаны степенной зависимостью с насыщенностью, причем показатель степени равен отношению критических индексов относительной проводимости и переколяционной вероятности:

$$D(\lambda) \sim \lambda^{t/\beta} \quad (11)$$

В [22] получено также интерполяционное выражение для $D(\lambda)$:

$$D(\lambda) = D(1) \frac{2,88}{(1 + 1,31v_n)^{3,48}} \lambda^{3,48} \text{ при } \lambda < 0,433(1 + 1,31v_n) \quad (12)$$

На основе (11) и (12) можно анализировать закономерности проникновения несмачивающей жидкости в пористые системы в зависимости от прикладываемого давления. Однако для соответствующего анализа водопроницаемости обратноосмотических мембран необходимо иметь независимые данные о параметрах структуры селективного слоя, в том числе о функции распределения пор по размерам, о параметрах поля поверхностных сил. К сожалению, в настоящее время таких данных практически нет. Постановка соответствующих исследований позволит лучше оценить потенциальные возможности метода обратного осмоса для разделения разнообразных, в том числе водно-органических и органических, жидких смесей. В настоящее время закономерности типа (11), (12) установлены для процессов переноса газов и электролита в пористых никелевых электродах [24].

Ультратонкие поверхностные слои субмикроскопической (~ 10 нм) толщины из органических и неорганических (например, полифосфатов) материалов, сформированные на ультра- или микрофильтрационных подложках, могут выступать как барьерные структуры с фрактальными свойствами при разделении смесей электролитов, газовых смесей в условиях интенсивных режимов разделения, в процессах электроакатализа. При этом от толщины субтонкого слоя могут зависеть не только соответствующие константы проницаемости, но и параметры селективности разделения. Пути создания таких структур могут быть связаны с использованием методики Лэнгмюра — Блоджетт формирования мономолекулярных пленок и смешанных структур с высокой степенью упорядоченности молекул, электрохимических, плазмохимических и фотогидрохимических методов нанесения субтонких слоев. Фактически речь идет о качественно новом уровне мембранных технологий, поскольку более, чем на порядок возрастает проницаемость мембран по целевым компонентам, а, следовательно, существенно уменьшается материалоемкость мембранных процессов. Техническая культура создания таких барьерных структур и субтонких слоев должна быть высочайшей, это должна быть сверхчистая технология (по материалам, по концентрации аэрозолей в помещении), использующая опыт и методы электронной промышленности.

2. Диффузионно-миграционный перенос частиц в мембранах

Во многих синтетических мембранах транспорт молекул и ионов осуществляется по механизму растворения компонентов в матрице мембраны и последующего диффузационного или диффузионно-дрейфового переноса по объему мембраны. В мембранах такого типа (ионообменных, газоразделительных) нет жестко зафиксированных пор, хотя в них имеется

определенный свободный объем. В случае гибкоцепных полимеров определяющую роль в процессах переноса играют эффекты перераспределения свободного объема, обусловленные подвижностью фрагментов матрицы [25]. В жесткоцепных полимерах (при температурах ниже температуры стеклования T_g) эффективность трансмембранных переноса частиц коррелирует обычно со структурной неравновесностью матрицы полимера, для которой характерно наличие определенных субмикрополостей вблизи объемных заместителей в боковых цепях [26—28].

Традиционный способ описания процессов массо- и электромассопереноса в непористых мембранах состоит в использовании квазивесных представлений и в пренебрежении «поверхностным сопротивлением», когда предполагают, что перенос ионов или молекул через пограничные области происходит с большой скоростью (на межфазных границах мембрана — среда реализуется равновесие по проходящим через мембрану частицам). Поэтому, если мембрана разделяет два объема газа с различными концентрациями частиц одного сорта, то наряду с рассмотрением локальных значений диффузационного потока частиц в мемbrane

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (13)$$

где $c(x, t)$ — локальная концентрация частиц в мембране; D — коэффициент диффузии; x — координата, нормальная к поверхности мембраны; t — время, необходимо вводить изотерму сорбции компонента для определения приповерхностных концентраций частиц. При простейших предположениях о виде изотермы (изотерма Генри) из (13) вытекает выражение для стационарного потока проходящих частиц:

$$J = \Pi \Delta P / d; \quad \Pi = D \gamma \quad (14)$$

Здесь Π — константа проницаемости материала, γ — термодинамический параметр растворимости компонента в данном материале (константа Генри), ΔP — перепад давления компонента на мемbrane, d — толщина мембраны. Если на частицы, перемещающиеся в объеме мембраны, действуют сторонние силы — при наличии градиента электрического потенциала $\partial \phi / \partial x$ (перенос частиц с электрическим зарядом q), а также при наличии конвективного потока (например, при переносе в жидких и квазижидких мембранах), то выражение для локального потока частиц J принимает вид:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} - c(x) \cdot \left[\mu \frac{\partial \phi}{\partial x} - u \right] \quad (15)$$

Здесь μ — электрическая подвижность частиц, связанная с коэффициентом D соотношением Эйштейна $\mu = \xi q D / k_B T$ (T — абсолютная температура, k_B — постоянная Больцмана, $\xi \sim 1$ — феноменологический численный параметр); u — скорость дрейфа частиц под влиянием конвективного движения среды. Использование (15) совместно с изотермой сорбции переносимого в мембране компонента позволяет обобщить выражение (14) и учсть одновременно процессы диффузии, электродиффузии и конвективной диффузии.

При рассмотрении процессов диффузионного переноса в реальных твердофазных мембранах, неорганических и полимерных органических, возникают сложности, связанные с наличием в них различного рода неоднородностей: дефектов структуры, включений другой фазы. Указанные дефекты и неоднородности могут служить местами захвата частиц и создавать локальные механические напряжения, оказывавшие влияние на процессы переноса, эффективно сортировать диффундирующие компоненты и т. д. Описание массопереноса в таких неоднородных средах сложно даже в условиях малых потоков переносимых частиц. Ситуация неизмеримо усложняется, если необходимо учитывать эффекты нелинейности, связанные, например, с особенностями сорбции диффундирующих компонентов в неоднородной матрице [29]. Интуитивно ясно,

что описание переноса частиц должно базироваться на использовании (при соответствующем обосновании) эффективных коэффициентов диффузии D_{eff} , зависящих от особенностей переноса частиц в тех областях мембранные, которые характеризуются разной равновесной растворимостью отдельных компонентов, а также от пространственного распределения таких областей в матрице [30].

3. Неравновесные режимы переноса

Традиционный квазиравновесный подход к описанию процессов мембранного разделения компонентов газовых и жидких смесей оправдан лишь при малой плотности проходящих через мембрану потоков J_i компонентов i , когда $J_i \ll J_{io}$, где J_{io} — плотность «потока обмена» компонента i в областях межфазных границ мембраны — внешняя среда, а также на границах между различающимися по структуре микро- и субмикрообластями в объеме мембранны. В этих случаях реализуется равновесие по частицам i в различных областях системы, и доля частиц, проходящих через каждую из структурно различающихся областей внутри мембранны, определяется термодинамическими параметрами этих областей.

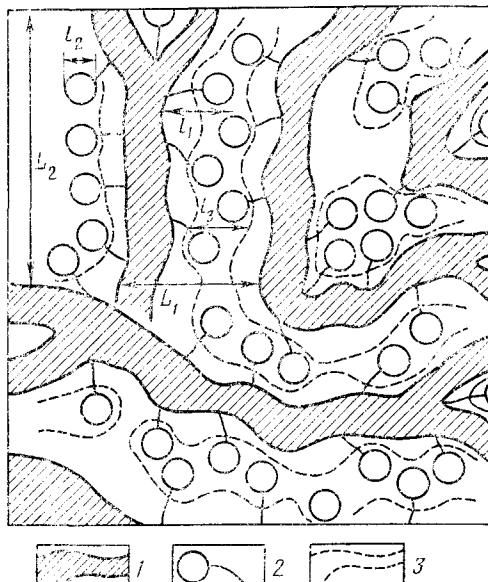
При переходе к интенсивным, сильно неравновесным режимам мембранного разделения в условиях электродиализа, электролиза, повышенных давлений при газоразделении, когда $J_i \leq J_{io}$, квазиравновесные модели «растворения и диффузионно-миграционного переноса» становятся неадекватными. В этих условиях состояние межфазной границы мембранны — среда обуславливает характер распределения переносимых частиц между внешней средой и мембраной. Состояние границ, отделяющих области с различными физико-химическими характеристиками в объеме мембранны, определяет распределение путей (потоков) частиц в матрице мембранны, причем с ростом J_i на большем числе межфазных границ начинает выполняться условие $J_i \geq J_{io}$. Поэтому возникает необходимость рассматривать в ранее неразличимых по структуре областях все более мелкие детали (размером вплоть до нескольких нм), которые влияют на перераспределение частиц в матрице в условиях интенсивного массопереноса. Перенос молекул и ионов через синтетические мембранны приобретает некоторые черты,ственные самым эффективным мембранны — биологическим, как по типу организации переноса (транспорт по «каналам»), так и по основным кинетическим закономерностям.

Ниже мы остановимся на ряде проблем модельного описания процессов переноса в мембранных системах в условиях интенсивных режимов и покажем, какие новые возможности мембранного разделения жидких и газовых смесей при этом могут возникнуть.

Переход от квазиравновесных режимов массопереноса к интенсивным (неравновесным) удобно проиллюстрировать на примере переноса молекул простых газов через мембранны на основе силоксанодержащих блок-сополимеров. В [32—33] была обнаружена зависимость Π от ΔP при исследовании проницаемости молекул простых газов (CO_2 , O_2 , N_2) через такие мембранны, состоящая в значительном (в несколько раз) увеличении величины Π при изменении P от 1 до 5 кПа. Согласно квазиравновесным представлениям $\Pi = \text{const}$, если D и γ не зависят от давления. В [34] при анализе изотерм сорбции молекул простых газов (CO_2 , O_2) в силоксанодержащих блок-сополимерах «Силар» не было замечено никаких аномалий: во всей области исследованных давлений (до 75 кПа) изотермы адсорбции были линейны. Поэтому наиболее естественно полагать, что в условиях [32, 33] при $P > 5$ кПа заполнение обеих фаз блок-сополимера, жесткой и гибкой, оказывается неравновесным, и перенос осуществляется в основном по гибкой фазе. Последнее заключение подтверждается также результатами работы [35], где были обнаружены корреляции между подвижностью фрагментов силоксановой фазы блок-сополимера и значениями эффективных коэффициентов диффузии.

При переходе к неравновесным режимам массопереноса эффективный параметр растворимости σ отличается от равновесного значения γ ($\sigma < \gamma$), что открывает принципиальную возможность влиять на константу проницаемости мембран посредством модификации межфазной границы мембраны — среды. Такая возможность была реализована в [36], где было показано, что химическая модификация поверхности раздела газ — полимер полимеризационно-способным фторсодержащим аллилоксисиланом, проявляющим поверхностно-активные свойства, может приводить к увеличению практически в два раза константы проницаемости Π модифицированных мембран по сравнению с соответствую-

Рис. 3. Схема фрагмента аморфной части сульфокатионитовой мембранны [37]: 1 — основная полимерная цепь; 2 — гидратированные противоионы и ионогенные группы при низком влагосодержании (условия «хлорного электролиза»); 3 — «каналы» переноса ионов и молекул воды при высоком влагосодержании; расстояния L_1 (~ 4 нм) оцениваются по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, L_2 (~ 10 нм) — по данным мессбауэрской спектроскопии, l_1 и l_2 — по данным ДЭЯР и ЯМР, l_3 — по данным эталонной порометрии и ДЭЯР



щей величиной для исходных (немодифицированных) мембран. При такой модификации коэффициенты диффузии D газов в мемbrane практически остаются неизменными, данные ДСК также указывают на неизменность состояния объема мембраны от ее модификации: термограммы исходной и модифицированной мембран полностью идентичны. Тем самым равновесное значение γ не должно при указанной модификации изменяться, и наблюдаемый эффект следует связать с изменением эффективной растворимости: $\sigma_{\text{mod}}/\sigma_{\text{исх}} \approx 2$.

Для решения задач мембранныго разделения при неравновесных режимах переноса требуется другой аппарат, в частности, использование методов теории протекания (жидкости в случайном лабиринте) [19—22]. При этом эффективные пути трансмембранныго переноса частиц («бесконечные кластеры» — БК, — в терминологии теории протекания) образуются системой центров локализации, отстоящих друг от друга на некотором оптимальном среднем расстоянии. Такая ситуация реализуется при переносе ионов через перфторированные сульфокатионитовые мембранны, характеризующиеся специфичной, свойственной гребнеобразным полимерам субмикроструктурой: гидрофобная матрица и гидратированные ионогенные группы в аморфных областях перфторированного полимера образуют ассоциаты — «кластеры» с характерными размерами ~ 5 нм. Фрагмент аморфной части перфторированного сульфокатионитового материала представлен на рис. 3. Согласно такой модели структуры, пути протекания ионов и молекул воды находятся внутри ионообменных кластеров («ионные каналы» в гидрофобной матрице). Перенос ионов на макроскопические расстояния (формирование БК) становится возможным при достаточной степени гидратации ионогенных групп (центров, между которыми осуществляются перескоки ионов), когда реализуется эффективная связь между смежными ионогенными группами.

В условиях высокого содержания влаги, когда среднее число молекул воды n , приходящееся на одну ионогенную группу, превышает 15, практически все функциональные группы мембранных протеинов оказываются «связанными» и полимерная матрица в среднем равномерно пронизана случайной сеткой предельно гидратированных каналов, по которым происходит диффузионный перенос ионов. Специфичность такого ионного транспорта невелика.

При уменьшении содержания влаги часть «связей» между смежными центрами разрывается, так что в случайной сетке каналов появляются «мертвые концы» [20]. В модели протекания зависимость удельного сопротивления мембранных протеинов ρ от влагосодержания при малых значениях n ($n < 10$, условия «хлорного электролиза») имеет вид [37]:

$$\rho \simeq \frac{R_0 r_c}{[v(n) - v_c]^{2-\delta}} \cdot \exp \left[p (\bar{n}^{1/s} - n^{1/s})^{\mu_s} + \frac{\epsilon(n)}{k_B T} \right], \quad (16)$$

$$p = \left[2\alpha_s \left(\frac{3}{4\pi\rho_0} \right)^{1/s} \right]^{\mu_s}, \quad \bar{n} = \frac{1}{6} \pi \rho_0 r_c^3$$

Здесь R_0 , α_s , μ_s — параметры, определяющие вероятность перескока ионов между смежными ионогенными группами; $\epsilon(n)$ — энергия активации такого перескока; $v(n)$ — среднее число связей между некоторой выделенной ионогенной группой и смежными группами, центры которых отстоят от центра выделенной группы на расстояниях, не превышающих характерное среднее значение r_c ; v_c — пороговое значение $v(n_c)$, при котором возникают БК; ρ_0 — эффективная плотность (плотность упаковки) молекул воды в гидратированном комплексе ионогенная группа — противоион.

Следует обратить внимание на определяющую роль энтропийного фактора в (16), экспоненциально зависящего от n и определяющегося параметрами α_s , μ_s , r_c , в формировании специфичности ионного переноса. По-видимому, подобная ситуация реализуется и при ионном переносе в биологических мембранах. В области малых значений n для сульфокатионитовых мембран справедливы следующие соотношения между величинами ρ для ионов разных типов (при фиксированном n):

$$\rho_{H^+} < \rho_{Li^+} < \rho_{Na^+} < \rho_{K^+} < \rho_{Cs^+}$$

Анализ полученных закономерностей позволяет сделать заключение о контактном взаимодействии гидратированного катиона с ионогенным центром (сульфогруппой), что соответствует XI ряду Эйзенмана связывания ионов в каналах возбудимых мембран [38]. Это означает, что ионные каналы сульфокатионитовых мембран являются системами с большой «силой поля» (как, например, Na^+ -каналы аксона кальмара). Создание мембран с другими типами ионогенных групп обеспечит новые возможности для избирательного переноса ионов и приведет к реализации других (из одиннадцати существующих для катионов, например) рядов селективности Эйзенмана.

Как показали радиоспектроскопические исследования (с использованием ЯМР 1H и 7Li [39]), характер зависимости (16) обусловлен особенностями элементарных перескоков ионов между функциональными группами. Это означает, что специфичность ионных перескоков в условиях ограниченной гидратируемости функциональных групп (именно эта ситуация реализуется и в ионных каналах биологических мембран) связана с энтропийными множителями констант скоростей соответствующих перескоков. Для ионов разного типа можно указать некоторые критические значения n_i , такие, что при $n < n_i$ перенос ионов типа i существенно замедляется вследствие образования контактных ионных пар катион — функциональная группа. При использовании сульфокатионитовых мембран эти значения для ионов H^+ , Li^+ , Na^+ равны соответственно ~ 2 , ~ 4 и ~ 6 . На это, в частности, указывает зависимость химического сдвига

протонов воды в мембране от влагосодержания мембран [39]: при $n > n_i$, указанные ионы сохраняют в мембранах свою индивидуальность — существуют в виде комплексов $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$, $\text{Li}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}^+ \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Одно из основных следствий зависимости (16) — большие локальные тепловыделения в перфторированных мембранах при прохождении через них электрического тока высокой плотности j (в условиях «хлорного электролиза», когда $j \simeq 0,3 \text{ A}/\text{см}^2$ и общее влагосодержание мембран невелико, $v \geq v_c$ из-за высокой концентрации получаемой щелочи, достигающей 20—40%). В [20] показано, что вблизи порога протекания основная доля всего джоулева тепла выделяется в небольшом объеме на ограниченном числе «связей» (в «греющих точках») [40], причем в пределе, при $v \rightarrow v_c$, доля объема, несущего почти все джоулево тепло, стремится к нулю.

Прежде чем обсуждать некоторые следствия, вытекающие из сказанного, отметим, что перфторированные ионообменные мембранны являются «несшитыми». Поэтому при воздействии локальных тепловыделений конформация полимерных цепей в них может изменяться, вызывая формирование метастабильных структурно-конформационных состояний аморфных фрагментов с характерной для каждого из таких состояний укладкой боковых цепей.

При достаточно интенсивных режимах электромассопереноса в условиях малого влагосодержания в области «греющей точки» возможна практически полная дегидратация функциональных групп, так что вероятность перескоков ионов в этой области резко падает, и соответствующий участок переноса исключается из БК. Однако образующиеся при дегидратации (испарившиеся) молекулы воды могут гидратировать функциональные группы, ранее не входившие в состав БК, и возникает новый переколяционный путь. По-видимому, указанный механизм «мерцания путей переноса» обеспечивает высокую термическую стабильность несшитых перфторированных ионообменных материалов [37].

Отметим, что высокие механические свойства несшитого сополимера, необходимые для функционирования мембран при таких интенсивных режимах, определяются кристаллитами ПТФЭ, обеспечивающими «физическую» армировку перфторированной матрицы. Такие кристаллиты (их характерный размер $\sim 10 \text{ нм}$) формируются фрагментами различных молекул сополимера, не содержащими функциональные группы. При этом реализуемые в кристалликах ПТФЭ при комнатной температуре значения межмолекулярных расстояний достигаются в кристаллах ПТФЭ при повышенных температурах (~ 470 — 490 K). Более плотной упаковке указанных фрагментов препятствует наличие функциональных групп в макромолекулах. Для уменьшения расклинивающего влияния ионогенных групп на кристаллиты ПТФЭ перфторированные мембранны получают на основе тройных сополимеров (в частности, при полимеризации помимо тетрафторэтилена и перфторированного эфира с сульфонилфторидными или карбонилфторидными группами вводят третий мономер типа $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2$, который обуславливает формирование буферных зон между кристаллитами ПТФЭ и аморфной частью, содержащей ионогенные группы; это способствует улучшению механических свойств мембран).

4. Особенности переноса частиц в жидких и квазижидких мембранных

Перспективным направлением является использование жидких и квазижидких¹ мембранны для селективного извлечения целевых компонентов. Их предложено применять [41—42], в частности, для извлечения металлов в гидрометаллургических производствах, концентрирования ценных

¹ Под квазижидкими мембранными или импрегнированными жидкими мембранными понимают жидкие системы (растворитель с содержащимся в нем комплексообразователем, катализатором и пр.), иммобилизованные в инертной пористой основе; в иностранной литературе для таких мембран обычно используют термин «supported liquid membranes».

компонентов сточных и природных (в том числе морской) вод. В связи с этим возникает ряд задач: 1) разработка научных основ поиска комплексообразователей, обеспечивающих высокую селективность извлечения; 2) стабилизация сложных эмульсий («мембранные ЛИ» [43]) и пленочных систем (в колоннах Бояджиева [44]) для решения технологических проблем жидкостной мембранный экстракции; 3) интенсификация массообменных процессов в области межфазных границ жидккая мембрана — жидккая среда.

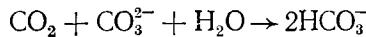
Ограничимся рассмотрением лишь массообменных процессов, не останавливаясь на проблемах описания переноса в области межфазных границ мембрана — среда, что связано с необходимостью использования граничных условий достаточно общего вида [16].

Как впервые показано в [45], происходящее в области межфазной границы образование комплексов переносимых частиц с содержащимися в жидкой мембране комплексообразователями может замедлять процесс и приводить к появлению «поверхностного» сопротивления. Однако ситуация может стать еще более сложной, когда такое комплексообразование происходит в макроскопических (~ 1 мкм) областях жидких мембран, например, вследствие образования в таких слоях субмикродисперсии внешнего (по отношению к мембране) раствора. Здесь еще предстоит преодолеть много принципиальных трудностей.

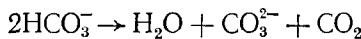
Обсудим проблемы массопереноса, связанные с его интенсификацией за счет самопроизвольной конвекции, которая может развиваться в приграничных областях жидкой мембраны (и электролита, если он является внешней по отношению к мембране средой) [46]. Ограничимся рассмотрением классической задачи переноса молекул CO_2 через жидкие и квазижидкие мембранны, формирующиеся на основе водных растворов карбонатов щелочных металлов, в связи с полученными в последнее время результатами [47], которые показали принципиальную роль в этом процессе эффектов самопроизвольной конвекции раствора.

Упрощенно механизм переноса CO_2 через водные прослойки карбонатов щелочных металлов можно представить в виде следующих двух стадий [48].

1) растворение диоксида углерода, сопровождающееся тепловым эффектом $\sim 26,2$ кДж/моль:



2) транспорт ионов HCO_3^- через мембрану и выделение диоксида углерода с другой стороны мембранны, где парциальное давление CO_2 понижено и протекает обратная реакция:



Процесс ускоряется при введении в систему катализаторов, в качестве которых часто выступают анионы слабых кислот, например мышьяковистой.

В работе [47] была исследована кинетика переноса CO_2 через жидкую мембрану — слой жидкости (раствор $3,2$ N $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 0,25$ N Na_3AsO_3 ; pH 13,6), заключенный между двумя гидрофобными асимметричными пленками из поливинилтриметилсилана. Эти пленки обладают высокой газопроницаемостью (проницаемость по CO_2 составляет $3 \cdot 10^{-8}$ моль/м \cdot с \cdot Па), поэтому не вносят каких-либо искажений в измерения (погрешность $<0,5\%$). Кинетику переноса диоксида углерода исследовали при горизонтальном и вертикальном положениях ячейки. При горизонтальном положении мембранны в ячейку подавали CO_2 двумя способами: в одном случае в верхнюю полость вводили диоксид углерода, а в нижнюю — газ-носитель гелий, во втором случае — наоборот. В результате были найдены коэффициенты газопроницаемости Π мембран различной толщины d при $+20^\circ$.

Было обнаружено [47], что при горизонтальном положении ячейки наблюдался закономерный рост Π с увеличением d . Значения коэффи-

циентов проницаемости зависели от способа подачи газов в ячейку, причем различие Π возрастало с уменьшением толщины мембраны. При вертикальном положении ячейки с увеличением d значение Π сначала росло, а затем резко снижалось. Величины Π при различных ориентациях мембраны отличались более чем на порядок (при $d=3600$ мкм) [47]. Такое поведение Π может объясняться лишь конвективными движениями в растворе.

Появление конвективных движений внутри жидкой мембранны может быть обусловлено различными факторами. В частности, тепловыделение при растворении CO_2 вызывает локальные разогревы в мембране и, как следствие, изменения поверхностного натяжения на границе раздела газ — жидкость, приводящие к эффектам Марангони. В связи с этим представляет интерес формально рассчитать коэффициент диффузии D и растворимость $\sigma_{\text{эфф}}$ молекул CO_2 в карбонатном растворе, исходя из модели трансмембранных переноса газов, которая включает мгновенное растворение и диффузионный транспорт в качестве лимитирующей стадии. Согласно этой модели, $\Pi=D\sigma_{\text{эфф}}$. Результаты такого расчета, основанного на решении уравнений диффузии с граничными условиями 1-го рода, показывают [47], что величины D и $\sigma_{\text{эфф}}$ изменяются немонотонно при изменении толщины мембраны. Начиная с $d=2600$ мкм, коэффициент диффузии резко увеличивается, а коэффициент растворимости уменьшается. Такое поведение D и $\sigma_{\text{эфф}}$ может быть обусловлено начальными стадиями развития указанных конвективных движений. Снижая диффузионные ограничения, эти движения приводят к уменьшению коэффициента растворимости. Индуцированный транспорт молекул CO_2 через мембрану происходит с участием «носителей» этих молекул — ионов HCO_3^- . Малая величина константы скорости реакции дегидратации $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$ (10^{-4} с⁻¹ [49] при $\text{pH}>8$) может означать, что процесс имеет две лимитирующие стадии — транспортную и химическую, характерные времена которых сравнимы между собой. Поэтому время жизни этих носителей может оказаться одного порядка с временем их пребывания в области границы раздела жидкость — газ, что в итоге приведет к уменьшению величины $\sigma_{\text{эфф}}$.

Описанные жидкие, а также квазижидкие мембранны характеризуются уникальной селективной проницаемостью по CO_2 . Так, отношение α констант проницаемостей таких мембран для CO_2 и O_2 составляет $\approx 10^2 \div 10^3$. Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных изучению процессов переноса газов через квазижидкие мембранны, все же оставался неясным вопрос о вкладе отдельных стадий этих процессов (диффузии, растворимости) в формирование высокой избирательной проницаемости мембранны по CO_2 . Кроме того, не было выяснено влияние инертной основы на кинетические характеристики квазижидких мембранны и способы стабилизации этих характеристик.

Попытка найти ответ на эти вопросы сделана в [47], где также исследовали инертные стойкие к действию щелочей пористые полимерные матрицы с введенными в них растворами 3,2 N Cs_2CO_3 и катализатора (0,25 N Na_3AsO_3). Выбор именно этих веществ (конcentрации которых соответствуют насыщению раствора бикарбонатом цезия при пропускании CO_2) обусловлен высоким значением коэффициента газопроницаемости таких мембран. В качестве полимерных матриц использовали гидрофильные пористые фильтры на основе этилцеллюлозы УЭМ-270 со средним размером пор $R=27$ нм и толщиной $d=72$ мкм, а также полисульфона УПМ ($R=50$ нм, $d=100$ мкм) и поливинилхлорида ($R=170$ нм, $d=100$ мкм). По разности массы во влажном и сухом состояниях удалось оценить относительный объем пор, который составил 73% для УЭМ-270, 58% для УПМ, 76% для ПВХ.

На основе полученных в [47] экспериментальных значений коэффициентов проницаемости Π и эффективных коэффициентов диффузии D диоксида углерода в квазижидких мембранны были рассчитаны соответствующие зависимости $\sigma_{\text{эфф}}(P)$ и сделан ряд выводов.

1. Изотерма сорбции диоксида углерода (зависимость количества поглощенного раствором карбоната CO_2 от его парциального давления в газовой смеси) существенно нелинейна и практически не зависит от природы полимерной матрицы мембранны.

2. Коэффициент диффузии D увеличивается с ростом концентрации CO_2 в растворе и сильно зависит от среднего размера пор исходной матрицы. При относительно малых средних размерах пор (27 и 50 нм) величина D практически постоянна. Однако увеличение R от 50 до 170 нм приводит к изменению D почти в 5 раз. Такое поведение коэффициента диффузии можно объяснить возникновением в больших порах своего рода конвективных перемещений структурных единиц раствора (ассоциатов ионов и молекул воды) вследствие локальных разогревов раствора в процессе связывания молекул CO_2 .

3. Характер изменения коэффициента проницаемости Π при изменении давления диоксида углерода в исходной смеси связан с антибатностью зависимостей D и σ от P .

В заключение раздела обсудим факторы, обусловливающие высокую селективность квазижидкой мембранны. Коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости диоксида углерода и кислорода в пористых фильтрах УЭМ-270, насыщенных дистиллированной водой или раствором 3,2 N $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 0,25$ N Na_3AsO_3 , представлены ниже (при $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{O}_2} = 100$ кПа [47]):

	$\Pi \cdot 10^{13}$, моль/с·м·Па	$D \cdot 10^{10}$, м ² /с	$\sigma \cdot 10^4$, моль/м ³ ·Па
CO_2 H_2O	1,48	4,05	3,65
CO_2 3,2N $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 0,25$ N Na_3AsO_3	2,74	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^2$
O_2 H_2O	$5,51 \cdot 10^{-2}$	4,0	$1,38 \cdot 10^{-1}$
O_2 3,2N $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 0,25$ N Na_3AsO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$

Для мембранны, содержащей дистиллированную воду, $\alpha \approx 27$. Селективность α квазижидкой мембранны увеличивается до 160.

Рассмотренный пример позволяет понять, каким образом может достигаться высокий коэффициент селективности жидкких и квазижидких мембранны и каковы возможные пути повышения их проницаемости по целевым компонентам. При этом, конечно, необходимо добиваться стабильности таких систем, что может превращаться в сложную проблему при их практическом использовании (например, из-за испарения или вымывания реагентов из квазижидких мембранны, вследствие отравления носителя-комплексообразователя, из-за трудностей его регенерации и т. д.).

В качестве основы для квазижидких мембранны в настоящее время используют микропористые полипропилен [50], политетрафторэтилен, поливинилхлорид, полисульфон [51], применяемые в процессах ультрафильтрации и микрофильтрации. Импрегнирование таких фильтров жидкими реакционноспособными носителями позволяет получать мембранны для эффективного разделения жидкких и газообразных смесей, сочетающие высокую производительность пористых мембранны с высокой селективностью носителя [52—54]. Укажем на успехи в создании высокоселективных мембранны для выделения кислорода из воздуха (отношение соответствующих констант проницаемости составляет $\approx 26—50$), что дало возможность достигать содержания азота в кислороде всего 9—15% при одноступенчатом разделении [55].

Жидкие мембранны эмульсионного типа, стабилизированные ПАВ, уже находят применение в промышленности. В частности, показана эффективность использования таких систем для выделения ионов цинка [56], натрия [57], ферментов [58], меди [59], фенола [60] и других органических и неорганических веществ (см. также [61]).

5. Мембранные процессы выделения паровых компонентов смеси

Новые возможности выделения паровых компонентов из жидкких и парогазовых смесей обычно связывают с разработкой нового мембранныго процесса — мембранный дистилляция [62, 63]. Рассмотрим снача-

ла простейшие модельные представления о характере движений газовой смеси в пористой системе на примере переноса в прямом цилиндрическом капилляре [64].

Характер движения газов в таком капилляре определяется параметром Кнудсена Kn — отношением числа столкновений молекул со стенками к числу межмолекулярных столкновений. С точностью до постоянного множителя порядка единицы параметр Kn равен отношению средней длины свободного пробега молекул l к диаметру капилляра

$$Kn \approx l/2r_c \quad (17)$$

Так как длины свободного пробега l_i молекул разных газов в газовой смеси — величины одного порядка, то параметр Kn для смеси газов имеет примерно постоянное значение. В зависимости от значения Kn различают три характерные области течения газа: кнудсеновскую ($Kn \gg 1$), переходную ($Kn \approx 1$) и молекулярную ($Kn \ll 1$).

При $Kn \gg 1$ компоненты газовой смеси движутся через капилляр практически независимо друг от друга. Поэтому полный мольный поток i -го компонента в режиме кнудсеновского течения пропорционален градиенту dc_i/dx мольной концентрации c_i этого компонента (ось x направлена вдоль оси капилляра):

$$\begin{aligned} J_i &= c_i v_i = -D_i^K \frac{dc_i}{dx} = -D_i^K \left[c \frac{dy_i}{dx} + y_i \frac{dc}{dx} \right] \\ y_i &= c_i/c, \quad c = \sum_i c_i \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь D_i^K — коэффициент кнудсеновской диффузии, c — общая мольная концентрация, v_i — скорость дрейфа i -й частицы по капилляру. В случае цилиндрического капилляра при условии диффузного отражения частиц от стенок (коэффициент аккомодации $\gamma_{a,i} = 1$) имеем

$$D_i^K = \frac{2}{3} r_c \bar{w}_i \quad (19)$$

где $\bar{w}_i = (8k_B T / \pi m_i)^{1/2}$ — средняя тепловая скорость молекул вида i . Если на единице поверхности мембранны имеется N таких цилиндрических пор, то константу проницаемости Π_i этой мембранны для молекул вида i с учетом (19) и уравнения состояния идеального газа можно представить в виде:

$$\Pi_i = \frac{8R^3 N}{3N_A} \left(\frac{\pi}{2m_i k_B T} \right)^{1/2} \quad (20)$$

где N_A — число Авогадро.

Молекулярный режим ($Kn \ll 1$) реализуется в достаточно широких капиллярах. При этом средние линейные скорости компонентов постоянны по сечению капилляра, а мольные потоки связаны с градиентами движущих сил системой уравнений Стефана — Максвелла. При постоянных P и T , а также в отсутствие внешних сил систему уравнений Стефана — Максвелла удобно представить в виде

$$\frac{dc_i}{dx} = \sum_{i \neq j} (c_i J_j^{T,P} - c_j J_i^{T,P}) / D_{ij} c \quad (21)$$

Здесь $J_i^{T,P}$ — мольный поток i -го компонента при постоянных P и T , D_{ij} — коэффициент взаимной диффузии компонентов i и j . Отметим здесь одно нетривиальное обстоятельство. В условиях изобарно-изотермического молекулярного течения ($Kn \ll 1$) смеси газов в длинном капилляре взаимодействие газа со стенками также оказывается очень существенным, так как оно обуславливает взаимосвязь парциальных потоков. Для получения соответствующего условия учтем, что при пульевом перепаде давления на капилляре суммарная величина импульса M_{\parallel} , передаваемого стенкам капилляра при взаимодействии с ними всех молекул смеси

си, равна нулю:

$$\begin{aligned} M_{\parallel} &= \sum_i M_{\parallel,i} = 0 \\ M_{\parallel,i} &= \frac{1}{4} c_i \bar{\omega}_i m_i v_i(r_c) \gamma_{a,i} \end{aligned} \quad (22)$$

Из (22) с учетом $\bar{\omega}_i \sim m_i^{-1/2}$ находим $\sum_i m_i^{1/2} \gamma_{a,i} J_i^{T,P} = 0$, что для случая диффузного отражения компонентов или при независимости коэффициентов $\gamma_{a,i}$ от типа частиц дает искомую связь:

$$\sum_i m_i^{1/2} J_i^{T,P} = 0 \quad (23)$$

Это так называемое условие Грахама [65].

Из (21) и (23) в случае бинарной газовой смеси при $P=\text{const}$ и $T=\text{const}$ получаем:

$$J_i^{T,P} = D_{ij} (1 - \alpha_{ij} c_i / c)^{-1} \frac{dc_i}{dx} = -D_{ij} c (1 - \alpha_{ij} y_i) \frac{dy_i}{dx} \quad (24)$$

где $\alpha_{ij} = 1 - (m_j/m_i)^{1/2}$. Уравнение (24) имеет форму закона Фика лишь при малой мольной доле ($y_i \ll 1$) диффундирующего компонента (диффузия примеси) или при диффузии компонентов с одинаковой молекулярной массой ($m_1 = m_2$); в последнем случае $J_i^{P,T} = J_1^{P,T} + J_2^{P,T} = 0$.

Переходный режим ($\text{Kn} \approx 1$) течения газовой смеси в капиллярах существенно сложнее для исследования. Обычно при соответствующем анализе используют интерполяционные формулы. Наиболее часто выражение для парциального потока в случае изобарно-изотермического течения бинарной смеси представляют в виде

$$J_i^{T,P} = -D_{b,ij} c \frac{dy_i}{dx} \quad (25)$$

а для $D_{b,ij}$ — коэффициента бинарной диффузии в переходном режиме — используют выражение Бозенкьюта [64]:

$$D_{b,ij}^{-1} = \frac{1}{D_i^K} + \frac{1 - \alpha_{ij} y_i}{D_{ij}} \quad (26)$$

При рассмотрении переноса в пористой среде значения D_i^K и D_{ij} обычно перенормируют, вводя в них в качестве множителя ε/ζ , где ε — степень пористости материала, ζ — извилистость пор.

Приведенные выражения для потоков компонентов газовых смесей в капиллярах при разных режимах течения могут быть использованы при анализе проблем мембранныго разделения газовых и парогазовых смесей. Прежде всего здесь имеется в виду режим кнудсеновского течения, при котором проходящая через пористую мембрану смесь газов обогащается, в соответствии с (20), более легкими компонентами. Однако такие процессы не являются достаточно эффективными из-за относительно малых коэффициентов разделения смесей в наиболее практически интересных случаях. Правда, в используемых для технологических целей мембрanaх со сплошным диффузионным слоем могут существовать сквозные субмикродефекты, перенос через которые необходимо учитывать по приведенным выше формулам.

Более актуальным является расчет газовых потоков в капиллярах в связи с разработкой физико-химических основ мембранный дистилляции. Этот процесс состоит в селективном массопереносе паров воды через тонконористую гидрофобную мембрану, разделяющую два водных раствора, температура которых различна. Молекулы пара переносятся от нагретой поверхности водного раствора через поры мембранны и концентрируются на охлажденной стороне. Очевидно, что указанный процесс

может найти практическое применение (очистка сточных вод, обессоливание, концентрирование растворов) в тех случаях, когда затраты на создание температурного градиента на мемbrane невелики (например, при использовании бросового тепла промышленных производств). При обессоливании раствора NaCl, если разность температур между двумя сторонами пористой полипропиленовой мембраны $\Delta T = 10^\circ$, поток J составляет $3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ [63]. Одним из преимуществ указанного процесса перед перегонкой является возможность его реализации при малых перепадах температур.

В настоящее время метод мембранный дистилляции успешно используется не только для очистки водных растворов с нелетучими растворенными веществами (соли, глюкоза), но и для разделения [69] и концентрирования [70] смесей (водно-спиртовых, например), где все компоненты летучие. При этом наряду с традиционными изучаются новые варианты метода [69, 71, 72]: мембранный дистилляция при испарении в вакуум и мембранный дистилляция с воздушным зазором, или «термическое испарение» через мембрану (в [71] этим методом был получен дистиллят из 3,4%-ного водного раствора NaCl). При реализации последних вариантов существенно повышается производительность процесса из-за возможности поддержания большой разности температур.

Очевидно, что указанные способы позволяют осуществить эффективное испарение через пористые мембранны, в отличие от традиционных процессов испарения через непористые полимерные мембранны [35, 36, 73]. Однако традиционный метод не утрачивает своего значения, особенно в связи с разработкой новых мембранных материалов [74], сохраняющих свои разделительные характеристики в процессе длительной эксплуатации. При испарении через непористую мембрану движущей силой процесса является разность химических потенциалов вещества по обе стороны мембранны. Проникающее вещество отводится в паровой фазе путем создания вакуума или с потоком инертного газа.

Этот процесс, как и процесс мембранныго газоразделения, обеспечивает высокую степень разделения за одну ступень при относительно высокой скорости потока через мембрану. Он может быть использован для разделения смесей углеводородов, водно-органических смесей, обезвоживания растворов. Наиболее ценной является возможность разделения с его помощью азеотропных смесей, смесей с близкими температурами кипения и растворимостями. Поскольку эффективность разделения при испарении через мембрану определяется константами проницаемости, т. е. произведениями коэффициентов диффузии компонентов на их термодинамическую растворимость, то для увеличения избирательности переноса целесообразно вводить в полимерную матрицу функциональные группы, способные сильно взаимодействовать с отдельными компонентами разделяемой смеси (например, введение электронодонорных групп при наличии в смеси электроноакцепторных молекул [75]). Это позволяет достичь высокой избирательности процесса (в том числе разделять изомеры [75]) путем варьирования химического состава и структуры полимерного селективного слоя композиционных мембран, обычно используемых для этих целей (наряду с асимметричными полисульфоновыми мембранными). Весьма перспективной в этом случае (как и в процессах обратного осмоса и газоразделения) представляется идея импринтинга [76] — предварительной «настройки» полимерной матрицы на частицы определенного вида, что повышает избирательную сорбцию данного компонента.

Укажем также на исследования по удалению следов органических веществ (хлороформа, трихлорэтилена и др.) из воды [77], по разделению водно-спиртовых [78, 79] и других водно-органических смесей [80, 81]. Для разделения смесей воды с уксусной кислотой эффективны композиционные мембранны с селективным слоем на основе полиамидоимидов и полиамидов [82].

В заключение этого раздела остановимся на интересном явлении — дистилляции проницаемости и селективности проникающих через мембра-

ну компонентов, обнаруженному при испарении водного раствора, содержащего 10 об.% изопропанола, через асимметричную мембрану из поливинилtrimетилсилана (ПВТМС) с толщиной активного диффузионного слоя 0,2 мкм [83]. Экспериментальная установка представляла собой терmostатируемую ячейку с вакуумно плотно закрепленной мембраной. Со стороны диффузионного слоя мембрана контактировала с жидкостью, с противоположной стороны находилась вакуумированная до давления 0,1–1,0 Па камера с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Во избежание концентрационной поляризации жидкость тщательно перемешивали. По массе сконденсированных паров, прошедших через мембрану, рассчитывали плотность потока, а их состав характеризовал селективность мембранны. Количество испарившейся жидкости составляло лишь очень небольшую долю от исходного, поэтому ее концентрация на протяжении эксперимента оставалась практически постоянной. Авто-колебательный режим наступал после некоторого индукционного периода. При минимальной плотности потока через мембрану преимущественно испарялся спирт, при максимальной — вода.

Механизм наблюдаемого процесса, согласно [83], состоит в следующем. По условиям формирования асимметричных мембран в активном слое ПВТМС возникают внутренние напряжения. При контакте полимера с раствором спирта, молекулы которого в данном случае играют роль ПАВ, понижается прочность мембранны, и растягивающие силы внутреннего напряжения становятся способными вызывать локальное разрушение материала с образованием микротрецин, направленных внутрь мембранны. Из раствора в зону микротрецины преимущественно проникает поверхностно-активное вещество, так как оно сорбируется гидрофобным полимером существенно сильнее, чем вода; это способствует разрастанию микротрецины в микропору, характерную для пористого слоя асимметричной мембранны. Растягивающие и сжимающие внутренние напряжения при этом уменьшаются. Стенки образованной микропоры «выстланы» ПАВ, молекулы которого связаны с неполярным полимером гидрофобной частью, а гидрофильная часть ориентирована в объем поры. Гидрофилизация поверхности микропоры способствует преимущественному переносу молекул воды и возрастанию общего потока вследствие снижения энергии активации трансмембранного переноса. Повышенная концентрация воды в порах вызывает десорбцию ПАВ, увеличение поверхностного натяжения, а следовательно, и сил когезии. Последние стремятся уменьшить поверхность, и структура вновь становится сплошной. Коллапс микропор увеличивает растягивающие, а соответственно и сжимающие внутренние напряжения. Механизм массопереноса изменяется на активационный, что приводит к преимущественному проникновению ПАВ, и процесс повторяется вновь. Таким образом, осцилляции потока и концентрации сопровождаются осцилляциями внутренних напряжений. По мере релаксации внутренних напряжений осцилляции должны затухать. Период осцилляции связан со временем структурных переходов, которое контролируется кинетикой сорбции и десорбции ПАВ.

Описанный механизм можно рассматривать как проявление эффекта Ребиндера в полимерных системах. При этом обратимые структурные переходы играют роль своеобразных реле обратной связи, дающих команды на включение и отключение стадий неактивационного течения, что и приводит к колебательному режиму работы мембранны. Соответствующий математический аппарат, адекватно представляющий описание явления, развит в работе [84].

IV. МЕМБРАННЫЙ КАТАЛИЗ

Новые возможности применения мембранный технологии связаны с развитием мембранных катализов — созданием химических реакторов, в которых каталитические превращения на поверхности или в объеме мембранны сочетаются с одновременными контролируемой подачей через

мембрану в зону реакции исходных реагентов (часто в заданной, «активированной» форме) или отводом получающихся продуктов из реакционной зоны (ситуация, характерная для «биореакторов» нативных систем). Возможности избирательного переноса через мембрану реагентов или продуктов естественным образом связаны с различием констант проницаемости $\Pi_i = D_i \sigma_i$ для отдельных компонентов.

Впервые мембранный катализ был реализован в реакциях гидрирования углеводородов и гидрогенизации монооксида углерода при использовании в качестве мембраны-катализатора палладия и его сплавов [85]. Эффективность таких процессов определяется высокой водородопроницаемостью палладиевых мембран и образованием на их поверхности каталитически активных адсорбционных форм атомарного водорода [86]. При этом от состояния поверхности катализатора может зависеть не только его каталитическая активность, но и поступающий из объема мембраны к поверхности поток атомов водорода (они могут нести небольшой эффективный заряд [87]).

Использование мембранных катализаторов на основе Pd и его сплавов, а также Ag и Ni позволяет с высокой эффективностью реализовать разнообразные практически важные процессы: гидрирование ацетилена в этилен, диеновых углеводородов в олефиновые, нафталина в тетрамин, дегидрирование алканов и алkenов и др. (см. статьи сборника [85]).

В последние годы стали разрабатываться мембранные катализаторы на основе оксидов переходных и редких металлов [85—94], обладающие высокой ионной проводимостью при повышенных температурах. В настоящее время ведется широкий поиск таких систем, применяемых в первую очередь для окисления органических соединений. Были реализованы процессы окисления этилена [89] и пропилена [90] в соответствующие эпоксиды с разделением кислорода и исходного углеводорода на мембране, основой которой служат стабилизированные иттрием оксиды циркония, нанесенные на пористый серебряный катализатор. Ионы O^{2-} электрохимически «подкачиваются» через твердый электролит к катализатору. Селективность такого процесса заметно выше, чем при подаче в систему молекулярного кислорода (без «подкачки» O^{2-}). При использовании в качестве твердого электролита (мембранны) стабилизированных скандием или иттрием оксидов циркония удалось осуществить также окислительную дегидрогенизацию этилбензола [91]. Удаление кислорода с Pt- и Au-катализаторов существенно увеличивало скорость разложения NO [92]. Проведены аналогичные работы по окислению SO_2 [93], электроокислению H_2 , CO и CH_4 [94] и др.

В ряде работ в качестве твердого электролита использовали оксид висмута, стабилизированный добавками других оксидов. Такие системы стабильны вплоть до 800° и обладают высокой проводимостью по отношению к ионам кислорода [88]. В частности, систему $(Bi_2O_3)_{0.85}(La_2O_3)_{0.15}$ использовали не только как мембрану, отделяющую кислород воздуха от реагента (пропилена в среде гелия), но и как катализатор окислительной дегидродимеризации пропилена [88]. На поверхности катализатора со стороны воздуха происходит диссоциативная адсорбция и восстановление молекулярного кислорода; затем ионы кислорода перемещаются к противоположной стороне мембранны-катализатора, где они замещают ионы решеточного кислорода, выступающего как окислитель. Селективность получения C_3 -димеров была больше, чем при подаче кислорода и пропилена с одной стороны; потеря каталитической активности не происходит, если процесс лимитируется подводом ионов кислорода к реакционной поверхности.

Перспективность таких исследований несомненна, поскольку повышение избирательности процесса часто играет определяющую роль при оценке экономической целесообразности того или иного способа получения требуемого продукта. Дальнейший прогресс связан также с выявлением природы каталитических эффектов в изучаемых реакциях, установлением роли промотирующих добавок и поиском методов дополнительной активации поверхности катализатора.

Природа каталитической активности твердофазных систем связана прежде всего со спецификой субмикроструктуры приповерхностных областей катализатора (характерные размеры $\sim 1\text{--}10$ нм), с искажением равновесной конфигурации лигандов и, как следствие, с понижением симметрии локального окружения «активного центра», в качестве которого могут выступать ион или группа ионов переходного металла. При этом симметрия кристаллического поля, действующего на такой центр, понижается по сравнению с симметрией, типичной для равновесной матрицы. Как следствие этого, уменьшается величина Δ параметра расщепления d -уровней иона переходного металла активного центра, что ведет к перестройке электронной подсистемы центра и увеличению доли высокоспинового состояния иона с повышенной каталитической активностью [95].

Помимо структурных факторов, химическая активность приповерхностных слоев твердофазной матрицы может существенно зависеть от ее динамических свойств. В области структурно неравновесных фрагментов может существенно замедляться время колебательной релаксации тепловых локальных возбуждений [96], энергия которых превосходит энергию напряжения структурно неравновесной матрицы. По этой причине каталитические превращения, в ходе которых локально выделяется тепловая энергия и может осуществляться некоторая перестройка матрицы, будут оказывать дополнительное воздействие на происходящие в матрице активационные процессы, в том числе влиять на кинетику собственно каталитических процессов, и приводить к неаррениусовскому характеру температурной зависимости констант скорости [11, 12, 96].

Отметим также роль конформационной подвижности фрагментов структуры в области активного центра, которая обусловливает повышение энтропийного фактора константы скорости элементарного превращения и увеличивает вероятность реализации соответствия «ключ-замок» в системе субстрат — активный центр [97].

Все указанные факторы могут влиять на кинетику каталитического превращения на поверхности и органической мембранны, поэтому необходимы дальнейшие экспериментальные исследования, способствующие выявлению роли каждого из них (очень эффективным является применение для этого мессбауэровской спектроскопии [95, 97]).

Отметим еще одно обстоятельство, имеющее важное значение при анализе каталитических процессов с участием кислорода — наличие различных, в простейшем случае двух, форм адсорбированного кислорода: слабо хемосорбированной (нереконструктивной) формы, обладающей, как правило, повышенной реакционной способностью [98, 99], и более сильно связанной с поверхностью формы «глубокой (реконструктивной) адсорбции» [99]. Такие формы реализуются при адсорбции кислорода как на окисных, так и на металлических катализаторах [100—102]. Полагают, что образование указанных форм обусловлено адсорбцией на различных активных центрах поверхности. Нельзя исключать и другую возможность — образование метастабильных адсорбционных форм при адсорбции на одном центре (подробнее см. [99]).

Квантовохимическую природу двойственного характера адсорбции некоторых молекул на одних и тех же центрах можно понять, если учесть, следуя [103], экспоненциальное падение обменного взаимодействия адсорбент — адсорбат (резонансного интеграла) с увеличением расстояния молекулы адсорбата от поверхности катализатора. При этом энергетический терм основного состояния системы характеризуется двумя минимумами, которые расположены на различных расстояниях от геометрической поверхности адсорбента и которым отвечают связи с разной степенью ионности (минимуму, находящемуся на большем относительном расстоянии, отвечает более ковалентная связь). Этим минимумам могут соответствовать указанные состояния молекул при адсорбции: «тесно связанные» молекулы и молекулы, адсорбированные на «внешней поверхности» адсорбента (слабо хемосорбированная форма). Одно из этих состояний следует рассматривать как метастабильное. Реа-

лизация той или иной формы адсорбции зависит не только от термодинамических характеристик системы, но и от условий адсорбции.

Образование двух форм хемосорбированного на металлах кислорода рассмотрено в [101, 104]. Для примера остановимся на возможной реорганизации исходной электронной структуры реальной поверхности кремния (для этой системы имеется достаточный набор экспериментальных данных) при ее электрохимическом формировании (вследствие адсорбции кислорода воды [105]). Образующаяся на границе раздела SiO_2 — электролит в области анодных потенциалов связь $\text{Si}—\text{O}^-$ короче (ее длина 1,55 Å) мостиковых связей $\text{Si}—\text{O}—\text{Si}$, поскольку лишняя пара электронов у анионного атома кислорода способствует перекрыванию p_{π} -орбит кислорода и вакантных d_{π} -орбит кремния, т. е. увеличению порядка связи $\text{Si}—\text{O}^-$ (который близок к двум) [106]. Если исходный дипольный момент поверхности таков, что отрицательный полюс обращен наружу (ср. [101]), то образование таких «компактных» диполей («сильная форма хемосорбции») может приводить к уменьшению исходного дипольного скачка в окрестности диполей $\text{Si}—\text{O}^-$, т. е. к образованию «дырок» в исходном дипольном слое; электростатические поля диполей $\text{Si}—\text{O}^-$ могут подавлять [107] анодный процесс, а именно выход в электролит положительно заряженных ионов из приповерхностных слоев SiO_2 . Тем самым открывается возможность «управления» кинетикой химических превращений на поверхности SiO_2 , если они связаны с переходом положительно заряженных ионов через межфазную границу SiO_2 — электролит. Очевидно, что при другом способе формирования поверхности SiO_2 (в отсутствии анодной поляризации) диполи $\text{Si}—\text{O}^-$ не образуются и возникает слабая хемосорбционная форма связи кремний — кислород, активирующая анодный процесс.

Такое противоположное (или сильно отличающееся) влияние различных форм адсорбированных молекул на кинетику межфазных физико-химических процессов, происходящих с их участием, по-видимому, можно рассматривать как достаточно общее явление. В частности, на основе предложенной модели могут быть развиты представления [108] о зависимости атомной каталитической активности от степени ионности связи металл — кислород и осуществлен поиск путей повышения каталитической активности катализаторов, в том числе мембранных-катализаторов, путем целенаправленной обработки их поверхности. При этом следует иметь в виду, что дополнительный прогрев с последующей закалкой может ускорять активационные переходы молекул между различными адсорбционными состояниями [98] и, в частности, активировать реакционноспособные формы.

Наиболее уникальными каталитическими свойствами обладают мембранны, получаемые посредством иммобилизации фрагментов биологических систем (ферментов или целых бактериальных клеток) на неорганических и органических подложках или на полимерах разной природы. Высокая эффективность таких систем проявляется в органическом синтезе [109] и биотехнологии (получение жирных кислот и глицерина из растительных масел [110], превращение лактозы в глюкозу и галактозу [110], производство кофеина [111], антибиотиков [112] и др.).

Дальнейший прогресс в этом направлении несомненно связан с выявлением способов стабилизации функциональных характеристик таких мембранных реакторов и с поиском методов интенсификации процессов, в том числе путем изменения условий их проведения и внешних воздействий. Эффективным может оказаться создание скачков электрохимических потенциалов различных ионов по обе стороны базовой синтетической мембранны (по типу оболочки липосомы), на которой иммобилизованы ферменты. Возникающие в этом случае встречные или односторонние ионные потоки («антиторт» или «симпорт») через базовую мембрану изменяют локальный состав электролита в окрестности иммобилизованных ферментов и, тем самым, влияют на скорость образования и выход продуктов реакции. Перспективным является использование в

мембранных реакторах фотозависимых систем, в частности, бактериоподопсина, с целью сопряжения процессов утилизации световой энергии и собственно ферментативного превращения [113].

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Очевидно, что успехи в конструировании и создании мембранных реакторов для решения биотехнологических проблем будут определяться достижениями в исследовании не только общих принципов, но и деталей функционирования нативных систем.

Изучение процессов переноса ионов и молекул в синтетических мембранах в свою очередь может привносить новые идеи в понимание особенностей функционирования нативных систем. Как отмечалось выше, ионный перенос в каналах перфорированных сульфокационитовых мембран в условиях ограниченной гидратации ионов может моделировать транспорт в каналах биологических мембран — элементарные перескоки ионов между смежными функциональными группами. Исследования процессов переноса в стеклообразных полимерах позволяют высказать предположения о природе многоуровневого характера проводимости нативных ионных каналов. Изучение закономерностей ионного переноса в синтетических мембранах и эффектов концентрационной поляризации в прилегающих к мембранам областях электролита создает основу для ряда гипотетических предположений [1] о пока еще загадочных эффектах воздействия электромагнитных излучений на биологические системы [114].

При анализе сложнейших и не воспроизводимых искусственно биологических явлений следует иметь в виду мысль, высказанную Я. И. Френкелем [115]: «Чем сложнее рассматриваемая система, тем, по необходимости, упрощенное должно быть ее теоретическое описание... Хорошая теория сложных систем должна представлять собой лишь хорошую «карикатуру» на эти системы, утрирующую те свойства их, которые являются наиболее типичными, и умышленно игнорирующую все остальные, несущественные свойства». Но даже и при создании таких «карикатур» появляются самые разнообразные модели, что указывает на невозможность в настоящее время выделить какие-либо единственныес основные схемы реализации нативных процессов. При этом явная недостаточность экспериментальных данных, особенно в условиях *in situ*, отчасти должна восполнитьяться интуитивными представлениями, основанными на знании физикохимии разнообразных небиологических процессов (катализических, электрохимических, механохимических). При решении задач, конструирования биореакторов ситуация несколько упрощается: не надо вводить в рассмотрение новые понятия (помимо известных физико-химических представлений), поскольку рассматриваются закономерности функционирования лишь отдельных звеньев сложных биологических систем и не затрагиваются наиболее общие проблемы живого как самоорганизующейся, саморазвивающейся сущности.

Физикохимия элементарных процессов в нативных и синтетических мембранных единица, несмотря на неизмеримо более высокую сложность биологических систем. В тесной взаимосвязи наук, исследующих транспортные процессы *in vivo* и процессы переноса в искусственных мембранных видится залог их будущих успехов — понимание принципов функционирования живых систем и новые практические достижения мембранных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимашев С. Ф.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1987. Т. 1. С. 1.
2. Timashev S. F./The 1987 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes. Tokyo, 1987. Р. 57, 110.
3. Каgава Ясуо//Биомембранные: Пер. с яп./Под ред. Каgана Б. Е. М.: Высшая школа, 1985. С. 303.
4. Ивков В. Г., Берестовский Г. Н./Динамическая структура липидного слоя. М.: Наука, 1981. С. 293.

5. Давидов А. С.//Биология и квантовая механика. Киев: Наук. думка, 1979. С. 296.
6. Осчинников Ю. А., Абдулаев Н. Г., Фигина М. Ю. et al.//FEBS Lett. 1979. V. 100. № 2. Р. 219.
7. Engelman D. M., Henderson R., McLachlan A. D. et al.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1980. V. 77. Р. 2023.
8. Lozier R. H., Bogomolni R. A., Stoeckenius W.//Biophys. J. 1975. V. 15. Р. 955.
9. Stoeckenius W., Lozier R. H., Bogomolni R. A.//Biochim. biophys. acta. 1979. V. 505. Р. 215.
10. Максимычев А. В., Чаморовский С. К., Тимашев С. Ф. и др.//Биологические мембранны. 1984. Т. 1. С. 1290.
11. Тимашев С. Ф.//Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. Гл. 1.
12. Тимашев С. Ф.//Всесоюз. совещ. по самоорганизации в физических, химических и биологических системах «Синергетика-86». Кишинев: Штиинца, 1986. С. 80.
13. Sourirajan S.//The 1987 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes. Tokyo, 1987. Р. 3.
14. Духин С. С., Чураев Н. В., Шилов В. Н., Старов В. М.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1013.
15. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
16. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 287 с.
17. Kurihara M., Himeshima Y., Uemura T.//The 1987 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes. Tokyo, 1987. Р. 428.
18. Кири Ю. Э., Попков Ю. М.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1003.
19. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.//Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. С. 401.
20. Скал А. С., Шкловский Б. И.//Физ. и техн. полупроводников. 1974. Т. 8. С. 1586.
21. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
22. Неймарк А. В.//Математические методы описания горных пород и расчета их эффективных свойств. М.: Наука, 1986. С. 80.
23. Gaunt D. S., Sykes M. F.//J. Phys. A. 1983. V. 16. Р. 783.
24. Вольфович Ю. М., Дубасова В. С., Пономарев В. А.//Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1148.
25. Крыкин М. А., Тимашев С. Ф.//Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. С. 21.
26. Stern S. A., Shah V. M., Hardy B. J.//J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1987. V. 25. Р. 1263.
27. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higaghimura T.//J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. Р. 1605.
28. Дургарьян С. Г., Ямпольский Ю. П., Платэ Н. А.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 975.
29. Золотарев П. П., Угрозов В. Н.//Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 1490.
30. Бекман И. Н., Романовский И. П.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 944.
31. Тимашев С. Ф.//Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 68.
32. Абдуханов В. А., Николаев Н. И.//Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир: Изд. ВНИИСС, 1977. С. 54.
33. Беляков В. К., Хорунжий Е. Е., Каракецев В. Г. и др.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир: Изд. ВНИИСС, 1981. С. 319–320.
34. Карпова А. Л., Розанова Е. А., Остревский В. Е., Тимашев С. Ф.//Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. по мембранным методам разделения смесей. М.: НИИТЭХИМ, 1987. Т. 3. С. 51.
35. Крыкин М. А., Волков В. И., Сторожук И. П. и др.//Химическая физика. 1986. Т. 5. С. 989.
36. Крыкин М. А., Сахаров С. Э., Тимашев С. Ф. и др.//Химическая физика. 1986. Т. 5. С. 272.
37. Тимашев С. Ф.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. С. 930.
38. Эйзенман Дж.//Ионоселективные электроды/Под ред. Дартса Р. А. М.: Мир, 1972. С. 11.
39. Волков В. И., Нестеров И. А., Тимашев С. Ф. и др.//Тез. докл. I Респ. конф. по мембранным процессам. Киев: Изд. ИКХХВ АН УССР, 1987.
40. Скал А. С.//Журн. техн. физики. 1981. Т. 51. С. 2443.
41. Ягодин Г. А., Ивахно С. Ю.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32. С. 657.
42. Тарасов В. В., Пичугин А. А.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 992.
43. Li N. N.//Proc. Sem. on Liquid Membrane Application in Waste Water Treatment and Metal Recovery. Manchester: UMIST, 1980. Р. 9.
44. Boyadzhiev L., Bezenshek E., Lazarova Z.//J. Membr. Sci. 1984. V. 21. Р. 137.
45. Лев А. А., Бужинский Э. П.//Цитология. 1967. Т. 9. С. 102.
46. Тарасов В. В., Ягодин Г. А., Пичугин А. А.//Итоги науки и техники. Сер. неорган. химия. Т. 11. М.: ВИНИТИ, 1984. С. 171.
47. Воробьев А. В., Крыкин М. А., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф.//Теорет. основы хим. технологий. 1985. Т. 19. С. 675.
48. Otto N. C., Quinn J. A.//Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. Р. 949.
49. Kern D. M.//J. Chem. Educ. 1960. V. 37. Р. 14.
50. Pearson D.//Ion Exchange Membranes/Ed. Flatt D. S. Chichester: Ellis Horwood, 1983. Р. 55.

51. *Etoh Y., Ohashi N., Goto C.*//The 1987 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes. Tokyo, 1987. P. 819.
52. *Matsuura J., Oguchi T., Okada M.*//*Ibid.* P. 781.
53. *Sirker K. K., Prasad R., Majumdar S. et al.*//*Ibid.* P. 775.
54. *Akedo T., Manabe S.*//*Ibid.* P. 779.
55. *Johnson B. M., Baker W. W., Matson S. L. et al.*//*Ibid.* P. 596.
56. *Draxler J., Fursig W., Marr R.*//*Ibid.* P. 789.
57. *Yang W., Yamauchi A., Kimizuka H.*//*Ibid.* P. 791.
58. *Dekker M., Van't Reit K., Wijnans J. M. G. M. et al.*//*Ibid.* P. 793.
59. *Wang C. C., Reed D. L., Bunge A. L.*//*Ibid.* P. 785.
60. *Kataoka T., Nishiki T., Kinura S.*//*Ibid.* P. 795.
61. *Van Z., Li S., Wang L. et al.*//*Ibid.* P. 777.
62. *Schneider K., van Gessel T. J.*//Chem. Eng. Techn. 1984. V. 56. P. 521.
63. *Drioli E., Yongle W.*//Membrane Phenomena and Processes. Wroclaw: Technical University of Wroclaw, 1986. P. 177.
64. *Findley M. E., Tanna V. V., Rao Y. B., Yeh C. L.*//AIChE J. 1969. V. 15. P. 483.
65. *Sarti G. C., Gostoli C., Matulli S.*//Desalination. 1985. V. 26, P. 277.
66. Золотарев П. П., Тимашев С. Ф.//Тез. докл. I Респ. конф. по мембранным процессам. Киев: ИКХХВ АН СССР, 1987.
67. *Lippert E., Schncider P.*//Chem. Eng. Commun. 1979. V. 3. P. 65.
68. *Mason E. A., Malinauskas A. P., Evans III R. B.*//J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 3199.
69. *Sarti G., Gostoli C.*//The 1987 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes Tokyo, 1987. P. 488.
70. *Nakane T., Yanagishina H., Tamura N. et al.*//*Ibid.* P. 588.
71. *Kurokawa H., Yamada A., Takahashi S.*//*Ibid.* P. 582.
72. *Ebara K., Kurokawa H., Takahashi S.*//*Ibid.* P. 578.
73. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 232 с.
74. *Strathman H.*//The 1987 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes. Tokyo, 1987. P. 20.
75. *Ishihara K., Suzuki N., Matusi K.*//*Ibid.* P. 580.
76. *Sellergen B.*//XXX Microsymposium on Macromolecules. Pragha, 1987. P. 31.
77. *Aptel P., Aurelle A., Bersillon Jl. et al.*//The 1987 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes. Tokyo, 1987. P. 487.
78. *Nguyen Q. T., Maazouz A., Clement R.*//*Ibid.* P. 572.
79. *Wei Xu, Wanchang Ji, Moe Liu et al.*//*Ibid.* P. 490.
80. *Gudernatsch W., Strathmann H., Chmiel H.*//*Ibid.* P. 574.
81. *Neel J., Nguyen Q. T., Clement R.*//*Ibid.* P. 479.
82. *Honda Z., Maeda Y.*//*Ibid.* P. 482.
83. Агеев Е. П., Секачева Н. В.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. С. 163.
84. Агеев Е. П., Вершубский А. В.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. М.: НИИТЕХИМ. 1987. Т. 2. С. 66.
85. Металлы и сплавы как мембранные катализаторы/Под ред. Грязнова В. М., Клабуновского Е. И. М.: Наука, 1981. 181 с.
86. Серов Ю. М. и др.//Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 206.
87. Взаимодействие водорода с металлами. М.: Наука, 1987. 296 с.
88. *Di Cosimo R., Barrington J. D., Grasselli R. K.*//J. Catal. 1986. V. 102. P. 234.
89. *Stoukides M., Vayenas C. G.*//*Ibid.* 1981. V. 70. P. 137.
90. *Stoukides M., Vayenas C. G.*//*Ibid.* 1983. V. 82. P. 45.
91. *Michaels J. N., Vayenas C. G.*//*Ibid.* 1984. V. 85. P. 477.
92. *Gur T. M., Huggins R. A.*//J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. P. 1067.
93. *Vayenas C. G., Saltsburg H. M.*//J. Catal. 1979. V. 57. P. 296.
94. *Goffe R. A., Mason D. M.*//J. Appl. Electrochem. 1981. V. 11. P. 447.
95. Чибирова Ф. Х. и др.//Физика твердого тела. 1984. Т. 26. С. 890.
96. Тимашев С. Ф.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 661.
97. Чибирова Ф. Х. и др.//Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. Т. 10. С. 888.
98. Слинкин А. А. и др.//Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 742.
99. Савченко В. И.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 462.
100. Бурштейн Р. Х. и др.//Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 214.
101. Михайловский Ю. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. С. 389.
102. Беляева М. Е., Калиш Т. В.//Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 581.
103. Балабанов Б. И. и др.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 1365.
104. Тимашев С. Ф.//Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 730.
105. Изидинов С. О.//Препринт 25-78. Новосибирск: СО АН СССР, 1978.
106. Воронков М. Г.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1961. № 2. С. 283.
107. Тимашев С. Ф.//Защита металлов. 1980. Т. 16. С. 176.
108. Боресков Г. К.//Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 7.
109. *Okahata Y., Ijiro K.*//The 1987 Int. Congress on Membranes and Membrane Processes. Tokyo, 1987. P. 681.
110. *Iorio G., Drioli E., Catapano G.*//*Ibid.* P. 627.
111. *Taya M., Hegglin M., Yoon K. H. et al.*//*Ibid.* P. 629.
112. *Klagba W., Braun J., Le Goffe F.*//*Ibid.* P. 639.
113. Максимычев А. В., Чаморовский С. К.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1058.
114. *Calacicco G., Pilla A. L.*//Bioelectrochem. and Bioenerget. 1984. V. 12. P. 259.
115. Френкель Я. И.//На заре новой физики. Л.: Наука, 1970. С. 307.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва